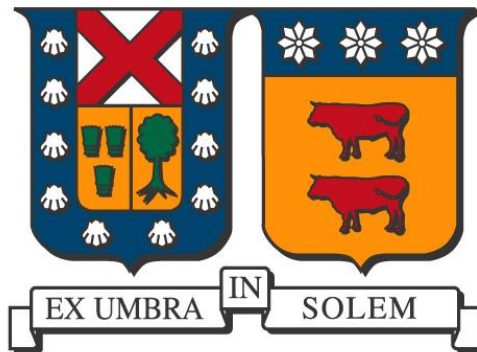


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES



**DISEÑO DE UN REACTOR PARA LIXIVIACIÓN DE METAL
BLANCO CON INFLUENCIA GALVÁNICA DE ÓXIDOS DE
HIERRO EN SISTEMAS ÁCIDOS**

**Proyecto de trabajo de titulación presentado en conformidad a
los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de
Ingeniero Civil Metalúrgico.**

Profesor Guía: Dr. Álvaro Aracena Caipa
Profesor Patrocinador: Dr. Juan Patricio Ibáñez

VALENTINA CALANDRE SEREY DEL RIO

Valparaíso, marzo 2022

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero agradecer a cada uno de mis profesores y profesoras que he tenido a lo largo de mi vida, por haber hecho de mi lo que soy hoy en día en el área académica, en especial a los profesores que me apoyaron para poder llevar a cabo esta memoria.

También quisiera agradecerle a la familia que elegí en esta etapa de mi vida, sin ella mi paso por la universidad no hubiese sido lo mismo, cada una de estas personas hizo que tuviera las fuerzas y ganas de seguir avanzando en esta carrera. Mención honrosa a las Danielas, Pedro, Martín, a los Matías, Claudio, Giovanna, Francisca, Hernán, Magaly y Ela, cada uno de estos seres marco mi vida para siempre, al igual que muchas otras más que, si bien no las menciono, están presente en mi en este momento. Cabe destacar a Juan Manuel, mi compañero, mi amigo y gran apoyo en esta etapa.

Finalmente agradezco a mi familia por apoyarme en este largo camino, por creer y confiar en mí. En especial a mi madre y padre, Mónica e Iván, ellos hicieron de mi la persona que soy hoy en día, que difícilmente sería sin su apoyo, les debo la vida y más. También mención honrosa a mis hermanos menores, Martín y Tomás.

Agradezco a cada ser que ha hecho ciencia en el planeta, por despertar nuestra curiosidad y habernos dado la base para seguir avanzando como sociedad.

RESUMEN

El metal blanco, se obtiene en la pirometalurgia, específicamente del convertidor Teniente, donde en la etapa siguiente de su procesamiento existen problemáticas medio ambientales. Por lo cual, es importante analizar nuevas alternativas para su procesamiento. La hidrometalurgia ofrece una solución, dando la posibilidad de lixiviar el metal blanco. Sin embargo, esta se ve entorpecida al trabajar en condiciones ambientales, debido a los extensos tiempos de trabajo, por lo que se propuso evaluar la influencia galvánica, mediante la adición de escoria oxídica con el fin de incrementar la velocidad de disolución de dicho metal blanco. Para esto se diseñó un reactor con el objetivo de generar la interacción galvánica, aunque igual se consideró la posibilidad de que la escoria pudiese disolverse. Por lo anterior, se diseñó un reactor que satisfaga a ambos posibles escenarios.

Con el fin de promover la lixiviación del metal blanco, se concluyó que es necesario la utilización de reactivos tales como H_2SO_4 , $NaCl_{(ac)}$, $O_{2(g)}$, además, de la escoria oxídica. Para esto se contempló 25 kg de metal blanco, donde estequiométricamente se obtuvieron las cantidades de reactivo necesarias. Por otro lado, se analizó la cinética de lixiviación de forma teórica obteniendo que el tiempo de residencia para un 90% de conversión debe ser de 54 h, por lo cual se decidió generar una batería de 11 reactores en serie, con un tiempo de residencia de 5 h cada uno. En vista de lo anterior, se seleccionó 11 reactores del tipo semicontinuo con un volumen calculado de 1.11 m^3 y de material AISI 420, adicionalmente, se diseñaron sus componentes tales como un sistema de agitación, instrumentación de control, filtros, tanques de acondicionamiento y bombas, en general un sistema completo para poder llevar a cabo la lixiviación deseada.

Desde la perspectiva ambiental, se concluyó que el proceso no genera un impacto significativo, ya que los residuos generados serán gestionados con el objetivo de ser inicuos para el medioambiente, y, además, se obtiene Na_2SO_4 , un subproducto de valor el cual será comercializado.

ABSTRACT

The white metal is obtained in pyrometallurgy, specifically from the Teniente converter, wherein the next stage of its processing there are environmental problems. Therefore, it is important to analyze new alternatives for its processing. Hydrometallurgy offers a solution, giving the possibility of leaching the white metal. However, this is hampered when working in ambient conditions, due to the long working times, for which it was proposed to evaluate the galvanic influence, by adding oxidic slag to increase the dissolution rate of that white metal. For this, a reactor was designed to generate galvanic interaction, although the possibility that the slag could dissolve was also considered. Therefore, a reactor was designed to satisfy both possible scenarios.

To promote the leaching of the white metal, it was concluded that it is necessary to use reagents such as H_2SO_4 , $NaCl_{(ac)}$, $O_{2(g)}$, in addition to oxidic slag. For this, 25 kg of white metal was considered, where stoichiometrically the necessary amounts of reagent were obtained. On the other hand, the leaching kinetics were analyzed theoretically, obtaining that the residence time for 90% conversion should be 54 h, for which it was decided to generate a battery of 11 reactors in series, with a residence time of 5 h each. Given the above, 11 semi-continuous type of reactors with a calculated volume of 1.11 m³ and AISI 420 material, additionally, its components were designed such as a stirring system, control instrumentation, filters, conditioning tank, and pumps, in general, a complete system to be capable to get the desired leaching.

From the environmental perspective, it was concluded that the process does not generate a significant impact, since the waste generated will be managed with the objective of being innocuous to the environment, and, in addition, Na_2SO_4 is obtained, a valuable by-product which will be commercialized.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1. Tratamiento de metal blanco vía pirometalurgia	1
1.2. Problemática sobre la generación de gases del procesamiento del metal blanco.....	2
1.3. Tratamiento de metal blanco vía hidrometalurgia	3
1.4. Objetivo General.....	4
1.5. Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Interacción galvánica con óxidos de hierro	5
2.2. Mecanismo de disolución de la Magnetita	8
2.3. Lixiviación del metal blanco	11
2.4. Diseño de reactor de lixiviación a escala piloto.....	15
2.5. Descripción y selección de tecnologías	15
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE DISEÑO	19
3.1. Mecanismo de disolución del metal blanco y escoria oxídica.....	19
3.2. Dimensionamiento y diseño del reactor	19
3.2.1. Balances de masa	19
3.2.2. Balances de energía.....	20
3.2.3. Dimensionamiento del reactor	20
3.3. Selección de instrumentación y componentes	20
3.4. Evaluación ambiental.....	21
CAPÍTULO 4. EVALUACIÓN DEL MECANISMO DE DISOLUCIÓN SEGÚN EL TIPO DE PAR REDUCCIÓN-OXIDACIÓN.	22
4.1. Materia prima y reactivos.....	22
4.1.1. Metal blanco	22

4.1.2. Escoria oxídica	23
4.1.3. Medio clorurado	24
4.1.4. Ácido Sulfúrico.....	25
4.1.5. Oxígeno gaseoso/ Ion férrico.....	26
4.2. Reacciones electroquímicas fundamentales.....	27
4.2.1. Interacción galvánica entre los sólidos.....	28
4.2.2. Par de corrosión	29
4.3. Cinética de disolución del sistema sólido- líquido	31
4.4. Tamaño de partícula.....	32
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS BALANCES Y DISEÑO DEL REACTOR	33
5.1. Balances de masa	33
5.2. Balance de energía	40
5.3. Diseño del reactor	41
5.3.1. Volumen del reactor.....	41
5.3.2. Geometría del reactor	42
5.3.3. Material para el reactor resistente al medio de lixiviación	44
5.3.4. Espesor mínimo de las paredes.....	46
5.4. Selección de componentes.....	47
5.4.1. Sistema de agitación	47
5.4.1.1. Dimensionamiento sistema de agitación.....	51
5.4.1.2. Potencia del sistema de agitación.....	53
5.4.1.3. Material del sistema de agitación.....	55
5.4.2. Deflectores (baffles).....	55
5.5. Tanques de acondicionamiento	57
5.5.1. Tanque de acondicionamiento T-1.....	57

5.5.2. Tanque de acondicionamiento T-2.....	58
5.6. Filtros para recuperación de sólidos y PLS remanente	58
5.6.1. Filtro F-1	59
5.6.2. Filtro F-2.....	59
5.7. Bombas de alimentación a los reactores	60
5.7.1. Bomba B-1	60
5.7.2. Bomba B-2 a la B-11	63
5.7.3. Bomba B-12.....	63
5.8. Selección de instrumentación.....	63
5.9. Costos de inversión para el diseño generado	66
5.9.1. Reactor.....	66
5.9.2. Tanques de alimentación.....	68
5.9.3. Filtros del sistema.....	69
5.9.4. Bombas	70
5.9.5. Compresor.....	72
5.10. Costos de producción del diseño	73
5.10.1. Costos de materias primas	73
5.10.1.1. Ácido sulfúrico	73
5.10.1.2. Cloruro de sodio	74
5.10.2. Electricidad y agua	75
5.10.3. Mano de obra	76
CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN AMBIENTAL	78
6.1. Metal blanco	78
6.2. Óxidos de hierro	79
6.3. Ácido sulfúrico	79
6.4. Cloruro de Sodio.....	82

6.5. Sólidos tratados químicamente.....	84
6.6. Sulfato de sodio.....	84
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	87
REFERENCIAS	90
ANEXOS.....	97
Anexo 1	98
Anexo 2	99
Anexo 3	100
Anexo 4	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I - Experimentos y resultados de lixiviación.	7
Tabla II-Potencial de reposo de la calcosina y magnetita, en sus condiciones de trabajo respectivas.....	10
Tabla III - Revisión bibliográfica de lixiviación de metal blanco y/o calcosina.	11
Tabla IV - Minas que lixivian concentrados de calcosina en el mundo.	16
Tabla V - Condiciones de trabajo utilizadas en la lixiviación de concentrados de calcosina.	17
Tabla VI - Ventajas y desventajas de tecnologías.	17
Tabla VII - Resultados de los balances de masa.....	36
Tabla VIII- Masa de Cobre en la entrada y salida, según sea el caso.	37
Tabla IX - Balance de masa para el R-1 y R-2, moles.....	39
Tabla X - Balances de energías resultantes.....	40
Tabla XI - Composición aceros grado 304 y 316.....	45
Tabla XII - Composición aceros grado 440C y 420.	45
Tabla XIII - Espesor mínimo de la pared según el diámetro del reactor.	47
Tabla XIV - Concentración de reactivos para la lixiviación del metal blanco.....	49
Tabla XV - Número de turbinas requeridas [46].	52
Tabla XVI - Relaciones y dimensiones del agitador [46] [45].....	53
Tabla XVII - Valores de las constantes KL y KT para tanques que tienen cuatro deflectores cuya anchura es igual a 10% del diámetro del reactor [47].	54
Tabla XVIII - Volumen de Tanque de acondicionamiento.....	58
Tabla XIX - Diámetro equivalente de los accesorios.	62
Tabla XX - Tabla resumen calculo altura bomba.....	62

Tabla XXI - Factores típicos para la estimación del costo del capital fijo de un proyecto.	
.....	67
Tabla XXII - Factores de costo de material.	67
Tabla XXIII - Porcentajes tipos para el costo del capital fijo de un proyecto de planta química.	68
Tabla XXIV - Costo de los equipos y componentes.....	73
Tabla XXV - Costos de operación.	76
Tabla XXVI - Almacenamiento de ácido sulfúrico.....	81
Tabla XXVII - Manipulación de reactivos.....	81
Tabla XXVIII - Disposición final del ácido sulfúrico.....	82
Tabla XXIX - Almacenamiento del cloruro de sodio.	83
Tabla XXX - Disposición final del cloruro de sodio.	83
Tabla XXXI - Almacenamiento de sulfato de sodio.....	85
Tabla XXXII - Manipulación sulfato de sodio.	85
Tabla XXXIII - Disposición final del sulfato de sodio.....	86
Tabla XXXIV - Balance de masa de la calcosina, ejemplo.	98
Tabla XXXV - Entalpías de formación para la reacción de la calcosina.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema general de la obtención de ánodos de cobre, vía pirometalurgia....	1
Figura 2 - Difractograma del Metal Blanco, procedente de un CT de la División el Teniente, CODELCO.	23
Figura 3 - Difractograma escoria oxídica, procedente de los CPS de la Fundición y Refinería Ventanas, CODELCO.....	24
Figura 4 - Diagrama de estabilidad sistema $\text{Cu} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, a 25°C, 1 atm y 1 M de Cu, estándar.....	25
Figura 5 - Esquemas, A) par de corrosión y B) interacción galvánica.....	28
Figura 6 - Diagrama del proceso.....	33
Figura 7 - Esquema del sistema de reactores en serie.....	38
Figura 8 - Diseño del tanque del reactor.	44
Figura 9 - Comparación propiedades aceros grado 420 y 440C [39].....	46
Figura 10 - Tipos de rodetes básicos. (a) Rodete de turbina. (b) Turbina de aspas con ángulo de ataque. (c) Hélice marina.....	48
Figura 11 - Grafico para la obtención de agitador según volumen del reactor y viscosidad del fluido [45].	50
Figura 12 - Disposiciones del agitador y patrones de flujo.	51
Figura 13 - Geometría del reactor con su sistema de agitación.....	52
Figura 14 - Patrón de flujo turbulento en un reactor sin deflectores.....	55
Figura 15 - Efecto de los deflectores: a) turbina; b) hélice.....	56
Figura 16 - Diseño del reactor de lixiviación de metal blanco con influencia de galvánica de óxidos de hierro.	57
Figura 17 - Esquema de control del reactor de lixiviación.	64
Figura 18 - Esquema final del diseño para la lixiviación de metal blanco.	65

Figura 19 - Bomba estándar de succión simple a 1800 rpm.....	71
Figura 20 - Mercado del ácido sulfúrico.....	74
Figura 21 - Producción del cloruro de sodio.	75
Figura 22 - Dimensiones filtro prensa [67].....	100
Figura 23 - Diagrama de Moody.....	101

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. Tratamiento de metal blanco vía pirometalurgia

En Chile, actualmente existen siete fundiciones de cobre, donde cinco de estas son estatales, de aquellas, cuatro pertenecen a Codelco, las cuales son Chuquibambilla, Potrerillos, Ventanas y Caletón, mientras que la quinta pertenece a ENAMI, siendo esta la planta Hernán Videla Lira, y, además, existen dos privadas pertenecientes a Anglo American, siendo estas el complejo metalúrgico Altonorte de Glencore y Chagres [1].

El objetivo principal de la pirometalurgia es incrementar progresivamente la ley o contenido de cobre desde una pureza de 30 a 40% contenida en el concentrado hasta 99.5% en el ánodo de cobre. Esto se logra mediante procesos unitarios de fusión, conversión y refinación, que buscan la separación de las impurezas mediante volatilización, oxidación y/o remoción producto de las diferencias de densidades de las especies metálicas de interés, en un rango de temperatura entre 1200 a 1280 °C. Generalmente, en el procesamiento de un concentrado calcopirítico, se promueve la descomposición térmica en diferentes procesos unitarios, trabajando con cuatro procesos, Fusión/conversión-Conversión-Refinación- Moldeo. En la Figura 1 se observan en detalle aquellos procesos.

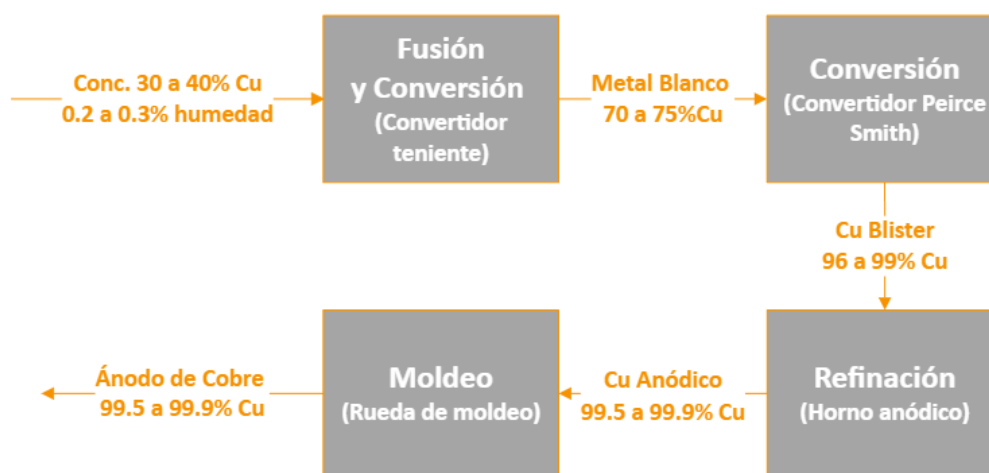


Figura 1 - Esquema general de la obtención de ánodos de cobre, vía pirometalurgia.

Un producto esencial obtenido del convertidor teniente es el metal blanco, que corresponde a la parte más densa del material fundido, compuesto entre 70 a 75% cobre en forma de sulfuro (Cu_2S), lo que le da el aspecto blanquecino, además de poseer impurezas como hierro, arsénico, azufre, entre otros [2].

1.2. Problemática sobre la generación de gases del procesamiento del metal blanco.

En la etapa posterior a la obtención del metal blanco, es decir, conversión, se utiliza tecnología que data de fines del siglo XIX, específicamente, en un Convertidor Pierce Smith (CPS), lo cual significa tener ciertas deficiencias para las exigencias de los procesos en la actualidad. Particularmente el CPS, ha sufrido modificaciones a lo largo de los años esperando mejorar el proceso, sin embargo, los esfuerzos no han sido suficientes para disminuir en totalidad su impacto ambiental.

Lo más complejo del CPS es su modo de operar, ya que su sistema de funcionamiento es del tipo Batch e intermitente, lo cual permite la fuga de gases ricos en dióxido de azufre (SO_2) e impurezas que se volatizan como arsénico (As), antimonio (Sb), entre otros, además de la polución arrastrada por la corriente gaseosa, en las etapas de soplado. Lo anterior, se traduce como una problemática en el área de la pirometalurgia, más aún sabiendo que Chile se encuentra dentro de los 5 países con peor desempeño ambiental capturando un bajo nivel de SO_2 , incluso tras la aplicación de la nueva normativa ambiental referida al 95% de captura de SO_2 [3].

También, cabe destacar que las fundiciones en Chile poseen altos costos en comparación con las de otros países, especialmente por la antigüedad de la tecnología que se utiliza en Chile, lo que implica mayores costos de energía eléctrica, petróleo, mano de obra, entre otros.

En consecuencia, todo lo anterior promueve a buscar vías alternativas para el procesamiento de subproductos de las etapas pirometalúrgicas, donde en este

caso será de estudio el metal blanco, el cual se hace atractivo por su alto contenido de cobre.

1.3. Tratamiento de metal blanco vía hidrometalurgia

Si bien en la actualidad la vía pirometalúrgica es la encargada de procesar el metal blanco, la vía hidrometalurgia ofrece una alternativa interesante de tratar, ya que es posible procesar el metal blanco a bajas temperaturas, es decir, lixiviarlo con la finalidad de reemplazar las etapas pirometalúrgicas posteriores. A partir de la década de los 90's que se viene investigando esta posibilidad teniendo resultados exitosos en cuanto a las recuperaciones resultantes, mayores a 90%, sin embargo, es necesario la adición de calor (trabajar a más de 80°C), para poder obtener estos resultados en alrededor de 4 h, de lo contrario al trabajar en condiciones ambientales el tiempo aumenta a 4 días, aproximadamente.

Con la finalidad de disminuir los tiempos de lixiviación, existen formas tales como los pares galvánicos, que consisten en la interacción de dos o más fases sólidas, obteniendo que la fase de interés aumente su cinética de disolución, logrando tener menores tiempos de lixiviación en condiciones ambientales.

Considerando la problemática medio ambiental de la pirometalúrgica, el tratamiento del metal blanco hidrometalurgia se ha dado con interés. Por ello, es importante evaluar la interacción galvánica del metal blanco con algunos componentes de óxidos de hierro para incrementar la disolución del metal blanco y disminuir tiempos de lixiviación, otorgando una mayor eficiencia en el proceso. Para minimizar el efecto de la precipitación de azufre elemental se empleará un medio de ácido sulfúrico con adición de cloruro de sodio, ya que es importante trabajar en un medio ácido para la obtención del ion cúprico y es necesaria la presencia del ion cloruro, debido a que evita la pasivación del proceso.

Adicionalmente, es necesario considerar un reactor para poder llevar a cabo la lixiviación de metal blanco mediante influencia galvánica de óxidos de hierro, lo cual no ha sido evaluado con anterioridad. Esto hace que sea importante buscar

un reactor que satisfaga las necesidades del sistema, sin embargo, los reactores convencionales de la industria metalúrgica extractiva son diseñados para condiciones estándar, por lo cual no cumple con las características del sistema definido.

Lo anterior, motiva a realizar el diseño de un reactor, enfocándose en el interior de este, para satisfacer las necesidades del mecanismo de lixiviación propuesto.

1.4. Objetivo General

Diseñar un reactor con agitación mecánica que mantenga la interacción galvánica sólido-sólido en un medio ácido para el metal blanco en presencia de óxidos de hierro en condiciones ambientales.

1.5. Objetivos Específicos

- I. Evaluar la influencia galvánica como el mecanismo de disolución del metal blanco en presencia de óxidos de hierro.
- II. Dimensionar el equipo en base a los balances generados, maximizando el contacto entre los sólidos.
- III. Seleccionar la instrumentación y componentes necesarios para llevar a cabo la lixiviación del metal blanco.
- IV. Evaluar la disposición final de los residuos generados basados en Normas Chilenas y leyes medio ambientales.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Es importante buscar fuentes bibliográficas donde se den a conocer las interacciones galvánicas, comprendiendo sus beneficios y comportamiento. No obstante, el par metal blanco y óxidos de hierro no ha sido estudiado, sin embargo, si se indagado la interacción de óxidos de hierro tales como hematita (Fe_2O_3), maghemita ($Fe_{2.67}O_4$) y magnetita (Fe_3O_4) realizando contacto con oro puro. Se verá a continuación los resultados dados para esta interacción. Luego, se analizará el mecanismo de disolución de la escoria oxídica, en específico de la magnetita. Finalizando con un estudio sobre las diferentes condiciones de lixiviación de metal blanco que se han llevado hasta este año.

2.1. Interacción galvánica con óxidos de hierro

Investigaciones realizadas por Bas et al. [4, 5] consistieron en analizar el efecto de los óxidos de hierro en la disolución electroquímica del oro utilizando mineral de oro puro y tostado (RGO) en un electrolito saturado con oxígeno atmosférico. El estudio fue llevado a cabo debido a que en los últimos años los minerales de oro refractarios requieren oxidación previa como la tostación, implicando la formación de óxidos de hierro, los cuales son perjudiciales para la cianuración. El objetivo general de estos artículos fue proporcionar una explicación alternativa para la desaceleración de la tasa de lixiviación de oro para minerales de óxido/oro oxidado durante la cianuración.

En el estudio electroquímico de Bas et al. [4] se trabajó según las siguientes condiciones, muestra de mineral de oro tostado de tamaño bajo $75\text{ }\mu\text{m}$ (d_{80}), medio electrolítico de 0.5 l con una concentración de 0.1 M de $NaCN$ y pH 10.5 agitado a 100 rpm. Además, se usó un electrodo de lámina de oro de 99.9% pureza y electrodos de mineral de oro tostado (RGO), magnetita, maghemita y hematita, todos como electrodos de disco, conectados eléctricamente entre sí a través de un amperímetro de resistencia cero (ZRA) en presencia y en ausencia de mineral de oro tostado como suspensión a una relación sólida del 35%.

Los principales resultados fueron que la magnetita influyó negativamente en la disolución del oro, ya que cambia el potencial galvánico de -30 a 0 mV y la tendencia de la corriente galvánica es decreciente, indicando la pasivación parcial del oro, debido a la liberación de especies solubles de la magnetita en la superficie de este, sugiriendo un recubrimiento de óxido de hierro, confirmado por resultados SEM-EDS. De manera similar se encontró que la disolución de oro se redujo en un 50% en el caso con suspensión de la magnetita. En cuanto al acoplamiento galvánico de los electrodos de oro y maghemita, se obtuvo un efecto positivo de la maghemita, sin embargo, limitado por el tiempo, ya que los primeros 7 min el potencial cambio bruscamente de -75 a -175 mV, luego de esto se mantuvo en -70 mV, desacelerando la disolución del oro, todo esto en ausencia de mineral en suspensión. En el caso con presencia de mineral en suspensión el potencial galvánico fue de -45 mV. En el caso de las interacciones electroquímicas entre el oro y hematita, en general la influencia es positiva, esto se puede explicar debido a su baja conductividad, implicando mayor corriente galvánica, y potencialmente a la liberación del ion férrico que podría actuar como oxidante durante la lixiviación. Por lo tanto, se puede concluir que la hematita generalmente podría promover la disolución del oro, no obstante, puede variar dependiendo de los comportamientos anódicos y catódicos del oro y los minerales asociados.

