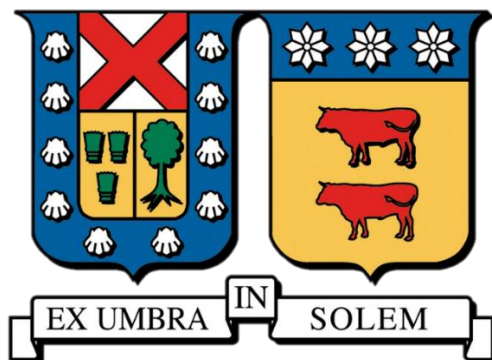


**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE
MATERIALES**



**SIMULACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN PARA AGLOMERADOS
DE COBRE EN MEDIO SULFATO - CLORURO**

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

Profesor Guía: Jesús Casas de Prada

**SERGIO FABIÁN OJEDA AMPUERO
Valparaíso, 2021**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres por apoyarme y motivarme en mi vida universitaria, a pesar de que la portada de este trabajo solo llevará mi nombre, también debería llevar el nombre de mi padre José Ojeda y mi madre Betty Ampuero, gracias a su trabajo y confianza lograron que su hijo menor pudiera concretar el primer título profesional de la familia.

A mis hermanos Andrés y José Luis, quienes no tuvieron las mismas oportunidades y facilidades que se me dio a mí, pero estuvieron presente en cada uno de los momentos puntuales de mi juventud y vida universitaria que requerí ayuda.

A mis amigos de Punta Arenas, con quienes nos fuimos del sur como un grupo de amigos dispuesto a enfrentarse a los desafíos de estudiar en la ciudad porteña, y terminamos siendo hermanos de vida que apañamos en cada momento difícil que nos tocó superar.

Al Dr. Jesús Casas de Prada por ser mi guía en esta última etapa universitaria, alentar ese sentimiento a la investigación y siempre con una motivación a la superación.

Finalmente, agradezco a mi segunda familia en la pensión Koala, que durante 5 años logré conocer a distintas generaciones a las cuales pude apoyar y aprender distintas experiencias de vida. Agradezco a mis compañeras y compañeros del DIMM, que me recibieron en mi segundo año de carrera con una cálida bienvenida, logrando superar los desafíos de nuestra carrera como un equipo de amigos.

RESUMEN

La lixiviación en medio sulfato – cloruro nace como una vía alternativa para poder procesar minerales mixtos con niveles de recuperación elevados y en tiempos relativamente cortos comparados a el método convencional de lixiviación acida. Sin embargo, para su implementación se requiere una serie de pruebas piloto como también experimentos preliminares para comprobar la efectividad y rentabilidad del proceso. Ante esta situación, la simulación computacional viene a ser una herramienta complementaria a la etapa de prueba y proyección de los procesos de lixiviación, que permiten dar un mayor grado de libertad al poder analizar el efecto de múltiples variables del proceso sin requerir grandes inversiones de dinero y tiempo.

El presente trabajo llevó a cabo una simulación del proceso de lixiviación en pilas para medios sulfato - cloruro con el uso de 2 programas computacionales de forma acoplada. Por un lado, se tiene al programa Phreeqc, que permite realizar cálculos hidro-geo-químicos del medio clorurado; y por otro lado, se tiene al programa Hydrus, que permite resolver la ecuación de Richards para modelar el flujo en medios porosos no saturados.

La metodología de simulación se basó en calibrar los modelos Hidro-dinámicos e hidro-geo-químicos que permita replicar las condiciones de lixiviación en medio cloruro para la recuperación de las principales fases solubles, a partir de las pruebas piloto realizadas por la Faena Minera Tres Valles.

Para los resultados se logró obtener un correcto ajuste del modelo hidráulico para la infiltración de la solución lixivante, determinando los parámetros óptimos de operación con una porosidad del 39% y un grado de saturación del 59%. También se estimó una composición química del aglomerado, logrando aumentar el contenido de cobre soluble en acido en un 76%, compuesto por atacamita, chalcantita y erioalcita. Finalmente se obtuvieron curvas de concentración del PLS similares a los medidos en Tres Valles.

Se validó la eficacia de utilizar el modelo fenomenológico en base al acople de Hydrus – Phreeqc para la simulación del proceso de lixiviación en pilas, logrando modelar la recuperación de las principales especies solubles formados en el proceso de aglomeración y curado en medio sulfato – cloruro.

ABSTRACT

Sulfate-chloride leaching was born as an alternative way to process mixed minerals with high recovery levels and in relatively short times compared to the conventional acid leaching method. However, its implementation requires a series of pilot tests as well as preliminary experiments to verify the effectiveness and profitability of the process. Faced with this situation, computational simulation becomes a complementary tool to the testing and projection stage of the leaching processes, which allows giving a greater degree of freedom by being able to analyze the effect of multiple process variables without requiring large investments of money and time.

The present work carried out a simulation of the heap leaching process in sulfate-chloride media with the use of 2 coupled software. On the one hand, there is the Phreeqc program, which allows hydro-geo-chemical calculations of the chloride medium; and on the other hand, there is the Hydrus program, which allows solving the Richards equation to model the flow through unsaturated porous media.

The simulation methodology was based on calibrating the Hydro-dynamic and hydro-geo-chemical models that allow replicating the leaching conditions in a chloride medium for the recovery of the main soluble phases, from the pilot tests carried out by Tres Valles Mining Company.

For the results, it was possible to obtain a correct adjustment of the hydraulic model for the infiltration of the leach solution, determining the optimal operating parameters with a porosity of 39% and a saturation level of 59%. A chemical composition of the agglomerate was also estimated, managing to increase the acid soluble copper content by 76%, composed of atacamite, chalcantite and eriochalcite. Finally, PLS concentration curves similar to those measured by Tres Valles were obtained.

The effectiveness of using the phenomenological model based on the Hydrus-Phreeqc coupling for the simulation of the heap leaching process was validated, being able to model the recovery of the main soluble mineral species formed in the agglomeration and curing process in a sulfate-chloride medium.

NOMENCLATURA

Símbolos	Unidades	Definición
q	m/día	Flujo de agua o solución
H	m	Potencial hidráulico
h	m	Potencial matricial (presión capilar o presión hidrostáticos)
z	m	Potencial gravitacional (altura geográfica)
θ	m^3/m^3	Humedad del medio poroso
θ_s	m^3/m^3	Humedad de saturación del medio poroso
θ_r	m^3/m^3	Humedad residual del medio poroso
K(θ)	m/día	Conductividad hidráulica con saturación variable
K_s	m/día	Conductividad hidráulica en condiciones saturadas
n	(-)	Parámetro de Van Genuchten
m	(-)	Parámetro de Van Genuchten
α	1/m	Parámetro de Van Genuchten
k	m^2	Permeabilidad del lecho poroso
S_e	(-)	Grado de saturación efectivo del lecho poroso
D_L	$m^2/día$	Difusividad Líquida
ρ	kg/m^3	Densidad del líquido
g	m/s^2	Aceleración de gravedad
μ	$kg/(m\ s)$	Viscosidad dinámica
C_i	mol/L	Concentración de la especie i en la solución
R_i	mol/(L s)	Tasa de consumo o generación de la especie acuosa i
D_H	$m^2/día$	Dispersión hidrodinámica
α_L	m	Dispersividad longitudinal
V_L	m/día	Velocidad media de poro
D^*	$m^2/día$	Difusividad efectiva del soluto i en el medio poroso
D_i	$m^2/día$	Difusividad del soluto i en la solución
τ_w	(-)	Factor de tortuosidad en la fase líquida
$\delta_{i,m}$	(-)	Coefficiente estequiométrico de la especie acuosa i en el mineral m
r_m	mol/s	Velocidad de reacción de la especie mineralógica m
X_m	(-)	Conversión de la especie mineralógica

$k_m(T)$	mol/s	Contante cinética del mineral m en función de la temperatura
k_0	mol/s	Constante cinética del mineral m
E_a	J/mol	Energía de activación
R	J/(mol K)	Constante de los gases ideales
T	K	Temperatura del sistema
φ	(-)	Término topológico
SR	(-)	Razón de saturación
IAP	(-)	Producto de la actividad iónica
K_{eq}	(-)	Contante de equilibrio de las reacciones químicas
SI	(-)	Índice de saturación de las fases
γ_i	(-)	Coeficiente de la actividad iónica de la especie i
I	mol/kg	Fuerza iónica de la solución
m_i	mol/kg	Molalidad de la especie i
Z_i	(-)	Carga iónica de la especie i
A	(-)	Contantes del modelo de Debye-Hückel
B	(-)	Contantes del modelo de Debye-Hückel
$\varepsilon_{i,j}$	(-)	Coeficiente de interacción iónica entre las especies i y j del modelo SIT
D_g	m ² /dia	Difusividad del gas en el aire.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	4
NOMENCLATURA	5
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE TABLAS.....	13
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. Introducción general.....	14
1.2. Definición del problema.....	16
1.3. Hipótesis	16
1.4. Objetivos	17
1.4.1. Objetivo general.....	17
1.4.2. Objetivos específicos	17
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	18
2.1. Hidrometalurgia del cobre	18
2.1.1. Línea de proceso hidrometalúrgico.....	18
2.1.2. Lixiviación en pilas	19
2.1.3. Proceso de aglomeración	20
2.2. Fenomenología y modelos en las pilas de lixiviación	22
2.2.1. Fenómenos de transporte para el movimiento de fluidos.....	22
2.2.2. Fenómenos de transporte de masa	23
2.2.3. Modelos cinéticos de lixiviación	25

2.2.4. Modelos de especiación química	29
2.3. Lixiviación en medio sulfato - cloruro	30
2.3.1. Uso de lixiviación clorurada en la industria	30
2.3.2. Termodinámica del proceso	31
2.3.3. Especies formadas en el pretratamiento químico	33
2.4. Programas de simulación	34
2.4.1. Simulaciones de pilas de lixiviación	34
2.4.2. Programa PHREEQC.....	36
2.4.3. Programa HYDRUS-1D	38
2.5. Caso de estudio Minera Tres Valles.....	40
2.5.1. Antecedentes de la empresa	40
2.5.2. Pruebas de lixiviación en medio cloruro.....	41
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE TRABAJO	42
3.1. Desarrollo del modelo de lixiviación	42
3.1.1. Simplificaciones generales de la simulación	42
3.1.2. Definición de modelos y condiciones de equilibrio	42
3.1.3. Definición de las condiciones de borde	43
3.2. Metodología de simulación.....	44
3.3. Secuencia de actividades.....	45
3.3.1. Ampliación y validación de base de datos	46
3.3.2. Ajuste de parámetros en modelos de transportes.....	47
3.3.3. Definición de especies y soluciones en el caso de estudio	48
3.3.4. Simulación del caso estudio mediante acople Hydrus – Phreeqc.....	50
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
4.1. Calibración de base de datos SIT	54
4.1.1. Calibración de especies complejas en medio cloruro	54

4.1.2. Calibración de solubilidades de las especies en el aglomerado	57
4.2. Determinación de los parámetros del modelo hidráulico	61
4.3. Acondicionamiento del caso de estudio	63
4.3.1. Estimación de la composición mineralógica de Don Gabriel.....	63
4.3.2. Estimación de la composición mineralógica y solución de empape en los aglomerados	64
4.4. Simulaciones del caso de estudio propuesto	66
4.4.1. Definición de parámetros y calibración de constante cinéticas	66
4.4.2. Curvas de concentración y recuperación de cobre	67
4.4.3. Curvas de concentración de hierro	70
4.4.4. Curvas de concentración de cloruro.....	71
4.4.5. Curvas de pH en la infiltración de PLS.....	72
4.4.6. Pruebas computacionales de sensibilidad ante variables	73
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	75
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.....	77
CAPÍTULO 7. ANEXOS	83
Anexo 1. Definición de especies mineralógicas.....	83
Anexo 2. Interfaz gráfica de los programas computacionales	86
Anexo 3. Definición de parámetros de difusión.....	87
Anexo 4. Simulaciones de solubilidad complementarias.	88
Anexo 5. Cálculo de las propiedades hidráulicas según modelo calibrado. .	90
Anexo 6. Hoja de cálculo del balance de especies.....	90
Anexo 7. Archivos inputs Phreeqc de las simulaciones realizadas HP1.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama general del proceso hidrometalúrgico de la recuperación del cobre.	18
Figura 2.2: Esquema del proceso de lixiviación de minerales aglomerados en pila [10].	19
Figura 2.3: Esquema de los estados de tensión superficial en el aglomerado [9].	20
Figura 2.4: Esquema del tambor aglomerador para el pretratamiento químico del mineral [9].	21
Figura 2.5: a) Modelo cinético de núcleo sin reaccionar (NSR) para partícula con tamaño constante, b) Modelo cinético para partícula con tamaño decreciente (PTD) [15].....	25
Figura 2.6: Lixiviación clorurada del proceso Chapilix comparado al proceso de biolixiviación [26].	30
Figura 2.7: Pruebas de lixiviación mediante tecnología CuproChlor® en minera Michilla [3].	31
Figura 2.8: Diagrama de potencial – $\text{Log}(a_{\text{Cl}})$ del sistema Cu-Cl-H ₂ O a 25°C [2].	32
Figura 2.9: Resultados de pruebas de lixiviación en pilas piloto comparando la aglomeración con y sin NaCl realizadas por la Minera Tres Valles [26]. a) Curvas de extracción, b) Consumo de ácido sulfúrico.	41
Figura 3.1: Modelo icónico del sistema de simulación unidimensional de una pila de lixiviación.	43
Figura 3.2: Esquema de la metodología de simulación para una pila lixiviación mediante el acople de Phreeqc – Hydrus para un caso de estudio propuesto.....	44
Figura 3.3: Cuadro de ajuste de parámetros en el módulo de modelación inversa en Hydrus.	47
Figura 3.4: Caracterización mineralógica del yacimiento Don Gabriel. a) Ley de cobre mediante prueba de lixiviación secuencial reportado en el informe NI 43-101 [42], b) Distribución de sulfuros de cobre, Hasan 2019 [26].	48

Figura 3.5: Esquema de construcción de las principales configuraciones iniciales del programa Hydrus en la ventana de pre-procesamiento..... 50

Figura 3.6: Esquema de construcción de las principales configuraciones del módulo de fluidodinámica del programa Hydrus en la ventana de pre-procesamiento. 51

Figura 3.7: Esquema de construcción de las principales configuraciones iniciales del módulo de transporte de soluto del programa Hydrus en la ventana de pre-procesamiento, considerando la incorporación HP1 versión 2020. 52

Figura 3.8: Esquema de construcción de las principales configuraciones del perfil del suelo en el programa Hydrus en la ventana de pre-procesamiento. 53

Figura 4.1: Simulación de la distribución de especies Cu^+ - Cl utilizando el modelo SIT ajustado considerando 0,018 mol/kg H_2O de Cu^+ inicial. Data experimental obtenido de L. Velásquez (2009) [47]..... 54

Figura 4.2: Simulación de la distribución de especies Cu^{2+} - Cl utilizando el modelo SIT ajustado considerando 0,2 mol/kg H_2O de Cu^{2+} inicial. Data experimental obtenido de Hsin-Hsiung (1989) [48]..... 55

Figura 4.3: Simulación de la distribución de especies Fe^{3+} - Cl utilizando el modelo SIT ajustado considerando 0,001 mol/kg H_2O de Fe^{3+} inicial. Data experimental obtenido de P. Hernández (2013) [30]. 56

Figura 4.4: Simulación de la solubilidad de la nantokita en función de la concentración de NaCl utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de J. Fritz (1982) y Berger (1984) [49]. 57

Figura 4.5: Simulación de la solubilidad de la eriocalcita en función de la concentración de NaCl utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de J. Berger (1984) [49]. 58

Figura 4.6: Simulación de la solubilidad de la chalcantita en función de la concentración de ácido sulfúrico utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de F. Justel (2015) [31]..... 59

Figura 4.7: Calibración del modelo hidráulico a partir de los datos de flujo del PLS en las pilas pilotos de Tres Valles.	61
Figura 4.8: Comparación de los resultados de estimación en la composición mineralógica con los datos publicados. a) Leyes de la prueba de cobre secuencial, b) Fracción de sulfuros de cobre que lo compone.....	63
Figura 4.9: Resultados de la estimación en la composición mineralógica del yacimiento Don Gabriel. a) composición de las especies de cobre, b) Composición total del yacimiento.	64
Figura 4.10: Resultados de la estimación en la composición mineralógica del aglomerado post curado. a) composición de las especies de cobre, b) Composición total del aglomerado.....	65
Figura 4.11: Concentración de cobre en el PLS del caso de estudio.	68
Figura 4.12: Extracción de cobre en la columna de lixiviación del caso de estudio.....	69
Figura 4.13: Conversión de las especies de cobre en la simulación de la columna de lixiviación.	69
Figura 4.14: Concentración de hierro en el PLS del caso de estudio.	70
Figura 4.15: Concentración de cloruro en el PLS del caso de estudio.	71
Figura 4.16: pH de la solución PLS infiltrada en la columna de lixiviación.	72
Figura 4.17: Curvas de sensibilidad para la extracción de cobre. a) Altura de columna variable, b) Dispersividad variable del lecho poroso, c) Tasa de riego variable.	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Modelos empíricos para la estimación de la dispersividad [14].	24
Tabla 2.2: Resumen de modelos cinéticos tanto para NSR y partícula de tamaño decreciente, considerando las expresiones del tipo integral y diferencial. [16].....	26
Tabla 2.3: Recopilación de algunos modelos cinéticos para cada especie mineralógica	28
Tabla 2.4: Complejos cloruros de cobre para diferente estados de valencia [28].....	33
Tabla 2.5: Resumen de la clasificación de los modelos de lixiviación en pilas según sus atributos [33].....	35
Tabla 3.1: Ejemplo de modelo cinéticos de disolución y precipitación escrito en lenguaje Phreeqc para HP1.....	47
Tabla 3.2: Reactividad de disolución en medio sulfato – cloruro estimado.	49
Tabla 3.3: Reactividad de formación en medio sulfato – cloruro estimado.....	49
Tabla 3.4: Agregado en el aglomerador para el pretratamiento químico [42].....	49
Tabla 4.1: Resultados del ajuste de parámetros épsilon para el modelo SIT en sistemas acuosos con especies complejas Cu – Fe – Cl.	56
Tabla 4.2: Resultados del ajuste de parámetros épsilon para el modelo SIT para la solubilidad de especies.	59
Tabla 4.3: Resultados obtenidos de la regresión de los parámetros hidráulicos.	62
Tabla 4.4: Resultados obtenidos para las propiedades hidráulicas de la pila.	62
Tabla 4.5: Composición de la solución refino y de empape a utilizar en el caso de estudio de Tres Valles.....	66
Tabla 4.6: Definición de los parámetros de simulación del caso de estudio.....	67
Tabla 4.7: Constantes cinéticas de primer orden para las especies de cobre del caso de estudio.....	67

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción general

La vía hidrometalúrgica para la extracción de cobre ha sido uno de los métodos más importantes para el procesamiento de minerales oxidados y sulfuros secundarios, normalmente encontrados en la zona más superficial de los yacimientos, sin embargo, esta tecnología de procesamiento se ve dificultada ante la baja eficiencia en la disolución de sulfuros primarios de cobre como la calcopirita, el mineral cuprífero de mayor importancia en la industria minera, ya que el 70% del cobre total en el mundo se encuentra conformado por esta especie, la cual se comporta de forma refractaria ante la lixiviación en medio sulfato. Debido a esta condición es que se procede a tratar los minerales sulfurados mediante la vía flotación y pirometalurgia, dejando toda una línea de plantas hidrometalúrgicas (LX - SX - EW) en desuso [1].

Ante la necesidad de buscar nuevas ideas que permitan lixiviar minerales sulfurados, se propone una serie de metodologías que logren lixiviar estos minerales bajo condiciones atmosféricas y buenas cinéticas de extracción, experimentando con diferentes medios de lixiviación que consigan beneficiar la fenomenología de disolución de los minerales al interior de las pilas.

La lixiviación en medios clorurados es una tecnología conocida desde hace más de un siglo para la extracción de cobre mediante el uso de agua de mar o salmueras [2], aunque por mucho tiempo la lixiviación clorurada no fue foco de implementación y pilotaje en la gran minería del cobre a lo largo de Chile por la carencia de materiales resistentes a la corrosión en medio cloruro. En la última década y producto de la gran disponibilidad de nuevos materiales plásticos, ha sido de gran interés estudiar y experimentar con este medio, permitiendo lixiviar sulfuros primarios a temperatura ambiente con niveles de extracción de cobre entre 70% a 80% en un periodo de 120 a 160 días de lixiviación [3], relativamente menor a los métodos convencionales.

Los proyectos metalúrgicos requieren una larga etapa de pruebas metalúrgicas y construcción de pilas pilotos para analizar la prefactibilidad de lixiviar o no en medios clorurados, por lo cual sería de gran utilidad poder modelar el comportamiento de

diferentes variables operativas ante una lixiviación clorurada, logrando detectar factores claves en el proceso de pretratamiento y condiciones de riego que facilitaría enfocar el estudio experimental de la lixiviación.

Hoy es muy recurrente ver que una gran parte de los procesos metalúrgicos son posibles simularlos computacionalmente debido al conocimiento fenomenológico de los procesos y la capacidad de medir las variables operacionales, para diagnosticar el comportamiento de las plantas en tiempo real. En las faenas de lixiviación de minerales esta iniciativa de poder proyectar o simular el comportamiento de extracción de cobre aun no es del todo fomentada, esto se debe principalmente a la gran variabilidad de condiciones que puede estar sujeto el proceso de lixiviación, desde el tipo de mineral cuprífero, tamaño de partícula logrado después del chancado, calidad del aglomerado obtenido, la forma de apilar los aglomerados en la pila, y finalmente, las características de percolación que presenta el medio poroso.

A pesar de la dificultad de simular estos reactores, existe una gran cantidad de trabajos enfocados en modelar el comportamiento fenomenológico de las pilas de lixiviación. La gran mayoría de estas investigaciones se ha enfocado en simular el proceso de biolixiviación, donde se busca modelar el transporte fluidodinámico con especial énfasis a las concentraciones de oxígeno en la pila, utilización del modelo de núcleo sin reaccionar y el efecto de la presencia de bacterias en el sistema [4]–[7].

La investigación, experimentación y estudios relacionados a la lixiviación en medio cloruro de diferentes minerales de cobre, considerando diferentes condiciones de aglomeración, tamaño de partícula y temperatura han sido realizada a escala laboratorio y en columnas de lixiviación por varios autores, por lo cual, es posible realizar mediante un programa computacional los cálculos hidro-geo-químicos y de transporte, que simulen los procesos de lixiviación en pilas en medios sulfato-cloruro.

Para lograr este objetivo, se requiere de un programa computacional que permita realizar cálculos de equilibrio químicos de las especies en la solución, lo que podría contribuir a considerar los fenómenos de acomplejamiento con el ion cloro que ocurre en este tipo de sistemas, logrando poder simular condiciones de cinéticas de disolución en función de la

especiación química, al contrario de lo que ocurre en los modelos cinéticos de núcleo sin reaccionar, donde la cinética química normalmente se ajusta a términos constantes. Por otro lado, no solo basta tener un cálculo hidro-geo-químico del sistema, sino también considerar su transporte de forma acoplada a los modelos de movimiento de fluido en un medio poroso de saturación variable, lo cual en la mayoría de las investigaciones no se tiene del todo incluido.

Ante esta necesidad de tener programas computacionales que puedan trabajar para cada una de las fenomenologías y consiga realizar un posterior acople de sus cálculos, nace la iniciativa de utilizar las herramientas computacionales Hydrus y Phreeqc como una suite de simulación del proceso de lixiviación en medio sulfato - cloruro, donde se busca estudiar su compatibilidad para trabajar con los modelos fenomenológicos que rigen una pila de lixiviación.

1.2. Definición del problema

La falta de modelos de simulación computacional de pilas de lixiviación que utilicen modelos cinéticos acoplados a la especiación química de las soluciones, dificulta pronosticar el comportamiento de los minerales de cobre ante los procesos de disolución y transporte que ocurren al interior de una pila de lixiviación, lo que motiva a generar una gran cantidad de pruebas metalúrgicas para estudiar las diferentes condiciones operacionales necesarias para lixiviar un mineral. Ante la necesidad de orientar el trabajo de simulación a un tipo lixiviación en específico, el medio clorurado se presenta como uno de los de mayor importancia a las nuevas tecnologías que está implementando la industria chilena, por lo cual es de vital interés fomentar la creación de un modelo de simulación para lixiviación en medio sulfato-cloruro, incorporando la química y cinética entre los electrolitos y minerales.

1.3. Hipótesis

El comportamiento cinético del proceso de lixiviación en pilas normalmente puede ser modelado a partir de los fenómenos dinámicos que ocurren a lo largo del lecho poroso. Estos fenómenos habitualmente están descritos por tres regímenes; difusión de las especies a través de la solución lixivante y capa porosa; cinética de las reacciones

químicas de la solución lixiviante con los minerales presente en los glómeros, y finalmente; la convección o movimiento de la solución a lo largo de la pila. Mediante el uso combinado de los programas hidro-geo-químicos Hydrus – Phreeqc, es posible simular la disolución de las principales fases salinas generadas en las etapas previas de pre-tratamiento químico, controlado por los fenómenos de transporte al interior de la pila durante el ciclo inicial de riego.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Desarrollar un modelo fenomenológico para la simulación computacional del proceso de lixiviación de aglomerados de cobre en pilas, considerando el medio sulfato - cloruro, a través del uso de los programas computacionales Phreeqc e Hydrus.

1.4.2. Objetivos específicos

- Complementar una base de datos que utilice el modelo SIT para el cálculo de la especiación química y solubilidades de las principales fases solubles presente en el aglomerado de cobre, en medio sulfato – cloruro, a partir de datos publicados y uso de regresiones para la estimación de parámetros.
- Formular modelos cinéticos y de transportes para las especies de cobre, hierro, cloruro y protones, acoplando los fenómenos de difusión, convección, cinéticos y las condiciones de operación de la pila de lixiviación.
- Aplicar el modelo a la lixiviación de aglomerados de la faena Minera Tres Valles en medio cloruro, considerando entre 20 y 30 días de riego con una razón de lixiviación de 0,54 a 0,79 m³/t.
- Simular el transporte unidimensional de la solución lixiviante y los solutos a través de un medio poroso no saturado con minerales aglomerados, considerando una tasa de riego entre 6 a 8 L/h/m², con una altura de pila entre los 3 y 5 m.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1. Hidrometalurgia del cobre

2.1.1. Línea de proceso hidrometalúrgico

La hidrometalurgia del cobre contempla la utilización de soluciones acuosas y orgánicas para la extracción, transporte y recuperación del cobre hasta formar un producto refinado. Desde los años 90 la hidrometalurgia en Chile ha sido protagonista en el procesamiento de minerales oxidados, convirtiéndose en un país pionero en la investigación de nuevas tecnologías y su posterior implementación masiva en los demás depósitos del país. En el año 2020 Chile procesó aproximadamente 5,73 millones de toneladas métricas de cobre fino, para el cual 26% de la producción total correspondió a los cátodos SX-EW obtenidos por vía hidrometalurgia [8].

En la Figura 2.1 se presenta un diagrama del proceso hidrometalúrgico para la recuperación del cobre identificando 4 etapas fundamentales; el pretratamiento físico y químico del mineral; la lixiviación de los aglomerados mediante el refino; la etapa de extracción por solvente para la purificación de los electrolitos y finalmente; la etapa de electro obtención para la cual se utilizan celdas electrolíticas que mediante la aplicación de corriente se deposita el cobre como una lámina de metálica con 99,99% de pureza.

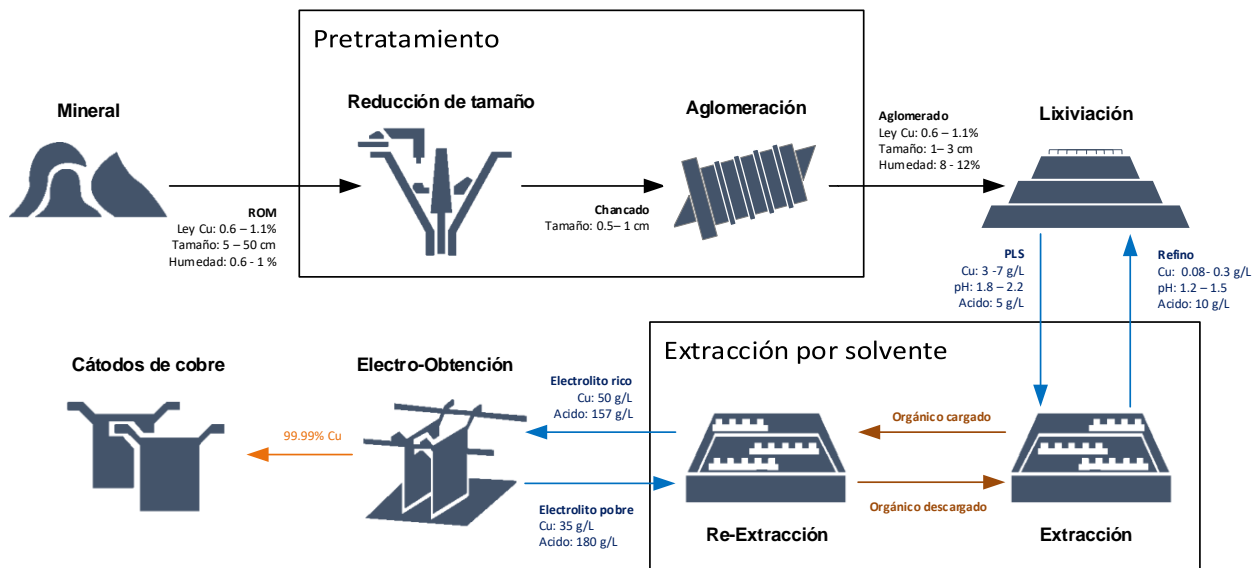


Figura 2.1: Diagrama general del proceso hidrometalúrgico de la recuperación del cobre.

2.1.2. Lixiviación en pilas

Las pilas de lixiviación es uno de los reactores químicos más utilizado para la extracción de cobre por la vía hidrometalurgia a lo largo de Chile, normalmente es utilizado cuando las leyes de cobre son medianamente altas tales que permiten costear los pretratamientos de reducción de tamaño y acondicionamiento químico (curado). Las pilas de lixiviación son reactores que se construyen a partir del apilamiento del mineral en extensas áreas superficiales con alturas que van de los 3 – 10 metros de altura, en las cuales se les realiza un posterior proceso de riego con la solución lixiviante, al cual se le llama refino, para llevar a cabo la disolución del mineral cuprífero, proceso que puede tardar desde meses hasta años según la complejidad del mineral a procesar [9]. Cuando la solución percola por el lecho mineral disolviendo principalmente las especies de cobre, se termina generando una solución enriquecida en cobre y otros metales a la cual se le denomina PLS, de tal forma que es colectada en la base de la pila debido a un sistema de impermeabilización instalado previamente en la estructura apilada.

