

ESTUDIO DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN DE COBALTO DESDE RELAVES DE COBRE EN CHILE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PABLO IGNACIO JOSÉ LIZAMA VALENZUELA

PROFESORA GUÍA: MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN: HUMBERTO ESTAY CUENCA FELIPE DÍAZ ALVARADO

> SANTIAGO DE CHILE 2019

ESTUDIO DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN DE COBALTO DESDE RELAVES DE COBRE EN CHILE

El presente trabajo de memoria tuvo como objetivo proponer un diseño preliminar de planta de producción de cobalto a partir de relaves de cobre. Para ello, se llevó a cabo una revisión del estado del arte de los procesos de producción de cobalto en el mundo y de la información disponible sobre los distintos depósitos de relaves de cobre existentes en Chile. A partir de esta información, se analizaron depósitos con contenidos altos de cobalto y estabilidad en la composición, seleccionándose el depósito Hamburgo de Minera Escondida como caso de estudio, por ser el depósito no activo con mayor contenido de cobalto (7.840 t Co aproximadamente).

Se fijó como caso base una extracción a 12 años del contenido total del relave, con un procesamiento de aproximadamente $104.700 t d^{-1}$, en una operación continua 24/7, para producir aproximadamente $2 t d^{-1}$ de hidróxido de cobalto (Co(OH)₂), como producto de valor.

El proceso constaría de 15 operaciones unitarias, divididas en dos grandes partes: concentración e hidrometalurgia. La primera incluye la etapa de flotación en 14 celdas de 200 m^3 cada una, la filtración y espesado del concentrado obtenido, y la tostación de este en un reactor de lecho fluidizado de 5.190 t. La segunda contempla la lixiviación en un reactor continuo de 7,4 m³, una extracción por solvente de dos etapas en mezcladores-sedimentadores de 7,3 y 17 m³ respectivamente, la obtención de precipitado de $Co(OH)_2$, y su posterior secado en una cámara spray de 3,7 m³. Además, se requerirían 2 espesadores con áreas de 1620 y 160 m², y 4 filtros de áreas de entre 96 y 164 m². Los equipos dimensionados serían en su mayoría técnicamente factibles de implementar, a excepción del tostador y los reactores de purificación final de producto, los cuales estarían sobredimensionados y requerirían ajustes en sus condiciones de operación para tener dimensiones más adecuadas.

La planta generaría 186.000 t d⁻¹ de relaves, magnitud representativa de la mediana minería, además de flujos menores de ripios de lixiviación y precipitados (hidróxidos) de metales. También, se generan cerca de 554.000 m³ h⁻¹ de gases de tostación procesables para obtener ácido sulfúrico y una corriente de orgánico cargado en cobre para *stripping* y electroobtención de cátodos de cobre.

A modo de conclusión, es posible recuperar cobalto a partir de relaves de cobre mediante el proceso propuesto, aunque las leyes del depósito escogido son muy bajas para su actual aprovechamiento económico. Sin embargo, el proceso podría ser aplicable a minerales de cobalto con mayor ley, pudiéndose obtener mayores flujos de producto, y con la oportunidad de generar subproductos de valor como ácido sulfúrico o cátodos de cobre.

Dedicatoria

Al Dios de la vida, quien nos mueve a comprender, admirar, y custodiar su creación mediante el don de la Ciencia. Que todo mi trabajo sea siempre motivado por el amor a la Verdad, y realizado para su honor y su gloria.

A mi padre Pablo y mi madre Ximena, quienes sin tenerlo todo, se aseguraron que lo tuviéramos todo.

A mis hermanos Franco y Miguel, con quienes compartimos un lazo de amor fraterno verdadero e inquebrantable.

A Javier, mi compañero de batalla.

A mis tíos, tías, primos y mi familia, por su apoyo incondicional.

Agradecimientos

A los profesores miembros de la comisión por su invaluable aporte a mi formación durante la carrera y el trabajo de tesis. A la profesora Melanie Colet, por respetar mi proceso de aprendizaje y acompañarlo con seriedad profesional desde el momento cero, por darme el espacio para errar n veces, y la motivación para corregir n + 1 veces. Gracias por infundir a tus alumnos el valor del rigor y la fortaleza mental, y por hacer de la tesis una experiencia profesionalizante.

Al profesor Humberto Estay, por compartir su experiencia en la industria minera y poner sus conocimientos al servicio de este trabajo, siempre con una sonrisa y un entusiasmo contagiosos, ingredientes que fueron imprescindibles en el desarrollo de esta memoria.

Al profesor Felipe Díaz, por impulsar en mí cuestionamientos sobre trazar el propio camino de la vida profesional, por enseñarme a hacer las buenas preguntas, y por ayudarme a reconocerme por primera vez como (futuro) ingeniero.

Al Grupo de Ingeniería Electroquímica (GIE) por las críticas, el apoyo, la escucha, los consejos, por la asistencia cuando me vi tantas veces atascado, y por permitirme trabajar en un ambiente sano y enriquecedor.

A los IQ-MEN: Rodrigo, Tania y Pablo. A mis queridos amigos Pedrito, Cristian, Mariana, Dagoberto, Andrea y Javier. A mis compañeros de generación de IQBM, por otorgarme la gracia de haberlos conocido.

Al equipo de Qhantir: Felipe, Jenny, Papo, Vale, Javi, Guille, Tito y Feña, por compartir el *sandbox* que fue este proyecto para nuestra formación.

Finalmente, a La Pasta, por ser el primer lazo de amistad universitaria que hasta hoy se mantiene, con personas magníficas, sin igual.

Tabla de Contenido

De	edica	toria		II
A	grade	ecimier	ntos	III
1.	Intr	oducci	ión	2
	1.1.	Motiva	ación	2
	1.2.	Antece	edentes	3
		1.2.1.	Cobalto	3
		1.2.2.	Relaves Mineros	10
		1.2.3.	Situación de los Relaves Mineros en Chile	12
2.	Rev	risión I	Bibliográfica	15
	2.1.	Proces	sos de Extracción de Cobalto	15
		2.1.1.	Menas Lateríticas	15
		2.1.2.	Menas Sulfuradas de Ni-Co	17
		2.1.3.	Menas centroafricanas de Cu-Co	21
	2.2.	Objeti	vos	24
		2.2.1.	Objetivo General	24
		2.2.2.	Objetivos Específicos	24

3. Ingeniería Conceptual

3.1.	Caso 1	Base	25
	3.1.1.	Selección del Producto Final	25
	3.1.2.	Selección del Depósito de Relave y del Tipo de Proceso	26
	3.1.3.	Decisión del Nivel de Producción	30
3.2.	Proces	so y Operaciones Unitarias	37
	3.2.1.	Flotación	39
	3.2.2.	Espesado	42
	3.2.3.	Filtrado	43
	3.2.4.	Tostación	44
	3.2.5.	Lixiviación	46
	3.2.6.	Extracción por solvente	47
	3.2.7.	Purificación	48
	3.2.8.	Precipitación	49
	3.2.9.	Secado	49
3.3.	Balan	ces de masa	50
	3.3.1.	Caracterización de la corriente de entrada	50
	3.3.2.	Dilución	51
	3.3.3.	Flotación	52
	3.3.4.	Espesado de Concentrado	56
	3.3.5.	Filtrado	59

 $\mathbf{25}$

	3.3.6.	Tostación	31
	3.3.7.	Lixiviación	37
	3.3.8.	Espesado post-lixiviación	73
	3.3.9.	Filtrado de ripios	73
	3.3.10.	Ajuste de PLS	74
	3.3.11.	Extracción por Solvente	76
	3.3.12.	Purificación	30
	3.3.13.	Filtrado Impurezas	36
	3.3.14.	Precipitación	37
	3.3.15.	Filtrado producto)3
	3.3.16.	Secado) 4
3.4.	Dimen	sionamientos)9
	3.4.1.	Flotación)9
	3.4.2.	Espesado de Concentrado)9
	3.4.3.	Filtrado de Concentrado)0
	3.4.4.	Tostación)1
	3.4.5.	Lixiviación)2
	3.4.6.	Espesado Post-Lixiviación)2
	3.4.7.	Filtrado de Ripios)3
	3.4.8.	Extracción por Solvente)4
	3.4.9.	Purificación)6

3.4.10. Filtrado de Impurezas	107
3.4.11. Precipitación	108
3.4.12. Filtrado de producto	109
3.4.13. Secado	110
4. Discusión General	112
4.1. Entradas y Salidas Globales	112
4.1.1. Destino de las Corrientes de Salida	113
4.1.2. Recuperación global del proceso	115
4.2. Dimensionamientos	116
4.3. Discusión Sobre el Caso Base	119
5. Conclusiones	121
6. Recomendaciones y Trabajo Futuro	123
Bibliografía	130
Anexos	131
A . Estimación de especies minerales en el relave de origen	131
A .1. Azufre total	132
A .2. Carrolita total	132
A .3. Calcopirita total	133
A .4. Molibdenita total	134
A .5. Blenda total	135
A .6. Pirita total	135

В.	Diagrama de Flujo y Corrientes	•	•	 •	•	• •	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	 136
С.	Método de Coe y Clevenger																	 138

Índice de tablas

1.1.	PIB de la minería versus PIB nacional, PIB del cobre y PIB del resto de la	
	minería entre 2011 y 2015	2
1.2.	Propiedades fisicoquímicas del cobalto.	3
1.3.	Principales minerales de cobalto.	4
1.4.	Producción minera de cobalto por países	8
1.5.	Refinería de cobalto por país y tipo de producto, año 2004	9
3.1.	Depósitos de mayor interés para extracción de cobalto a marzo de 2018	28
3.2.	Datos para el cálculo de razones molares de Co, Cu y Ni en el relave Hamburgo.	29
3.3.	Caso base de producción	37
3.4.	Composición de entrada del proceso.	51
3.5.	Balance de masa de dilución	53
3.6.	Parámetros para la resolución de la etapa de flotación.	56
3.7.	Resultados del sistema de ecuaciones de flotación	56
3.8.	Tabla resumen del balance de masa en la etapa de Flotación	57
3.9.	Resultados del balance de masa en la etapa de espesado de concentrado.	59
3.10.	Variables de filtración.	60

3.11. Resultados del balance de masa en la etapa de filtrado de concentrado. $\ .$.	61
3.12. Reacciones consideradas en la tostación.	62
3.13. Reacciones normalizadas para el reactante gaseoso.	62
3.14. Parámetros para el cálculo de tiempo de tostación completa para las distintas especies.	65
3.15. Conversiones finales para tostación.	66
3.16. Resultados del balance de masa en la etapa de tostación	67
3.17. Reacciones consideradas en la lixiviación [48].	68
3.18. Parámetros usados en cinética de lixiviación	70
3.19. Resultado del balance de masa de la etapa de lixiviación.	72
3.20. Parámetros usados para balance de masa de espesador post-lixiviación	73
3.21. Resultados del balance de masa en la etapa de espesado de mezcla post- lixiviación.	74
3.22. Variables de filtración de ripios	74
3.23. Resultados del balance de masa en la etapa de filtrado de ripios de lixiviación.	75
3.24. Resultados del balance de masa en la etapa de ajuste de PLS	76
3.25. Composición del solvente.	77
3.26. Propiedades fisicoquímicas y de rendimiento del LIX622	77
3.27. Datos de equilibrio.	78
3.28. Resultados del balance de masa en la etapa de extracción por solvente	79
3.29. Reacciones de purificación	81
3.30. Concentraciones molares a la salida de la etapa de purificación	82

3.31. Resultados de balance de masa en la etapa de purificación	86
3.32. Variables de filtración de impurezas	87
3.33. Resultados del balance de masa en la etapa de filtrado de impurezas	87
3.34. Reacciones de precipitación usando NaOH	88
3.35. Concentraciones molares a la salida de etapa de precipitación final	89
3.36. Resultados del balance de masa en la etapa de precipitación	92
3.37. Variables de filtración de producto.	93
3.38. Resultados del balance de masa en la etapa de filtrado de producto	94
3.39. Parámetros para el cálculo del requerimiento de calor de secado	96
3.40. Parámetros para el cálculo del requerimiento de aire de secado	97
3.41. Resultados del balance de masa en la etapa de secado.	98
3.42. Parámetros usados para dimensionamiento de espesador de concentrado.	99
3.43. Parámetros usados para dimensionamiento de filtro	101
3.44. Parámetros usados para dimensionamiento de espesador post-lixiviación.	103
3.45. Parámetros usados para dimensionamiento de filtro	104
3.46. Parámetros usados para dimensionamiento de filtro de impurezas	108
3.47. Parámetros usados para dimensionamiento de filtro de producto	110
3.48. Parámetros para el dimensionamiento del secador	111
4.1. Entradas globales del proceso	112
4.2. Salidas globales del proceso	113
4.3. Recuperación global del proceso	115

4.4.	Dimensiones de los equipos principales del proceso.	117
6.1.	Pesos moleculares de elementos.	131
6.2.	Composición porcentual en masa de especies minerales de interés	132

Índice de figuras

1.1.	Usos del cobalto.	5
1.2.	Consumo mundial de cobalto según uso.	7
1.3.	Precio histórico del cobalto en el período 2014-2019	10
1.4.	Partes de un depósito de relaves.	11
1.5.	Depósitos de relave por región a diciembre de 2016	13
1.6.	Estado de los depósitos de relave por región a diciembre de 2016	14
2.1.	Perfil de menas lateríticas.	16
2.2.	Proceso de obtención de sulfatos de Ni-Co a partir de limonitas	17
2.3.	Refinado de cobalto a partir de sulfatos mixtos de Ni-Co	18
2.4.	Concentrado de Ni-Co a partir de sulfuros	19
2.5.	Fundido-convertido a partir de concentrado de Ni-Co	20
2.6.	Refinado hidrometalúrgico de Ni-Co.	20
2.7.	Obtención de Co a partir de minerales oxidados de Cu-Co	22
2.8.	Obtención de Co a partir de sulfuros de Cu-Co	23
3.1.	Costo de capital de la planta Tenke Fungurume, Katanga, RDC	33
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	

3.2.	Costo operacional por tonelada de mineral procesado de la planta Tenke	
	Fungurume, Katanga, RDC	33
3.3.	Obtención del VAN para las distintas duraciones posibles del proyecto, valores actuales	34
3.4.	Obtención del VAN para las distintas duraciones posibles del proyecto, costos operacionales reducidos.	35
3.5.	Obtención del VAN para las distintas duraciones posibles del proyecto, costos operacionales límite.	36
3.6.	Flowsheet del proceso.	38
3.7.	Condiciones de operación que afectan el sistema de flotación	40
3.8.	Columna de flotación.	42
3.9.	Espesador continuo.	43
3.10	. Selección de filtros	44
3.11	. Filtro horizontal.	45
3.12	. Horno de lecho fluidizado.	45
3.13	. Estructura de las oximas	48
3.14	. Mezclador-sedimentador	48
3.15	. Hidróxido de Cobalto.	49
3.16	. Secador spray	50
3.17	. Tanque de dilución	51
3.18	. Celda de flotación.	53
3.19	. Esquema de corrientes en espesador.	57
3.20	. Sistema de filtrado-almacenamiento	59

3.21. Corrientes del tostador de lecho fluidizado.	61
3.22. Modelo del núcleo sin reaccionar.	63
3.23. Conversión en función del tiempo en equipo de tostación	66
3.24. Tanque de lixiviación.	68
3.25. Modelo de núcleo sin reaccionar para el caso de reducción de tamaño	69
3.26. Cinéticas de disolución y lixiviación.	70
3.27. Corrientes en espesador post-lixiviación.	73
3.28. Corrientes en filtrado de ripios de lixiviación	74
3.29. Ajuste de condiciones de operación para PLS	75
3.30. Banco de mezcladores-sedimentadores a contracorriente	76
3.31. Corrientes de etapa purificación	80
3.32. Precipitacion de metales según pH usando $Ca(OH)_2$ [54]	81
3.33. Diagrama de distribución para el Cu, fase purificación.	83
3.34. Diagrama de distribución para el Co, fase purificación.	84
3.35. Diagrama de distribución para el Ca, fase purificación.	85
3.36. Esquema de corrientes de filtrado de impurezas	86
3.37. Esquema de corrientes de precipitado de producto.	88
3.38. Diagrama de distribución para el Co, etapa precipitación final	90
3.39. Diagrama de distribución para el Na, etapa precipitación final	91
3.40. Diagrama de distribución para el Ca, etapa precipitación final	91
3.41. Esquema de corriente de filtrado de producto final.	93

3.42	. Esquema de secado spray	94
3.43	. Aplicación del método gráfico de McCabe-Thiele para la extracción por	
	solvente.	105
6.1.	Flowsheet del proceso.	137

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

A lo largo de la historia de Chile, la minería ha sido una actividad central en el desarrollo económico e industrial del país, y hoy constituye una de las industrias más importantes en la economía nacional. Entre los minerales disponibles en el país, el cobre es sin duda alguna el recurso más relevante, según se observa en los datos de la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: PIB de la minería versus PIB nacional, PIB del cobre y PIB del resto de la minería entre 2011 y 2015. [1].

Año	% PIB Minería/PIB Nacional	PIB cobre	PIB resto minería
2011	14,9	13,3	1,6
2012	12,8	$11,\!3$	$1,\!5$
2013	$11,\!3$	$_{9,9}$	$1,\!4$
2014	11,2	10,0	1,2
2015	9,0	8,1	0,9

La minería genera diferentes tipos de residuos en su actividad, siendo los relaves de cobre los más importantes. Según COCHILCO, se proyecta un aumento en la generación de relaves debido a la alta producción de concentrados de cobre y a la baja en las leyes de mineral de yacimientos [2]. Se ha encontrado que dichos relaves contienen diversos metales de valor en concentraciones atractivas [3], entre los que destaca el cobalto, un metal que ha cobrado gran relevancia en los últimos años debido a dos razones principales. La primera es el aumento en su demanda para ser usado en actividades como la elaboración de *smartphones* y baterías para vehículos eléctricos, y la segunda es la dificultad creciente de su obtención

[4]. El aumento en la generación de relaves en Chile, la presencia de compuestos de valor en ellos y la importancia del cobalto en el mercado mundial son los hechos que motivan la idea de desarrollar procesos de recuperación de metales a partir de relaves.

En el presente trabajo se propone un diseño de proceso de extracción de cobalto a partir de relaves para ser aplicado en Chile. Para ello, se realizó un estudio bibliográfico sobre la situación de mercado actual del cobalto, el estado actual de los depósitos de relaves en Chile, y los distintos procesos de extracción de cobalto aplicados en el mundo, según origen del metal. Luego, se analizaron datos de composición geoquímica de relaves chilenos para proponer un caso base de relave a explotar y su mineralogía.

Se planteó el diseño conceptual de una planta de producción de hidróxido de cobalto $(Co(OH)_2)$, incluyendo operaciones unitarias, balances de masa y dimensionamiento de equipos; además, se analizaron las entradas y salidas globales del proceso para dar cuenta de los principales requerimientos técnicos del proceso y sus posibles impactos ambientales.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Cobalto

El cobalto es un metal de transición, de número atómico 27, que se ubica entre el hierro y el níquel en la tabla periódica. En la Tabla 1.2 se resumen sus propiedades fisicoquímicas más importantes.

Propiedad	Valor	Unidades
Densidad	8,85	$ m gcm^{-3}$
Punto de fusión	1493	$^{\circ}\mathrm{C}$
Punto de ebullición	3100	$^{\circ}\mathrm{C}$
Coeficiente de expansión térmica	$13,\!8$	$\mu m m^{-1} K^{-1}$
Conductividad térmica a temperatura ambiente	69,04	${ m W}{ m m}^{-1}{ m K}^{-1}$
Calor específico	$0,\!414$	${\rm kJkg^{-1}K^{-1}}$

Tabla 1.2: Propiedades fisicoquímicas del cobalto [5].

El cobalto se encuentra presente de manera principal en aproximadamente 70 especies minerales y también en menor concentración en varias otras centenas, particularmente en aquellas que contienen níquel, hierro, cobre y manganeso. Las especies más frecuentes en su extracción y aquellas con un contenido relativamente alto de cobalto se muestran en la Tabla 1.3 e incluyen principalmente sulfuros, arseniuros, sulfoarseniuros y óxidos [6]. Se observa que sólo las tres primeras especies son puras, es decir, contienen cobalto no asociado a otros metales.

Mineral	Fórmula	Contenido de Cobalto $\%$
Heterogenita	CoO(OH)	64,1
Catierita	CoS_2	47,8
Linarita	$\mathrm{Co}_3\mathrm{S}_4$	58,0
Siegenita	$(Co, Ni)_3S_4$	20,4 - $26,0$
Carrolita	$(Co_2Cu)S_4$	35,2 - 36,0
Cobaltita	(Co, Fe)AsS	26,0 - 32,4
Saflorita	$(Co, Fe)As_2$	13,0 - 18,6
Esmaltita	$(Ca, Ni)As_2$	21
Glaucodoto	$(Co, Fe)As_2$	12,0 - 31,6
Escuterudita	$(Co, Fe)As_3$	10,9 - 20,9
Pirrotita	$(Fe, Ni, Co)_{x-1}S_x$	Hasta 1,00
Pirita	$(Fe, Ni, Co)S_2$	Hasta $13,00$
Esfalerita	Zn(Co)S	Hasta 0,30
Arsenopirita	Fe(Co)AsS	Hasta 0,38
Óxidos de manganeso		0,10 - 1,0

Tabla 1.3: Principales minerales de cobalto[6].

Habitualmente se produce en forma de polvo metálico, sales, óxidos, y en menor proporción como cátodos metálicos. Estas formas dan origen a una serie de productos y aplicaciones.

1.2.1.1. Usos del Cobalto

En la mayoría de los usos del cobalto este se encuentra en conjunto con otros elementos, por lo que sus aplicaciones son variadas y pueden dividirse en dos grandes grupos: usos metalúrgicos y no metalúrgicos. Los usos metalúrgicos contemplan principalmente aleaciones, tanto en base de cobalto como agregado en otros metales, y los usos no metalúrgicos incluyen la catálisis, electrónica, y aplicaciones en la industria química en general. Las aplicaciones del cobalto se resumen en la Figura 1.1.

A continuación, se describen los principales usos metalúrgicos:



Figura 1.1: Usos del cobalto.

- Aleaciones con base Co: Se caracterizan por ser resistentes al desgaste, a la corrosión y a las altas temperaturas. Los principales usos de este material son en aplicaciones que requieran materiales resistentes como las turbinas a gas, aeronáutica, reactores nucleares y plantas de energía.
- Superaleaciones: Estas aleaciones incluyen mezclas con base níquel (Ni) y base hierro (Fe). Para el primer caso, el cobalto se encuentra en una proporción de entre 10 a 15%, y provoca cambios en la solubilidad del aluminio y el titanio en la solución sólida, los cuales permiten la predominancia de fases metalúrgicas que otorgan resistencia a altas temperaturas y a la deformación. En las aleaciones con base Fe, el cobalto puede estar presente hasta en un 20% y otorga a los materiales dureza y bajos coeficientes térmicos de expansión, por lo que se utiliza en aplicaciones de alto stress mecánico y que requieran estabilidad de superficie, como vehículos espaciales, turbinas y equipamiento químico.
- Materiales magnéticos: En la fabricación de materiales magnéticos, que pueden ser tanto imanes permanentes como no permanentes, el cobalto otorga resistencia a la desmagnetización, ya que es naturalmente ferromagnético. Entre estos materiales destacan los imanes de Al-Ni-Co y Sm-Co, cuyos usos incluyen turbinas eólicas, unidades de disco duro, motores, sensores y actuadores. [7]
- Aceros: A pesar de que hay otros elementos más económicos usados en la fabricación de aceros y que otorgan propiedades más significativas, el cobalto puede influenciar el comportamiento de algunos aceros de especialidad, como es el caso de los usados en herramientas de corte de alta velocidad, en los cuales el cobalto aumenta la dureza en

caliente y con ello la eficiencia de corte cuando el material alcanza altas temperaturas. También forma parte de aceros inoxidables usados en rodamientos o engranajes, en los cuales el cobalto aumenta la tenacidad y resistencia a la corrosión, así como a la resistencia al desgaste entre metales.

 Revestimientos: Las aplicaciones más comunes de revestimientos en base de cobalto son las de aleaciones de resistencia al desgaste. Ejemplos de estas son las llamadas *stellite*, aleaciones de cobalto-cromo que contienen cantidades variables de tungsteno, molibdeno o níquel, o las aleaciones *tribaloy* (Co-Mo-W-Si).

Respecto a los usos no metalúrgicos, se describen las siguientes aplicaciones principales:

• Catalizadores: Los catalizadores con cobalto son usados ampliamente en la industria petroquímica y de plásticos. El más común de ellos consiste en óxidos de cobalto y molibdeno soportados en Al₂O₃, y se usa para la desulfurización del petróleo crudo, lo cual reduce las emisiones contaminantes, y previene el envenenamiento de catalizadores de platino utilizados en etapas corriente abajo del proceso de reformado.

El segundo mayor uso es el catalizador mixto de acetato de cobalto/bromuro de sodio-manganeso, usado en la producción de ácido tereftálico y dimetiltereftalato, materiales que se utilizan en la producción de resinas para botellas plásticas y otros compuestos.

- Pigmentos: Se utilizan óxidos complejos de cobalto para colorear y decorar cerámicas y vidrios. Estos mismos óxidos se usan junto con sales de cobalto en la manufactura de pigmentos para pinturas, en combinación con otros óxidos y radicales ácidos, dando lugar a un amplio rango de colores.
- Adhesivos: En la industria de neumáticos, se utilizan sales complejas para fortalecer la unión entre el caucho y las fibras de acero.
- Electrónica: En baterías de Ni-Cd y de Ni-MH se usan polvos de óxido o hidróxido de cobalto para aumentar su rendimiento, mientras que en las baterías de ión-Li, el LiCoO₂ forma parte del 50 % del peso del cátodo. Otros usos electrónicos importantes del cobalto incluyen su presencia en semiconductores y en circuitos integrados,

otorgando una barrera contra la electromigración, o mejorando las interfaces de contacto permitiendo el uso de bandas energéticas variables. [8].

Medicina: Se utilizan isótopos de cobalto (⁶⁰Co, ⁵⁸Co, ⁵⁷Co y ⁵⁵Co) en radioterapia, en la detección de tumores y esterilización de material quirúrgico. También, se utilizan aleaciones de Co-Cr en la fabricación de prótesis, debido a que son biocompatibles, poseen resistencia al desgaste, y son capaces de imitar propiedades físicas y mecánicas de las partes del cuerpo a reemplazar [9].

1.2.1.2. Mercado del Cobalto

Al año 2017, se estimó que las reservas mundiales de cobalto superaron los 7 millones de toneladas [10], mientras que la producción mundial total alcanzó las 110.000 toneladas, 1.000 toneladas menos que el año 2016 [11]. De esta producción, una comparación de la demanda de cobalto por sector en el año 2006 versus 2017 se muestra en la Figura 1.2. Se observa que el área que presenta un mayor aumento en su demanda es la industria de las baterías recargables, la cual pasó de un 20 % de la demanda total en 2006 a un 50 % en el 2017. Se cree que este escenario se debe principalmente al auge de la electromovilidad, ya que el desarrollo de vehículos eléctricos impulsa la demanda del metal por la fabricación de sus baterías recargables [4] [12].