En el estudio de la lixiviación de Bas et al. [5] se trabajó con una muestra de tamaño bajo 75 μm (d_{80}), la concentración del medio electrolítico fue de 0.01M de NaCN en 250 ml y pH 10.5, agitación de 100 rpm. El electrodo de oro 99.9% pureza en este caso se sumergió en el electrolito con suspensión de mineral RGO (10% relación sólida) y en minerales de óxido de hierro (Fe_2O_3 , $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ y Fe_3O_4) en una relación sólida de 0.5%, lixiviando por 4 horas. Se estudió el potencial de circuito abierto (OCP), ya que podría dar una idea sobre el comportamiento activo de la disolución de oro, realizando los experimentos señalados en la Tabla I.

Tabla I - Experimentos y resultados de lixiviación.

Tipo de Electrodo	Oro disuelto (mg)	Hierro disuelto (mg)
Au puro	0.33	--
Au puro en pulpa de RGO	0.51	0.12
Au puro en pulpa de magnetita	0.186	0.30
Au puro en pulpa de hematita	0.40	0.07
Au puro en pulpa de maghemita	0.36	0.062
Au puro en pulpa de magnetita más hematita	0.29	0.140

En este caso, el estudio de la tasa de lixiviación se obtuvo una mayor corriente de corrosión, es decir, mayor velocidad de lixiviación en el caso de la hematita, mientras que la velocidad se redujo en presencia de magnetita. Además, al estudiar la disolución del Fe y Au, mostrado en la Tabla I, en el caso de la magnetita, se obtuvo una mayor disolución de Fe que de Au, más aún siendo el único con este comportamiento, lo que indica que las especies disueltas como el ion férrico precipitan en forma de óxidos en la superficie del oro, responsable del efecto retardador. En el caso de la hematita y maghemita, se mostraron efectos positivos, incluso mejorando la disolución de Au en comparación con el electrodo de Au puro. Este comportamiento podría explicarse por la liberación de iones férricos de la hematita, como poderoso oxidante, promoviendo la disolución del oro. En general, comparando la magnetita con la hematita, la tasa de corrosión de esta última es mayor, esto se debe a que la hematita posee una baja conductividad, permitiendo que la reducción del óxido ocurra principalmente en la superficie del oro. Además, en los estudios SEM-EDS en presencia de magnetita se observó una alta acumulación de óxidos de hierro en la superficie del oro, caso contrario para los estudios en presencia de hematita y maghemita en los que se observó solo una pequeña cantidad de óxidos de hierro

Finalmente, en ambos artículos se llegaron a conclusiones similares en cuanto a los efectos de los óxidos de hierro, donde la presencia de hematita es la que juega un rol positivo en la cinética de disolución del oro, por lo contrario, la magnetita afecta negativamente la cinética, por lo cual su presencia no es favorable.

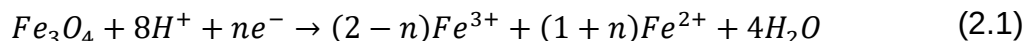
No obstante, en este trabajo se utilizará una escoria oxídica que presenta magnetita, por lo cual considerando estos artículos que indican que existe una disolución de esta, por consiguiente, la liberación del ion férrico dentro del sistema, lo que podría ser favorable para la disolución del metal blanco, ya que el ion férrico podría cumplir la función de agente oxidante.

Sin embargo, como se busca ante todo una interacción galvánica, es importante conocer el mecanismo de disolución de la magnetita, puesto que este óxido de hierro será el que usará para poder generar un par galvánico con el metal blanco.

2.2. Mecanismo de disolución de la Magnetita

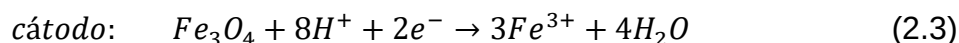
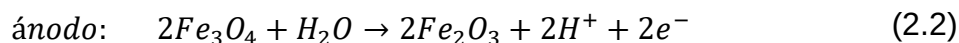
El mecanismo de disolución será quien nos dará el indicio para saber si es posible que ocurra la interacción galvánica deseada, ya que para que se genere este fenómeno es primordial que el mecanismo de disolución de los materiales fundidos en contacto sea del tipo electroquímico, es decir, que ocurra transferencia de electrones.

Generalmente, la magnetita al ser un óxido se asume que su mecanismo es del tipo químico, sin embargo, Mancey et al. [6] observó que la magnetita tenía comportamiento electroquímico en solución de ácido perclórico y ácido etilendiaminotetraacético, donde mencionó que la disolución de la magnetita se puede describir satisfactoriamente como la semirreacción (2.1), en condiciones de trabajo $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y pH 2.8-3.0.



Adicionalmente, otros autores han estudiado el comportamiento electroquímico de nanopartículas de magnetita en diferentes medios, donde Santos et al. [7] lo estudio en mezclas de dimetilsulfóxido (DMSO)/agua en un CPE (electrodo de pasta de carbón) obteniendo un pico de corriente catódica, lo cual se atribuyó a la reducción del férrico. Así mismo, Rodríguez-López et al. [8] reportó el comportamiento electroquímico de las nanopartículas de magnetita incrustada en un CPE en medio ácido, donde se observaron corrientes anódicas y catódicas,

por lo cual se propusieron las siguientes reacciones para el ánodo (2.2) y cátodo (2.3), también menciona como la magnetita es una mezcla de iones férricos y ferrosos las reacciones que se experimentan dependen del potencial aplicado.



Otros autores concuerdan con las reacciones, tal como Fetisov et al. [9] que propuso que la semirreacción catódica presente en su sistema es la reacción 2.3, el cual presentaba microcristales de magnetita en un medio ácido en CPE. Al igual que White et al. [10] que estudio la electroquímica de magnetita en una solución de NaCl, obteniendo que la reducción del férrico en estado sólido fue seguida de la formación de una capa oxidada para la posterior liberación del ferroso en la solución.

Al-Mayouf [11] coincide con que la disolución reductora de la magnetita es la descrita en la reacción 2.3, la cual depende del pH, temperatura, concentración del agente reductor y potencial redox, donde en este caso existe un acoplamiento galvánico con el hierro.

Por otro lado, Kuzin et al. [12] estudiaron el comportamiento electroquímico de la magnetita en soluciones de ácido sulfúrico y orto fosfórico, donde observó el intercambio de protones dando paso a la reducción catódica del óxido de hierro.

En cuanto a Encinas et al. [13], informaron que el comportamiento electroquímico de la magnetita en medio ácido presento ciclos de potencial repetitivos, lo cuales daban picos redox bien definidos debido al par Fe^{3+}/Fe^{2+} presente por la disolución del óxido de hierro, esto coincide con lo proporcionado por Marugappan et al. [14] quienes señalaron que la presencia del par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} es un factor importante, y es atribuible a la oxidación de la superficie del electrodo, además, señalaron que en caso de su ausencia, en sistemas alcalinos sugieren que se requieren protones para la reacción electroquímica.

En general, la magnetita posee la característica necesaria para posiblemente generar un par galvánico con el metal blanco, ya que se disuelve electroquímicamente, sin embargo, se debe considerar otro factor para que ocurra el efecto deseado con la formación del par galvánico entre el metal blanco y la magnetita, este es el potencial de reposo.

En consecuencia, es importante considerar la teoría del potencial mixto, la cual indica que la superficie del mineral más noble actúa como zona catódica que a su vez es el con mayor potencial de reposo, mientras que el con menor potencial es el menos noble y se comporta como zona anódica [15].

En este caso, la idea principal es que el metal blanco se disuelva a una velocidad mejorada debido a la formación de un par galvánico y para que ocurra esto, el metal blanco debe comportarse como el ánodo de la reacción, en otras palabras, su potencial de reposo debe ser menor al de la magnetita. No obstante, el potencial de reposo depende del medio, concentraciones y temperatura, por lo cual es necesario cuantificarlo de forma experimental. Sin embargo, de forma general, y con el fin único de tener una idea sobre los valores de potencial de reposo que pueden tomar la magnetita [13] y la calcosina [16], que es el compuesto mayoritariamente presente en el metal blanco, se expone la Tabla II.

Tabla II-Potencial de reposo de la calcosina y magnetita, en sus condiciones de trabajo respectivas

	Calcosina	Magnetita
Condición de trabajo	Solución de 50 g/dm ³ de H ₂ SO ₄ con 1 g/dm ³ de Fe ³⁺ a 70°C	Solución de 1M de HCl
Potencial de reposo, mV, Ag/AgCl	160	290

En la Tabla II, se puede apreciar que, si bien las condiciones de trabajo no son similares, entrega la noción de que posiblemente pueda ocurrir el efecto deseado, ya que el potencial de reposo de la magnetita es mayor que el de la calcosina, generando que este último actúe como ánodo al formarse el par galvánico.

2.3. Lixiviación del metal blanco

En general, la lixiviación del metal blanco tiene un comportamiento muy similar al de su compuesto principal, calcosina. Es por esto que la revisión bibliográfica incluirá a ambos, siendo ésta presentada en la Tabla III.

Tabla III - Revisión bibliográfica de lixiviación de metal blanco y/o calcosina.

Medios de lixiviación	Material	Reactivos	Temperatura	Tiempo	Tamaño partícula	Recuperación máxima Cu	Referencia
Sistema $NaCl$ + H_2SO_4	Metal Blanco proveniente CT	4 g/l Fe^{3+} 30 g/l $NaCl$ 20 g/l H_2SO_4	22 °C	4 días	Tamaño medio de 64 μm .	~ 90%	[17]
Cloruro/Sulfúrico	Metal Blanco proveniente CT	2M HCl 2M H_2SO_4 25 g/l Fe^{3+}	95°C	6 h	100% -325#	83.2% y 79.4% respect.	[18]
Cloruro y sulfato con introducción de $O_{2(g)}$	Metal blanco y cobre mate	0.5M H_2SO_4 0.5M $NaCl$ 10 ml/s O_2	85°C	4 h	-75 μm con un promedio de 31.6 y 30.5 μm respect.	95% y 80% respect.	[19]
Cloro y cloruro	Metal blanco y Calcosina	$0.5 \cdot 10^{-2}$ M Cl_2 0.5M Cl^-	20°C	NR	0.175 mm	NR	[20]
$NaCl$ en solución de HCl e introducción de $O_{2(g)}$	Calcosina	0.5M HCl 0.5M $NaCl$ 0.6 l/min O_2	80°C	4 h	Fino ²	90%	[21]
Solución de $CaCl_2$ * $2H_2O$ con HCl e introducción de $O_{2(g)}$	Calcosina	0.5M HCl 0.5M $CaCl_2$ * $2H_2O$ 0.6 l/min O_2	75°C	4 h	Fino ²	> 95%	[22]
Cloruro y sulfato con introducción de $O_{2(g)}$	Calcosina sintética	0.5M H_2SO_4 0.5M $NaCl$ 0.6 l/min O_2	85°C	3 h	Promedio 31 μm	97%	[23]
$H_2SO_4 - O_{2(g)}$ con y sin $FeSO_4$ ¹	Metal blanco proveniente CT	20 g/l H_2SO_4 2 g/l Fe^{2+}	150°C	120 y 90 min respect.	-75+ 53 μm , con un promedio de 64 μm	>95%	[24]
$H_2SO_4 - O_{2(g)}$ ¹	Metal Blanco proveniente CT	0.2M H_2SO_4	150°C	90 min	-75+ 53 μm , con un promedio de 64 μm	99.9%	[25]

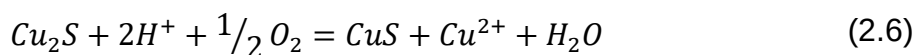
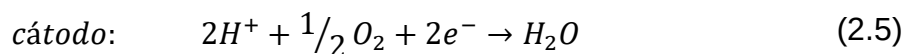
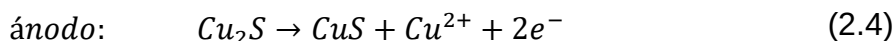
¹Experimentos de lixiviación realizados en autoclave a 1013 kPa de O_2

²En estos trabajos solo se indicó de esta forma si el tamaño de partícula era pequeño. No mostró unidades (micrómetro, milímetros u otros)

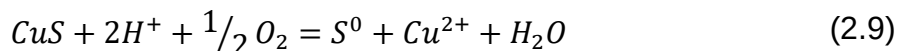
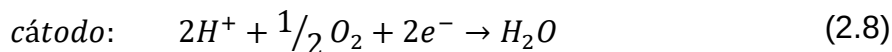
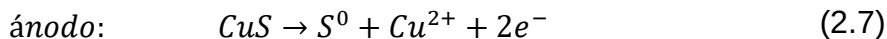
NR: No reportado en el artículo

En los estudios de Castillo et al. [17] y Bobadilla [18] se lixivió metal blanco proveniente de un CT. Por parte de Castillo et al. estos trabajaron en condiciones ambientales, lo cual afectó directamente en la cinética de lixiviación, ya que el tiempo de lixiviación fue considerablemente superior a diferencia de Bobadilla, quien lixivio a mayor temperatura, así favoreciendo la oxidación del ion ferroso a férrico, y, además, promovió la formación de sulfato en vez de azufre elemental, disminuyendo los tiempos de lixiviación. En general, ambos autores comentan que la presencia de cloruro tuvo un efecto favorable en la disolución, debido a la posible acción de los complejos de cloro ($CuCl^+$). Adicionalmente, coincidieron con otros autores, en que la disolución del metal blanco consta de dos etapas, donde la primera (reacción (2.6)) tiene una cinética más rápida en comparación con la segunda (reacción (2.9)), donde Lawson et al. [19] comentan que esta segunda etapa ocurre cuando el 30-40% del cobre se encuentra en solución. En las reacciones presentadas se comporta como cátodo la reducción del H^+ en ambas etapas y ánodo la oxidación de Cu_2S y CuS , respectivamente, a continuación, se presentan las semirreacciones y reacción global para ambas etapas [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23].

Etapas 1:



Etapas 2:



Otro posible efecto mencionado por los autores atribuible al ion cloruro es el aumento de la porosidad del azufre elemental, facilitando la disolución de la covelina (CuS) mejorando así la cinética de la segunda etapa (reacción (2.9)) [17]

[18], esto mismo es comentado por Markovic et al. [21] quienes señalaron que la función de los iones cloruro es disminuir el efecto de la capa pasivante de azufre en la superficie de la partícula, promoviendo la formación de azufre cristalino, en lugar de amorfo, concluyendo que el efecto complejante con el cobre no es relevante.

Lawson et al. [19] también señalaron que la presencia de iones cloruro, provenientes del $NaCl$, es necesaria para lograr la disolución completa de cobre y que es importante el efecto de la temperatura, más aún en la segunda etapa, este último punto coincide con las conclusiones de Vračar et al. [22] y Cheng et al. [23] quienes señalan que la temperatura tuvo una influencia significativa aumentando la extracción de cobre. Por otro lado, Herreros et al. [20] a diferencia de los otros autores, concluyo que el efecto del $NaCl$ y la temperatura no afectó significativamente a la disolución del cobre.

Por otro lado, Cheng y Lawson [23] si bien afirma la disolución de la calcosina en dos etapas, señala que la formación de covelina no es directa, sino que hay una serie de intermedios de calcosina deficientes de cobre, confirmado por análisis de difracción de rayos X (XRD).

En cuanto al efecto del ácido sulfúrico, Castillo et al. [17] mencionan que no es significativo, pero si era importante considerar que un exceso de este disminuye la solubilidad del oxígeno, disminuyendo la disolución del cobre ligeramente, produciendo una precipitación significativa de hidróxido de hierro, lo cual es desfavorable industrialmente para extracción de solventes. Marković et al. [21] también hacen mención del oxígeno, donde señalaron que la tasa de flujo de oxígeno tuvo una influencia importante en la extracción de cobre en soluciones ácidas de cloruro oxigenado.

Por parte de Vračar et al. [22] señalaron que el efecto del HCl es cambiar la acidez, donde en soluciones ácidas se favorece la formación de azufre elemental en vez de H_2S (dañino), además, los iones de Cu^{2+} son más estables. En este caso, comentaron que la principal función del $CaCl_2 * 2H_2O$ fue prevenir la

formación de óxidos de cobre que ralentizan la reacción entre los minerales de sulfuro y las soluciones acuosas.

Adicionalmente, Cheng y Lawson [23] también estudiaron el efecto de los iones férricos, donde en presencia de estos la velocidad de lixiviación aumenta, señalando que podría ser debido a que aumentan el potencial redox de la solución lixivante.

En general, se puede observar de la Tabla III, que las extracciones obtenidas son sobre 80%, donde las principales diferencias son atribuibles a los tiempos de lixiviación, las concentraciones del medio lixivante y temperatura de trabajo, los cuales afectan en la disolución de la especie de interés.

Por otro lado, los estudios realizados por Ruiz et al. [24, 25], en autoclave, indican que la temperatura fue la variable con mayor influencia en la lixiviación de metal blanco, debido a que su efecto depende de si esta es mayor o no a la temperatura de fusión del azufre elemental (119°C). Donde a 110°C hay 10% de S° mientras que a 150°C hay 1.1%, lo que significa que la mayor parte del sulfuro se oxidó a sulfato. Asimismo, esa pequeña cantidad de S° sugiere que el oxígeno fue el principal agente oxidante, esto se concluye en ausencia de FeSO_4 . En cambio, con adición de FeSO_4 , puede ocurrir un mecanismo de disolución adicional que implica la disolución de los sulfuros de cobre por los iones Fe^{3+} producidos por la oxidación del Fe^{2+} , debido a la presencia de oxígeno en el sistema. Esto indica que la velocidad de la segunda etapa se ve favorecida, debido a la lixiviación indirecta que involucra a los iones Fe^{3+} , siempre y cuando la temperatura de trabajo sea inferior a la temperatura de fusión del S° , ya que sobre esta la presencia de hierro es perjudicial para la velocidad de lixiviación por la formación de una capa líquida de S° que cubre la superficie de la partícula. También cabe destacar, que al trabajar a presión la velocidad de la segunda etapa fue la que se vio favorecida, implicando un menor tiempo de lixiviación.

2.4. Diseño de reactor de lixiviación a escala piloto

Con el objetivo de poder generar la lixiviación de metal blanco con influencia galvánica mediante la presencia de óxidos de hierro, es de utilidad tener un reactor que promueva la interacción galvánica entre el metal blanco y los óxidos de hierro a condiciones ambientales siendo resistente al medio de trabajo.

Por lo tanto, este trabajo de memoria se enfocará en el diseño interno de un reactor para realizar la lixiviación del metal blanco mediante influencia galvánica con óxidos de hierro, lo que lleva a estudiar los componentes, instrumentación y equipamientos necesarios.

2.5. Descripción y selección de tecnologías

La obtención y procesamiento del metal blanco es por vía pirometalurgia, como se ha comentado previamente, Figura 1. En Chile, posterior a la obtención del metal blanco este es llevado a un Convertidor Pierce Smith (CPS), que es de carácter autógeno, haciéndolo una opción eficiente. No obstante, como se mencionó antes el CPS tiene un problema con relación a su forma de funcionamiento que permite la liberación de gases fugitivos, es aquí donde entra el interés de lixiviar el metal blanco, ya que mediante esta vía no existe generación de gases, ahora bien, puede que esta tenga sus propias problemáticas sobre todo en la etapa de reducción de tamaño, principalmente con respecto al consumo energético.

De todas formas, procesar el metal blanco vía hidrometalurgia, sigue siendo atractivo, debido a que no solo abarca un menor impacto medio ambiental, sino que también un menor impacto social, al aumentar la vida útil de las plantas hidrometalúrgicas.

La lixiviación del metal blanco aún no es realizada a nivel industrial y/o escala piloto, ya que como se pudo ver en el capítulo anterior, esto solo ha sido llevado a escala de laboratorio, sin embargo, si es común la práctica de la lixiviación de concentrados de calcosina en distintas mineras alrededor del mundo, lo cual, si

bien no tiene una estrecha relación con la propuesta, es útil su conocimiento con el fin para limitar el panorama.

En las industrias mineras que se lixivian estos concentrados se utiliza mayoritariamente reactores autoclave, no obstante, igual existe el uso de reactores a presión atmosférica (P_{atm}) en algunas de estas industrias, las que se presentan en la Tabla IV [26].

Tabla IV - Minas que lixivian concentrados de calcosina en el mundo.

Mina	Mineral	Tipo de lixiviación	Estado
Mt. Gordon, Australia	Calcosina	Autoclave y a P_{atm}	Cerrado 2003
Sepon Copper, Laos	Calcosina (para lixiviar pirita)	Autoclave y a P_{atm}	En operación
Cobre Las Cruces, España	Calcosina	P_{atm}	En operación
Kansanshi, Zambia	Calcosina y calcopirita	Autoclave	En operación
CESL Process, Vale Brasil	Calcosina y calcopirita	Autoclave y a P_{atm}	Planta Demo

De forma más detallada, las condiciones de trabajo de cada minera presentada en la tabla anterior se darán a conocer en la Tabla V [26].

Diseño de un reactor para la lixiviación de metal blanco con influencia galvánica de óxidos de hierro en sistema ácidos

Tabla V - Condiciones de trabajo utilizadas en la lixiviación de concentrados de calcosina.

Mina	Detalle				
	Tipo de lixiviación	Tamaño partícula	Recuperación de Cu	Temperatura	Presión
Mt. Gordon, Australia	Férrica	75-106 µm	90%	90°C	8 bar / 1 atm
Sepon Copper, Laos	Férrica	100 µm	90%	220°C / 80°C	3200 kPa/ 1atm
Cobre Las Cruces, España	Férrica	105 µm	91%	90°C	1 atm
Kansanshi, Zambia	Férrica	15-37 µm	86%	225°C	32 atm
CESL Process, Vale Brasil	Clorurada	37 µm	--	150 y 220°C	1500 kPa

De las Tabla IV y Tabla V se puede apreciar que en general se usan tecnologías y condiciones similares en las distintas mineras, las cuales están alejadas a propuesta para la lixiviación del metal blanco. Lo que conlleva a realizar un análisis en cuanto al tipo de reactor, es decir, autoclave o a presión atmosférica, presentando las ventajas y desventajas de estos, en la Tabla VI.

Tabla VI - Ventajas y desventajas de tecnologías.

Reactor	Ventajas	Desventajas
Autoclave	- Mayor velocidad de lixiviación - Recuperaciones mayores	- Mayor inversión - Materiales más exigentes - Mayor molienda - Tranque de relaves - Mayores costos económicos.
Atmosférica	- Menor inversión - Menores costos económicos - Menor consumo energético*	- Mayor tiempo de lixiviación - Mayor Molienda - Tranque de relaves

*Debe ser estudiado con mayor cabalidad

Por lo tanto, si bien, un reactor autoclave ofrece ventajas interesantes, estas son poco atractivas para la propuesta planteada de lixiviación de metal blanco con

influencia galvánica mediante el uso de óxidos de hierro, ya que se busca analizar el efecto de la influencia galvánica en la velocidad de lixiviación, por lo cual es ideal trabajar en un reactor con agitación mecánica a presión atmosférica.

En cuanto tipo de reactor a diseñar, es decir, continuo, semicontinuo o Batch, dependerá de factores como la cinética de las reacciones, en este caso debido a que es desconocida, será necesario analizar estudios similares, para poder generar una propuesta acorde a los requerimientos de diseño del reactor. También es importante considerar que como el metal blanco tiene un alto contenido de cobre, es importante obtener una solución rica (PLS) dentro de los estándares de la industria metalúrgica. Por lo cual, se prevé que el diseño del reactor será tipo semicontinuo, principalmente porque los sólidos podrán estar en el reactor el tiempo necesario, mientras que la solución podrá trabajar de forma continua, evitando el exceso de cobre en el PLS.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE DISEÑO

Basados en los objetivos y para el cumplimiento de estos, se proponen las siguientes metodologías.

3.1. Mecanismo de disolución del metal blanco y escoria oxídica

Para este punto primero que todo fue necesario definir el sistema de trabajo en que se llevará a cabo la lixiviación, luego se analizó mediante un exhaustivo estudio bibliográfico el comportamiento de los materiales fundidos dentro del sistema, definiendo dos posibles casos.

3.2. Dimensionamiento y diseño del reactor

Para el diseño del reactor fue necesario iniciar con los balances de masa y energía correspondientes, considerando que el reactor diseñado fue a escala semi-piloto y del tipo semicontinuo.

3.2.1. Balances de masa

- **Balance de cobre en metal blanco y escoria oxídica**

Para la obtención del balance de masa de metal blanco a lixiviar, fue necesario considerar dos supuestos, la recuperación de cobre y la cantidad de cobre esperada por ciclo. Además, se tiene como dato la ley de cobre presente en el metal blanco. Con esto se utilizaron ecuaciones básicas como la recuperación y leyes metalúrgicas. Además, se generó el balance mediante las reacciones estequiométricas planteadas, en base a las condiciones de borde de trabajo que fueron establecidas mediante el estudio bibliográfico.

En cuanto a la escoria oxídica, se utilizaron supuestos, los cuales también fueron basados en el estudio bibliográfico y usando ecuaciones metalúrgicas, como las ya mencionadas.

- **Balance de reactivos**

Los balances para el ácido sulfúrico y el cloruro de sodio fueron basados en las reacciones estequiométricas obtenidas en el estudio bibliográfico, donde se consideró estrategias y suposiciones de cálculo, las cuales igual fueron en base a la bibliografía estudiada.