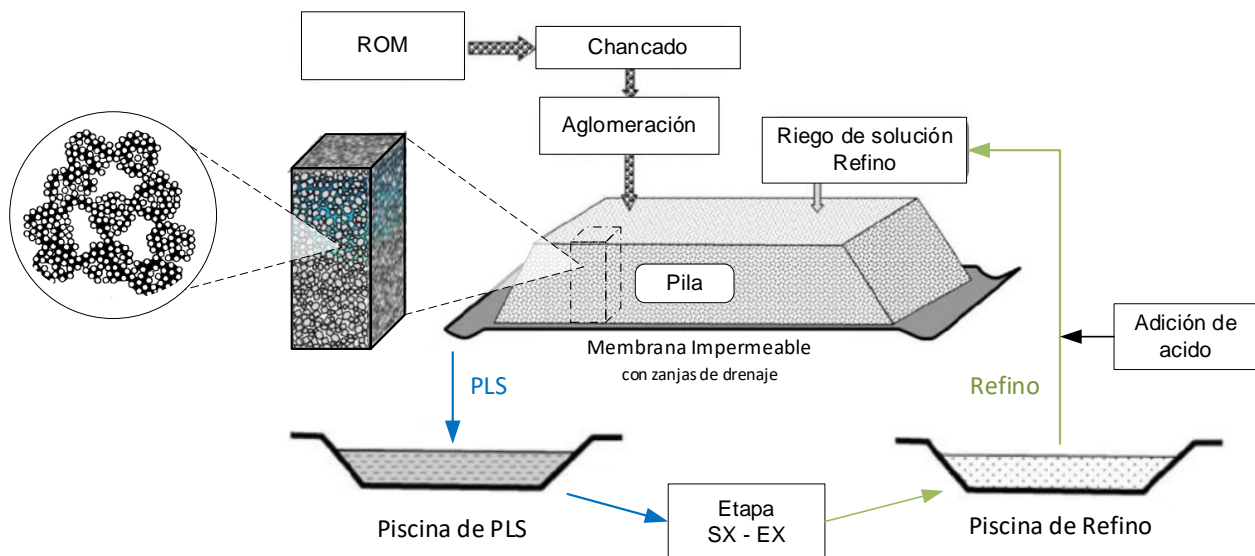


Figura 2.2: Esquema del proceso de lixiviación de minerales aglomerados en pila [10].

La lixiviación en pilas se puede clasificar en dos métodos de operación; pilas dinámicas y pilas estáticas, las primeras se destacan por presentar una etapa de carga del mineral y descarga del ripio, lo cual permite poder volver a trabajar en la zonas que se van despejando terminado el ciclo de lixiviación, por otro lado, las pilas permanentes

consisten en el acopio del mineral en diferentes capas de la misma pila original, creando diferentes niveles de riego que se van agregando por cada ciclo de lixiviación. En ambos casos se requiere llevar a cabo las siguientes etapas: riego de la solución lixivante mediante el uso de aspersores y/o goteros; lavado parcial de la pila luego de haber finalizado la etapa de lixiviación, con el fin de disminuir la impregnación de soluciones químicamente activas; y finalmente el drenaje, que busca dejar en reposo el ripio para favorecer a la percolación de todas las soluciones presentes en el sistema hasta cumplir con condiciones de humedad o impregnación respectivas.

2.1.3. Proceso de aglomeración

Cuando la presencia de partículas finas es relativamente alta en el material a lixiviar (20% del mineral bajo malla #250), las propiedades de permeabilidad del lecho mineral empiezan a dificultar el proceso de lixiviación, ya que los finos tienden a migrar a las zonas inferiores de la pila generando una acumulación y posterior impermeabilización del lecho, formando zonas estancadas por la cual no puede avanzar la solución lixivante, inhibiendo la disolución de minerales más abajo. Con el fin de solucionar este problema, es que se recurre al proceso de pretratamiento definido por aglomeración, que consiste en formar un agregado de partículas compuesto por el mineral a lixiviar y una solución, mediante la rotación de las partículas húmedas en torno a sí mismas, logrando consolidar fuerzas cohesivas de tensión superficial (pendular y funicular entre las fases acuosa – sólida) que permiten mantener las partículas de mineral unidas entre sí para consolidar el llamado glómero [9].

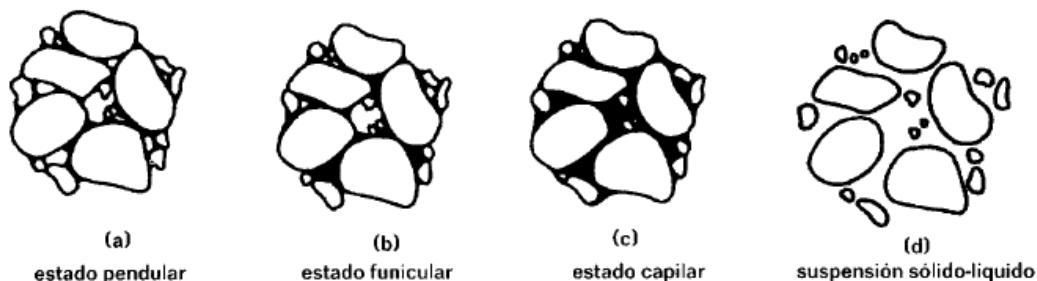


Figura 2.3: Esquema de los estados de tensión superficial en el aglomerado [9].

Este agregado de partículas de mayor tamaño y de forma más regular, permite formar una pila de gran permeabilidad, tanto para el flujo de líquidos como de gases, además de concederle buenas propiedades geotécnicas desde el punto de vista de la estabilidad del lecho poroso.

Sin embargo, hoy en día el proceso de aglomeración también se aprovecha para realizar simultáneamente el pretratamiento químico de curado, en donde se agrega al tambor aglomerador una la solución ácida que permita disolver las especies con el fin de estabilizarlos (caso de la sílice) o también formar especies sulfatadas para poder solubilizarlos fácilmente. También el curado cumple el importante rol de controlar el pH de la pila en zonas inferiores donde la solución de riego no actúa en primera instancia. Otro aspecto del pretratamiento químico en el proceso de aglomeración, es adicionar al tambor rotatorio sales que permitan modificar el medio de lixiviación con el cual se quiere operar, dado que participan en los procesos de disolución y posterior formación de agentes lixiviantes, como es la formación de ácido clorhídrico in situ debido al agregado de NaCl en la aglomeración o la adición de CaCl_2 utilizado en el procesos CuproChlor®, para lixiviar en condiciones cloruradas [2].

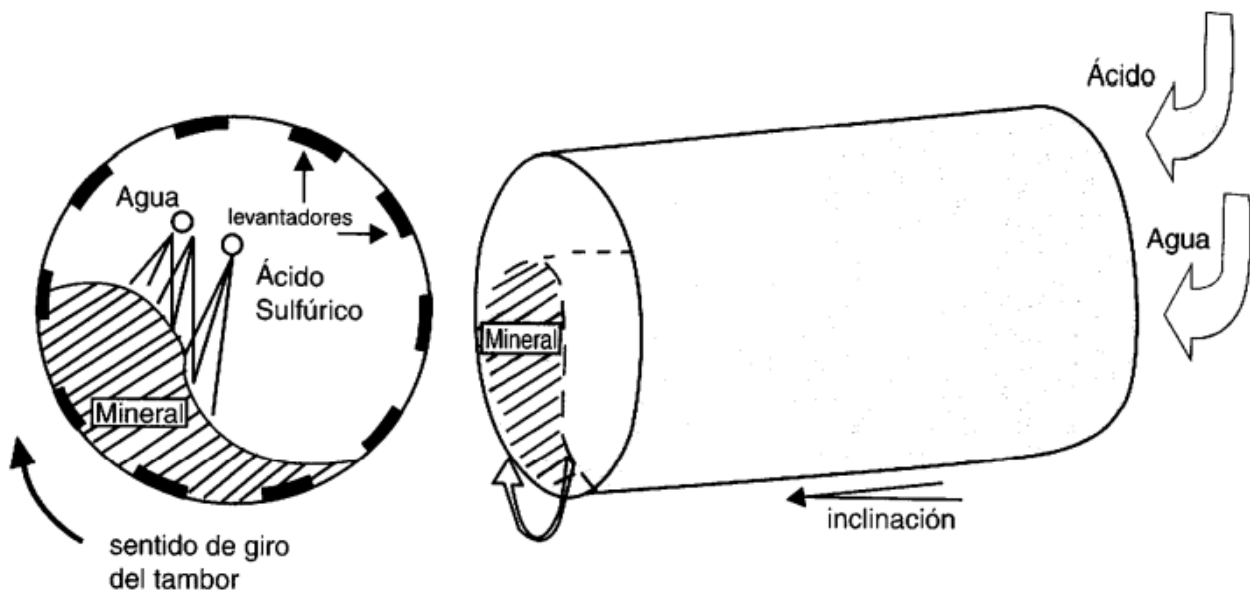


Figura 2.4: Esquema del tambor aglomerador para el pretratamiento químico del mineral [9].

2.2. Fenomenología y modelos en las pilas de lixiviación

2.2.1. Fenómenos de transporte para el movimiento de fluidos

El proceso de lixiviación empieza con el riego donde una solución que percola a través del lecho mineral hasta llegar a la base de la pila, donde es retenida y canalizada a las líneas de recuperación del PLS, todo este proceso de transporte que desarrolla la solución es realizado a través de un medio poroso, donde las condiciones de movimiento del fluido dependerán de las condiciones de permeabilidad, propiedades físicas de la solución, porosidad y humedad que presenta el lecho.

El movimiento de un fluido a través de un medio poroso está regido por la Ley de Darcy, la cual fue modificada para medios no saturados por Buckingham en 1907, esta permite determinar el flujo de agua para un medio no saturado considerando el gradiente hidráulico y la conductividad hidráulica dependiente de la saturación variable [11], logrando tener la siguiente expresión para un sistema unidimensional:

$$q = K(\theta) \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \quad (2.1)$$

$$H = z + h \quad (2.2)$$

Donde H es el potencial hidráulico, que depende tanto del potencial gravitacional (z) como del potencial matricial (h), K(θ) es la conductividad hidráulica en función del contenido de agua en el medio. Existen diferentes correlaciones que permiten relacionar el contenido de humedad (θ) variable en el medio con el parámetro de conductividad, pero el modelo más utilizado en la literatura corresponde a las correlaciones de Mualem – Van Genuchten (1980), las cuales describen las siguientes ecuaciones en función del potencial matricial [12].

$$\theta(h) = \begin{cases} \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + (\alpha|h|)^n)^m} + \theta_r, & h \leq 0 \\ \theta_s, & h > 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (2.4)$$

$$K(\theta) = \begin{cases} K_s S_e^{0.5} \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^{m-2} \right], & h \leq 0 \\ K_s, & h > 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad (2.6)$$

$$K_s = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (2.7)$$

Donde θ_r y θ_s es el contenido de agua residual y de agua saturada; S_e es la saturación efectiva; K_s es la conductividad hidráulica en condiciones saturada, que depende de las condiciones de permeabilidad del lecho y las propiedades físicas del fluido; α es un parámetro relacionado a la inversa de la presión de entrada de aire; y finalmente n es un parámetro el cual mide la distribución de los tamaños de poros.

A partir de la ecuación de continuidad para los flujos entrantes y salientes de agua, reemplazado el vector de flujo por la Ley de Darcy para medios no saturados presentada anteriormente, se obtiene la expresión (2.8) para el balance de agua unidimensional en medios no saturados, comúnmente llamada ecuación de Richards [11], la cual permite modelar la dinámica del transporte de agua en función del tiempo y la distancia del lecho poroso.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(-D_L(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} + K(\theta) \right) \quad (2.8)$$

$$D_L = -K(\theta) / \left(\frac{\partial \theta}{\partial h} \right) \quad (2.9)$$

El termino D_L se le llama difusividad líquida, nace de un reordenamiento de la expresión de conductividad hidráulica y el gradiente de humedad, también conocido como la capacidad de humedad específica.

2.2.2. Fenómenos de transporte de masa

Para el balance de elementos en el medio poroso, como las concentraciones de iones o contenido de oxígeno disuelto, se recurre a modelos de transportes solutos que considera

los fenómenos de convección (advección), dispersión y difusión que ocurre a medida que avanza la solución en el lecho poroso [11], además también incluye un término de generación o decaimiento del elemento según la naturaleza química del sistema. El modelo de transporte de soluto se representa a partir de la siguiente expresión dinámica:

$$\frac{\partial \theta C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_H \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C_i}{\partial z} \pm R_i \quad (2.10)$$

Donde C_i es la concentración de la especie i ; D_H corresponde al coeficiente de dispersión-difusión hidrodinámico; q es el flujo específico calculado por la ley de Darcy; y finalmente $R(C_i)$ correspondiente a la tasa de generación/consumo de la especie i en la solución.

$$D_H = \alpha_L V_L + D^* \quad (2.11)$$

$$V_L = q/\theta \quad (2.12)$$

$$D^* = D_w \tau_w \quad (2.13)$$

$$\tau_w = \theta_s^7 / \theta_s \quad (2.14)$$

La dispersión hidrodinámica (D_H) es un término que depende tanto de la mezcla mecánica generada por el movimiento de fluido y la difusividad efectiva en medio poroso de la especie i en la solución (D^*). El factor de tortuosidad en la fase líquida (τ_w) corresponda a una medida de la complejidad geométrica del medio poroso, el cual se presenta en la ecuación (2.14) usando el modelo de Millington y Quirk [13].

La dispersividad longitudinal (α_L) es un parámetro empírico relacionado a la capacidad de un medio poroso de mezclar mecánicamente un fluido que circula por el medio, el cual dependerá tanto de la tortuosidad, porosidad y topología de las partículas. En la práctica este parámetro normalmente ha sido modelado en función de la escalabilidad del medio poroso [14], algunos de estos modelos se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Modelos empíricos para la estimación de la dispersividad [14].

Lallemand-Barres (1978)	Neuman (1990)	Schulze-Makuch (2005)
$\alpha_L = 0,1 \cdot L$	$\alpha_L = 0,0175 \cdot L^{1,46}$	$\alpha_L = 0,2 \cdot L^{0,44}$

La tasa de reacción química R_i relacionado a la especie acuosa i es un término que considera la generación o consumo del soluto i debido a la reactividad química con todas las especies mineralógicas m respectivas, como se presenta en la expresión (2.15):

$$R_i = \sum_m \pm \delta_{i,m} r_m \quad (2.15)$$

Donde r_m es la velocidad de reacción de la especie mineralógica m y δ_i es el coeficiente estequiométrico relacionado a la formación o consumo de la especie acuosa i .

2.2.3. Modelos cinéticos de lixiviación

El proceso de lixiviación es un tipo de reacción heterogénea en la cual un sólido reacciona con una solución para formar productos, ya sean sólidos o líquidos. Esta reacción puede ser modelada cinéticamente a partir de una expresión matemática, que dependerá de la correcta elección del modelo más representativo al caso de lixiviación [15].

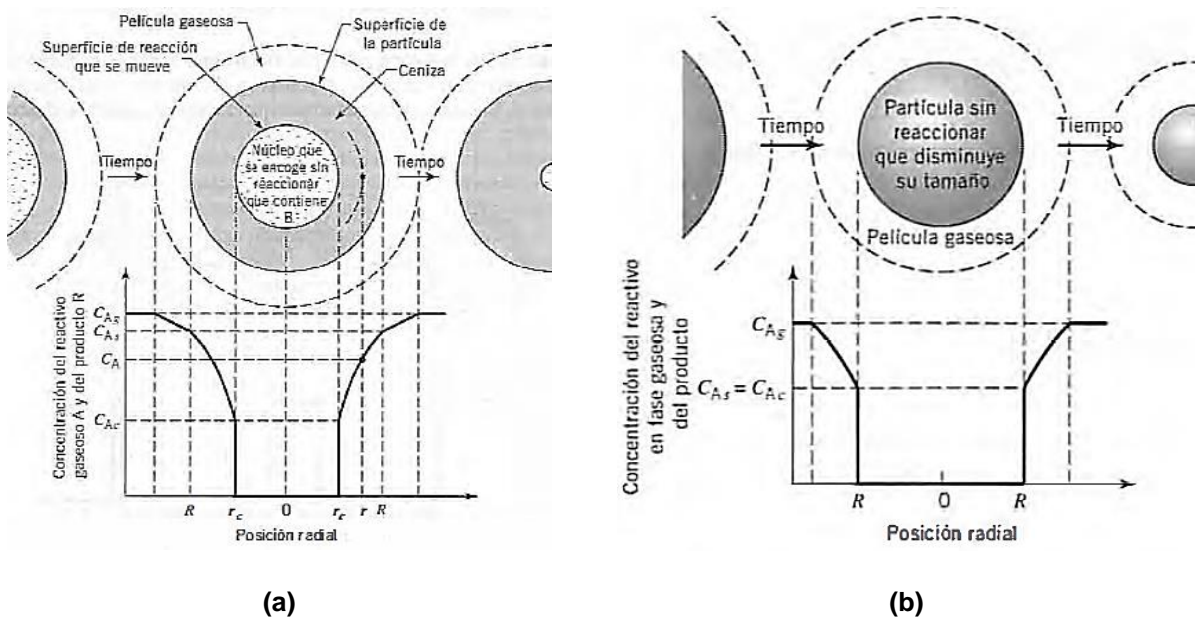


Figura 2.5: a) Modelo cinético de núcleo sin reaccionar (NSR) para partícula con tamaño constante, b) Modelo cinético para partícula con tamaño decreciente (PTD) [15].

El modelo de Núcleo Sin Reaccionar (NSR) y el modelo de Partícula con Tamaño Decreciente (PTD) son los modelos cinéticos que más se asemejan al proceso de lixiviación sobre una partícula, aunque gran parte de la investigación han enfocado en

utilizar el modelo NSR dando en preferencia algún tipo de régimen de control sea por difusión en la capa porosa o por reacción química en la superficie del núcleo, en algunos casos se suele trabajar con un modelo del tipo mixto [6].

Una de las grande limitaciones que se observan al trabajar con este tipo de modelos se debe a que gran parte de los trabajos se utiliza la expresión del tipo integral, la cual considera resolver el modelo cinético solo para una especie a la vez, a diferencia de la expresión diferencial que a pesar que tiene una mayor complejidad de resolverse numéricamente, permite considerar múltiples especies químicas al mismo tiempo, logrando interpretar de mejor manera las interacciones de las especies químicas en el sistema de lixiviación [16]. En la Tabla 2.2 se presenta un resumen de los modelos cinéticos para una partícula esférica en su forma integral y diferencial.

Tabla 2.2: Resumen de modelos cinéticos tanto para NSR y partícula de tamaño decreciente, considerando las expresiones del tipo integral y diferencial. [16]

Modelo	Control	Integral	Diferencial	τ
NSR	Transporte de masa	$1 - (1 - X_m) = \frac{t}{\tau_1}$	$\frac{dX_m}{dt} = \frac{1}{\tau_1}$	$\tau_1 = \frac{R\rho_b}{3\sigma k_1 C_m^b}$
NSR	Difusión en capa producto	$3(1 - X_m)^{2/3} - 2(1 - X_m) = 1 - \frac{t}{\tau_d}$	$\frac{dX_m}{dt} = \frac{1}{2\tau_d} \frac{(1 - X_m)^{1/3}}{1 - (1 - X_m)^{1/3}}$	$\tau_d = \frac{R^2 \rho_b}{6\sigma D_{0,B} C_m^b}$
NSR o PTD	Superficie de reacción	$1 - X_m = \left(1 - \frac{t}{\tau_s}\right)^3$	$\frac{dX_m}{dt} = \frac{3(1 - X_m)^{2/3}}{\tau_s}$	$\tau_s = \frac{R\rho_b}{\sigma k_s f(C_m^b)}$
PTD	Transporte de masa	$1 - X_m = \left(1 - \frac{t}{\tau_1}\right)^{3/2}$	$\frac{dX_m}{dt} = \frac{3(1 - X_m)^{1/3}}{2\tau_1}$	$\tau_1 = \frac{R^2 \rho_b}{32\sigma D_B C_m^b}$
General		$X_m \begin{cases} 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), & \varphi = 1 \\ 1 - \left[1 - (1 - \varphi)\frac{t}{\tau}\right]^{\frac{1}{1-\varphi}}, & \varphi \neq 1 \end{cases}$	$\frac{dX_m}{dt} = \frac{(1 - X_m)^\varphi}{\tau}$	$\tau = \frac{D}{k(T)f(C)}$

A pesar de la ventaja de utilizar la expresión diferencial, gran parte de los trabajos encontrado en la literatura no hacen uso de las funciones dependientes de las concentraciones de especies reactante que influyen en la cinética de una reacción ($f(C)$), utilizando únicamente constantes cinéticas de primer orden o recurrir a la expresión de Arrhenius [15] para modelar la cinética en función de la temperatura.

$$k_m(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.16)$$

En el modelo general para el caso diferencial presentado en la Tabla 2.2 se puede observar una expresión del tipo $(1 - X_m)^\varphi$, es un término relacionado a la topología del mineral que busca aproximar la variación del área superficial reactiva en función del contenido de la especie que va reaccionado, lo que le da un comportamiento dinámico al área de la partícula [17]. Tiene la ventaja a diferencia del NSR que es totalmente adaptable a partículas que no necesariamente son esféricas, lo cual puede ser ajustable a las condiciones ideales del proceso de chancado del mineral, oscilando entre valores 0,5 a 2 el parámetro φ .

La Teoría del Estado de Transición (TST) es un tipo de modelo cinético aplicado para sistema geoquímicos a una escala macro, que busca estudiar la cinética de una reacción química dependiendo de las condiciones de equilibrio que presenta el sistema. Es capaz de integrar las condiciones de disolución y precipitación de un mineral según la solubilidad en la solución, además de aportar gradualidad a la velocidad de reacción en condiciones cercana al equilibrio [18]. La expresión utilizada es del tipo $(1 - SR)$, donde SR es la razón de saturación correspondiente al cociente del producto de la actividad iónica (IAP) y la constante de equilibrio (K_{eq}).

Este último modelo acopla las expresiones mencionadas en el modelo general de la Tabla 2.2 para la velocidad de reacción de una especie m , logrando expresión determinada por el producto de 5 funciones distinta, considerando un área específico de reacción inicial por cada mol de especie:

$$r_m = k_m(T) \cdot f_m(C_m) \cdot f_m(C_{react}) \cdot (1 - X_m)^\varphi \cdot (1 - SR) \quad (2.17)$$

Los trabajos realizados por Barriga [16] y Petersen [17] utiliza una expresión similar a la presentada en (2.17) para la lixiviación de sulfuros sin considerar el modelo TST y ajustando el parámetro $\varphi = 0,667$ para asimilar las condiciones de núcleo sin reaccionar. Por otro lado, Leal [18] y Dold [19] han utilizado expresiones cinéticas acoplado al modelo

TST para aplicaciones geoquímicas en el estudio de acuíferos salinos como también en la formación de drenajes ácidos mineros.

Existe una gran cantidad de pruebas experimentales en la literatura que busca obtener los modelos cinéticos para las especies mineralógicas en función de la temperatura y concentración de reactivos. Para la calcopirita se tienen diversos estudios que contempla las reacciones de oxidación debido a las concentraciones de oxígeno o por las concentraciones de férrico en el sistema [20], como también otros modelos que consideran la presencia de Cl⁻ en la solución [21]. También se debe considerar los modelos cinéticos de la ganga, la cual puede estar asociado a las concentraciones de protones o férrico según sea el caso. En la Tabla 2.3 se indica un resumen de algunos modelos cinéticos recopilados en la bibliografía.

Tabla 2.3: Recopilación de algunos modelos cinéticos para cada especie mineralógica

Tipo Mineral	Referencia	Modelo Cinético (mol/m ² /s)
	(B. Dold, 2010)	$k_{rO_2} = 10^{-10,58} a_{H^+}^{0,15}$
	(B. Dold, 2010)	$k_{rFe^{3+}} = 10^{-6,75} a_{Fe^{3+}}^{0,43}$
Calcopirita	(E. Kimball, 2010)	$k_{rO_2-Cl} = 10^{-6,82} a_{H^+}^{1,68}$
	(E. Kimball, 2010)	$k_{rFe^{3+}} = 10^{-7,16} a_{Fe^{3+}}^{0,42} a_{H^+}^{0,8}$
	(Y. Li, 2016)	$k_{rFe^{3+}} = 10^{-6,79} a_{Fe^{3+}}^{0,12} a_{H^+}^{-0,28}$
Pirita	(B. Dold, 2010)	$k_{rFe^{3+}} = 10^{-6,7} a_{Fe^{3+}}^{0,93} a_{Fe^{2+}}^{-0,4}$
Albita	(B. Dold, 2010)	$k_r = 10^{-9,17} a_{H^+}^{0,5}$
Caolinita	(B. Dold, 2010)	$k_r = 10^{-10,77} a_{H^+}^{0,5} + 10^{-166} a_{H^+}^{-0,3}$
Na-Jarosita	(B. Dold, 2010)	$k_r = 10^{-4}$

Sin embargo, existen una gran cantidad de especies mineralógicas que no contemplan un estudio experimental para determinar su modelo cinético, como son gran parte de las especies sulfatadas y cloruradas de cobre, fierro y sodio, presentes en la lixiviación.

2.2.4. Modelos de especiación química

Llevar a cabo la modelación de un sistema hidro-geo-químico que considere los equilibrios entre soluciones y minerales, requiere un cálculo computacional de las actividades de cada especie en solución como también el índice de saturación (SI) de los minerales presentes, para lo cual existen diversos modelos de especiación química planteados en la literatura, como es el modelo de Debye-Hückel o el modelo de Davies.

Sin embargo, estos modelos son efectivos en de rangos de concentración o fuerza iónica menores a 0,5 mol/kg, para lo cual se debe recurrir a modelos más complejos para simular soluciones concentradas como salmueras, electrolitos de procesos o soluciones hidrotermales. Uno de los modelos de especiación química que permite trabajar con fuerzas iónica relativamente altas es Pitzer, ampliamente ocupado en la literatura por su buen ajuste y estabilidad en los cálculos, pero metodológicamente es difícil de aplicar debido al gran numero parámetros que requiere para las distintas interacciones [22].

La Teoría Especifica de la Interacción Iónica (SIT de las siglas en inglés) es otro de los importantes modelos encontrado en la literatura para soluciones concentradas. Es un modelo que se basa en que únicamente son significativa las interacciones entre iones de carga opuesta, para lo cual realiza un ajuste lineal del modelo de Debye-Hückel extendido mediante la utilización de parámetros constante para cada par iónico [23], como se presenta en la ecuación (2.18).

$$\log_{10}\gamma_i = -\frac{Z_i^2 A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \sum_j \varepsilon_{i,j} m_j \quad (2.18)$$

Donde γ_i es el coeficiente de la actividad iónica de la especie i ; Z_i es la carga iónica de la especie i , A y B son contantes del modelo de Debye-Hückel en función de la temperatura; $\varepsilon_{i,j}$ es el coeficiente de interacción iónica entre las especies i y j ; I es la fuerza iónica del sistema y m_j es la molalidad de la especie j .

2.3. Lixiviación en medio sulfato - cloruro

2.3.1. Uso de lixiviación clorurada en la industria

La lixiviación en medio cloruro ha tomado gran importancia el último tiempo dado su capacidad de procesar sulfuros de cobre con altos niveles de recuperación en tiempos relativamente cortos, asimismo es una tecnología competitiva en índices CAPEX/OPEX debido a su capacidad de procesar sulfuros primarios con bajas leyes de cobre sin requerir mayores inversiones [24]. Es una tecnología de lixiviación completamente adaptable a operar con agua de mar debido a los altos contenidos de cloruro que requiere el sistema [25], mientras que a largo plazo se ve oportunidad de integrar las plantas concentradoras en la línea hidrometalúrgica gracias a esta tecnología de lixiviación, tomando un importante rol en la sustentabilidad de las operaciones y cuidado medio ambiental.

El proceso Chapilix llevado a cabo en la mina Chapi de Perú, en ese entonces perteneciente a la minera Milpo, llevó a cabo el proceso de lixiviación de sulfuros secundarios mediante aglomeración con NaCl [26], lo que dio como resultados extracciones de cobre de un 80% en tan solo 70 días de lixiviación, tres veces más rápido que el método convencional de lixiviación bacteriana (Ver Figura 2.6)

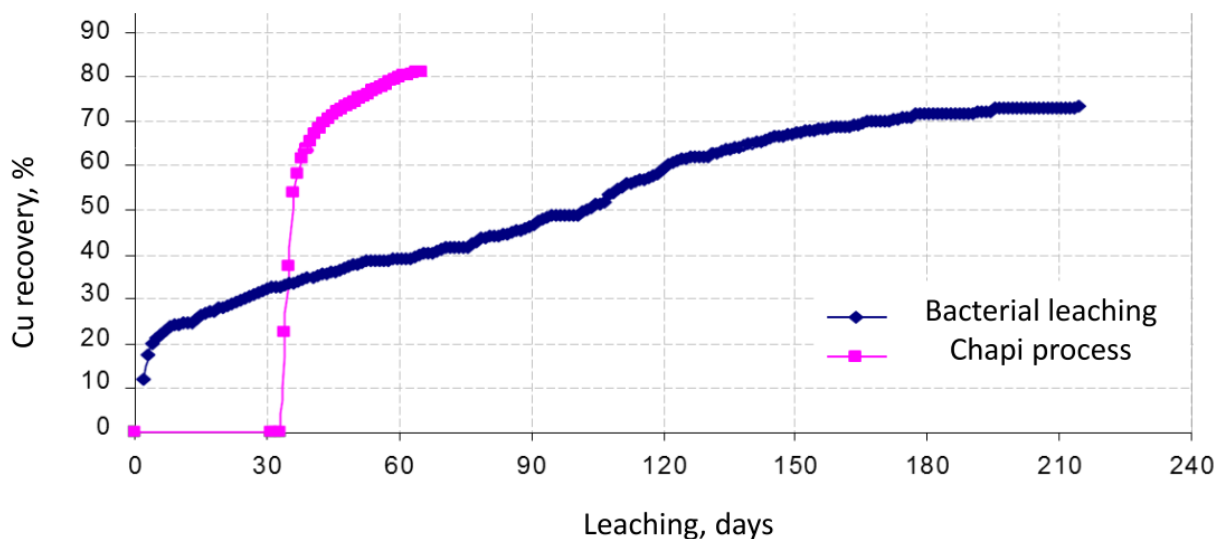


Figura 2.6: Lixiviación clorurada del proceso Chapilix comparado al proceso de biolixiviación [26].