Figura 1.2: Consumo mundial de cobalto según uso [13].

La producción minera por país se muestra en la Tabla 1.4. Prácticamente todo el cobalto del mundo, a excepción del producido en una operación en Marruecos, se obtiene como

subproducto del cobre o del níquel [10]. Las mayores reservas de cobalto se encuentran en gran número en la República Democrática del Congo (RDC), país cuya producción de cobalto abarca el 58,8 % del total mundial al año 2017.

País	Producción 2017 / t	%del total	Reservas totales $/$ t
RDC	64.000	$58,\!8$	3.500.000
Rusia	5.600	5,1	250.000
Australia	5.000	4,6	1.200.000
Canadá	4.300	4,0	250.000
Cuba	4.200	$_{3,9}$	500.000
Filipinas	4.000	3,7	280.000
Madagascar	3.800	3,5	150.000
Papúa Nueva Guinea	3.200	2,9	51.000
Zambia	2.900	2,7	270.000
Nueva Caledonia	2.800	2,6	_[a]
Sudáfrica	2.500	2,3	29.000
Estados Unidos	650	$0,\!6$	23.000
Otros países	5.900	$5,\!4$	560.000
TOTAL (aproximado)	110.000	100	7.000.000

Tabla 1.4: Producción minera de cobalto por países [10].

^[a] Territorio de ultramar de Francia. Aunque la minería de níquel-cobalto continuó durante el año, el principal productor informó que no existían reservas debido a los precios recientes del níquel.

Con respecto a la refinería de cobalto, en la Tabla 1.5 se muestran los principales países refinadores, ordenados según producción en contenido de cobalto al año 2004. Se observa que el mayor productor de cobalto refinado es China, abarcando un 16,3 % del total mundial.

La minería de la RDC presenta una situación política delicada, debido a que casi un quinto de la producción de cobalto se realiza de manera artesanal [15], sin ningún tipo de regulación, con nulas condiciones de seguridad, e involucrando trabajo infantil [16]. Grandes compañías tecnológicas que utilizan el cobalto como Apple, Sony, Samsung y Tesla, han sido cuestionadas públicamente por el origen de sus materias primas, ante lo cual respondieron que están dispuestas a realizar acciones para quitar de su cadena de suministro a proveedores que obtengan cobalto de fuentes éticamente cuestionables [17]. Otras compañías como Microsoft, Huawei y Lenovo no han tomado acciones a pesar de que se comprobó que parte de su materia prima proviene de minería artesanal de la RDC [18].

País	Producto Final	Producción 2004 $/~{\rm t}$	% del total
China	Metal, polvos, óxidos y sales	8.000	16,3
Finlandia	Polvos y sales	7.893	16,1
Zambia	Metal	5.791	11,8
Rusia	(sin especificar)	5.400	$11,\!0$
Canadá	Metal, polvos, óxido	5.144	10,5
Noruega	Metal	4.670	9,5
Australia	Metal, polvos, óxido, hidróxido	3.880	$7,\!9$
Bélgica	Polvos, óxido, hidróxido	2.947	6,0
Marruecos	Metal	1.593	3,2
Brasil	Metal	1.155	$2,\!4$
RDC	Metal	735	1,5
India	Metal y sales	545	$1,\!1$
Uganda	Metal	436	0,9
Japón	Metal	429	0,9
Sudáfrica	Polvo y sulfato	309	$0,\!6$
Francia	Cloruro	199	$0,\!4$
TOTAL (aproximado)		49.100	100

Tabla 1.5: Refinería de cobalto por país y tipo de producto, año 2004 [14].

El intenso aumento en la demanda de cobalto estos últimos años sumado a su escasa producción mundial, y al hecho de que las mayores reservas de mineral se encuentren en una zona políticamente inestable, han provocado cambios en el precio de mercado del cobalto. En la Figura 1.3 se observa un histórico del precio de la tonelada de cobalto en los últimos 5 años según la Bolsa de Metales de Londres. Se observa que en marzo de 2018 alcanzó los 95.000 dólares por tonelada, para luego caer hasta los 32.000 dólares por tonelada en marzo de 2019. Los analistas plantean que esta importante variación en el precio se debe a la volatilidad de los mercados de metales en 2018, provocada por las disputas comerciales entre Estados Unidos y China, así como por la contracción de la economía china [11].

Se pronostica que la demanda de cobalto para baterías crecerá un 14,5% anual hacia el 2027, lo cual, acoplado con los aumentos en otras aplicaciones como las aleaciones de níquel usadas en la aviación, sugieren un panorama más que favorable para el futuro del cobalto.

Debido a lo expuesto, el escenario actual del mercado motiva el estudio de nuevas operaciones de producción, con miras a diversificar la oferta del metal y aprovechar su valor económico.



Figura 1.3: Precio histórico del cobalto en el período 2014-2019 [19].

1.2.2. Relaves Mineros

Un relave minero es una mezcla sólido-líquido compuesta por mineral finamente molido y agua, que se obtiene como salida de las operaciones de concentrado húmedo de minerales, específicamente como producto de cola en la etapa de flotación. También se le llama relaves a la fracción sólida de esta mezcla [20]. Estos residuos se disponen en depósitos de relaves, obras de ingeniería construidas para aislar el contenido de los relaves del medio circundante, y diseñadas según normativas legales. En términos generales, un depósito de relaves tiene la estructura descrita a continuación:

- Cubeta: Volumen físico donde se depositan los relaves.
- Laguna: También denominada laguna de aguas claras, corresponde a las aguas que se separan de los sólidos como producto de la sedimentación.
- Playa activa: Zona donde se encuentra la línea de ingreso de los relaves provenientes de la planta concentradora al depósito.
- Muro: Obra que permite contener los residuos y separarlos del medio circundante.

Delimita la cubeta. Puede elevarse conforme va aumentando el volumen contenido en la cubeta.

 Dren: Sistema utilizado para deprimir al máximo la capa freática, la cual corresponde a la altura a la cual el sólido del muro está saturado de agua y los intersticios de este material están llenos de agua. Generalmente se construye en la base del muro.

El esquema general de un depósito de relaves se muestra en la Figura 1.4. De acuerdo al



Figura 1.4: Partes de un depósito de relaves. Adaptado de [21].

D.S. 248/06, se distinguen cinco tipos de relaves:

- Embalse de relaves: Depósito donde el muro de contención está construido por material de empréstito y se encuentra impermeabilizado en su lado interno por materiales naturales o geomembranas sintéticas. También se llama así a los depósitos ubicados en alguna depresión natural del terreno en que no se requiere la construcción de un muro.
- 2. **Tranque de relaves**: Depósito en que el muro de contención es construido con la fracción más gruesa del mismo relave (arenas).
- 3. **Relaves espesados**: Depósito en que los relaves son previamente sometidos a un proceso de sedimentación, eliminando una parte importante del agua.

- 4. Relaves filtrados: Similar al anterior, pero los relaves son sometidos a un proceso de filtración, en el cual se asegure una humedad inferior a 20 %.
- 5. Relave en pasta: Depósito de relaves que presenta una situación intermedia entre el relave filtrado y el relave espesado. Contiene entre un 10 y 25 % de agua, y partículas finas menores de 20 μ m en diámetro en una concentración mayor a 15 %.

1.2.3. Situación de los Relaves Mineros en Chile

El Departamento de Relaves del Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN) es la organización encargada de implementar la normativa vigente sobre depósitos de relaves en Chile, con respecto a la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de estos.

En la actualidad, el SERNAGEOMIN genera y actualiza información para dos programas importantes: el Catastro Nacional de Depósitos de Relaves y el Registro Geoquímico de Relaves. Los datos de estos estudios se encuentran en el sitio web del SERNAGEOMIN y son de acceso público.

1.2.3.1. Catastro Nacional de Depósitos de Relaves

El Catastro Nacional de Depósitos de Relaves es un programa iniciado el año 2016 y que está en constante actualización. Informa sobre el estado de los depósitos de relaves a lo largo del país, a través de la recopilación de los siguientes datos:

- Empresa: Institución a la cual pertenece el depósito.
- Faena: Planta procesadora de la cual proviene el relave.
- Datos de ubicación: Región, provincia, comuna y coordenadas globales.
- Instalación: Nombre del depósito.
- Tipo de instalación: Señala a cuál de los 5 tipos de depósito corresponde.
- Recurso: Elemento principal que se extrae en la faena de origen.

- Estado: Informa si se encuentra Activo (con dueño conocido y en operación), Inactivo (con dueño conocido pero fuera de operación), o Abandonado (sin dueño conocido o resolución de origen).
- Datos de la resolución de origen: N°resolución, fecha resolución.
- Volumen actual y volumen máximo aprobado (m³).
- Tonelaje actual y tonelaje máximo aprobado (t).

A diciembre de 2016, se tiene registro de 696 depósitos de relaves desde la I hasta la VII región, además de la Región de Aysén. Una distribución de los depósitos por región se muestra en la Figura 1.5, de la cual se desprende que la mayoría de ellos, con un 53%, se encuentra en la IV región. La III región es la siguiente en cantidad con un 22% del total nacional.



Figura 1.5: Depósitos de relave por región a diciembre de 2016 [22].

En relación al estado de estos depósitos, la Figura 1.6 muestra una distribución de los 696 depósitos, en la cual se observa que la mayoría de ellos, casi en un 63% se encuentra no activo, es decir, son depósitos de los cuales se conoce bien el mineral de origen, pero dejaron de recibir material de manera continua.



Figura 1.6: Estado de los depósitos de relave por región a diciembre de 2016 [22].

1.2.3.2. Registro Geoquímico de Relaves

El programa de caracterización geoquímica de depósitos de relaves busca cuantificar la concentración de 56 elementos y especies de cada muestra. Las muestras se obtienen mayoritariamente de cubetas, y en menor medida de muros y de sedimentos aguas abajo del depósito. Esta caracterización está en desarrollo y constante actualización, y hasta octubre de 2017, se tienen datos analizados de 477 depósitos de relaves [23]. Estos datos incluyen información sobre:

- 12 elementos mayores formadores de roca (óxidos) y compuestos perdidos por calcinación (carbonatos).
- Contenido porcentual de azufre (S).
- 30 elementos comunes en trazas (<1%): Cu, V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, Cs, Hf, Ta, As, Sc, Y, Mo, Sb, Sn, Th, Ag, Cd, Bi, W, U, Au y Hg.
- 14 tierras raras elementales: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

Capítulo 2

Revisión Bibliográfica

2.1. Procesos de Extracción de Cobalto

A excepción de Marruecos y una única operación en Canadá, todo el cobalto del mundo se obtiene como subproducto de otros metales como el cobre, el níquel o el zinc. En términos generales, los procesos de extracción de cobalto se dividen en dos partes principales: concentración y obtención. En la concentración, se busca separar el mineral con contenido importante de cobalto de la ganga y del resto de los minerales mediante procesos físicoquímicos. Por otro lado, en la obtención, se utilizan procesos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos o vapometalúrgicos para purificar el material y obtener productos de cobalto en diferentes grados de refinamiento [3].

Los procesos de extracción de cobalto suelen ser únicos según la mineralogía del yacimieneto de origen. Si bien se reconocen varios grupos de minerales de cobalto, los tipos de yacimiento más frecuentes en la industria son tres: las menas lateríticas de Ni-Co, sulfuros de Ni-Co, y menas de Cu-Co de África Central. En esta sección se describen los procesos de extracción de cobalto para estos tres tipos de mineral.

2.1.1. Menas Lateríticas

Las lateritas se encuentran principalmente en regiones tropicales como Indonesia, Filipinas y Cuba. Ocurren cerca de la superficie, y comúnmente están formadas por tres capas principales: limonita, esmectita y saprolita. Según la ubicación específica y la madurez del

depósito, se pueden también encontrar, junto a estas, otras capas como el ferricreto. Es importante identificar estas capas ya que el proceso de extracción de metales es diferente para cada una de ellas. Un ejemplo de perfiles lateríticos de Brasil y Australia se muestra en la Figura 2.1.



Figura 2.1: Perfil de menas lateríticas. Adaptado de [24].

La capa de limonita consiste en una mezcla de minerales ricos en hierro y con un bajo contenido de MgO. Para describir esta capa mineral en reacciones químicas se suele usar la fórmula de la goetita, (Fe,Ni)OOH.

La capa de saprolita se encuentra debajo de la de limonita, y contiene un bajo contenido de hierro, siendo rica en MgO. Los minerales presentes en esta capa son hidroxisilicatos de magnesio, como el crisotilo, Mg₃Si₂O₅(OH)₄. Para identificar este tipo de mineral en las reacciones químicas, se usa la fórmula general de la garnierita $(Mg[Ni, Co])_3Si_2O_5(OH)_4)$.

Si bien la capa de saprolita contiene cobalto, este está en una concentración muy baja como para ser recuperado económicamente, por lo que sólo se recupera ferroníquel de estas fuentes. La capa de limonita, en cambio, sí se procesa para la obtención de sulfatos que contienen Ni y Co, los cuales pueden posteriormente ser refinados para obtener las formas metálicas de estos elementos. El proceso para la obtención de sulfatos mixtos de Ni-Co a partir de limonitas se resume en la Figura 2.2.



Figura 2.2: Proceso de obtención de sulfatos de Ni-Co a partir de limonitas [24].

El refinado de cobalto se obtiene a partir de estos sulfatos mixtos, a través del proceso esquematizado en la Figura 2.3.

Debido a que la recuperación de cobalto de la laterita a la solución lixiviada es de un 95%, la recuperación de la solución al precipitado es de 99%, y la recuperación del precipitado al metal es de 99%, la recuperación general de este proceso para el cobalto es de 93% [24].

2.1.2. Menas Sulfuradas de Ni-Co

El mineral más común de níquel y cobalto en estos depósitos es la pentlandita, $(Fe,Ni,Co)_9S_8$, y está típicamente acompañada de pirrotita, Fe_8S_9 , y calcopirita, CuFeS₂. Estos minerales están hospedados en gangas de silicatos y alumino-silicatos. La concentración de Co en



Figura 2.3: Refinado de cobalto a partir de sulfatos mixtos de Ni-Co [24].

estos minerales varía desde 0,01% hasta 0,15% [24].

A pesar de que existen variaciones y algunos procesos alternativos, el proceso más ampliamente usado para este mineral se divide en tres etapas principales: producción de concentrado de Ni-Co, piroconversión del concentrado a mata, y refinamiento vía hidrometalúrgica de la mata a metales o productos químicos.

La etapa de concentrado se resume en la Figura 2.4. El mineral que ingresa al proceso contiene, para el caso particular de menas de Sudbury, Canadá, concentraciones de 1,5 - 3 % Ni, 1 - 2 % Cu y 0,05 - 0,1 % Co. Se considera esta composición como representativa, ya que este tipo de mineral se encuentra mayoritariamente en latitudes altas del hemisferio norte [24], y que Canadá es uno de los productores más importantes del mundo, como se mencionó en la Tabla 1.4.

Una vez obtenido el concentrado de Ni-Co (15% Ni, 0.5% Co), este se debe fundir pasando a ser otro tipo de mezcla sulfurada denominada mata. Este proceso involucra:
Conminución

- Chancado y molienda
- \bullet Se alcanza un diámetro de partícula de ${<}50~\mu{\rm m}.$

Flotación primaria

• Se separan los minerales que contienen Ni, Co y Cu de la pirrotita y la ganga.

Flotación Secundaria

• Se separan los minerales que contienen Ni-Co de los que contienen cobre.

Figura 2.4: Concentrado de Ni-Co a partir de sulfuros [24].

- Oxidación de sulfuros mixtos de Ni-Co.
- Oxidación de sulfuros de Fe y posterior disolución de dichos óxidos en la escoria.
- Fundido de la ganga silicada para la formación de la escoria silicada.

Todos estos procesos tienen lugar en un mismo equipo, el cual puede ser un horno flash o un horno eléctrico. De estos hornos se obtiene la mata fundida, la cual debe ser posteriormente convertida para disminuir aún más el contenido de Fe y minerales indeseados. El proceso de fundido-convertido se resume en la Figura 2.5.

Finalmente, la mata convertida se lleva a procesos de refinado para la obtención de productos finales de níquel o cobalto. El refinado que se hace a partir de esta mata puede ser vapometalúrgico o hidrometalúrgico, siendo este último el más utilizado y el que se describe en la Figura 2.6.

Pretratamiento

- Secado para el caso de proceso con horno *flash.*
- Secado y tostado para el proceso con horno eléctrico.

Fundido

- \bullet Se oxidan parcialmente los sulfuros de Ni-Co y de Fe a ~1350°C.
- Se obtiene la mata fundida (40% Ni 0,5% Co 25% Fe).
- Se descarta la escoria.

Conversión

- \bullet Se oxidan en gran medida los sulfuros de Fe y S a
- ~1300°C. Generalmente en convertidor Peirce-Smith.
- \bullet Se obtiene la mata convertida (60% Ni
 1% Co 1%
- Fe).
- \bullet Se descarta la escoria.



Lixiviación

• Usando cloruros de níquel o cobre en presencia de gas cloro o, soluciones de $\rm NH_3$ en presencia de aire o soluciones de $\rm H_2SO_4$ en presencia de oxígeno.

Separación Sólido-Líquido

• Típicamente usando filtros.

Extracción por Solvente

Purificación

• Mediante precipitaciones o intercambio iónico.

Obtención Final

• Electroobtención o reducción con hidrógeno.

Figura 2.6: Refinado hidrometalúrgico de Ni-Co.

2.1.3. Menas centroafricanas de Cu-Co

El cinturón cuprífero de África Central es una zona comprendida entre Zambia y la República Democrática del Congo, que contiene alrededor de un tercio de las reservas mundiales de cobalto y un décimo de las reservas mundiales de cobre [24].

En general, los yacimientos de esta zona se conforman por una capa superior de óxidos de entre 70 y 150 m de profundidad, y depósitos de sulfuros bajo de ella hasta 250 m. Los minerales más abundantes en la capa de óxidos son la crisocola, $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, la malaquita, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, y la heterogenita, CoOOH. Por otro lado, en la capa de sulfuros, los principales minerales son la calcosina Cu₂S, la digenita Cu_{1.8}S, y la carrolita, Co₂CuS₄. Los minerales de la ganga son principalmente dolomita silícea, MgCO₃ · CaCO₃ y cuarzo.

Las concentraciones típicas van desde 4 a 6 % para el cobre y alrededor de 0,4 % para el Co. El proceso para la obtención de cobalto desde mineral oxidado de Cu-Co se resume en la Figura 2.7.

Por otro lado, el proceso para sulfuros de Cu-Co se diferencia del proceso de óxidos por cuanto requiere la obtención de concentrado mediante flotación, y la posterior tostación del concentrado, para producir una mezcla de sulfatos denominada calcina. Esta calcina pasa a las etapas de extracción posterior (LX-SX-EW), que son análogas a las de minerales oxidados, pero con algunos cambios en las condiciones de operación. Este proceso se resume en la Figura 2.8.

Conminución

• Alcanzando un diámetro de partícula de <100 $\mu m.$

Lixiviación

• Usando $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$ en presencia de SO_2 a condiciones atmosféricas.

Separación Sólido-Líquido

• Usando espesadores.

Extracción por Solvente

• Se separan los iones, quedando el cobre en la fase acuosa y el cobalto en la fase orgánica.

Purificación

• Usando SO₂, aire y caliza para las precipitaciones de hierro, aluminio, manganeso y cobre.

Precipitación de Co(OH)₂

• En medio básico, agregando MgO.

Electroobtención

• Etapa opcional si se quiere obtener Co metálico a partir del hidróxido.

Figura 2.7: Obtención de Co a partir de minerales oxidados de Cu-Co.

Flotación

- Usando reactivos colectores de xantato.
- La concentración de cobalto pasa de 0,4% a 4% (~60%

recuperación)

Tostación

• Temperaturas de 695 – 700°C otorgan sulfatos solubles en lugar de óxidos.

Lixiviación

• Usando H_2SO_4 en presencia de aire (tanques Pachuca).

Separación Sólido-Líquido

• Usando espesadores y filtros.

Extracción por solvente

• Se obtiene una solución acuosa rica en cobalto y una orgánica rica en cobre. Esta última pasa a un proceso de obtención de Cu.

Purificación

- \bullet Usando SO₂, aire y caliza para las precipitaciones de Fe, Al,
- Mn y Cu.

Precipitación de $Co(OH)_2$

• En medio básico, agregando MgO

Electroobtención

• Previa disolución del Co(OH)₂

Figura 2.8: Obtención de Co a partir de sulfuros de Cu-Co.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo de memoria es entregar una propuesta técnica de diseño preliminar de un proceso de producción de cobalto a partir de relaves de flotación de cobre en Chile.

2.2.2. Objetivos Específicos

Los objetivos específicos del trabajo de memoria son:

- Definir y aplicar criterios para la selección de un depósito de relaves para producción de cobalto como caso de estudio, que permita una extracción atractiva económicamente, basado en el análisis de datos de composición geoquímica.
- Llevar a cabo la ingeniería conceptual de la secuencia de los procesos de producción de cobalto más adecuados según la mineralogía del relave seleccionado.
- Discutir la viabilidad del proceso en términos técnicos.

Capítulo 3

Ingeniería Conceptual

3.1. Caso Base

El planteamiento del caso base del proyecto contempla tres aspectos: (1) la definición del producto final, (2) la selección del depósito de relave, y (3) la definición del flujo de producción de la planta. El primero de estos aspectos se decidió considerando el tiempo asignado al estudio y las ventajas de los principales productos químicos de cobalto. Para el segundo, se definieron y aplicaron criterios sobre la base de datos de geoquímica de relaves del SERNAGEOMIN. Finalmente, para el tercer aspecto, se aplicó una metodología típicamente usada en la industria minera para decidir el nivel de producción, la cual considera el equilibrio entre el costo de capital de la planta y el valor neto de la producción en el tiempo.

3.1.1. Selección del Producto Final

Entre los compuestos de cobalto más importantes comercialmente se encuentran los óxidos, el hidróxido, y sales como cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos y carbonatos, así como derivados de ácidos carboxílicos como son el acetato y el oxalato [6].

Para este estudio se escogió como producto final el hidróxido de cobalto, $Co(OH)_2$, por dos razones fundamentales. La primera, hace relación al número de etapas requeridas para su obtención, la cual es menor que para la obtención de cobalto metálico u otros productos terminados de cobalto, con lo cual se fija un límite al estudio para no extenderlo más allá del tiempo disponible.

La segunda razón, es que el hidróxido de cobalto es uno de los primeros productos importantes a nivel comercial en la cadena de producción de cobalto, ya que sus propiedades químicas como la alta solubilidad en soluciones ácidas lo convierten en un punto de partida para la síntesis de muchos productos de cobalto [6]. Por lo tanto, la relevancia en la industria de este compuesto justifica su elección como producto final en los alcances del estudio.

3.1.2. Selección del Depósito de Relave y del Tipo de Proceso

Para escoger el depósito de relave del cual se obtendría la materia prima, se usó la base de datos de geoquímica de relaves del SERNAGEOMIN para identificar los depósitos de mayor interés bajo una serie de criterios.

Los criterios para identificar relaves de interés se describen a continuación, en orden descendiente de relevancia:

- Contenido de Co: Se buscaron aquellos depósitos que tienen un mayor contenido neto de cobalto en toneladas de cobalto, calculado multiplicando el tonelaje total del depósito por la concentración de cobalto (g Co t⁻¹), haciendo las conversiones necesarias.
- Concentración de Co: Al existir depósitos con contenidos similares de cobalto, se dio prioridad a aquellos con una mayor concentración en g Co t⁻¹.
- 3. Concentración de Cu: Al existir empates en los criterios anteriores, considerando que el cobalto es típicamente un subproducto de otros metales, y que en el caso chileno se presume que estaría asociado al cobre [3], se consideró en el análisis la concentración de cobre, en vista de que se pueda recuperar en conjunto con el cobalto en futuras expansiones de la planta a diseñar.
- 4. Estado: Se prefirieron depósitos de relave abandonados o no activos por sobre los activos, debido a que los primeros han alcanzado su tonelaje máximo permitido y se puede asumir en ellos una composición más estable en comparación con relaves

activos que siguen recibiendo material, con la incertidumbre de que sus características cambien en el futuro.

Luego de analizar la información disponible con los criterios señalados, se seleccionaron los depósitos de relaves mostrados en la Tabla 3.1, los cuales corresponden todos a depósitos generados en faenas de producción de cobre.

De acuerdo a datos de producción mundial, existen yacimientos con contenidos de Co que van desde las 2.000 t Co en Makwa, Canadá, hasta 530.000 t Co en Dima, Rep. Democrática del Congo, pero estos depósitos tienen concentraciones en masa desde 0,01% Co para depósitos considerados de baja ley, hasta 1,0% Co para aquellos considerados de alta ley [26]. Por esto, y observando los datos de la Tabla 3.1, se puede inferir que los depósitos de relaves chilenos contienen contenidos de cobalto comparables con otros yacimientos del mundo, pero con leyes muy bajas en comparación.

Se debe señalar también, que existen otros depósitos con concentraciones de Co mucho más altas, no mostrados en la Tabla 3.1, pero con tonelajes tan bajos que significan un contenido de Co no atractivo para su recuperación. Un ejemplo de esto es el relave 3A de la faena Tambillos, de la empresa Servicios y Operaciones Mineras del Norte S.A., el cual presenta una concentración de 765 g t⁻¹ (0,0765 % Co), pero un tonelaje máximo permitido¹ de 6.783 t, con lo cual se calculó para dicho relave un contenido total de cobalto de sólo $6.783 \times 51 \% \times 0,0765 \% = 2,6$ t Co. Esto podría sugerir que en la zona existen depósitos con altas leyes de cobalto que no han sido explotados.

Escoger un depósito activo para extracción de metales podría traer problemas al diseño del proceso, ya que como estos seguirían recibiendo relaves nuevos en el tiempo, las condiciones para las cuales se diseñe un proceso hoy no serían las mismas en el futuro, no pudiéndose así asegurar el buen funcionamiento del proceso de manera sostenida. Para evitar esta incertidumbre, se prefirió escoger un depósito no activo, ya que tendría una composición más estable.

¹Para este depósito no está reportada la masa actual de relave, pero sí se conoce el tonelaje aprobado por resolución de origen, al cual se referirá como *tonelaje máximo permitido*. Para este caso particular, se calculó el contenido de cobalto en toneladas usando el tonelaje máximo permitido del depósito en lugar del tonelaje actual.

Emoresa	Раепа	Denósito	Estado ^[a]	Comuna	Tonelaje ^[b]	Concentración Co	Contenido Co ^[e]	Concentración Cu
				(Región)	/ Mt	$/ \operatorname{gt}^{-1}$ $(/ \%)$	/t Co	$/ \mathrm{g} \mathrm{t}^{-1}$
Minera Escondida	Escondida	Laguna Seca	Α	Antofagasta (II)	1.181	33 $(0,0033)$	19.872	1.408
CODELCO	El Teniente	Carén	А	Alhué (RM)	1.128	$14 \\ (0,0014)$	13.160	1.241
CODELCO	Andina	Ovejería	А	Til Til (RM)	453	35 (0,0035)	8.084	199
Minera Escondida	Escondida	Hamburgo	NA	Antofagasta (II)	452	34 (0,0034)	7.843	1.911
SCM Sierra Gorda	Sierra Gorda	Sierra Gorda	Α	Sierra Gorda (II)	104	12 (0,0012)	633	981
[a] A: Activo - NA: [b] C = 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1	No activo	7:-7		0106 - L				

Tabla 3.1: Depósitos de mayor interés para extracción de cobalto a marzo de 2018.