3.2.2. Balances de energía

Estos balances fueron realizados considerando los parámetros de temperatura y presión, siendo los principales datos termoquímicos, principalmente para la obtención de las entalpías de las reacciones. De estas entalpías de reacción, se determinó que en su totalidad son del tipo exotérmicas, esto permitió tomar decisiones en cuanto al diseño del reactor, con el fin de mantener un equilibrio térmico dentro de este.

3.2.3. Dimensionamiento del reactor

La metodología de diseño para la ejecución y desarrollo de un reactor agitado tipo semicontinuo, con el objetivo de sostener una pulpa con un alto porcentaje en sólidos (35%, aproximadamente), se llevó a cabo mediante la consideración de las ecuaciones cinéticas con el objetivo de determinar el tiempo de residencia, también de ecuaciones de diseño, metodologías de diseño, evaluación y estrategias de cálculos.

3.3. Selección de instrumentación y componentes

En vista a que este proceso presenta condiciones diferentes a las lixivaciones comunes, como el alto porcentaje de sólidos y la presencia de una escoria oxídica, la cual tiene la característica de ser refractaria, hace que sea de importancia evaluar los materiales de la instrumentación necesaria y de los componentes, verificando que sean aptos para las condiciones, y, además, de útiles en el diseño a generar. En base a lo anterior se seleccionó un sistema de agitación acorde a los requerimientos del sistema, material del reactor, medidores y sensores de temperatura y nivel, potencial redox, etc.

3.4. Evaluación ambiental

Para la evaluación ambiental, se trabajó mediante los balances generados donde se identificó los productos no deseados, pudiendo distinguir sus características tales como, masa, compuestos y otros, lo cual fue evaluado basado en las normas y leyes medio ambientales, observando en que categoría se clasifican y como se deberá actuar para su disposición final.

CAPÍTULO 4. EVALUACIÓN DEL MECANISMO DE DISOLUCIÓN SEGÚN EL TIPO DE PAR REDUCCIÓN-OXIDACIÓN.

Es importante considerar que, si bien se plantea una lixiviación con interacción galvánica para mejorar la velocidad de disolución, puede que este fenómeno no ocurra y más bien se desarrolle una disolución de la escoria oxídica liberando el ion férrico generando un par de corrosión. Es por esto que se presentan y analizan ambos casos a lo largo de este estudio.

4.1. Materia primara y reactivos

Primero que todo se presentan las materias primas y reactivos que se utilizaran en el sistema de lixiviación, lo cual es independiente del tipo de fenómeno que ocurra.

4.1.1. Metal blanco

El metal blanco a utilizar en esta memoria procede de un convertidor Teniente (CT) perteneciente a la División el Teniente - Codelco, donde su composición fue analizada mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), resultando los siguientes compuestos, mostrados en la Figura 2, la cual presenta la intensidad relativa, expresada en unidades arbitrarias (u.a), en función de los ángulos de difracción 2θ , en grados.

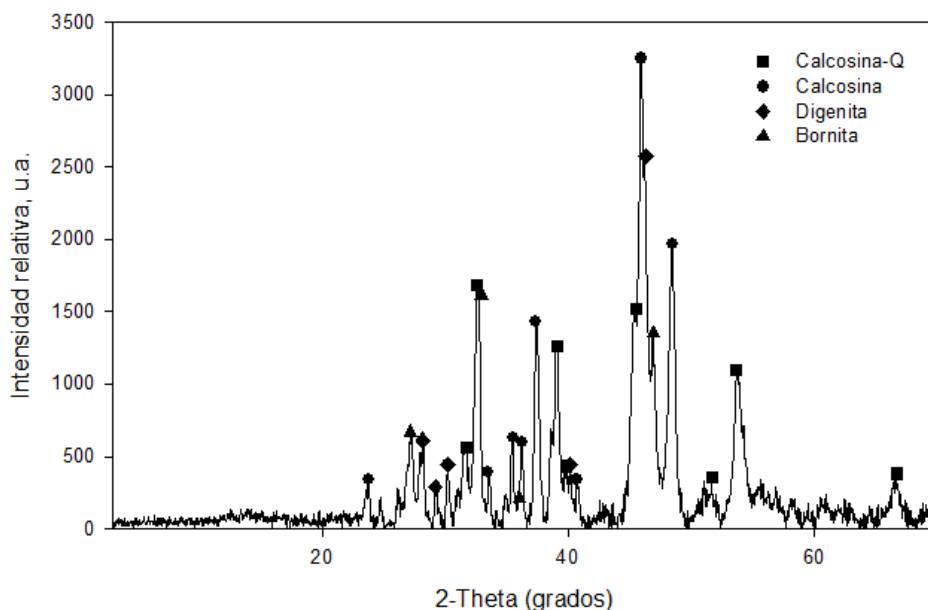


Figura 2 - Difractograma del Metal Blanco, procedente de un CT de la División el Teniente, CODELCO.

De la Figura 2, se puede observar que los compuestos del material fundido a lixiviar son principalmente, calcosina (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4), digenita (Cu_5S_9) y djurleita ($Cu_{1.96}S$), los cuales todos contienen el metal de interés. Además, hay una fuerte presencia de calcosina, lo cual coincide con los estudios mostrados previamente, en relación con que el metal blanco es mayoritariamente calcosina.

Por otro lado, se realizó un análisis químico del metal blanco, el cual fue analizado por Cu y Fe. Se obtuvo como resultado para la muestra de un tamaño de partícula de 203 μm un contenido de 59.59% Cu y 0.76% Fe.

4.1.2. Escoria oxídica

La escoria fue obtenida de los CPS provenientes de la Fundición y Refinería Ventanas - Codelco, previamente tratada mediante lixiviación básica [27]. Es de interés conocer la composición de la escoria ya tratada, por lo cual, al igual que el metal blanco fue sometido a un DRX, obteniendo el difractograma presentado en la Figura 3.

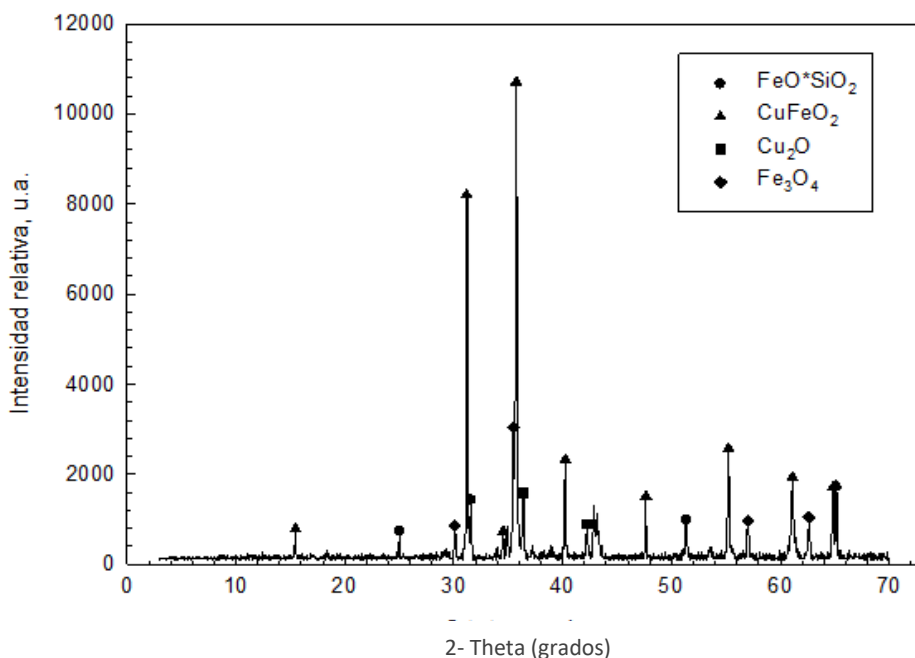


Figura 3 - Difractograma escoria oxidada, procedente de los CPS de la Fundición y Refinería Ventanas, CODELCO.

El difractograma señala que la escoria está compuesta por fayalita ($FeO * SiO_2$), delafosita ($CuFeO_2$), óxido de cobre (Cu_2O) y magnetita (Fe_3O_4), siendo de importancia esta última, ya que será el óxido de hierro que se espera que genere la interacción galvánica con el metal blanco.

Adicionalmente, se realizó un análisis químico a la escoria oxidada de un rango de monotamaño de $-149+88 \mu m$, resultando un 46.8% de Fe.

4.1.3. Medio clorurado

Como se indicó en los antecedentes bibliográficos mostrados en el CAPÍTULO 2 sección 2.3, la disolución del metal blanco se ve ralentizada debido a la formación de la capa pasivante de S^0 , lo que hace necesario tener la presencia de iones cloruro en la solución lixiviante, con el fin de aumentar la porosidad del S^0 . La procedencia del ion cloruro puede ser del $NaCl$ o HCl , principalmente. El HCl es atractivo ya que es un ácido más fuerte que el ácido sulfúrico, lo que permite una mayor acidez del sistema, sin embargo, esto igual podría ser negativo al necesitar cantidades grandes, según el balance de masa a realizar. Por otro lado, el $NaCl$ es más económico, y, además, los estudios evaluados indicaron que en su

presencia se obtienen recuperaciones mayores al 90%, en consecuencia, se prefiere este para el sistema de trabajo [28].

4.1.4. Ácido Sulfúrico

El ácido, es principalmente necesario para satisfacer las condiciones de pH óptimas para la disolución del material fundido a ion cúprico. A continuación, en la Figura 4 se muestra tal diagrama de predominancia Cu-Cl-H₂O. En este se puede observar que, para mantener el ion cúprico en forma de complejo en solución, se debe trabajar bajo valores de 2.7 pH. Aquellos valores pueden ser alcanzados mediante la adición de ácido sulfúrico. De lo contrario al no usarse o al utilizar una menor concentración de H₂SO₄ de la necesaria, los valores de pH serán más básicos, lo que se traduce en la hidrolización del cobre, retardando la disolución, tal como se observa en la Figura 4.

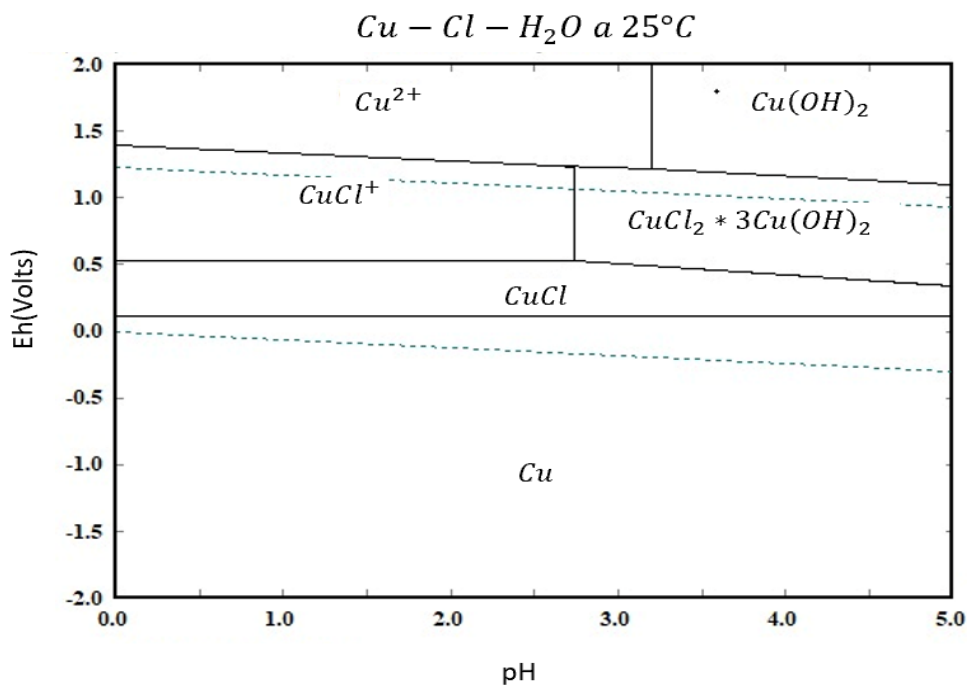


Figura 4 - Diagrama de estabilidad sistema Cu – Cl – H₂O, a 25°C, 1 atm y 1 M de Cu, estándar.

También, es importante señalar que desde el difractograma presentado en la Figura 2, se observa que el metal blanco está compuesto en su totalidad por sulfuros de cobre, por lo cual son insolubles en ácido sulfúrico, requiriendo de un

oxidante para oxidar el azufre del estado S^{2-} a S^0 o estados de oxidación superiores.

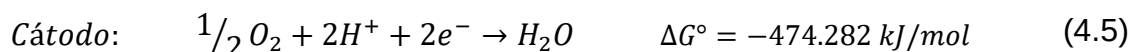
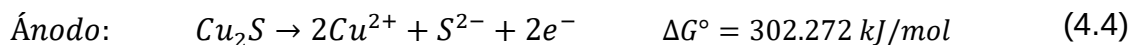
Adicionalmente, la presencia del ion cloruro permite la interacción con los iones cúpricos y/o férricos, generando complejos de cloruro de cobre y/o férricos. Estas interacciones se presentan en las ecuaciones (4.1) a (4.3). Como es de conocimiento, la formación de los complejos cloruro de cobre, puede favorecer al sistema, ya que se pueden comportar como el agente lixivante de la disolución, no obstante, los estudios del CAPÍTULO 2 sección 2.3 señalan que el efecto de este no es suficiente para aumentar el potencial, por lo cual se hace necesaria la presencia de otro oxidante. Tal oxidante podría ser el oxígeno gaseoso y/o el ion férrico, utilizados en otros sistemas similares, donde el férrico tiene una mayor fuerza oxidante, ya que tiene una mayor tendencia de captar electrones. Estos oxidantes también permiten mejorar el proceso de disolución mediante una mayor velocidad de disolución.



4.1.5. Oxígeno gaseoso/ Ion férrico

Tal como ya se ha comentado, para el sistema planteado, puede que ocurran dos fenómenos, el propuesto, es decir, que exista interacción galvánica entre los sólidos, mientras que el otro fenómeno posible es que la escoria oxídica se disuelva en el sistema, liberando el ion férrico. Por lo anterior, los oxidantes que participaran en las reacciones corresponden al oxígeno gaseoso y/o al ion férrico. En el caso en que exista interacción galvánica sólo participara el oxígeno gaseoso, al contrario del caso par de corrosión, donde ambos serán participes, producto de la liberación del ion férrico desde la escoria oxídica.

La principal función del oxidante es captar los electrones resultantes de la disolución de la especie de interés, por lo cual se presentan las semi reacciones tanto para el oxígeno como oxidante como del ion férrico.



Se puede apreciar que, desde el punto de vista termodinámico, ambas reacciones catódicas son espontaneas, no obstante, la reducción del oxígeno posee una energía libre de Gibbs mucho menor a la del férrico, lo que indica una mayor espontaneidad, por lo cual es necesaria la presencia del oxígeno para que exista al menos un oxidante en la reacción, además, de favorecer la oxidación del ferroso.

4.2. Reacciones electroquímicas fundamentales

El proceso fundamentalmente consiste en la lixiviación del metal blanco (59.59% Cu) en contacto con la magnetita (escoria oxidica), correspondiendo a un proceso de disolución del tipo electroquímico, el cual según lo planteado es necesario trabajar a una acidez inferior a 2.7, mientras que el potencial redox deberá ser mayor a 550 mV, con la finalidad de ubicarse en el campo de estabilidad del complejo $CuCl^{+}$ o del ion cúprico. Estas reacciones se producirían en un sistema ácido, de ácido sulfúrico con cloruro de sodio y en presencia de oxígeno gaseoso, este último actuando como agente oxidante. Sin embargo, como ya se comentó este proceso se puede dar de dos formas, las que se buscan evaluar, es decir, que ocurra interacción galvánica entre los sólidos y por otro lado la disolución del óxido de hierro, liberando el ion férrico que podría actuar como oxidante durante la disolución.

En vista de lo anterior, a la primera opción se le denominará “interacción galvánica” (IG) que corresponde a cuando dos o más fases solidas entran en

contacto por medio de un conductor eléctrico y las reacciones catódicas y anódicas ocurren en las superficies de fases diferentes, mientras que a la segunda será “par de corrosión” (PC), donde este caso comprende a una fase sólida y en su superficie ocurren las respectivas semirreacciones catódicas y anódicas. Lo anterior se presenta de forma esquemática en la Figura 5.

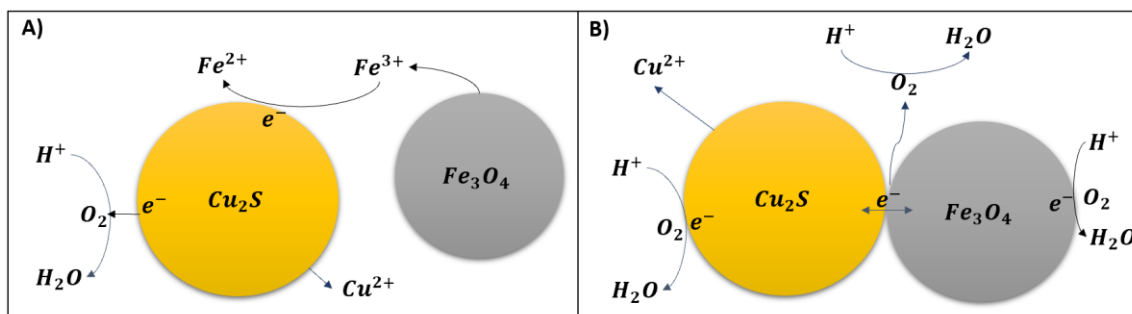
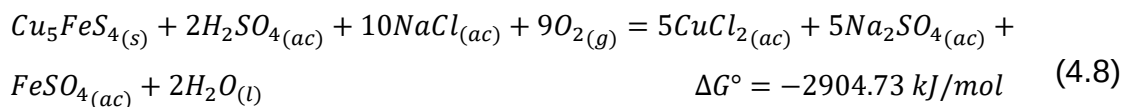
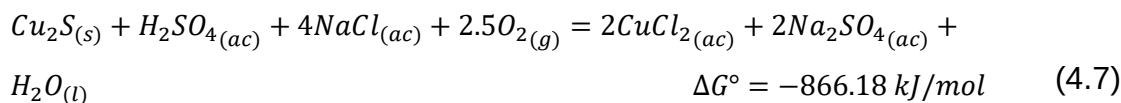


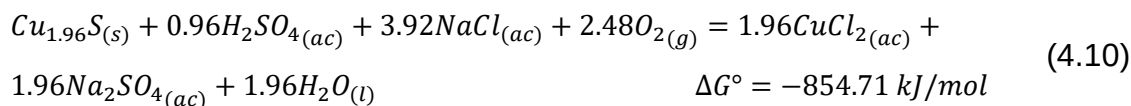
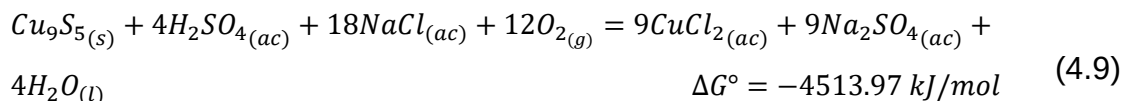
Figura 5 - Esquemas, A) par de corrosión y B) interacción galvánica

4.2.1. Interacción galvánica entre los sólidos.

Para este caso los mecanismos de lixiviación principales a ocurrir corresponden a las presentadas en las ecuaciones (4.7) a (4.10). Obtenidas de la base de datos del software HSC Chemistry 6.0, además, se indica la energía libre de Gibbs de reacción obtenida de la misma fuente [29].

Cabe destacar que al observar las ecuaciones (4.7), (4.9) y (4.10) son prácticamente idénticas, esto se debió a que la digenita y djurleita tienen un similar comportamiento a la calcosina, esto produjo que se utilizaran la misma información termoquímica, calculando la energía libre de Gibbs para ambas.



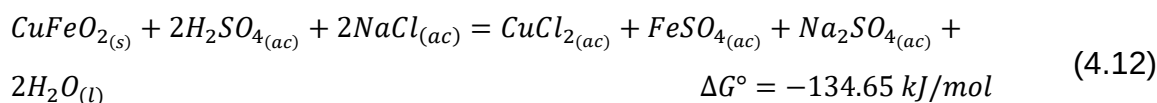
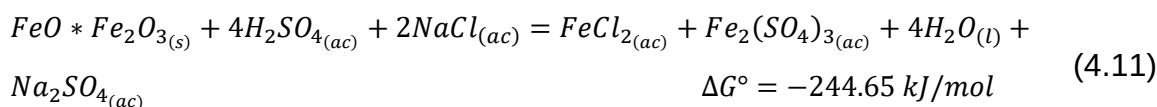


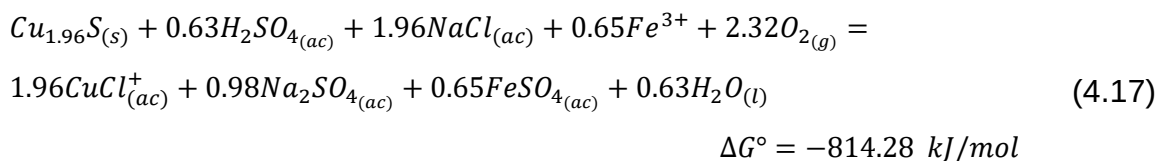
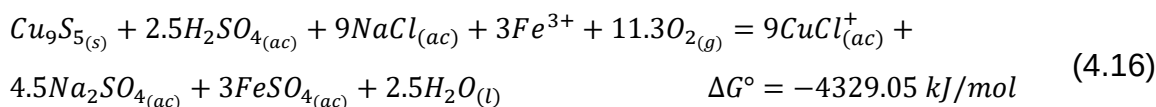
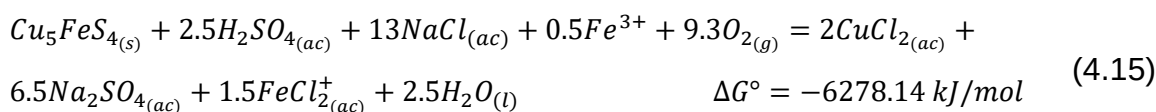
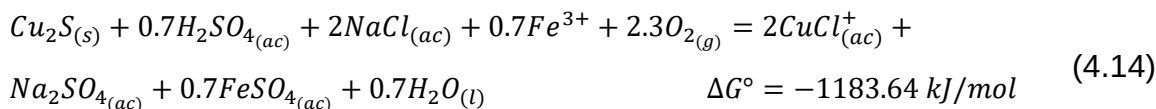
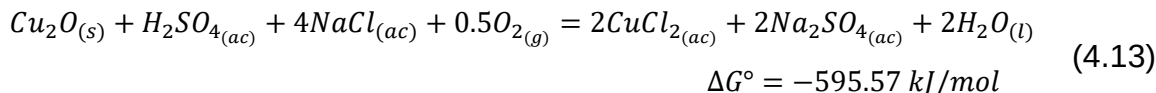
También, es posible concluir que para este caso la disolución de la especie de interés se da en la forma de complejo cloruro de cobre ($CuCl_2$), para los 4 posibles mecanismos. Adicionalmente, los otros productos corresponden a sulfato de sodio (Na_2SO_4) y agua (H_2O), para las ecuaciones (4.7), (4.9) y (4.10), mientras que la ecuación (4.8) se observa la generación de sulfato de hierro ($FeSO_4$), además, de los ya mencionados. Lo anterior, trae como consecuencia la no generación de compuestos precipitados y/o de S^0 gracias al efecto positivo del $NaCl$, por lo cual se cumpliría el objetivo de su utilización, ya que en esta lixiviación no existiría la pasivación del material en una interacción galvánica.

4.2.2. Par de corrosión

En este caso las principales reacciones son las presentadas en las ecuaciones (4.11) a (4.17). Estas reacciones al igual que el caso anterior fueron obtenidas de la base de datos del software HSC Chemistry 6.0, al igual que las energías libres de Gibbs de reacción [29]. Las ecuaciones (4.11) a (4.13) representan la disolución de la escoria.

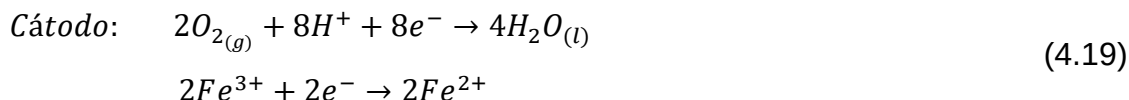
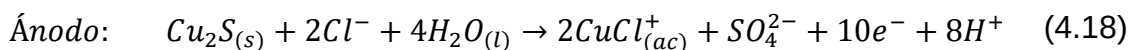
Cabe señalar, que en este caso igual se utilizó la misma información termodinámica de la calcosina para la digenita y djurleita.





Las reacciones presentan como oxidante al ion férrico, producto de su liberación, en conjunto con el oxígeno gaseoso lo que hace que las reacciones sean algo diferentes al caso en que ocurre interacción galvánica. Lo anterior se puede apreciar en los compuestos del ion cúprico, siendo estas la formación de complejos de cloruro de cobre ($CuCl^+$ y $CuCl_2$) y también en la formación del complejo cloruro de hierro ($FeCl_2^+$). Sin embargo, a pesar de las diferencias, al igual que el caso anterior no ocurre la generación de precipitados y/o de S^0 , por lo cual se cumple la función del ion cloruro.

Además, a modo de ejemplo se presentan las semirreacciones anódicas y catódicas para la reacción global (4.14).



En las semirreacciones catódicas se observan ambos oxidantes considerados, a lo largo del trabajo.