En Chile la Minera Michilla fue una de las primeras faenas en aplicar esta tecnología de lixiviación utilizando el proceso patentado CuproChlor®, utilizando CaCl_2 en la aglomeración y agua de mar para el proceso. Como se observa en la Figura 2.7, se logró recuperaciones del 90% industrialmente en 120 días de lixiviación sobre sulfuros secundarios con riego de soluciones intermedia (ILS) y tres etapas de lavados [3].

Hoy en día la tecnología CuproChlor® se está desarrollando y probando con plantas pilotos ubicadas en las instalaciones de Centinela y Zaldívar, perteneciente al grupo minero Antofagasta Minerals, añadiendo a la tecnología de lixiviación la aplicación de temperatura en las pilas (CuproChlor-T®) [27].

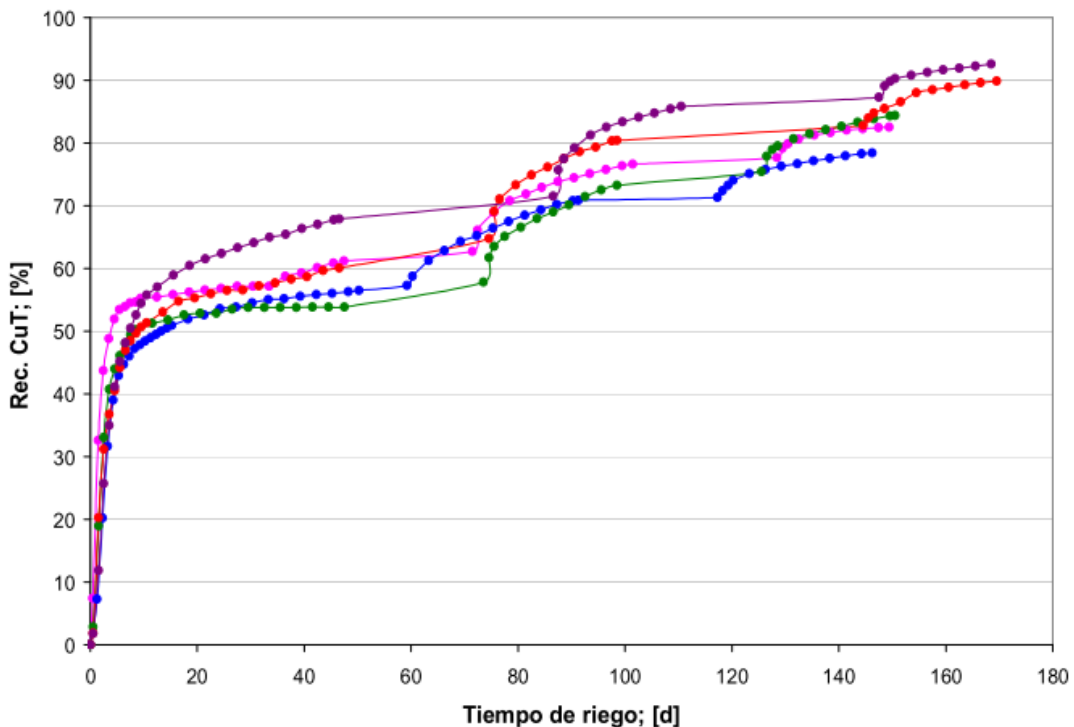


Figura 2.7: Pruebas de lixiviación mediante tecnología CuproChlor® en minera Michilla [3].

2.3.2. Termodinámica del proceso

La lixiviación en medio cloruro tiene la importante característica de formar cloro-complejos, tanto con el cobre como con el hierro, que permite estabilizar ciertas especies de cobre que participaran como los agentes oxidantes del sistema en caso de ser necesario, como la disolución de sulfuros de cobre. La estabilidad para formar complejos de estos iones cloruro dependerá de la composición, temperatura y potencial redox de la

solución, por ejemplo, en la Figura 2.8 se observa un diagrama de Potencial v/s $\text{Log}(a_{\text{Cl}^-})$ del sistema Cu-Cl-H₂O [2], donde se logra visualizar las diferentes especies acomplejadas formadas por las distintas concentraciones de cloro en el sistema.

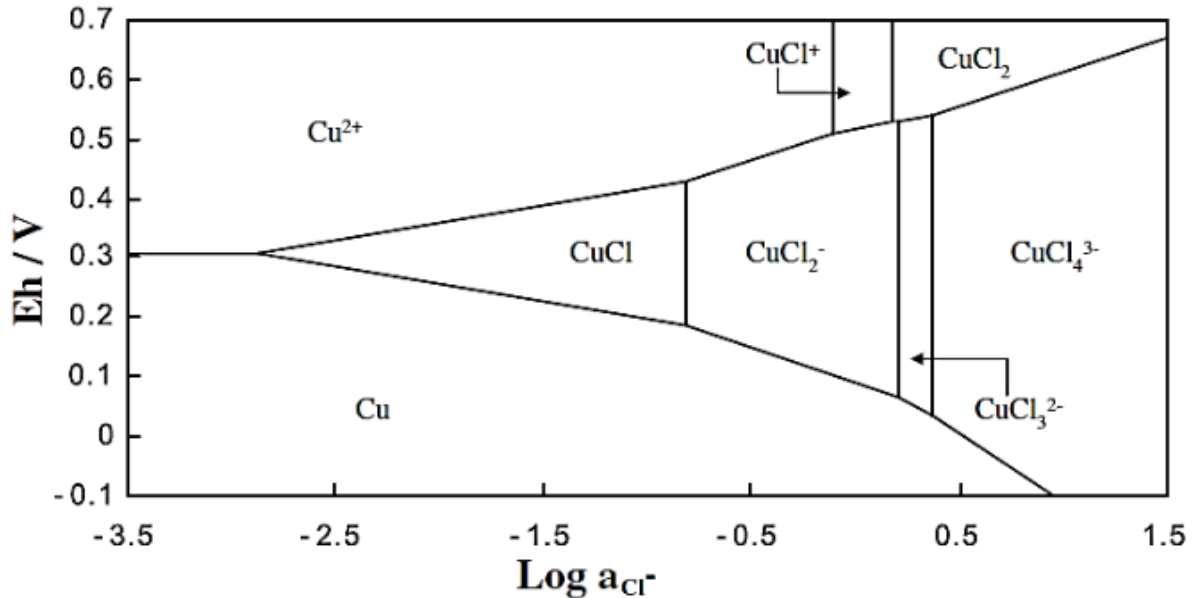


Figura 2.8: Diagrama de potencial – $\text{Log}(a_{\text{Cl}^-})$ del sistema Cu-Cl-H₂O a 25°C [2].

Como se puede observar en el diagrama, las condiciones de lixiviación donde el ion cúprico es predominante ocurren a potenciales sobre los 0,45 V, mientras que para condiciones menores a este potencial y en un rango limitado de concentración de cloruro, se tiene la precipitación del CuCl, el cual no es deseable.

Para minerales sulfurados, el proceso de lixiviación en medio cloruro tiene vital importancia para la disolución de la calcopirita, ya que en este proceso se puede trabajar con un sistema que este dominada por la cupla $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, el cual permite tener las condiciones oxidantes en el sistema según se indica a continuación:



Debido a este equilibrio, es que se permite recuperar el agente oxidante (el ion férrico) in situ en la pila de lixiviación, donde la constante de equilibrio para la formación dependerá de la concentración de cloro que exista en el sistema. Algunas de los principales

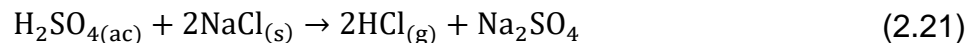
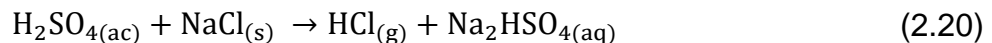
complejos al tener en cuenta en el sistema cobre-cloruro se indica en la Tabla 2.4, tanto para iones cúpricos como cuprosos.

Tabla 2.4: Complejos cloruros de cobre para diferentes estados de valencia [28].

Complejos cuprosos	
$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}$	$K_{ps} = 10^{-6,7}$
$\text{CuCl} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_2^-$	$K_1 = 10^{-6,7}$
$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_2^-$	$K_2 = 10^{4,9}$
Complejos cúpricos	
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}^+$	$K_3 = 10^{0,1}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_2$	$K_4 = 10^{-0,6}$
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_3^-$	$K_5 = 10^{-2,1}$
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_4^{2-}$	$K_6 = 10^{-4,3}$

2.3.3. Especies formadas en el pretratamiento químico

Comúnmente para establecer el medio cloruro en la pila de lixiviación, se incorpora al proceso aglomeración alguna sal de cloro, como puede ser NaCl o CaCl₂, junto a una dosificación de ácido sulfúrico concentrado provocando una reacción exotérmica. En el caso del NaCl se tiene la siguiente reacción con ácido sulfúrico:



Como se observa en la reacción (2.20) y (2.21), se genera ácido clorhídrico “in situ”, el cual tiene una fuerza ácida 1000 veces mayor a la del ácido sulfúrico. También se tiene la formación de sulfato de sodio, considerando un respectivo tiempo de reposo y altas temperaturas (50°C) alcanzadas por las condiciones exotérmicas de las reacciones [29].

Entre las principales especies de cobre sulfatadas que se forman por el proceso de curado, se encuentra la chalcantita (CuSO₄*5H₂O), producto de la sulfatación de alguna especie de cobre y posterior sobresaturación de la especie cúprica [30], [31], sin embargo, también se tienen especies haluros de cobre que se forman luego del

pretratamiento químico con cloro, como es la nantokita (CuCl), observada después 15 días de curado a partir de un pretratamiento con NaCl [32]. Otra especie de cobre que probable a formase en condiciones sulfato – cloruro es la erioalcita ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la cual tiende a disminuir su solubilidad a medida que aumentan la concentración de férrico en el sistema [30]. Dold [19] ha observado la precipitación de erioalcita en botaderos de relave sujeto a ambiente salinos o próximos al agua de mar.

Además de las especies de cobre, se tiene la formación de especies solubles relacionado a los otros metales proveniente de la ganga, como es el hierro, sodio, calcio, aluminio y magnesio. Debido a la gran cantidad de sodio incorporado al sistema, es muy probable encontrar la presencia de la mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) debido a la hidratación de las especies de sodio formadas en la reacción (2.21), también la formación de la natrojarosita encontradas en aglomerados curados por 15 días [32] con $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$. En la Tabla del Anexo 1 se adjunta un resumen de las posibles especies mineralógicas formadas por el tratamiento químico con medio sulfato – cloruro.

A pesar que no existe suficiente investigaciones que respalden la formación de estas especies en el aglomerado luego del pretratamiento químico en medio cloruro, se sabe que estas especies sulfatadas y cloruradas que se forman en la aglomeración, junto a los óxidos de cobre remanentes que no se disolvieron en el proceso de aglomeración, constituyen a ser las principales especies que se lixivian y disuelven en las primeras etapas de riego de la pila, por lo cual es de suma importancia estudiar el comportamiento fenomenológico y cinético de lixiviación para estas especies solubles.

2.4. Programas de simulación

2.4.1. Simulaciones de pilas de lixiviación

En la literatura se puede encontrar una gran cantidad de trabajos relacionados a la simulación computacional y modelación del proceso de lixiviación, los cuales pueden ser muy variados según la complejidad de los fenómenos considerado, el rango de datos de entrada, la precisión de los resultados, el costo computacional de cálculo y el tiempo demandado para configurar el modelo. En este sentido, se pueden encontrar herramientas de simulación desde simples hojas de cálculo Excel hasta complejos

modelos de dinámica de fluidos computacional (CFD) especializado en cálculos hidro-geo-químicos. Los autores Marsden y Botz [33] desarrollaron un estudio benchmarking de los tipos de modelos computacionales para simular pilas de lixiviación, clasificándolos en 6 niveles según complejidad y capacidades del modelo.

Tabla 2.5: Resumen de la clasificación de los modelos de lixiviación en pilas según sus atributos [33].

Clasificación	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
Tipo de modelo	En base Excel sin ajuste de escala	En base Excel con ajuste de escala	En base Excel con ajuste de escala y composición	Programa balance de masa	Movimiento fluido + reacciones químicas	Modelos fenomenológicos avanzados
Tonelaje y ley de mineral con el tiempo	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Datos de lixiviación en columna	✓ curva de recuperación	✓ con factor de retraso	✓ + factor de escala	✓ + factor de escala	✓ para calibrar cinética lixiviación	✓ para calibrar cinética lixiviación
Composición de la solución variable en pila.		✓	✓	✓	✓	✓
Permeabilidad de la pila / Canalización de la solución			Factor de escala	Factor de escala	✓ Varía según tipo mineral	✓ Varía según localidad, medio poroso y el tiempo.
Flujo de gas - líquido				✓	✓	✓
Modelo reacción metal valor - reactivo				✓ Principales reacciones	✓	✓
Oxidación de sulfuros					✓	✓
Modelos Termodinámica, predicción temperaturas					✓ Reacciones	✓ Solución + Sólidos + Gas
Modelo efecto bacteria					✓	✓
Reacciones con la ganga						✓
Precipitación de especies						✓
Fenómenos meteorológicos					✓	✓ Congelación

En la Tabla 2.5 se puede observar un resumen de los diferentes atributos asignados para cada nivel según lo propuesto por Marsden y Botz. A medida que aumenta el nivel, los modelos adquieren una mayor complejidad debido a las distintas fenomenologías fisicoquímicas, condiciones de borde y dimensionalidad espacial que se va incorporando al sistema, lo que se traduce en un mayor costo en el desarrollo y validación del modelo.

Sin embargo, también implica tener una herramienta de mayor eficacia para la evaluación de costos en futuras operaciones y optimización del proceso de lixiviación.

Un caso de programa computacional en el nivel 4 se tiene a MetSim [34] y HSC-Chemistry [35], los cuales presentan módulos de balance de masa que permiten simular flujos de entrada y salida tanto de minerales como de soluciones, a los cuales se le puede incorporar reacciones químicas con sus correspondientes factores de conversión.

En el nivel 5 y 6 se encuentran modelos computacionales que van considerando los fenómenos de transporte tanto para el movimiento de fluido como el de soluto, además de considerar reacciones químicas de por medio. Parte de la literatura se ha enfocado en modelar correctamente el comportamiento hidrodinámico a través del medio poroso, buscando integrar modelos de flujo bifásicos producto del movimiento contra corriente entre la solución de riego y la inyección de aire forzado [5], como también ajustar los modelos hidráulicos según las condiciones operacionales de una pila de lixiviación [36] o heterogeneidad del mineral apilado [37].

Dentro de esta categoría existe un gran número de trabajos enfocados en el modelamiento matemático de las pilas de biolixiviación, incorporando modelos de consumo de oxígeno por el efecto de las bacterias de forma acoplada al movimiento de aire al interior de la pila [6] [7] [17]. Al mismo tiempo se tienen trabajos que utilizan herramientas CFD para incorporar modelos tridimensionales de una pila de lixiviación, lo cual da una mayor versatilidad en considerar diferentes situaciones de perturbaciones fenomenológicas, heterogeneidad del medio poroso o condiciones operacionales no ideales [38].

2.4.2. Programa PHREEQC

Phreeqc es un programa computacional de código abierto que permite simular reacciones químicas y procesos de transporte del agua natural o contaminado, basándose en la química de equilibrio de soluciones acuosas que interactúan con minerales, gases y superficies de adsorción. El programa se creó en 1980 por el servicio geológico de Estados Unidos (USGS), con el programa PHREEQ escrito en lenguaje fortran, permitía realizar operaciones básicas como mezclas de agua, reacciones irreversibles con fases

sólidas, disolución y precipitación de fases minerales en soluciones acuosas, como también la variación de la temperatura en los equilibrios químicos.

Más tarde en el año 1995 nace PHREEQC, escrito en lenguaje C++ que permitiría agregar los equilibrios en intercambio iónico, formación de complejos, equilibrio de gases a presiones fijas, transporte advectivo y modelamiento geoquímico inverso, donde con el paso de los años, se le fueron añadiendo nuevas funciones ligada al módulo de cinético y el modelamiento de transporte unidimensional, entre varios [39].

PHREEQC funciona con una interfaz gráfica en Windows (Ver Anexo 2) en la cual se tiene un ingreso y salida de datos a medida que se desarrollan los modelos. Este programa utiliza y crea distintos archivos que contienen información necesaria para la ejecución del modelo y la interpretación de los datos, entre los principales archivos se tienen:

- **Bases de Datos:** Son archivos formato DAT donde la mayoría de las especies químicas, equilibrios de reacciones o datos termodinámicos están definidas como datos genéricos que puedan ser procesadas como un archivo de texto. PHREEQC viene con un conjunto de bases de datos predeterminados a los cuales no se pueden editar.
- **Archivo de Entrada:** Es un archivo de formato PHR el cual uno puede crear en la misma interfaz gráfica de PHREEQC, donde el usuario tiene que crear el modelo de simulación mediante el uso de KEYWORDS y datos para los distintos parámetros requeridos en la ejecución de operaciones. Los KEYWORDS son códigos específicos que permiten enlazar con los diferentes módulos o funciones que vienen por predeterminado en el programa, son un total de 48 KEYWORDS que se pueden clasificar en 3 grupos, los utilizados para definir acciones; para definir datos y los que permiten realizar cálculos.
- **Archivo de Salida:** Una vez corrido el modelo creado en el archivo de entrada (input), en la misma interfaz se crea un archivo de salida (output) que contiene todos los datos registrados a partir de los cálculos ejecutados por el programa. Normalmente se tiene una extensa planilla de texto especificando cada uno de los parámetros y variables del modelo propuesto, por lo que normalmente

uno recurre a generar gráficos a partir del control de los datos de salida en el KEYWORD predefinido.

Entre las ventajas que presenta el programa computacional para simular fenómenos de lixiviación, se tiene la incorporación de modelos de especiación química para el cálculo de las actividades en soluciones concentradas, como son los modelos Pitzer y SIT, los cuales presentan sus propias bases de datos. Por otro lado, también se tiene la estructuración de fenómenos cinéticos mediante la programación de funciones, el cual da una libertad al usuario de decidir qué tipo de modelo cinético se desea incorporar para cada una de las especies mineralógicas definidas para el caso de estudio.

Sin embargo, se debe tener cuidado en 2 grandes limitaciones del programa. Por un lado, las bases de datos predeterminadas no están definidas para replicar la totalidad de los fenómenos químicos de un proceso de lixiviación de cobre, como las especies mineralógicas que normalmente se forman en el proceso de aglomeración y curado, más aún considerando medios clorurados, lo cual obliga a desarrollar un extenso trabajo de investigación y validación de datos termodinámicos. Por otro lado, el módulo de transporte sólo considera medios porosos saturados para el movimiento de soluciones, lo cual sobredimensionaría las capacidades de transporte por convección y dispersión de una pila de lixiviación.

2.4.3. Programa HYDRUS-1D

HYDRUS es una herramienta computacional que permite la resolución numérica de las ecuaciones de Richards para el flujo de soluciones en condiciones de saturación variable y ecuaciones del tipo advección-dispersión para el transporte de solutos y de calor [13]. La versión 4.18 de HYDRUS-1D es de libre acceso y permite simular los fenómenos de transporte de forma unidimensional, normalmente utilizado para modelar los sistemas de riego y humectación en suelos agrónomos, como también los casos de contaminación medio ambiente debido al transporte de drenajes ácidos o elementos radioactivos.

En los inicios del programa contempló la incorporación de distintos modelos de fenomenológico creado por diferentes autores (Vogel, Van Genuchten y Šimůnek), que consolidó en 1998 la creación de la versión 1.0 de HYDRUS-1D escrito en lenguaje

FORTRAN. Después se fueron incorporando los modelos de transporte de soluto como UNSATCHEM y HP1 hasta llegar a la versión 4.0 en el 2008, donde ya presentaba una interfaz gráfica (GUI) de fácil acceso para incorporar parámetros y ajustes de condiciones de estudio. HYDRUS también presenta versiones capaces de simular en 2 y 3 dimensiones, las cuales están sujetas a licencias comerciales [40].

La interfaz gráfica presentada en el Anexo 2, contempla la sección de pre-procesamiento de las condiciones de estudio y simulación, la cual se clasifica en 4 módulos:

- **Condiciones de simulación y configuración de información mostrada:** Sección donde se le configura al programa para que considere los modelos de transporte de fluidos y de solutos, siendo esta última accesible a seleccionar el módulo HP1 para el acople con Phreeqc. También en esta sección se asignan las dimensiones espaciales y temporales de estudio.
- **Ajuste de modelos y parámetros para la simulación de flujo de agua:** Aquí se debe realizar la selección del modelo hidráulico a utilizar para el movimiento de un fluido en un medio poroso, además se deben asignar los parámetros hidráulicos requeridos según el modelo escogido y las condiciones de permeabilidad que se tienen para lecho poroso. En esta sección se restringe el tipo de condiciones de borde que se utilizaran en la simulación.
- **Ajuste de condiciones químicas y parámetros en transporte de soluto:** Cuando se configura la utilización del módulo HP1, se abre una nueva interfaz para integrar la base de datos definida para Phreeqc y los elementos químicos que serán considerados en el modelo de transporte. Además se realiza la integración de los códigos inputs creados en Phreeqc para el modelo hidro-geo-químico a simular.
- **Aplicación de discretización y condiciones de borde en columna:** Finalmente en esta última sección, se realiza la construcción nodal de la columna a simular, donde además se ajustarán las condiciones iniciales de la pila, como son la humedad inicial y la composición de la solución al interior del lecho poroso. También se identifica los nodos en específico que se desean visualizar.

Finalmente, realizada la simulación se procede a realizar el post-procesamiento, basado en el análisis de gráficos o archivos output definidos en la primera sección de la configuración.

El módulo HPX versión 3.01 actualizado en el año 2020 es una versión beta del modelo de transporte multicomponente, que integra nuevas herramientas de cálculo y una interfaz gráfica más accesible a integrar códigos Phreeqc como también a la programación de funciones y variables globales mediante el lenguaje BASIC. Entre las principales novedades, contempla el uso de la versión PHREEQC 3.0 que permite utilizar el modelo de especiación química SIT para la corrección de la actividad, también tiene la capacidad de simular la difusividad de gases y modelos de transporte con porosidad dual que considera zonas inmóviles de los fluidos [41].

2.5. Caso de estudio Minera Tres Valles

2.5.1. Antecedentes de la empresa

Minera Tres Valles Spa es una faena minera de extracción de cobre proveniente de las minas Don Gabriel (rajo abierto) y Papomono (subterráneo), ubicadas en la quebrada de Manquehua, en el valle de Chalinga, al sur de la región de Coquimbo [42].

Es un proyecto minero que contempla la línea hidrometalúrgica para la extracción de cobre conformada por chancado, aglomeración, lixiviación en pila estática (LX), extracción por solventes (SX) y electro-obtención (EW) ubicada en la quebrada de Quilmenco. Tiene la capacidad de procesar 5,4 kt/d de mineral, provenientes de la explotación de sus propias minas y la compra de mineral a pequeñas mineras de la zona de salamanca, con una capacidad de planta de producir 18,5 kt/año de cátodos de cobre de alta pureza grado A.

La mena proveniente de Don Gabriel presenta una ley de aproximadamente 1,0% de cobre total (CuT), compuesta principalmente por sulfuros primarios y secundarios de cobre [26], mientras que los óxidos de cobre se le asocia a malaquita y crisocola. Por otro lado, la ganga está compuesta por minerales de alteración propilítica, como son la clorita, albita y epidota [43], [44].

2.5.2. Pruebas de lixiviación en medio cloruro

En el año 2015 la Minera Tres Valles llevo a cabo pruebas de lixiviación en medio clorurado, para lo cual ha desarrollado pilas pilotos como pruebas en columnas para observar el comportamiento de extracción de cobre [26]. Como se puede observar en la Figura 2.9 para las pruebas piloto realizado sobre el mineral proveniente de la mina Don Gabriel, la implementación de un medio cloruro aumenta la extracción de cobre en un 12% a los 140 días de lixiviación, sin embargo, comparando las velocidades de extracción para alcanzar un 50% del cobre recuperado, el medio cloruro solo requiere 20 días para alcanzar tal nivel de extracción comparado los 120 días lixiviación mediante el medio convencional. También se puede observar en la Figura 2.9 que el consumo específico de ácido sulfúrico disminuye en 3,1 kg de ácido/kg de cobre recuperado.

La gran relevancia de estos resultados da un indicio sobre el efecto del medio cloruro al aumentar en la cinética de extracción de cobre en los primeros periodos de riego, debido a la fácil disolución de las especies altamente solubles formadas en el proceso de curado (sulfatos y cloruros). Para tiempo mayores esta curva de extracción va disminuyendo la velocidad de incremento, a causa de la dificultad de lixiviar mineralogías complejas como son los sulfuros primarios.

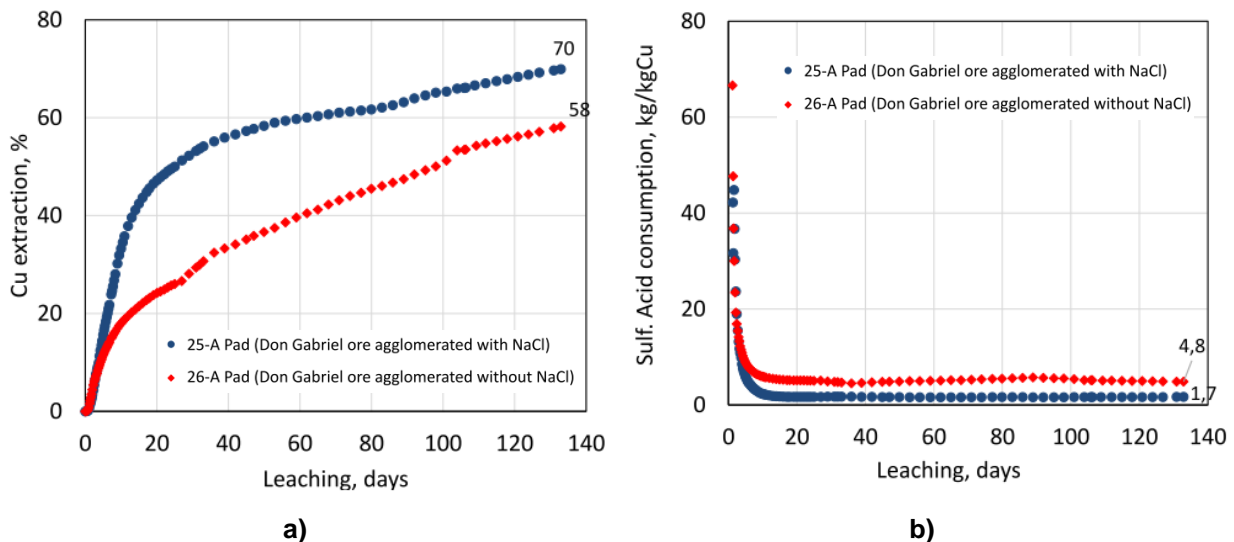


Figura 2.9: Resultados de pruebas de lixiviación en pilas piloto comparando la aglomeración con y sin NaCl realizadas por la Minera Tres Valles [26]. a) Curvas de extracción, b) Consumo de ácido sulfúrico.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1. Desarrollo del modelo de lixiviación

3.1.1. Simplificaciones generales de la simulación

La simulación de la pila lixiviación para el presente caso de estudio fue desarrollado en base a las siguientes simplificaciones:

- Se realizó la simulación de transporte tanto de flujo como de masa para un sistema unidimensional.
- No se consideró el movimiento de una fase gaseosa producto de la aireación, formación de gases o generación de vapor.
- El sistema está a una temperatura constante de 25°C, por lo cual no se consideró la variación de propiedades fisicoquímicas por efecto de la temperatura ni la variación de la constante cinética.
- La pila de lixiviación se consideró inicialmente como un sistema homogéneo tanto en la composición mineralógica como en la solución de impregnación.
- La pila de lixiviación mantiene sus propiedades geotécnicas homogénea a lo largo del lecho poroso en todo el tiempo simulado.
- Se despreciaron los efectos meteorológicos de precipitación y evaporación que puede afectar una pila de lixiviación en el balance de humedad.
- El movimiento de fluido a través del lecho poroso no considera la existencia de zona inmóviles o estancadas de fluido, además no se considera fenómenos de histéresis para el modelo hidráulico.

3.1.2. Definición de modelos y condiciones de equilibrio

Para los fenómenos de transporte de flujo de agua se utilizó la ecuación de Richards presentado en la expresión (2.8) junto al modelo de Van Genuchten – Mualem en un sistema de porosidad simple. Para el transporte de soluto se utilizó la expresión (2.10) correspondiente al modelo de convección, dispersión y reacción. En el término de reactividad de cada especie acuosa, se utilizó el siguiente modelo cinético en base a lo planteado en la sección 2.2.3 y simplificado al caso de estudio:

$$r_m = k_m \cdot (C_{\text{react}}) \cdot (1 - X_m)^{0.667} \cdot (1 - \text{SR}) \quad (3.1)$$

Donde SR se calculó a partir de una simulación hidro-geo-química de todas las especies presentes en el sistema y utilizando el modelo de especiación química SIT. Además en el Anexo 1 se definió que especies mineralógicas fueron simuladas en condiciones cinéticas de disolución, precipitación o únicamente en equilibrio para el caso de estudio.

3.1.3. Definición de las condiciones de borde

La simulación del proceso de lixiviación se realizó en un sistema unidimensional en sentido vertical, definiendo el eje de referencia en la zona superior de la columna de control. En la Figura 3.1 se presenta el modelo icónico del sistema a simular discretizado en nodos a lo largo del eje vertical con el signo positivo en la dirección ascendente.