 $^{[0]}$ Corresponde al tonelaje aproximado del depósito en marzo de 2018. $^{[c]}$ Los contenidos totales de cobalto fueron calculados asumiendo que todos los relaves poseen un porcentaje de sólidos de 51 %

de la masa total del relave. Se considera que este porcentaje es representativo al estar dentro del rango de la fracción sólida que alcanzan los relaves cuando son depositados luego de ser espesados, lo cual ocurre con la mayoría de ellos [25]. El depósito no activo más relevante según la Tabla 3.1 es el depósito Hamburgo de la faena Escondida, propiedad de Minera Escondida (452,3 Mt masa total, 230,7 Mt masa seca estimada), ya que posee el contenido más alto de cobalto de entre los depósitos no activos (7.843 t Co) y la concentración de cobre más alta de los depósitos señalados (1.911 g t⁻¹ Cu, 0,19 %).

Debido a lo expuesto, se selecciona para el caso base del proyecto al depósito Hamburgo de Minera Escondida.

El proceso de extracción de cobalto a aplicar estaría determinado por el tipo de mineral presente en la materia prima.

De acuerdo con la base de datos de geoquímica de relaves, se aproximó la razón molar Ni:Co y Cu:Co en el relave escogido, para luego compararlas con los tipos de minerales descritos en la sección 2.1 y decidir cuál es más cercano al del caso base.

En la 3.2 se muestran los datos para el cálculo de razones molares.

Masa seca total		Concentración	Masa molar	Contenido molar
/ t		$/ { m g t^{-1}}$	$/ \mathrm{g} \mathrm{mol}^{-1}$	/ mol
	Co	34	$58,\!93$	$1,33 \times 10^{8}$
230.676.613	Cu	1.911	$63,\!55$	$6,93 \times 10^9$
	Ni	14	$58,\!69$	$5,50 \times 10^7$

Tabla 3.2: Datos para el cálculo de razones molares de Co, Cu y Ni en el relave Hamburgo [23].

De los datos de la Tabla 3.2, se desprende que las razones molares de Ni:Co y de Cu:Co en el depósito son 0,41:1 y 52:1 respectivamente.

Se observa que la relación Ni:Co es mucho menor a la Cu:Co, por lo tanto, se asume que la ocurrencia de níquel en este depósito no estaría asociada ni a menas lateríticas ni a sulfuros magmáticos de Ni-Co, ya que en ellos el mineral principal es el níquel, y el cobalto se encuentra siempre en menor concentración.

Con respecto a la relación Cu:Co, se muestra una presencia mucho mayor de cobre que de cobalto, en una razón incluso mayor a la encontrada típicamente en los minerales sulfurados de Cu-Co de África Central, que es del orden de 10:1 [24].

A pesar de la diferencia de relación molar de Cu:Co entre el mineral local y el africano, y considerando que los relaves de Hamburgo provienen de una faena de extracción de cobre, se asumió que el mineral del relave es más parecido a las menas de Cu-Co de África Central que a los otros tipos de yacimientos de cobalto.

Se asumió también que los relaves corresponden a minerales sulfurados y no a minerales oxidados, ya que se tomará como supuesto que la ocurrencia de cobalto en relaves corresponde a sulfuros que no pudieron ser recuperados en los procesos de flotación de los cuales provienen.

Finalmente, se asumió que el principal mineral portador de cobre en el caso de estudio corresponde a la calcopirita $CuFeS_2$ en lugar de la calcosina Cu_2S del mineral africano, debido a la predominancia del primero en Chile, y a que ya se ha reportado, en estudios nacionales, la presencia de cobalto asociado a calcopirita [3].

Por los supuestos planteados, se decidió que para este estudio se aplicaría el proceso de extracción de Co desde sulfuros de Cu-Co descrito en la sección 2.1.3.

3.1.3. Decisión del Nivel de Producción

Para escoger el nivel de producción que tendría la planta, se aplicó una metodología empírica usada en proyectos mineros², la cual consiste en realizar, dado un depósito de mineral, una evaluación económica preliminar, con el objetivo de determinar el flujo de producción adecuado que permita un valor óptimo del proyecto a partir del balance entre los costos de capital, costos operaciones e ingresos futuros. La metodología consiste en los siguientes pasos:

 Para un tonelaje conocido de depósito, se toma como supuesto que se extraería su totalidad. El tiempo en el cual se extraerá este tonelaje será el número de años que dure el proyecto, así, la razón entre ambos da como resultado el supuesto flujo de

²Agradecimientos al Sr. Humberto Estay Cuenca, investigador asociado del Advanced Mining Technology Center (AMTC), quien sugirió este procedimiento basado en sus años de experiencia en el área de proyectos mineros.

entrada, el cual se calcula como:

$$Flujo de entrada = \frac{Masa total del depósito en toneladas}{Duración en años}$$
(3.1)

dicho flujo de entrada de mineral anual al proceso equivale a la capacidad de la planta en t ano^{-1} .

- 2. Para dicho flujo de entrada, se estima la capacidad de producción, asumiendo que la composición del relave es homogénea, y que por lo tanto se puede obtener anualmente el contenido total de cobalto del depósito dividido por el número de años. Se multiplicará además por un porcentaje que represente la recuperación real del proceso. Como valor referencial se asumió una recuperación de cobalto de 87% del mineral total procesado [27].
- 3. Para la capacidad de producción estimada, se estiman los costos de capital. La estimación del costo de capital de una nueva planta de procesos puede ser obtenida sin tener el diseño completo de la planta, a través de un escalamiento desde el costo y la producción conocidas de otra planta similar según la ecuación [28]:

$$C_2 = C_1 \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^n \tag{3.2}$$

donde C_2 es el costo de capital de la planta a estimar, cuya capacidad es S_2 . C_1 es el costo de capital de una planta conocida de capacidad S_1 , y n es un factor de escalamiento cuyo valor depende del tipo de industria, y está relacionado con la cantidad de trabajo mecánico o nivel de instrumentación utilizados en la planta. Se utilizó n = 0, 6 ya que es el valor típico de la industria química [28].

- 4. Se asumen como fijos los costos operacionales por tonelada de mineral procesado, y se toma un valor referencial.
- 5. Se asume un valor para el precio de venta del cobalto y del cobre, una tasa de descuento, y se calcula el Valor Actual Neto (VAN) considerando sólo los ingresos por ventas, el costo de capital como inversión inicial, y los costos operaciones a través de la duración del proyecto.
- 6. Se repiten los pasos 1-5 para diferentes duraciones del proyecto (años), y se escoge

aquella duración que signifique el mayor VAN, la cual estará asociada a una capacidad. Esta capacidad será la capacidad óptima del proyecto y la que se utilizará como caso base.

Realizar la extracción en muy poco tiempo significa tener flujos de procesamiento muy grandes, lo cual implica equipos demasiado costosos y un costo de capital tan alto que no se podría recuperar en el corto plazo. En el otro extremo, realizar el proyecto en períodos demasiado largos implica menores costos de capital al tener plantas de menor tamaño, pero un menor valor neto considerando que los ingresos por año serán menores y más lejanos en el tiempo. La metodología descrita permite obtener un escenario óptimo entre estos dos extremos, para así decidir de manera justificada el flujo de producción.

Se aplicó este procedimiento para 10, 12, 15, 17, 20, 22 y 25 años, obteniéndose un VAN para cada una de estas posibles duraciones del proyecto.

Con respecto al valor de costo de capital C_1 a usarse en la ecuación 2, se tomó como referencia el de la planta Tenke Fungurume en la provincia de Katanga, República Democrática del Congo, que produce 100.000 t año⁻¹ de cátodos de cobre y 8.000 t año⁻¹ de hidróxido de cobalto de alta pureza (que correspondería al valor de S_1). Este valor asciende a 1,8 MMUSD y su desglose se muestra en la Figura 3.1 [24].

Para los costos operacionales se tomó como referencia el costo operacional por tonelada de mineral procesado de la misma planta mencionada, que asciende a 85 USD t⁻¹ [24], y se constituyen según lo expuesto en la Figura 3.2.

Los valores del precio de venta de cobre y cobalto asumidos para la estimación de los ingresos por venta son de 6.822 y 80.000 USD t⁻¹, que corresponden al precio de mercado de estos metales para la primera semana de mayo de 2018 [19] [29].

Se realizó el procedimiento descrito para tres escenarios distintos. El primer escenario corresponde al escenario actual calculado con los parámetros ya mencionados. Los resultados para este escenario se resumen en la Figura 3.3. Se observa que el VAN es siempre negativo sin importar la duración del proyecto, con lo cual se concluye que para el escenario económico actual un proyecto de estas características sería infactible.



Figura 3.1: Costo de capital de la planta Tenke Fungurume, Katanga, RDC [24].



Figura 3.2: Costo operacional por tonelada de mineral procesado de la planta Tenke Fungurume, Katanga, RDC [24].



Figura 3.3: Obtención del VAN para las distintas duraciones posibles del proyecto, valores actuales.

Para el segundo escenario, se redujeron de manera excesiva los costos operacionales hasta 10 USD por tonelada de mineral procesado manteniendo las otras variables constantes. El resultado de la simulación se resume en la Figura 3.4. Se puede notar que el VAN es siempre positivo sin importar la duración del proyecto, y que el valor del proyecto sería mayor mientras más bajo sea el número de años que dure el proyecto de manera no acotada, con lo cual no se podría optimizar el VAN versus la duración de años y no se podría escoger un valor óptimo para el nivel de producción de la planta.



VAN del Proyecto según Duración – Escenario Costos Operacionales Bajos

Figura 3.4: Obtención del VAN para las distintas duraciones posibles del proyecto, costos operacionales reducidos.

Se probaron por tanteo diferentes valores para el costo operacional, y se concluyó que el valor límite entre los comportamientos de los escenarios anteriores es de 12 USD por tonelada de mineral procesado, es decir, si este valor es mayor a 12 USD por tonelada de mineral procesado, el proyecto es infactible; y si es menor, el valor neto es siempre positivo sin límite.

Para este valor límite, se realizó la simulación, cuyos resultados se muestran en la Figura

3.5. Se observa que para una duración del proyecto de 12 años (569 t Co año⁻¹) el VAN alcanzaría su máximo. Si la extracción durara menos de 12 años, podría seguir siendo factible pero con un valor neto no óptimo, y lo mismo ocurre para duraciones ligeramente mayores. Si la duración del proyecto superara los 25 años, entonces el VAN se volvería negativo, ya que los ingresos por venta serían menores y muy lejanos en el tiempo, no alcanzando a compensar los costos de capital asumidos al momento de iniciar el proyecto.



Figura 3.5: Obtención del VAN para las distintas duraciones posibles del proyecto, costos operacionales límite.

La razón por la cual se variaron únicamente los costos operacionales es porque se consideró que dentro de las variables de este sistema, los costos operacionales son aquellos sobre los cuales se tiene un mayor control. Además, según el desglose de la Figura 3.2 una parte del costo operacional corresponde a minería, esto es, molienda y transporte de rocas desde el yacimiento hacia la planta (considerando que el valor de referencia fue obtenido de una planta que produce cobalto de yacimientos primarios). Para el caso de una planta que produce cobalto a partir de relaves, este costo no debería incluirse, porque los relaves se encontrarían ya conminuidos en el sitio de su procesamiento. El costo asociado al procesamiento (que constituye la mayoría del costo operacional) puede ser mitigado mediante acciones tomadas por la administración de la planta, no siendo así con los precios de venta y el costo de capital de la planta, los cuales están fuertemente determinados por factores extrínsecos.

En vista de lo anterior, se asume el último escenario como el hipotético para el caso de estudio y se tomó una decisión final sobre el flujo de relave a procesar, el cual se muestra en la Tabla 3.3.

Tiempo de proyecto	12	Años	
Mineral procesado al año Mineral procesado al día Mineral procesado por hora	$\begin{array}{c} 19.223.051 \\ 52.665 \\ 2.225 \end{array}$	$\begin{array}{c} t \ a \tilde{n} o^{-1} \\ t \ d^{-1} \\ t \ h^{-1} \end{array}$	*sólo mineral seco *sólo mineral seco *sólo mineral seco
Producción anual Co Producción anual Cu	$569 \\ 36.368$	t Co año ⁻¹ t Cu año ⁻¹	*estimada a un 87% de recuperación *estimada a un 99% de recuperación

Tabla 3.3: Caso base de producción.

Se remarca que la metodología usada no pretende hacer una evaluación económica exacta y sólo se utiliza para obtener un caso base de producción justificado.

3.2. Proceso y Operaciones Unitarias

De acuerdo con los supuestos considerados respecto a la mineralogía del relave, se propone el proceso de extracción de cobalto mostrado en la Figura 3.6.



Figura 3.6: Flowsheet del proceso.

A continuación, se presenta una descripción detallada de cada una de las operaciones unitarias y los equipos utilizados.

3.2.1. Flotación

La flotación es un proceso físico de separación, basado en la capacidad de las burbujas de aire para adherirse selectivamente a las superficies minerales dentro de una pulpa mineral-agua o *slurry*. La pulpa dentro de un volumen de operación se pone en contacto con burbujas de aire. Las partículas sólidas que se adhieren a las burbujas ascienden junto con ellas formando una espuma que se retira y se denomina concentrado. El resto de las partículas humedecidas permanecen en la fase líquida, pudiendo ser recuperadas como una corriente denominada relave.

La selectividad de las especies minerales para adherirse a las burbujas puede ser modificada usando un conjunto de químicos llamados reactivos de flotación, de modo que una operación puede ser adaptada para un amplio rango de especies minerales, lo que otorga una gran flexibilidad al proceso.

La flotación es un sistema complejo, ya que una serie de condiciones de operación, interrelacionadas entre sí, afectan de manera importante a la operación. A su vez, cambios en algunas condiciones de operación provocarán efectos en otras condiciones. Los parámetros de operación más importantes en la flotación se resumen en la Figura 3.7. Las propiedades de los minerales de origen suelen no ser adecuadas para la flotación, por lo que se deben someter a un pre-tratamiento utilizando compuestos químicos que alteran la hidrofobicidad de las partículas, u otorgan características apropiadas a la espuma. La selección de este conjunto de reactivos de flotación es única para cada mezcla específica de mineral tratado.

3.2.1.1. Reactivos de flotación

A continuación se describen los diferentes agentes químicos utilizados en la flotación y su efecto en el proceso [30].



Figura 3.7: Condiciones de operación que afectan el sistema de flotación. Adaptado de [30].

Colectores: Los colectores son reactivos que se adsorben selectivamente en las superficies de las partículas sólidas. Al hacerlo, forman una monocapa en la superficie de la partícula, compuesta por hidrocarburos apolares e hidrofóbicos. Además, los colectores aumentan en gran medida el ángulo de contacto burbuja-partícula, de manera de promover la adherencia de estas últimas al sólido.

Los reactivos colectores se pueden clasificar según su carga iónica, pudiendo ser no-iónicos, aniónicos o catiónicos. Los colectores no-iónicos consisten principalmente en aceites de hidrocarburos, mientras que los iónicos poseen un grupo funcional polar en un extremo, el cual se adhiere a la superficie mineral, y una parte apolar que se orienta hacia la fase líquida, otorgando así el carácter hidrofóbico a las partículas.

Espumantes: Los espumantes son compuestos que actúan disminuyendo la energía superficial y con ella la tensión superficial en la interfase aire-agua, lo que conlleva a la formación de burbujas de aire más estables, que permanezcan bien dispersadas en la pulpa y formen una capa de espuma estable que pueda ser recuperada antes que las burbujas revienten.

Existen dos aspectos importantes en la selección del espumante adecuado. El primero de

ellos es que la disminución de la energía superficial debe ser controlada, ya que se requiere un valor definido de energía para que el sólido de interés se adhiera a la superficie de la burbuja. Así, si un espumante disminuye muy levemente la energía superficial, las burbujas tenderán a capturar una mayor variedad de minerales, y si se disminuye demasiado, se requerirá un ángulo de contacto mucho mayor para poder formar el complejo estable partícula-burbuja, haciendo el sistema más selectivo.

El segundo aspecto es que algunos espumantes tienen la capacidad de actuar también como colectores, lo cual hace que el control de la operación sea más difícil al no poder controlar las características de espumante y de colección del sistema de manera independiente.

Modificadores: Los modificadores son sustancias que determinan la forma en que los colectores se unen a las superficies minerales, pudiendo promover la adsorción de un colector a una determinada especie mineral (activadores), o restringir la adsorción del colector a otra especie mineral, de manera que esta permanezca hidrofílica y no sea recuperada en el concentrado (depresante). Los activadores o depresantes son únicos para cada par mineral-colector, ya que no necesariamente se tendrá el mismo rendimiento usando el mismo activador para un mineral que es recuperado con diferentes colectores.

Los modificadores incluyen también el uso de agentes controladores de pH, ya que la química superficial de la mayoría de los minerales está influenciada por el pH del medio en que se encuentran, haciendo que los minerales adquieran diferentes cargas en función de este, pudiendo manipularse la atracción de los colectores a las superficies mediante el control de pH.

3.2.1.2. Equipos de flotación

Se reconocen dos categorías principales de equipos de flotación: mecánicos y neumáticos. Dentro de cada una de ellas existen diseños más específicos. Los equipos mecánicos son aquellos que utilizan propulsores rotatorios para agitar las partículas manteniéndolas en suspensión, o dispersar las burbujas de aire inyectadas, y junto con ello promover el contacto entre fases. Por otra parte, los equipos neumáticos son aquellos en los que la agitación se logra a partir del movimiento ascendente de las mismas burbujas, las cuales son inyectadas a grandes presiones (típicamente cercanas a 3 atm) en la parte inferior del equipo.

Para el caso de estudio se escogió la columna de flotación. Esta corresponde a un tipo especial de equipo neumático que se caracteriza por tener una forma cilíndrica con una gran relación altura-diámetro (de 5 a 20), que le permite tener un flujo contracorriente entre el mineral y las burbujas con largos tiempos de contacto. Se asume que este es el equipo más adecuado, ya que dentro de sus ventajas está el poseer las mayores tasas de separación de entre los equipos de flotación y ser especialmente eficaz en minerales con granulometrías muy finas, como es el caso de los relaves [31].

Un esquema de la columna de flotación se muestra en la Figura 3.8.



Figura 3.8: Columna de flotación. Adaptado de [31].

3.2.2. Espesado

El espesado corresponde a una separación gravitacional, en la cual la pulpa se deja reposar en estanques durante un tiempo determinado, en los cuales la diferencia de densidad entre el agua y los sólidos, provoca que estos últimos desciendan hasta el fondo del estanque, pudiéndose recuperar hasta un 80 % del agua del proceso [32]. Para conseguir este objetivo, se utilizan estanques cilíndricos con fondos planos o cónicos, y la velocidad de entrada de la pulpa es minimizada para reducir la turbulencia en el medio.

El espesado puede hacerse en equipos batch o continuos. Para el proceso en estudio se escogió el espesador continuo, el cual consiste en un estanque cilíndrico con base plana o cónica como el mostrado en la Figura 3.9. Se prefiere un equipo continuo para evitar la adición de un estanque de almacenamiento requerido en caso de que fuera batch, ya que la operación anterior al espesado es continua.



Figura 3.9: Espesador continuo. Adaptado de [32].

3.2.3. Filtrado

La pulpa obtenida en el *underflow* del espesado de concentrados de minerales contiene típicamente un porcentaje de sólidos entre 50 y 75% [33], por lo que se debe seguir separando los sólidos del agua en una mayor medida. Esto se realiza típicamente usando filtros.

Los filtros requieren un diferencial de presión ΔP a ser aplicado través de la torta de sólidos. Se sabe que el ΔP requerido depende de las fuerzas dentro de los poros intersticiales de una torta de sólidos en suspensión, las cuales a su vez dependen del tamaño de partículas a filtrar [33]. La selección del tipo de filtro más adecuado para desagüe de minerales depende del rango del ΔP requerido y del porcentaje de humedad residual deseado en la torta, según se muestra en la FIGURA 3.10. Se asume que el caso en estudio corresponde a un concentrado



Figura 3.10: Selección de filtros según humedad deseada de torta y tamaño de partículas. Adaptado de [33].

de cobre típico, el cual presenta un p_{80} de aproximadamente 40μ , y que la humedad residual requerida por la tostación posterior está entre 8 y 10 %. [33]. Con esto, se determina que el filtro de presión es el más adecuado para lograr el objetivo. En particular, se utilizará un filtro de presión horizontal como el mostrado en la Figura 3.11, ya que es un equipo estándar de esta categoría.

3.2.4. Tostación

La tostación consiste en una transformación química del concentrado a altas temperaturas, la cual tiene por objetivo remover los sulfuros presentes en los minerales de interés, convirtiéndolos en una mezcla de óxidos y sulfatos solubles denominada calcina, y obteniéndose SO₂ como subproducto. Los metales de interés se oxidan parcialmente, es decir, no alcanzando su máximo estado de oxidación. Esto se logra restringiendo el suministro de oxígeno



Figura 3.11: Filtro horizontal. Imagen: Indiamart [34].

en el equipo y controlando la temperatura de operación.

Para esta operación se utiliza típicamente el horno de lecho fluidizado, que consiste en un tanque como el mostrado en la Figura 3.12, en el cual entra el concentrado por la parte superior, y es sometido a una corriente ascendente de aire que entra por cabezales de insuflación ubicados en la base del equipo, formando un lecho de aire-partículas que reaccionan de manera rápida y uniforme. Un ciclón recupera las partículas de calcina que escapan por la salida superior, separándolas de la salida gaseosa denominada offgas [24].



Figura 3.12: Horno de lecho fluidizado. Adaptado de [24].

Para el caso particular de la tostación de minerales sulfurados de cobre-cobalto, se conside-

rarán las oxidaciones parciales de las tres especies típicamente más abundantes en este proceso: carrolita, calcopirita y pirita.

Las reacciones químicas que ocurran dentro del equipo dependen de la temperatura a la cual se encuentre. A temperaturas muy bajas no se alcanzan a formar los compuestos solubles, y a temperaturas demasiado altas se forman óxidos insolubles que no son adecuados para el posterior procesamiento. Thoumsin y Coussement [35] demostraron experimentalmente que el rango de temperatura óptimo para el cual se alcanza la máxima solubilidad de la calcina (de sulfuros de cobre-cobalto) está entre 650 y 700 °C. En este rango, ocurren las reacciones químicas para las tres especies como se describe a continuación [35] [36]:

• Carrolita:

$$\operatorname{Co}_{2}\operatorname{CuS}_{4}(s) + 7\operatorname{O}_{2}(g) \longrightarrow 2\operatorname{CoSO}_{4}(s) + \operatorname{CuSO}_{4}(s) + \operatorname{SO}_{2}(g)$$
(3.3)

Calcopirita:

$$2 \operatorname{CuFeS}_2(s) + 7 \operatorname{O}_2(g) \longrightarrow \operatorname{CuO}(s) + \operatorname{CuSO}_4(s) + \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3(s) + 3 \operatorname{SO}_2(g) \qquad (3.4)$$

• Pirita:

$$\operatorname{FeS}_{2}(s) + \frac{11}{4} \operatorname{O}_{2}(g) \longrightarrow \frac{1}{2} \operatorname{Fe}_{2} \operatorname{O}_{3}(s) + 2 \operatorname{SO}_{2}(g)$$
(3.5)

3.2.5. Lixiviación

En la lixiviación, la calcina obtenida en la etapa anterior se pone en contacto con una solución ácida para disolver las especies metálicas de interés que se encuentran dentro de la matriz sólida de la calcina. Típicamente, se utiliza como solvente el mismo refinado de la extracción líquido-líquido aguas abajo, el cual consiste en una solución de H₂SO₄ de $30 \text{ g} \text{ l}^{-1}$ aprox. mezclado con ácido sulfúrico fresco para mantener el pH bajo 1,5. Para este propósito, se utiliza un reactor de tanque agitado. La alta solubilidad en ácido de los compuestos formados durante la tostación [35] permite que esta operación se realice a temperaturas relativamente bajas (cercanas a 75°C) y a presión atmosférica.

La mezcla de sólido-líquido saliente del equipo se separa mediante sedimentación y fil-

tración, obteniéndose una solución enriquecida en metales denominada *PLS* (*Pregnant Leach Solution*) y sólidos agotados denominados ripios de lixiviación, los cuales deben ser dispuestos según la normativa vigente.

3.2.6. Extracción por solvente

El cobre y el cobalto presentes en la *PLS* se separan a través de la extracción de los iones de cobre, lo cual se logra mezclando la *PLS* con una solución orgánica e inmiscible, la cual consiste en un compuesto extractante disuelto en un solvente o *carrier*. El extractante posee una alta afinidad y selectividad por los iones Cu^{2+} , dejando los iones Co^{2+} en la fase acuosa. Posteriormente, esta mezcla inmiscible se separa, obteniéndose la fase orgánica cargada en cobre, la cual es llevada al proceso de obtención de cobre, y la fase acuosa rica en cobalto, la cual continúa en el proceso hacia la purificación y obtención de $Co(OH)_2$.

Es importante mencionar que la extracción por solvente usada en la recuperación de metales es ligeramente distinta a las extracciones por solvente en otras industrias, en las cuales el soluto de interés es extraído directamente por el solvente debido a que ya existe una afinidad entre ellos. En la extracción por solvente metalúrgica, la separación del soluto se logra como producto de una reacción de intercambio iónico con el compuesto extractante disuelto en el *carrier*. Para el caso en estudio, la reacción de extracción es:

$$2 \operatorname{RH}(l) + \operatorname{Cu}^{2+}(\operatorname{aq}) \longrightarrow \operatorname{R}_2 \operatorname{Cu}(l) + 2 \operatorname{H}^+(\operatorname{aq})$$
(3.6)

donde RH corresponde al extractante orgánico. Los extractantes más comúnmente usados para iones de cobre son las oximas, como la denominada LIX984N, una mezcla 1:1 de aldoxima y cetoxima. Las estructuras de estos compuestos se muestran en la Figura 3.13. La concentración típica de estos extractantes es de entre 20 a 35 %.

El carrier más común es el Shellsol 2325, un destilado de petróleo similar al queroseno. [37] Existe una gran variedad de equipos en los cuales se puede llevar a cabo esta operación, tanto de forma continua como *batch*. Para este proceso se escogerá el *mixer-settler*, ya que estos son capaces de funcionar con un amplio rango de condiciones de operación [38], siendo bastante consistentes y versátiles en comparación con otros dispositivos como las



Figura 3.13: Estructura de las oximas. Las aldoximas se obtienen de la condensación de aldehídos con hidroxilaminas, mientras que las cetoximas se obtienen a partir de cetonas.

columnas de extracción. Considerando que en una operación real de extracción de metales de relaves la composición podría varíar significativamente, se asume que el *mixer-settler* es la opción más adecuada.

Un esquema del equipo para la operación descrita se muestra en la Figura 3.14.



Figura 3.14: Mezclador-sedimentador para extracción de cobre de la solución enriquecida.