4.3. Cinética de disolución del sistema sólido- líquido

La cinética del proceso planteado no es conocida, y la forma para saber la cinética exacta de una propuesta nueva es mediante pruebas experimentales, como en este caso no es posible recurrir a este método exacto, se estudió de forma teórica la cinética de la calcosina y bornita, compuestos presentes en el metal blanco. En cuanto a la digenita y djurleita, son intermedios de la disolución de la calcosina a covelina, por lo cual su velocidad de disolución es mayor con respecto a los otros dos [30].

Para los compuestos de calcosina y bornita se procuró buscar las condiciones de trabajo lo más similares posible, sin embargo, esto fue de alta complejidad. En el caso de la calcosina se analizó un estudio similar [22], el cual se trabajó en condiciones señaladas en la Tabla III, excepto en la temperatura la cual fue de 55°C, con un tiempo de disolución máxima (100%) de 84 horas, aproximadamente.

Para el caso de la bornita, el estudio utilizado se trabajó en un sistema cloruro férrico, específicamente 0.36M HCl , 0.1M Fe^{3+} , 60°C, malla -100+150 por 360 min [31], donde se calculó un tiempo de disolución máxima de 98 horas, aproximadamente.

Tanto para la disolución de la calcosina como bornita en ambos estudios se definió que el mecanismo de control es por difusión a través de la capa porosa para la segunda etapa (reacción (2.9)), por lo cual, se usó este modelo para saber el tiempo de residencia a un 90% de conversión. Lo anterior se calculó mediante la ecuación (4.20).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_b)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_b) \quad (4.20)$$

Donde, t , es el tiempo de residencia; τ , el tiempo de 100% extracción y X_b es la conversión de la especie de interés.

Se obtuvo que para el 90% de extracción de cobre fue necesario lixiviar por al menos 46 h para la calcosina y de 54 h para la bornita. Cabe destacar que coinciden con la teoría, ya que se señala que la bornita tiene una menor velocidad de disolución que la calcosina [32]. En vista a lo anterior, la cinética a considerar como limitante para el tiempo de lixiviación del metal blanco corresponde a la de la bornita.

4.4. Tamaño de partícula

También cabe destacar el tamaño de partícula a trabajar dentro del sistema, tal como se puede observar en la Tabla III se han trabajado a distintos tamaños para la lixiviación de metal blanco, donde en general se obtienen recuperaciones sobre un 90%, sin embargo, el estudio realizado por Castillo et al [17], es el más similar al sistema propuesto, ya que trabaja a temperatura ambiente y considera los mismo reactivos para la solución lixiviante, es por esto que se decide trabajar a un tamaño de partícula de 64 μm para el metal blanco.

Por otro lado, también es importante considerar el tamaño de partícula de la escoria, ya que el compuesto de interés, magnetita, está presente en un bajo porcentaje, requiriendo una mayor liberación, es por esto que se espera trabajar con una partícula de 75 μm , tamaño que se usa para la flotación de relaves de escorias de CPS [33].

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS BALANCES Y DISEÑO DEL REACTOR

Con la finalidad de realizar el diseño del reactor primero se generaron los balances de masa y energía, en los cuales se evaluaron ambos escenarios ya comentados, es decir, interacción galvánica y par de corrosión.

5.1. Balances de masa

El sistema de interacción sólido-líquido es básicamente el presentado en la Figura 6, donde se pueden observar las corrientes de entrada, salida y la nomenclatura con respecto a la naturaleza de cada corriente.

Las reacciones químicas utilizadas para el cálculo de los balances de masa son las presentadas previamente según corresponda el caso, es decir, para interacción galvánica las ecuaciones (4.7) a (4.10) y par de corrosión las ecuaciones (4.11) a (4.17).

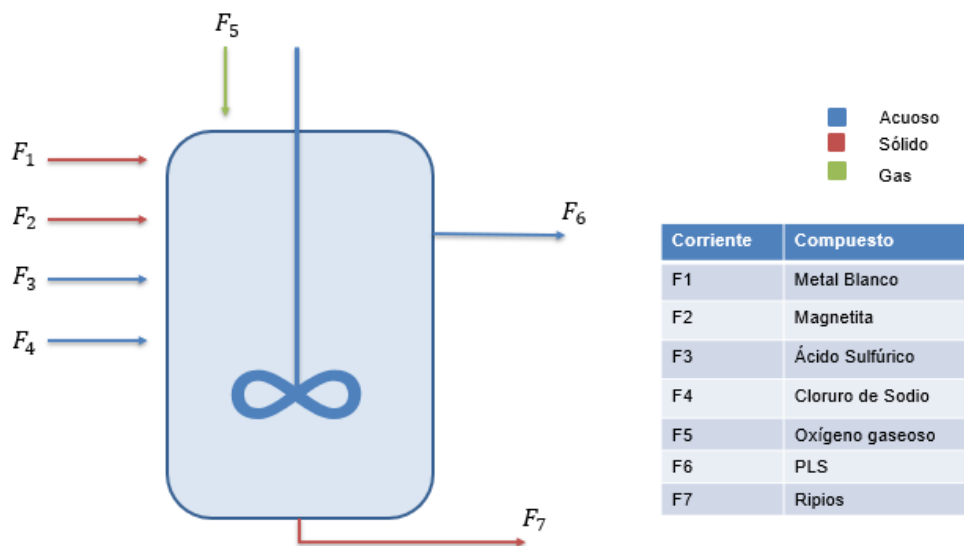


Figura 6 - Diagrama del proceso.

El diagrama representa la lixiviación agitada del metal blanco en un sistema de ácido sulfúrico con cloruro de sodio más oxígeno como agente lixivante, además, de óxido de hierro para promover la interacción galvánica. El producto de valor

obtenido en la lixiviación es el PLS, mientras que los ripios corresponden a los sólidos lixiviados.

Para poder generar los balances fue importante calcular y generar supuestos, los cuales son:

- i. La composición porcentual de la calcosina, digenita, djurleita y bornita en el metal blanco; esto se realizó mediante un análisis cualitativo del difractograma presentado en la Figura 2, donde se eligieron 3 picos de cada compuesto, para luego generar un valor porcentual promedio de cada compuesto en la suma de las intensidades relativas. En base a lo anterior, se definió que cada compuesto de cobre, calcosina, djurleita, digenita y bornita, están presentes en un 31, 23, 12 y 8%, respectivamente, los cuales suman un 75% del Metal blanco, ya que se asume que el resto son impurezas como FeS. Esto principalmente para generar los balances en las ecuaciones (4.7) a (4.10) y (4.14) a (4.17).
- ii. Se definió una base de cálculo de 25 kg de metal blanco en la corriente F_1 .
- iii. Extracción de un 90% Cu en la corriente F_6 , considerando que según el estudio bibliográfico del CAPÍTULO 2, las extracciones en general son superiores a 90%.
- iv. Para que ocurra interacción galvánica debe existir una razón másica magnetita/compuestos de cobre de 4/1 [34], es decir, la masa de magnetita es 4 veces mayor al 75% de la masa de metal blanco. Cabe destacar que estos supuestos fueron utilizados para ambos casos (interacción galvánica y par de corrosión).
- v. Adicionalmente, para el caso “par de corrosión”, se supuso una extracción del 70% hierro presente en la escoria [35], la cual al igual que el metal blanco, es necesario saber en qué porcentaje está presente cada compuesto, para esto se utilizó la misma técnica de análisis cualitativo mediante el uso del difractograma presentado en la Figura 3. En base a esto se definió que la escoria está conformada por 64% de delafosita, 18% magnetita, 9% fayalita y 8% óxido de cobre.

Entonces con los supuestos iv. y v. se puede obtener la masa de escoria oxídica necesaria en el sistema, aunque primero es preciso saber que el 75% de la masa de especies sulfuradas de cobre presentes en el metal blanco corresponden a 18.75 kg, por lo cual resulta en 75 kg de magnetita, obteniendo que la masa de escoria es de 415 kg en la corriente F_2 .

La disolución de la escoria, específicamente de la magnetita se obtiene sulfato férrico (ecuación (4.11)), el cual es el encargado de aportar el ion férrico para las reacciones de disolución del metal blanco, por lo cual también es importante generar un nuevo supuesto.

- vi. Se asumió que cada compuesto de cobre presente en el metal blanco actuara con un 25% de los moles de ion férrico obtenidos, específicamente en las ecuaciones (4.14) a (4.17), ya que como se desconoce cómo será la reacción, se prefiere considerar que el ion férrico disponible actuara en partes iguales con los compuestos de cobre en el metal blanco.

La masa de ácido sulfúrico, cloruro de sodio y oxígeno gaseoso (corrientes F_3 , F_4 y F_5 , respectivamente) son obtenidas por balance estequiométrico, y con respecto a esto el ácido y el oxígeno se agregaron en un 20% de exceso. Cabe destacar que la corriente F_5 el oxígeno gaseoso, corresponde a la inyección de aire.

Con lo expuesto con anterioridad, es posible generar los balances de masa para cada caso, presentándose los resultados en la Tabla VII, los resultados equivalen a la suma de las reacciones que ocurren según sea el caso. Un ejemplo de cálculo se presenta en el Anexo 1.

Diseño de un reactor para la lixiviación de metal blanco con influencia galvánica de óxidos de hierro en sistema ácidos

Tabla VII - Resultados de los balances de masa.

Caso	Compuesto	Fórmula química	Moles		Kilogramo	
			Entrada	Salida	Entrada	Salida
Interacción Galvánica	Calcosina	Cu_2S	48.81	4.88	7.77	0.78
	Bornita	Cu_5FeS_4	6.17	0.62	3.10	0.31
	Digenita	Cu_9S_5	2.81	0.28	2.06	0.21
	Djurleita	$Cu_{1.96}S$	37.20	3.72	5.83	0.58
	Ac. Sulfúrico	H_2SO_4	121.62	24.32	11.93	2.39
	Cloruro de sodio	$NaCl$	408.04	0.00	23.85	0.00
	Oxígeno gaseoso	$O_{2(g)}$	341.51	68.30	10.93	2.19
	Cloruro cúprico	$CuCl_2$	-	204.02	-	27.43
	Sulfato de sodio	Na_2SO_4	-	204.02	-	28.98
	Sulfato de hierro	$FeSO_4$	-	5.56	-	0.84
	Agua	H_2O	44100.9	44198.2	794.49	796.24
Par de corrosión	Calcosina	Cu_2S	48.81	4.88	7.77	0.78
	Bornita	Cu_5FeS_4	6.17	0.62	3.10	0.31
	Digenita	Cu_9S_5	2.81	0.28	2.06	0.21
	Djurleita	$Cu_{1.96}S$	37.20	3.72	5.83	0.58
	Ac. Sulfúrico	H_2SO_4	4225.19	17.68	414.40	1.73
	Cloruro de sodio	$NaCl$	4054.90	0.00	236.97	0.00
	Magnetita	Fe_3O_4	323.92	97.18	75.00	22.50
	Delafosita	$CuFeO_2$	1766.94	530.08	267.5	80.25
	Óxido de cobre	Cu_2O	244.59	73.38	35.00	10.50
	Ion férrico	Fe^{3+}	453.49	391.96	25.33	21.89
	Oxígeno gaseoso	$O_{2(g)}$	431.90	86.38	13.82	2.76
	Cloruro de cobre (II)	$CuCl^+$	-	176.24	-	17.45
	Cloruro cúprico	$CuCl_2$	-	1607.08	-	216.07
	Sulfato de sodio	Na_2SO_4	-	1930.27	-	274.17
	Sulfato de hierro	$FeSO_4$	-	1295.61	-	196.81
	Cloruro de hierro (II)	$FeCl_2^+$	-	8.33	-	1.06
	Cloruro de hierro	$FeCl_2$	-	226.74	-	28.74
	Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	-	226.74	-	90.67
	Agua	H_2O	23001.9	23071.6	414.37	415.64

Los principales resultados que se observan al comparar los casos, PC con respecto a IG, es que para el primero se necesita una mayor cantidad de moles

de H_2SO_4 , $NaCl$ y $O_2(g)$, debido a la disolución de la escoria, demandando una mayor masa de estos reactivos (observar columna de “entrada”). Lo que trae como consecuencia que los productos comunes tales como Na_2SO_4 , $FeSO_4$ y H_2O difieran en los moles resultantes entre ellos según sea el caso. Además, se obtienen otros compuestos provenientes de la disolución de esta escoria, los cuales son $CuCl^+$, $FeCl_2^+$, $FeCl_2$ y $Fe_2(SO_4)_3$, tal como se muestra en las ecuaciones (4.11) a (4.17).

Adicionalmente, es interesante calcular la masa de cobre entrante y de salida, ya que en el caso de IG la masa de cobre entrante solo corresponde a la presente en el metal blanco debido a que la escoria no debería disolverse, a diferencia del caso PC, puesto que la masa de cobre en la entrada se consideró la presente en el metal blanco más el de la escoria, lo que afecta directamente en la masa de salida. Lo anterior se puede ver en la Tabla VIII.

Tabla VIII- Masa de Cobre en la entrada y salida, según sea el caso.

Caso	Masa de Cu entrada, kg	Masa de Cu salida, g
IG	14.40	12.96
PC	191.13	113.31

Generando una conclusión entre la Tabla VII y Tabla VIII, el producto $CuCl_2$ en la corriente de salida (F_6), para el caso PC se obtiene un mayor número de moles, ya que como se mencionó la escoria contiene compuestos como delafosita y óxido de cobre. Esto resulta que el cobre en solución sea mayor para PC, aunque se tiene solo un 60% extracción del cobre total, a diferencia de IG que la extracción cobre que cumple con una extracción del 90% de cobre en el sistema.

El balance de agua en el sistema se realiza mediante el porcentaje de sólidos a trabajar, que se asume en un 35%, debido a que este es el porcentaje trabajado y recomendado en otro estudio para que exista interacción galvánica [4]. Donde la masa total de escoria más metal blanco es de 440 kg, obteniéndose 818 kg para la masa de líquidos presente en la pulpa. Como este líquido es una solución

compuesta de H_2O , H_2SO_4 y $NaCl$, en el caso de IG la masa necesaria de agua a utilizar es de 795 kg, mientras que para PC es de 415 kg, esta diferencia es principalmente a que en el segundo caso (PC) la masa de H_2SO_4 y $NaCl$ requerida es notablemente mayor.

Cabe destacar, que este balance de masa presentado fue obtenido considerando un solo reactor con un tiempo de residencia de 54 h, sin embargo, en la industria es poco común un reactor con aquel tiempo de residencia, por lo cual se trabajará en una batería de 11 reactores en serie a contracorriente con un tiempo de residencia de 5 h cada uno, con una extracción de cobre de 19%, y a nivel global se mantendrá el 90% de extracción de cobre, ya comentada. En cuanto la extracción de hierro por reactor será de un 10%, mientras que la extracción global de hierro se mantiene en 70%, ya definido anteriormente.

Debido a lo anterior se presenta un esquema sencillo en la Figura 7 de cómo se plantera esta batería de reactores, manteniendo lo ya calculado (considerándolo como balance global).

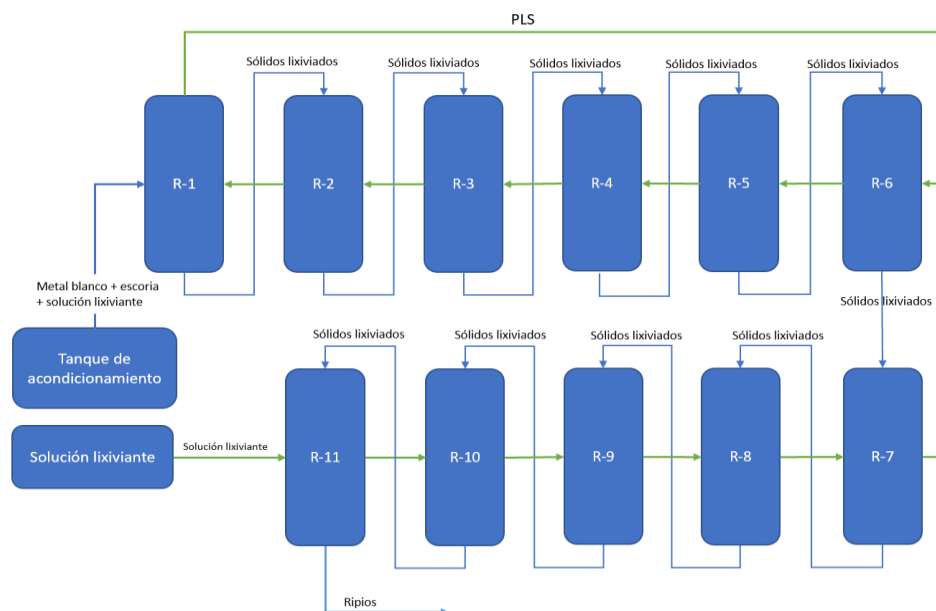


Figura 7 - Esquema del sistema de reactores en serie.

Debido a lo anterior se presenta de forma referencial el balance obtenido para el reactor 1 y 2. Cabe señalar que las recuperaciones en el PLS corresponden a lo que extrae cada reactor (19%), es decir, sin generar la concentración acumulada de todos los reactores.

Tabla IX - Balance de masa para el R-1 y R-2, moles.

Caso	Compuesto	R-1		R-2	
		Entrada R-1	Salida R-1 (PLS)	Entrada R-2	Salida R-2 (PLS)
Interacción Galvánica	Calcosina	48.81	-	39.59	-
	Bornita	6.17	-	5.01	-
	Digenita	2.81	-	2.28	-
	Djurleita	37.20	-	30.17	-
	Ac. Sulfúrico	121.62	22.97	98.65	18.63
	Cloruro de sodio	408.04	-	330.97	-
	Oxígeno gaseoso	341.51	-	277.01	-
	Cloruro cúprico	-	42.81	-	34.73
	Sulfato de sodio	-	42.81	-	34.73
	Sulfato de hierro	-	1.17	-	0.95
	Agua	44100.9	8319.31	35771.62	6756.16
Par de corrosión	Calcosina	48.81	-	39.59	-
	Bornita	6.17	-	5.01	-
	Digenita	2.81	-	2.28	-
	Djurleita	37.20	-	30.17	-
	Ac. Sulfúrico	4225.19	798.01	3427.18	647.29
	Cloruro de sodio	4054.90	-	3289.06	-
	Magnetita	323.92	-	290.34	-
	Delafofita	1766.94	-	1583.75	-
	Óxido de cobre	244.59	-	219.24	-
	Ion férrico	453.49	85.65	367.84	21.89
	Oxígeno gaseoso	431.90	81.57	350.32	2.76
	Cloruro de cobre (II)	-	36.99	-	30.00
	Cloruro cúprico	-	239.73	-	214.38
	Sulfato de sodio	-	293.56	-	260.90
	Sulfato de hierro	-	195.52	-	174.20
	Cloruro de hierro (II)	-	1.75	-	1.42
	Cloruro de hierro	-	33.58	-	30.10
	Sulfato férrico	-	33.58	-	30.10
	Agua	23001.9	4344.18	18656.81	3523.70

5.2. Balance de energía

Para los balances de energía se utilizó la base de datos del software HSC Chemistry 6.0 con el fin de obtener las entalpías de formación de cada compuesto presente en las ecuaciones (4.7) a (4.17) de ambos casos [29], para luego calcular la entalpía de reacción mediante la ecuación (5.1).

$$\Delta H_{rxn}^{25^{\circ}C} = \sum n_p \Delta H_{i-p} - \sum n_r \Delta H_{i-r} \quad (5.1)$$

La lixiviación es realizada a temperatura ambiente, es decir, no existe una diferencia de temperatura, por lo cual solo se considera la energía a 25°C.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla X, donde se puede apreciar que las reacciones son de tipo exotérmicas para ambos casos. Un ejemplo de cálculo se presenta en el Anexo 2.

Tabla X - Balances de energías resultantes.

Caso	Reacción	ΔH kJ
Interacción galvánica	(4.7)	-42146.93
	(4.8)	-18946.87
	(4.9)	-12291.03
	(4.10)	-31781.19
	Total	-105166.03
Par de corrosión	(4.11)	-59866.13
	(4.12)	-177034.25
	(4.13)	-197619.85
	(4.14)	-40440.77
	(4.15)	-20424.65
	(4.16)	-12050.05
	(4.17)	-33162.53
	Total	-540598.23

Puesto que las reacciones son todas del tipo exotérmicas, podría ser necesario considerar para el diseño del reactor un sistema de enfriamiento, pero como se decidió generar una batería de reactores en serie, la energía liberada por reactor disminuirá, ya que esos cálculos son los generados para un solo reactor con 90% de extracción.

Entonces, la energía liberada obtenida por cada reactor es de -19981.56 KJ y -102713.66 KJ, para IG y PC, respectivamente, donde en ambos casos esta energía no es suficiente para modificar significativamente la temperatura del sistema, por lo cual no será necesario un sistema de enfriamiento dentro del diseño.

5.3. Diseño del reactor

Como se mencionó en el CAPÍTULO 2 sección 2.5, el reactor a utilizar será agitado tipo semicontinuo. Esto principalmente a que las extracciones de cobre son superiores a las utilizadas a la industria (5 a 15 g/l de cobre en el PLS, [32]) específicamente para el caso PC ya que puede llegar a ser 18 veces mayor. Por lo cual será necesario realizarlo en un proceso semicontinuo, donde la solución lixivante trabajará de forma continua, mientras que los sólidos se comportaran como Batch, con un tiempo de residencia de 5 h, esto es con la finalidad de obtener un PLS con una menor concentración de cobre.

También cabe destacar que, como es desconocido el fenómeno a ocurrir en la lixiviación del metal blanco en presencia de óxidos de hierro, se opta por generar un diseño de reactor que asegure tanto una interacción galvánica como un par de corrosión. Por otro lado, es importante señalar que desde ahora se realizara el diseño de un solo reactor el cual será replicado 11 veces, para la batería final.

5.3.1. Volumen del reactor

Para comenzar con el diseño primero se debe calcular el volumen efectivo a utilizar por los reactivos. Para esto es necesario realizar una suposición que corresponde al porcentaje de sólidos en el reactor, los cuales serán de un 35% [4].

Mediante el supuesto y los balances de masa ya generados, es posible calcular la masa de los sólidos y de la pulpa, cumpliéndose la siguiente relación.

$$Cp = \frac{m_s}{m_s + m_l}, \text{ donde } m_s + m_l = m_{pulpa} \quad (5.2)$$

m_s corresponde a la masa del sólido, mientras que m_l a la masa del líquido. Reemplazando se obtiene que la masa de pulpa es de 1257 kg. Además, es preciso calcular la densidad de pulpa, obtenida según la ecuación (5.3). Resultando que la densidad de pulpa es de 1336.64 kg/m³ para el caso de IG, mientras que el caso PC la densidad resultante es 1741.07 kg/m³.

$$\rho = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (5.3)$$

Una vez obtenidos los datos de masa y densidad para ambos casos es posible calcular el volumen efectivo de la pulpa, de 0.92 m³ para el caso IG y 0.72 m³ en el caso PC.

Por seguridad se consideró una holgura de un 20%, resultando en el caso IG un volumen de 1.108 m³, redondeándolo en 1.11 m³, en cuanto para PC el reactor debe tener un volumen de 0.87 m³. En vista de que el reactor con interacción galvánica es el que requiere un mayor volumen, se diseñara el reactor en base a las dimensiones de este.

5.3.2. Geometría del reactor

Es importante seleccionar la geometría del reactor, por lo cual se opta por un reactor con estructura cilíndrica, ya que este evita zonas muertas donde no hay agitación [36]. Para la geometría del fondo del reactor es importante seleccionar una acorde a los elementos a trabajar, en este caso, la forma óptima corresponde a un casquete esférico, ya que se prioriza la descarga y mezcla del reactor, evitando la sedimentación y zonas muertas que podrían favorecer la corrosión [37].

En cuanto a lo anterior, el volumen de un cilindro se define como:

$$V_{cil} = \frac{\pi D_r^2 H_{cil}}{4} \quad (5.4)$$

Mientras que el volumen de un casquete esférico corresponde a la ecuación (5.5)

$$V_{cas} = \frac{\pi H_{cas}}{6} * \left(\frac{3D_r^2}{4} + H_{cas}^2 \right) \quad (5.5)$$

Entonces, el volumen del reactor estará compuesto por el volumen del cilindro más el casquete esférico, obteniéndose la siguiente ecuación (5.6).

$$V_r = \frac{\pi D_r^2 H_{cil}}{4} + \frac{\pi H_{cas}}{6} * \left(\frac{3D_r^2}{4} + H_{cas}^2 \right) \quad (5.6)$$

Donde D_r corresponde al diámetro del reactor; H_{cil} a la altura del cilindro y H_{cas} , la altura del casquete esférico.

Además, para obtener las medidas se utilizan las siguientes relaciones [38].

$$\frac{H_{cil}}{D_r} = 1.5 \quad \frac{D_r}{H_{cas}} = 4$$

Reemplazando las relaciones en la ecuación (5.6) y dejando todo en función del diámetro del reactor, se obtiene la siguiente ecuación:

$$V_r = \pi * D_r^2 * \frac{1.5D_r}{4} + \pi * \frac{D_r^3}{8 * 4} + \pi * \frac{D_r^3}{24 * 16} \quad (5.7)$$

El volumen del reactor es el máximo obtenido en el ítem anterior, es decir, 1.11 m³. Esto permite despejar el diámetro del reactor en la ecuación (5.6), siendo 0.96 m. Utilizando las relaciones se obtiene la altura del reactor de 1.68 m, donde la altura del cilindro y casquete son de 1.44 y 0.24 m, respectivamente.

En la Figura 8, se puede observar un esquema simple del tanque del reactor a diseñar, con sus respectivas medidas.