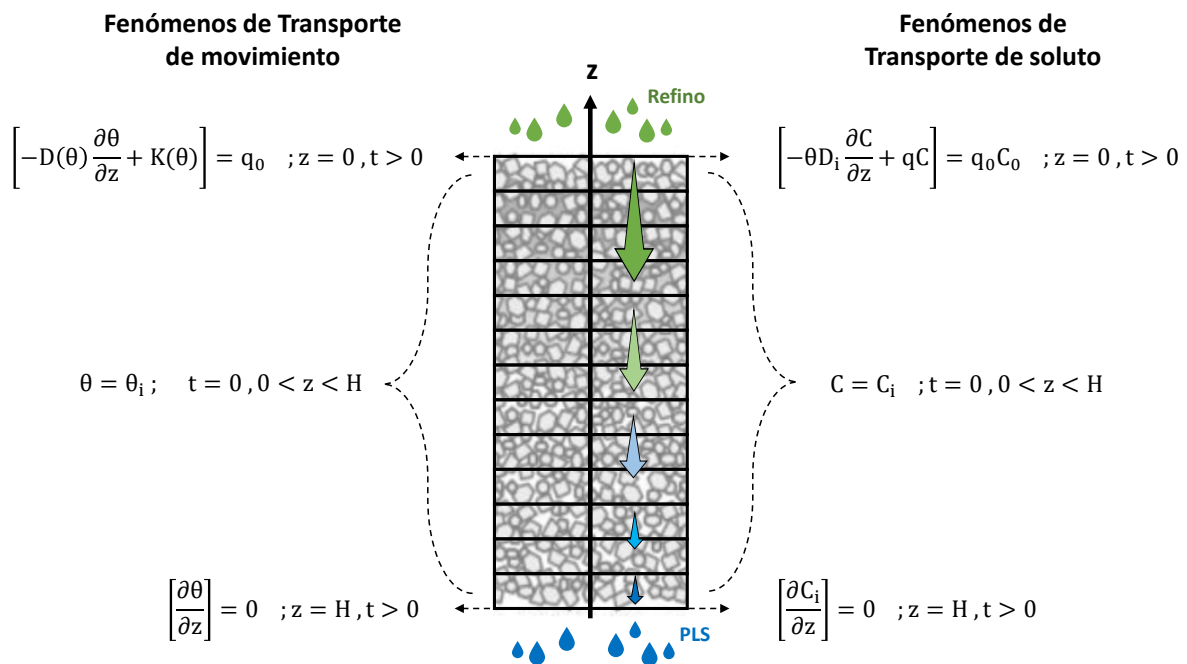


Figura 3.1: Modelo icónico del sistema de simulación unidimensional de una pila de lixiviación.

Para los modelos transporte de movimiento de fluido, la zona superior de la columna se ajusta a un flujo constante correspondiente a la tasa de riego del refino, al interior de la columna se define una humedad inicial de la pila obtenido según las condiciones de curado, y finalmente en la zona inferior se ajusta el flujo a condiciones de drenaje libre del PLS infiltrado.

Para el modelo de transporte de soluto, el nodo superior está restringido a la composición de la solución refino que es constante a lo largo del tiempo, al interior de la columna se tendrá una composición inicial de la solución de empape obtenido del proceso de pretratamiento químico, y finalmente en la zona inferior estará sujeto al drenaje libre de la composición del PLS infiltrado.

3.2. Metodología de simulación

La metodología de simulación contempló la elaboración de diferentes actividades tanto de investigación, calibración y estimación, lo cual permitió diseñar un caso de estudio comparable a las pruebas piloto de lixiviación medido en Tres Valles. En la Figura 3.2 se presenta un esquema de la construcción del problema a simular mediante el acople Phreeqc – Hydrus a partir de un caso de estudio correspondiente.

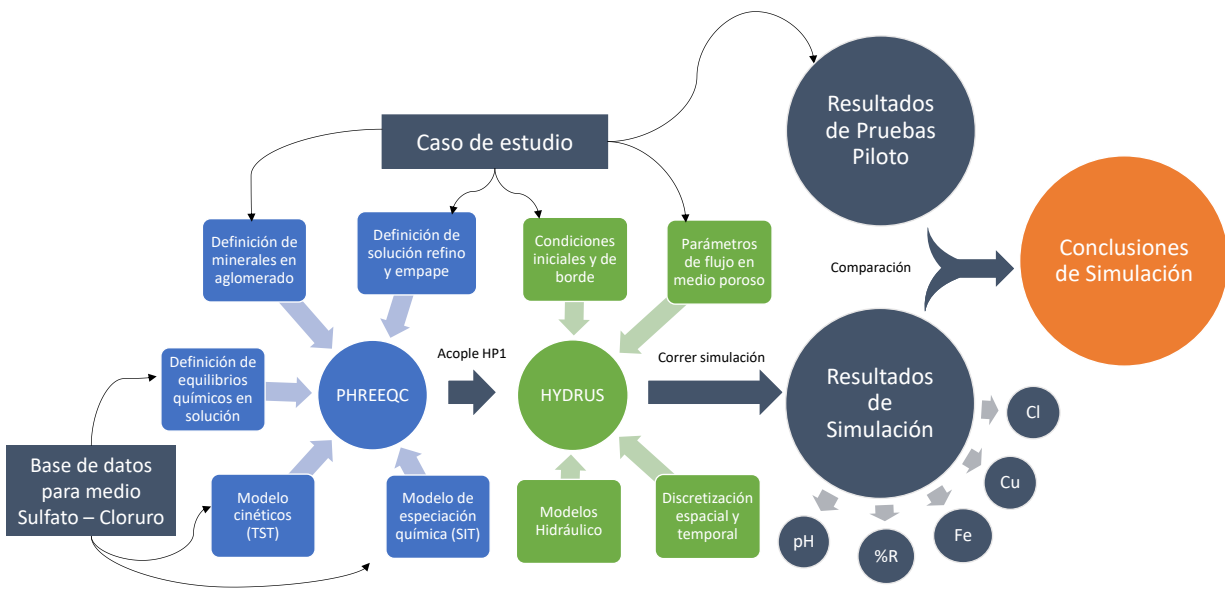


Figura 3.2: Esquema de la metodología de simulación para una pila lixiviación mediante el acople de Phreeqc – Hydrus para un caso de estudio propuesto.

La sección en color azul del esquema presentado en la Figura 3.2 contempla todos los módulos relacionados a los cálculos hidro-geo-químicos que realiza el programa Phreeqc, lo cual contempla los siguientes puntos fundamentales:

- La utilización de una base datos que utilice el modelo de especiación química SIT para el cálculo del coeficiente de actividad en soluciones concentradas.

- La elección de los modelos cinéticos para cada una de las especies mineralógicas formadas en el proceso de curado y que son posteriormente lixiviadas.
- La elección de los equilibrios químicos de mayor importancia en la lixiviación en medio sulfato cloruro como son formación de cloro complejos con cobre y hierro.
- La elección de las especies mineralógicas tanto de cobre como de ganga, sumado a la elaboración de una solución refino y de empape en el aglomerado.

Obtenido los archivos inputs de Phreeqc con los respectivos códigos preparado, se pasa a la sección verde del diagrama, correspondiente a la zona de modelación de fluidodinámica y transporte de solutos que realiza Hydrus, cuyos fundamentales objetivos en la simulación contempla:

- La integración del input creado en Phreeqc para acoplarlo al modelo de transporte de soluto mediante la utilización del módulo HP1 definido en Hydrus.
- La utilización del modelo hidráulico en condiciones de flujo no saturado apropiado para la simulación de pilas de lixiviación.
- El uso de modelos de transporte de solutos con fenómenos de dispersión hidráulica y reacción química.
- La definición de las condiciones de iniciales y de borde de la pila de lixiviación llevado a una columna de simulación, según los criterios de operación de una pila.

Finalmente, se compararon los resultados de simulación con el registro experimental de las pruebas metalúrgicas realizadas a escala piloto por la Faena Tres Valles, con el fin de sacar conclusiones o reajustar parámetros cinéticos de las especies minerales.

3.3. Secuencia de actividades

Para llevar a cabo la estructura de simulación mediante el acople Phreeqc – Hydrus presentado en la Figura 3.2, se requirió desarrollar una serie de ajustes y definiciones tanto de parámetros, equilibrios químicos y composiciones mineralógicas previas al diseño de una interfaz de simulación del caso de estudio. A continuación, se presentan cada una de las actividades a realizar de forma secuencial para la preparación del trabajo de simulación.

3.3.1. Ampliación y validación de base de datos

Para llevar a cabo los cálculos hidro-geo-químicos que realiza Phreeqc, se utilizó la base de datos "sit.dat" que viene instalada de forma predeterminada en el programa, la cual permite utilizar el modelo teórico de especiación química SIT previamente descrito. Sin embargo, al ser una base de datos que no está diseñada para medios de lixiviación sulfato – cloruro, no presentaba una serie de definiciones de parámetros epsilon (ϵ), equilibrios químicos, reacciones de disolución y/o precipitación de especies mineralógicas y modelos cinéticos necesarios para las simulaciones. Para lo cual se recurrió a realizar las siguientes actividades:

- Se agregó las principales reacciones de equilibrio en solución y disolución de fases según las constantes de equilibrio publicadas en la literatura o presentadas en las demás bases de datos de Phreeqc. Los datos recopilados se incorporaron a los módulos de "EQUILIBRIUM_PHASES" y "PHASES" del archivo input Phreeqc para la simulación.
- Se realizó el ajuste de parámetros epsilon (ϵ) mediante regresiones de datos experimentales encontrados en la literatura, como son curvas de distribución de especies complejas o gráficos de solubilidad de algunas especies solubles. Para este ajuste se utilizó el programa computacional PEST que permite acoplar las simulaciones de Phreeqc con métodos de optimización de parámetros [45]. Se recopilaron los parámetros para cada par especies y se agregaron al módulo de "SIT" de Phreeqc.
- Para los modelos cinéticos se diseñaron los códigos según la estructura de programación básica de Phreeqc en HP1, incorporando un término topológico con el parámetro φ igual a $2/3$, para interpretar partículas con morfologías esféricas; un parámetro k_i para la constante cinética de cada especie ajustable en las simulaciones de caso de estudio; y finalmente el término $(1 - SR)$ correspondiente al modelo TST. Los modelos cinéticos de cada especie fueron incorporados en el módulo de "RATES" de Phreeqc.

Tabla 3.1: Ejemplo de modelo cinéticos de disolución y precipitación escrito en lenguaje Phreeqc para HP1.

Modelo cinético de disolución	Modelo cinético de precipitación
<pre> Chalcanthite -mybasic -start mole = 0 if SR("Chalcanthite") < 1 then k_red = (m()/m0())^(2/3) k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") rate = k*(1 - SR("Chalcanthite")) mole = rate*time() if (mole > m()) then mole = m() endif save(mole) -end </pre>	<pre> Jarosite (Na) -mybasic -start mole = 0 if SR("Jarosite(Na)") > 1 then k = parm(1)/conv_t("s") rate = k*(1 - SR("Jarosite(Na)")) mole = rate*time() endif save(mole) -end </pre>

3.3.2. Ajuste de parámetros en modelos de transportes

Para la calibración del modelo hidráulico en condiciones de no saturación, se utilizó el modelo de porosidad simple de Van Genuchten – Mualem que proporciona Hydrus, activando las condiciones de presión capilar por presencia de aire e inhabilitando los fenómenos de histéresis.

Utilizando la herramienta de modelación inversa que presenta Hydrus se ajustaron los parámetros del modelo a partir de los datos medidos en el drenaje de las pruebas piloto de Tres Valles. En este sentido, se asignó una humedad residual que se encuentre próximo a lo publicado en la literatura para pilas de lixiviación, mientras que la humedad de saturación, parámetros de Van Genuchten y conductibilidad hidráulica fueron iterados por el mismo programa dentro de un rango operativo indicado por la literatura.

	Qr	Qs	Alpha	n	Ks	I
Initial Estimate	0,08	0,39	0,8	1,8	10	0,5
Minimum Value	0	0,32	0,2	1,1	5	0
Maximum Value	0	0,4	5	5	15	0
Fitted ?	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Figura 3.3: Cuadro de ajuste de parámetros en el módulo de modelación inversa en Hydrus.

La humedad inicial en la columna solo se pudo ajustar cambiando manualmente el valor por cada regresión, por lo cual se fue probando diferentes combinaciones de parámetros obtenido para cada valor de humedad inicial dado, buscando alcanzar el mejor ajuste.

Finalmente los parámetros de modelo de transporte de soluto, se definieron las difusividades de los iones en soluciones diluidas publicados en la literatura [46] (Ver Anexo 3), mientras que la dispersividad longitudinal se calculó mediante el modelo de Lallemand-Barres presentado en la Tabla 2.1 de la sección de fenómenos de transporte.

3.3.3. Definición de especies y soluciones en el caso de estudio

Se elaboró una estimación de las principales especies mineralógicas que se podrían encontrar en el yacimiento Don Gabriel de Minera Tres Valles, con el fin de poder estimar la composición del aglomerado en base al mineral de entrada. Para realizar esta estimación se investigó las posibles litologías de los yacimientos de la zona según publicaciones de la literatura, además de utilizar las leyes de las pruebas de cobre secuencial reportado en el informe NI 43-101 de Tres Valles [42], como también la distribución de sulfuros indicada por Hasan (2019) para las pruebas piloto del yacimiento Don Gabriel [26] (ver la Figura 3.4). Para ajustar leyes de elementos y composición mineralógica se utilizó el programa HSC- Chemistry como herramienta de balance.

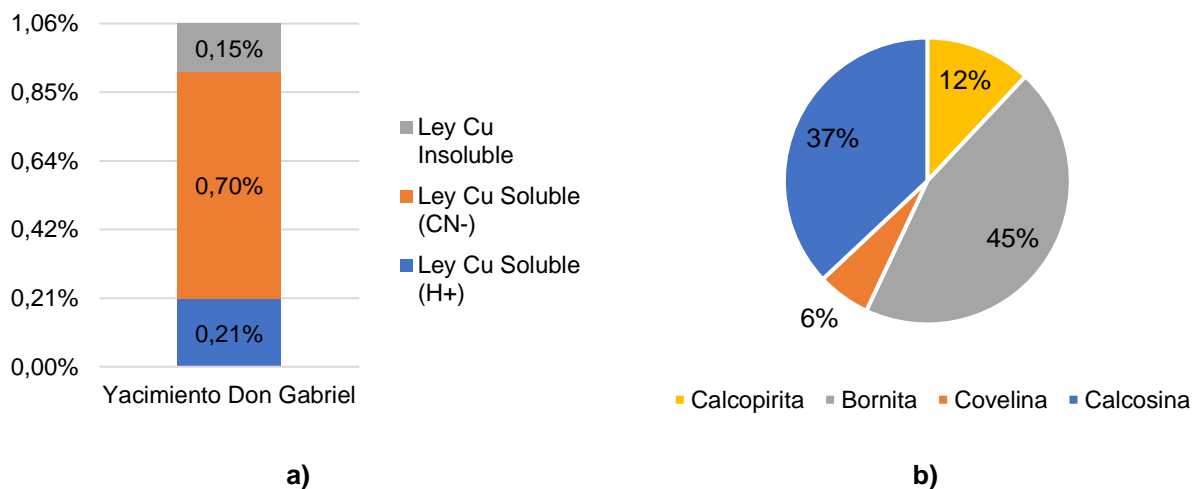


Figura 3.4: Caracterización mineralógica del yacimiento Don Gabriel. a) Ley de cobre mediante prueba de lixiviación secuencial reportado en el informe NI 43-101 [42], b) Distribución de sulfuros de cobre, Hasan 2019 [26].

La elaboración de la composición mineralógica y la formación de nuevas especies precipitadas en el aglomerado post tratamiento químico (curado), se realizó mediante la estimación de niveles de disolución como de precipitación de las especies presentes, limitado por el consumo de ácido y la estequiometría de las reacciones químicas

correspondiente. Se creó una simulación de un aglomerador en el módulo Sim-Flowsheet del programa HSC-Chemistry, para incorporar flujos de entrada y reacciones químicas con porcentajes de reactividad según se estimó en la Tabla 3.2 y Tabla 3.3. También en el balance del aglomerado se consideró las mismas condiciones de pretratamiento de las pruebas piloto en la columna 3 indicada en la Tabla 3.4.

Tabla 3.2: Reactividad de disolución en medio sulfato – cloruro estimado.

Nivel	Mineral	(%) Disolución
Alto	Óxidos, Carbonatos	50
Medio	Halita, Calcosina, Bornita	30
Bajo	Covelina	10
Muy bajo	Cuarzo, Calcopirita, Silicatos, Cloritas, Pirita	0,1

Tabla 3.3: Reactividad de formación en medio sulfato – cloruro estimado.

Nivel	Mineral	(%) Precipitación
Alto	Chalcantita, Yeso, Mirabilita	65
Medio	Epsomita, Alunógeno, Melanterita, Eriocalcita	30
Bajo	Lawrencita, Molisita	10

Tabla 3.4: Agregado en el aglomerador para el pretratamiento químico [42].

Insumo	Razón kg/t de mineral
Razón de H ₂ SO ₄	11
Razón de H ₂ O	53
Razón de NaCl	21

Para la preparación de las soluciones en la simulación se utilizó como referencia los datos experimentales de riego y drenaje publicados en las pruebas piloto de Tres Valle, para lo cual se pudo ajustar específicamente las concentraciones promedio de cobre, cloro, férrico, ferroso, pH y Eh del refino. Por otro lado, la solución de empape en el aglomerado,

se preparó según el balance de masa realizado en HSC-Chemistry, considerando los volúmenes de agua y ácido incorporado al sistema.

Para los elementos que no fueron medidos, como el aluminio, sodio, calcio y magnesio, se estimó una composición próxima a las condiciones de equilibrio en una operación de lixiviación y en la disolución de especies en el proceso de curado. Finalmente, se balanceó eléctricamente las soluciones en Phreeqc mediante el ajuste de la composición de sulfato (SO_4^{2-}) utilizando el comando “charge” en simulaciones individuales.

3.3.4. Simulación del caso estudio mediante acople Hydrus – Phreeqc

Completada las tareas de acondicionamiento, se prosiguió a crear y completar la interfaz de simulación en Hydrus mediante el módulo HP1 versión 2020, que permite la utilización de Phreeqc 3.0. Se comenzó con el pre-procesamiento de la información requerida para la elaboración de la simulación, empezando por la definición de los modelos de transporte a utilizar en el caso de estudio, como se indica en la Figura 3.5. Además, se definió la altura de la pila de lixiviación a 3 metros y un tiempo de riego igual a 30 días. Las demás configuraciones de imprimir datos se dejaron por predeterminadas del programa.

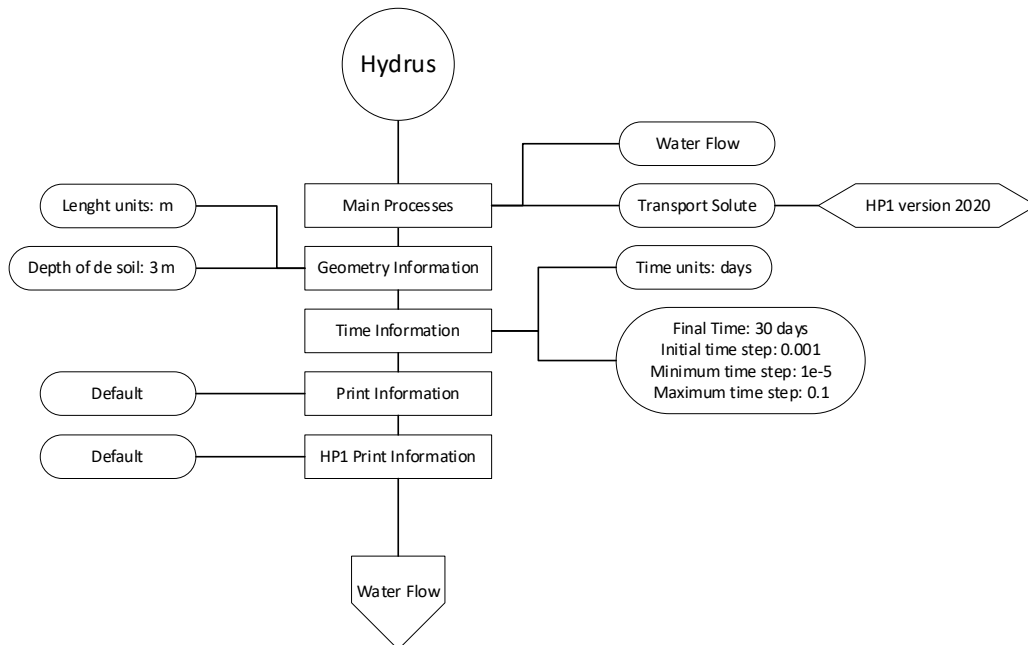


Figura 3.5: Esquema de construcción de las principales configuraciones iniciales del programa Hydrus en la ventana de pre-procesamiento.

En la Figura 3.6 se presenta las configuraciones realizadas para el modelo hidráulico, definiendo el modelo de porosidad simple de Van Genuchten – Mualem, con presiones capilares por presencia de aire e inhabilitado fenómenos de histéresis. Se incorporó los parámetros hidráulicos ajustados para el caso de estudio y se definieron las condiciones de borde según las condiciones de operacionales ideales en una pila, como una tasa de riego constante igual a 8 L/m²/h en la zona superior y un drenaje libre de la solución en la zona inferior de la pila. Finalmente, se seleccionó la opción de trabajar con una humedad inicial en la columna, buscando asimilar el empape con el que quedan los aglomerados luego del periodo de curado.

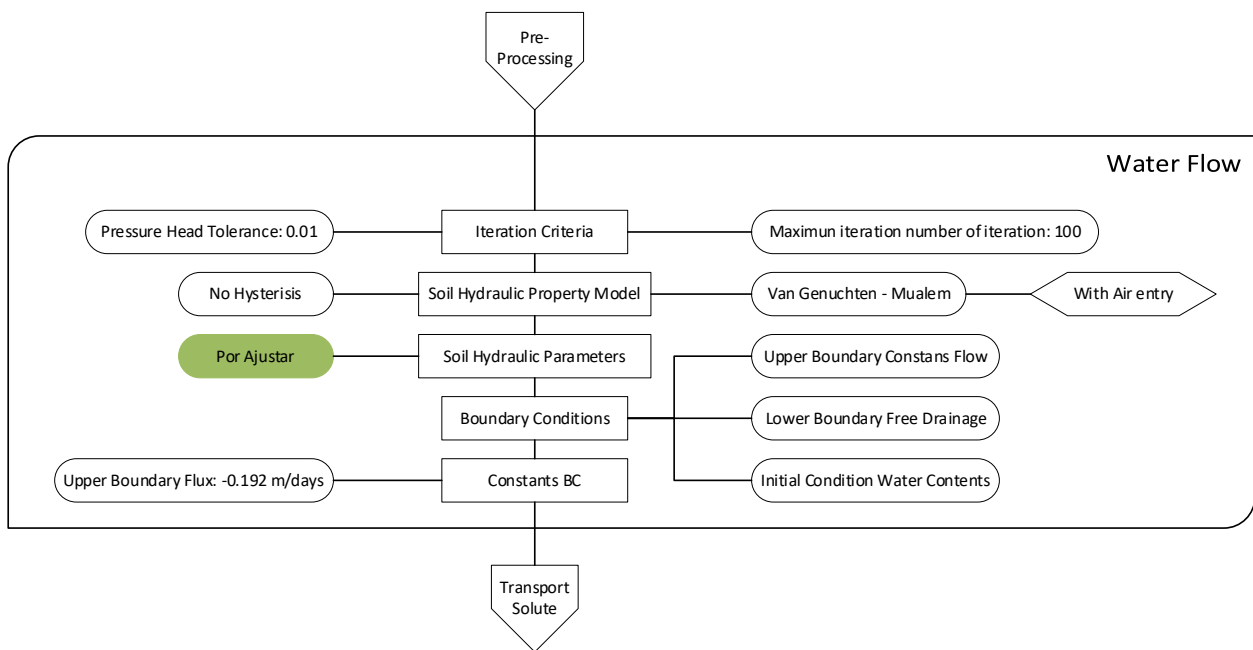


Figura 3.6: Esquema de construcción de las principales configuraciones del módulo de fluidodinámica del programa Hydrus en la ventana de pre-procesamiento.

Luego se continuó con la configuración del modelo de transporte de soluto, como se indica en la Figura 3.7, donde el módulo HP1 toma un rol importante al incorporar los archivos inputs de Phreeqc recientemente simulado y calibrado. Se completó con los parámetros de transporte definidos en el Anexo 3 para la difusividad de cada especie y un valor de dispersividad igual a 0,3 m según el modelo de Lallemand-Barres. Finalmente, se ajustaron las condiciones de borde a la composición del refino en la parte superior y a condiciones de drenaje libre en la zona inferior a la cual percola el PLS.

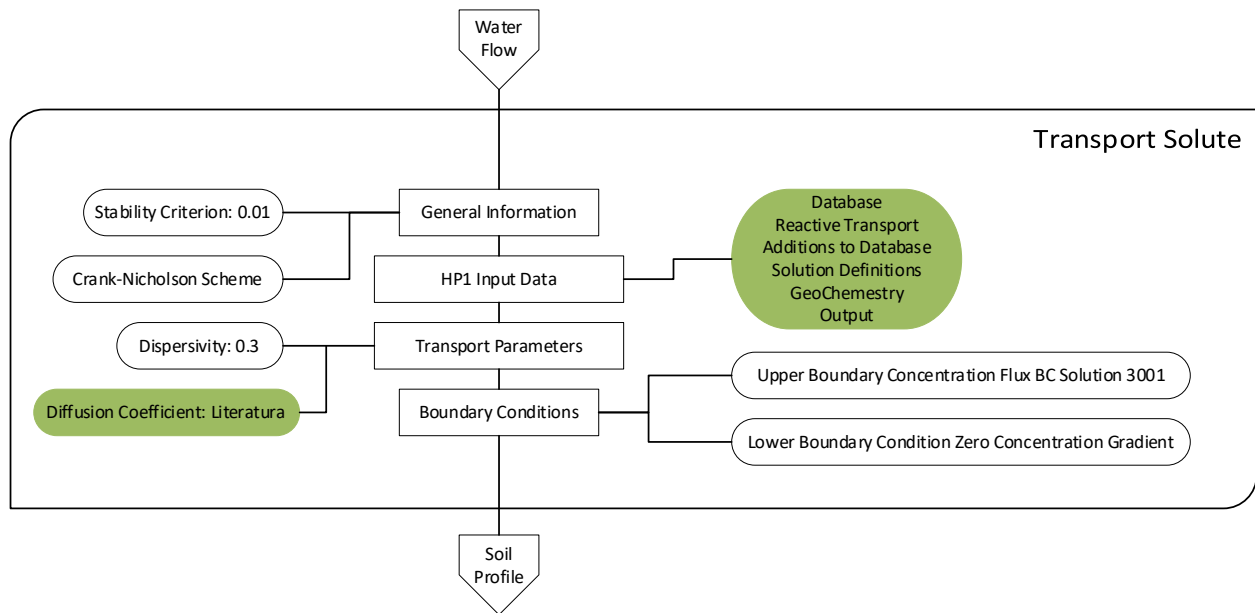


Figura 3.7: Esquema de construcción de las principales configuraciones iniciales del módulo de transporte de soluto del programa Hydrus en la ventana de pre-procesamiento, considerando la incorporación HP1 versión 2020.

Para la configuración de las características del perfil del suelo presentada en la Figura 3.8, se definió un total de 101 nodos para la discretización espacial de la columna, además de la asignación de la composición 1001 a la solución de impregnación inicial en la columna en base a una humedad inicial calculado respectivamente. Finalmente, se asignó al nodo 101 como punto de control en la toma de resultados de la columna para visualizar composición del PLS y el respectivo flujo de salida.

Obtenidos los datos de simulación, se extrajo y manipulo con herramientas procesadora de datos (Python y Excel), los resultados exportados de Hydrus, para el cual se diseñaron las curvas de concentración de los elementos en el PLS, como también la curva de extracción de cobre y pH de la solución, de tal forma que fueron comparadas con los resultados de las pruebas de minera Tres Valles.

Además, también se realizaron pruebas computacionales de sensibilidad ante variables operacionales de lixiviación, como son la altura, dispersividad y tasa de riego, con el fin de discutir la versatilidad del modelo propuesto para lixiviación ante distintas condiciones de estudio.

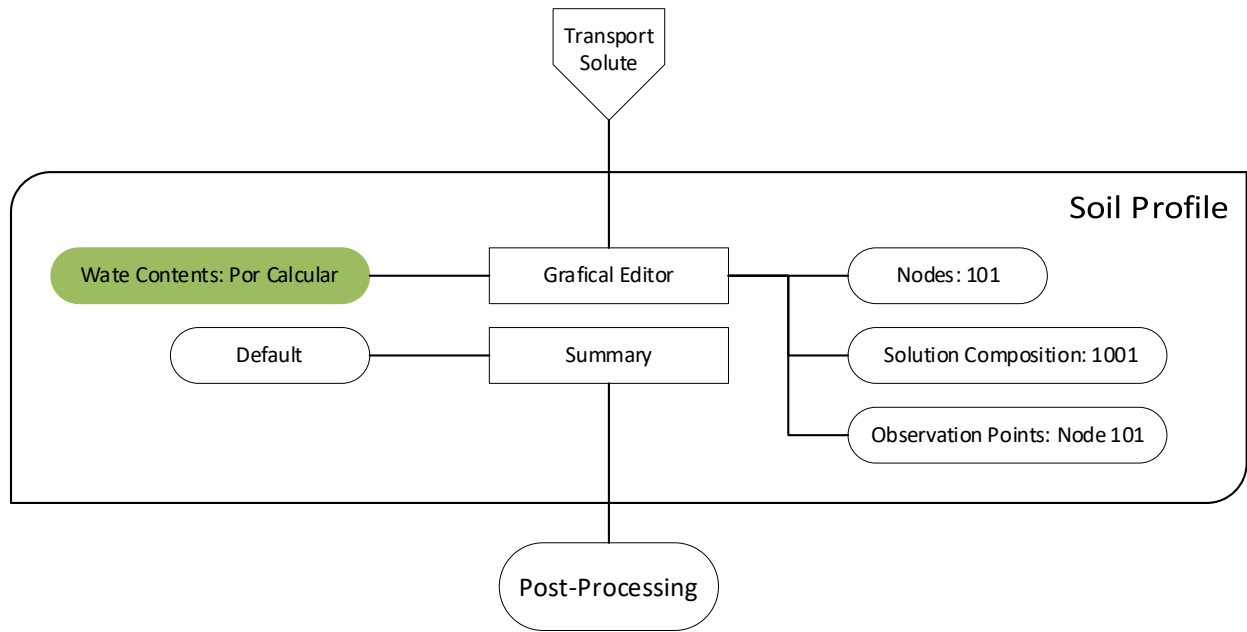


Figura 3.8: Esquema de construcción de las principales configuraciones del perfil del suelo en el programa Hydrus en la ventana de pre-procesamiento.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Calibración de base de datos SIT

4.1.1. Calibración de especies complejas en medio cloruro

Para la primera parte de la calibración del modelo SIT, se obtuvieron los resultados de las simulaciones de especiación química de los complejos cuproso – cloruro y cúprico – cloruro, lo cual permitió en primera instancia limitar la variabilidad de combinaciones posibles al definir parámetros ϵ de cada par de especies al momento de ajustar la solubilidad posteriormente.

En la Figura 4.1 se tiene la especiación química para un sistema cuproso – cloruro comparado a los datos publicado por Velázquez (2009), donde se observa la distribución de los cloros complejos a medida que aumenta la concentración de cloruro en el sistema. Según se observa en las curvas de simulación con el modelo SIT, se tiene un correcto ajuste en la especiación del CuCl_2^- y el CuCl_3^{2-} hasta los 2,8 mol/kg H_2O de HCl. A partir de este ajuste se obtuvieron 2 parámetros ϵ indicados en la Tabla 4.1 para los respectivos pares iónicos.