3.2.7. Purificación

La purificación tiene por objetivo eliminar los elementos metálicos que quedan en el refinado acuoso y que no son de interés para el producto final, a través de la precipitación de las especies disueltas, provocada por cambios en el pH de la solución. En una operación típica de obtención de Co, se precipitan de manera secuencial especies de Al, Fe, Mn, Zn y Cu remanentes en el refinado [24]. Para este caso de estudio, se tomará como supuesto que las únicas impurezas presentes son especies de Fe y Cu, ya que se conoce mejor el comportamiento de ellos en las etapas anteriores, y se considerará que el aluminio, el manganeso y el zinc no fueron lixiviados, siendo descartados como parte de los ripios de lixiviación.

3.2.8. Precipitación

Una vez removidas las impurezas mediante precipitación, se realiza una precipitación final aumentando el pH hasta 8.8 con hidróxido de calcio según la Reacción 3.7:

$$CoSO_4(aq) + Ca(OH)_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Co(OH)_2(s) + CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$$
(3.7)

Obteniéndose el producto final, hidróxido de cobalto $Co(OH)_2$, un polvo de color rosado como el mostrado en la Figura 3.15, el cual es posteriormente secado y preparado para su despacho.



Figura 3.15: Hidróxido de Cobalto [39].

3.2.9. Secado

Luego de la precipitación se obtiene una mezcla sólido-líquido con el producto final y la solución agotada. Dicha mezcla debe ser filtrada y la torta obtenida se seca con aire para remover la humedad residual. El equipo escogido para el secado corresponde al secador spray, el cual consiste en una cámara cilíndrica donde se atomiza la pulpa a secar, y se pone en contacto con una corriente de aire caliente para luego salir seco por la parte inferior, mientras que el aire saturado sale por otra parte del equipo. Un esquema simplificado del secador spray se muestra en la Figura 3.16.

A pesar de que existen muchos equipos de secado, se ha demostrado que el secador spray es adecuado para este tipo de materiales (hidróxidos) [40].



Figura 3.16: Secador spray.

3.3. Balances de masa

En esta sección se presentan las características de la materia prima y los balances de masa para todas las etapas del proceso. La nomenclatura de las corrientes usadas se explicita en el Anexo B .

3.3.1. Caracterización de la corriente de entrada

La corriente de entrada se obtiene del depósito de relaves Hamburgo de Minera Escondida. Se consideró que la totalidad del depósito será procesada durante los 12 años que dure el proyecto, como se justificó en la sección 3.1.3.

La corriente de entrada corresponde a una mezcla sólido-líquido. Se decide que el porcentaje de sólidos con que se encuentra el relave es de 51 %, ya que este es un valor típico alcanzado por el espesado de relaves, y se sabe que en el tranque de relaves Hamburgo se aplica este tipo de espesado [25].

Se asume que todo el depósito posee una composición homogénea, la cual se detalla en

la Tabla 3.4. Los detalles de los cálculos para los porcentajes de especies minerales se muestran en el Anexo A .

Fase	Componente	Fórmula	Porcentaje en masa / $\%$	Masa / tonne	Flujo / $t h^{-1}$
Líquida	Agua	H_2O	49	221.630.471	2.138
	Calcopirita	$CuFeS_2$	$0,\!546$	1.260.398	12,16
	Carrolita	$\mathrm{Co}_2\mathrm{CuS}_4$	0,009	20.590	0,20
	Pirita	FeS_2	2,113	4.873.787	47,01
	Molibdenita	MoS_2	0,012	27.498	0,27
Q41: Ja	Blenda	ZnS	0,037	84.225	0,81
Sonda	Cuarzo	SiO_2	54,74	126.272.378	1.217,90
	Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	$10,\!67$	24.613.195	237,40
	Óxido de aluminio	Al_2O_3	21,94	50.610.449	488,14
	Óxido férrico	$\rm Fe_2O_3$	$3,\!07$	7.081.772	68,30
	Otros óxidos inertes			15.832.322	$153,\!00$
			Suma sólidos	230.676.613	2.225
			Total	452.307.084	4.363

Tabla 3.4: Composición de entrada del proceso.

3.3.2. Dilución

Debido a que las operaciones de flotación se realizan con una pulpa cuya concentración de sólidos es de entre 20 y 40 % [41], y el relave se extrae del depósito con un 51 % de sólidos, se diluirá antes de ingresar a la flotación, hasta alcanzar un 28 % de sólidos, ya que es un valor típico utilizado en la flotación. La dilución se realiza en un tanque como el mostrado en la Figura 3.17. Donde E_0 corresponde a la entrada de pulpa desde el depósito, E_d al flujo



Figura 3.17: Tanque de dilución.

de agua de dilución y $E_{\rm 1}$ a la pulpa diluida, que será la entrada de la etapa de flotación.

Se asume que el equipo funciona en estado estacionario, por lo que no tiene acumulación. No hay término de generación y consumo debido a que no hay transformaciones químicas.

3.3.2.1. Balance de Masa Global

El balance de masa global está dado por:

$$a cumulación = entradas - salidas + generación - consumo$$
(3.8)

Los términos de generación y consumo son nulos, puesto que sólo hay entradas y salidas de material. Luego, la ecuación anterior con las corrientes del sistema se expresa según:

$$0 = E_0 + E_d - E_1 \tag{3.9}$$

3.3.2.2. Balance de Agua

El balance de agua está dado por las respectivas fracciones de agua w de las corrientes:

$$0 = w_0 E_0 + w_d E_d - w_1 E_1 \tag{3.10}$$

Asumiendo que $w_0 = 0, 49, w_1 = 1 - 0, 28 = 0, 72$ y que $w_d = 1$, se resuelve el sistema de ecuaciones obteniéndose como resultado el flujo de agua de dilución:

$$E_d = 3.583,51 \text{ t H}_2 \text{O h}^{-1}$$

 $E_1 = 7.946,04 \text{ t h}^{-1}$

El balance de masa global del equipo se resume en la Tabla 3.5. No se muestra el desglose de las especies sólidas ya que no son relevantes en esta etapa.

3.3.3. Flotación

Para realizar los cálculos del equipo de flotación, se asumirá un esquema como el mostrado en la Figura 3.18, en el cual se tiene la entrada de pulpa, la entrada de aire, una salida de concentrado en la parte superior y una salida de relave en la parte inferior. Se considera que el equipo está dividido en dos zonas con diferentes composiciones: una zona de pulpa y

	Entr	adas	Salidas
	$E_0 / t h^{-1}$	E_d / t h ⁻¹	$\frac{E_1}{/ \operatorname{t} \mathrm{h}^{-1}}$
Agua Sólidos	2.137,64 2.224.89	3.583,51	5.721,15 2.224.89
TOTAL	4.362,53	3.583,51	7.946,04
	7.946	7.946,04	

Tabla 3.5: Balance de masa de dilución.

una zona de concentrado.



Figura 3.18: Celda de flotación.

La operación corresponde a una flotación colectiva, lo cual significa que se separan en conjunto los sulfuros del resto de los minerales.

Se acepta generalmente que la flotación se asemeja cinéticamente a una reacción química del tipo [42]:

$$A + B \longrightarrow C \tag{3.11}$$

donde A representa al mineral flotable, B a la burbuja y C al complejo mineral-burbuja. Si se asume que el aire se encuentra en exceso, la cinética de formación de complejos mineral-burbuja se asemeja a una cinética de primer orden con respecto a la concentración de mineral flotable en la zona de pulpa C_A , es decir:

$$r_C = -r_A = k_{flot} C_A V_{flot} \tag{3.12}$$

Se toma como supuesto que el equipo funciona de manera continua en estado estacionario, es decir, no hay acumulación de materia en su interior.

3.3.3.1. Balance de masa global

El balance de masa global de la etapa de flotación está dado por:

$$0 = E_1 + E_2 - F_1 - S_1 \tag{3.13}$$

Como el equipo está abierto, se asume que la masa de aire inyectada al equipo es la misma que escapa por la parte superior y es despreciable en comparación con las otras corrientes, con lo que el balance de masa global queda expresado según:

$$0 = E_1 - F_1 - S_1 \tag{3.14}$$

3.3.3.2. Balance de sólidos

Sea x_i la fracción de sólidos de la corriente i, el balance de sólidos se escribe como sigue:

$$0 = x_{E_1} E_1 - x_{F_1} F_1 - x_{S_1} S_1 \tag{3.15}$$

3.3.3.3. Balance de masa global de sulfuros

Sea s_i la fracción de masa de sulfuros en los sólidos, el balance de masa de sulfuros corresponderá a la fracción de sulfuros en los sólidos en cada corriente menos el consumo de ellos en el volumen de pulpa para la formación de mineral flotado:

$$0 = s_{E_1} x_{E_1} E_1 - s_{F_1} x_{F_1} F_1 - s_{S_1} x_{S_1} S_1 - (-r_A) V_{flot}$$

Se define $(-r_A)$ según una cinética de primer orden. Luego, se asume que la zona de pulpa está bien agitada, por lo que la concentración de sulfuros de equilibrio C_{sulf} es homogénea e igual a la concentración en la salida de relaves, la cual corresponde a su vez a la fracción
de sulfuros en el flujo volumétrico de relaves, es decir:

$$0 = s_{E_1} x_{E_1} E_1 - s_{F_1} x_{F_1} F_1 - s_{S_1} x_{S_1} S_1 - k_{flot} C_{sulf} V_{flot}$$

$$0 = s_{E_1} x_{E_1} E_1 - s_{F_1} x_{F_1} F_1 - s_{S_1} x_{S_1} S_1 - k_{flot} C_{sulf_{S_1}} V_{flot}$$

$$0 = s_{E_1} x_{E_1} E_1 - s_{F_1} x_{F_1} F_1 - s_{S_1} x_{S_1} S_1 - k_{flot} \frac{s_{S_1} x_{S_1} S_1}{(1 - x_{S_1}) S_1 \rho_{agua} + x_{S_1} S_1 \rho_{sol}} V_{flot}$$

$$0 = s_{E_1} x_{E_1} E_1 - s_{F_1} x_{F_1} F_1 - s_{S_1} x_{S_1} S_1 - k_{flot} \frac{s_{S_1} x_{S_1}}{(1 - x_{S_1}) \rho_{agua} + x_{S_1} \rho_{sol}} V_{flot}$$

$$(3.16)$$

3.3.3.4. Balance de masa de sulfuros flotados

Se puede realizar un balance de masa de los minerales flotados si se considera que estos pasan a formar parte de la fase de espuma inmediatamente cuando se generan en la fase de pulpa. Esto se logra asumiendo que: (1) la cinética de flotación está controlada exclusivamente por la colisión entre partículas y burbujas, es decir, tanto el acoplamiento partícula-burbuja como el ascenso a la zona de espuma tienen cinéticas despreciables en comparación con el encuentro de ambas partículas; y (2) la espuma es retirada inmediatamente del equipo como concentrado una vez que se forma. Sea s^* la fracción de minerales flotados, este balance está dado por:

$$0 = -s_{F_1}^* x_{F_1} F_1 + k_{flot} \frac{s_{S_1} x_{S_1}}{(1 - x_{S_1})\rho_{agua} + x_{S_1}\rho_{sol}} V_{flot}$$
(3.17)

3.3.3.5. Supuestos adicionales

Se define la recuperación metalúrgica R_m de una celda de flotación como la fracción de mineral de interés en el concentrado sobre el total de dicho mineral en la alimentación, es decir:

$$R_m = \frac{s_{F_1}^* x_{F_1} F_1}{s_{E_1} x_{E_1} E_1} \tag{3.18}$$

Se asumirá una recuperación metalúrgica de 85 % y se exigirá como mínimo una fracción de sulfuros en el concentrado de 0,98, ya que estos son parámetros típicos de las operaciones de flotación en Chile. Se asume también que todo el mineral sulfurado en la salida de concentrado corresponde únicamente al mineral que fue flotado exitosamente, y no se arrastran sulfuros en la forma no flotada (sin estar acomplejados con una burbuja de aire), es decir $s_{F_1} = 0$.

Se resuelve el sistema para los parámetros de la Tabla 3.6 como un sistema de ecuaciones no lineal usando el *Solver* de Microsoft Excel, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 3.7.

Símbolo	Valor	Unidad	Descripción
$\overline{E_1}$	7946,04	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de entrada
s_{E_1}	0,027	-	Fracción sulfuros en entrada
x_{E_1}	$0,\!28$	-	Fracción sólidos en entrada
s_{F_1}	0	-	Fracción sulfuros en concentrado
$s_{F_{1}}^{*}$	$0,\!98$	-	Fracción sulfuros flotados en concentrado
ρ_{aqua}	0,997	${ m t}{ m m}^{-3}$	Densidad agua
ρ_{solido}	2,9	${ m t}{ m m}^{-3}$	Densidad sólido
k_{flot}	25,08	h^{-1}	Constante cinética de flotación [41]
$\dot{R_m}$	$0,\!85$	-	Recuperación metalúrgica

Tabla 3.6: Parámetros para la resolución de la etapa de flotación.

Tabla 3.7: Resultados del sistema de ecuaciones de flotación.

Símbolo	Valor	Unidad	Descripción
$\overline{F_1}$	187,23	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de concentrado
S_1	$7758,\!81$	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de relave de salida
x_{F_1}	$0,\!280$	-	Fracción de sólidos en concentrado
s_{S_1}	$0,\!004$	-	Fracción sulfuros en relave de salida
x_{S_1}	$0,\!280$	-	Fracción de sólidos en relave de salida
V_{flot}	2681,9	m^3	Volumen total de flotación

El resumen del balance de masa se muestra en la Tabla 3.8.

3.3.4. Espesado de Concentrado

Las corrientes del equipo de espesado se muestran en la Figura 3.19.

	Entra	Entradas		alidas
	$\frac{E_1}{/ \mathrm{t} \mathrm{h}^{-1}}$	$E_2 / t h^{-1}$	$F_1 / t h^{-1}$	$S_1 / t h^{-1}$
Agua	5.721, 15	-	134,80	5.586,34
Calcopirita	12,16	-	$10,\!33$	1,82
Carrolita	$0,\!20$	-	$0,\!17$	0,03
Pirita	47,01	-	39,96	7,05
Blenda	$0,\!81$	-	$0,\!69$	$0,\!12$
Molibdenita	$0,\!27$	-	$0,\!23$	$0,\!04$
Cuarzo	$1.217,\!90$	-	$0,\!59$	$1.217,\!31$
Dolomita	$237,\!40$	-	$0,\!11$	$237,\!28$
Óxido de aluminio	488,14	-	$0,\!24$	487,9
Óxido férrico	68,30	-	$0,\!03$	$68,\!27$
Otros óxidos	152,70	-	$0,\!07$	$152,\!63$
Aire	-	-	-	-
TOTAL	7.946,04	0	187,23	7.758,81
	7.946,04		7.946,04	

Tabla 3.8: Tabla resumen del balance de masa en la etapa de Flotación.



Figura 3.19: Esquema de corrientes en espesador.

3.3.4.1. Balance de masa global

En estado estacionario, sin acumulación en el sistema, el balance de masa global está dado por:

$$0 = F_1 - F_2 - S_2 \tag{3.19}$$

3.3.4.2. Balance de sólidos

Sea x_i la fracción de masa sólida en la corriente i, el balance de sólidos queda determinado según:

$$0 = x_{F_1}F_1 - x_{F_2}F_2 - x_{S_2}S_2 (3.20)$$

Se considerará que el *overflow* no arrastra sólidos y es sólo líquido claro, es decir, $x_{S_2} = 0$, con lo que el balance anterior queda como:

$$0 = x_{F_1} F_1 - x_{F_2} F_2 \tag{3.21}$$

3.3.4.3. Balance de agua

Debido a que la pulpa está compuesta únicamente de agua y sólidos, este balance se obtiene a partir de la ecuación 3.20:

$$0 = (1 - x_{F_1})F_1 - (1 - x_{F_2})F_2 - S_2$$
(3.22)

3.3.4.4. Supuestos adicionales

Se impone como objetivo operacional la obtención de una descarga o *underflow* con un porcentaje de sólidos de 55 %. Este es un valor cercano al que se obtiene en la industria con las tecnologías actuales [43]. Con esto, se agrega la ecuación 3.23:

$$x_{F_2} = 0,55 \tag{3.23}$$

Resolviendo, se obtiene el balance de masa resumido en la Tabla 3.9. No se muestran detalles de la composición sólida ya que no es relevante para esta etapa.

	Entradas	Salidas	
	$\frac{F_1}{/ \operatorname{t} h^{-1}}$	$\frac{F_2}{/ \operatorname{th}^{-1}}$	$S_2 / t h^{-1}$
Agua	134,80	42,89	91,91
Sólidos	$52,\!42$	$52,\!42$	-
TOTAL	187,23	95,31	91,91
- 0 IIID	187,23	187,	23

Tabla 3.9: Resultados del balance de masa en la etapa de espesado de concentrado.

3.3.5. Filtrado

En la Figura 3.20 se muestran las corrientes de entrada y salida del sistema de filtrado. Debido a que en el equipo a utilizar (filtro de placas horizontal) se libera el concentrado filtrado de manera discontinua, se puede utilizar para este un sistema de transporte mecánico con velocidad ajustable, de manera de tener un flujo continuo de sólidos a la salida del sistema, como se puede apreciar en el esquema.



Figura 3.20: Sistema de filtrado-almacenamiento.

3.3.5.1. Balance de masa global

El balance de masa global está dado por la ecuación 3.24.

$$0 = F_2 - F_3 - S_3 \tag{3.24}$$

3.3.5.2. Balance de agua

El balance de agua está dado por

$$0 = (1 - x_{F_2})F_2 - (1 - x_{F_3})F_3 - (1 - x_{S_3})S_3$$
(3.25)

3.3.5.3. Supuestos adicionales

Se exigirá como objetivo operacional, una recuperación $R_{\rm sól}$ del 99 % de los sólidos de la entrada, es decir:

$$R_{\rm sól} = \frac{x_{F_3} F_3}{x_{F_2} F_2} = 0,99 \tag{3.26}$$

Considerando que la humedad residual de los concentrados de minerales filtrados requerida para transporte y tratamiento térmico es típicamente de entre 8 y 10% [33] se selecciona para el caso de estudio un porcentaje máximo de humedad residual de torta de 10%, es decir:

$$H_{torta} = (1 - x_{F_3}) = 0, 1 \tag{3.27}$$

Con lo anterior, se resuelve el sistema y se obtienen los valores de la Tabla 3.10.

Símbolo	Valor	Unidad	Descripción
$\overline{S_3}$	37,65	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de filtrado
F_3	$57,\!67$	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de torta de sólidos
x_{S_3}	0,0139	-	Fracción de sólidos en filtrado
x_{F_3}	$0,\!9$	-	Fracción de sólidos en torta

Tabla 3.10: Variables de filtración.

El balance de masa se resume en la Tabla 3.11. No se muestra la composición de la fase

sólida ya que no es relevante en esta operación.

	Entradas	Sali	das
	$\frac{F_2}{/ \mathrm{t} \mathrm{h}^{-1}}$	$F_3 / \mathrm{t} \mathrm{h}^{-1}$	$S_3 / t h^{-1}$
Agua Sólidos	42,89	5,77	37,13
	$-\frac{52,42}{95,31}$	51,90 57,67	37,65
IOIAL	95,3	95,	3

Tabla 3.11: Resultados del balance de masa en la etapa de filtrado de concentrado.

3.3.6. Tostación

La tostación se realiza en un reactor de lecho fluidizado. Las corrientes que entran y salen de este equipo se describen en la Figura 3.21. F_3 y F_4 corresponden a la entrada y salida de sólidos, respectivamente, mientras que E_4 y S_4 corresponden a las corrientes gaseosas de entrada de aire y salida de *offgas*, respectivamente. Como se trata de un estudio



Figura 3.21: Corrientes del tostador de lecho fluidizado.

preliminar, se considerarán sólo las reacciones de tostación para la especies participantes, que son: calcopirita (CuFeS₂), carrolita (Co₂CuS₄) y pirita (FeS₂). Esto debido a que las dos primeras especies contienen los metales de interés, y la tercera especie debido a que es la más abundante en la corriente de entrada. Además, no se considerará el efecto de arrastre (elutriación) de partículas finas al interior del reactor, por lo cual para el diseño preliminar no sería necesaria la adición de un ciclón.

3.3.6.1. Reacciones químicas

Como se describe en la sección 3.2.4, se consideró el set de reacciones químicas mostrado en la Tabla 3.12. Estas son las reacciones que ocurrirían a la temperatura de operación del equipo (aprox. 750 °C), que es la temperatura donde se alcanza la máxima solubilidad de la calcina.

Especie			Reacción	Número
Carrolita	$\mathrm{Co_2CuS_4(s)} + 7\mathrm{O_2(g)}$		$2 \operatorname{CoSO}_4(s) + \operatorname{CuSO}_4(s) + \operatorname{SO}_2(g)$	(RT1)
Calcopirita	$2\mathrm{CuFeS}_2(s) + 7\mathrm{O}_2(g)$	\longrightarrow	$\mathrm{CuO} + \mathrm{CuSO}_4(s) + \mathrm{Fe_2O_3}(s) + 3\mathrm{SO}_2(g)$	(RT2)
Pirita	$\mathrm{FeS}_2(s) + \tfrac{11}{4} \operatorname{O}_2(g)$	\rightarrow	$\tfrac{1}{2}\operatorname{Fe}_2O_3(s) + 2\operatorname{SO}_2(g)$	(RT3)

Tabla 3.12: Reacciones consideradas en la tostación [35] [36].

Se define el parámetro *b* como el coeficiente estequiométrico que acompaña al reactante sólido B cuando la reacción se expresa en la forma $A(g) + bB(s) \longrightarrow$ Productos, donde A es el reactante gaseoso. Este parámetro es requerido en el modelo cinético a aplicar, por lo cual se normalizan las reacciones anteriores con respecto al reactante gaseoso (en este caso O_2 , quedando como se muestra en la Tabla 3.13:

Tabla 3.13: Reacciones normalizadas para el reactante gaseoso.

Especie			Reacción	Número
Carrolita	$\frac{1}{7}\operatorname{Co}_2CuS_4(s) + O_2(g)$	\longrightarrow	$\frac{2}{7}$ CoSO ₄ (s) + $\frac{1}{7}$ CuSO ₄ (s) + $\frac{1}{7}$ SO ₂ (g)	(RT4)
Calcopirita	$\frac{2}{7} \operatorname{CuFeS}_2(s) + O_2(g)$		$\tfrac{1}{7}\operatorname{CuO} + \tfrac{1}{7}\operatorname{CuSO}_4(s) + \tfrac{1}{7}\operatorname{Fe}_2O_3(s) + \tfrac{3}{7}\operatorname{SO}_2(g)$	(RT5)
Pirita	$\tfrac{4}{11} \operatorname{FeS}_2(s) + O_2(g)$	\longrightarrow	$\frac{2}{11}$ Fe ₂ O ₃ (s) + $\frac{8}{11}$ SO ₂ (g)	(RT6)

3.3.6.2. Balance de masa global

Debido a que se trata de un equipo en operación continua, se asumirá que no existe acumulación en estado estacionario, por lo cual el balance de masa global queda determinado



Figura 3.22: Modelo de núcleo sin reaccionar para el caso en que el producto no se separa de la partícula. Sólo el núcleo de reactante sólido reduce su tamaño (r_c) y no la partícula completa.

por la ecuación 3.28.

$$0 = F_3 + E_3 - S_4 - F_4 \tag{3.28}$$

3.3.6.3. Cinéticas de reacción

Para la realización de los balances de masa por especie se requiere conocer la cinética de las reacciones, y así determinar las conversiones de cada una de las especies participantes, las cuales luego son aplicadas en los balances molares respectivos.

Si bien existen diferentes esquemas de formación de producto en las reacciones fluidopartícula, se sabe que en la tostación de sulfuros, el comportamiento de los sólidos es como está esquematizado en la Figura 3.22, es decir, los productos generados por la reacción (sulfatos) pasan a formar una capa firme denominada calcina o ceniza [44]. A partir de lo anterior, como el núcleo de reactante sólido va reduciendo su tamaño a medida que avanza la reacción, se puede usar como modelo cinético el modelo de núcleo sin reaccionar. Esto a su vez, requiere asumir los supuestos propios del modelo, como que las partículas tienen una geometría uniforme (en este caso, esférica). También se asume que el mineral de alimentación está perfectamente liberado, es decir, cada partícula corresponde a un único mineral sulfurado y estas no presentan mezclas de compuestos en su estructura.

Ingraham y Kerby [45] demostraron que las velocidades de reacción en la tostación de sulfuros de cobre y cobalto están controladas por la difusión del reactante gaseoso a través de la capa de producto recién formada (ceniza), por lo tanto, se asume que la velocidad de reacción para el sistema en estudio es la velocidad de difusión de reactante gaseoso a través de la capa de ceniza.

Con esto, el modelo plantea que el tiempo para la conversión completa de una partícula de un cierto reactante sólido B, τ_B , es decir, el tiempo en el cual el tamaño de núcleo se reduce completamente ($r_c = 0$), está dado por:

$$\tau_B = \frac{\bar{\rho}R_0^2}{6bD_e C_{O_2}} \tag{3.29}$$

donde:

- $\bar{\rho}$ es la densidad molar del reactante sólido (mol cm⁻³).
- R_0 es el tamaño inicial de la partícula (cm).
- D_e es el coeficiente de difusividad efectiva del oxígeno en la capa de ceniza (cm s⁻¹).
- C_{O_2} es la concentración molar de oxígeno al interior del equipo (mol cm⁻³).
- b es el coeficiente estequiométrico que acompaña al reactante sólido cuando la reacción está normalizada con respecto al reactante gaseoso (en este caso, oxígeno), es decir, de la forma A(g) + bB(s) → Productos.

Junto con lo anterior, se conocen las expresiones 3.30 y 3.31 que relacionan el progreso de la reacción en función del radio de núcleo en el tiempo $r_c(t)$ o de la conversión fraccional de B, X_B respectivamente.

$$\frac{t}{\tau_B} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R_0}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R_0}\right)^3 \tag{3.30}$$

$$\frac{t}{\tau_B} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$$
(3.31)

con t el tiempo de residencia del flujo al interior del reactor.

Al tratarse de un lecho de partículas finas en presencia de una corriente de aire, se puede tomar el supuesto de la agitación perfecta para ambas fases, es decir, las condiciones de las salidas son similares a las condiciones en el interior del equipo [44]. Con esto, la concentración de O_2 al interior del equipo se puede aproximar a la concentración de O_2 en la salida de offgas, la cual se calcula como:

$$C_{O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2,out}}{\dot{Q}_{offgas}} \tag{3.32}$$

con $\dot{n}_{O_2,out}$ el flujo molar de oxígeno en el *offgas* y \dot{Q}_{offgas} el flujo volumétrico de *offgas*. El flujo molar de oxígeno a la salida está a su vez determinado por la conversión alcanzada por los reactantes sólidos (por cuanto estos consumen oxígeno).