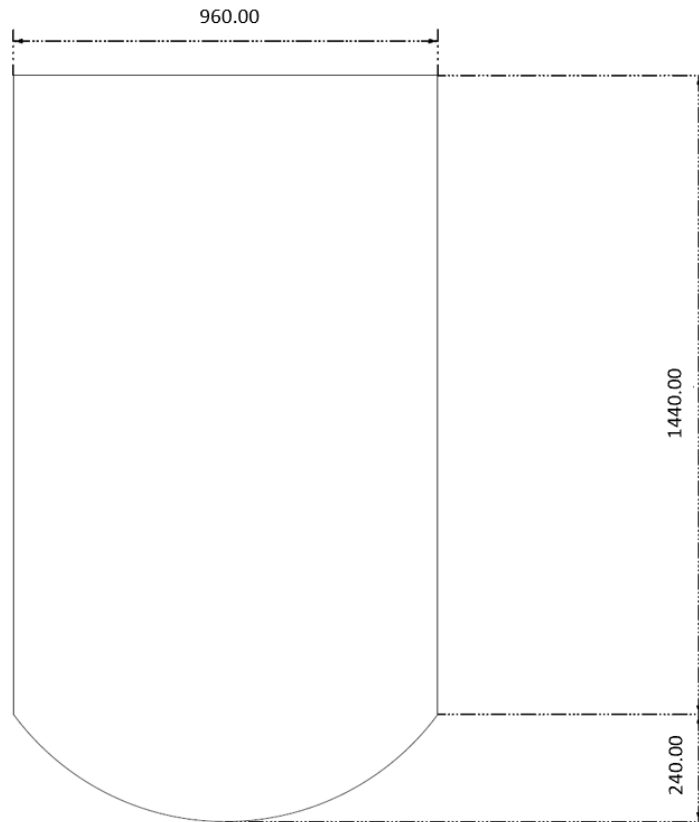


Figura 8 - Diseño del tanque del reactor.

5.3.3. Material para el reactor resistente al medio de lixiviación

El ambiente a trabajar en el reactor es de carácter altamente corrosivo, debido al medio ácido y presencia del ion cloruro, además, por la presencia del óxido de hierro en el sistema que provocaría la corrosión del tipo “desgaste”. Por lo cual el material seleccionado debe ser resistente a la agresividad del medio. Los principales aceros resistentes a la corrosión son los inoxidables, entre los más característicos están el acero inoxidable austenítico grado 304 y el acero inoxidable austenítico grado 316, los cuales en su matriz presentan cromo, lo que añade un cierto nivel de resistencia a la corrosión. La principal diferencia entre estos aceros es su composición la cual se presenta en la Tabla XI.

Tabla XI - Composición aceros grado 304 y 316.

	AISI 304	AISI 316
Cromo	18%	16%
Níquel	8%	10%
Molibdeno	-	2%

De la Tabla XI, se observa que el acero inoxidable 316 presenta molibdeno, el cual mejora la resistencia a la corrosión y picaduras, en partículas contra los cloruros. Sin embargo, estos aceros no tienen la suficiente resistencia a la abrasión, ya que no superan los 275 dureza Brinell (HBW).

Se considera un acero resistente a la abrasión cuando su dureza se encuentra entre 400 a 500 HBW. Por lo cual es necesario buscar un acero inoxidable martensítico, ya que estos se caracterizan por poseer altas durezas. Entre los más comunes está el 420 y 440, donde su composición se presenta en la Tabla XII.

Tabla XII - Composición aceros grado 440C y 420.

	AISI 440C	AISI 420
Carbono	1.05	0.38
Manganeso	0.45	0.45
Silicio	0.40	0.60
Cromo	17.5	13.60
Molibdeno	0.7	--
Vanadio	--	0.30

La presencia de cromo en ambos aceros es importante, ya que indica que son resistentes a la corrosión. En la Figura 9 se puede observar la comparación de las 2 propiedades de interés.

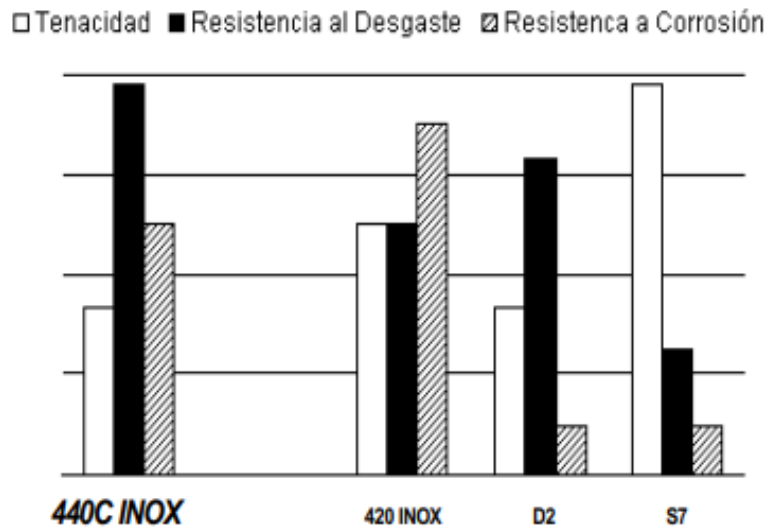


Figura 9 - Comparación propiedades aceros grado 420 y 440C [39].

En vista a que el 420 presenta una mejor resistencia a la corrosión que el 440C y la dureza del 420 está entre 466 a 485 HBW, se opta por diseñar el reactor con un acero inoxidable martensítico AISI 420.

5.3.4. Espesor mínimo de las paredes

Es necesario fijar un espesor mínimo de las paredes, con el fin de garantizar una estabilidad en el reactor. El código ASME BPVC Sec. VIII D.I. señala que el espesor mínimo de una pared es de 1/16 in (1.5 mm) sin incluir desgastes ambientales, como la corrosión, e independiente de las dimensiones del reactor y su material de construcción [40].

Para el cálculo de espesor de las dos figuras geométricas que componen el reactor se deben usar las ecuaciones (5.8) y (5.9) para el cilindro y casquete esférico, respectivamente [41].

$$t_{cil} = \frac{P \cdot R}{S \cdot E - 0.6P} + C_1 + C_2 \quad (5.8)$$

$$t_{casq} = \frac{P \cdot R}{2S \cdot E - 0.2P} + C_1 + C_2 \quad (5.9)$$

Donde, P , es la presión de diseño en psi; R , radio interno del reactor en pulgadas; S , tensión máxima admisible en psi; E , factor de soldadura; C_1 , sobre espesor por corrosión (1 mm) y C_2 , tolerancia de fabricación (1 mm).

En este caso, la presión de diseño corresponde a la presión de operación, es decir, 14.69 psi. En cuanto al radio, este se considera el ya calculado de 0.96 m, la tensión máxima admisible del material es de 40030 psi y el factor de soldadura se considera de 0.85 [42]. Reemplazando en sus respectivas ecuaciones, se obtiene para ambos espesores, estos deben ser de 2 mm, aproximadamente.

Además, en la Tabla XIII se indican los valores de espesor mínimo en función del diámetro del reactor, según el código ASME.

Tabla XIII - Espesor mínimo de la pared según el diámetro del reactor.

Diámetro del reactor, m	Espesor mínimo, mm
1	5
1 a 2	7
2 a 2.5	9

Como se obtuvo previamente el diámetro del reactor es de 0.96 m, por lo cual el espesor debería ser de 5 mm. Considerando que el espesor calculado de 2 mm no posee un factor de seguridad con respecto a la abrasión, se optará por seleccionar los 5 mm, para todo el reactor.

5.4. Selección de componentes

Al igual que la geometría y material del reactor, es de importancia considerar los componentes e instrumentación, en específico el agitador, ya que su función es vital, debido a que asegura la homogeneidad en el reactor y el contacto entre sólidos, con el objeto de promover la interacción galvánica.

5.4.1. Sistema de agitación

Para la disolución de sólidos en la industria química-metalúrgica, es importante generar una mezcla homogénea entre lo sólidos y líquidos. Por lo cual es vital un

agitador, ya que su propósito, además, de mantener la mezcla homogénea es generar la suspensión de las partículas y aumentar la velocidad de transferencia de calor y masa. Este último se ve altamente afectado, ya que con la agitación se evitan todo tipo de gradientes existentes, como de temperatura, oxígeno disuelto, pH, potencial redox, concentración y estratificación del mineral.

Primero que todo se debe seleccionar el tipo de agitador, el más adecuado será acorde a los requerimientos del proceso, es decir, tipo de mezcla, capacidad del reactor y propiedades del fluido, principalmente la viscosidad. En la Figura 10, se presentan algunos tipos de agitadores, los cuales se utilizan comúnmente para números de Reynolds elevados (baja viscosidad).

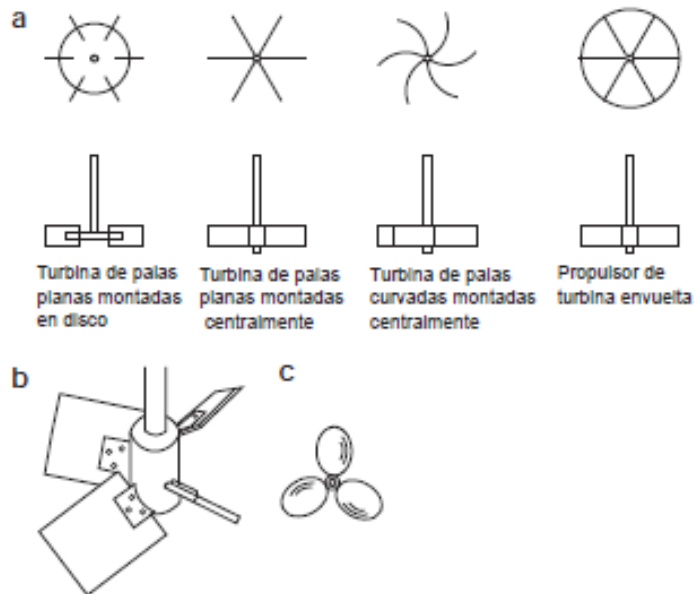


Figura 10 - Tipos de rodets básicos. (a) Rodete de turbina. (b) Turbina de aspas con ángulo de ataque. (c) Hélice marina.

En este caso de lixiviación de metal blanco, el **tipo de mezcla** corresponde a una del tipo heterogénea, y la **capacidad del reactor** como se calculó previamente es de 1.11 m^3 .

La **viscosidad de la pulpa** es necesario calcularla para generar la selección acorde a la gráfica presentada en la Figura 11, la cual se basa en la viscosidad del líquido y en el volumen del tanque.

Para el cálculo de la viscosidad de la pulpa, primero que todo se debió calcular la viscosidad de la solución, mediante la ecuación (5.10) que corresponde a la ecuación de Einstein para fluidos newtonianos [43].

$$\mu_s = \mu_l(1 + 2.5Cv) \quad (5.10)$$

Donde μ_s es la viscosidad de la solución (suspensión); μ_l es la viscosidad del líquido (fase predominante); y Cv es el porcentaje volumen/volumen.

Como en la sección 4.2 se mencionó que pueden ocurrir dos fenómenos en la lixiviación del metal blanco, por lo que se tienen dos concentraciones diferentes necesarias de ácido sulfúrico y cloruro de sodio. En la Tabla XIV se presentan las concentraciones necesarias, según los requerimientos del caso.

Tabla XIV - Concentración de reactivos para la lixiviación del metal blanco.

	Compuesto	Concentración, mol/l
IG	H_2SO_4	0.8
	$NaCl$	0.8
PC	H_2SO_4	>10
	$NaCl$	>10

En la ecuación (5.10) se consideró como viscosidad del líquido la del ácido sulfúrico dependiente de su concentración y la viscosidad de la solución corresponde a la viscosidad de la mezcla de solución de ácido sulfúrico con la solución de cloruro de sodio. Donde finalmente, reemplazando, según corresponda el caso, para IG se obtiene una viscosidad de solución de 0.05 Ns/m² y para PC de 17.04 Ns/m², los cuales son muy diferentes principalmente por la alta concentración de reactivos necesaria en el caso PC.

Una vez obtenidas las viscosidades de la solución, se utiliza la ecuación (5.11) para calcular la viscosidad de la pulpa, esta ecuación fue definida mediante estudios de reológicos, por Wellman tras experiencias con relaves chilenos [44].

$$\mu_{pulpa} = \frac{e^{(-10.4Cv)}}{\left(1 - \frac{Cv}{0.62}\right)^8} \cdot \mu_s \quad (5.11)$$

Reemplazando se obtienen de igual forma dos viscosidades, ya que depende del caso, para IG la viscosidad es de 0.08 Ns/m^2 , mientras que para el caso PC es de 29.59 Ns/m^2 . Cabe destacar que en este caso el C_v corresponde al volumen del sólido en el volumen de la pulpa.

Con estos valores es posible ingresar al gráfico de la Figura 11 interceptando las líneas correspondientes a las viscosidades con la del volumen del reactor. Se obtiene que el tipo de agitador, para ambos casos la intersección entre el volumen y la viscosidad se da en la sección turbina, por lo cual el tipo seleccionado según la Figura 10, corresponde a la turbina de palas inclinadas (45°) montadas centralmente, cumpliendo con los requerimientos.

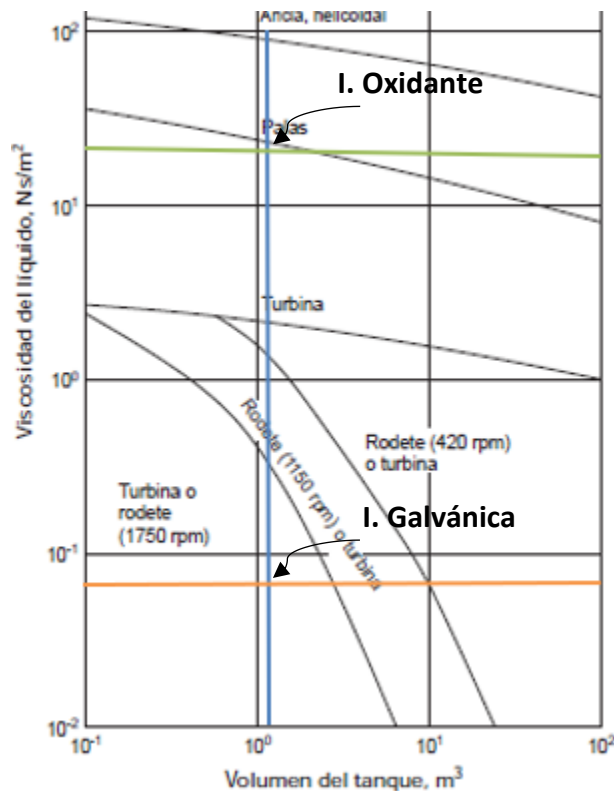


Figura 11 - Grafico para la obtención de agitador según volumen del reactor y viscosidad del fluido [45].

Además, es importante conocer los patrones de flujo según los agitadores a utilizar, con el fin de ver su comportamiento teórico, esto se puede observar en la Figura 12.

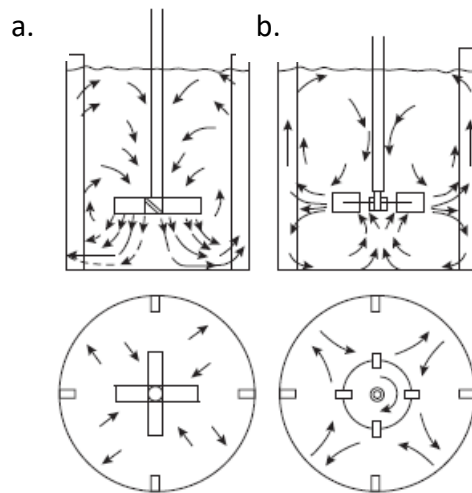


Figura 12 - Disposiciones del agitador y patrones de flujo.

Para el caso seleccionado el patrón de flujo sería cercano al mostrado en la Figura 12.a. Es importante que los patrones de flujo para la lixiviación del metal blanco sean turbulentos, para que exista la suspensión de las partículas, además, al ser axiales aseguran una buena transferencia de masa y calor.

También cabe destacar que las densidades de las partículas sólidas son superiores a la solución lixivante, por lo cual las partículas no flotarían en el sistema. En cuanto a la decantación de las partículas, esta se evitaría con la geometría y el tipo de turbina escogidos.

5.4.1.1. Dimensionamiento sistema de agitación

Una vez seleccionado el tipo de agitador del sistema, es preciso dimensionarlo, lo cual depende netamente de la geometría del agitador, y tal como se mencionó en este caso corresponde a un agitador de turbina de palas inclinadas (45°) montadas centralmente.

Para poder calcular las medidas del sistema de agitación se considerará que la geometría del reactor será solamente cilíndrica con altura de 1.68 m. Cabe destacar la importancia del diseño de turbina, debido a que con esta se busca generar un contacto resistente entre los sólidos para que ocurra interacción galvánica. Según la Tabla XV, se puede observar la razón H/D_r , que corresponden

a la altura del reactor sobre el diámetro de este, donde si es mayor a 1.2 es necesario agregar una segunda turbina.

Tabla XV - Número de turbinas requeridas [46].

H/D_r	Número de turbinas
1.2	1
1.8	2

Considerando que la razón es de 1.75, se decide agregar una segunda turbina gemela, más que todo para poder generar una agitación homogénea. En la Figura 13 se puede apreciar la geometría que presentara el sistema de agitación.

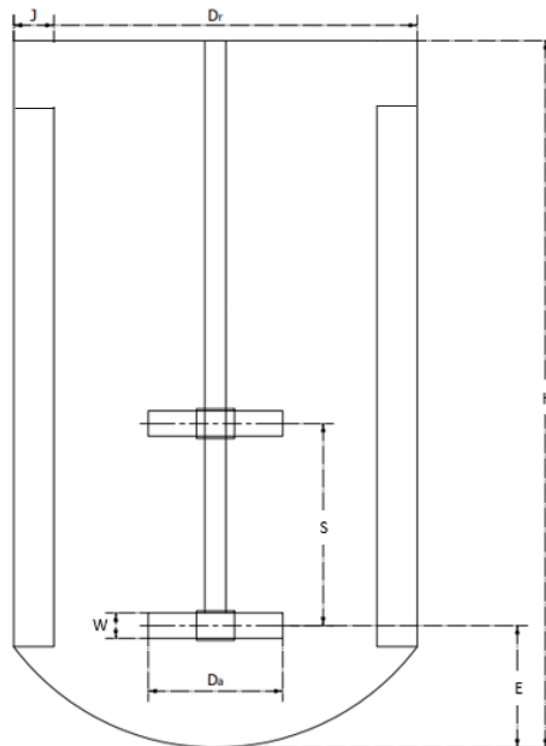


Figura 13 - Geometría del reactor con su sistema de agitación.

La especificación de la nomenclatura presentada en la figura se muestra en la Tabla XVI, con sus respectivas relaciones y valores obtenidos.

Tabla XVI - Relaciones y dimensiones del agitador [47] [46].

Símbolo	Significado	Relación	Resultado
E	Distancia desde el fondo del tanque hasta el impulsor	$\frac{E}{D_r} = \frac{1}{4}$	0.29 m
Da	Diámetro de la pala	$\frac{D_a}{D_r} = \frac{1}{3}$	0.32 m
W	Espesor de la pala vista frontal	$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}$	0.06 m
C	Espesor de la pala vista lateral	$\text{sen } 45^\circ = \frac{W}{C}$	0.09 m
S	Distancia entre las turbinas	$\frac{S}{D_a} = \frac{3}{2}$	0.48 m

Los valores obtenidos son los que corresponden al diseño de ambas turbinas, ya que son gemelas.

5.4.1.2. Potencia del sistema de agitación

Una vez obtenidas las dimensiones finales, es importante calcular la potencia del agitador, con el objetivo de que la mezcla sea perfecta, esta es calculada según la ecuación (5.12).

$$P = K_T \cdot N^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho \quad (5.12)$$

Donde, K_T es una constante y N es la velocidad del motor en revoluciones por segundo (rps).

La constante K_T se obtiene mediante la Tabla XVII, valores que corresponden a un tanque con cuatro deflectores y su anchura es de un 10% del diámetro del reactor.

Tabla XVII - Valores de las constantes K_L y K_T para tanques que tienen cuatro deflectores cuya anchura es igual a 10% del diámetro del reactor [47].

Tipo Impulsor	K_L	K_T
Impulso hélice, tres palas		
Paso 1.0	41	0.32
Paso 1.5	48	0.87
Turbina		
Disco de seis palas	65	5.75
Seis palas inclinadas	--	1.63
Cuatro palas inclinadas	44.5	1.27
Paleta plana, dos palas	36.5	1.70
Impulsor HE-3	43	0.28
Ancla	300	0.35

Como en este caso el impulsor corresponde a una turbina de seis palas montadas centralmente, el valor para K_T es de 1.63.

Además, es necesario obtener la velocidad del motor, obtenida de la ecuación (5.13).

$$V_p = \pi D_a N \quad (5.13)$$

Donde V_p es la velocidad periférica, la cual esta tabulada según la aplicación, para el caso de disolución a concentraciones de 20-50%, varía entre 5 y 8 m/s, donde por regla de tres simple se obtiene que el valor de V_p es 6.5 m/s.

Una vez obtenida la velocidad periférica se despeja la velocidad del motor de la ecuación (5.12), ya que se conocen los otros valores, resultado un N igual a 6.51 rps

Una vez obtenidas las rps y la constante, se reemplaza en la ecuación (5.13), obteniendo una potencia de 1.54 kW. Además, para calcular la potencia necesaria con respecto al volumen del reactor, se utiliza la ecuación (5.14).

$$P_a = \frac{P}{V_r} \quad (5.14)$$

Donde P_a , es la potencia en función del volumen, reemplazando los valores, que ya son conocidos, resulta una potencia equivalente a 1.39 kW/m^3 .

5.4.1.3. Material del sistema de agitación

Finalmente, debido al medio altamente corrosivo que se empleará en el reactor, el material del sistema de agitación es relevante. En casos como este, el agitador es recubierto de teflón, técnica que se empleara de igual forma en este trabajo.

5.4.2. Deflectores (baffles)

Comúnmente para que los tanques tengan un patrón de flujo en el que no se creen vórtices, tal como se ve en la Figura 14, es necesario implementar placas verticales perpendiculares a la pared del tanque, es decir, deflectores.

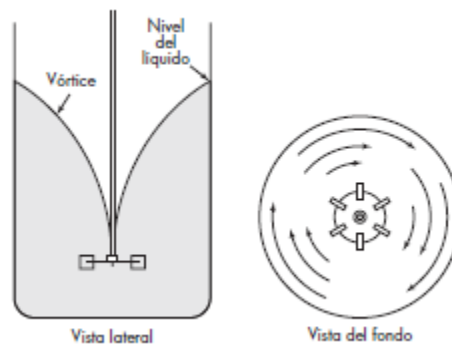


Figura 14 - Patrón de flujo turbulento en un reactor sin deflectores.

Los deflectores aseguran que en la parte central exista un mezclado real, además, de que el flujo pase por la zona del agitador, donde los gradientes de velocidad son mayores. También promueven el flujo axial, permitiendo una mejora de la velocidad de mezcla. Su efecto se puede ver claramente en la Figura 15.

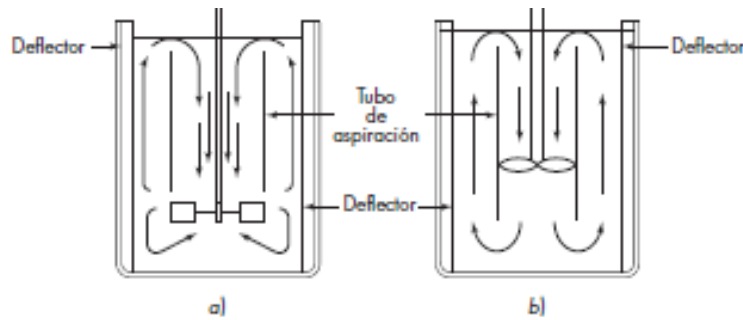


Figura 15 - Efecto de los deflectores: a) turbina; b) hélice.

Los deflectores son situados a 120° o 90° entre ellos, es decir, 3 o 4 deflectores en la superficie de la pared del tanque. El ancho de los deflectores se calcula mediante una razón 1/10 o 1/12 con respecto al diámetro del tanque [47]. Por lo cual en este caso se utilizará 1/10, esto es principalmente debido a que la Tabla XVII utilizada previamente solo estaba disponible en la literatura para esa razón. Así, el resultando del ancho es 0.096 m y una separación de 90° entre ellos. Además, para evitar zonas muertas estos no serán rectangulares por lo cual tendrán forma de triángulo.

Finalmente, el diseño del reactor se presenta en la Figura 16, donde se puede observar el sistema de agitación y sus dimensiones.