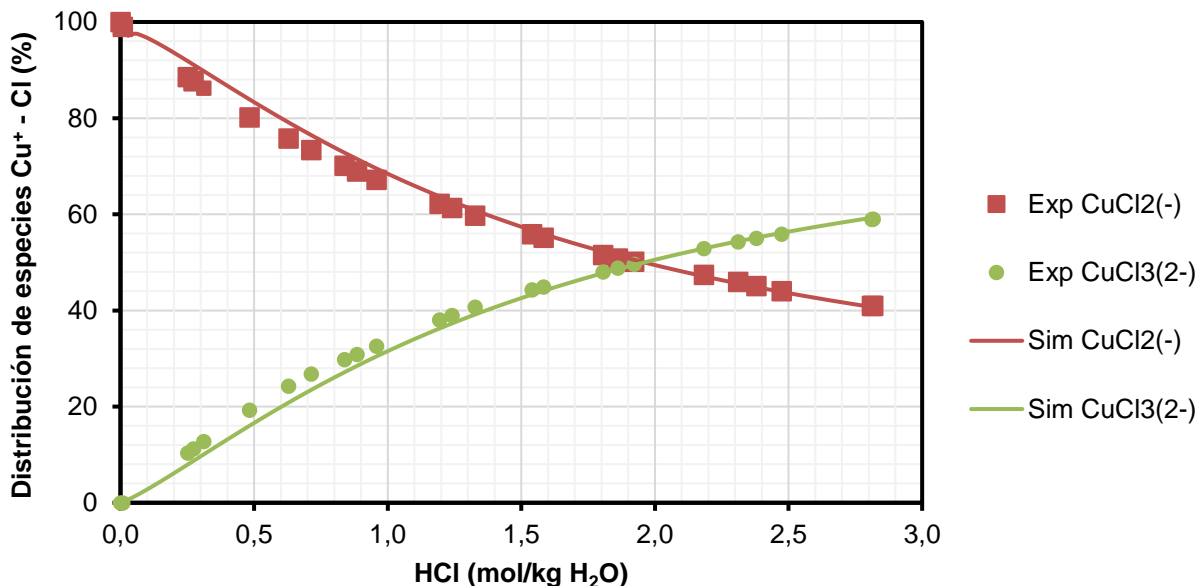


Figura 4.1: Simulación de la distribución de especies $\text{Cu}^+ - \text{Cl}$ utilizando el modelo SIT ajustado considerando 0,018 mol/kg H_2O de Cu^+ inicial. Data experimental obtenido de L. Velázquez (2009) [47].

Para el sistema cúprico – cloruro, se presenta en la Figura 4.2 los resultados de la simulación para la formación de cloro complejos a medida que aumenta la concentración de NaCl en el sistema. Se puede observar que para los distintos complejos de cobre se logra un correcto ajuste en la distribución de las especies hasta los 4 mol/kg H₂O de NaCl, sobre esta concentración los complejos CuCl⁺ y CuCl₃⁻ pierden similitud con los resultados publicados.

En la práctica, esta limitación no significaría ser una gran limitación para utilizar la base datos en procesos de lixiviación en medio cloruro, dado que las concentraciones en estos sistemas normalmente no superan los 140 g/L de cloruro en las soluciones. Para este sistema se obtuvieron 3 parámetros SIT presentados en la Tabla 4.1, a partir del ajuste del modelo según los datos publicados por Hsin-Hsiung (1989).

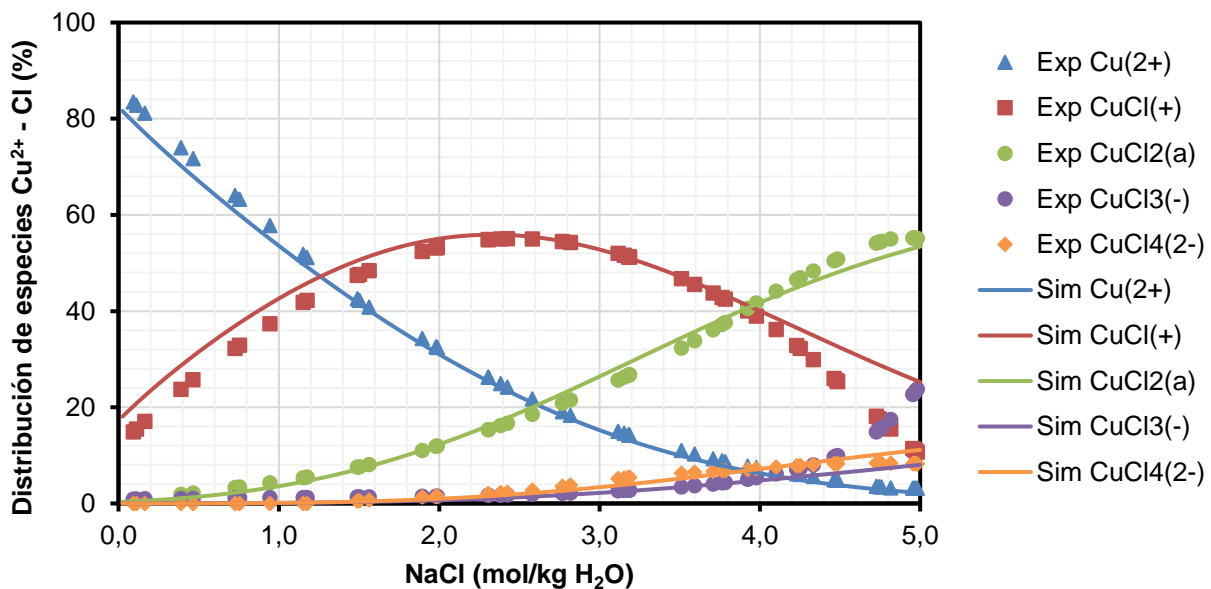


Figura 4.2: Simulación de la distribución de especies Cu²⁺ - Cl utilizando el modelo SIT ajustado considerando 0,2 mol/kg H₂O de Cu²⁺ inicial. Data experimental obtenido de Hsin-Hsiung (1989) [48].

Finalmente, en la Figura 4.3 se presenta la simulación del sistema férrico – cloruro ajustado al modelo SIT según los datos publicado por Hernández (2013), para lo cual se observa curvas de distribución de los complejos cloruros no tan próximos a los datos experimentales. Gran parte de la dificultad de ajustar este modelo se debe a la gran variedad de constante de equilibrios para la formación de complejos publicado en la

bibliografía, lo cual incide en el ajuste de los parámetros SIT. En la Tabla 4.1 se presentan los 5 parámetros obtenidos de la calibración de este sistema.

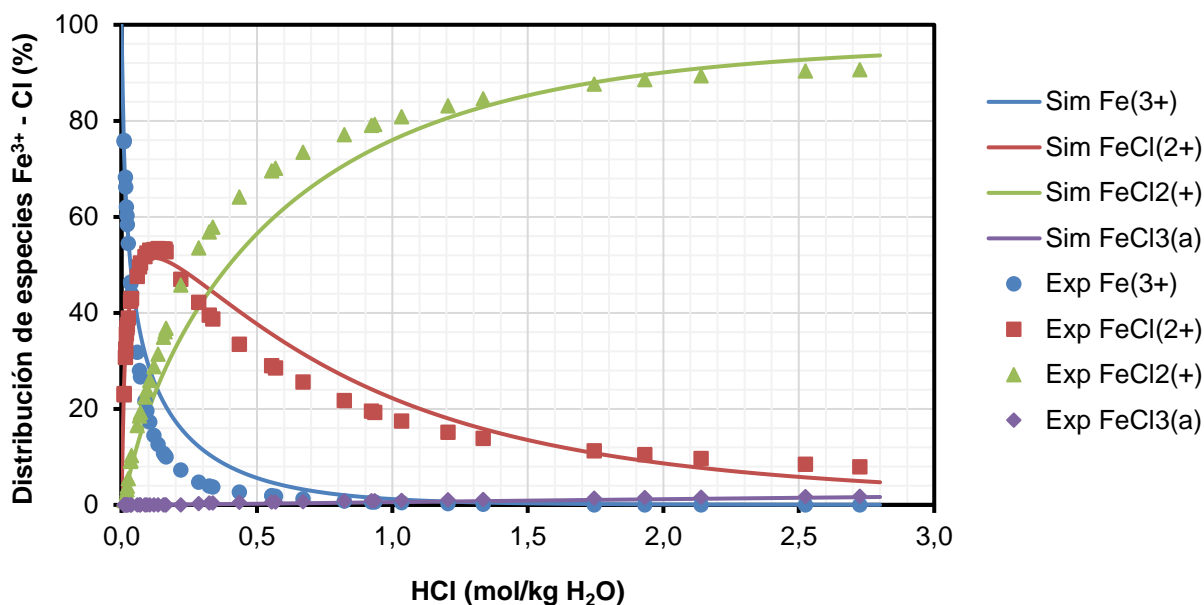


Figura 4.3: Simulación de la distribución de especies Fe^{3+} - Cl utilizando el modelo SIT ajustado considerando 0,001 mol/kg H_2O de Fe^{3+} inicial. Data experimental obtenido de P. Hernández (2013) [30].

Tabla 4.1: Resultados del ajuste de parámetros $\epsilon_{i,j}$ para el modelo SIT en sistemas acuosos con especies complejas Cu - Fe - Cl.

Par de interacción	$\epsilon_{i,j}$ ajustado	Sistema de ajuste	Autor de la data
$\text{H}^+ - \text{CuCl}_2^-$	0,01	$\text{Cu}^+ - \text{Cl}^-$	L. Velásquez, 2009
$\text{H}^+ - \text{CuCl}_3^{2-}$	0,05	$\text{Cu}^+ - \text{Cl}^-$	L. Velásquez, 2009
$\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,15	$\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^-$	Hsin-Hsiung, 1989
$\text{CuCl}^+ - \text{Cl}^-$	-0,01	$\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^-$	Hsin-Hsiung, 1989
$\text{CuCl}_2 - \text{Cl}^-$	-0,21	$\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^-$	Hsin-Hsiung, 1989
$\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$	0,76	$\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$	P. Hernández, 2013
$\text{FeCl}_2^+ - \text{Cl}^-$	-0,15	$\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$	P. Hernández, 2013
$\text{FeCl}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,15	$\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$	P. Hernández, 2013
$\text{FeCl}_3 - \text{Cl}^-$	-0,06	$\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$	P. Hernández, 2013

4.1.2. Calibración de solubilidades de las especies en el aglomerado

Obtenido los 9 parámetros SIT ajustados para la formación de complejos cloruro con cobre y hierro, se procedió a ajustar los demás parámetros para la solubilidad de algunas especies mineralógicas solubles.

En la Figura 4.4 se presenta la simulación de la solubilidad de la nantokita en función del NaCl agregado, para lo cual se tienen datos experimentales publicados por Fritz (1982) y Berger (1984). Se puede observar que el modelo SIT ajustado presenta una correcta regresión comprado a los datos experimentales. En el Anexo 4 también se adjunta los resultados de solubilidad de la nantokita en función del HCl, donde igualmente se observa el aumento de la solubilidad de esta especie a medida que aumenta la concentración de cloruro en la solución. En general se ajustó el modelo solo con 2 parámetros SIT para limitar la solubilidad de la nantokita en un sistema cloruro.

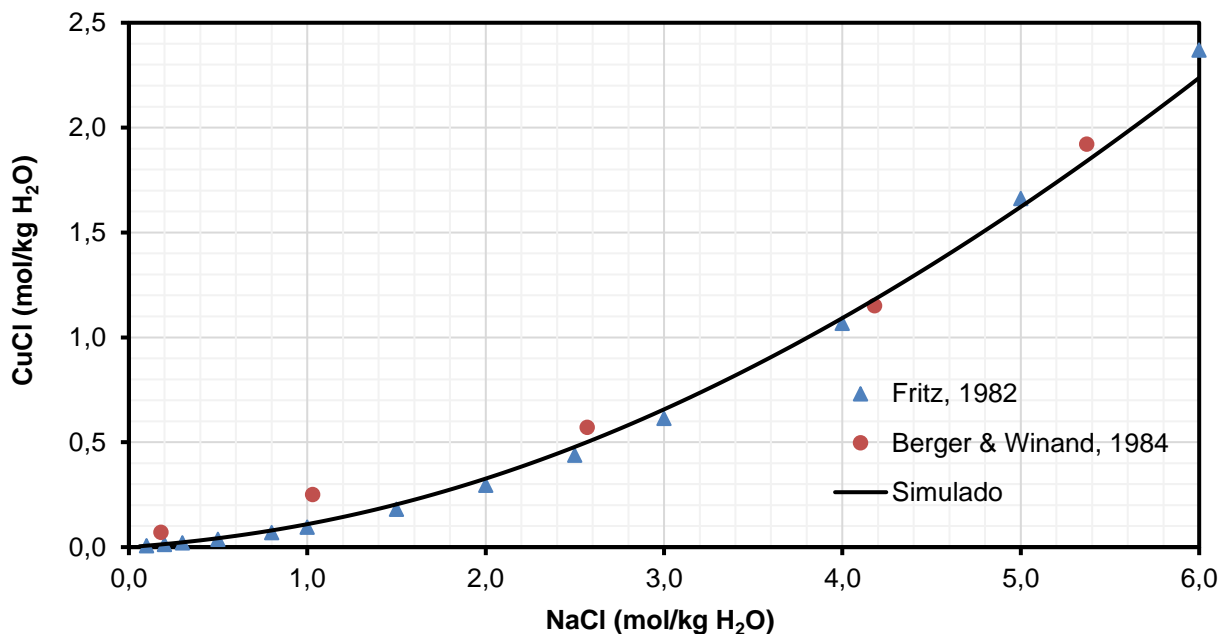


Figura 4.4: Simulación de la solubilidad de la nantokita en función de la concentración de NaCl utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de J. Fritz (1982) y Berger (1984) [49].

Para la solubilidad de la erioalcita, se utilizó la data publicada por Berger (1984), quien obtuvo curvas experimentales de solubilidad CuCl₂ – NaCl con las respectivas especies sobresaturadas en equilibrio. En la Figura 4.5 se presenta las simulaciones de la

solubilidad de la erioalcita en función de la concentración de NaCl, donde se logró un correcto ajuste para el equilibrio con erioalcita hasta los 3,6 mol/kg H₂O de NaCl, sin embargo, para concentraciones mayores en donde el NaCl se encuentra en equilibrio, el modelo SIT sobredimensiona la solubilidad de la halita respecto a los datos experimentales.

Para esta simulación, se lograron ajustar parámetros SIT relacionado a la solubilidad de la erioalcita como también de la halita, resultando en un total de 6 parámetros SIT presentados en la Tabla 4.2.

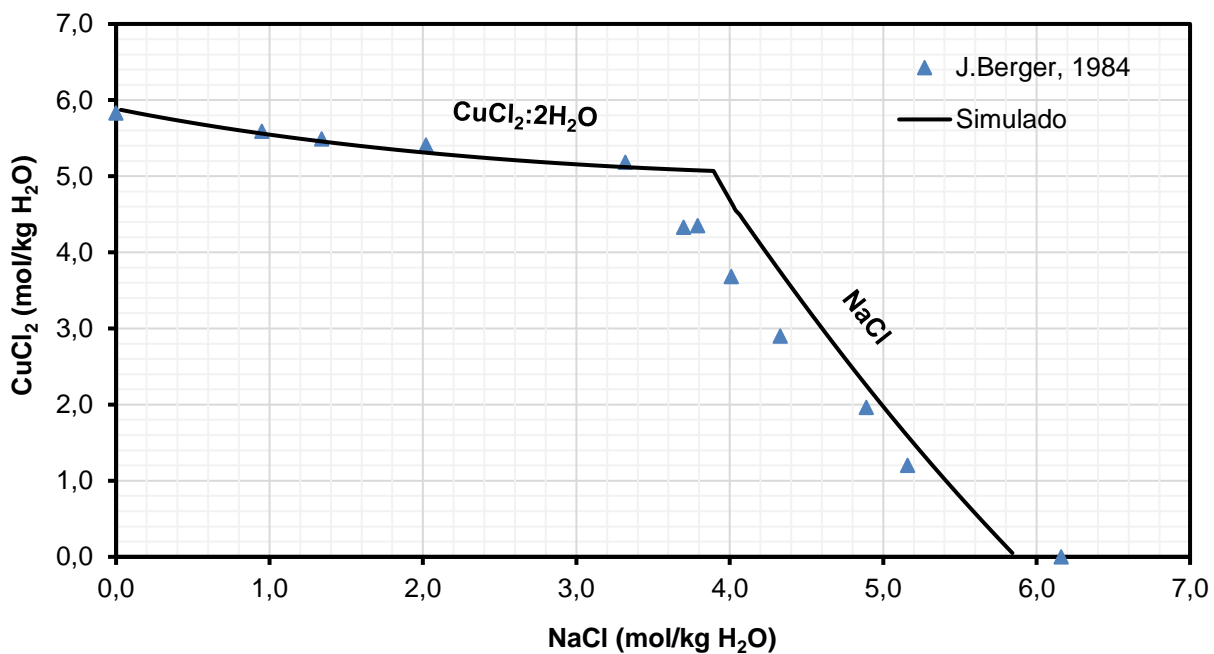


Figura 4.5: Simulación de la solubilidad de la erioalcita en función de la concentración de NaCl utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de J. Berger (1984) [49].

Finalmente, en la Figura 4.6 se presenta una simulación de la solubilidad de la chalcantita en función del ácido sulfúrico, para una solución inicial con composición similar a la del agua mar, publicado por Justel (2015). Se puede observar que el modelo SIT ajustado para esta especie presenta una correcta regresión a partir de los datos experimentales, observando una leve disminución de la solubilidad de la chalcantita a medida que aumenta la concentración de ácido en la solución.

Llevar a cabo el ajuste del modelo SIT para la chalcantita requirió también ajustar la especiación y equilibrios químico de la especie HSO_4^- , lo cual fue realizado en conjunto con la investigación realizada en el Hydroprocess 2021 por Casas (2021) [50]. En total se obtuvieron 8 parámetros SIT para ajustar la solubilidad de la chalcantita.

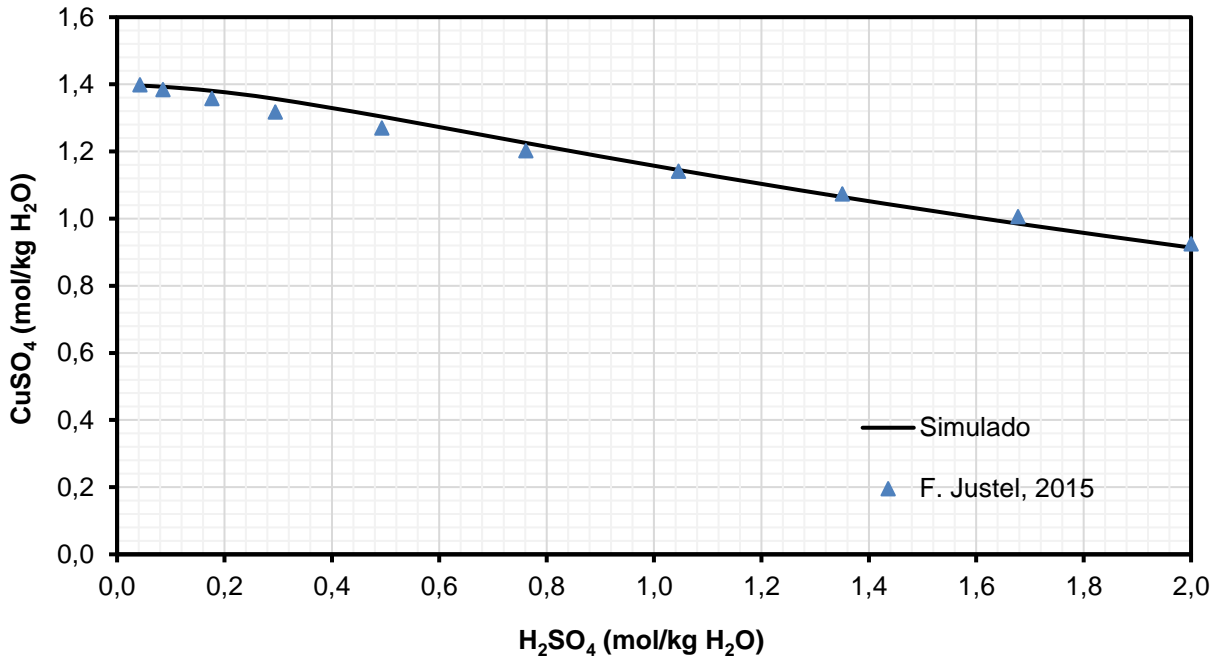


Figura 4.6: Simulación de la solubilidad de la chalcantita en función de la concentración de ácido sulfúrico utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de F. Justel (2015) [31].

También se llevaron a cabo la determinación de parámetros SIT para el yeso y la epsomita, presentado en Anexo 4. En resumen, se ajustaron un total de 36 parámetros SIT ($\epsilon_{i,j}$) considerando las simulaciones de especiación química de los complejos y las solubilidades de cada especie. Además se utilizaron 3 parámetros SIT definidos por la Nuclear Energy Agency (OECD) [51] para sistemas hierro – cloruro que no lograron calibrarse en el presente trabajo.

Tabla 4.2: Resultados del ajuste de parámetros épsilon para el modelo SIT para la solubilidad de especies.

Par de interacción	Parámetro $\epsilon_{i,j}$ ajustado	Solubilidad	Autor de la data
HCl – Cl ⁻	0,07	Nantokita	J. Fritz, 1982
Na ⁺ – CuCl ₂ ⁻	-0,11	Nantokita	J. Fritz, 1982

$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	0,05	Eriocalcita	J. Berger, 1984
$\text{Na}^+ - \text{CuCl}_4^{2-}$	0,6	Eriocalcita	J. Berger, 1984
$\text{Na}^+ - \text{CuCl}_3^-$	0,1	Eriocalcita	J. Berger, 1984
$\text{Na}^+ - \text{CuCl}_2$	0,32	Eriocalcita	J. Berger, 1984
$\text{Cu}^{2+} - \text{CuCl}_2$	1,1	Eriocalcita	J. Berger, 1984
$\text{CuCl}^+ - \text{CuCl}_2$	0,87	Eriocalcita	J. Berger, 1984
$\text{Fe}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,16	Lawrencita	Afonickin y Gajdukova, 1975
$\text{FeCl}^+ - \text{Cl}^-$	0,026	Lawrencita	Afonickin y Gajdukova, 1975
$\text{Na}^+ - \text{FeCl}_3^-$	0,56	Lawrencita	Afonickin y Gajdukova, 1975
$\text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	0,05	Chalcantita	F. Justel, 2015
$\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	-0,25	Chalcantita	F. Justel, 2015
$\text{H}^+ - \text{HSO}_4^-$	-0,26	Chalcantita	F. Justel, 2015
$\text{Cu}^{2+} - \text{HSO}_4^-$	0,531	Chalcantita	F. Justel, 2015
$\text{CuHSO}_4^+ - \text{SO}_4^{2-}$	-0,256	Chalcantita	F. Justel, 2015
$\text{CuHSO}_4^+ - \text{HSO}_4^-$	0,48	Chalcantita	F. Justel, 2015
$\text{CuSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$	0,16	Chalcantita	F. Justel, 2015
$\text{CuSO}_4 - \text{HSO}_4^-$	0,07	Chalcantita	F. Justel, 2015
$\text{CaSO}_4 - \text{Ca}^{2+}$	-4,17	Yeso	Wollmann y Voigt, 2008
$\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	2,62	Yeso	Wollmann y Voigt, 2008
$\text{CaSO}_4 - \text{SO}_4^{2-}$	-0,43	Yeso	Wollmann y Voigt, 2008
$\text{CuSO}_4 - \text{Ca}^+$	-3,00	Yeso	Wollmann y Voigt, 2008
$\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,0157	Epsomita	Averina y Shevchuk, 1967
$\text{MgSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$	0,3	Epsomita	Averina y Shevchuk, 1967
$\text{CuSO}_4 - \text{Mg}^{2+}$	0,18	Epsomita	Averina y Shevchuk, 1967
$\text{MgSO}_4 - \text{CuSO}_4$	0,07	Epsomita	Averina y Shevchuk, 1967

Se debe tener en cuenta que la realización de las simulaciones y determinación de los parámetros SIT para cada sistema, requirió la definición de nuevas constantes de equilibrios para los sistemas químicos que no estaban definidos en la base datos “*sit.dat*”, o que también requerían ser modificados para la convergencia de los resultados, lo cual implicó una recopilación de propiedades termodinámicas en la literatura y añadirla al desarrollo de la nueva base de datos SIT. La incorporación de todos los parámetros SIT, constantes equilibrios y modelos cinéticos según la estructura de la Tabla 3.1, son indicado en los códigos inputs para añadir en la base datos del Anexo 7.

4.2. Determinación de los parámetros del modelo hidráulico

Para los resultados de la calibración del modelo hidráulico, se presenta en la Figura 4.7 los datos medidos para el flujo de PLS en una pila piloto de Tres Valles comparado al modelo calibrado resuelto por Hydrus. Se puede observar que los datos medidos presentan un grado de dispersión considerable, lo cual puede deberse a la heterogeneidad del lecho poroso, metodologías de medición poco confiables o variabilidad en las condiciones operacionales de riego, sin embargo, se logra observar una tendencia en alcanzar un flujo estacionario de aproximadamente 6,6 L/m²/h entre los 8 y 10 días de riego.

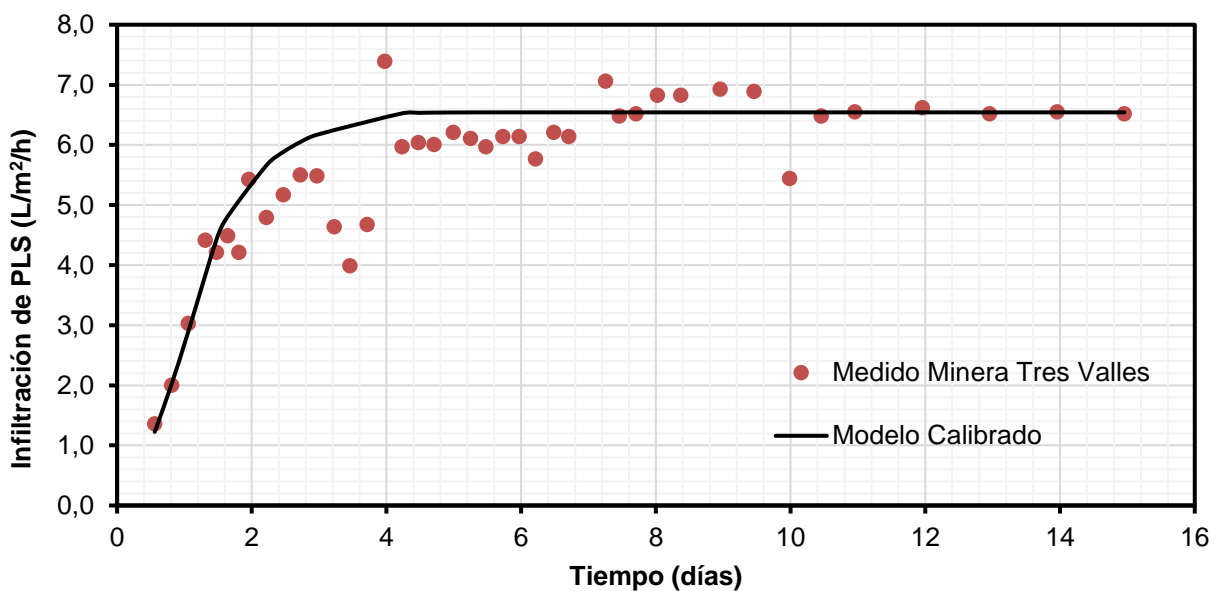


Figura 4.7: Calibración del modelo hidráulico a partir de los datos de flujo del PLS en las pilas pilotos de Tres Valles.

Para el modelo calibrado, se presenta en la Tabla 4.3 los resultados obtenidos en la determinación de los parámetros de Van Genuchten y propiedades del medio poroso mediante la herramienta de modelación inversa que presenta Hydrus. Se logró ajustar una porosidad (igual a la humedad de saturación) del 39%_{ov/v}, con una conductividad hidráulica saturada de 10 m/día, lo que se traduce en una permeabilidad del orden de 18 Darcy considerando las propiedades físicas de un PLS convencional. A partir de los parámetros de Van Genuchten obtenido (α , n), se logró tener una correlación del 96% para el ajuste del modelo, logrando un grado de saturación para tiempos en que se estabiliza el flujo de PLS del 59% (los cálculos son respaldados en el Anexo 5).

Tabla 4.3: Resultados obtenidos de la regresión de los parámetros hidráulicos.

θ_i	θ_r	θ_s	$\theta_{t \rightarrow \infty}$	α	n	K_s	R^2
m^3/m^3	m^3/m^3	m^3/m^3	m^3/m^3	(1/m)	(-)	(m/día)	(-)
0,17	0,08	0,39	0,228	0,11	2,20	10,0	0,955

Tabla 4.4: Resultados obtenidos para las propiedades hidráulicas de la pila.

Propiedad	Unidad	Valor
Humedad inicial	% _{p/p}	10,4
Porosidad del lecho	%	39
Permeabilidad	Darcy	18
Grado de saturación	%	59

La autora Liu (2021) [10] menciona que las condiciones óptimas para operar una pila de lixiviación mediante el apilamiento de aglomerados, debería tener una porosidad en del lecho poroso sobre los 30%_{ov/v}, además de alcanzar un grado de saturación máxima del 60% para mineralogías mixtas de sulfuros y óxidos. Por otro lado, presentar una humedad inicial del 10,4%_{op/p} en el lecho poroso representa ser un correcto ajuste comparado a las definiciones propuestas por otros autores o mediciones experimentales en aglomerados, que normalmente se encuentran en el rango de 8 – 10%_{op/p}.

4.3. Acondicionamiento del caso de estudio

4.3.1. Estimación de la composición mineralógica de Don Gabriel

Para la estimación de la composición mineralógica de cobre inicial en el mineral, se definió a la atacamita como la única especie soluble de cobre según lo notificado en el informe NI 43-101 de Tres Valles [42], lo cual también explica las altas concentraciones de cloruro que se obtienen en el PLS los primeros días de lixiviación. En la Figura 4.8 se presenta los resultados de la estimación de las especies de cobre comparado a los datos experimentales planteados por los distintos autores, resultando en estimaciones con un cierto grado de error según los datos experimentales, especialmente en las mediciones de cobre secuencial. Parte de esta incoherencia se debe al desarrollo de una estimación a partir de dos métodos de caracterización diferentes, donde la metodología de cobre secuencial no te asegura la lixiviación completa de algunas especies solubles respecto cada uno de los medios. También, otro posible error se genera al considerar la data experimental de distintos autores, que a pesar de ser el mismo yacimiento, puede existir un grado de incertidumbre en los resultados.