Escribiendo la ecuación 3.31 para cada uno de los tres reactantes sólidos se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{t}{\tau_{\text{carrolita}}} = 1 - 3(1 - X_{\text{carrolita}})^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_{\text{carrolita}})$$
(3.33)

$$\frac{t}{\tau_{\text{calcopirita}}} = 1 - 3(1 - X_{\text{calcopirita}})^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_{\text{calcopirita}})$$
(3.34)

$$\frac{t}{\tau_{\text{pirita}}} = 1 - 3(1 - X_{\text{pirita}})^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_{\text{pirita}})$$
(3.35)

Para el cálculo de los tiempos de conversión de partícula completa τ se utilizaron los parámetros listados en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14: Parámetros para el cálculo de tiempo de tostación completa para las distintas especies.

Símbolo	Parámetro	Valor	Unidades	Referencia
$\bar{\rho}_{carrolita}$	Densidad molar carrolita	0,016	$ m molcm^{-3}$	[46]
$\bar{\rho}_{calcopirita}$	Densidad molar calcopirita	0,023	$ m molcm^{-3}$	[46]
$\bar{\rho}_{pirita}$	Densidad molar pirita	$0,\!042$	$ m molcm^{-3}$	[46]
\dot{D}_e	Coef. de difusividad efectiva O_2 -ceniza	$5,54 imes 10^{-5}$	${\rm cms^{-1}}$	[47]
$b_{carrolita}$	Parámetro estequiométrico carrolita	1/7	-	
$b_{calcopirita}$	Parámetro estequiométrico calcopirita	2/7	-	
b _{pirita}	Parámetro estequiométrico pirita	4/11	-	
\dot{R}_0	Radio de partícula promedio	4×10^{-3}	cm	[33] $[a]$

^[a] Se considera el tamaño de partícula típico usado en la filtración de concentrados de sulfuros.

Se define un vector de tiempos de residencia y se resuelve numéricamente el sistema de las ecuaciones desde 3.32 hasta 3.35, obteniéndose la cinética del sistema según se muestra en la Figura 3.23.

Considerando que en operaciones reales se alcanzan conversiones de tostación de carrolita de hasta 95 % [35], se escogerá para este caso de estudio una conversión objetivo de carrolita de $X_{\text{carrolita}} = 0, 9$. En este caso, el tiempo de residencia correspondería a t = 90 h y las



Figura 3.23: Conversión en función del tiempo en equipo de tostación.

conversiones de los reactantes sólidos quedan determinadas como se muestra en la Tabla 3.15.

	Conversión fina
$X_{ ext{Carrolita}}$	0,90
$X_{ ext{Calcopirita}}$	0,96
$X_{ ext{Pirita}}$	0,88

Tabla 3.15: Conversiones finales para tostación.

Con estas conversiones, se realizó el balance de moles para las especies participantes mientras que el resto se consideraron inertes. Se consideró una entrada de aire a un 35 % de exceso respecto del oxígeno requerido para la conversión completa de la carrolita, calcopirita y pirita, el cual es un valor cercano al usado en operaciones comerciales y de laboratorio de tostación de sulfuros de cobre-cobalto [36] [35]. Se asume también que el agua residual de la corriente de entrada se vaporiza por completo liberándose como parte del *offgas* debido a la alta temperatura y el largo tiempo de operación. Con esto, se obtienen los flujos másicos resumidos en la Tabla 3.16.

	Entr	adas	Salidas		
	F_3	E_3	F_4	S_4	
	$/ t h^{-1}$	$/ \mathrm{t} \mathrm{h}^{-1}$	$/ \mathrm{t} \mathrm{h}^{-1}$	$/ t h^{-1}$	
Agua	5,767	-	-	5,77	
Calcopirita	10,230	-	0,360	-	
Carrolita	0,167	-	0,017	-	
Pirita	39,557	-	4,530	-	
Blenda	$0,\!684$	-	$0,\!684$	-	
Molibdenita	0,223	-	0,223	-	
Cuarzo	$0,\!584$	-	0,584	-	
Dolomita	$0,\!114$	-	0,114	-	
Óxido de aluminio	0,234	-	0,234	-	
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	0,033	-	$27,\!661$	-	
Otros óxidos	$0,\!073$	-	0,073	-	
O_2	-	$47,\!82$	-	$15,\!96$	
SO_2	-	-	-	42,63	
$CuSO_4$	-	-	4,372	-	
$CoSO_4$	-	-	$0,\!150$	-	
CuO	-	-	2,140	-	
N_2	-	$157,\!52$	-	$157,\!52$	
TOTAL	57,67	205,34	41,14	221,87	
	26	3,0	263,0		

Tabla 3.16: Resultados del balance de masa en la etapa de tostación.

3.3.7. Lixiviación

Los sulfatos generados en la tostación son disueltos en un tanque agitado en presencia de una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) . Las corrientes se muestran en la Figura 3.24.

3.3.7.1. Balance de masa global

El balance de masa global en estado estacionario está dado por la ecuación 3.36.

$$0 = F_4 + E_4 - F_5 \tag{3.36}$$



Figura 3.24: Tanque de lixiviación.

3.3.7.2. Reacciones

Oxido de Cu

Para este sistema se consideran tres reacciones: la disolución de $CuSO_4$, la de $CoSO_4$ y la lixiviación de CuO. El set de reacciones se muestra en la Tabla 3.17.

Especie		Re	acción	Número
Sulfato de Co	$CoSO_4(s)$		$\mathrm{Co}^{2+}(\mathrm{aq}) + \mathrm{SO_4}^{2-}(\mathrm{aq})$	(RL1)
Sulfato de Cu	$CuSO_4(s)$	→	$Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	(RL2)

 $Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$

(RL3)

Tabla 3.17: Reacciones consideradas en la lixiviación [48].

Las dos primeras se consideran debido a que son los sulfatos de interés generados en la tostación, y la última se considera ya que en la tostación también se genera una cantidad importante de CuO, que como se observa en la reacción, también aporta iones de cobre a la solución lixiviada. Con respecto al Fe₂O₃, se determinó que su constante de solubilidad K_{sp} es aproximadamente 1×10^{-88} [49], por lo cual se considera completamente insoluble y se tomará como un inerte en esta etapa. El resto de los compuestos se considera insolubles para efectos de simplificación de cálculos.

3.3.7.3. Cinética de disolución/lixiviación

 $CuO(s) + H_2SO_4(aq)$

Se considera que la cinética de este sistema está descrita por el modelo de núcleo sin reaccionar. Pero, a diferencia de la tostación, la calcina se disuelve y los iones generados se separan de la partícula, provocando una reducción de su tamaño como se esquematiza en la Figura 3.25.



Figura 3.25: Modelo de núcleo sin reaccionar para el caso de reducción de tamaño.

Para las disoluciones de sulfatos de Cu y Co, se ha determinado que la tasa de disolución está controlada por difusión de iones en la capa límite [50], para lo cual la conversión en función del tiempo $X_{lix}(t)$ está dada por la ecuación 3.37.

$$\frac{t}{\tau_{lix}} = 1 - (1 - X_{lix})^{\frac{2}{3}} \tag{3.37}$$

donde τ_{lix} es el tiempo de disolución completa de la partícula y se expresa según la ecuación 3.38:

$$\tau_{lix} = \frac{\rho R_0^2}{2 C_{\rm H_2SO_4} D} \tag{3.38}$$

con $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ la concentración molar de H_2SO_4 y D la difusividad del respectivo ion metálico en agua.

Para el caso de la reacción (RL3), Tabla 3.17, se sabe que su cinética está controlada por la reacción química superficial, para lo cual $X_{lix}(t)$ queda determinada según la expresión 3.39:

$$kt = 1 - (1 - X_{lix})^{\frac{1}{3}} \tag{3.39}$$

donde k es la constante cinética de la reacción.

Los parámetros utilizados en las expresiones cinéticas se resumen en la tabla 3.18.

Usando lo anterior, se grafican las cinéticas de las tres reacciones obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 3.26.

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción	Referencia
$\rho_{\rm CoSO_4}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$ m molcm^{-3}$	Densidad molar CoSO ₄	_[a]
$\rho_{\rm CuSO_4}$	$2,26 imes 10^{-2}$	$ m molcm^{-3}$	Densidad molar $CuSO_4$	_[a]
$D_{\mathrm{Co}^{2+}}$	$7,32 \times 10^{-6}$	${\rm cm}^2{\rm s}^{-1}$	Difusividad Co^{2+} en agua	[51]
$D_{\mathrm{Cu}^{2+}}$	$7,14 \times 10^{-6}$	${\rm cm}^2{\rm s}^{-1}$	Difusividad Cu^{2+} en agua	[51]
$k_{CuO}^{\circ u}$	$0,\!15$	\min^{-1}	Constante cinética de lixiviación	[48]
R_0	4×10^{-3}	cm	Tamaño de partícula inicial	[33]
$C_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{SO}_{4}}$	1×10^{-4}	$ m molcm^{-3}$	Concentración de ácido	[48]

Tabla 3.18: Parámetros usados en cinética de lixiviación.

^[a] Calculada a partir de la densidad y la masa molar de la especie, como el número de moles contenido en 1 cm³ de compuesto.



Figura 3.26: Cinéticas de disolución y lixiviación.

Se observa en la Figura 3.26 que es posible alcanzar la conversión completa de todas las especies consideradas en un tiempo relativamente corto (aprox. 7 minutos). Considerando un breve tiempo extra por seguridad, se decidió que el tiempo de residencia del tanque de lixiviación τ_{lix} sería de 10 minutos.

Con esto, se realizaron los balances de moles asumiendo conversión estequiométrica. Para obtener el flujo de ácido, se obtuvo de estequiometría la cantidad de moles de H_2SO_4 requeridos, y luego se impuso que la solución al interior del equipo debería ser de 0,1 M. Se escogió esta concentración ya que demostró ser la concentración óptima de ácido sulfúrico en estudios cinéticos [50].

Mediante los balances molares, se obtuvieron los respectivos balances de masa cuyos resultados se resumen en la Tabla 3.19. Se observa un error de 0,08% entre las entradas y salidas totales, el cual se atribuye a errores de aproximación.

	Entrac		
	F_4	E_4	F_5
	$/ t h^{-1}$	$/ t h^{-1}$	$/ t h^{-1}$
Agua	_	33,770	34,255
Calcopirita	0,360	-	0,360
Carrolita	0,017	-	0,017
Pirita	4,530	-	4,530
Blenda	$0,\!684$	-	$0,\!684$
Molibdenita	0,223	-	0,223
Cuarzo	$0,\!584$	-	$0,\!584$
Dolomita	$0,\!114$	-	0,114
Óxido de aluminio	0,234	-	0,234
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	$27,\!661$	-	$27,\!661$
Otros óxidos	0,073	-	0,073
SO_2	-	-	-
$CuSO_4$	$4,\!372$	-	-
$CoSO_4$	$0,\!150$	-	-
CuO	$2,\!140$	-	-
H_2SO_4	-	0,281	-
Cu^{2+}	-	-	$3,\!450$
Co^{2+}	-	-	$0,\!057$
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	-	-	$2,\!890$
H^+	-	-	0,003
TOTAL	41,14	34,05	75,14
	75,	,2	75,1

Tabla 3.19: Resultado del balance de masa de la etapa de lixiviación.

3.3.8. Espesado post-lixiviación

De la lixiviación se obtiene una mezcla de sólidos agotados y solución enriquecida o *PLS* (*Pregnant Leach Solution*). Para poder recuperar los iones metálicos de la solución se debe primero realizar la separación sólido-líquido, la cual se hace en dos etapas: espesado y filtración.

En el espesado post-lixiviación se separa una parte de la PLS. El esquema de las corrientes se muestra en la Figura 3.27.



Figura 3.27: Corrientes en espesador post-lixiviación.

Para esta etapa se utilizó el mismo modelo del espesador de concentrado, presentado en la sección 3.3.4, pero esta vez con los parámetros mostrados en la Tabla 3.20.

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción	Referencia
F_5	75,1	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de mezcla lixiviada	Etapa anterior
x_{F_5}	$_{0,5}$	-	Fracción sólida en mezcla lixiviada	Etapa anterior
x_{F_7}	0,6	-	Fracción objetivo de sólido en descarga	[40]

Tabla 3.20: Parámetros usados para balance de masa de espesador post-lixiviación.

Resolviendo para los parámetros mencionados, se obtiene el balance de masa resumido en la Tabla 3.21.

3.3.9. Filtrado de ripios

La descarga inferior del espesado se filtra para recuperar una mayor parte de la PLS. Las corrientes de esta etapa se esquematizan en la Figura 3.28.

	Entradas	Salidas	
	F_5	F_6	F_7
	$/ t h^{-1}$	$/ t h^{-1}$	$/ t h^{-1}$
Agua	34,25	12,32	21,94
Sólidos	$34,\!48$	-	$34,\!48$
Iones	6,4	2,3	4,1
TOTAL	75,14	14,62	60,52
	75,1	75,	1

Tabla 3.21: Resultados del balance de masa en la etapa de espesado de mezcla post-lixiviación.



Figura 3.28: Corrientes en filtrado de ripios de lixiviación.

Se utilizó el mismo sistema de ecuaciones que en el filtrado de concentrado, pero aplicado a esta etapa obteniéndose las variables señaladas en la Tabla 3.22.

Símbolo	Valor	Unidad	Descripción
$\overline{F_8}$	19,83	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de filtrado (PLS)
x_{F_8}	0,02	-	Fracción de sólidos
S_5	$40,\!69$	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo de torta (ripios de lixiviación)
x_{S_5}	$0,\!9$	-	Fracción de sólidos en torta

Tabla 3.22: Variables de filtración de ripios.

A partir de las variables obtenidas se obtiene el balance de masa resumido en la Tabla 3.23.

3.3.10. Ajuste de PLS

La PLS obtenida de la separación sólido-líquido debe ser ajustada en sus condiciones de operación antes de ser ingresada a la etapa de extracción por solvente, específicamente, la

	Entradas	Sali	Salidas	
	F_7	F_8	S_5	
	$/ t h^{-1}$	$/ t h^{-1}$	$/ t h^{-1}$	
Agua	21,94	18,14	3,79	
Sólidos	$34,\!48$	$0,\!34$	$34,\!14$	
Compuestos en solución	4,10	3,39	0,71	
TOTAL	60,52	21,88	38,64	
	60,5	60,	5	

Tabla 3.23: Resultados del balance de masa en la etapa de filtrado de ripios de lixiviación.

concentración de Cu^{2+} debe ser diluida desde $101 \,\mathrm{g} \,\mathrm{l}^{-1}$ hasta $12 \,\mathrm{g} \,\mathrm{l}^{-1}$ y el pH de la solución debe aumentarse de 1 (valor con el que entra a esta operación) hasta 3. Esto debido a que son las condiciones de operación requeridas por el extractante a utilizar (LIX 622N) y para las cuales se encontraron datos de equilibrio [52].

Para ello se agrega a la PLS una solución acuosa de NaOH, la cual es capaz de aumentar el pH y diluir los iones de Cu^{2+} simultáneamente. Se realiza en un estanque agitado según el esquema mostrado en la Figura 3.29.



Figura 3.29: Ajuste de condiciones de operación para PLS.

Para determinar las características de la solución requerida, se calculó primero el agua requerida para diluir la concentración de cobre mediante la expresión 3.40.

$$C_1 \dot{V}_1 = C_2 \dot{V}_2 \tag{3.40}$$

Luego, se realizó un balance de moles para determinar la cantidad de iones H^+ que se deben neutralizar para alcanzar un pH de 3. Con esto, se determinó que se requieren 225.204 L h⁻¹ de una solución 0,013 M de NaOH. El resumen del balance de masa se muestra en la Tabla

	Entrac	Entradas		
	F_9	E_5	F_{10}	
	$/ t h^{-1}$	$/ t h^{-1}$	$/ t h^{-1}$	
Agua	30,462	225,204	255,717	
Cu^{2+}	3,068	-	3,088	
Co^{2+}	0,051	-	$0,\!051$	
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	2,570	-	$2,\!570$	
H^+	$3,07 \times 10^{-3}$	-	$2,56 \times 10^{-4}$	
Na^+	-	0,065	0,065	
OH^{2+}	_	0,048	-	
TOTAL	36,154	225,317	261,471	
	261,4	71	261,471	

Tabla 3.24: Resultados del balance de masa en la etapa de ajuste de PLS.

3.3.11. Extracción por Solvente

Con el objetivo de separar los iones Cu^{2+} de la corriente acuosa, la solución PLS rica en iones de cobre y cobalto ingresa a un proceso de extracción por solvente, en la cual se pone en contacto con un solvente orgánico altamente selectivo que extrae los iones Cu^{2+} , dejando los iones Co^{2+} en la solución acuosa. El extractante cargado en cobre pasaría a una planta de *stripping* y electroobtención de cobre (fuera del límite de batería), mientras que el refinado acuoso sigue el proceso hacia la purificación. Esta operación se lleva a cabo en un banco de *mixer-settlers* a contracorriente como se muestra en el esquema de la Figura 3.30.



Figura 3.30: Banco de mezcladores-sedimentadores a contracorriente.

3.3.11.1. Descripción del solvente

Según datos encontrados en literatura, un buen extractante para la separación de iones de cobre es el denominado LIX622, ya que presenta la mayor tasa de extracción de Cu^{2+} de entre un grupo de extractantes similares. Este extractante es una mezcla de 5-nonilsalicilaldoxima con tridecanol, y está disuelto en kerosene. Además, se demostró que la adición de triiscoctilamina (TIOA) ayuda a evitar reducciones en el pH y así promover la extracción completa del cobre [52]. Finalmente, se agrega un porcentaje de isodecanol para evitar la formación de terceras fases. Sabiendo esto, se muestra la composición del solvente a utilizar en la Tabla 3.25.

Tabla 3.25: Composición del solvente.

Compuesto	% Vol.
Kerosene	75
LIX622	10
TIOA	10
Isodecanol	5
TOTAL	100

Los parámetros más importantes del LIX622 se muestran en la tabla 3.26.

Tabla 3.26: Propiedades fisicoquímicas y de rendimiento del LIX622 [53].

Parámetro	Valor	Unidades
Gravedad específica	0,91	-
Tiempo de extracción al 95 $\%$	30	\mathbf{S}
Tiempo de separación de fases	70	\mathbf{S}
Carga máxima de cobre	$5,\!9$	$\mathrm{g}\mathrm{l}^{-1}$ Cu

3.3.11.2. Obtención de la curva de equilibrio

Se obtuvieron de bibliografía [52] los datos de equilibrio mostrados en la Tabla 3.27 y se ajustó una función logaritmo, obteniéndose la curva de equilibrio descrita por la ecuación 3.41.

Cobre en fase acuosa (X)	Cobre en fase orgánica (Y)
$\mathrm{g}\mathrm{l}^{-1}$	$\mathrm{g}\mathrm{l}^{-1}$
0,036	1,282
0,045	2,603
1,272	$5,\!551$
$6,\!633$	$5,\!846$

Tabla 3.27: Datos de equilibrio [52].

$$Y = 0,7583 \ln x + 4,5237 \quad R^2 = 0,928 \tag{3.41}$$

3.3.11.3. Balance de masa de especie

Se realiza el balance de masa de Cu²⁺ según el esquema de la Figura 3.30, donde X_{F10} y X_{F11} son las concentraciones de Cu²⁺ en la entrada y salida acuosa en g L⁻¹, respectivamente, y Y_{E6} y Y_{S6} son las concentraciones del ion en la entrada y salida orgánica, respectivamente. Definiendo los flujos volumétricos como Q_{F10} , Q_{F11} , Q_{E6} y Q_{S6} en L h⁻¹, el balance se expresa según la ecuación 3.42.

$$0 = X_{F10} Q_{F10} + Y_{E6} Q_{E6} - X_{F11} Q_{F11} - X_{S6} Q_{S6}$$
(3.42)

Sobre la expresión anterior se realizan los siguientes supuestos:

- Los flujos acuoso y orgánico no varían durante el proceso, es decir $Q_{F10} = Q_{F10} = Q_{aq}$ y $Q_{E6} = Q_{S6} = Q_{org}$
- El extractante ingresa a la operación completamente agotado de iones de cobre, es decir, $Y_{E6} = 0$

Con lo anterior, se obtiene la expresión 3.43 para calcular el flujo de orgánico necesario:

$$Q_{org} = \frac{Q_{aq}(X_{F10} - X_{F11})}{Y_{S6}}$$
(3.43)

Sobre la cual se aplican los siguientes supuestos adicionales:

- La extracción objetivo de Cu²⁺ es al 95%, ya que la cinética para este porcentaje de extracción está reportada por el fabricante del solvente [53], esto es, $X_{F11} = X_{F10} \times 0,05$.
- Se considera que el orgánico saldrá de la operación con una carga de cobre igual al 80 % de la carga máxima Y_{max} que puede soportar según el fabricante [53]. Esto es, $Y_{S6} = 0, 8 \times Y_{max} = 4,72 \text{ g l}^{-1}.$

Resolviendo para los datos conocidos $Q_{aq} = 255.716 \,\mathrm{L\,h^{-1}}$ y $X_{F10} = 12 \,\mathrm{g\,L^{-1}}$, se obtiene un flujo de orgánico aproximado de:

$$Q_{org} \approx 617.498 \,\mathrm{L}\,\mathrm{h}^{-1}$$

Lo cual implica que la razón orgánico/acuoso es de 2,4.

3.3.11.4. Balance de Masa Global

Asumiendo que el extractante es selectivo y solamente separa el cobre de la solución inicial, el balance de masa final se resume en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28: Resulta	dos del balance d	e masa en la	etapa de extracció	n por solvente.

	Entra	das	Salidas	Salidas	
	F_{10} / t h ⁻¹	$E_6 / t h^{-1}$	F_{11} / t h ⁻¹	$S_6 / t h^{-1}$	
Agua	255,72	_	255,72	_	
Cu^{2+}	$3,\!07$	-	$0,\!15$	2,91	
Co^{2+}	$0,\!05$	-	$0,\!05$	-	
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	2,57	-	$2,\!57$	-	
H^+	$2,6 imes 10^{-4}$	-	$2,56 imes10^{-4}$	-	
Na^+	0,06	-	0,06	-	
Solvente	-	501,72	-	501,72	
TOTAL	261,47	501,72	258,56	504,63	
101111	763,1	9	763,19		

3.3.12. Purificación

El refinado acuoso obtenido de la extracción por solvente debe ser purificado de los iones remanentes de otros metales antes de poder obtenerse el producto final de cobalto. Para el caso de estudio, se consideró que sólo quedan iones de cobre como contaminantes. En una situación real, es probable que existan otros contaminantes como por ejemplo iones de hierro, manganeso, molibdeno o zinc, y se tendría que diseñar una etapa de purificación para cada uno de estos. Por simplicidad del diseño preliminar, se diseñará sólo la purificación de iones de cobre.

La purificación es realizada en un tanque agitado continuo, en el cual se ingresa una corriente con la base necesaria (en este caso, $Ca(OH)_2$) para aumentar el pH, y dejar ocurrir las reacciones de precipitación. El esquema de las corrientes se muestra en la Figura 3.31.



Figura 3.31: Corrientes de etapa purificación.

Para poder alcanzar una precipitación selectiva de cobre se escoge el pH según lo observado en la Figura 3.32. De acuerdo a esta Figura, el cobre precipita por completo a partir de pH 5,5 aproximadamente. Por seguridad, se decide que en esta etapa se debería aumentar el pH hasta 6,0. Sin embargo, al hacer esto, necesariamente debería co-precipitar un 20 % del cobalto disuelto. [54].



Figura 3.32: Precipitacion de metales según pH usando $Ca(OH)_2$ [54].

3.3.12.1. Reacciones químicas

Se aumenta el pH hasta 6,0 usando $Ca(OH)_2$. Para dicho punto de operación, se consideran las reacciones mostradas en la Tabla 3.29.

Tabla 3.29: Rea	acciones de	purificación	[54]]
-----------------	-------------	--------------	------	---

Especie		Reacció	'n	Número
Cobre	$\rm CuSO_4 + 2H_2O$	>	$Cu(OH)_2 \downarrow + H_2 SO_4$	(RP1)
Cobalto	$CoSO_4 + 2H_2O$		$\mathrm{Co}(\mathrm{OH})_2 \!\downarrow + \mathrm{H}_2 \mathrm{SO}_4$	(RP2)
Calcio	$\mathrm{Ca}(\mathrm{OH})_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$		$\rm CaSO_4 + 2H_2O$	(RP3)

3.3.12.2. Cálculo de base requerida

Se calcula el flujo requerido de $Ca(OH)_2$ realizando un balance de moles, considerando que se trata de un reactor perfectamente agitado (las condiciones de salida son las condiciones al interior del equipo), que la base debe aumentar el pH desde 3,0 hasta 6,0, y que se debe neutralizar el efecto de reducción de pH provocado por formación de productos ácidos, según la estequiometría de las reacciones. Además, se considera que el hidróxido de calcio es una base fuerte y es divalente, es decir, un mol de este en solución genera dos moles de ion hidroxilo al disociarse completamente.

Considerando lo anterior, se obtiene un flujo másico requerido de $Ca(OH)_2$ de 0,188 t h⁻¹.

3.3.12.3. Equilibrio de solubilidad

Luego de realizar los balances de moles para las reacciones, se obtienen las concentraciones molares de las especies a la salida, las cuales se listan en la Tabla 3.30.

Especie	Concentración /M
Co^{2+}	$3,4 \times 10^{-3}$
Cu^{2+}	$9,4 imes 10^{-3}$
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	$1,0 imes 10^{-1}$
Ca^{2+}	$9,9 \times 10^{-3}$

Tabla 3.30: Concentraciones molares a la salida de la etapa de purificación.

Con los datos de la Tabla 3.30, se generaron diagramas de distribución usando el software Hydra-Medusa, en función del pH, con el objetivo de determinar la fracción de productos que precipitan, y la fracción de productos que permanecen disueltos en la solución.

En la Figura 3.33 se muestra la distribución de especies de cobre. Se observa que a un pH ligeramente superior a 6, la especie predominante es un precipitado de Cu en la forma $Cu_4SO_4(OH)_6$. Para efectos de cálculo, se consideró que esta especie es similar al hidróxido de Cu mencionado en la ecuación (RP1) de la tabla 3.29.

El segundo diagrama corresponde al del cobalto, y se muestra en la Figura 3.34. En él se observa que a pH 6, y para estas concentraciones de operación, todo el cobalto permanece disuelto. Por esto, no se consideró en el cálculo de balance de masa la co-precipitación de cobalto que se mencionó anteriormente (la cual sí se ha observado en otros sistemas, con otras concentraciones).

El tercer y último diagrama corresponde al equilibrio de especies de calcio mostrado en la Figura 3.35. De acuerdo a lo observado en el equilibrio a pH 6, se estimó que un 60 % del sulfato de calcio generado permanecería en solución, mientras que el otro 40 % precipitaría como $CaSO_4 \cdot 2 H_2O(s)$.



Figura 3.33: Diagrama de distribución para el Cu, fase purificación.

3.3.12.4. Balance de Masa Global

Con las consideraciones de cálculo anteriores, el balance global de la etapa de purificación se resume en la Tabla 3.31.



Figura 3.34: Diagrama de distribución para el Co, fase purificación.



Figura 3.35: Diagrama de distribución para el Ca, fase purificación.