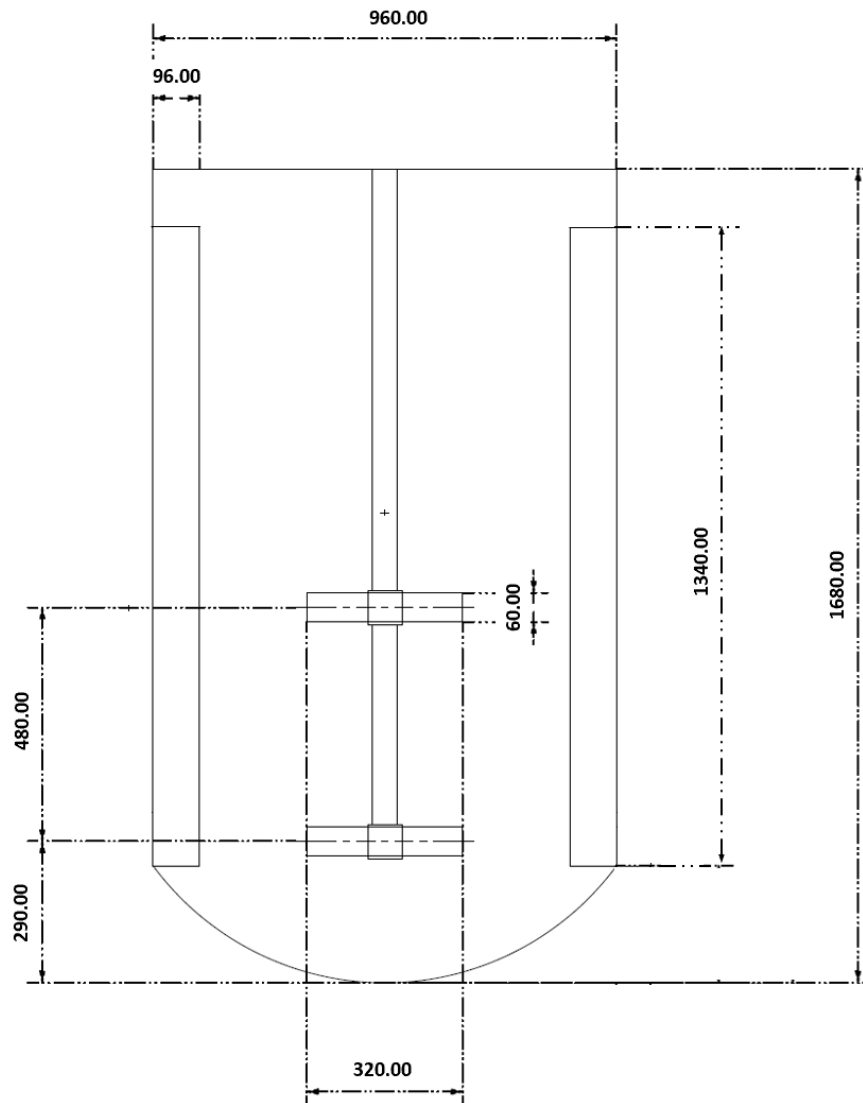


Figura 16 - Diseño del reactor de lixiviación de metal blanco con influencia de galvánica de óxidos de hierro.

5.5. Tanques de acondicionamiento

Se diseñarán dos tanques de acondicionamiento uno para tener la mezcla entre la solución lixivante y la materia prima de forma homogénea, que se denominara T-1 y un segundo tanque para almacenar solución lixivante, denominado T-2.

5.5.1. Tanque de acondicionamiento T-1

Este tanque será el encargado de generar una mezcla homogénea para alimentar el primer reactor (R-1) de la batería de reactores, donde esta corriente estará

compuesta por la solución lixiviante, metal blanco y escoria. La corriente será alimentada por un caudal constante de 165 l/h para que el llenado del reactor sea en 5h. El volumen de este tanque será de 1 m³, considerando 10% de sobredimensionamiento.

5.5.2. Tanque de acondicionamiento T-2

Este tanque es necesario, ya que cumplirá la función de mezclar los reactivos para generar la solución lixiviante y a su vez será el encargado de alimentar los reactores con esta solución lixiviante con una corriente continua de 15 l/h. Por lo anterior, el tanque se ubicará al final de la batería de reactores y la corriente será impulsada por una bomba a contracorriente.

El volumen de este tanque se obtuvo mediante el cálculo del volumen necesario de ácido sulfúrico, cloruro de sodio y agua para el proceso de lixiviación, en la Tabla XVIII se presentan los resultados.

Tabla XVIII - Volumen de Tanque de acondicionamiento.

Compuestos	Volumen, m ³
Ácido sulfúrico	0.0078
Cloruro de Sodio	0.0132
Agua	0.7945
Total	0.8155
Sobredimensionamiento	10%

Por lo cual, considerado el sobredimensionamiento el tanque de acondicionamiento tendrá un volumen de 0.9 m³.

5.6. Filtros para recuperación de sólidos y PLS remanente

Durante la lixiviación se ira retirando un volumen aproximado de 15 l/h de PLS, el cual posiblemente tenga un arrastre de sólidos, por lo que será necesaria la implementación de un filtro de prensa para esta corriente, y se denominara F-1. Además, será necesario un segundo filtro (F-2) en la corriente de salida del

reactor 11 (R-11), específicamente para los sólidos de lixiviación y recuperar el PLS remanente en estos.

5.6.1. Filtro F-1

Para el diseño de este filtro, será necesario asumir la fracción de sólidos en la solución y la recuperación de sólidos en la torta, siendo de 10 y 95%, respectivamente.

Una vez definido lo anterior, se debe calcular el flujo de entrada del filtro, lo cual equivale al flujo total de salida de la batería, es decir, los 165 l/h, no obstante, como se asume arrastre de sólidos se consideran 181.5 l/h, ya que hay 10% sólidos. Además, es necesario definir cuánto durará el ciclo lo cual en este caso será de 1 hora, ya que el flujo estará saliendo por hora.

Estos valores son necesarios para utilizar a la ecuación (5.15)

$$Capacidad\ por\ ciclo = \frac{8.34 \cdot Flujo \cdot ciclo \cdot fracción\ en\ peso}{\% sólidos\ en\ torta} \quad (5.15)$$

Esta ecuación está en unidades inglesas, por lo cual es necesario pasar los 181.5 l/h a gal/h, donde se obtienen 47.95 gal/h. Ahora reemplazando los valores mencionados en la ecuación (5.15), se obtiene que la capacidad del filtro 1 es de 3.64 ft³, este valor nos permite entrar a la Figura 22 del Anexo 3, donde se obtiene un área de 67 ft³.

Es importante señalar que es ideal que los sólidos recuperados en este filtro sean recirculados al reactor 11, ya que es masa contabilizada en los balances, por lo cual al no recircularlos implicaría en pérdidas no deseadas.

5.6.2. Filtro F-2

Este filtro es necesario para recuperar el PLS en los ripios de lixiviación, por lo cual que asume que el PLS en los ripios equivale a un 10%, es decir, la fracción de sólidos en los ripios es de un 90%, además, se asume que se recupera la

totalidad de estos (100%). Tal como se hizo anteriormente es necesario definir el flujo de entrada de los sólidos en el filtro, el cual corresponde al volumen de la escoria, metal blanco y PLS remanente, siendo de 24.67 l/h, aproximadamente, donde en este caso se considera el ciclo de 5 h. Convirtiendo las unidades del flujo se obtiene que equivale a 6.51 gal/h.

Reemplazando estos valores en la ecuación (5.15), se obtiene la capacidad por ciclo es de 3.9 ft³, se ingresa a la Figura 22 del Anexo 3, con el valor de 4 ft³, ya que es el más cercano, obteniéndose que el área de filtro 2 es de 89 ft².

5.7. Bombas de alimentación a los reactores

También dentro del sistema es necesario la presencia de bombas, con la finalidad de alimentar la batería de reactores con la solución lixivante y con las materias primas.

5.7.1. Bomba B-1

Esta bomba será la encargada de alimentar el sistema con la solución obtenida en el tanque T-1. Para esto se debe utilizar la siguiente ecuación (5.16)

$$H_B = h_{final} + \left[\frac{P_2}{\rho g} + \frac{V_2^2}{2g} + Z_2 \right] - \left[\frac{P_1}{\rho g} + \frac{V_1^2}{2g} + Z_1 \right] \quad (5.16)$$

Donde, H_B es la altura dinámica; h_{final} , corresponde a pérdida de carga; P_1 , es la presión de entrada y P_2 , la presión de salida; V_1 y V_2 , la velocidad del fluido de entrada y salida, respectivamente; Z_1 , es la altura de entrada, Z_2 , es la altura de salida; ρ , es la densidad del fluido y g es la aceleración de gravedad.

Para poder desarrollar la ecuación (5.16), es necesario generar supuestos con respecto a algunas variables. La V_1 es constante e idéntica a V_2 , también es necesario asumir la presión de entrada y salida, la cual se considera de 14.7 psi, ya que ambas están a presión atmosférica. El valor de Z_1 será de 0.1 m desde el nivel del suelo, mientras que Z_2 será de 1.2 m. Además, la densidad del fluido se considera la ya calculada previamente para la solución de lixiviación, la cual

es de 1026 kg/m³. Dentro de las variables comentadas es posible calcular V_2 , por lo cual se utiliza la siguiente ecuación (5.17).

$$Q = A \cdot V_2 \quad (5.17)$$

Donde Q, corresponde al caudal de salida y A la sección interna de la tubería. A su vez la sección interna se calcula como:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (5.18)$$

Y D es el diámetro interno de la tubería que este caso será de 250 mm, por lo cual se obtiene de que A equivale 0.05 m². Y el caudal calculado es de 0.81 m³/s. Reemplazando en la ecuación (5.17) se obtiene que V_2 es 16.6 m/s. Además, es necesario calcular h_{final} , el cual se obtiene por medio de la ecuación (5.19).

$$h_{final} = \frac{f \cdot L_{eq} \cdot V_2^2}{2Dg} \quad (5.19)$$

Donde f , corresponde al coeficiente de fricción y L_{eq} al largo equivalente.

El coeficiente de fricción se obtiene mediante el diagrama de Moody que se presentada en el Anexo 4, pero primero para ingresar a esta es necesario calcular la rugosidad relativa de la tubería, la cual se define como el cociente entre rugosidad absoluta, que es 0.0046 mm, y el diámetro de la tubería, lo que resulta 0.00018, aproximándolo a 0.0002. Además, del número de Reynolds que se calcula, según la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{\rho \cdot V_2 \cdot D}{\mu} \quad (5.20)$$

Donde, μ , es la viscosidad de la solución y su valor es de 0.045 Pa*s, específicamente para el caso IG, previamente calculada en la sección 5.4.1. Reemplazando en la ecuación (5.20), se obtiene un número de Reynolds de $9 \cdot 10^4$.

Una vez obtenidos ambos resultados, rugosidad relativa y Reynolds, es posible ingresar al gráfico, donde se extrae que el factor de fricción es de 0.00175.

Por otro lado, el largo equivalente corresponde a la sumatoria de las pérdidas de presión del juego de tuberías y accesorios, esto se representa en la ecuación (5.21)

$$L_{eq} = L_t + D * D_{eq} \quad (5.21)$$

Donde, L_t , es el largo de la tubería y D_{eq} , es el diámetro equivalente. El largo de la tubería será de 3 m, mientras que el juego de accesorios se presenta en la siguiente Tabla XIX.

Tabla XIX - Diámetro equivalente de los accesorios.

Accesorio	Cantidad	Diámetro equivalente
Entrada	1	25
Válvula de compuerta abierta	1	200
Codos 90°	3	40
Uniones y acoplamientos	9	2
Salida	1	50
Total		413

Reemplazado en la ecuación (5.21), se obtiene que el largo equivalente es de 106.25 m. Ya con estos valores es posible calcular la pérdida de carga en la ecuación (5.19), resultando de 10.47.

A modo de resumen se presentan los valores de las variables en la Tabla XX.

Tabla XX - Tabla resumen calculo altura bomba.

Variable	Valor
Z_1	0.1 m
ρ	1026 kg/m ³
g	9.8 m/s ²
P_2 y P_1	14.7 psi = 101325 kg/ms ²
V_2 y V_1	16.6 m/s
Z_2	1.2 m
h_{final}	10.47

Reemplazando estos valores en la ecuación (5.16), se obtiene que la altura dinámica de la bomba es 26.36 m.

Además, es posible calcular la potencia de la bomba con la ecuación (5.22)

$$P_{teorica} = H_B \cdot \rho \cdot g \cdot Q \quad (5.22)$$

Donde se obtiene que es de 3511 W. Sin embargo, esta no es la potencia real, por lo cual es necesario asumir una eficiencia, que en este caso será de 85%.

$$P_{real} = P_{teorica} / \eta \quad (5.23)$$

Resultando una potencia real de 4130 W.

5.7.2. Bomba B-2 a la B-11

Estas bombas son las encargadas de mover los sólidos lixiviados en solución, de un tanque a otro, y tendrán las mismas condiciones que la bomba B-1, es decir, con una altura dinámica de 26.36 m y una potencia real de 4130 W.

5.7.3. Bomba B-12

Esta es la bomba de alimentar el sistema con solución lixivante, sin embargo, por temas de simplificación de cálculos se decide que será idéntica a la B-1, al igual que todas.

5.8. Selección de instrumentación

La instrumentación necesaria para llevar a cabo el funcionamiento óptimo de un reactor es la presentada en la Figura 17, la cual corresponde a medidores y sensores de caudal (FIC) con su propio elemento de control (FV), para cada corriente que ingresa al reactor.

También es importante considerar medidores/indicadores de Eh-pH, con el fin de que el proceso se mantenga dentro de los campos de estabilidad deseados. La acidez se mantendrá estable mediante la acción de la válvula de control permitiendo la adición de ácido sulfúrico necesario.

Diseño de un reactor para la lixiviación de metal blanco con influencia galvánica de óxidos de hierro en sistema ácidos

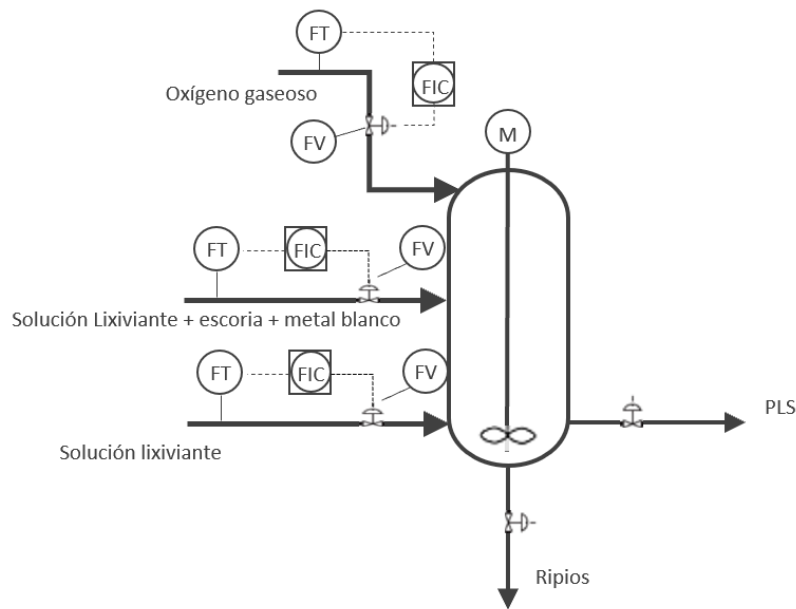


Figura 17 - Esquema de control del reactor de lixiviación.

Ya con todo lo mencionado a lo largo del capítulo, el diseño final del sistema es el presentado en la Figura 18, donde se consideran los 11 reactores que compondrán la batería, para poder completar el tiempo de residencia total del sistema que corresponde al obtenido de 54 h.

Cabe destacar algunos datos importantes dentro del diseño, como la utilidad que es de un 95% y que tanto el ácido sulfúrico como el oxígeno se encuentran en un 20% de exceso. En cuanto a las condiciones de trabajo, un tamaño de partícula de 64 μm y 75 μm , para el metal blanco y escoria, respectivamente, temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), 390 rpm y extracción de 90%.

Diseño de un reactor para la lixiviación de metal blanco con influencia galvánica de óxidos de hierro en sistema ácidos

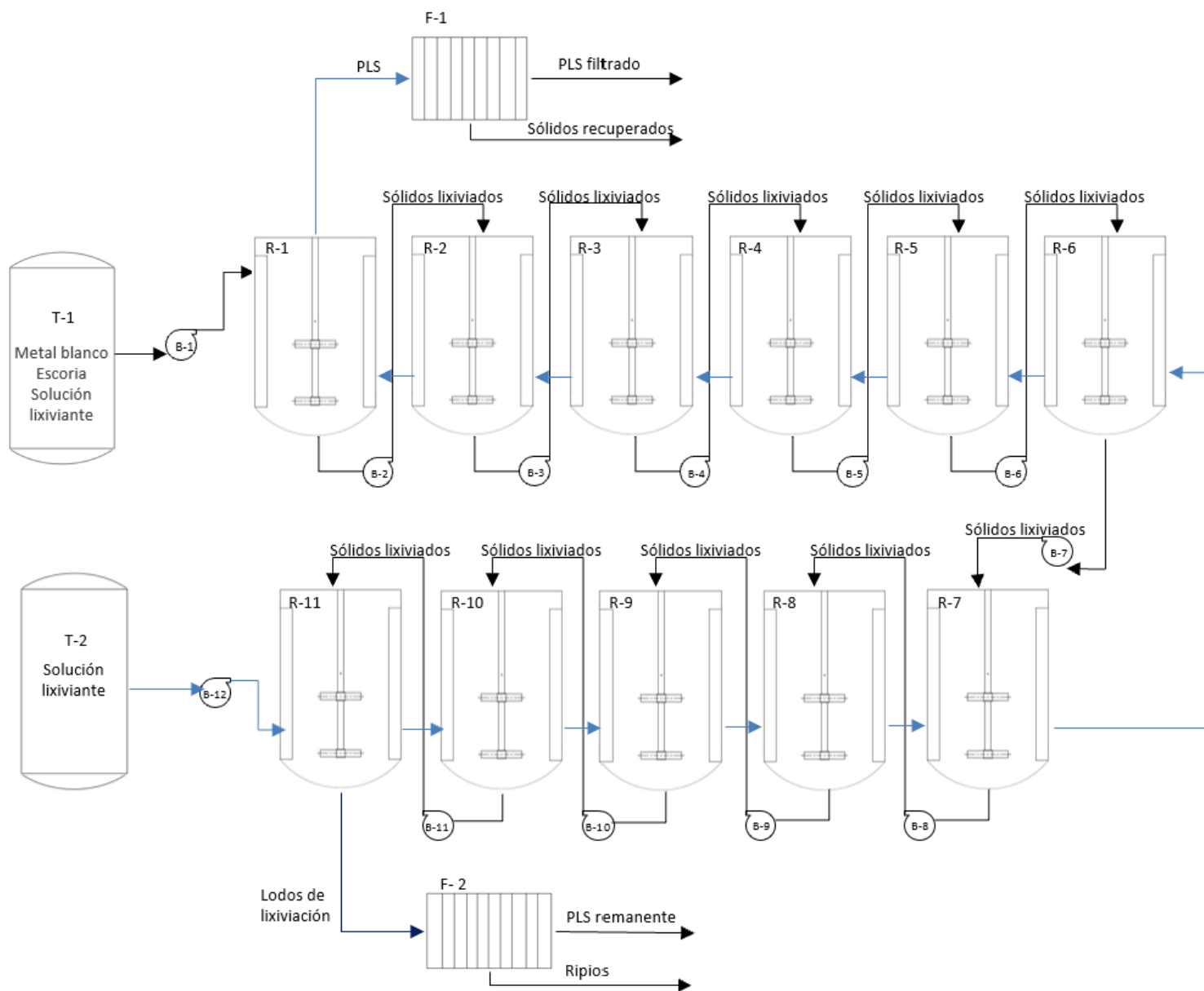


Figura 18 - Esquema final del diseño para la lixiviación de metal blanco.

5.9. Costos de inversión para el diseño generado

Es interesante saber el costo del sistema propuesto, considerando todo lo presentado en la Figura 18.

5.9.1. Reactor

El valor adquisitivo del reactor se obtuvo mediante distintas cotizaciones, donde existió un amplio rango en los valores presupuestados, por lo cual se decidió trabajar con el máximo con el fin generar una mayor holgura. Este valor fue de US\$ 19.000, obtenido en la empresa NeoTech Water Solutions.

Sin embargo, este valor solo corresponde al reactor, sin tuberías, válvulas, bombas, instalación, aislamiento, entre otros. Por lo cual, es necesario calcular el valor final del reactor. Es por esto por lo que se trabaja con dos métodos cualitativos para determinar el valor final del reactor:

Método de estimaciones factoriales

Este método considera factores para el cálculo del valor final del reactor, presentados en la siguiente ecuación (5.24).

$$C = \sum C_e \left[(1 + f_p) + \frac{f_{er} + f_{el} + f_i + f_c + f_s + f_l}{f_m} \right] \quad (5.24)$$

Donde, C es el costo final del reactor; C_e , el costo del equipo adquirido; f_p , factor para las tuberías; f_{er} , factor para el montaje; f_{el} , factor de trabajo eléctrico; f_i , factor de instrumentación y el control del proceso; f_c , factor para el trabajo de ingeniería civil; f_s , factor para las estructuras y los edificios; f_l , factor para la protección; aislamiento o pintura y f_m , factor coste del material.

Los valores de estos factores están presentados en la Tabla XXI.

Tabla XXI - Factores típicos para la estimación del costo del capital fijo de un proyecto.

Factor	Fluidos	Fluidos-Sólidos	Sólidos
f_{er}	0.3	0.5	0.6
f_p	0.8	0.6	0.2
f_i	0.3	0.3	0.2
f_{el}	0.2	0.2	0.15
f_c	0.3	0.3	0.2
f_s	0.2	0.2	0.1
f_l	0.1	0.1	0.05

Mientras que f_m , dependen del tipo de material y se presentan en la siguiente Tabla XXII.

Tabla XXII - Factores de costo de material.

Material	f_m
Acero al carbono	1.0
Acero colado	1.1
Acero inoxidable 304	1.3
Acero inoxidable 316	1.3
Acero inoxidable 321	1.5

Como se puede ver en esta última tabla, no existe un valor para el acero AISI 420, que es el seleccionado para el diseño del reactor, por lo cual se asumirá el del acero 316, que tiene algunas similitudes en su composición.

Reemplazando el costo del valor adquirido que es de US\$ 19.000 y utilizando todos los factores de la columna Fluidos-Sólidos de la Tabla XXI y el factor de material ya señalado, el valor final del reactor es de US\$ 50667.

Método de porcentajes

En este caso es mucho más sencillo, y solo se usan porcentajes para calcular el valor final del reactor, lo cuales son presentados en la Tabla XXIII.

Tabla XXIII - Porcentajes tipos para el costo del capital fijo de un proyecto de planta química.

Corresponde a:	Porcentaje
Equipo	37%
Maquinaria de proceso	14%
Tubería, válvulas y accesorios	20%
Proceso y controles	7%
Bombas y compresores	7%
Equipos eléctricos y materiales	5%
Estructurales, aislamiento y pintura	10%

Como se conoce el valor del equipo es posible calcular el valor final de este por regla de tres simple, es decir, el 37% es US\$ 19000, por lo cual el 100% resulta ser US\$ 51351.

Cabe destacar, que lo calculado es considerando un reactor, por lo cual los 11 reactores en serie costarían US\$ 557333 y 564864, para el método de estimaciones factoriales y porcentajes, respectivamente.

5.9.2. Tanques de alimentación

Tanto el tanque T-1 como T-2 son muy similares en volumen, por lo cual se asumirá que sus valores de cotización serán idénticos. En este caso el rango de valores cotizados fue mucho más acotado, por lo cual se utiliza el promedio de los valores presupuestado, resultando ser US\$ 4594.

Para este caso igual es necesario generar el cálculo de ambos modelos para saber el valor final del tanque.

Método de estimaciones factoriales

En este caso el tanque T-2 solo trabaja con líquidos en su interior, por lo cual la columna de factores a utilizar es la de “Fluidos” de la Tabla XXI. En cuanto al factor del material se utiliza el del 316, ya que con este fue cotizado el tanque.

Lo anterior se reemplaza en la ecuación (5.24), obteniendo que el valor final es de US\$ 13217.

En cuanto al tanque de acondicionamiento (T-1) este trabajara tanto con sólidos como fluidos, considerando igual acero 316, se obtiene que el valor final será de US\$ 13005.

Método de porcentajes

Para este método tal como se señaló anteriormente solo se utiliza una regla de tres simple, por lo cual el valor final del tanque T-1 y T-2 será el mismo y es de US\$ 12416.

5.9.3. Filtros del sistema

El caso del filtro su valor adquisitivo se calculó de forma teórica según la ecuación (5.25)

$$C = A \cdot \frac{460}{A^{0.45}} \quad (5.25)$$

Donde C es el costo del filtro, mientras que A, corresponde al área de filtrado

Reemplazando las áreas calculadas en la sección 5.6, se obtiene un costo para el filtro 1 y 2 de US\$ 1341 y 5431, respectivamente. Sin embargo, la fórmula utilizada entrega valores estimados para el año 1985, por lo cual es necesario realizar la corrección con el uso del CEPCI (Chemical plant cost index), esto se representa en la ecuación (5.26)

$$C_f = C \cdot \frac{CEPCI(2020)}{CEPCI(1985)} \quad (5.26)$$

Donde el CEPCI (2020) es de 596.2 y el CEPCI (1985) es de 325.3 [48].

Una vez reemplazado los valores correspondientes en la ecuación (5.26), los costos de los filtros actualizados son US\$ 2458 y 9954, para el filtro 1 y 2, respectivamente.

Además, para ambos filtros es necesario calcular el valor final, es decir, utilizar los métodos de factores y porcentajes.

Método de estimaciones factoriales

En este caso los factores a considerar son distintos para cada filtro, ya que el F-1 tiene prácticamente en su totalidad fluidos y el F-2 sólidos, por lo cual se usarán los factores de la columna Fluidos y Sólidos, respectivamente, de la Tabla XXI. Además, los factores f_i y f_s no serán utilizados, debido a que no son necesarios y en cuanto a f_m se usará el para el acero inoxidable 316.