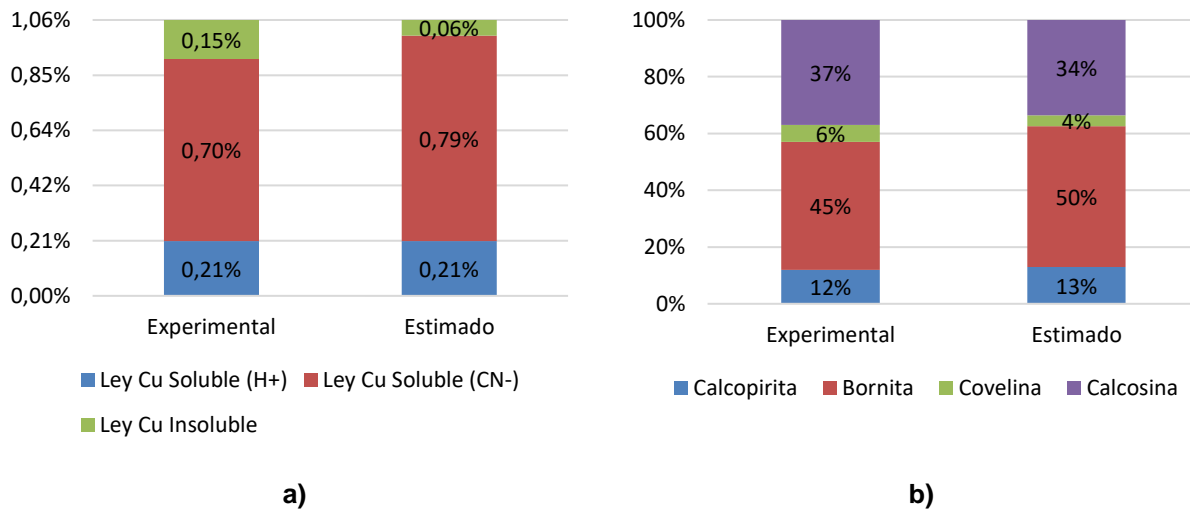


Figura 4.8: Comparación de los resultados de estimación en la composición mineralógica con los datos publicados. a) Leyes de la prueba de cobre secuencial, b) Fracción de sulfuros de cobre que lo compone.

A pesar de la leve diferencia entre los datos experimentales y los resultados estimados, se logró obtener una mineralogía con una ley total de cobre igual a 1,06% inicialmente,

mientras que la ley de cobre soluble en ácido alcanzó el 0,21% debido únicamente a la composición de atacamita, resultados que son equivalentes a los datos experimentales.

Para la definición de la ganga, se planteó una mineralogía similar a una alteración propilítica debido a la caracterización realizada por Hernández (2010) [44] para el yacimiento Don Gabriel, en la cual se tiene una mineralogía compuesta por cloritas, epidotas y albitas, mientras que Jara (2018) [43] obtuvo muestras del yacimiento con la presencia de hematita y calcitas, logrando finalmente una caracterización mineralógica para este tipo de yacimientos según la composición típica de minerales cupríferos en la industria.

En la Figura 4.9 se presentan los resultados finales de la composición general para las especies de cobre y la caracterización global del yacimiento de Don Gabriel propuesto para este caso de estudio. En el Anexo 6 se presentan las leyes exactas de cada mineral.

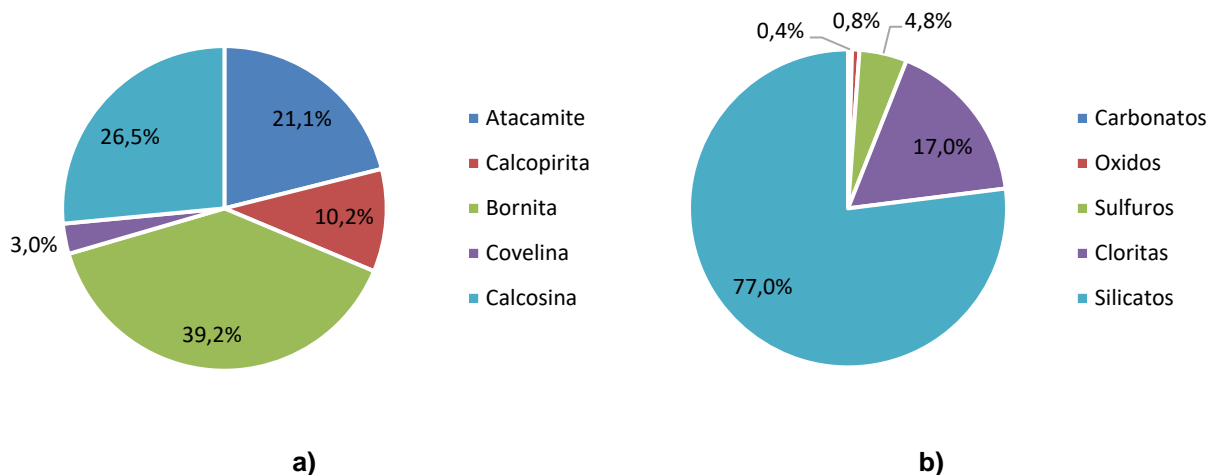


Figura 4.9: Resultados de la estimación en la composición mineralógica del yacimiento Don Gabriel. a) composición de las especies de cobre, b) Composición total del yacimiento.

4.3.2. Estimación de la composición mineralógica y solución de empape en los aglomerados

A partir de las condiciones de disolución y formación de fases precipitadas propuestas en la Tabla 3.2 y la Tabla 3.3, se obtuvieron los resultados de la composición mineralógica estimada para el aglomerado en estudio según se presenta en la Figura 4.10 (en el Anexo 6 se tiene mayor detalle de las nuevas leyes de cada especie).

Como se puede observar en la Figura 4.10.a, la chalcantita aparece como una nueva fase predominante en la composición mineralógica del aglomerado, mientras que la erioalcita es una nueva fase clorurada de cobre formada en el proceso de curado en medio sulfato – cloruro. Estas dos nuevas fases de cobre junto a la atacamita remanente del curado, componen el 0,37% del cobre soluble en acido en el aglomerado, aumentando en un 76% la ley de cobre soluble en acido proveniente del mineral.

Por otro lado, también se consideraron la formación de especies sulfatadas y cloruradas de otros metales presente en el sistema, como son el sodio, hierro y magnesio, logrando una ley general para cada grupo mineralógico según se presenta en la Figura 4.10.b.

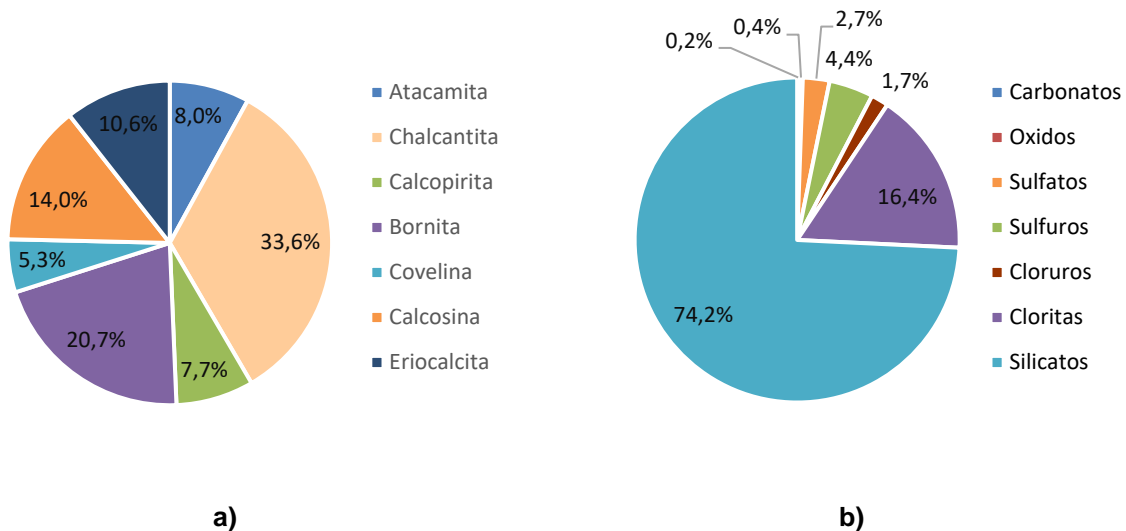


Figura 4.10: Resultados de la estimación en la composición mineralógica del aglomerado post curado. a) composición de las especies de cobre, b) Composición total del aglomerado.

A partir del balance de masa realizado en el aglomerador y la posterior aproximación del volumen de solución incorporado al reactor, se realizó una estimación de la composición de la solución de empape en los aglomerados definido por las concentraciones presentada en la Tabla 4.5, en la cual se forzó al sistema presentar un pH de 2,9 y un Eh de 704,6 mediante el ajuste de la concentración de SO_4^{2-} en 19,6 g/L en la solución (balance realizado con Phreeqc).

Para el caso del refino, se utilizaron las concentraciones de cloro, hierro y cobre medidos en las pruebas experimentales de Tres Valles, además de los niveles de pH y Eh indicado, sin embargo, para los demás metales (aluminio, calcio, magnesio y sodio) se

debió estimar una composición de equilibrio normalmente utilizado en las plantas hidrometalúrgicas de lixiviación.

Tabla 4.5: Composición de la solución refino y de empape a utilizar en el caso de estudio de Tres Valles.

Especie	Refino (g/L)	Empape (g/L)
Cu	0,08	2,46
Fe ²⁺	8,10	0,001
Fe ³⁺	2,80	0,61
Cl	15,5	50,0
pH	1,45	2,9
Eh	601,7	704,6
Al	5,0	0,6
Na	10,5	35
Mg	5,0	0,2
Ca	0,5	0,5
SO ₄ ²⁻	101	19.6

4.4. Simulaciones del caso de estudio propuesto

4.4.1. Definición de parámetros y calibración de constante cinéticas

Se definieron las condiciones operacionales de las pruebas de lixiviación clorurada realizada por Tres Valles, utilizando las estimaciones mineralógicas y de composición en la solución de empape presentada en la sección 4.3.2. En la Tabla 4.6 se presenta un resumen de los parámetros definidos para el caso de estudio.

Para el control cinético de la disolución o precipitación de algunas especies, se ajustaron las constantes cinéticas para todas las especies presentes en el aglomerado según el comportamiento dinámico en la concentración del PLS. Para las especies de cobre se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla 4.7, donde se ajustaron las constantes cinéticas para la disolución de la atacamita, erioalcita, calcosina y bornita, mientras que las demás especies de cobre fueron obtenidas de la referencia. Las constantes cinéticas

para las demás especies son definidas en el Anexo 1, mientras que los códigos inputs del módulo HP1 para el caso de estudio se adjuntaron en el Anexo 7.

Tabla 4.6: Definición de los parámetros de simulación del caso de estudio.

Parámetros	Unidades	Valor
Altura columna	m	3
Densidad de la pila	kg/m ³	1800
Tasa de riego	L/m ² /h	8
Porosidad	m ³ /m ³	0,39
Permeabilidad	m ²	1,78 · 10 ⁻¹¹
Humedad inicial	m ³ /m ³	0,17
Humedad residual	m ³ /m ³	0,08
Dispersividad	m	0,3

Tabla 4.7: Constantes cinéticas de primer orden para las especies de cobre del caso de estudio.

Especie	Constante cinética (s ⁻¹)	Referencia
Atacamita	8 · 10 ⁻⁶	Ajustado
Chalcantita	1,5 · 10 ⁻⁵	(Nixon, 2003) [16]
Eriocalcita	1 · 10 ⁻⁵	Ajustado
Calcosina	7 · 10 ⁻⁷	Ajustado
Covelina	2 · 10 ⁻⁸	(Nixon, 2003) [52]
Bornita	2 · 10 ⁻⁷	Ajustado
Calcopirita	5 · 10 ⁻⁸	(Nixon, 2012) [16]

4.4.2. Curvas de concentración y recuperación de cobre

En la Figura 4.11 se presenta la concentración de cobre presente en el PLS a medida que se lixivia la columna. Como se puede observar, la curva simulada mediante el ajuste de las constante cinéticas de la Tabla 4.7 alcanza los niveles de concentración de cobre

medido en Tres Valles, continuado por una caída pronunciada en la concentración hasta los 15 días, donde se estabiliza la concentración en aproximadamente 2 g/L de cobre.

Se puede observar en esta curva de concentración, que en el rango de 3 - 7 días el modelo subestima la concentración de cobre respecto lo medido, lo cual se ve reflejado en la extracción total de cobre presentado en la Figura 4.12, donde la velocidad de extracción se asemeja a las mediciones hasta los primeros 5 días, pero luego la curva simulada presenta una menor extracción del cobre soluble, lo cual podría estar ligado ante una subestimación de las fases disueltas o precipitadas propuestas en la formación del aglomerado indicada en la Tabla 3.2 y la Tabla 3.3 del caso de estudio.

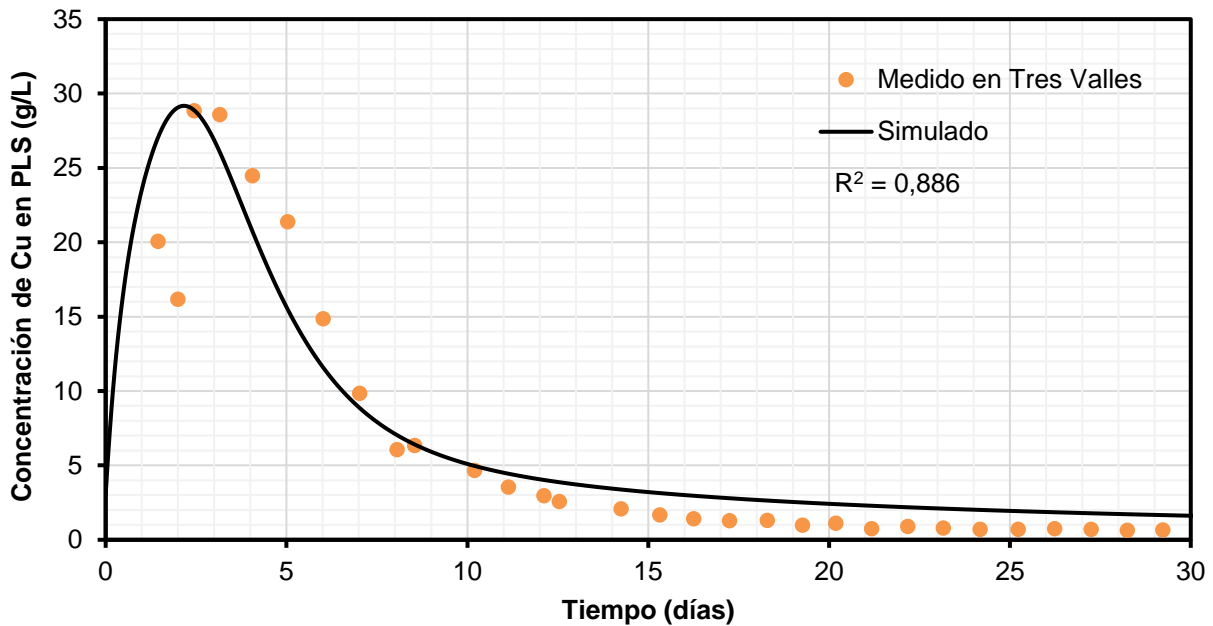


Figura 4.11: Concentración de cobre en el PLS del caso de estudio.

Finalmente, en la Figura 4.13 se presenta las curvas de conversión de cada especie mineralógica de cobre lixiviado, donde se observa que para los primeros 15 días de lixiviación se obtiene más del 80% de conversión de las fases de cobre solubles como son la atacamita, chalcantita y erioalcita, lo cual justifica los altos niveles de concentración de cobre observado en los datos presentado en la Figura 4.11. Las demás especies de cobre presentan cinéticas obtenidas de la literatura (excepto la bornita que fue ajustada para obtener los niveles de extracción a los 30 días), lo cuales no están

definidos para medios clorurados y podría significar un grado de incertidumbre al simular la lixiviación de sulfuros en el presente modelo.

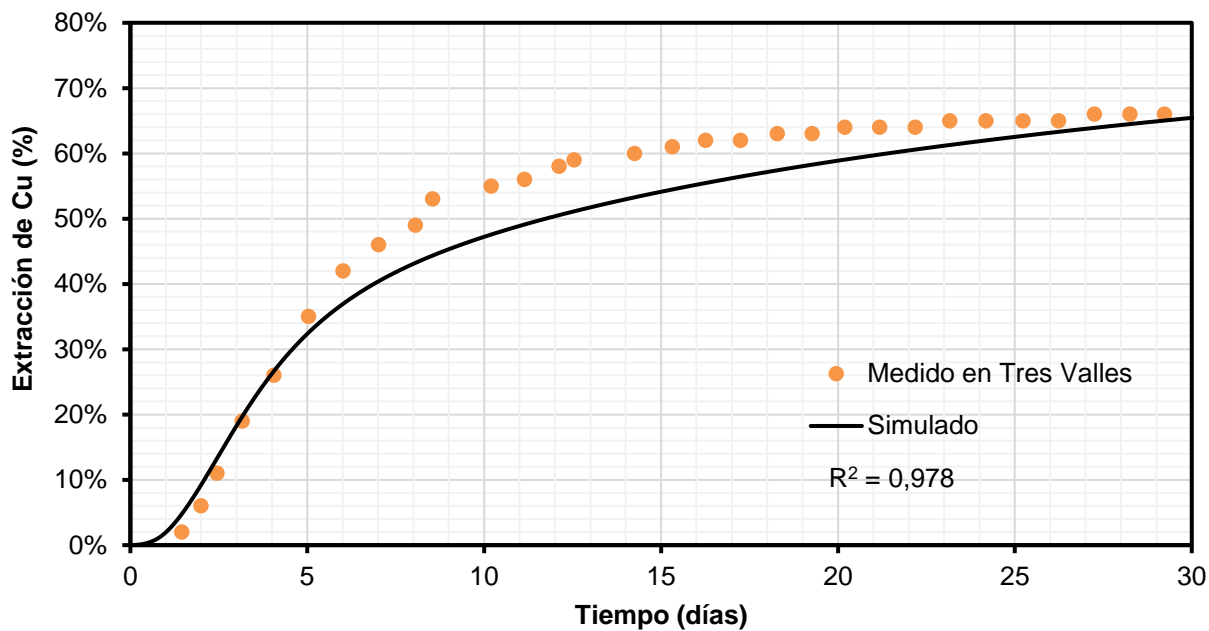


Figura 4.12: Extracción de cobre en la columna de lixiviación del caso de estudio.

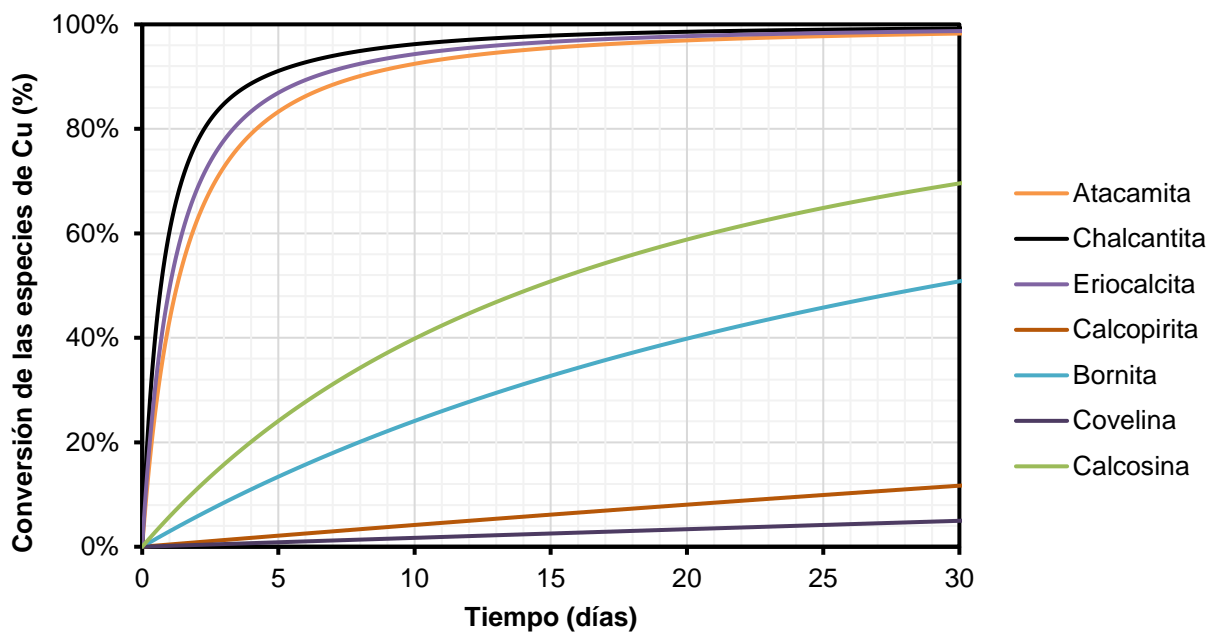


Figura 4.13: Conversión de las especies de cobre en la simulación de la columna de lixiviación.

4.4.3. Curvas de concentración de hierro

Para la extracción de hierro obtenida en la simulación de la columna de lixiviación, se presenta en la Figura 4.14 las concentraciones de hierro en el PLS, donde la curva simulada presenta un rápido incremento en la concentración para los primeros 2 días, para luego seguir aumentando de forma moderada hasta estabilizarse en los 14,4 g/L de hierro total, 2 g/L más que el PLS promedio medido en Tres Valles.

La desaceleración en el aumento de la concentración de hierro ocurrido entre los días 1 y 3 se debe a la precipitación de las fases por hidrólisis, como son la goetita y la ferrihidrita. Dado los altos niveles de pH y la sobresaturación de hierro producto de la disolución de los cloruros definidos en el aglomerado, el equilibrio del sistema obligó a que estas fases se formen principalmente en la zona inferior de la columna, restando contenido de hierro en la solución infiltrada para los primeros días de lixiviación.

A los 9 días se alcanza la concentración máxima de hierro en el sistema simulado, 4 días después de lo medido experimentalmente, lo cual contempla un equilibrio entra la concentración total de hierro entrante en el refino (10,9 g/L Fe), la disolución de fases como la pirita, hematita y chamosita, más la precipitación de la natrojarosita, goetita y ferrihidrita a lo largo de la columna.

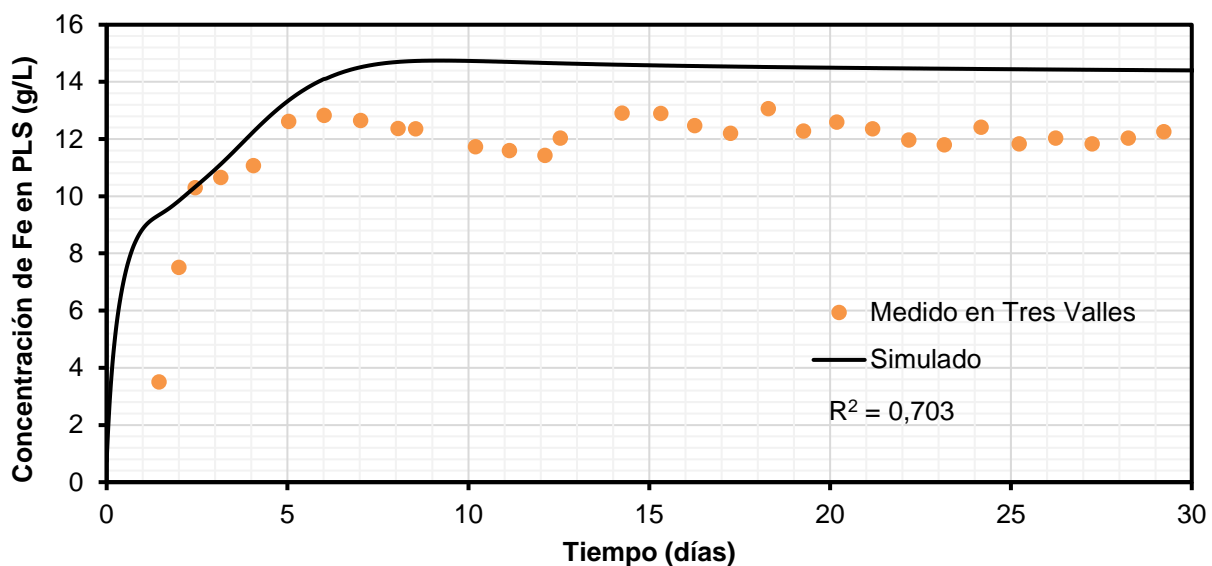


Figura 4.14: Concentración de hierro en el PLS del caso de estudio.

4.4.4. Curvas de concentración de cloruro

Para los resultados de concentración de cloruro en el sistema presentado en la Figura 4.15, se observa que la curva simulada presenta un comportamiento similar a los datos medidos en las pruebas de Tres Valles. En los primeros 3 días se tiene un gran aumento en la concentración de cloro en el PLS, donde la curva simulada solo llega hasta los 150 g/L de cloruro en la solución, 20 g/L menos de lo medido experimentalmente.

Gran parte del cloro añadido al sistema se debe a la disolución de la halita y al contenido de cloruro en la solución de empape en el aglomerado, lo cual podría justificar que la concentración de cloruro en la solución inicial fue subestimada para los niveles alcanzados experimentalmente, lo cual respalda la idea sobre la necesidad de una mejor estimación para la composición inicial del aglomerado.

Finalmente, para los posteriores días de lixiviación, se observa que la curva de concentración de cloruro se comporta de forma similar a los datos medidos en Tres Valles, obteniendo una concentración promedio de 18 g/L de cloro en el PLS.

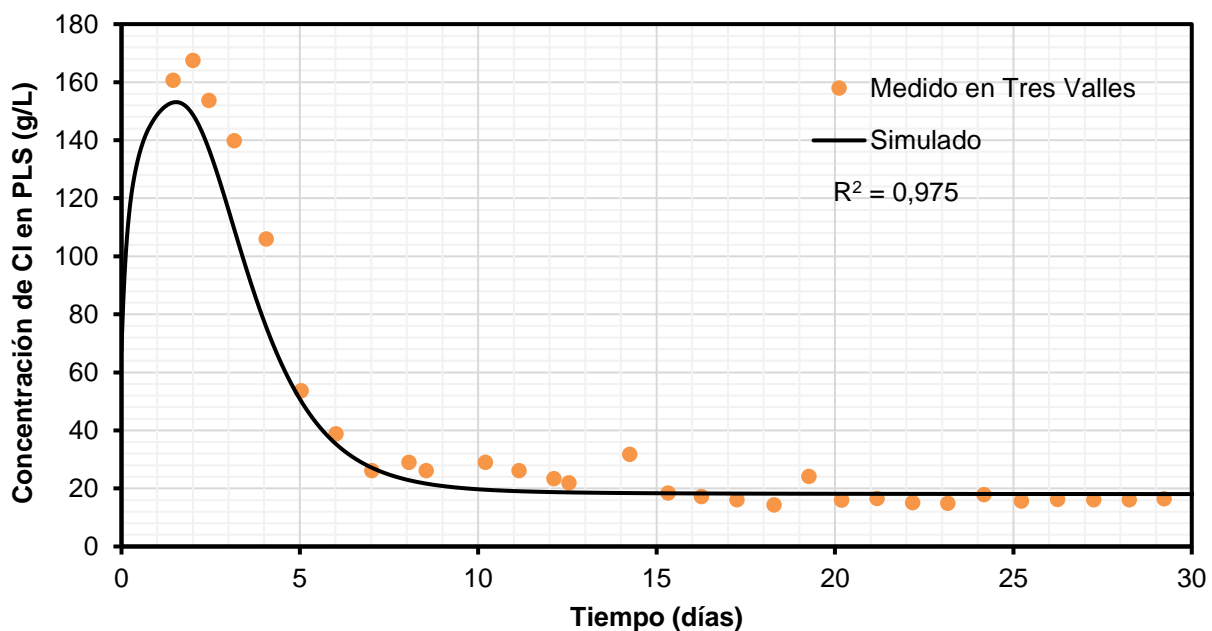


Figura 4.15: Concentración de cloruro en el PLS del caso de estudio.

4.4.5. Curvas de pH en la infiltración de PLS

Finalmente, para las mediciones en las pruebas de Tres Valles, se presenta en la Figura 4.16 el comportamiento del pH en la solución de PLS simulado, donde se observa un buen ajuste del modelo comparado a los datos experimentales.

El control del pH en el modelo se debe principalmente a la presencia de fases que precipitan por los fenómenos de hidrólisis de los metales presentes en la solución, como son el hierro y el sodio. Como se adelantó, la goetita y la ferrihidrita tienen un importante rol en el modelo de lixiviación al controlar el pH en los primeros días de infiltración del PLS, mediante el ajuste de la constante cinética de precipitación, donde se logró alcanzar un pH de 3,0 cercano a lo medido en el primer dato de Tres Valles.

Sin embargo, para los posteriores días de lixiviación las fases de natrojarosita, natroalunita y jurbanita empiezan a tomar relevancia en el control del pH, logrando ajustar sus constante cinéticas en función del pH medido en Tres Valles, alcanzando un valor de pH igual a 2,1 para los 30 días lixiviado. Las constantes ajustadas para las fases precipitadas se presentan en el Anexo 1.

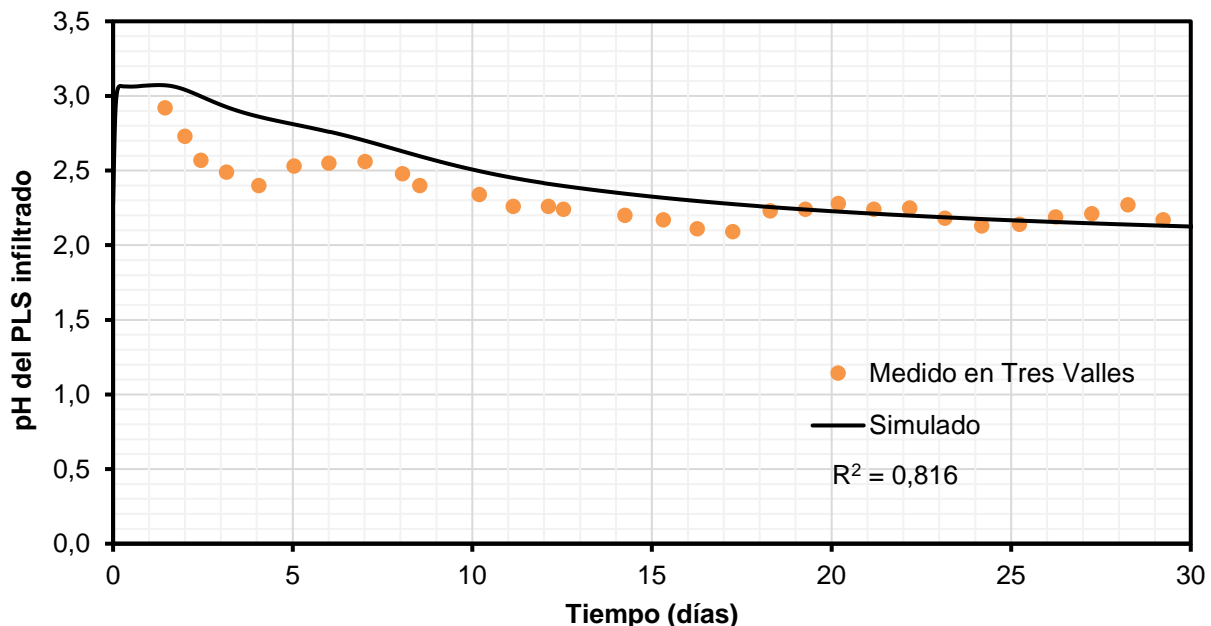


Figura 4.16: pH de la solución PLS infiltrada en la columna de lixiviación.