	Entrada	Salidas	
	$F_{11} / t h^{-1}$	$E_7 / t h^{-1}$	$\frac{F_{12}}{/ \ t \ h^{-1}}$
Agua	255,717	-	255,721
$Cu^{2+}(aq)$	$0,\!153$	-	-
$\mathrm{Co}^{2+}(\mathrm{aq})$	0,051	-	$0,\!051$
$\mathrm{SO_4}^{2-}(\mathrm{aq})$	2,570	-	$2,\!473$
$\mathrm{H}^{+}(\mathrm{aq})$	$2,\!557\times10^{-4}$	-	$2,557 \times 10^{-7}$
$Na^{2+}(aq)$	0,065	-	0,065
$Ca^{2+}(aq)$	-	-	0,061
$Ca(OH)_2(s)$	-	$0,\!188$	-
$\mathrm{Cu}(\mathrm{OH})_2(\mathrm{s})$	-	-	0,236
$CaSO_4(s)$	-	-	0,138
TOTAL	258,556	0,188	258,745
10111	258,74	5	258,745

Tabla 3.31: Resultados de balance de masa en la etapa de purificación.

3.3.13. Filtrado Impurezas

La corriente obtenida en la fase de purificación debe ser filtrada para poder separar y descartar los precipitados generados, y obtener una corriente de iones de Co más limpia.

El esquema de corrientes de la etapa de filtrado de impurezas se muestra en la Figura 3.36.



Figura 3.36: Esquema de corrientes de filtrado de impurezas.

3.3.13.1. Balances de masa

Para realizar los cálculos, se utilizó el mismo modelo de la sección 3.3.5, asumiendo también un 99 % de recuperación de sólidos y un 10 % de humedad residual de torta, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 3.32.

Símbolo	Valor	Unidad	Descripción
F_{13}	258,3	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de filtrado refinado
S_7	$0,\!41$	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de torta de impurezas
$x_{F_{13}}$	$1,5 imes 10^{-5}$	-	Fracción de sólidos en filtrado refinado
x_{S_7}	$0,\!90$	-	Fracción de sólidos en torta de impurezas

Tabla 3.32: Variables de filtración de impurezas.

Con lo anterior, se obtiene el balance de masa de filtración de impurezas presentado en la Tabla 3.33. Se destaca que la cantidad de iones presentes en la humedad residual de los sólidos es despreciable en términos numéricos, aunque puede estar presente en una situación real.

Tabla 3.33: Resultados del balance de masa en la etapa de filtrado de impurezas.

	Entradas	Sali	das
	F_{12} / t h ⁻¹	F_{13} / t h ⁻¹	$S_7 / t h^{-1}$
Agua	255,721	255,681	0,041
$\mathrm{Co}^{2+}(\mathrm{aq})$	$0,\!051$	$0,\!051$	-
$\mathrm{SO_4}^{2-}(\mathrm{aq})$	$2,\!473$	2,472	-
$\mathrm{H}^{+}(\mathrm{aq})$	$2{,}56\times10^{-7}$	$2{,}56\times10^{-7}$	$4,07 \times 10^{-11}$
$Na^{+}(aq)$	0,065	0,065	-
$Cu(OH)_2(s)$	0,236	0,002	0,233
$CaSO_4(aq)$	0,061	0,061	-
$CaSO_{4} \cdot 2 H_{2}O\left(s\right)$	$0,\!138$	0,001	$0,\!137$
TOTAL	258,74	258,33	0,41
101112	258,74	258	,74

3.3.14. Precipitación

De manera similar a la purificación, la corriente purificada se somete a un aumento de pH para precipitar el cobalto a su forma de producto final, hidróxido de cobalto $(Co(OH)_2)$. El esquema de corrientes del equipo se muestra en la Figura 3.37.

La precipitación de hidróxido de cobalto puede realizarse usando diferentes sustancias alcalinas. Para el caso de estudio, se comparó el uso de $Ca(OH)_2$ versus el uso de NaOH, y



Figura 3.37: Esquema de corrientes de precipitado de producto.

se determinó mediante gráficos de solubilidad, que el hidróxido de calcio añade al producto, como impureza, un co-precipitado de yeso ($CaSO_4(s)$) de alrededor del 40% del calcio presente en la corriente de salida. Para la magnitud de los flujos de este proceso, este valor constituiría una cantidad mayor que el mismo producto de hidróxido de cobalto, por lo cual su uso se consideró inviable.

Por otro lado, el uso de NaOH tiene como consecuencia la aparición de iones de sodio residuales en la solución, pero estos permanecen disueltos durante toda la etapa, pudiendo ser casi completamente separados del hidróxido de cobalto, otorgando así un producto más puro. Dentro de las desventajas del uso de NaOH se encuentran su costo mayor y más riesgos de seguridad en comparación al $Ca(OH)_2$ [54].

Se decidió que para esta etapa el objetivo operacional es la pureza del producto final, por lo cual se escogió el NaOH como base a utilizar a pesar de las desventajas mencionadas, las cuales deberían ser abordadas en una operación real.

3.3.14.1. Reacciones químicas

Las reacciones químicas consideradas en la etapa de precipitación final se muestran en la Tabla 3.34.

Especie		Reacci	ón	Número
Cobalto	$CoSO_4 + 2H_2O$	>	$Co(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$	(RP4)
Sodio	$H_2SO_4 + 2 NaOH$		$Na_2SO_4 + 2H_2O$	(RP5)

Tabla 3.34: Reacciones de precipitación usando NaOH [54].

3.3.14.2. Cálculo de base requerida

Se calculó el flujo requerido de NaOH usando la misma metodología de la sección 3.3.12.2, pero para alcanzar un pH de 9,0, y considerando la neutralización del ácido sulfúrico generado por la reacción (RP4) de la Tabla 3.34, obteniéndose un requerimiento másico de NaOH de $0,07 \text{ t h}^{-1}$.

3.3.14.3. Equilibrio de solubilidad

Safitri et al. [55] demostraron que una conversión cercana al 92 % para el la precipitación de hidróxido de cobalto a partir de una solución multimetálica de iones es recomendable para obtener un producto de alta pureza, ya que por la cinética de precipitación de los otros metales, estos no alcanzarían a co-precipitar en gran medida junto con el cobalto para el tiempo en que se alcanza dicha conversión. Por esto, se decidió usar un 92 % de conversión para la reacción en cuestión.

Asumiendo agitación perfecta, una conversión de 92 % para la reacción (RP4), Tabla 3.34 y una conversión completa de la reacción de formación de sulfato de sodio soluble (reacción (RP5), Tabla 3.34), se realizan los balances de moles correspondientes, obteniéndose las concentraciones de iones totales de salida presentadas en la Tabla 3.35.

Especie	Concentración /M
Co^{2+}	$3,4 \times 10^{-3}$
Ca^{2+}	1.8×10 1.8×10^{-3}
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	$0,\!1$

Tabla 3.35: Concentraciones molares a la salida de etapa de precipitación final.

Para esas concentraciones se generaron los diagramas de distribución presentados en las Figuras 3.38, 3.39 y 3.40. El primer diagrama es el de especies de cobalto, mostrado en la Figura 3.38. Se observa que la precipitación completa de Co para este sistema ocurre a partir del pH 9 aproximadamente, lo cual difiere del valor de 7,5 reportado en el diagrama de la Figura 3.32. Esto sugiere que el pH al cual precipitan diferentes metales depende de las condiciones de operación de cada sistema en particular, por lo que en una operación real se debería contar con datos experimentales válidos para las concentraciones de cada especie en una determinada planta, de manera de conocer exactamente el pH mínimo de precipitación y tener un mejor control de pH.



Figura 3.38: Diagrama de distribución para el Co, etapa precipitación final.

Con respecto al equilibrio de Na, en la Figura 3.39 se comprueba que al pH de operación no se tienen especies de sodio que co-precipiten como impurezas en el producto final. Se observa que hay aproximadamente un 30% de NaSO₄⁻ y un 70% de Na⁺.

Finalmente, en este sistema tampoco se tendrían precipitados de los iones de Ca remanentes de etapas anteriores, como se aprecia en la Figura 3.40, ya que al pH de operación sólo existen especies de Ca en solución. Esto implica que las trazas de $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$ remanentes de la etapa anterior se redisuelven, y que el producto final, una vez filtrado, no contendría impurezas de calcio.

3.3.14.4. Balance de masa global

Considerando que las reacciones de la Tabla 3.34 ocurren a conversión completa, y tomando en cuenta el equilibrio de solubilidades presentado en las Figuras 3.38, 3.40 y 3.39, además


Figura 3.39: Diagrama de distribución para el Na, etapa precipitación final.



Figura 3.40: Diagrama de distribución para el Ca, etapa precipitación final.

de las conversiones ya mencionadas, se obtiene el balance de masa global de la operación resumido en la Tabla 3.36.

	Entrad	Entradas		
	F_{13}	E_8	F_{14}	
	$/ {\rm t h^{-1}}$	$/ t h^{-1}$	$/ {\rm t h^{-1}}$	
Agua	255,68	-	255,68	
$\mathrm{Co}^{2+}(\mathrm{aq})$	0,05	-	$4,1 \times 10^{-3}$	
$\mathrm{SO_4}^{2-}(\mathrm{aq})$	$2,\!47$	-	$2,\!47$	
$H^+(aq)$	$2,56 \times 10^{-7}$	-	$2,57 \times 10^{-10}$	
$Na^{2+}(aq)$	0,07	-	$0,\!08$	
NaOH(s)	_	0,07	_	
$Co(OH)_2(s)$	-	-	$0,\!07$	
$CaSO_4(aq)$	0,06	-	0,06	
$CaSO_4 \cdot 2 H_2O(s)$	$1,38 \times 10^{-3}$	-	-	
$NaSO_4^-(aq)$	-	-	$0,\!03$	
ΤΟΤΔΙ	258,33	0,07	258,41	
TOTAL	258,4	258,4		

Tabla 3.36: Resultados del balance de masa en la etapa de precipitación.

3.3.15. Filtrado producto

La corriente de salida de la etapa anterior, F_{14} que contiene el producto final como sólido suspendido en la solución agotada de Co, debe ser filtrada y secada. El esquema de corrientes de filtración se muestra en la Figura 3.41.



Figura 3.41: Esquema de corriente de filtrado de producto final.

Para los cálculos de filtrado se utilizó el mismo modelo presentado en la sección 3.3.13, pero cambiando la humedad residual de la torta de salida a un 75 %, a diferencia del 10 % de etapas anteriores, ya que para hidróxidos, incluso con filtrado a presión, la fracción sólida no suele superar el 25 % [56].

Resolviendo el sistema de ecuaciones pertinente, se obtuvieron las variables de filtrado descritas en la Tabla 3.37.

Símbolo	Valor	Unidad	Descripción
F_{15}	0,292	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de torta de producto
S_8	$258,\!11$	${\rm t}{\rm h}^{-1}$	Flujo másico de filtrado agotado
$x_{F_{15}}$	$0,\!25$	-	Fracción de sólidos en torta de producto
x_{S_8}	3×10^{-6}	-	Fracción de sólidos en filtrado

Tabla 3.37: Variables de filtración de producto.

3.3.15.1. Balance de masa global

Con los resultados de la Tabla 3.32, se obtuvo el balance de masa resumido en la Tabla 3.38.

	Entradas	Salida	IS
	F_{14}	S_8	F_{15}
	/ 011	/ 011	/ 011
Agua	$255,\!684$	255,467	0,217
$\mathrm{SO_4}^{2-}(\mathrm{aq})$	2,472	2,470	0,002
$\mathrm{H}^{+}(\mathrm{aq})$	$2,557 \times 10^{-10}$	$2,555 \times 10^{-10}$	$2,170 \times 10^{-13}$
$Na^{+}(aq)$	0,079	0,079	$6,\!681 \times 10^{-5}$
$NaSO_4^-(aq)$	0,031	0,03	$2{,}617\times10^{-5}$
$CaSO_4(aq)$	0,062	0,062	$5,297 \times 10^{-5}$
$\mathrm{Co}(\mathrm{OH})_2(s)$	0,074	$7,381 \times 10^{-4}$	0,073
TOTAL	258,41	258,11	0,292
	258,41	258,4	1

Tabla 3.38: Resultados del balance de masa en la etapa de filtrado de producto.

3.3.16. Secado

Debido al alto porcentaje de agua residual en la torta de producto filtrado (aproximadamente 75 % agua), el Ca(OH)₂ se somete a una etapa de secado con aire antes de ser comercializado. El equipo a utilizar es el secador spray, como fue explicado en la sección 3.2.9.

El esquema con las corrientes de secado y algunas variables se muestran en la Figura 3.42. Los parámetros de humedad de aire y temperaturas de bulbo húmedo fueron obtenidos mediante carta psicrométrica [57].



Figura 3.42: Esquema de secado spray.

En este esquema, las variables en base seca mostradas se definen como:

- $F_{15,seco}$: Flujo de entrada de Co(OH)₂ en base seca (kg sólido) h⁻¹
- $S_{10,seco}$: Flujo de salida de Co(OH)₂ en base seca (kg sólido) h⁻¹
- $E_{9,seco}$: Flujo de entrada de aire en base seca (kg aire) h⁻¹
- $S_{9,seco}$: Flujo de salida de aire en base seca (kg aire) h⁻¹
- $w_{F_{15}}$: Humedad absoluta de entrada de Co(OH)₂ (kg agua)(kg sólido)⁻¹
- $w_{S_{10}}$: Humedad absoluta de salida de Co(OH)₂ (kg agua)(kg sólido)⁻¹
- W_{E_9} : Humedad absoluta de entrada de aire (kg agua)(kg aire)⁻¹
- W_{S_9} : Humedad absoluta de salida de aire (kg agua)(kg aire)⁻¹

Como las corrientes están expresadas en base seca, se asume que los flujos másicos de sólidos y aire se mantienen constantes, es decir:

$$F_{15,seco} = S_{10,seco} = F_s \tag{3.44}$$

$$E_{9,seco} = S_{9,seco} = F_a \tag{3.45}$$

donde F_s es el flujo másico de sólidos secos $(kg h^{-1})$ y F_a el flujo másico de aire seco $(kg h^{-1})$.

3.3.16.1. Flujo de agua deseado en salida de producto

Se calcula el flujo de agua $S_{10,agua}$ que debe estar presente en la corriente de producto final, asumiendo como objetivo operacional un 15 % de humedad final de sólidos. Se escoge este valor tomando como referencia que en la República Democrática del Congo existe un límite superior de humedad para la exportación de hidróxido de cobalto de un 25 % [58]. Sea $x_{agua,S_{10}}$ la fracción de agua en la corriente de salida de sólidos, esta se expresaría como:

$$x_{agua,S_{10}} = \frac{S_{10,agua}}{S_{10,agua} + S_{10,solidos}}$$
(3.46)

Donde $S_{10,solidos}$ sería igual a la suma de todos los compuestos distintos del agua que vienen en la entrada F_{15} . Resolviendo para $x_{agua,S_{10}} = 0, 15$, se obtiene:

$$S_{10,aqua} = 12,90 \,(\text{kg agua}) \,\text{h}^{-1}$$
(3.47)

3.3.16.2. Requerimiento de calor

El requerimiento de calor total transferido del aire a la corriente de entrada por unidad de sólido seco, $\frac{q_t}{F_s}$ se puede calcular mediante la ecuación 3.48.

$$\frac{q_t}{F_s} = c_{ps}(T_{S_{10}} - T_{F_{15}}) + w_{F_{15}}c_{p,agua}(T_v - T_{F_{15}}) + \lambda(w_{F_{15}} - w_{S_{10}}) + w_{S_{10}}c_{p,agua}(T_{S_{10}} - T_v) + c_{pv}(w_{F_{15}} - w_{S_{10}})(T_{vS_{10}} - T_v)$$

$$(3.48)$$

Para calcular $\frac{q_t}{F_s}$ se utilizan los datos y supuestos detallados en la Tabla 3.39.

Símbolo	Valor	Unidades	Variable	Referencia
$\overline{c_{ns}}$	1273	$J kg^{-1} K^{-1}$	Calor específico Co(OH) ₂ @298K	[59] [a]
$c_{p,aaua}$	4187	$J { m kg}^{-1} { m K}^{-1}$	Calor específico agua @298K	[60]
c_{pv}	1863	$J { m kg}^{-1} { m K}^{-1}$	Calor específico vapor @298K	[60]
$T_{F_{15}}$	298	K	Temperatura entrada sólido	Supuesto
$T_{S_{10}}$	302	Κ	Temperatura salida sólido	[b]
$w_{F_{15}}$	2,96	$(kg agua)(kg sólido)^{-1}$	Humedad entrada sólido	De etapa anterior
$w_{S_{10}}$	0,18	$(kg agua)(kg sólido)^{-1}$	Humedad salida sólido	[c]
$T_v^{\sim 10}$	301	K	Temperatura de vaporización	[d]
$T_{vS_{10}}$	301	Κ	Temperatura salida del vapor	$[\mathbf{e}]$
λ	2.260.000	${ m Jkg^{-1}}$	Calor latente de vaporización	[61]

Tabla 3.39: Parámetros para el cálculo del requerimiento de calor de secado.

^[a] Estimado a partir de datos experimentales.

^[b] Se puede aproximar igual a temperatura de salida de aire [62].

^[c] Objetivo operacional.

^[d] Igual a T bulbo húmedo para las cond. de entrada (la cual es igual para entrada y salida).

^[e] Se asume igual a T vaporización [62].

Con los datos señalados, se obtiene el calor transferido por kg de sólido seco (requerimiento

de calor):

$$\frac{q_t}{F_s} = 6.350 \,\mathrm{kJ \, kg^{-1}} \tag{3.49}$$

Considerando que el flujo de sólidos secos es de $F_s = 73,07 \text{ kg h}^{-1}$, se obtiene el calor total transferido multiplicando la ecuación 3.49 por F_s :

$$q_t = 478.234 \,\mathrm{kJ} \,\mathrm{h}^{-1} \tag{3.50}$$

3.3.16.3. Requerimiento de aire

Asumiendo que el sistema es adiabático, es decir, que no existen pérdidas de calor para el aire dentro del equipo y por lo tanto la corriente de sólidos recibe la totalidad de esta energía, se cumple la ecuación 3.51.

$$-q_t = F_a(1 + W_{E_9})c_{s,E_9}(T_{S9} - T_{E9})$$
(3.51)

Donde F_a es el flujo de aire seco. El resto de los parámetros conocidos o supuestos se detallan en la Tabla 3.40.

Símbolo	Valor	Unidades	Variable
$\overline{W_{E_9}}$	$9,96 \times 10^{-3}$	$(kg agua)(kg aire)^{-1}$	Humedad específica aire entrada ^[a]
c_{s,E_9}	1.031	${ m Jkg^{-1}K^{-1}}$	Calor húmedo aire entrada ^[b]
T_{E_9}	333,0	Κ	Temperatura entrada aire $^{[c]}$
T_{S_9}	302,3	Κ	Temperatura salida aire ^[d]

Tabla 3.40: Parámetros para el cálculo del requerimiento de aire de secado.

^[a] Esta humedad específica se obtiene de la carta psicrométrica asumiendo que el aire se obtiene a 20 °C de Antofagasta, donde se encuentra el relave. Este aire posee una humedad relativa cercana al 68 % [63].

^[b] De carta psicrométrica [57].

vez se aproxima a la temperatura de bulbo húmedo [62].

Conociendo el calor q_t y los demás parámetros, se resuelve la ecuación 3.51 para F_a ,

[[]c] Supuesto: el aire atmosférico se calienta hasta 60 °C antes de entrar al equipo. Si la temperatura fuera más baja, se corre el riesgo que la temperatura de bulbo húmedo del aire sea menor a la de la entrada de sólidos húmedos, con lo cual no habría vaporización, ya que la transferencia de calor sería en sentido inverso. 60 °C es una temperatura adecuada para la cual esto no ocurre.
[d] Para la mayoría de los casos, se puede asumir igual a la temperatura de vaporización, que a su

obteniéndose el flujo de aire requerido para esta operación, en base seca:

$$F_a = 14.960 \,\mathrm{kg} \,\mathrm{h}^{-1} \tag{3.52}$$

3.3.16.4. Balance de agua

Se puede usar el balance de agua para determinar la humedad de salida del aire. Como los flujos están en base seca, el balance se agua se expresa según la ecuación 3.53.

$$0 = F_s(w_{F_{15}} - w_{S_{10}}) + F_a(W_{E_9} - W_{S_9})$$
(3.53)

Resolviendo para $W_{S_{\alpha}}$, se obtiene la humedad de aire de salida:

$$W_{S_9} = 0,024 \,(\text{kg agua}) \,(\text{kg aire seco})^{-1}$$
 (3.54)

3.3.16.5. Balance de masa global

Con los parámetros requeridos ya calculados, se realiza el balance global y por especies como se muestra en la Tabla 3.41. De manera excepcional, por tratarse de flujos muy bajos en t h^{-1} y por ser la etapa final, la tabla se presenta en unidades de kg h^{-1} .

	Entra	Entradas		idas
	F_{15}	E_9	S_9	S_{10}
	$/ \rm kg h^{-1}$	$/ \text{ kg h}^{-1}$	$/ \text{ kg h}^{-1}$	$/ \text{ kg h}^{-1}$
Agua	216,974	149,0	359,4	6,629
Aire (base seca)	-	14.960,3	14.960,3	-
$\mathrm{SO_4}^{2-}(\mathrm{aq})$	2,098	-	-	2,098
$H^+(aq)$	2×10^{-10}	-	-	2×10^{-10}
$Na^+(aq)$	0,067	-	-	0,067
$NaSO_4^-(aq)$	0,026	-	-	0,026
$CaSO_4(aq)$	0,053	-	-	$0,\!053$
$\rm Co(OH)_2(s)$	$73,\!074$	-	-	$73,\!074$
TOTAL	292,3	15.109,3	15.319,6	81,95
101111	15.40	01,6	15.4	01,6

Tabla 3.41: Resultados del balance de masa en la etapa de secado.

3.4. Dimensionamientos

3.4.1. Flotación

El volumen total de flotación V_{flot} se obtiene como resultado del sistema de ecuaciones de flotación presentado en la sección 3.3.3, el cual corresponde a 2.681,89 m³. Si se divide este volumen total en columnas operadas en paralelo de 200 m³ cada una, se obtiene:

$$N_{flot} = \frac{2.681,89\,\mathrm{m}^3}{200\,\mathrm{m}^3} \approx 14\tag{3.55}$$

Es decir, se requieren 14 columnas de flotación de $200\,\mathrm{m}^3$ cada una.

Las columnas de flotación de 200 m^3 están comercialmente disponibles y se consideran de las más grandes dentro de la industria [64]. Considerando además que el número de celdas normales en circuitos de flotación varía entre 10 y 16 para la flotación de níquel y entre 12 y 16 para la flotación de cobre [30], se concluye que el resultado obtenido es coherente con valores reales en la industria.

3.4.2. Espesado de Concentrado

El dimensionamiento se realizó usando la ecuación 3.56, que proviene del método de Coe y Clevenger. La obtención de esta expresión se detalla en el Anexo C .

$$A = \left(\frac{f-d}{v_s \rho_L}\right) F_{alim} \tag{3.56}$$

Para el cálculo del área se usaron los parámetros listados en la Tabla 3.42.

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción	Referencia
f_{esp1}	2,57	-	Razón másica de alimentación	Balances de masa
d_{esp1}	0,82	-	Razón másica de descarga	Balances de masa
$\dot{F_1}$	0,82	-	Flujo másico de alimentación	Balances de masa
v_s	0,2	${\rm m}{\rm h}^{-1}$	Velocidad de sedimentación	[65] $[a]$
$ ho_{agua}$	0,997	${ m tm^{-3}}$	Densidad del agua	[66] ^[b]

Tabla 3.42: Parámetros usados para dimensionamiento de espesador de concentrado.

^[a] Valor referencial de datos experimentales de espesado de minerales de flotación de cobre-cobalto (sin uso de floculante) en la República Democrática del Congo.

^[b] Densidad a 25 °C

Resolviendo 3.56, se obtuvo el valor aproximado del área requerida:

$$A_{esp,conc} \approx 1.620 \,\mathrm{m}^2 \tag{3.57}$$

Se sabe que en el espesado convencional en minería, los sedimentadores poseen un área unitaria que suele estar entre $0,05 \text{ y} 0,3 \text{ m}^2$ por t d⁻¹ de flujo procesado [67]. Considerando que en esta etapa se procesarían $187 \text{ t} \text{ h}^{-1}$ de pulpa, es decir casi $4.500 \text{ t} \text{ d}^{-1}$, se tendría un área unitaria aproximada de $0,36 \text{ m}^2$ por t d⁻¹. Con esto, se podría afirmar que el área de sedimentador requerida en el caso de estudio sería de gran magnitud dentro de lo existente en la industria, aunque seguiría siendo un resultado cercano a la realidad.

Los resultados fueron obtenidos usando un valor de v_s de otra operación similar, debido a que no se contaba con ensayos de sedimentación para el caso de estudio. En un estudio futuro sería necesario realizar ensayos experimentales con minerales locales para rectificar los resultados obtenidos y que aseguren mejores condiciones para el caso particular. Junto con esto, se podría reducir el área requerida usando floculantes, ya que está comprobado que estos aumentan la velocidad de sedimentación de los sólidos, reduciéndose el área requerida para su sedimentación [65].

3.4.3. Filtrado de Concentrado

Para el dimensionamiento se obtiene el área total de filtro A_{filtro} a partir de la ecuación 3.58, que corresponde a la ecuación de diseño de un filtro para el caso en que el flujo volumétrico de filtrado Q_f es constante, ya que se asume que es el caso que mejor describe el sistema en cuestión.

$$\Delta P = \frac{\alpha \,\mu \,c \,Q_f^2}{A_{filtro}^2} t + \frac{\mu \,Q_f \,R_m}{A_{filtro}} \tag{3.58}$$

Los parámetros fueron calculados con datos obtenidos del balance de masa o tomados de bibliografía según se muestra en la Tabla 3.43.

Resolviendo la ecuación 3.58 para los parámetros mencionados, se obtiene un área requerida de filtro de:

$$A_{filtro,conc} \approx 164 \,\mathrm{m}^2 \tag{3.59}$$

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción	Referencia
μ	0,0095	Pas	Viscosidad de pulpa	[68]
α	0,533	-	Resistencia específica de torta	[68]
R_m	$1,00 \times 10^{12}$	m^{-1}	Resistencia del medio filtrante	[68]
ΔP	6×10^5	Pa	Caída de presión	[33]
$Q_{filtrado}$	0,01	${ m m^3s^{-1}}$	Flujo volumétrico de filtrado	De balances de masa
c	0,34	${ m kg}{ m m}^{-3}$	Masa de sólido / Vol. de líquido de entrada	De balances de masa
$t_{filtrado}$	1.200	s	Tiempo de filtrado	[33]

Tabla 3.43: Parámetros usados para dimensionamiento de filtro.

Los valores típicos de áreas de filtración se encuentran entre 1 m^2 para escala de laboratorio y 1.000 m^2 para entornos de producción [69], por lo cual el resultado obtenido es coherente con la realidad industrial, aunque podría considerarse como un filtro relativamente pequeño de entre los filtros industriales.