Reemplazando en la ecuación (5.24), se obtienen los valores finales para el filtro 1 y 2, lo cuales son US\$ 6127 y 19603, respectivamente.

Método de porcentajes

En este caso, por regla de tres simple se tiene que el valor final para el filtro 1 y 2 es de US\$ 6642 y 26905, respectivamente.

5.9.4. Bombas

El costo de la bomba va directamente asociado por su caudal y altura, por lo cual su valor adquisitivo se calculó de forma teórica, donde su caudal y altura son de 215 gal/min y 86.5 pie, respectivamente, con estos valores es posible ingresar a Figura 19.

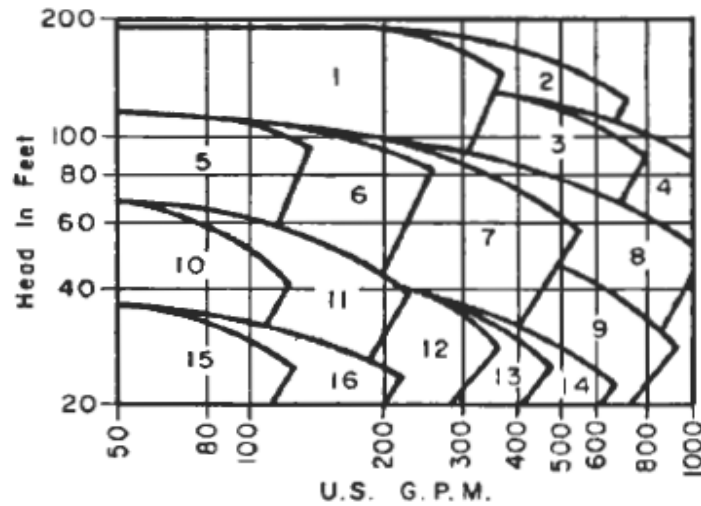


Figura 19 - Bomba estándar de succión simple a 1800 rpm.

Como se observa en la figura la bomba obtenida mediante la intersección de los valores, es la número 6, la cual tiene un valor adquisitivo de US\$ 1050. Sin embargo, este es el valor al año 1978, por cual es necesario corregirlo con la razón de los CEPCI, donde el de 1978 es de 218.8 [48], utilizando la ecuación (5.26), resultando que el valor actualizado es de US\$ 2861.

En este caso el valor final de la bomba igual debe ser obtenido por la utilización de los métodos, aunque no es necesario el método de los porcentajes, ya que su valor está considerado dentro de aquella estimación.

Método de estimaciones factoriales

Los factores por considerar en este caso son f_p , f_{er} y f_{el} de la columna “Fluidos” de la Tabla XXI, y f_m , el cual es el correspondiente al acero inoxidable 316.

Sustituyendo los valores en la ecuación (5.24), se obtiene que el precio final de cada bomba es de US\$ 6250 y considerando que 12, el valor total es de US\$ 75000.

5.9.5. Compresor

Además, para el funcionamiento es necesario añadir un compresor para la adición de oxígeno al sistema. El valor de este fue obtenido mediante cotizaciones, resultando ser de US\$ 150.

Al igual que los equipos anteriores es necesario calcular el valor final, sin embargo, el método de porcentajes al igual que la bomba ya considera los compresores, por lo cual solo se usará el método de factores.

Método de estimaciones factoriales

En este caso no es necesario considerar todos los factores, por lo cuales solo se usan f_p , f_{er} , f_{el} y f_m , donde los tres primeros corresponden a los valores presentados en la columna “Fluidos” de la Tabla XXI, y el f_m es el correspondiente al acero inoxidable 316.

Reemplazado en la ecuación (5.24) se obtiene que el valor final del compresor es de US\$ 327.

En general, considerando todos los equipos los valores resultantes se muestran en la Tabla XXIV, además, se presenta el costo de inversión para el diseño, ecuación (5.27)

$$\text{Costos de inversión para el diseño} = \sum_{i=0}^n C_{cap-i} \quad (5.27)$$

Donde, C_{cap-i} corresponde al costo final de cada equipo necesario, e i toma el valor desde cero hasta n , que es el número de equipos.

Tabla XXIV - Costo de los equipos y componentes.

Equipo	Método de factores US\$	Método de porcentajes US\$
Reactores	557333	564864
Tanque T-1	13000	12416
Tanque T-2	13217	12416
Filtro 1	6127	6645
Filtro 2	19603	26905
Compresor	327	---
Bombas	75000	---
Total	699713	639616

Se observa que existe una variación de los costos según el método utilizado, donde el método de porcentajes es menor en US\$ 60096 al del método de estimaciones factoriales. También cabe señalar que considerar un sistema simple de un solo reactor con un tiempo de residencia de 54 h el costo es US\$ 113687, valor obtenido con el método de porcentajes, lo que equivale a un 16% del costo del sistema general planteado.

5.10. Costos de producción del diseño

5.10.1. Costos de materias primas

Principalmente en este subcapítulo se generó un estudio de mercado sobre el valor adquisitivo de las materias primas necesarias, para el funcionamiento del sistema.

5.10.1.1. Ácido sulfúrico

El mercado del ácido sulfúrico en Chile ha sido estudiado a corto, medio y largo plazo, con todo un horizonte hacia el año 2028, donde a corto plazo se puede apreciar un crecimiento en la demanda de 2.8%, mientras se observa un consumo máximo de 8.84 millones de toneladas en el año 2022. En el año 2023 se observa una reducción en la demanda debido al cierre de Cerro Colorado, Mantos Blancos, Franke y Mantoverde. A largo plazo la demanda sufrirá una fuerte caída de 36.4%, ver Figura 20 [49].

En cuanto a la oferta, Figura 20, debido a las optimizaciones de las fundiciones por el cumplimiento del D.S. N°28 la producción de ácido sulfúrico había disminuido en los años 2018 y 2019. A mediano plazo la producción es estable hasta el año 2021, luego cae en un 10% debido al cierre de la planta NORACID (~650 mil toneladas). Durante el periodo de largo plazo, se observa una producción estable en torno a las 5.5 Mt a 6 Mt. [50]

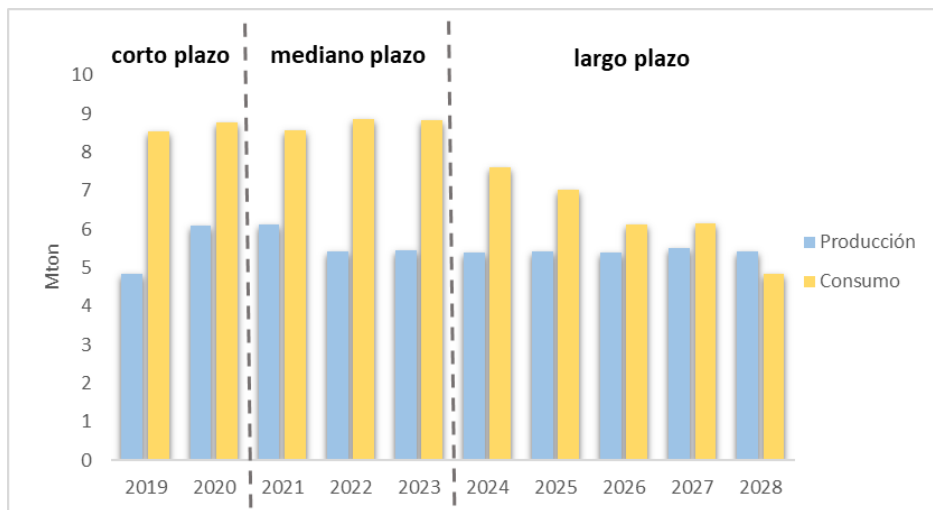


Figura 20 - Mercado del ácido sulfúrico.

El precio del ácido sulfúrico, según estimaciones realizadas por Cochilco, se espera que el precio promedio cierre 2021 con valores cercanos a los 80 – 85 US\$/t [50].

El mercado del ácido sulfúrico en Chile no es muy prometedor, debido a que como se puede ver en la Figura 20 la producción de este está muy por debajo de la demanda. Lo cual podría ser una problemática para el procedimiento propuesto, ya que es necesaria su obtención para la generación del medio ácido para la lixiviación de metal blanco mediante influencia galvánica.

5.10.1.2. Cloruro de sodio

El mercado industrial del cloruro de sodio corresponde a un 60% del mercado total, utilizado en la industria química, textil, celulosa, metalúrgica, tratamiento de agua y en la exportación de petróleo y gas.

El cloruro de sodio o sal común como es denominado habitualmente es considerado un recurso “ilimitado”, proveniente de los depósitos salinos continentales y de los océanos. Es por esto que su producción se realiza prácticamente en todos los países, alcanzando un nivel mundial de 286 millones de toneladas, la Figura 21 muestra la distribución de esta, sin embargo, en solo ocho de ellos se supera una producción de 10 millones de toneladas, incluyendo a Chile que se ubica en el límite inferior [51]. Además, el precio del cloruro de sodio para el año 2017 fue entre 42-50 US\$/t [52].

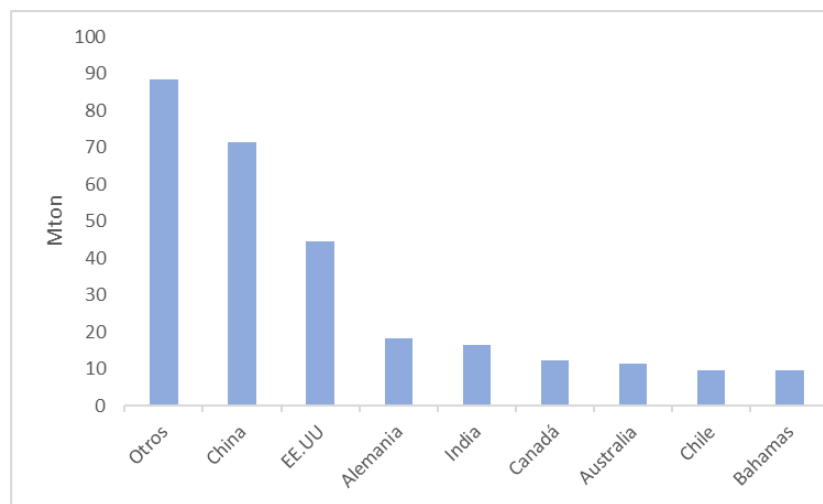


Figura 21 - Producción del cloruro de sodio.

En vista a que el cloruro de sodio es abundante en la naturaleza, la obtención de este para su posterior uso en la lixiviación del metal blanco no será una problemática.

5.10.2. Electricidad y agua

Generalmente, el costo de la electricidad depende del tipo de contrato que tenga el cliente con la generadora, el cual debiese estar muy cercano al precio medio de mercado (PMM). La base de datos del Centro Nacional de Energía (CNE) especifica que el costo de la electricidad para el mes de abril de este año es de 69.68 \$/kWh [53].

En cuanto al costo del agua se utilizó como referencia el valor facturado por la empresa ESVAL, región de Valparaíso. Esto se realizó principalmente, a lo reservada que es esta industria, por lo cual se consideró que su valor se distribuye de forma homogénea en el país, siendo de 826 \$/m³.

5.10.3. Mano de obra

La mano de obra equivale generalmente equivale a un 15% de los costos operacionales, en este caso equivale a US\$ 6370.

Una vez obtenidos todos los valores de las materias primas necesarias, más los costos de operación como HH y electricidad se calculan los costos de producción para el diseño según la ecuación (5.28).

$$\text{Costos de producción del diseño} = \sum_{i=0}^n C_{op-i} \quad (5.28)$$

Donde, C_{op-i} , es el costo de adquisición/operación de las materias primas, el cual vive desde i igual a cero hasta n.

En la Tabla XXV, se presenta el costo de producción por materia prima y el total, para el diseño simple (un solo reactor).

Tabla XXV - Costos de operación.

Materia prima	Cantidad requerida al año	Costo final US\$
H_2SO_4	21.65 t	1785.7
$NaCl$	43.27 t	1990.4
Agua	1201.37 t	1374.5
Electricidad	55.65 kWh	5371.1
Mano de obra	---	1912.3
Total		12100 US\$/año

Se observa que el costo de producción es de 12100 US\$/año lo que es equivalente a US\$ 5632 por tonelada de cobre procesada, cabe destacar que este es el valor obtenido para el caso de IG.

En cuanto al sistema general se obtiene un costo de producción de 67256 US\$/año, lo que es equivalente a 29800 US\$/tonelada de cobre procesada.

CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN AMBIENTAL

Para cualquier proceso con impacto ambiental, se debe considerar la Ley N°19.300, “sobre Bases Generales del Medio Ambiente que contempla el derecho a vivir en un ambiente libre de contaminación, la protección del medio ambiente, preservación de la naturaleza y la conservación del patrimonio ambiental...” [54]. Esta Ley hace que todos los residuos generados, ya sean sólidos, líquidos y/o gases, en el proceso de lixiviación del metal blanco mediante influencia galvánica, sean controlados, estabilizados y/o analizados, según corresponda, previo a desecharlos. Teniendo una atención especial por el uso de ácido debido a que se encuentra en el rango de tóxico y corrosivo.

6.1. Metal blanco

El proceso de obtención del metal blanco está bajo el Decreto Supremo 28 (D.S N°28/2013) del Ministerio de Secretaria General de la Presidencia de la República, Titulado como “Establece norma de emisión para fundiciones de cobre y emisoras de arsénico” que tiene por objetivo proteger la salud de las personas y el medio ambiente en todo el territorio nacional [55].

También las fundiciones están bajo el D.S. N°104 – Establece norma primaria de calidad de aire para dióxido de azufre, la cual tiene como objetivo proteger la salud de las personas de los efectos agudos y crónicos generados por la exposición a dióxido de azufre en el aire. [56]

Ambos decretos señalados impactan directamente a las fundiciones, lo que motiva a buscar vías alternativas de tratamiento del metal blanco, una de estas posibles vías es la planteada, que es tratarlo mediante lixiviación con influencia galvánica, la cual al trabajar a condiciones ambientales no sería necesaria la mitigación gases, ya que no se generarían.

6.2. Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro en cuanto a la reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente, no está incluido en muchas listas ya que según Norma Chilena Oficial 2245 (NCh2245), que corresponde a la Hoja de datos de seguridad para productos químicos, no se clasifican como peligrosos para el medio ambiente. Sin embargo, cuando se encuentran con un tamaño de partícula inferior a 30 μm , se debe procurar tener mayor precaución, debido a la polución.

Lo anterior es favorable, ya que no se necesitará tener grandes consideraciones en su traslado, almacenamiento, manipulación y disposición final, solamente se debe conservar con la rotulación requerida.

6.3. Ácido sulfúrico

Ácido sulfúrico al ser una sustancia química se encuentra bajo la NCh2245. Esta norma establece las disposiciones necesarias para informar sobre las características esenciales, grado de riesgo que presentan los productos químicos para las personas, instalaciones o materiales, transporte y medioambiente [57]. Por lo cual, la adquisición de esta sustancia debe ser en conjunto con su hoja de seguridad, para tener en cuenta sus características y su forma de tratarla.

Su traslado se encuentra normado bajo la NCh382 “Transporte terrestre de sustancias peligrosas - Clasificación general”, donde no es considerado un producto peligroso [58]. También por la NCh2190 “Transporte de sustancias peligrosas – Distintivos para la identificación de riesgos”, se aplica en el transporte de las sustancias peligrosas definidas en NCh382, por vía terrestre, dentro del país y para el comercio de importación/exportación, así como en la manipulación y almacenamiento en tránsito de estas sustancias [59]. La Clasificación dada para el ácido sulfúrico según NCh382/NCh2190 es “corrosivo”. Además, existe el D.S. N°298 - Ministerio de Transporte y Telecomunicaciones. El cual establece las condiciones, normas y procedimientos aplicables al transporte de carga, por calles

y caminos, de sustancias o productos que, por sus características, sean peligrosas o representen riesgos para la salud de las personas, para la seguridad pública o el medio ambiente [60]. En general los reactivos a utilizar no son de carácter peligroso, sin embargo, hay que cumplir con las normas y decreto de traslado, para evitar cualquier problemática, específicamente con el ácido sulfúrico que es de carácter corrosivo y tóxico.

Tanto el traslado como el almacenamiento se debe considerar la rotulación de las sustancias que está bajo la NCh1411/4 “Señales de seguridad para la identificación de riesgos”. Donde este se clasifica como 3-0-2, desde la izquierda se indica, evitar contacto con agua y riesgo para la salud, nivel de combustión y reactividad (0=No especial, 1= Ligero, 2=Moderado y 3= Severo) [61].

El almacenamiento de los reactivos está bajo el D.S. N°594 - Reglamento sobre Condiciones Sanitarias y Ambientales básicas en los lugares de trabajo. Este contiene importantes materias destinadas a velar porque en los lugares de trabajo existan condiciones de seguridad, sanitarias y ambientales que resguarden la salud y bienestar de las personas que allí se desempeñan [62]. También se debe considerar D.S. N°43 - Almacenamiento de sustancias peligrosas [63]. Por lo cual, el almacenamiento de estos reactivos debe ser bajo las medidas de seguridad necesarias, mostradas en la Tabla XXVI.

Tabla XXVI - Almacenamiento de ácido sulfúrico.

	Ácido sulfúrico
Condiciones para el almacenamiento seguro	- Zona de almacenaje de reactivos y soluciones químicas con riesgo por contacto. - Sustancias químicas que pueden ocasionar quemaduras en la piel, ojos y membranas mucosas. - Almacenamiento en bodegas, cabinas o estanques, diseñados con resistencia para contener sustancias corrosivas. Lugar frío, seco y con buena ventilación. Contar con medios de contención de derrames. - Acceso controlado y señalización del riesgo.
Medidas técnicas	- Mantener alejado de condiciones y sustancias incompatibles. - Proteger contra el daño físico. Tener los envases cerrados y debidamente etiquetados.
Sustancias y mezclas incompatibles	- Almacenar alejado de condiciones y productos incompatibles.
Material de envase y/o embalaje	- Se recomienda contener en recipiente de vidrio o plástico apropiado con cierre hermético

En cuanto a la manipulación para ambos reactivos es igual, donde se debe respetar lo presentado en la Tabla XXVII.

Tabla XXVII - Manipulación de reactivos.

	Ácido sulfúrico – Cloruro de sodio
Precauciones para la manipulación segura	Observar las indicaciones de la etiqueta.
Medidas operacionales y técnicas	Proteger contra el daño físico.
Otras precauciones	Sustituir ropa contaminada. Lavar manos al término del trabajo.
Prevención del contacto	Mantener los envases cerrados y debidamente etiquetados.

Además, la disposición final del ácido sulfúrico está bajo el D.S. N°148 - Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos que establece las condiciones sanitarias y de seguridad mínimas a que deberá someterse la generación, tenencia, almacenamiento, transporte, tratamiento, reúso, reciclaje,

disposición final y otras formas de eliminación de los residuos peligrosos [64]. También, bajo el D.S. N°609 – Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado [65]. En este caso es importante la disposición final, ya que no puede ser desechado directamente al desagüe, ni mucho menos directamente a los suelos ni acuíferos. Una vez que se acondicione de tal forma de ser inocuo para el medio ambiente, se puede eliminar a través de las aguas residuales o por el desagüe, para esto se debe considerar la Tabla XXVIII.

Tabla XXVIII - Disposición final del ácido sulfúrico.

	Ácido sulfúrico
Residuos	Para pequeñas cantidades: Diluir con Agua y después neutralizar hasta pH 6-8, adicionando Sodio Hidróxido diluido. La solución salina resultante, se diluye si es necesario con más agua y luego se elimina en las aguas residuales o por el desagüe.
Envase y embalaje contaminados	Maneje los recipientes como el propio producto.
Material contaminado	Maneje el material contaminado como el propio producto.

6.4. Cloruro de Sodio

Al igual que los reactivos anteriores este estaba bajo la NCh2245, además de la NCh1411, donde se clasifica en la Norma NFPA como 1-0-0 [66]. Además, el almacenamiento del cloruro de sodio debe ser bajo ciertas medidas de seguridad básicas como las presentadas en la Tabla XXIX y la manipulación, es similar a la del ácido sulfuro mostrada en la Tabla XXVII.

Tabla XXIX - Almacenamiento del cloruro de sodio.

	Cloruro de Sodio
Condiciones para el almacenamiento seguro	- Zona general de almacenaje de reactivos y soluciones químicas. - Almacenamiento en bodegas, cabinas o estanques, diseñados con resistencia para contener sustancias químicas. - Lugar fresco, seco y con buena ventilación. - Proteger de la luz solar. - Contar con medios de contención de derrames. - Acceso controlado y señalización del riesgo.
Medidas técnicas	- Mantener alejado de condiciones y sustancias incompatibles. - Proteger contra el daño físico. - Tener los envases cerrados y debidamente etiquetados.
Sustancias y mezclas incompatibles	- Almacenar alejado de condiciones y productos incompatibles.
Material de envase y/o embalaje	- Se recomienda contener en recipiente de vidrio o plástico apropiado con cierre hermético.

La disposición final del cloruro de sodio al igual que el ácido sulfúrico está bajo la D.S. N°148 y D.S. N°609, que le impide ser desechado directamente al desagüe. Por esto último se debe considerar la Tabla XXX.

Tabla XXX - Disposición final del cloruro de sodio.

	Cloruro de sodio
Residuos	Alternativa: Diluir con Agua en una proporción mínima de 1:20 u otra relación necesaria y luego eliminar en las aguas residuales o por el desagüe.
Envase y embalaje contaminados	Maneje los recipientes como el propio producto.
Material contaminado	Maneje el material contaminado como el propio producto.

6.5. Sólidos tratados químicamente

La eliminación de los residuos sólidos está bajo el D.S. N°148, en donde se clasifican el Grupo B-1 como “lodos ácidos”. Además, son considerados peligrosos, ya que pertenece a la Lista A, de Residuos metálicos o que contengan metales, específicamente en A1070 “residuos de lixiviación del procesamiento de zinc, polvos y lodos de jarositas, hematites, etc.” No obstante, el generador podrá demostrar ante la Autoridad Sanitaria, conforme a lo establecido en los artículos 12 al 17 del presente reglamento, que tales residuos no son peligrosos. También, es necesaria la caracterización de la toxicidad extrínseca de los residuos será por medio “Test de Toxicidad por Lixiviación” a que se refiere el artículo 14, esta prueba se realiza cuando la eliminación se hace a través de su disposición final directamente en el suelo.

En general, según el artículo 4, los residuos peligrosos deberán identificarse y etiquetarse de acuerdo con la clasificación y tipo de riesgo que establece la NCh190of.93, eliminándose según el artículo 86 [64].

Por lo tanto, es de vital importancia la disposición final de los residuos a generar, lo que implica su eliminación en un contenedor que resista las características de este, y, además, debe tener su respectiva tapa para sellarlo.

6.6. Sulfato de sodio

Tal como se mencionó en capítulos anteriores debido a las ecuaciones (4.7) a (4.17) se generará sulfato de sodio, el cual es necesario analizar debido a que se considera un subproducto del proceso.

Este es producto químico por lo cual se encuentra bajo la NCh2245, tal como las otras sustancias. Este no es considerado una sustancia o mezcla peligrosa, por lo cual no tiene especificaciones de las normas NCh382 y NCh2190. De todas formas, su clasificación de riesgos, este es 1-0-1, según la NCh1411. En general, este reactivo no tiene mayores precauciones, aunque, es importante cumplir con las normas y reglas básicas.

El almacenamiento en este caso está bajo el D.S. N°594, y las medidas de seguridad necesarias son las presentadas en la Tabla XXXI.

Tabla XXXI - Almacenamiento de sulfato de sodio.

	Sulfato de sodio
Condiciones para el almacenamiento seguro	- Zona de almacenaje de reactivos y soluciones químicas con riesgo por contacto. - Sustancias químicas que pueden ocasionar quemaduras en la piel, ojos y membranas mucosas. - Almacenamiento en bodegas, cabinas o estanques, diseñados con resistencia para contener sustancias corrosivas. - Lugar seco y sin humedad. Contar con medios de contención de derrames. - Acceso controlado y señalización del riesgo.
Medidas técnicas	- Mantener alejado de condiciones y sustancias incompatibles. - Proteger contra el daño físico. - Tener los envases cerrados y debidamente etiquetados.
Sustancias y mezclas incompatibles	- Almacenar alejado de condiciones y productos incompatibles, como ácidos y oxidantes.
Material de envase y/o embalaje	- Se recomienda contener en recipiente o bolsas plásticas de polietileno.

La manipulación del sulfato de sodio es muy similar a las anteriores, y se presenta en la Tabla XXXII.

Tabla XXXII - Manipulación sulfato de sodio.

	Sulfato de sodio
Precauciones para la manipulación segura	Observar las indicaciones de la etiqueta.
Medidas operacionales y técnicas	Proteger contra el daño físico con equipo de goma, neopreno o PVC. Ventilación natura.
Otras precauciones	Sustituir ropa contaminada. Lavar manos al término del trabajo.
Prevención del contacto	Mantener los envases cerrados y debidamente etiquetados.

Finalmente, a pesar de considerar el sulfato de sodio como subproducto, es importante ver su disposición final en caso de que sea necesario, la cual está bajo D.S. N°148. Debido a su toxicidad, es importante generar una disposición final adecuada, ya que no es degradable y es dañino en bajas concentraciones, en la Tabla XXXIII se presentan factores a considerar.

Tabla XXXIII - Disposición final del sulfato de sodio.