4.4.6. Pruebas computacionales de sensibilidad ante variables

En las pruebas de sensibilidad del modelo de lixiviación antes la variación de algunos parámetros hidráulicos o condiciones operacionales, se observa en la Figura 4.17.a que la modificación de la altura en la columna es la variable que mayor incide en la recuperación de cobre en el modelo propuesto, teniendo una tendencia de disminuir la velocidad de extracción en la zona soluble a medida que aumenta la altura. Este comportamiento es similar al observado en los modelos propuesto por Dixon (2003) [52] para la simulación de una pila lixiviación, donde la velocidad en la recuperación del cobre soluble es principalmente sensible a la altura.

Por otro lado, para la variación de la dispersividad y tasa de riego presentadas en la Figura 4.17.b y la Figura 4.17c, respectivamente, el modelo propuesto presenta una leve sensibilidad antes estas variables, sin embargo, simula el mismo comportamiento de disminuir la velocidad de recuperación a medida que se aumenta la dispersividad o se disminuye la tasa de riesgo, similar a los comportamientos presentados en los modelos de Dixon (2003).

A partir de los resultados obtenidos en la Figura 4.17, se puede concluir que la falta de ajuste en la curva de extracción de cobre presentada en la Figura 4.12 no se debe a una mala calibración del modelo hidráulico o a la condición operacional definida en la simulación, sino más bien a la estimación de la especies solubles en el aglomerado propuesto para el caso de estudio de Minera Tres Valles.

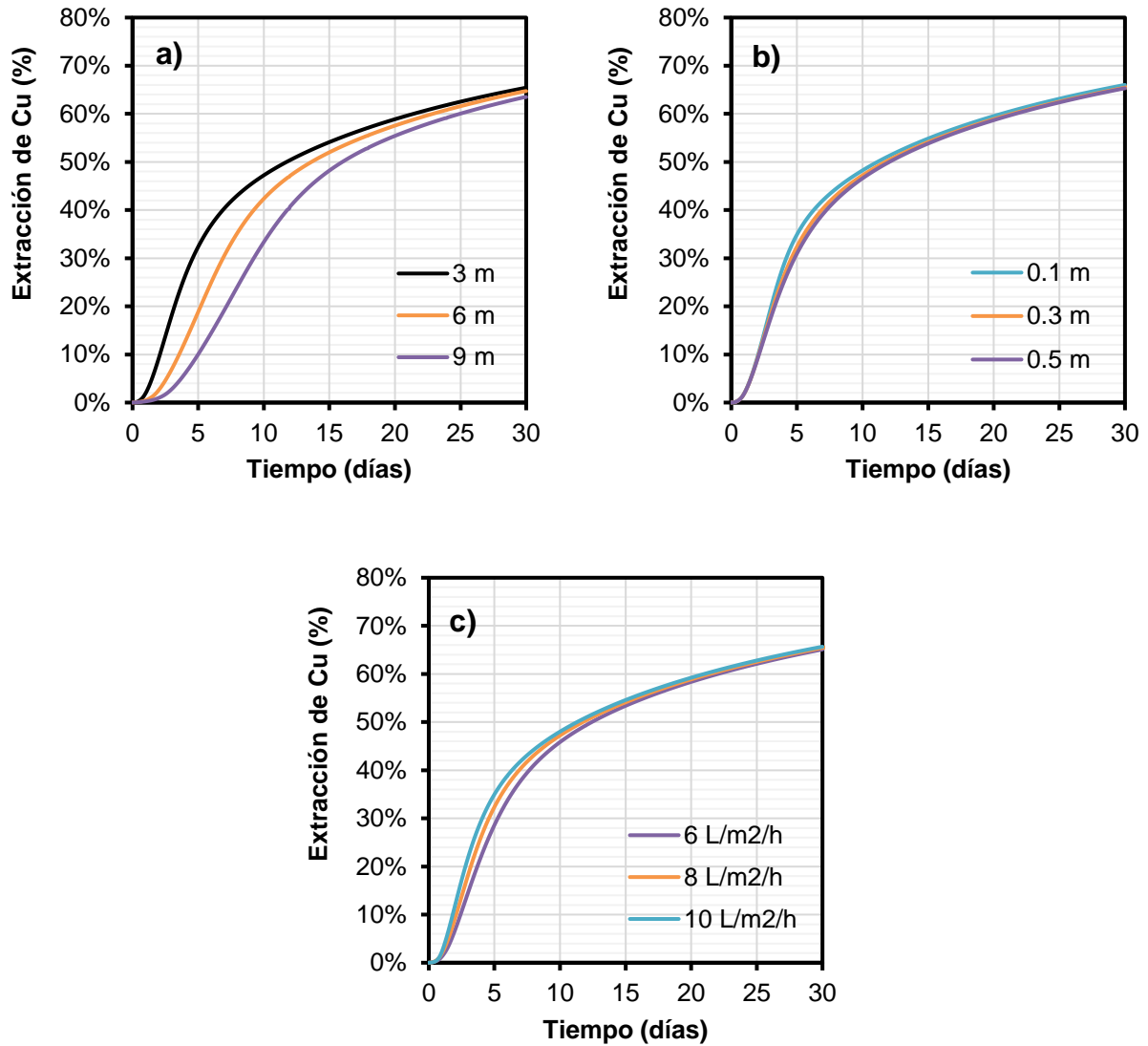


Figura 4.17: Curvas de sensibilidad para la extracción de cobre. a) Altura de columna variable, b) Dispersividad variable del lecho poroso, c) Tasa de riego variable.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La utilización del modelo fenomenológico en base al acople de Hydrus – Phreeqc demostró ser una eficaz herramienta computacional para la simulación del proceso de lixiviación en pilas, buscando ser adaptable a medios de lixiviación no convencionales como la clorurada, logrando modelar la recuperación de las principales especies solubles formados en el proceso de aglomeración.

Los resultados de las concentraciones de cobre presentaron una buena reproductibilidad de los datos medidos en las columnas de Tres Valles para los primeros 30 días de riego, con un modelo ajustado a un factor de correlación del 89%, alcanzado simular los 29 g/L de cobre en el PLS en el primer día de lixiviación hasta estabilizarse en un 1,6 g/L de cobre al terminar el mes de riego.

A pesar de haber obtenido un ajuste del 98% para la curva de extracción de cobre, este indicador no representa la presencia de sesgos en las simulaciones presentadas después del día 5, lo cual se le asocia a la estimación de las especies presente en el aglomerado propuestos para el caso de estudio, lo cual no permitió replicar las velocidades de recuperación medidas experimentalmente.

La calibración del modelo hidráulico mediante los parámetros de Van Genuchten permitió estimar el correcto comportamiento del flujo en el PLS medido en Tres Valles, logrando obtener una porosidad del 39% con un grado de saturación del 59%, siendo los parámetros óptimos para el proceso de lixiviación en pilas.

El ajuste de la curva de infiltración permitió estimar una humedad inicial en el aglomerado del 17%_{ov/v}, equivalente al 10,4%_{op/p} de la solución de empape, lo cual es un valor representativo a las mediciones realizadas en los aglomerados, logrando obtener un modelo hidráulico calibrado con un factor de correlación del 96%.

Se logró estimar el pH del sistema mediante la incorporación reacciones de hidrolisis controladas cinéticamente, donde la formación de la goetita y ferrihidrita fueron las principales especies que regularon el pH inicial del PLS en 3, generando una variación en la concentración del hierro disuelto en el PLS para los primeros 3 días de riego.

Los parámetros ϵ estimados en este trabajo son útiles para representar la lixiviación en medio cloruro, logrando limitar la solubilidad de algunas de las especies solubles definidas en el aglomerado.

El uso de la suite de simulación Phreeqc - Hydrus es una nueva propuesta de investigación que busca fomentar el uso de herramientas computacionales para el modelamiento del proceso de lixiviación, sin embargo, el presente trabajo ha desarrollado un primer recorrido entre las capacidades del modelo y los posibles alcances del estudio propuesto, para futuros trabajos se recomienda tener en cuenta los siguientes puntos:

- Extender el alcance del caso de estudio hacia la lixiviación de sulfuros de cobre (hasta los 160 días de lixiviación), logrando modelar la formación de cuplas redox dominantes en medio cloruro y la dependencia cinética de la calcopirita en función del potencial redox (fenómeno de pasivación).
- Diseñar un modelo empírico/fenomenológico de la caracterización química y física de los aglomerados según las condiciones de aglomeración y reactivos incorporado, con el fin de tener una composición mineralógica y de la solución de empape bien definida.
- Estudiar la compatibilidad de utilizar modelos hidráulicos de mayor complejidad como es el modelo de porosidad dual, que considera zonas inmóviles de la solución infiltrada, o modelos de transporte de gases mediante difusión, buscando modelar la formación de HCl in situ.
- Diseñar una base de datos SIT calibrada para operar en condiciones de temperatura variable, logrando ajustar la constante de equilibrio, modelos cinéticos con la expresión de Arrhenius y factores de corrección para los parámetros SIT.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- [1] L. Velásquez and T. Ibáñez, “Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados,” *Rev. Metal.*, vol. 49, no. 2, pp. 131–144, 2013, doi: 10.3989/revmetalm.1217.
- [2] J. Ipinza, “Recorrido histórico de la lixiviación de minerales de cobre,” presentado en el Webinar IMetChile, Chile, 2020.
- [3] A. Backit, “Proceso CuproChlor ®: Tecnología Hidrometalúrgica para la Lixiviación de Minerales Sulfurados,” Antofagasta, Chile, Presentación, 2009.
- [4] L. Lufin, “Desarrollo de un modelo computacional para el proceso de lixiviación de sulfuros de cobre en pilas,” Tesis (Ing. Civil Química), Santiago, Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, 2007.
- [5] E. Cariaga, “Modelación matemática del proceso de lixiviación en pilas para la producción de cobre,” Tesis (Doctor en Ciencias Ing. Matemática), Concepción, Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Matemática, 2008.
- [6] F. Rojas, “Modelamiento fenomenológico de la fluidodinámica de la fase gaseosa y del balance de oxígeno al interior de una pila de biolixiviación,” Memoria (Ing. Civil de Minas), Santiago, Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería de Minas, 2015.
- [7] M. Sidborn, J. M. Casas, J. Martínez, and L. Moreno, “Two-dimensional dynamic model of a copper sulphide ore bed,” in *Hydrometallurgy*, Oct. 2003, vol. 71, no. 1–2, pp. 67–74, doi: 10.1016/S0304-386X(03)00178-6.
- [8] Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO), “Producción Chilena de Cobre,” *Base de datos electrónica*, 2020. <https://www.cochilco.cl:4040/boletin-web/pages/index/index.jsf>.
- [9] E. Domic, *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*, 1ª ed. Santiago, 2001.
- [10] W. Liu and D. Dreisinger, “Heap Leach Design: Fundamentals and new developments,” presentado en la 13ª Conferencia Internacional de Procesos Hidrometalúrgicos, Chile, 2021.

- [11] J. S. Selker, J. T. McCord, and C. K. Keller, *Vadose Zone Processes*, 1^a ed. New York: Lewis Publishers, 1999.
- [12] D. Caviedes-Voullième, P. García-Navarro, and J. Murillo, “Verification, conservation, stability and efficiency of a finite volume method for the 1D Richards equation,” *J. Hydrol.*, vol. 480, pp. 69–84, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.12.008.
- [13] J. Šimůnek, M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, and M. T. van Genuchten, *The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media*, no. July. California, 2018.
- [14] S. Dong, Z. Dai, J. Li, and Z. Wanfang, “The scale dependence of dispersivity in multi-facies heterogeneous formations,” *Carbonates and Evaporites*, vol. 33, pp. 161–165, 2018, doi: <https://doi.org/10.1007/s13146-018-0421-6>.
- [15] O. Levenspiel, *Ingeniería de Reacciones Químicas*, 3^a ed. Mexico: Limusa Wiley, 2004.
- [16] A. Barriga, “Studies on the curing and leaching kinetics of mixed copper ores,” Thesis (Master of Applied Science Ing. Metallurgy), Vancouver, The University of British Columbia, Faculty of Materials Engineering, 2013.
- [17] J. Petersen, D. G. Dixon, and N. Ogbonna, “HeapSim - Unravelling the Mathematics of Heap Bioleaching,” in *Computational analysis in hydrometallurgy, 35th annual hydrometallurgy meeting*, 2005, no. January 2005, pp. 225–240.
- [18] A. M. M. Leal, M. J. Blunt, and T. C. LaForce, “A chemical kinetics algorithm for geochemical modelling,” *Appl. Geochemistry*, vol. 55, pp. 46–61, 2015, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.09.020.
- [19] S. A. Bea, C. Ayora, J. Carrera, M. W. Saaltink, and B. Dold, “Geochemical and environmental controls on the genesis of soluble efflorescent salts in Coastal Mine Tailings Deposits: A discussion based on reactive transport modeling,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 111, no. 1–4, pp. 65–82, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.jconhyd.2009.12.005.

- [20] B. Dold, "Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfidic Mine-Waste Management," in *Waste Management*, InTech, 2010.
- [21] B. E. Kimball, J. D. Rimstidt, and S. L. Brantley, "Chalcopyrite dissolution rate laws," *Appl. Geochemistry*, vol. 25, no. 7, pp. 972–983, 2010, doi: 10.1016/j.apgeochem.2010.03.010.
- [22] N. Salhi, A. Douaoui, F. Trolard, and G. Bourrié, "Specific interaction theory versus Pitzer's model in groundwaters and brines for checking equilibria/non - equilibria with calcite, gypsum, and halite: application to predict the evolution of solutions concentrated by evaporation in irriga," *Environ. Earth Sci.*, vol. 78, p. 196, 2019, doi: <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8139-x>.
- [23] P. Sipos, "Application of the Specific Ion Interaction Theory (SIT) for the ionic products of aqueous electrolyte solutions of very high concentrations," *J. Mol. Liq.*, vol. 143, no. 1, pp. 13–16, 2008, doi: 10.1016/j.molliq.2008.04.003.
- [24] J. Ipinza and J. Ibáñez, "Chemical Pretreatment of Copper Sulfide Minerals for Improved Leaching Kinetics," presentado en la 13ª Conferencia Internacional de Procesos Hidrometalúrgicos, Chile, 2021.
- [25] L. Velásquez, "Disolución de minerales sulfurados en medios ácido-clorurados .," presentado en el Webinar IMetChile, Chile, 2020.
- [26] E. Hasan, "Copper leaching from sulfide ores in chloride media," presentado en la 11ª Conferencia Internacional de Procesos Hidrometalúrgicos, Santiago, Chile, 2019.
- [27] M. Mancilla, "El recorrido hacia la innovación de Cuprochlor-T," *INNOVAMINERALS*, Santiago, Chile, Jan. 29, 2020.
- [28] J. Ipinza, "Termodinámica de la lixiviación de cobre con agua de mar," 2014.
- [29] J. P. Ibáñez, J. Ipinza, F. Guerrero, J. Vásquez, and J. González, "Copper concentrate leaching in chloride-sulphate medium," presentado en la Conferencia Internacional Copper 2013, Santiago.
- [30] P. C. Hernández, "Estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas acuosos de

minerales de cobre con agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación,” Tesis (Doctor en Ing. de Procesos de Minerales), Antofagasta, Universidad de Antofagasta, Facultad de Ingeniería, 2013.

- [31] F. Justel, “The effect of seawater on the thermodynamics and crystallization of copper sulfate pentahydrate,” Thesis (Doctor of Minerals Processing Engineering), Antofagasta, Universidad de Antofagasta, Departamento de Ingeniería Química y Procesos de Minerales, 2017.
- [32] N. Quispe, “Estudio Electroquímico preliminar del mecanismo cinético de la lixiviación de la calcopirita en medio ácido sulfurico - cloruro de sodio,” Memoria (Ing. Civil Metalúrgica), Valparaíso, Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, 2014.
- [33] J. O. Marsden and M. M. Botz, “Heap leach modeling - A review of approaches to metal production forecasting,” *Miner. Metall. Process.*, vol. 34, no. 2, pp. 53–64, 2017, doi: 10.19150/mmp.7505.
- [34] J. Bartlett, “METSIM.” Metsim International, Churubusco, 2018, [Online]. Available: <https://metsim.com/>.
- [35] A. Roine, P. Björklund, T. Talonen, T. Kotiranta, and J. Myyri, “HSC Chemistry.” Metso:Outotec, Finlandia, 2021, [Online]. Available: <https://www.mogroup.com/es/portafolio/hsc-chemistry/>.
- [36] W. Liu and M. Hashemzadeh, “Solution flow behavior in response to key operating parameters in heap leaching,” *Hydrometallurgy*, vol. 169, pp. 183–191, 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.01.007.
- [37] C. Delahaye, T. Berenguer, and M. Onorato, “Modelación del flujo preferencial en pilas de lixiviación,” *Rev. Geol. Apl. a la Ing. y al Ambient.*, vol. 35, pp. 71–86, 2015.
- [38] D. McBride, J. Gebhardt, N. Croft, and M. Cross, “Heap Leaching : Modelling and Forecasting Using CFD Technology,” *Minerals*, vol. 8, no. 9, 2018, doi: 10.3390/min8010009.
- [39] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, “Description of input and examples for

PHREEQC version 3 - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations,” Reston, VA, 2013. doi: 10.3133/tm6A43.

- [40] J. Šimůnek, M. Šejna, and M. Van Genuchten, “HYDRUS: model use, calibration, and validation,” *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.*, vol. 55, no. 4, pp. 1261–1274, 2012, doi: 10.13031/2013.42239.
- [41] D. Jacques, J. Šimůnek, D. Mallants, and M. T. Van Genuchten, “The HPx software for multicomponent reactive transport during variably-saturated flow: Recent developments and applications,” *J. Hydrol. Hydromechanics*, vol. 66, no. 2, pp. 211–226, 2018, doi: 10.1515/johh-2017-0049.
- [42] A. Luraschi, A. Ovalle, M. Hester, E. Quiroga, G. Vera, and S. Alvarado, “Technical Report NI 43-101, Minera Tres Valles Copper Project,” Salamanca, 2021. Accessed: Oct. 06, 2021. [Online]. Available: <https://threevalleycopper.com/>.
- [43] R. F. Jara Espinoza, “Geología del Valle Quilmenco, escala 1:10.000 y evaluación del potencial de mineralización Cu-Au. Antecedentes de apoyo para la Condensación del sector . Provincia del Choapa, Región de Coquimbo, Chile.,” Tesis (Geólogo), Concepción, Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra, 2018.
- [44] G. R. Hernández Uribe, “Geología, alteración hidrotermal y mineralización del Proyecto de cobre Tres Valles, IV Región, Chile,” Tesis (Geólogo), Santiago, Universidad de Chile, Departamento de Geología, 2010.
- [45] S. Bachmaf and B. J. Merkel, “Estimating water chemistry parameters from experimental data using PEST with PHREEQC,” *Freib. Online Geosci.*, vol. 28, no. January, pp. 1–18, 2011.
- [46] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *Handbook of Chemistry and Physics*, 95^a ed. Boca Ratón: CRC Press, 2015.
- [47] L. Velásquez, “The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media,” Thesis (PhD. Metallurgical Engineer), Australia, Murdoch University, 2009.

- [48] H. H. Haung, "Estimation of Pitzer's ion interaction parameters for electrolytes involved in complex formation using a chemical equilibrium model," *J. Solution Chem.*, vol. 18, no. 11, pp. 1069–1084, 1989, doi: 10.1007/BF00647264.
- [49] J. M. Berger and R. Winand, "Solubilities, densities and electrical conductivities of aqueous copper(I) and copper(II) chlorides in solutions containing other chlorides such as iron, zinc, sodium and hydrogen chlorides," *Hydrometallurgy*, vol. 12, no. 1, pp. 61–81, 1984, doi: 10.1016/0304-386X(84)90048-3.
- [50] J. M. Casas, S. Ojeda, A. Fuentes, P. González, and F. Justel, "Simulations of mineral solubility and kinetics using PHREEQC," presentado en la 13^a Conferencia Internacional de Procesos Hidrometalúrgicos, Chile, 2021.
- [51] R. J. Lemire, D. A. Palmer, P. Taylor, and H. Schlenz, "Chemical Thermodynamics of Iron - Part 2," in *Chemical Thermodynamics*, vol. 13b, OECD, 2020.
- [52] D. G. Dixon and J. Petersen, "Comprehensive modelling study of chalcocite column and heap bioleaching," presentado en la Conferencia Internacional Copper 2003, Santiago, Chile, 2003.

CAPÍTULO 7. ANEXOS

Anexo 1. Definición de especies mineralógicas

Tabla Anexo 1.1: Especies formadas por pretratamiento con H₂SO₄ – NaCl.

Tipo mineral	Nombre de la especie	Composición química
Sulfatos	Chalcantita	CuSO ₄ *5H ₂ O
	Melanterita	FeSO ₄ *7H ₂ O
	Epsomita	MgSO ₄ *7H ₂ O
	Alunógeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ *17H ₂ O
	Mirabilita	Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O
	Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
	Natrojarosita	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
	Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
	Nantokita	CuCl
Haluros	Eriocalcita	CuCl ₂ *2H ₂ O
	Molisita	FeCl ₃
	Lawrencita	FeCl ₂
	Halita	NaCl

Tabla Anexo 1.2: Estequiometría de disolución y/o precipitación de las especies mineralógicas simuladas.

Nombre	Estequiometría de reacción química
Carbonatos	
Calcita	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Óxidos	
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Sulfatos	
Chalcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$
Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$
Alunógeno	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 17\text{H}_2\text{O}$

Mirabilita	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
Hidróxidos	
Goetita	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Ferrihidrita	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Hidroxisulfatos	
Natrojarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = \text{Na}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$
Natroalunita	$\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = \text{Na}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$
Jurbanita	$\text{AlSO}_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$
Haluros	
Nantokita	$\text{CuCl} = \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$
Eriocalcita	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
Atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Molisita	$\text{FeCl}_3 = \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$
Lawrencita	$\text{FeCl}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^-$
Halita	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
Sulfuros	
Pirita	$\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^- + 1/2 \text{O}_2$
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{Cu}^+ + 4\text{HS}^-$
Covelina	$\text{CuS} + \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{HS}^-$
Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{HS}^-$
Cloritas	
Clinocloro	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ = 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4(\text{SiO}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$
Chamosita	$\text{Fe}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4(\text{SiO}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$

Silicatos

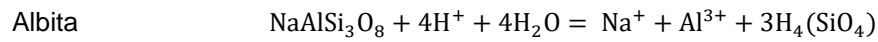
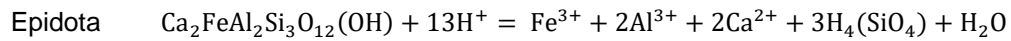


Tabla Anexo 1.3: Categorización de las especies mineralógicas según el modelo de simulación.

Modelado con cinética disolución			Modelado con cinética precipitación			Modelado en equilibrio
Especie	Cinética (s ⁻¹)	Estado	Especie	Cinética (mol/s)	Estado	Especie
Hematita	1 · 10 ⁻⁶	Estimado	Goetita	2,5 · 10 ⁻¹⁰	Ajustado	Yeso
Molisita	5 · 10 ⁻⁵	Ajustado	Ferrihidrita	2,5 · 10 ⁻¹⁰	Ajustado	Oxígeno
Lawrencita	5 · 10 ⁻⁵	Ajustado	Jurbanita	1 · 10 ⁻¹¹	Ajustado	Dióxido Carbono
Calcita	1 · 10 ⁻⁶	Estimado	Natrojarosita	1 · 10 ⁻¹¹	Ajustado	
Chalcantita	1,5 · 10 ⁻⁵	Referencia	Alunita	1 · 10 ⁻¹¹		
Melanterita	1 · 10 ⁻⁵	Estimado				
Epsomita	1 · 10 ⁻⁵	Estimado				
Alunógeno	1 · 10 ⁻⁵	Estimado				
Mirabilita	1 · 10 ⁻⁵	Estimado				
Halita	5 · 10 ⁻⁵	Ajustado				
Eriocalcita	1 · 10 ⁻⁵	Ajustado				
Epidota	5 · 10 ⁻⁹	Estimado				
Pirita	2,8 · 10 ⁻⁹	Referencia				
Calcopirita	5 · 10 ⁻⁸	Referencia				
Bornita	2 · 10 ⁻⁷	Ajustado				
Calcosina	7 · 10 ⁻⁷	Ajustada				
Covelina	2 · 10 ⁻⁸	Referencia				
Clinocloro	2,5 · 10 ⁻⁸	Estimado				
Chamosita	2,5 · 10 ⁻⁸	Estimado				
Albita	5 · 10 ⁻⁹	Estimado				
Cuarzo	1 · 10 ⁻¹²	Estimado				

Anexo 2. Interfaz gráfica de los programas computacionales

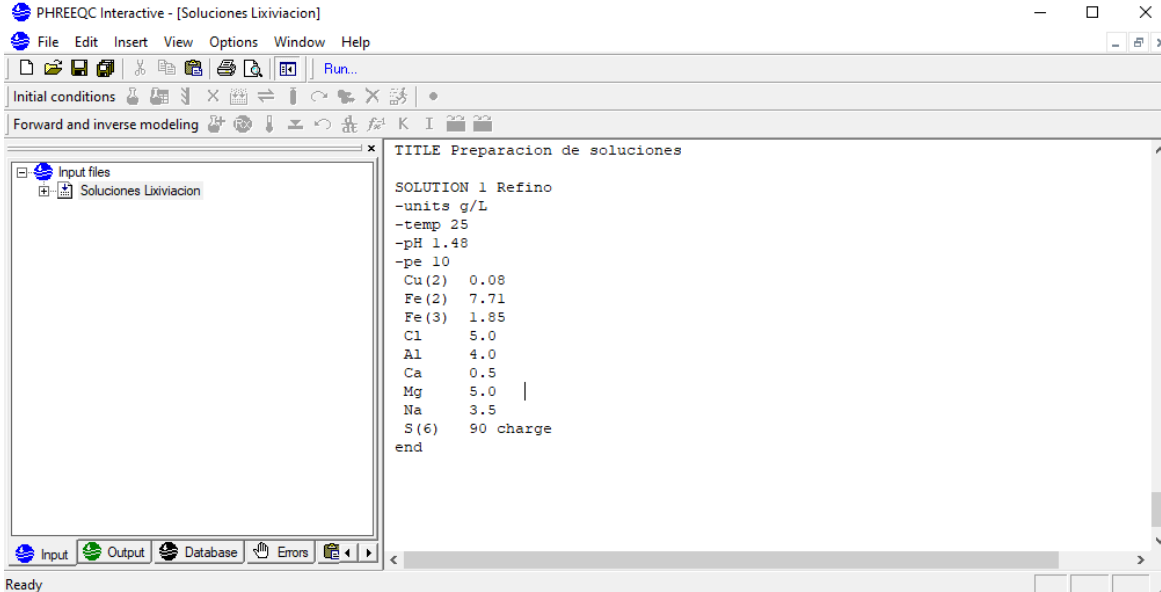


Figura Anexo 2.1: Interfaz gráfica de Phreeqc versión 3.6.

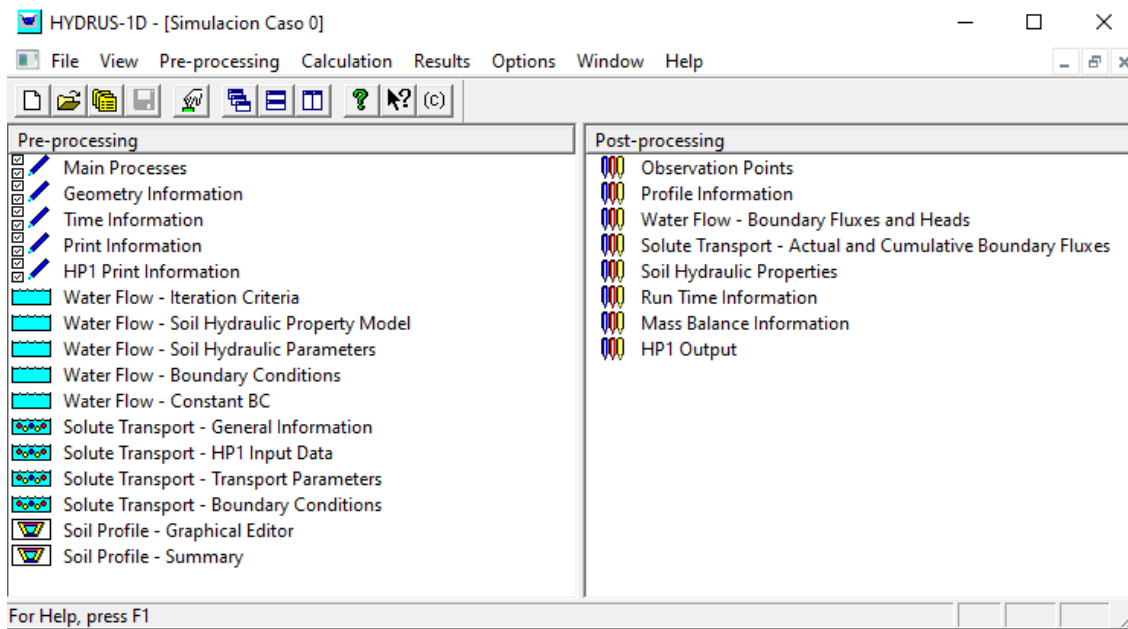


Figura Anexo 2.2: Interfaz gráfica de Hydrus 1-D versión 4.18

Anexo 3. Definición de parámetros de difusión.

Tabla Anexo 3.1: Coeficiente de difusividad de los iones en solución diluida.