3.4.4. Tostación

La tostación ocurre en un reactor de lecho fluidizado. Comúnmente, el parámetro de dimensionamiento de este tipo de equipos corresponde a la masa del lecho de sólidos W_{tost} [44]. Asumiendo que el tamaño de partículas y la conversión son uniformes al interior del reactor (con lo cual todas las partículas tendrían un tiempo de residencia t_{tost} uniforme), se puede calcular la masa del lecho de sólidos según [44]:

$$t_{tost} = \frac{W_{tost}}{F_3} \tag{3.60}$$

donde F_3 es el flujo de alimentación de sólidos. Calculando para los valores obtenidos en la sección 3.3.6 $t_{tost} = 90$ h y $F_3 = 57,67$ t h⁻¹ se obtiene la masa de sólidos al interior del reactor:

$$W_{tost} \approx 5.190 \,\mathrm{t} \tag{3.61}$$

Se consideró que el volumen del equipo correspondería a la masa de lecho dividida por la densidad promedio de las partículas, multiplicado por un factor ϵ que representa la expansión del lecho producto de la fluidización, es decir:

$$V_{tost} = \frac{W_{tost}}{\rho_{sólidos}} \times \epsilon \tag{3.62}$$

Sólo para efectos de estimación, se considerará que $\epsilon = 1, 3$, es decir, el lecho se expandiría

un 30 % respecto de su volumen de lecho fijo. Se tomó este valor sólo para dar una primera estimación del volumen, puesto que no se cuenta con datos experimentales sobre la fracción de vacío de fluidización para este sistema. Resolviendo para una densidad de concentrado de sulfuros de $\rho_{sólidos} = 4.100 \text{ kg m}^{-3}$ [70], el volumen aproximado del equipo es de:

$$V_{tost} \approx 1.650 \,\mathrm{m}^3 \tag{3.63}$$

Este volumen es relativamente grande tomando como referencia un reactor de tostación que procesa $3,3 \text{ th}^{-1}$ de concentrado de cobre-cobalto en Jadotville, Congo [36] el cual posee un volumen aproximado de 22 m^3 y opera para un tiempo de residencia cercano a 6 horas. Frente a esto, se puede decir para el caso de estudio que los tiempos de residencia resultaron ser mucho mayores que los observados en el mineral africano, lo cual lleva a un mayor volumen de equipo a pesar de tratar un mayor flujo de concentrado de mineral. Reducir la cantidad de pirita en el concentrado que ingresa al tostador podría ser clave para reducir el volumen de reacción requerido, ya que la pirita es el componente más abundante en el concentrado y su conversión no otorga productos de valor en el proceso.

3.4.5. Lixiviación

Para el dimensionamiento se usa la ecuación de diseño de reactor CSTR 3.64, con el flujo volumétrico de alimentación total, que corresponde a la suma de ambas corrientes de entrada, es decir $\dot{Q}_{lix} = \dot{Q}_{F_4} + \dot{Q}_{E_4}$.

$$\dot{Q}_{lix} \cdot \tau_{lix} = V_{lix} \tag{3.64}$$

Resolviendo para $\tau_{lix} = 10 \min y \ Q_{lix} = 0.74 \, \mathrm{m^3 \, min^{-1}}$ se obtiene un volumen aproximado de:

$$V_{lix} = 7.4 \,\mathrm{m}^3. \tag{3.65}$$

3.4.6. Espesado Post-Lixiviación

Se aplicó el mismo método usado en el espesador de concentrado (sección 3.4.2), pero con los parámetros listados en la Tabla 3.44.

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción	Referencia
f_{esp2}	1,18	-	Razón másica de alimentación	Balances de masa
d_{esp2}	0,76	-	Razón másica de descarga	Balances de masa
F_5	75,1	-	Flujo másico de alimentación	Balances de masa
v_s	0,2	${ m m}{ m h}^{-1}$	Velocidad de sedimentación	[65] $[a]$
$ ho_{agua}$	$0,\!997$	${ m t}{ m m}^{-3}$	Densidad del agua	[66] ^[b]

Tabla 3.44: Parámetros usados para dimensionamiento de espesador post-lixiviación.

^[a] Valor referencial de datos experimentales de espesado de minerales de flotación de cobre-cobalto (sin uso de floculante) en la República Democrática del Congo.

^[b] Densidad a $25 \,^{\circ}\text{C}$

Resolviendo, se obtiene el área aproximada de espesador de mezcla lixiviada de:

$$A_{esp,post-lx} \approx 157 \,\mathrm{m}^2 \tag{3.66}$$

En términos del área unitaria, este espesador tendría un valor de $0,08 \text{ m}^2$ por t d⁻¹ (obtenido dividiendo el área total por el flujo de alimentación en un día de 24 horas), por lo cual, según lo discutido en la sección 3.4.2 sobre valores típicos de áreas de sedimentación, la dimensión de este equipo estaría dentro de lo observado en la industria minera, aunque con una magnitud relativamente baja.

Se remarca nuevamente que estos valores presentan incertidumbre debido a que fueron calculados con datos considerados similares al caso de estudio, ya que se contaba con información limitada sobre ensayos de sedimentación para este tipo de sólidos.

3.4.7. Filtrado de Ripios

Se dimensionó el área de filtrado a partir del flujo de filtrado obtenido en el balance de masa, y usando la misma metodología de la sección 3.3.5 pero con los parámetros mostrados en la Tabla 3.45.

Resolviendo la ecuación de diseño de filtrado usando *Solver* en Microsoft Excel, se obtiene el valor aproximado del área de filtrado necesaria:

$$A_{filt,rip} \approx 96 \,\mathrm{m}^2 \tag{3.67}$$

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción	Referencia
μ	0,0095	Pas	Viscosidad de pulpa	[68]
α	0,533	-	Resistencia específica de torta	[68]
R_m	$1,00 \times 10^{12}$	m^{-1}	Resistencia del medio filtrante	[68]
ΔP	6×10^5	\mathbf{Pa}	Caída de presión	[33]
$ ho_{aqua}$	997	${ m kg}{ m m}^{-3}$	Densidad del agua	[66]
$\rho_{s \circ lidos}$	4.960	$kg m^{-3}$	Densidad de sólidos	[70]
$\rho_{filt,rip}$	1.011	${ m kg}{ m m}^{-3}$	Densidad de filtrado	Calculado ^[a]
$Q_{filt,rip}$	$0,\!01$	$m^3 s^{-1}$	Flujo volumétrico de filtrado	Balances de masa
c	0,44	${\rm kgm^{-3}}$	Masa de sólido /vol. líquido (entrada)	Balances de masa
$t_{filt,rip}$	1.200	S	Tiempo de filtrado	[33]

Tabla 3.45: Parámetros usados para dimensionamiento de filtro.

^[a] Calculado como el promedio armónico entre las densidades del agua y los sólidos, con sus respectivas fracciones másicas.

3.4.8. Extracción por Solvente

El dimensionamiento contempla el número de etapas de equilibrio, y los tamaños aproximados de mezclador y de sedimentador.

Para el cálculo del número de etapas se aplica el método gráfico de McCabe-Thiele, para lo cual se obtienen las concentraciones de entrada y salida de las corrientes a partir del balance de masa, las cuales representan los puntos de la línea de operación:

$$X_{F10} = 12$$
 $X_{F11} = 0, 6$
 $Y_{E6} = 0$ $Y_{S6} = 4, 72$

Como se trata de un régimen contracorriente, se definen los puntos $P_1 = (12, 00; 4, 72)$ y $P_2 = (0, 60; 0, 00)$, obteniéndose la línea de operación. Se trazan las etapas de equilibrio al 95 % (igual al porcentaje de extracción reportado para el tiempo de operación escogido) y se obtiene un número de etapas igual a 2, como se detalla en la Figura 3.43.

Para la estimación del volumen de cada mezclador se usará la ecuación 3.68, considerando que los volúmenes de acuoso y orgánico son aditivos.

$$V_{mezc} = (Q_{aq} + Q_{org}) \tau_{mezc} \tag{3.68}$$



Figura 3.43: Aplicación del método gráfico de McCabe-Thiele para la extracción por solvente.

Considerando el flujo volumétrico que ingresa al equipo y que el tiempo de residencia τ_{mezc} es el tiempo de extracción mostrado en la Tabla 3.26, el volumen estimado del mezclador se calcula como:

$$V_{mezc} = 873.215 \,\mathrm{L}\,\mathrm{h}^{-1} \times \frac{1\,\mathrm{h}}{3.600\,\mathrm{s}} \times 30\,\mathrm{s}$$
$$V_{mezc} = 7.277 \,\mathrm{L} \approx 7.3 \,\mathrm{m}^{3} \tag{3.69}$$

De manera análoga, se calcula el volumen de sedimentador usando el flujo total y el tiempo de separación de fases como:

$$V_{sep} = 873.215 \,\mathrm{L}\,\mathrm{h}^{-1} \times \frac{1\,\mathrm{h}}{3.600\,\mathrm{s}} \times 70\,\mathrm{s}$$
$$V_{sep} = 16.979 \,\mathrm{L} \approx 17\,\mathrm{m}^{3}$$

3.4.9. Purificación

La purificación se realizaría en un reactor continuo de tanque agitado. Para su dimensionamiento, se calculó el volumen de tanque usando el tiempo de residencia y el flujo volumétrico de alimentación según la ecuación 3.70:

$$V_{pur} = \dot{Q}_{pur,alim} \times \tau_{pur} \tag{3.70}$$

Si bien no se contaba con información sobre los tiempos de residencia para operaciones de precipitado de impurezas en soluciones de Cu-Co, se usó como referencia el tiempo de residencia de operaciones de precipitado mixto de hidróxidos en el proceso de extracción del níquel. Se consideró como similar, ya que este último también tiene por objetivo la precipitación de impurezas metálicas en forma de hidróxidos mediante el control del pH en tanques agitados continuos, y que entre las impurezas precipitadas se encuentra el cobre [71].

En el proceso mencionado se usan varios tanques agitados en serie, con tiempos de residencia combinados de entre 120 y 180 minutos. A modo de estimación, se consideró el promedio entre estos tiempos, es decir $\tau_{pur} = 150$ min.

Se asume que el flujo volumétrico de entrada estaría dado únicamente por el flujo de agua, ya que los otros componentes serían de volumen despreciable al ser considerablemente menores en masa, según los resultados del balance de masa (Tabla 3.31). Con esto, $\dot{Q}_{pur,alim} = \dot{Q}_{F_{11},agua} = 255.717 \,\mathrm{L}\,\mathrm{h}^{-1}.$

Se obtiene una aproximación del volumen de reacción requerido según:

$$V_{pur} = 255.717 \,\mathrm{L}\,\mathrm{h}^{-1} \times \frac{1\,\mathrm{h}}{60\,\mathrm{min}} \times 150\,\mathrm{min}$$
$$V_{pur} \approx 640.000 \,\mathrm{L}$$
$$V_{pur} \approx 640\,\mathrm{m}^3 \tag{3.71}$$

Se plantea que un equipo de dicha magnitud sería poco factible de construir en términos técnicos, considerando que los reactores de mayor escala en la industria bordean los 90 m^3 [72]. Según este mismo criterio, si se usaran reactores de 90 m^3 se podría tener aproximadamente $640/90 \approx 7$ reactores en paralelo para cumplir el objetivo operacional.

El gran volumen de reacción se explicaría principalmente por el alto flujo de entrada, el cual está muy diluido debido a la etapa de ajuste de pH previo a la extracción por solvente, en la cual se buscaba asegurar ciertas condiciones de operación. Esta dilución ya no sería necesaria en las etapas de purificación-precipitación, por lo cual si se quisiera reducir el volumen requerido de reactor, se podría agregar una etapa de concentración previa a las purificaciones (para remover parte del agua), o bien buscar otra forma de procesar el material antes de la extracción por solvente evitando incrementar demasiado el flujo volumétrico de la corriente principal.

3.4.10. Filtrado de Impurezas

Se utilizó la misma ecuación de diseño del filtrado de ripios de la sección 3.4.7, pero con algunos cambios en los parámetros. Estos se encuentran listados en la Tabla 3.46.

De la resolución de la ecuación de diseño se obtiene un área de filtrado requerida $A_{filt,imp}$ de aproximadamente:

$$A_{filt,imp} \approx 107 \,\mathrm{m}^2 \tag{3.72}$$

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción	Referencia
μ	$8,90 \times 10^4$	Pas	Viscosidad de alimentación	$[73]^{[a]}$
α	0,533	-	Resistencia específica de torta	[68]
R_m	$1,00 \times 10^{12}$	m^{-1}	Resistencia del medio filtrante	[68]
ΔP	6×10^5	\mathbf{Pa}	Caída de presión	[33]
$ ho_{aqua}$	997	${ m kg}{ m m}^{-3}$	Densidad del agua	[66]
$\rho_{s \circ lidos}$	3.370	${ m kg}{ m m}^{-3}$	Densidad de $Cu(OH)_2$	[74] [b]
$\rho_{filt,imp}$	997	$kg m^{-3}$	Densidad de filtrado	[66] ^[c]
$Q_{filt.imp}$	0,07	$\mathrm{m}^3\mathrm{s}^{-1}$	Flujo volumétrico de filtrado	Balances de masa
c	3×10^{-3}	${\rm kgm^{-3}}$	Masa de sólido /vol. líquido (entrada)	Balances de masa
$t_{filt,imp}$	1.200	S	Tiempo de filtrado	[33]

Tabla 3.46: Parámetros usados para dimensionamiento de filtro de impurezas.

^[a] Aproximado a la viscosidad del agua, debido a la baja cantidad de sólido en la alimentación.

^[b] Asumiendo que los sólidos se constituyen únicamente de Cu(OH)₂, el precipitado de la etapa anterior. ^[c] Aproximado a la densidad del agua, debido a la baja cantidad de sólido en el filtrado.

3.4.11. Precipitación

La purificación se realizaría en un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) al igual que la purificación (sección 3.4.9). Para su dimensionamiento, se calculó el volumen de tanque usando el tiempo de residencia y el flujo volumétrico de alimentación según la ecuación 3.73:

$$V_{prec} = \dot{Q}_{prec,alim} \times \tau_{prec} \tag{3.73}$$

A su vez, el tiempo de residencia para un reactor CSTR está dado por la ecuación 3.74 [44]:

$$\tau_{prec} = \frac{C_{\text{Co},in} - C_{\text{Co},out}}{-r_{\text{Co}}} \tag{3.74}$$

donde $C_{\text{Co},in}$ y $C_{\text{Co},out}$ son las concentraciones de entrada y salida de ion Co^{2+} respectivamente (mg l⁻¹) y $-r_{\text{Co}}$ es la velocidad de reacción. Safitri et al. [55] demostraron que las reacciones de precipitación de hidróxidos metálicos son de segundo orden con respecto al ion metálico, con lo cual $-r_{\text{Co}}$ tendría la forma:

$$-r_{\rm Co} = k_{prec} C_{\rm Co,out}^2 \tag{3.75}$$

con k_{prec} la constante cinética, que a partir de datos del mismo estudio, se aproximó mediante ajuste de parámetros como $k_{prec} = 0.393 \,\mathrm{L\,mg^{-1}\,h^{-1}}$ [55].

Según lo expuesto en la sección 3.3.14, se diseñó el reactor para alcanzar un 92 % de

conversión. A partir de los balances de masa, se obtuvieron las concentraciones de entrada y salida de ion cobalto:

$$C_{\text{Co},in} = 200 \,\mathrm{mg} \,\mathrm{l}^{-1} C_{\text{Co},out} = 16 \,\mathrm{mg} \,\mathrm{l}^{-1}$$
 (3.76)

Considerando los datos expuestos, se obtiene el tiempo de residencia requerido como:

$$\tau_{prec} = 1,83 \,\mathrm{h}$$
 (3.77)

Finalmente, considerando el flujo volumétrico de alimentación al reactor (obtenido como el volumen del agua de entrada, según balances de masa) como $\dot{Q}_{prec,alim} = \dot{Q}_{F_{13},agua} = 255.681 \,\mathrm{L}\,\mathrm{h}^{-1}$, se obtiene un volumen de reacción aproximado de:

$$V_{prec} = 255.681 \,\mathrm{L}\,\mathrm{h}^{-1} \times 1,83 \,\mathrm{h}$$

 $V_{prec} \approx 468.000 \,\mathrm{L}$
 $V_{prec} \approx 470 \,\mathrm{m}^3$ (3.78)

Según lo expuesto en el dimensionamiento del reactor de purificación (3.4.9), 47 m³ sería un volumen demasiado grande en comparación con lo observado en la industria [72], por lo cual si se usaran reactores en paralelo de gran escala de 90 m³ cada uno, se necesitarían aproximadamente $470/90 \approx 5$ equipos para alcanzar la conversión planteada.

Al igual que en la purificación, el tamaño del equipo podría ser menor si se concentrara la solución antes de esta etapa, o si se rediseñara la etapa de ajuste de pH previo a la extracción por solvente. Debido a que la cinética es de segundo orden, el tiempo de residencia disminuye cuadráticamente si se disminuye la conversión deseada, por lo que imponer una conversión menor también podría ayudar a mejorar la viabilidad de la implementación de este equipo.

3.4.12. Filtrado de producto

Se utilizó la misma ecuación de diseño de los filtros anteriores (ecuación 3.58, sección 3.4.3) y algunos de los mismos parámetros, mientras que otros son distintos para la etapa en particular (específicamente, $c \neq \rho_{sólidos}$). Estos parámetros se presentan en la Tabla 3.47.

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción	Referencia
$-\mu$	$8,90 \times 10^{4}$	Pas	Viscosidad de alimentación	[73] ^[a]
α	0,533	-	Resistencia específica de torta	[68]
R_m	$1,00 \times 10^{12}$	m^{-1}	Resistencia del medio filtrante	[68]
ΔP	6×10^5	Pa	Caída de presión	[33]
$ ho_{aqua}$	997	${ m kg}{ m m}^{-3}$	Densidad del agua	[66]
$ ho_{s \circ lidos}$	3.597	$\mathrm{kg}\mathrm{m}^{-3}$	Densidad de $Co(OH)_2$	[75] ^[b]
$\rho_{filt,prod}$	997	${ m kg}{ m m}^{-3}$	Densidad de filtrado	[66]
$Q_{filt,prod}$	$0,\!07$	$\mathrm{m}^3\mathrm{s}^{-1}$	Flujo volumétrico de filtrado	Balances de masa
c c	3×10^{-3}	${\rm kgm^{-3}}$	Masa de sólido /vol. líquido (entrada)	Balances de masa
$t_{filt,prod}$	1.200	s	Tiempo de filtrado	[33]

Tabla 3.47: Parámetros usados para dimensionamiento de filtro de producto.

^[a] Aproximado a la viscosidad del agua, debido a la baja cantidad de sólido en la alimentación.

^[b] Debido a que los sólidos se constituirían únicamente de Co(OH)₂.

Resolviendo, se obtiene un área de filtrado requerida $A_{filt,prod}$ de aproximadamente:

$$A_{filt,prod}106\,\mathrm{m}^2\tag{3.79}$$

Esta área de filtrado es similar en magnitud a la de filtrado de impurezas, lo cual tiene sentido, ya que los flujos a tratar son similares.

3.4.13. Secado

Para dimensionar el volumen de la cámara de secado, se utilizó la ecuación 3.80, que es una variación de la ecuación de diseño típica de un intercambiador de calor, en la cual el coeficiente global de transferencia de calor U es reemplazado por un coeficiente global de transferencia volumétrica de calor U_v , y el volumen V_{sec} es usado en lugar del área de intercambiador. Esto debido a la dificultad de medir el área total de intercambio de calor, que en el caso de un secador spray, corresponde a la interfase entre las gotas de pulpa atomizada y el aire de secado [62].

$$q = U_v V_{sec} \overline{\Delta T} \tag{3.80}$$

Cuando el contenido inicial de los sólidos es alto y la mayoría del calor es transferido por vaporización, se toma $\overline{\Delta T}$ como la media logarítmica entre las temperaturas de bulbo seco

y bulbo húmedo a la entrada y a la salida:

$$\overline{\Delta T} = \overline{\Delta T_L} = \frac{(T_{S_9} - T_{w,S_9}) - (T_{E_9} - T_{w,E_9})}{\ln[(T_{S_9} - T_{w,S_9})/(T_{E_9} - T_{w,E_9})]}$$
(3.81)

Para el sistema aire-agua, la temperatura de bulbo húmedo es la misma a la entrada y a la salida del equipo [62], es decir, $T_{w,E_9} = T_{w,S_9} = T_w$, y la ecuación 3.81 queda como:

$$\overline{\Delta T_L} = \frac{(T_{S_9} - T_{E_9})}{\ln[(T_{S_9} - T_w)/(T_{E_9} - T_w)]}$$
(3.82)

Los parámetros usados en la ecuación 3.80 se detallan en la Tabla 3.48.

Símbolo	Valor	Unidades	Descripción
$\overline{U_v}$	3.400	$\mathrm{Wm^{-3}^{\circ}C^{-1}}$	Coeficiente global de transferencia volumétrica ^[a]
T_{E_9}	60	$^{\circ}\mathrm{C}$	Temperatura aire entrada
T_{S_9}	29,3	$^{\circ}\mathrm{C}$	Temperatura aire salida ^[b]
T_w	27,5	$^{\circ}\mathrm{C}$	Temperatura bulbo húmedo ^[c]
$\overline{\Delta T}_L$	$10,\!6$	$^{\circ}\mathrm{C}$	Temperatura media logarítmica

Tabla 3.48: Parámetros para el dimensionamiento del secador.

^[a] Se aproximó como el promedio de los valores típicos del U_v de una torre de enfriamiento spray, que tendría un funcionamiento similar, cuyo valor fluctúa entre 1800 y 5000 W m⁻³ °C⁻¹ [76]. ^[b] Obtenido de carta psicrométrica, considerando que sería la temperatura de bulbo seco de la corriente con humedad específica de W_{S_9} , ya calculada, y que tiene una humedad relativa del 90 %, ya que se está considerando que el aire se carga de agua hasta sólo un 90 % de saturación. Si fuera al 100 %, la temperatura de salida sería igual a la temperatura de bulbo húmedo.

^[c] Obtenido de carta psicrométrica para las condiciones de entrada de aire.

Resolviendo, se obtiene el volumen aproximado de la cámara de secado:

$$V_{sec} \approx 3.7 \,\mathrm{m}^3 \tag{3.83}$$

La dimensión de este equipo estaría dentro de lo factible técnicamente, considerando que se ha logrado secar exitosamente un material similar (hidróxido de aluminio) en un secador spray de 170 m³ con una tasa de evaporación de 19,4 kg s⁻¹ [77]. Para el caso de estudio, el volumen sería menor que el mencionado, pero también lo sería la tasa de evaporación, la cual tendría un valor de $0,06 \text{ kg s}^{-1}$ (obtenido restando el agua inicial en los sólidos menos el agua en la salida de producto seco, según los resultados del balance de masa de la Tabla 3.41.

Capítulo 4

Discusión General

4.1. Entradas y Salidas Globales

En esta sección se analizan las entradas y salidas del proceso completo, discutiendo las magnitudes y los posibles destinos de las salidas.

Un resumen de las entradas globales del proceso se presenta en la Tabla 4.1, mientras que en la Tabla 4.2 se muestran las salidas globales.

Corriente	Flujo másico /tph	Flujo másico /tpd	Descripción
E_0	4.362,53	104.701	Relave inicial
E_d	3.583,51	86.004	Agua dilución
E_1	-	-	Relave diluido ^[a]
E_2	$27,\!13$	651	Aire flotación
E_3	$205,\!34$	4.928	Aire tostación
E_4	$34,\!05$	817	H_2SO_4 lixiviación
E_5	$225,\!32$	5.408	NaOH de ajuste PLS
E_6	501,72	12.041	Extractante orgánico
E_7	$0,\!19$	5	$Ca(OH)_2$ purificación
E_8	$0,\!07$	2	NaOH precipitación final
E_9	$15,\!11$	363	Aire de secado - entrada
	8.954,96	214.919	Total entradas

Tabla 4.1: Entradas globales del proceso.

^[a] Debido a un error en el planteamiento de las corrientes, esta corriente se nombró como una entrada global a pesar de no serlo (ver *flowsheet* en Anexo B), y se prefirió no renombrarla para evitar afectar el orden en los nombres de las otras corrientes. Por lo tanto, esta corriente no se consideró en la suma del total de entradas (es una corriente intermedia).

Corriente	Flujo másico /tph	Flujo másico /tpd	Descripción
S_1	7.758,81	186.211,46	Relaves de flotación
S_2	$91,\!91$	$2.206,\!86$	Agua overflow del espesado de concentrado
S_3	$37,\!65$	$903,\!58$	Agua de filtrado de concentrado
S_4	$221,\!87$	5.324,79	Offgas tostación
S_5	$38,\!64$	$927,\!30$	Ripios de lixiviación
S_6	$504,\!63$	121.111,17	Flujo orgánico enriquecido en Cu
S_7	0,41	$9,\!87$	Precipitado de impurezas
S_8	258,11	6.194,72	Solución agotada de filtrado producto
S_9	15,32	$367,\!67$	Aire de secado - salida
S_{10}	0,08	$1,\!97$	$Co(OH)_2$, producto final
S_{11}	$27,\!13$	$651,\!08$	Aire flotación
	8.954,56	214.909,47	Total salidas

Tabla 4.2: Salidas globales del proceso.

Planteando el balance de masa global del proceso como la diferencia entre el total de entradas y el total de salidas según las Tablas 4.1 y 4.2, se obtiene una diferencia de 0.4 t h^{-1} , que corresponde a un 0.004% de error. Se cree que el valor del error es poco significativo y puede atribuirse a errores de aproximación o a diferencias provocadas por los *solver* de Microsoft Excel usados para resolver algunos sistemas de ecuaciones, ya que al tratarse de un método numérico, en algunos casos se minimizaron funciones sin necesariamente encontrar el cero exacto de estas, sino una aproximación muy cercana.

4.1.1. Destino de las Corrientes de Salida

Dentro de las corrientes de salida de la planta se distinguen dos grupos: las corrientes que podrían directamente ser procesadas para obtener subproductos y los residuos.

Dentro del primer grupo, se encuentra el flujo de *offgas* proveniente de la tostación y el orgánico rico en Cu²⁺ salido de la SX. El primero consiste en cerca de 554.000 m³ h⁻¹ (5.300 t d⁻¹) de gases, de los cuales un 9% en volumen correspondería a SO₂, el cual puede usarse como punto de partida para el diseño de una planta de producción de ácido sulfúrico, asociada al proceso principal de cobalto, y que podría proveerlo de este reactivo, reduciendo el costo asociado a este en la etapa de lixiviación, o bien, venderse como producto.

La cantidad de SO_2 generada por la tostación de cobalto sería suficiente para construir una planta de ácido, tomando como ejemplo un estudio técnico-económico de Rosas et al. [78] en el cual se plantea el diseño económicamente factible de una planta capaz de producir 170 t d⁻¹ de H₂SO₄, pureza 98,5 % a partir de 24.000 m³ h⁻¹ de offgas proveniente de tostación de pirita con entre 8 y 12 % de volumen de SO₂. El proceso en estudio tendría una cantidad mucho mayor que esta, posiblemente debido al gran porcentaje de pirita en el mineral de entrada a la tostación.