	Sulfato de sodio
Residuos	Idealmente debe ser en una instalación especialmente diseñada para ello
Envase y embalaje contaminados	Maneje los recipientes como el propio producto. Se recomienda lavar con abundante agua y después neutralizar las aguas con una base débil.
Material contaminado	Maneje el material contaminado como el propio producto.

En general, tanto los reactivos a utilizar como los productos generados, deben ser almacenados, manipulados y tratados de la forma correcta con el fin de evitar cualquier daño ambiental y riesgos a la salud de quienes estén en contacto directo e indirecto. Es importante generar esta conciencia ambiental, ya que cabe recordar que, dentro de la solución de esta propuesta, tiene como fin mitigar los impactos ya generados por la vía tradicional del tratamiento del metal blanco.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El trabajo que se llevó a cabo permitió concluir que, para promover la lixiviación del metal blanco, es necesario que esta se realice en un sistema ácido con presencia de ion cloruro y oxígeno gaseoso, por lo cual se utilizó una solución lixivante de ácido sulfúrico más cloruro de sodio oxigenada. Este sistema fue utilizado tanto para el escenario en que ocurra la esperada interacción galvánica y en el caso en que la escoria oxídica encargada de esto, se disuelva liberando el ion férrico el cual actuaría como oxidante, además, del oxígeno gaseoso. Lo anterior, podría ser beneficioso para la lixiviación, sin embargo, es importante evaluar la lixiviación de forma experimental, ya que la posible disolución de la escoria puede aumentar significativamente el consumo de ácido del sistema.

Del análisis teórico de la cinética, se obtuvo que el tiempo de residencia para el metal blanco es de 54 h, no obstante, es un tiempo de residencia mayor a lo deseado, ya que la idea de la presencia de escoria oxídica en el sistema es disminuir los tiempos de lixiviación. Cabe destacar que este valor fue obtenido mediante estudios en condiciones similares, pero sin la presencia de óxidos de hierro, por lo cual se recomienda evaluar este punto de forma experimental, con fin de comprobar esta hipótesis, además, este tiempo es más alto de lo común que se utiliza en la industria, por lo cual sería interesante el estudio variando variables como la temperatura y/o tamaño de partícula. También, desde el estudio cinético que concluyo que es necesario generar una batería de 11 reactores en serie, con tiempos de residencia de 5 h cada uno, que es lo común visto en la industria.

Una vez definido las condiciones de lixiviación, fue interesante generar un análisis para ambos casos, es decir, interacción galvánica (IG) y par de corrosión (PC). Una vez realizado el balance de masa se obtuvo que el cobre contenido en el PLS en forma de cloruro cúprico fue de 204.019 y 1607.077 mol, para IG y PC, respectivamente, la diferencia se debe principalmente a que la escoria oxídica posee compuestos de cobre que podrían disolverse generando una mayor

extracción de cobre para este caso. En cuanto al balance de energía, resultó que ambos casos las reacciones son del tipo exotérmicas, por lo que se obtuvo una generación de energía de 105166 kJ para IG y 540598 kJ en el caso de PC, la cual corresponde a la energía total del sistema.

Desde los balances y la cinética fue posible seleccionar el tipo de reactor a diseñar, el cual fue semicontinuo, esto se debió a las altas extracciones de cobre en el PLS, por lo cual para cumplir con los requerimientos de la industria se decidió generar continuidad en la solución lixivante, mientras que los sólidos se mantuvieran en el reactor el tiempo de residencia previamente definido.

Para el diseño del reactor y sus componentes, se evaluaron ambos escenarios, con la finalidad de que el reactor se pueda ajustar a los requerimientos según sea el caso predominante en la lixiviación del metal blanco. Esto conllevó a diseñar un reactor de acero inoxidable AISI 420 con volumen de 1.11 m³ y 5 mm de espesor, el cual se replicó 11 veces para generar el sistema total. Los componentes consistieron en un sistema de agitación con dos turbinas gemelas de seis palas inclinadas montadas centralmente para cada reactor, además, de filtros, bombas y tanques de acondicionamiento.

Adicionalmente, se calcularon los costos de inversión y producción del diseño planteado, donde se marcó la diferencia entre generar un diseño simple de un solo reactor versus la batería de reactores en serie, obteniendo que el costo de inversión del diseño simple sería de US\$ 113687, lo que equivale al 16% del costo de la batería que es de US\$ 699713, ambos obtenidos por el método de estimaciones factoriales. En cuanto al costo de producción del diseño simple es de 5632 US\$/t de cobre procesada, mientras que el diseño general (batería de reactores) el costo es de 29800 US\$/t de cobre procesada.

La evaluación ambiental generada con respeto a los reactivos y productos señala que el proceso no debería generar un impacto ambiental significativo, esto se debe a que principalmente los residuos generados serán gestionados con el objetivo de ser inócuos para el medioambiente, y, además, el sulfato de sodio

puede ser atractivo como subproducto del proceso, por lo cual es interesante comercializarlo.

En general, lo anterior indica que esta propuesta puede ser una solución a la problemática ambiental del procesamiento tradicional del metal blanco por vía pirometalúrgica, lo cual puede ser atractivo para la industria, más aún, considerando lo importante que es modificar los procesos en beneficio de un desarrollo sostenible.

Por otro lado, cabe destacar que el producto obtenido presenta impurezas como cloruro, lo que hace atractivo analizar una nueva forma de procesar el PLS, ya que el cloruro podría ser una problemática en la etapa de electro obtención. Una posible vía de solución a esto es buscar la generación de cristales de sulfato cúprico, por lo cual se recomienda realizar un estudio con respecto a este proceso.

REFERENCIAS

- [1] Grupo Editorial Editec SPA, «Fundiciones en Chile: Una discusión necesaria,» *Minería Chilena*, 2015.
- [2] Codelco Educa, *Fundición "Recién salido del horno"*, 2019.
- [3] J. Perez Vallejos, «PROBLEMÁTICA DE LAS FUNDICIONES DE COBRE EN CHILE Y LEAN MANAGEMENT COMO METODOLOGÍA DE GESTIÓN,» Santiago, 2017.
- [4] A. Bas, E. Ghali, Y. Choi, «Electrochemical study of gold cyanidation in the presence of roasted gold ore and its associated oxide minerals,» 2016.
- [5] A. Bas, F. Safizadeh, E. Ghale, Y. Choi, «Leaching and Electrochemical Dissolution of Gold in the Presence of Iron Oxide minerals Associated with Roasted Gold Ore,» de *Hydrometallurgy*, 2016.
- [6] D.S. Mancey; D.W. Shoesmith; J. Lipkowski; A.C. McBride; J. Noël, «An Electrochemical Investigation of the Dissolution of Magnetite in Acidic Electrolytes,» *The Electrochemical Society, Inc.*, vol. 140, pp. 637-642, 1993.
- [7] F. J. Santos; L. C. Varanda; L. C. Ferracin; and M. Jafelicci, «Synthesis and Electrochemical Behavior of Single-Crystal Magnetite Nanoparticles,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, nº 14, pp. 5301-5306, 2008.
- [8] A. Rodríguez-López; D. Torres-Torres; J. Mojica-Gomez; C. Estrada-Arteaga; R. Antaño-López, «Characterization by electrochemical impedance spectroscopy of magnetite nanoparticles supported on carbon paste electrode,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, nº 23, pp. 8078-8084, 2011.
- [9] V. Fetisov; A. Ermakov; G. Belysheva; A. Fetisov; V. Kamyshev; K. Brainina, «Electrochemical dissolution of magnetite in acid solutions,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, nº 8, pp. 565-571, 2004.
- [10] A.F. White; M.L. Peterson; and M.F. Hochella, «Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, pp. 1859-1875, 1994.

- [11] A.M. Al-Mayouf, «Dissolution of magnetite coupled galvanically with iron in environmentally friendly chelant solutions,» *Corrosion Science*, vol. 48, nº 4, pp. 898-912, 2006.
- [12] A.V. Kuzin; I.G. Gorichev; V.V. Batrakov; and Y.A. Lainer, «Electrochemical Laws of the Cathodic Reduction of a Magnetite Electrode in Sulfuric and Orthophosphoric Acid Solutions,» *Russian Metallurgy*, vol. 2014, nº 1, pp. 33-38, 2014.
- [13] P. Encinas; L. Lorenzo; M.L. Tascón, M. D. Vázquez; and P. Sánchez-Batanero, «Electrochemical study of iron(II) and iron(III) compound mixtures in the solid state. Application to magnetite characterization,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 371, pp. 161-166, 1994.
- [14] K. Murugappan; D.S. Silvester; D. Chaudhary; and D. Arrigan, «Electrochemical Characterization of an Oleyl-coated Magnetite Nanoparticle-Modified Electrode,» *CHEMELECTROCHEM*, vol. 1, pp. 1211-1218, 2014.
- [15] J. Mamani, «LIXIVIACIÓN FÉRRICA DE LA CALCOPIRITA Y SU DEPENDENCIA CON EL EFECTO GALVÁNICO DE LA PIRITA,» Santiago, 2018.
- [16] T. Chmielewski; and R. Kaleta, «GALVANIC INTERACTIONS OF SULFIDE MINERALS IN LEACHING OF FLOTATION CONCENTRATE FROM LUBIN CONCENTRATOR,» *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, nº 46, pp. 21-34, 2011.
- [17] J. Castillo, R. Sepúlveda, G. Araya, D. Guzmán, N. Toro, K. Pérez, M. Rodríguez, A. Navarra, «Leaching of white metal in NaCl-H₂SO₄ system under environmental conditions,» *Minerals*, 2019.
- [18] F. Bobadilla, «Estudio de lixiviación de metal blanco a presión atmosférica en medio cloruro y sulfúrico,» Tesis de Ingeniería Civil en Metalurgia, Universidad de Concepción, Concepción, 2018.
- [19] F. Lawson, C. Cheng, L. Lee, «Leaching of copper sulphides and copper mattes in oxygenated chloride/sulphate leachants,» *Minerals Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 8, pp. 183-203, 1992.

- [20] O. Herreros, R. Quiroz, J. Viñals, «Dissolution kinetics of copper, white metal and natural chalcocite in Cl_2/Cl^- media,» *Hydrometallurgy*, vol. 51, pp. 345-347, 1999.
- [21] B. Marković, M. Sokić, Z. Kamberović, D. Živković, N. Štrbać, V. Manojlović, «Investigation of copper(I) sulphide leaching in oxidative hydrochloric acid solution,» *Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 21, pp. 253-258, 2015.
- [22] R. Vračar, Ivana Parezanović, K. Cerović, «Leaching of copper(I) sulfide in calcium chloride solution,» *Hydrometallurgy*, vol. 58, pp. 261-267, 2000.
- [23] C. Cheng, F. Lawson, «The kinetics of leaching chalcocite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions,» *Hydrometallurgy*, vol. 27, pp. 249-268, 1991.
- [24] M.C. Ruiz, E. Gallardo, R. Padilla, «Copper extraction from white metal by pressure leaching in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-FeSO}_4\text{-O}_2$,» *Hydrometallurgy*, vol. 100, pp. 50-55, 2009.
- [25] M.C. Ruiz, E. Abarzúa, R. Padilla, «Oxygen pressure leaching of white metal,» *Hydrometallurgy*, vol. 86, pp. 131-139, 2006.
- [26] Z. Valdivia, «Selección de tecnología para la lixiviación de concentrados de cobre en autoclave,» Tacna, 2016.
- [27] F. Fernández, «Estudio de Recuperación de cobre desde Escorias Oxídicas mediante Tratamiento Hidrometalúrgico,» Valparaíso, 2016.
- [28] J. Ibáñez, *Clases Hidrometalurgia*, 2020.
- [29] A. Roine, «HSC Chemistry 6.0,» Outokumpu Research Oy, Pori, Finlandia, 1999.
- [30] H. Miki, M. Nicol, L. Velás, «The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures,» *Hydrometallurgy*, vol. 106, pp. 321-327, 2011.
- [31] B. Pesic and F.A. Olson, «Leaching of Bornite in Acidified Ferric Chloride Solutions,» *Metallurgical Transactions*, vol. 14B, pp. 577-588, 1983.

- [32] E. Domic Mihovilovic, Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones, 2001, p. 181 Cap. 7.
- [33] A. Aracena, «Pirometalurgia,» 2021.
- [34] M.C. Ruiz, K. S. Montes, R. Padilla, «Galvanic Effect of Pyritr on Chalcopyrite Leaching in Sulfate-Chloride Media,» de *Mineral Processing y extractive Metallurgy*, 2015, pp. 65-70.
- [35] A. Aracena, F. Fernández, O. Jerez, A. Jaques, «Converter slag leaching in ammonia medium/column sustem with subsequent crystallisation with NaSH,» *Hydrometallurgy*, nº 188, pp. 31-37, 2019.
- [36] P. Benavides Bravo, «Diseño de un sistema de tanques de mezcla para fluidos de perforación petrolera en base al estudio de arcillas del Pozo SE01,» Quito, 2014.
- [37] F. Martinez, Y. Fuentes, G. Morejón, «Diseño de un reactor de lixiviación de cola con ácido sulfúrico,» La Habana, 2014.
- [38] M. Lozano Perea, «DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO,» Sevilla, 2016.
- [39] Aceros SISA, «Acero SISA 420 ESR».
- [40] D. Osage, J. Sowinski, «ASME Section VII-Division 2 Criteria and Commentary,» 2014.
- [41] B. Pereira; G. Garcia; M. Servera; R. Tkatchenko; R. Gimenez, Manual de Cálculo, 2015.
- [42] AISI 420, «CHILEXPO,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.chilexpo.com/calidad/420-2/>.
- [43] O. Bustamante, REOLOGÍA DE SUSPENSIONES: Viscosidad de suspensiones minerales bajo una aproximación termomecánica, Medellín, 1999.
- [44] I. Olivares, «Estudio de la Fluidocinámica de Relaves de Diferentes Concentraciones en Cajones de Distribución,» Santiago, 2014.
- [45] R. Sinnott; G. Tower, Diseño en Ingeniería Química, REVERTÉ, 2012.

- [46] North American Mixing Forum; E. Paul; V. Atiemo-Obeng; S. Kresta, HANDBOOK OF INDUSTRIAL MIXING, Wiley-Interscience, 2004.
- [47] W. McCabe; J. Smith; P. Harriot, Operaciones unitarias en ingeniería química, McGraw-Hill, 2007.
- [48] W. Vatauvuk, «Updating the CE Plant Costo Index,» 2020.
- [49] C. Cifuentes, V. Garay, «Mercado Chileno del ácido sulfúrico al año 2028,» 2019.
- [50] C. Cifuentes, V. Garay, «Mercado Chileno del ácido sulfúrico al año 2028,» 2019.
- [51] V. Pérez, S. Schwarz, M. Betancour, «Análisis de los recursos salinos,» 2013.
- [52] Comisión chilena del cobre, «Informe trimestral de precios de referencia de sustancias mineras,» 2017.
- [53] «Comisión Nacional de Energía,» [En línea]. Available: <https://www.cne.cl/precio-medio-de-mercado-2/>.
- [54] Ministerio Secretaría General de la Presidencia, «Ley 19.300, Aprueba ley sobre bases generales del medio ambiente,» Santiago, 2020.
- [55] Ministerio del Medio Ambiente, «D.S. N° 28, Establece norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico,» Santiago, 2013.
- [56] Ministerio del Medio Ambiente, «Decreto 104 - Establece norma primaria de calidad de aire para dióxido de azufre,» 2019.
- [57] División de Normas del Instituto Nacional de Normalización, «Norma Chilena Oficial 2245,» 2003.
- [58] División de normas del Instituto Nacional de Normalización, «Norma Chilena Oficial 382,» 1998.
- [59] División de normas del Instituto Nacional de Normalización, «Norma Chilena Oficial 2190,» 2003.

- [60] Ministerio de Transporte y Telecomunicaciones, «Decreto 298 - "Reglamenta transporte de cargas peligrosas por calles y caminos",» 2002.
- [61] WINKLER LTDA., «Hoja de datos de seguridad: Ácido Sulfúrico 0.255N,» 2017.
- [62] Ministerio de Salud, «Decreto 594 - "Aprueba reglamento sobre condiciones sanitarias y ambientales basicas en los lugares de trabajo",» 2000.
- [63] Ministerio de Salud, «Decreto 43 - "Aprueba el reglamento de almacenamiento de sustancias peligrosas",» 2016.
- [64] Ministerio de Salud, «Decreto 148 - "Aprueba reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos",» 2004.
- [65] Ministerio de Obras Públicas, «Decreto 609 - Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales liquidos a sistemas de alacantarillado».
- [66] WINKLER LTDA., «Hoja de datos de seguridad: Sodio Cloruro 0.001N,» 2018.
- [67] Modelo de Filtro Prensa, «ACS Medio Ambiente,» [En línea]. Available: <http://www.acsmedioambiente.com/mfp.html#>.
- [68] J. Ipinza, «El consumo específico de energía,» *Minería Chilena*, 2009.
- [69] Ministeria de Energía, «Ministerio de Energía,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.energia.gob.cl/noticias/nacional/estudio-revela-que-el-73-del-consumo-energetico-de-los-hogares-se-destina-calefaccionclimatizacion-y-agua-caliente>.
- [70] A. Elsherief, «Influence of Galvanic Interactions between Chalcocite and Sphalerite during the Early Stange of Leaching,» *Minerals Engineering*, vol. 7, n° 11, pp. 1387-1399, 1994.
- [71] S.R. Rao; J.A. Finch, «Galvanic Interaction Studies on Sulphide Minerals,» *Canadian Metallurgical Quartely*, vol. 27, pp. 253-259, 1988.

- [72] B. Wu; X.L Yang; L.L. Cai; G.C. Yao; J.K. Wen; D.Z. Wang, «The influence of pyrite on galvanic assisted leaching of chalcocite concentrates,» *Scientific.Net*, vol. 825, pp. 459-463, 2013.
- [73] V. Garay, J. Cantallopts, «Informe mercado de minerales,» 2018.
- [74] M. Peters - K. Rimmerhaus, «Plant Design and Economic for Chemical Engineers,» McGraw-Hill Book , 1991.
- [75] E. Muñoz, *Comunicación personal*, Mayo 2020.

ANEXOS

Anexo 1

Balance de masa

En base a los supuestos mencionados en el 0 en la sección 5.1, se obtuvieron los balances de masa, donde se trabajó con las estequiometrias de la reacción de cada uno, para esto se señala a modo de ejemplo el balance empleado para la ecuación (4.7).

Primeramente, es necesario calcular la masa del compuesto de cobre, en este caso calcosina, lo cual es calculado mediante un estimativo del porcentaje de esta en el metal blanco, resultando ser un 31%. Es por esto que, de los 25 kg de metal blanco, la masa de calcosina fue de 7.7 kg, aproximadamente. Esto permite generar el siguiente balance presentado en la Tabla XXXIV.

Tabla XXXIV - Balance de masa de la calcosina, ejemplo.

	Cu_2S	H_2SO_4	$4NaCl$	$2.5O_2$	=	$2CuCl_2$	$2Na_2SO_4$	H_2O
m_i	7768							
n_i	48.81	54.91	175.71	137.27				
n_{rxn}	43.93	43.93	175.71	109.82				
n_f	4.88	10.98	0	27.45		87.85	87.85	43.93

De este balance los moles del compuesto que reaccionan equivalen al 90%, mientras que los otros compuestos son un 80%, ya que se considera un 20% de exceso, menos el cloruro de sodio, ya que este reacciona en su totalidad, debido a que se disuelve con facilidad. Los balances respecto a las otras ecuaciones se obtuvieron mediante la misma metodología.

Anexo 2

Balance energía

En cuanto a los balances de energía estos fueron calculados mediante la ecuación (5.1) y a modo de ejemplo se muestra el balance para la ecuación (4.7), con sus respectivas entalpías de formación mostradas en la Tabla XXXV.

Tabla XXXV - Entalpías de formación para la reacción de la calcosina

	Cu_2S	H_2SO_4	$4NaCl$	$2.5O_2$	=	$2CuCl_2$	$2Na_2SO_4$	H_2O
ΔH kJ	-79.496	-813.989	-411.120	0		-217.9	-1387.9	-285.830

Reemplazando estos valores en la ecuación mencionada, se obtiene que la ΔH es de -959.47 kJ, sin embargo, este valor solo considera un mol del compuesto principal que es la calcosina, por lo cual considerando los moles que reaccionan según el balance de masa, presentado la energía liberada es de -42146.93 kJ. Los otros balances de energía, se siguió la misma metodología planteada.

Anexo 3

Filtro 1 Filtro 2

Capacidad Nominal ft ³			0.3	0.5	0.6	1	1.5	2	3	4	5	6	8	10	12	15	20	25	30		
AA	27" W	Área ft ³	7	10	14	21	35	42	67	88	Las prensas AA son solamente manuales.										
	18.5"x18.5"	Cámaras	2	3	4	6	9	13	19	25	Peso vacío 720 + 20 # / Cámara										
	470 mm	Longitud	48	50	52	59	68	74	89	104											
A	34"W	Área ft ³					19	32	44	64	89	108	128	178	223	240					
	18.5"x18.5"	Cámaras					3	5	7	10	14	17	21	28	35	40					
	630 mm	Longitud					81	85	90	97	106	113	120	129	155	168					
B	41"W	Área ft ³							40	60	80	100	120	160	200	240	300	400	500		
	18.5" x18.5"	Cámaras							4	6	8	11	13	17	21	26	32	43	54		
	800 mm	Longitud							89	94	99	104	109	119	129	139	154	180	205		
C	52"W x 57H	Área ft ³	Peso Vacío 6500 + 95#/Cámara															300	400	500	600
	18.5"x18.5"	Cámaras																20	27	34	41
	1000 mm	Longitud																136	154	172	187

Figura 22 - Dimensiones filtro prensa [67].

Anexo 4

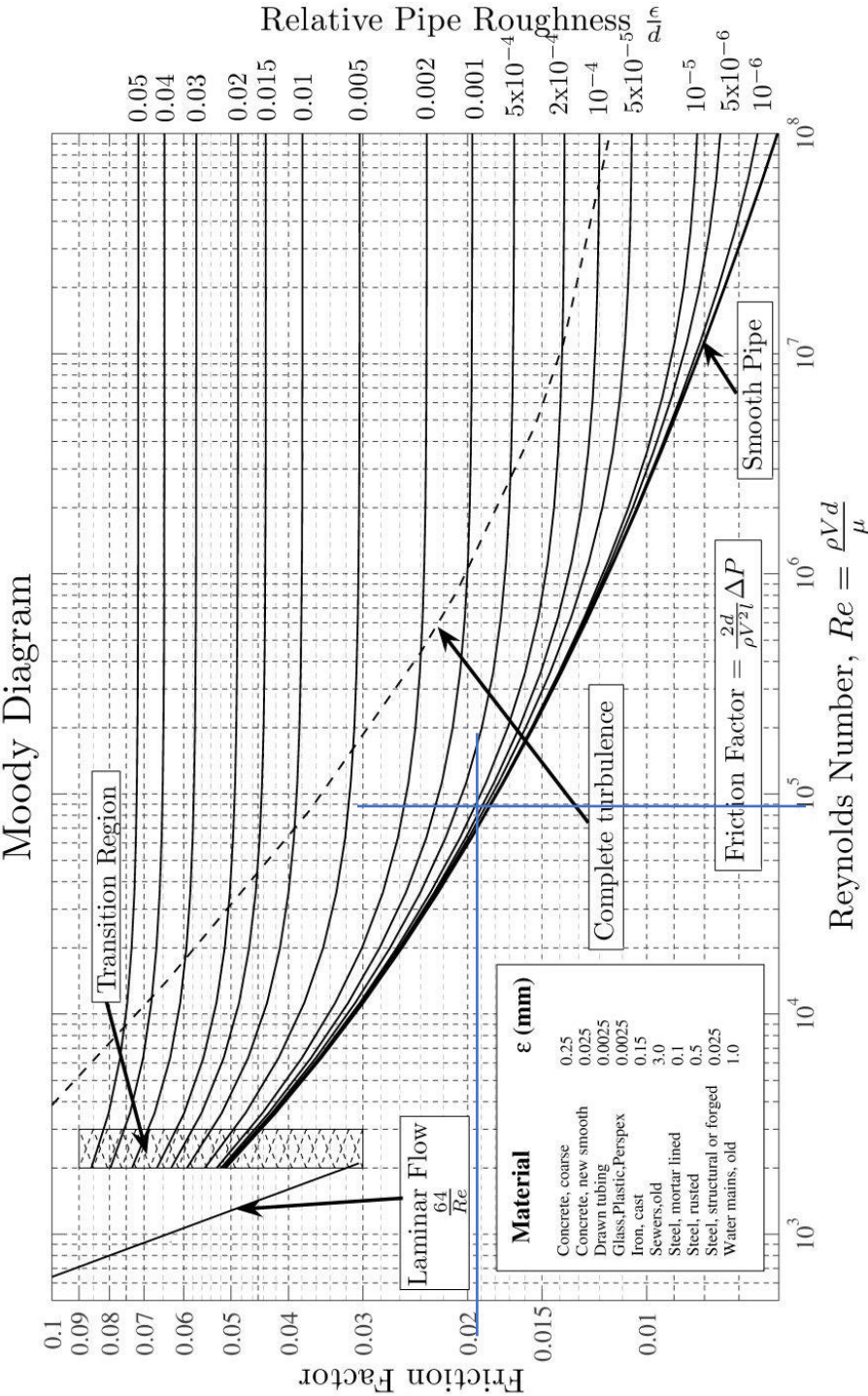


Figura 23 - Diagrama de Moody