Difusividad de iones (D_w)			
ion		cm ² /s	m ² /día
Cationes	Al ³⁺	5,41E-06	4,67E-05
	Ca ²⁺	7,92E-06	6,84E-05
	Cu ²⁺	7,14E-06	6,17E-05
	Fe ²⁺	7,19E-06	6,21E-05
	Fe ³⁺	6,04E-06	5,22E-05
	H ⁺	9,31E-05	8,04E-04
	Mg ²⁺	7,06E-06	6,10E-05
	Na ⁺	1,33E-05	1,15E-04
Aniones	CO ₃ ²⁻	9,23E-06	7,97E-05
	CO _{2(a)}	1,91E-05	1,65E-04
	Cl ⁻	2,03E-05	1,76E-04
	HS ⁻	1,73E-05	1,50E-04
	HSO ₄ ⁻	1,39E-05	1,20E-04
	OH ⁻	5,27E-05	4,56E-04
	O _{2(a)}	2,42E-05	2,09E-04
	SO ₄ ²⁻	1,07E-05	9,20E-05

Tabla Anexo 3.2: Coeficiente de difusividad de los gases en el aire.

Difusividad de gases (D_g)		
Gases	cm ² /s	m ² /día
O ₂	0,20	1,73E+00
CO ₂	0,16	1,38E+00

Anexo 4. Simulaciones de solubilidad complementarias.

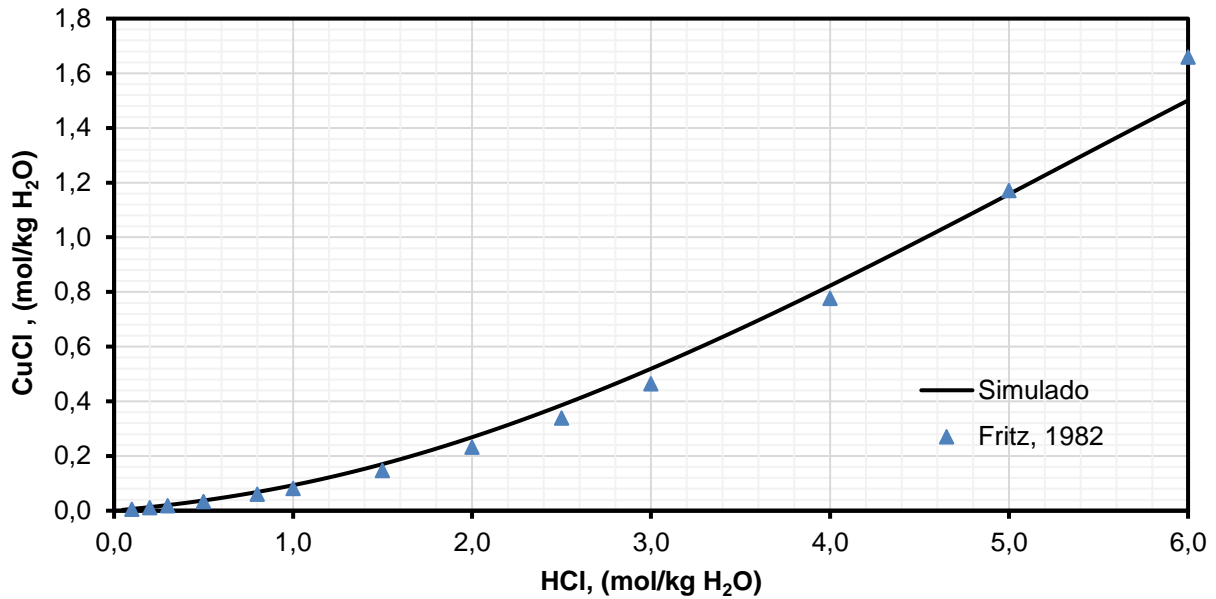


Figura Anexo 4.1: Simulación de la solubilidad de la nantokita en función de la concentración de HCl utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de Fritz (1982).

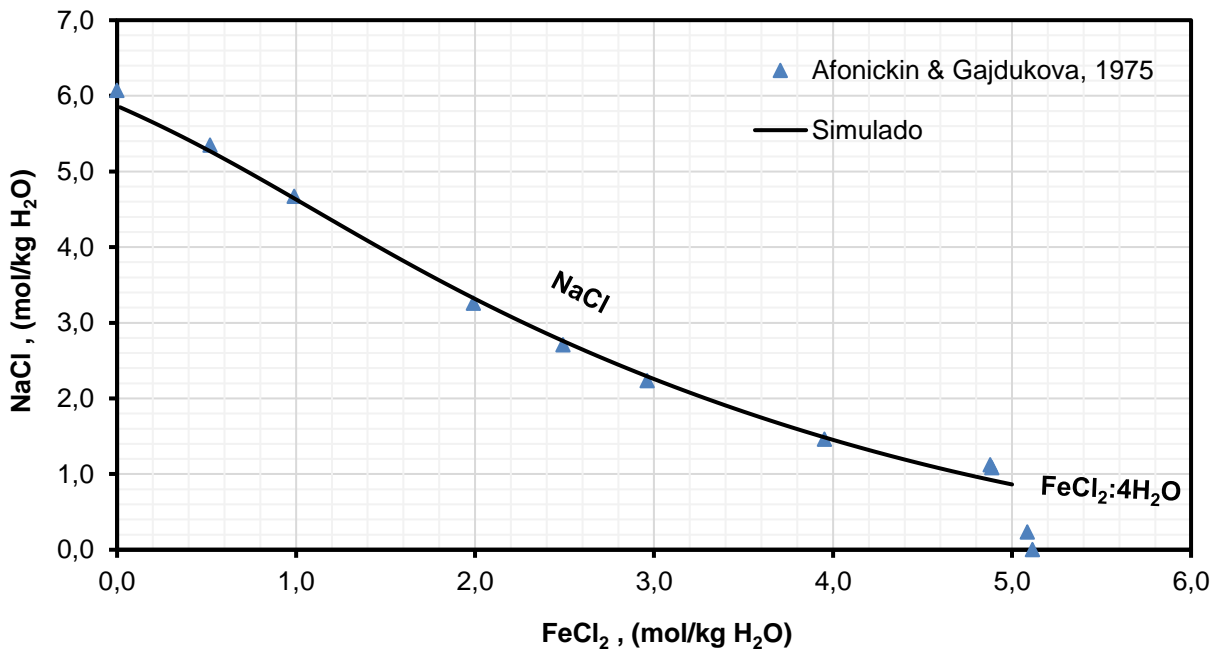


Figura Anexo 4.2: Simulación de la solubilidad de la halita en función de la concentración de FeCl_2 utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de Afonickin y Gajdukova (1975).

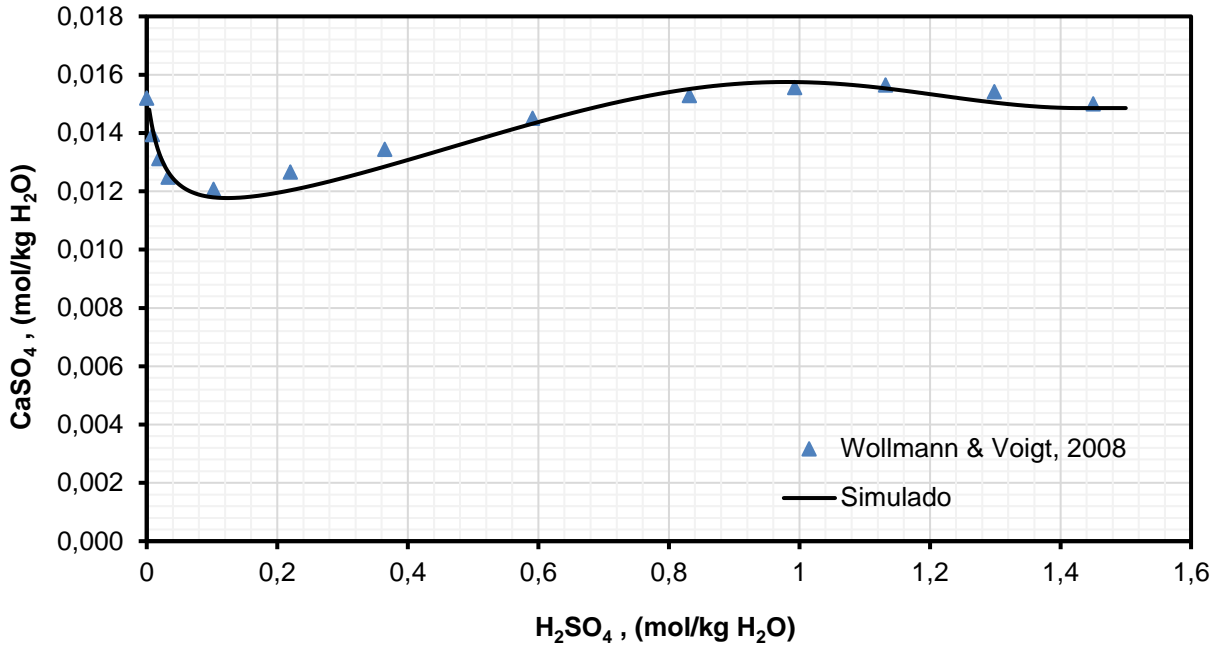


Figura Anexo 4.3: Simulación de la solubilidad del yeso en función de la concentración de ácido sulfúrico utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de Wollmann y Voigt (2008).

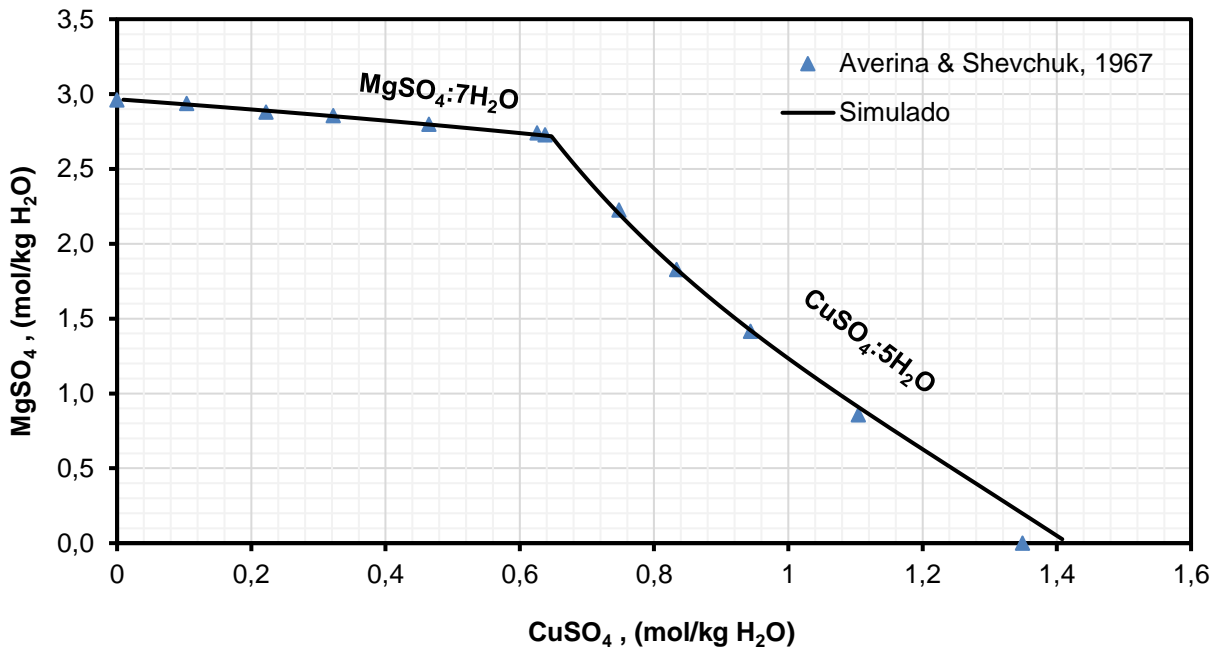


Figura Anexo 4.4: Simulación de la solubilidad de la epsomita en función de la concentración de CuSO₄ utilizando el modelo SIT ajustado. Data experimental obtenido de Averina y Shevchuk (1967)

Anexo 5. Cálculo de las propiedades hidráulicas según modelo calibrado.

- Para la humedad inicial en unidades de peso en base seca, se tiene el siguiente calculo:

$$\theta_i(\%_{p/p}) = \frac{\theta_i(\%_{V/V}) \cdot \rho_{\text{electrolito}}}{\rho_{\text{aparente pila}}} = \frac{0,17 \cdot 1100 \text{ (kg/m}^3\text{)}}{1800 \text{ (kg/m}^3\text{)}} = 0,1038 \rightarrow 10,4\%_{p/p}$$

- Para la permeabilidad del lecho poroso en unidades internacionales, se tiene el siguiente calculo:

$$k_{\text{perm}} = \frac{K_s \cdot \mu}{\rho \cdot g} = \frac{10 \cdot 24^{-1} \cdot 3600^{-1} \cdot (\text{m/s}) \cdot 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ (kg/s/m)}}{1100 \text{ (kg/m}^3\text{)} \cdot 9,8 \text{ (m/s}^2\text{)}} = 1,78 \cdot 10^{-11} \text{ (m}^2\text{)} \rightarrow 18 \text{ Darcy}$$

- Para el grado de saturación alcanzando en el estacionario, se tiene el siguiente calculo:

$$G.S = \frac{\theta_{t \sim \infty}}{\theta_s} = \frac{0,228}{0,39} = 0,585 \rightarrow 59\%$$

Anexo 6. Hoja de cálculo del balance de especies.

Tabla Anexo 6.1: Leyes de cada especie en la composición mineralógica estimada.

Especies	PM (g/mol)	Ley de mineral	Ley de aglomerado
Calcita (CaCO ₃)	100.10	0.40%	0.19%
Óxidos			
Hematita (Fe ₂ O ₃)	159.69	0.41%	0.20%
Sulfatos			
Chalcantita (CuSO ₄ *5H ₂ O)	249.68	0.00%	0.71%
Yeso (CaSO ₄ *2H ₂ O)	172.17	0.00%	0.22%
Epsomita (MgSO ₄ *7H ₂ O)	246.47	0.00%	0.01%
Mirabilita (Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O)	322.19	0.00%	1.10%
Alunógeno (Al ₂ (SO ₄) ₃ *17H ₂ O)	648.39	0.00%	0.02%
Melanterita (FeSO ₄ *7H ₂ O)	278.01	0.00%	0.60%
Sulfuros			
Pirita (FeS ₂)	119.91	3.53%	3.40%
Calcopirita (CuFeS ₂)	183.51	0.17%	0.16%
Bornita (Cu ₅ FeS ₄)	501.82	0.65%	0.44%
Covelina (CuS)	95.61	0.05%	0.11%
Calcosina (Cu ₂ S)	159.15	0.44%	0.30%
Haluros			
Atacamita (Cu ₂ Cl(OH) ₃)	213.57	0.35%	0.17%
Halita (NaCl)	58.44	0.00%	1.42%
Eriocalcita (CuCl ₂ *2H ₂ O)	170.48	0.00%	0.22%
Molisita (FeCl ₃)	162.21	0.00%	0.00%

Lawrencita (FeCl ₂)	125.75	0.00%	0.09%
Cloritas			
Clinocloro (Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈)	555.797	9.00%	8.68%
Chamosita (Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈)	713.507	8.00%	7.71%
Silicatos			
Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	262.16	24.00%	23.14%
Epidota (Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ OH)	483.23	11.00%	10.61%
Cuarzo (SiO ₂)	60.084	42.00%	40.49%
Total		100.00%	100.00%

Anexo 7. Archivos inputs Phreeqc de las simulaciones realizadas HP1.

Tabla Anexo 7.1: Código programado para incorporar nuevas definiciones en la base de datos "sit.dat".

SIT

-epsilon			
H+	SO4-2	0.05	#F. Justel, 2015
Cu+2	SO4-2	-0.25	#F. Justel, 2015
H+	H(SO4)-	-0.26	#F. Justel, 2015
Cu+2	H(SO4)-	0.5314	#F. Justel, 2015
CuHSO4+	SO4-2	-0.256	#F. Justel, 2015
CuHSO4+	H(SO4)-	0.48	#F. Justel, 2015
CuSO4	Cu+2	0.16	#Calibrado para agua de mar, F. Justel
CuSO4	H(SO4)-	0.07	#Calibrado para agua de mar, F. Justel
Ca(SO4)	Ca+2	-4.17	#Wollmann und Voigt (GRS), 2008
Ca+2	SO4-2	2.62	#Wollmann und Voigt (GRS), 2008
Ca(SO4)	SO4-2	-0.43	#Wollmann und Voigt (GRS), 2008
CuSO4	Ca+2	-3.00	#Wollmann und Voigt (GRS), 2008
Mg+2	SO4-2	0.0157	#Averina & Shevchuk (GRS), 1967
Mg(SO4)	Cu+2	0.30	#Averina & Shevchuk (GRS), 1967
CuSO4	Mg+2	0.18	#Averina & Shevchuk (GRS), 1967
Mg(SO4)	CuSO4	0.07	#Averina & Shevchuk (GRS), 1967
Na+	SO4-2	0.01	#Filippov & Nokhrin (GRS), 1985
Na+	NaSO4-	-0.033	#Filippov & Nokhrin (GRS), 1985
Cu+2	NaSO4-	0.1	#Filippov & Nokhrin (GRS), 1985
CuSO4	NaSO4-	0.1	#Filippov & Nokhrin (GRS), 1985
H+	CuCl2-	0.01	#L. Velasquez, 2009
H+	CuCl3-2	0.05	#L. Velasquez, 2009
HCl	Cl-	0.07	#J. Fritz, 1982
Na+	CuCl2-	-0.11	#J. Fritz, 1982
Cu+2	Cl-	0.15	#Hsin-Hsiung, 1989
CuCl+	Cl-	-0.01	#Hsin-Hsiung, 1989
CuCl2	Cl-	-0.21	#Hsin-Hsiung, 1989
Na+	Cl-	0.05	#J. Berger, 1984
Na+	CuCl4-2	0.6	#J. Berger, 1984
Na+	CuCl3-	0.1	#J. Berger, 1984
Na+	CuCl2	0.32	#J. Berger, 1984
CuCl2	Cu+2	1.1	#J. Berger, 1984
CuCl2	CuCl+	0.87	#J. Berger, 1984
FeCl2+	Cl-	-0.15	#P. Hernandez, 2013
FeCl+2	Cl-	0.15	#P. Hernandez, 2013
FeCl3	Cl-	-0.06	#P. Hernandez, 2013

Fe+2	Cl-	0.16	#Data Base OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank
Fe+3	Cl-	0.76	#Data Base OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank
FeCl2+	Cl-	0.64	#Data Base OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank

SOLUTION_SPECIES

$\text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_4$
 log_k -2.84 #Ajuste Profesor J. Casas

$\text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} = \text{CuSO}_4$
 log_k 2.35 #M.S.LEE 1995

$\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
 log_k -7.801 #M.S.LEE 1995

$\text{Cu}^{+2} + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2} = \text{CuHSO}_4^+$
 log_k 2.34 #L. Cifuentes et al. / Journal of Membrane Science 207 (2002)

$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{-2} = \text{NaSO}_4^-$
 log_k 0.7 #Database Minteq

$\text{Cu}^{+2} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^+$
 log_k 0.4 #Sverjensky, 1996

$\text{Cu}^{+2} + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2$
 log_k -0.68 # Sverjensky, 1996

$\text{Cu}^{+2} + 3\text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^-$
 log_k -2.29 # Sverjensky, 1996

$\text{Cu}^{+2} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{-2}$
 log_k -4.59 # Sverjensky, 1996

$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$
 log_k 5.62 # I. Puigdomenech, 2000

$\text{Cu}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^{-2}$
 log_k 4.86 # I. Puigdomenech, 2000

$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}$
 log_k 2.33 # Sverjensky, 1996

$\text{Fe}^{+2} + \text{H}(\text{SO}_4)^- = \text{FeHSO}_4^+$
 log_k 1.08 #PHREEQC

$\text{Fe}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$
 log_k -31.0 #PHREEQC

$\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$
 log_k -9.50 #GRS

$\text{Fe}^{+2} + 4\text{Cl}^- = \text{FeCl}_4^{-2}$
 log_k -1.9 #Llnl

$\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{+2} + \text{H}^+$
 log_k -2.21 # J.M Casas, 2017

$\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$
 log_k -5.67 # J.M Casas, 2017

Fe+3 + 3Cl- = FeCl3
log_k 1.11 # J.M Casas, 2017

Fe+3 + 2Cl- = FeCl2+
log_k 2.83 # Ajustado

Fe+3 + Cl- = FeCl+2
log_k 1.84 # Ajustado

Fe+3 + 4Cl- = FeCl4-
log_k -0.79 #Database SIT

PHASES

Atacamite
Cu2(OH)3Cl + 3H+ = 2 Cu+2 + 3 H2O + Cl-
log_k 7.34 #Database Minteq

Chalcanthite
CuSO4:5H2O = Cu+2 + SO4-2 + 5 H2O
log_k -2.6215 #Database Core10

Epsomite
MgSO4:7H2O = Mg+2 + SO4-2 + 7 H2O
log_k -2.14 #Database Minteq

Mirabilite
Na2SO4:10H2O = 2Na+ + SO4-2 + 10 H2O
log_k -1.114 #Database Minteq

Alunogen
Al2(SO4)3:17H2O = 2 Al+3 + 3 SO4-2 + 17 H2O
log_k -7.00 #The Environmental Chemistry ..., Garrison Sposito, 2020

Melanterite
FeSO4:7H2O = Fe+2 + SO4-2 + 7 H2O
log_k -2.3490 #Database Core10

Chalcopyrite
CuFeS2 + 2 H+ = Cu+2 + Fe+2 + 2 HS-
log_k -32.5638 #Database Core10

Bornite
Cu5FeS4 + 4 H+ = Cu+2 + Fe+2 + 4 Cu+ + 4 HS-
log_k -102.4369 #Database Core10

Covellite
CuS + H+ = Cu+2 + HS-
log_k -22.8310 #Database Core10

Chalcocite
Cu2S + H+ = HS- + 2 Cu+
log_k -34.7342 #Database Core10

Nantokite
CuCl = Cl- + Cu+
log_k -6.78 #J.Ipinza, 2014

Eriochalcite
CuCl2:2H2O = Cu+2 + 2Cl- + 2 H2O

```

log_k 1.912          #Haung, 1989

Molysite
FeCl3 = Fe+3 + 3 Cl-
log_k 13.5517       #Database Core10

Epidote
Ca2FeAl2Si3O12OH + 13 H+ = Fe+3 + 2 Al+3 + 2 Ca+2 + 3 H4(SiO4) + H2O
log_k 29.1896       #Database Core10 + SIT(Quartz)

Jurbanite
AlSO4(OH):5H2O + H+ = Al+3 + SO4-2 + 6 H2O
log_k -3.8          #WaterCongress

Jarosite(Na) #NatroJarosite
NaFe3(SO4)2(OH)6 + 6 H+ = Na+ + 2 SO4-2 + 3 Fe+3 + 6 H2O
log_k -6.738

Alunite(Na) # Natroalunite
NaAl3(OH)6(SO4)2 + 6 H+ = 3 Al+3 + Na+ + 2 SO4-2 + 6 H2O
log_k 2.34

```

RATES

#Disolucion

Atacamite

-mybasic

-start

mole = 0

if SR("Atacamite") < 1 then

 k_red = (m()/m0())^(2/3)

 k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)

 rate = k*(1 - SR("Atacamite"))

 mole = rate*time()

 if (mole > m()) then mole = m()

endif

save(mole)

-end

Chalcanthite

-mybasic

-start

mole = 0

if SR("Chalcanthite") < 1 then

 k_red = (m()/m0())^(2/3)

 k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)

 rate = k*(1 - SR("Chalcanthite"))

 mole = rate*time()

 if (mole > m()) then mole = m()

endif

save(mole)

-end

Eriochalcite

-mybasic

-start

mole = 0

if SR("Eriochalcite") < 1 then

 k_red = (m()/m0())^(2/3)

 k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)

```

        rate = k*(1 - SR("Eriochalcite"))
        mole = rate*time()
        if (mole > m()) then mole = m()
    endif
    save(mole)
-end

Chalcopyrite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Chalcopyrite") < 1 then
    k_red = (m()/m0())^(2/3)
    k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Chalcopyrite"))
    mole = rate*time()
    if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Bornite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Bornite") < 1 then
    k_red = (m()/m0())^(2/3)
    k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Bornite"))
    mole = rate*time()
    if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Covellite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Covellite") < 1 then
    k_red = (m()/m0())^(2/3)
    k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Covellite"))
    mole = rate*time()
    if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Chalcocite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Chalcocite") < 1 then
    k_red = (m()/m0())^(2/3)
    k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Chalcocite"))
    mole = rate*time()
    if (mole > m()) then mole = m()
endif
endif

```

```

save(mole)
-end

Halite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Halite") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Halite"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Lawrencite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Lawrencite") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Lawrencite"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Molysite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Molysite") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Molysite"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Hematite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Hematite") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Hematite"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Calcite

```

```

-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Calcite") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Calcite"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

```

```

Epsomite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Epsomite") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Epsomite"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

```

```

Mirabilite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Mirabilite") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Mirabilite"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

```

```

Alunogen
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Alunogen") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Alunogen"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

```

```

Melanterite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Melanterite") < 1 then

```

```

    k_red = (m()/m0())^(2/3)
    k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Melanterite"))
    mole = rate*time()
    if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Pyrite
-mybasic
-start
mole = 0
if (SR("Pyrite") < 1) then
top = (m()/m0())^(2/3)
k = parm(1)/conv_t("s") # Constante cinetica, (1/t)
rate = k*m()*top*(1 - SR("Pyrite"))
mole = rate*time()
if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Clinochlore
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Clinochlore") < 1 then
k_red = (m()/m0())^(2/3)
k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
rate = k*(1 - SR("Clinochlore"))
mole = rate*time()
if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Chamosite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Chamosite") < 1 then
k_red = (m()/m0())^(2/3)
k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
rate = k*(1 - SR("Chamosite"))
mole = rate*time()
if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

Albite-low
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Albite-low") < 1 then
k_red = (m()/m0())^(2/3)
k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
rate = k*(1 - SR("Albite-low"))
mole = rate*time()

```

```

        if (mole > m()) then mole = m()
    endif
    save(mole)
-end

Epidote
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Epidote") < 1 then
    k_red = (m()/m0())^(2/3)
    k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Epidote"))
    mole = rate*time()
    if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

#Precipitacion
Jarosite(Na)
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Jarosite(Na)") > 1 then
    k = parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Jarosite(Na)"))
    mole = rate*time()
endif
save(mole)
-end

Jurbanite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Jurbanite") > 1 then
    k = parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Jurbanite"))
    mole = rate*time()
endif
save(mole)
-end

Alunite(Na)
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Alunite(Na)") > 1 then
    k = parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Alunite(Na)"))
    mole = rate*time()
endif
save(mole)
-end

Ferrihydrite(am)
-mybasic
-start
mole = 0

```

```

if SR("Ferrihydrite(am)") > 1 then
    k = parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Ferrihydrite(am)"))
    mole = rate*time()
endif
save(mole)
-end

Goethite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Goethite") > 1 then
    k = parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
    rate = k*(1 - SR("Goethite"))
    mole = rate*time()
endif
save(mole)
-end

```

Tabla Anexo 7.2: Código programado para definir las soluciones y gases en equilibrio.

solution 1001 Solución de *Empape*

```

-units g/L
-temp 25.0
-pH 2.9
-pe 11.91
Cu(2) 2.46
Fe(2) 0.0
Fe(3) 0.6
Cl 50
Al 0.6
Ca 0.5
Mg 0.2
Na 35.0
S(6) 90 charge

```

end

solution 3001 *Refino*

```

-units g/L
-temp 25
-pH 1.45
-pe 10.17
Cu(2) 0.08
Fe(2) 8.1
Fe(3) 2.8
Cl 15.5
Al 5.0
Ca 0.5
Mg 5.0
Na 10.5
S(6) 90 charge

```

end

gas_phase 3001 boundary condition

```

-temp 25
-fixed_volume 1
-boundary_layer 1 m
CO2(g) 3.17E-4
O2(g) 0.21

```

end

Tabla Anexo 7.3: Código programado para definir fases en equilibrio y cinética a lo largo de la columna.

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1001
-material 1
Gypsum          0.0      0.0231          # CaSO4:2H2O
O2(g)           -35
CO2(g)          -3.47

KINETICS 1001
-material 1

#PRECIPITAN
Jarosite(Na)
  -parms 1E-11 # mol / s
  -m0 0.0
Jurbanite
  -parms 1E-11 # mol / s
  -m0 0.0
Alunite(Na)
  -parms 1E-11 # mol / s
  -m0 0.0
Ferrihydrite(am)
  -parms 2.5E-10 # mol / s
  -m0 0.0
Goethite
  -parms 2.5E-10 # mol / s
  -m0 0.0

#DISOLUCION
Calcite
  -parms 1E-6 #1 / s
  -m0 0.0347
Hematite
  -parms 1E-6 #1 / s
  -m0 0.0223
Chalcanthite
  -parms 1.5E-5 #1 / s Dixon (2003)
  -m0 0.0513
Epsomite
  -parms 1.5E-5 #1 / s
  -m0 0.0004
Mirabilite
  -parms 1.5E-5 #1 / s
  -m0 0.0614
Alunogen
  -parms 1.5E-5 #1 / s
  -m0 0.0005
Melanterite
  -parms 1.5E-5 #1 / s
  -m0 0.0390
Pyrite
  -parms 2.8E-9 #1 / s Dixon (2003)
  -m0 0.5109
Chalcopyrite
  -parms 5E-8 #1 / s Dixon (2003)
  -m0 0.0161
```

```

Bornite
  -parms 3.5E-7 #1 / s
  -m0 0.0158
Covellite
  -parms 2E-8 #1 / s Dixon (2003)
  -m0 0.0211
Chalcocite
  -parms 7E-7 #1 / s
  -m0 0.0336
Atacamite
  -parms 8E-6 #1 / s
  -m0 0.0142
Halite
  -parms 5E-5 #1/ s
  -m0 0.437
Eriochalcite
  -parms 1E-5 #1/ s
  -m0 0.0237
Molysite
  -parms 5E-5 #1/ s
  -m0 0.0001
Lawrencite
  -parms 5E-5 #1/ s
  -m0 0.0131
Clinocllore
  -parms 2.5E-8 #1/ s
  -m0 0.2810
Chamosite
  -parms 2.5E-8 #1/ s
  -m0 0.1946
Albite-low
  -parms 5E-9 #1/ s
  -m0 1.5888
Epidote
  -parms 5E-9 #1/ s
  -m0 0.3951
Quartz
  -parms 1E-12 #1/ s
  -m0 12.1313
-rk 6

```

```

gas_phase 1-@_NODES
-fixed_volume
CO2(g) 0.0
O2(g) 0.0
-equilibrate with solution 1001

```

```

rt_numeric
-openmp true
end

```