La segunda salida posiblemente valiosa es la fase orgánica de la SX, la cual consiste en aproximadamente 12.100 t d^{-1} de solución orgánica con una concentración de Cu²⁺ de $4,72 \text{ g L}^{-1}$. Al igual que con el *offgas*, este podría ser el caso base para una planta de *stripping* de la corriente orgánica y su posterior electroobtención de cobre. Esto último sería una gran oportunidad en el contexto actual, donde la capacidad ociosa de las plantas de electroobtención en Chile está aumentando debido al agotamiento de los recursos oxidados [79].

El segundo grupo de corrientes de salida corresponde a aquellas que no tendrían un valor importante o que no estarían en condiciones de ser procesadas directamente para obtener un subproducto valioso. Estas corrientes se consideran residuos.

Como residuos masivos mineros destaca la generación de relaves de flotación, con un flujo aproximado de $186.000 \text{ t} \text{ d}^{-1}$, los cuales deben ser dispuestos siguiendo las normativas vigentes, con la posibilidad de recuperar agua de ellos. Respecto de esto último, si este proceso se llevara a cabo a partir de relaves antiguos que no cuenten con la nueva normativa de disposición, los nuevos relaves generados tendrían que depositarse siguiendo las normas actualizadas, lo cual constituye un aspecto positivo en términos de gestión de residuos. A modo de comparación, la empresa Minera Valle Central, considerada de la mediana minería [80], procesa alrededor de $130.000 \text{ t} \text{ d}^{-1}$ de relaves frescos [81]. Mientras que el tranque Laguna Seca, que procesa relaves de dos plantas concentradoras consideradas de la gran minería (Los Colorados y Laguna Seca de Minera Escondida) recibe un flujo de alimentación de 240.000 t d⁻¹ [82]. Por lo tanto, podría considerarse que la generación de relaves de la planta de cobalto en estudio se ubicaría entre la mediana y la gran minería. Otro residuo masivo minero que se genera en el proceso son los ripios de lixiviación, con un flujo aproximado de $930 t d^{-1}$. De la misma forma que los relaves, estos deben ser dispuestos siguiendo la normativa vigente para botaderos de ripios.

En menor medida, se genera un precipitado de impurezas antes del precipitado de producto final, que para el caso simplificado de estudio consiste únicamente en Cu(OH)₂, pero que en un caso real sería un precipitado multimetálico que contiene Al, Mn, Zn y Mo. Para el caso particular del hidróxido de cobre, este podría pasar por etapas adicionales de purificación para ser comercializado o bien ser enviado a las plantas de electroobtención de cobre para su redisolución y posterior recuperación mediante electroobtención. Los flujos de estos serían marginales en comparación con los otros residuos (aprox. 9 t d⁻¹), por lo que se podría evaluar la factibilidad de disponerlos junto con los ripios de lixiviación.

4.1.2. Recuperación global del proceso

Finalmente, se calcula la recuperación de cobalto global del proceso¹ según los datos de la Tabla 4.3, obteniéndose un valor de 61,3%.

Especie	Flujo total / kg h^{-1}	Comp. porcentual masa Co $% = 100000000000000000000000000000000000$	Flujo contenido Co / kg Co h^{-1}
$\overline{\text{Carrolita}(\text{Co}_2\text{CuS}_4)}$	198,59	38,1	75,64
Hidróxido de cobalto	$73,\!07$	$63,\!4$	46,3
	Re	cuperación global porcentual	61,3%

Tabla 4.3: Recuperación global del proceso.

Si se quisiera aumentar la recuperación global del proceso, se debe poner especial énfasis en la operación de flotación, ya que esta etapa posee la mayor salida de Co como pérdidas. Por lo tanto, se sugiere estudiar con mayor profundidad la fisicoquímica de los procesos de flotación, con el fin de proponer mejoras en su diseño y control para obtener recuperaciones mayores de sulfuros, tanto en el proceso actual como en la minería en general.

¹Obtenida como $\frac{\text{Masa de cobalto salida}}{\text{Masa de cobalto entrada}} = \frac{\text{Flujo másico Co(OH)}_2 \times \text{comp. porcentual Co en Co(OH)}_2}{\text{Flujo másico carrolita} \times \text{comp. porcentual Co en carrolita}}$

4.2. Dimensionamientos

En esta sección se realiza una discusión sobre la validez de los valores obtenidos en los dimensionamientos. El resumen de los equipos dimensionados es presentado en la Tabla 4.4.

Respecto a la flotación, el valor obtenido está dentro de lo usual en la industria minera, ya que los circuitos de flotación poseen un rango variable en el número de celdas, que va desde 2 a 6 para la flotación de carbón y de 12 a 16 celdas para la flotación de minerales de cobre o de molibdeno [30]. Respecto del tamaño de las celdas, 200 m³ es un volumen considerado de entre los más grandes existentes en plantas de flotación industriales [64].

Los espesadores de concentrado y de mezcla post-lixiviación poseen áreas unitarias de 0,36 y $0,09 \text{ m}^2$ por t d⁻¹ de pulpa procesada respectivamente. Según lo discutido en la sección 3.4.2, las áreas de sedimentación usadas en la minería se encuentran entre $0,05 \text{ y} 0,3 \text{ m}^2$ por t d⁻¹ de pulpa procesada. Por lo tanto, se puede inferir que el primer sedimentador sería de gran magnitud, aunque cercano a lo usual en minería, mientras que el segundo sería de una magnitud relativamente menor, pero también dentro del rango de lo aceptable.

Los cuatro filtros requieren áreas variables desde los 96 hasta los 164 m^2 . En equipos reales, el área de filtrado puede variar ampliamente desde 1 m^2 o menos para equipos de laboratorio hasta 1.000 m^2 para entornos productivos, por lo cual los valores obtenidos deberían ser factibles en su implementación. Se observa que los últimos dos filtros, a pesar de procesar flujos mucho menores de sólidos suspendidos, poseen áreas similares a los dos primeros. Esto se explicaría porque las corrientes de estas etapas poseen un nivel de dilución demasiado alto provocado por la etapa de ajuste de pH, que probablemente no se justificaría en las etapas finales del proceso. Por esto, es necesaria una revisión o un rediseño de la parte de ajuste de pH-SX que evite agregar demasiada agua al proceso, para así obtener equipos de menor dimensión.

Los bancos de *mixer-settlers* más grandes de la industria pueden tener volúmenes de hasta 60 m^3 para una sola etapa, aunque el rango típico es desde 0,5 hasta 4 m^3 por *mixer-settler* [83]. Por lo tanto, se puede decir que el banco de *mixer-settlers* dimensionado

	Labla 4.4: Dunensiones de los e	equipos principares dei proceso.	
Equipo	Parámetro de dimensionamiento	Operación Unitaria	Dimensión requerida
Columna de flotación	Número y volumen de columnas	Flotación	14 columnas de $200 \mathrm{m}^3$ (2.700 m^3 volumen total aprox.)
Sedimentador continuo	Área de sedimentador	Espesado (concentrado) Espesado (post-lixiviación)	$1.620{ m m}^2$ $157{ m m}^2$
Filtro de placas horizontal	Área de filtrado	Filtrado (concentrado) Filtrado (post-lixiviación) Filtrado (impurezas) Filtrado (producto final)	$\begin{array}{c} 164{\rm m}^2\\ 96{\rm m}^2\\ 107{\rm m}^2\\ 106{\rm m}^2 \end{array}$
Banco de <i>mixer-settlers</i>	Número de etapas, volumen de mezclador y de decantadores	Extracción por Solvente	2 etapas Mezcladores de 7,3 m ³ Decantadores de $17 \mathrm{m}^3$
Reactor de lecho fluidizado	Masa de lecho	Tostación	5.190 t
Reactor CSTR	Volumen de reactor	Lixiviación Purificación Precipitación	$7,4{ m m}^3$ $640{ m m}^3$ $470{ m m}^3$
Columna de secado spray	Volumen de cámara	Secado	$3.7\mathrm{m}^3$

inales del mr 2 Tabla 4 4. Dim tendría un volumen inusualmente grande dentro de los estándares industriales, con 2 etapas de aproximadamente 26 m^3 por cada equipo, sumando los volúmenes del mezclador y sedimentador en cada uno.

Con respecto al reactor de lecho fluidizado, la empresa finlandesa Outotec [®] ha diseñado e implementado reactores de tostación de sulfuros con capacidades desde 100 hasta $5.000 \, t \, d^{-1}$ [84]. Según los balances de masa, el tostador de sulfuros planteado debería tener una capacidad de flujo de aproximadamente $1.380 t d^{-1}$, por lo que en términos de capacidad no escaparía de valores reales. Sin embargo, el tiempo de retención de 90 horas calculado para la conversión impuesta en los balances de masa (sección 3.3.6) supera enormemente las 2 a 3 horas observadas en reactores de tostación de diferentes minerales sulfatados [85], y debido a la relación entre el flujo de alimentación, el tiempo de retención y el tamaño del equipo para este tipo de reactores, se puede inferir que la factibilidad técnica de implementar un reactor de estas características (5.190 t de masa de lecho) sería compleja. Ante esto, se proponen dos soluciones: (1) revisar el modelo utilizado y el dimensionamiento usando parámetros que representen mejor el sistema, ya que muchos de los datos usados (tipo de mineral, coeficientes de difusividad, concentración de oxígeno al interior del equipo, etc) tuvieron que ser asumidos de operaciones similares al no tenerse información experimental sobre el mineral específico del relave a procesar; o (2) asumiendo que estos parámetros no sean del todo incorrectos, imponer una conversión menor para así obtener un equipo más factible de construir.

Los tres reactores CSTR requerirían diferentes tamaños, siendo el de lixiviación $(7,4 \text{ m}^3)$ el único con una magnitud técnicamente factible, considerando que los reactores de tanque agitado de más grande escala en la industria son de aproximadamente 80 m^3 . Los reactores de purificación y precipitación ($640 \text{ m}^3 \text{ y} 470 \text{ m}^3$, respectivamente) se consideran sobredimensionados, y su magnitud se explicaría debido a que en estas etapas el flujo de entrada viene con una dilución demasiado grande desde aguas arriba, la cual ya no sería necesaria en esta parte del proceso. Se sugiere rediseñar la parte hidrometalúrgica para evitar tener flujos demasiado diluidos en los reactores de purificación-precipitación.

Finalmente, el volumen de la cámara de secado podría considerarse factible aunque de escala pequeña, sabiendo que se han construido torres de secado spray de 170 m^3 [77]. El

equipo sería pequeño, pero adecuado para procesar el flujo de producto final a secar, el cual está entre los flujos de menor magnitud de toda la planta (ver sección 3.3 Balances de Masa).

En resumen, para el diseño de proceso propuesto, la mayoría de los equipos serían técnicamente factibles de implementar, a excepción del tostador de lecho fluidizado y de los reactores de purificación y precipitación, los cuales estarían sobredimensionados. Sin embargo, es posible proponer a futuro cambios menores en el diseño de la secuencia de operaciones unitarias para mejorar la factibilidad de la implementación de estos equipos, y así asegurar la pre-factibilidad técnica del proceso completo, es decir, para confirmar de que mediante el proceso propuesto es técnicamente posible recuperar cobalto a partir de relaves de cobre.

4.3. Discusión Sobre el Caso Base

El caso base fue obtenido con una metodología usada en minería en la cual se evalúo, de manera muy preliminar, el proyecto a distintos horizontes de tiempo. Sin embargo, se tuvo que subestimar el valor aproximado del costo de operación de la planta, ya que usando los precios actuales de mercado y costo operacional por tonelada de mineral procesado, el proyecto es económicamente infactible a cualquier horizonte de tiempo. Esto significa que para la propuesta de diseño actual, el proyecto no sería viable en términos económicos, pero podría llegar a serlo en la medida que las tecnologías mineras permitan reducir drásticamente los costos operacionales, y junto con ello se ampliara el proceso para recuperar múltiples productos de valor, como son el ácido sulfúrico y los cátodos de cobre.

Esto significa que para las condiciones actuales, un proyecto de esta magnitud no sería viable en términos económicos, y sólo podría serlo en la medida que las tecnologías de minería permitan reducir significativamente los costos operacionales.

Junto con lo anterior, la baja ley de cobalto del depósito escogido (34 g t^{-1}) también incide en su baja viabilidad económica, y considerando que esta fuente era uno de los depósitos con mayor contenido total de Co de todo el catastro, podría inferirse que la extracción de cobalto a partir de relaves no es una estrategia recomendable para la obtención de este metal. En el catastro se encontraron depósitos con concentraciones mucho más altas de cobalto, pero con tonelajes tan bajos que no sería factible la construcción de una planta para su extracción. Un ejemplo de esto es el depósito "Tranque de Relave 3A" de la empresa SCM Tambillos en la IV región, el cual presenta una concentración de cobalto de 765 g t^{-1} , pero un tonelaje máximo permitido de sólo 6.780 t (el tonelaje actual es desconocido), lo cual daría en el mejor de los casos un contenido total de Co de sólo 5 toneladas.

La presencia de estos depósitos menores con altas concentraciones de cobalto sugiere que en la zona podrían existir yacimientos importantes del metal que no han sido explotados, para los cuales se podría aplicar el proceso en estudio, con proyecciones económicas bastante más favorables en el caso de tratarse de depósitos masivos a juzgar por la ley de cobalto, la cual alcanza 0,0765 % para el relave "Tranque de Relave 3A" recién mencionado (para el relave "Hamburgo" del caso de estudio es de 0,0034 %).

Los supuestos sobre la mineralogía del relave son los que tienen, por lejos, la mayor importancia dentro de este estudio, ya que en caso de ser muy distintos a la realidad, el proceso planteado no sería del todo aplicable y cambiaría una parte de las operaciones unitarias. Por esto, si se quisiera seguir estudiando la posibilidad de extraer metales de relaves, se requiere contar con una caracterización mineralógica del relave a estudiar, o con una metodología de caracterización mineralógica que pueda aplicarse a cualquier depósito.

Otros estudios que se requerirían para proyecciones futuras son los aspectos fisicoquímicos detallados de cada operación unitaria, para poder determinar con mayor exactitud, por ejemplo, parámetros cinéticos de flotación, tostación, lixiviación, y constantes de equilibrio de solubilidad para una mineralogía dada.

Capítulo 5

Conclusiones

En este estudio se presentó una propuesta de proceso para la producción de hidróxido de cobalto a partir de relaves. Se determinó que el depósito Hamburgo de Minera Escondida es atractivo por ser el depósito no activo con mayor contenido de Co (452 Mt masa total, 0,0034 % Co) de entre los relaves de composición química conocida, y se le ha asociado a una mena del tipo sulfuros de Cu-Co debido a que la relación molar que el depósito presenta para dichos metales es favorable para este supuesto, por lo que se aplicó el proceso de extracción de cobalto correspondiente a dicho tipo de mineral.

Se diseñó una planta que procesaría aproximadamente $105.000 t d^{-1}$ de relaves para obtener cerca de $2 t d^{-1}$ de hidróxido de cobalto en un horizonte de tiempo de 12 años, con una recuperación global de cobalto estimada de 61 %.

Los principales equipos requeridos en el proceso corresponderían a 14 columnas de flotación, 2 sedimentadores continuos, 4 filtros de placas horizontal, un banco de 2 *mixer-settlers*, un reactor de lecho fluidizado (tostador), 3 reactores CSTR, y una columna de secado spray. Las dimensiones fueron obtenidas usando modelos simplificados para un estudio de pre-factibilidad, y se determinó que son en su mayoría representativas de la escala industrial minera, a excepción del tostador y dos de los CSTR, cuyos volúmenes serían muy superiores a las dimensiones típicas industriales. Sin embargo, cambios menores en las condiciones de operación podrían reducir el tamaño requerido, mejorando así la factibilidad técnica de la implementación de estos equipos.

La planta posee una salida de 554.000 m³ h⁻¹ de gases de tostación, con un 9 % en volumen

 SO_2 , la cual constituiría un flujo suficientemente grande para alimentar una planta de producción de ácido sulfúrico con proyecciones económicas favorables, y un flujo de $12.100 t d^{-1}$ de solución orgánica con una concentración de Cu^{2+} de $4,72 g L^{-1}$, la cual podría ser alimentada a una planta de *stripping*-electroobtención de cobre.

Los relaves constituyen el residuo más importante generado por la planta, con un flujo de aproximadamente $186.000 t d^{-1}$, magnitud que podría ubicarse comparativamente entre la mediana y la gran minería.

Se concluye que el proceso propuesto sería técnicamente capaz de obtener cobalto a partir de relaves de cobre. Debido a la baja ley del depósito seleccionado, el proceso no sería favorable para los costos de operación supuestos y las tecnologías actuales. No obstante, el proceso podría aplicarse con una mejor proyección económica para otros depósitos de mayor ley o yacimientos primarios, presentando atractivas oportunidades de generación de subproductos de valor junto con el cobalto.

Capítulo 6

Recomendaciones y Trabajo Futuro

Sobre los depósitos de relaves y la posibilidad de recuperar compuestos de valor a partir de ellos, es primordial el desarrollo de una metodología de caracterización mineralógica aplicable a cualquier depósito, con el fin de determinar las especies minerales presentes en el relave y así escoger con certeza las operaciones unitarias más adecuadas para la extracción de sus respectivos metales.

Una vez conocida la mineralogía del relave, se recomienda realizar estudios de laboratorio para la determinación de parámetros fisicoquímicos propios del mineral específico presente en el relave, como las constantes cinéticas de reacciones de tostación y lixiviación, coeficientes de difusividad efectiva, porosidad de materiales, concentraciones óptimas de reactantes, entre otros. El conocimiento profundo de estos parámetros permitiría avanzar hacia los estudios de factibilidad técnica y a la ingeniería de detalles del diseño de equipos.

Sobre el diseño de la planta de extracción de cobalto, se recomienda la extensión del estudio hacia las operaciones unitarias que quedaron fuera de los alcances de este trabajo de título, que serían el espesado de relaves de flotación, las purificaciones sucesivas de iones de Fe Mn, Zn, Mo entre otros; la redisolución del hidróxido de cobalto y su posterior electroobtención. También, se propone diseñar las plantas anexas al proceso principal: la planta de producción de ácido sulfúrico a partir de gases de tostación y la planta de stripping-electroobtención de cobre a partir del orgánico obtenido en la extracción por solvente. Contar con los diseños de estas plantas anexas permitiría tener proyecciones más claras sobre los aspectos económicos de un proyecto completo de revalorización de relaves.

Dado que en este estudio se consideró que la planta estaría ubicada junto al único depósito de relave a extraer, y asumiendo que existirían relaves menores de cobalto con leyes más altas, se propone explorar el desarrollo de diferentes modelos de negocios, como por ejemplo, la recuperación de compuestos de valor a partir de relaves de múltiples depósitos. Esto permitiría abrir nuevas oportunidades sobre la re-minería de depósitos de relaves en vista de lo promisorio de esta aplicación y de los desafíos a nivel técnico y económico que presenta en el contexto industrial actual.

Bibliografía

- Servicio Nacional de Geología y Minería, «Anuario de la Mineria 2015», inf. téc., 2015, págs. 67-109. dirección: http://www.sernageomin.cl/pdf/mineria/ estadisticas/anuario/Anuario-de-la-Mineria2015.pdf.
- [2] COCHILCO, «Proyección de la producción de cobre en Chile 2016 2027», inf. téc., 2016.
- [3] B. Townley, A. Díaz y R. Luca, «Estado del arte y potenciales recursos Co y Mn en Chile», Advanced Mining Technology Center (AMTC) - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, inf. téc., 2017, pág. 55.
- [4] Minería Chilena, Electromovilidad empuja la demanda de cobalto: crecerá un 10% por año hacia 2022, sep. de 2017. dirección: http://www.mch.cl/2017/09/ 28/electromovilidad-empuja-la-demanda-cobalto-crecera-10-ano-hacia-2022/.
- J. R. Davis, ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys. 2000, págs. 7-13, ISBN: 978-0-87170-685-0. dirección: http://books.google.com/?id= IePhmnbmRWkC.
- [6] F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*. WILEY-VCH, 1997, vol. II, ISBN: 9783527287925.
- [7] The Cobalt Institute, Magnetic Alloys, 2017. dirección: https://www.cobaltinstitute. org/magnetic-alloys.html. (visitado 18-04-2018).
- [8] —, Semi-Conductors, 2017. dirección: https://www.cobaltinstitute.org/semiconductors.html (visitado 18-04-2018).
- [9] —, Prosthetic Alloys, 2017. dirección: https://www.cobaltinstitute.org/ prosthetic-alloys.html (visitado 18-04-2018).
- [10] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2018*. 2018, pág. 200, ISBN: 9781411341999.
- [11] B. Erkan, Cobalt set for bearish 2019 but demand fundamentals remain strong, ene. de 2019. dirección: https://www.proactiveinvestors.com.au/companies/news/ 212832/cobalt-set-for-bearish-2019-but-demand-fundamentals-remainstrong-212832.html.
- [12] N. Rolander, Sweden hunts for cobalt as electrical vehicle race boosts demand, 2018. dirección: http://www.mining.com/web/sweden-hunts-cobalt-electricalvehicle-race-boosts-demand/ (visitado 06-03-2018).

- [13] Benchmark Mineral Intelligence, Benchmark Launches Cobalt Industry's First Ever Battery Metal Price, 2018. dirección: http://benchmarkminerals.com/benchmarklaunches-cobalt-industrys-first-ever-battery-metal-price-firstassessment-at-97000-tonne/ (visitado 18-04-2018).
- [14] Kim B. Shedd, «Mineral Commodity Summaries Cobalt», Mineral Commodity Summaries, n.º 703, págs. 52-53, 2017, ISSN: 1098-6596. arXiv: arXiv:1011.1669v3. dirección: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2017-cobal.pdf.
- [15] A. Crawford, Meet Dorsen, 8, who mines cobalt to make your smartphone work, 2017. dirección: https://news.sky.com/story/meet-dorsen-8-who-mines-cobaltto-make-your-smartphone-work-10784120.
- [16] T. C. Frankel, M. R. Chavez y J. Ribas, THE COBALT PIPELINE Tracing the path from deadly hand-dug mines in Congo to consumers' phones and laptops, 2016. dirección: https://www.washingtonpost.com/graphics/business/batteries/ congo-cobalt-mining-for-lithium-ion-battery/.
- [17] C. Jamasmie, «Apple, Sony, Samsung linked to child labour claims in cobalt mines», Mining, ene. de 2016. dirección: http://www.mining.com/apple-sony-samsunglinked-to-child-labour-claims-in-cobalt-mines/.
- [18] Amnesty International, Industry giants fail to tackle child labour allegations in cobalt battery supply chains, 2017. dirección: https://www.amnesty.org/en/latest/ news/2017/11/industry-giants-fail-to-tackle-child-labour-allegationsin-cobalt-battery-supply-chains/ (visitado 19-04-2018).
- [19] The London Metal Exchange, LME Cobalt, 2018. dirección: https://www.lme. com/en-GB/Metals/Minor-metals/Cobalt%7B%5C#%7DtabIndex=2 (visitado 19-04-2018).
- [20] Ministerio de Minería, D.S. 248 APRUEBA REGLAMENTO PARA LA APRO-BACION DE PROYECTOS DE DISEÑO, CONSTRUCCION, OPERACION Y CIERRE DE LOS DEPOSITOS DE RELAVES, 2016. dirección: https://www. leychile.cl/Navegar?idNorma=259901.
- [21] Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile, Preguntas Frecuentes sobre Relaves.
- [22] —, «Resultados Catastro de Depósito de Relaves 2016», inf. téc., 2016.
- [23] SERNAGEOMIN, «Geoquímica Superficial de Depósitos de Relaves de Chile», pág. 10, 2017.
- [24] F. K. Crundwell, M. S. Moats, V. Ramachandran, T. G. Robinson y W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals.* 2011, ISBN: 9780080968094.
- [25] Recuperando el Agua en Relaves, mayo de 2007. dirección: http://www.mch.cl/ reportajes/recuperando-el-agua-en-relaves/.
- [26] J. F. Slack, B. E. Kimball y K. B. Shedd, «Cobalt», inf. téc., 2017, F1-F40. dirección: https://pubs.usgs.gov/pp/1802/f/pp1802f.pdf.
- [27] M. S. Lutandula y B. Maloba, «Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidised ores», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, n.º 4, págs. 1085-1090, 2013, ISSN: 22133437. dirección: http: //dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.025.
- [28] G. Towler y R. Sinnott, Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design. 2013, ISBN: 9780080966595. arXiv: arXiv: 1011.1669v3. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ B9780080966595000225.
- [29] The London Metal Exchange, LME Copper, 2018. dirección: https://www.lme. com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Copper%78%5C#%7DtabIndex=2 (visitado 15-05-2018).
- [30] S. Kawatra y T. Eisele, «1 Froth Flotation Fundamental Principles», en *Recovery* of Pyrite in Coal Flotation: Entrainment or Flotation, 1992, págs. 1-30.
- [31] 911 Metallurgist, *Flotation Machines*, 2015. dirección: https://www.911metallurgist. com/blog/flotation-machines (visitado 20-03-2019).
- [32] A. Gupta y D. Yan, 14 Solid Liquid Separation Thickening. 2016, ISBN: 9780444635891.
- [33] A. Mular, D. Halbe y D. Barratt, *Mineral Processing Plant Design, Practice and Control.* 2002, vol. 1, ISBN: 9780873352239.
- [34] Sparktech, Horizontal Leaf Press Filter. dirección: https://www.indiamart.com/ proddetail/horizontal-pressure-leaf-filter-12645814212.html (visitado 04-10-2018).
- [35] R. Coussement y F. J. Thoumsin, «Fluid-Bed Roasting Reactions of Copper and Cobalt Sulfide Concentrates», *Journal of Metals*, págs. 1962-1965, 1964.
- [36] F. Theys y L. Lee, «Sulfate Roasting of Copper-Cobalt Sulfide Concentrates», Journal of Metals, págs. 134-136, 1959.
- [37] Shell, Shellsol 2325 Cargo Handling Sheet, 2014.
- [38] 911 Metallurgist, Copper Recovery by Solvent Extraction Techniques, 2017. dirección: https://www.911metallurgist.com/solvent-extraction-techniques-copperrecovery/%7B%5C#%7DWhy%7B%5C_%7DMixer-Settler%7B%5C_%7DUnits%7B%5C_ %7Dare%7B%5C_%7DPreferred%7B%5C_%7DContactors (visitado 26-07-2018).
- [39] Umicore, Umicore Cobalt Hydroxide Standard Grade. dirección: http://csm. umicore.com/en/products/cobalt-hydroxide-standard-grade/ (visitado 20-08-2018).
- [40] D. Dahlstrom, R. Bennett, E. Robert y P. Harriott, «Liquid-Solid Operations and Equipment», en *Perry's Chemical Engineers Handbook*, R. Perry, ed., 7th Edition, McGraw-Hill, cap. Chapter 18.
- [41] A. Azizi, H. Ahmad y F. Behnam, «Investigating the first-order flotation kinetics models for Sarcheshmeh copper sulfide ore», *International Journal of Mining Science* and Technology, vol. 25, n.º 5, págs. 849-854, 2015, ISSN: 20952686. dirección: http: //dx.doi.org/10.1016/j.ijmst.2015.07.022.

- [42] J. S. Laskowski, «Chapter 8 Flotation machines», en Coal Flotation and Fine Coal Utilization, ép. Developments in Mineral Processing, vol. 14, Elsevier, 2001. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167452801800107.
- [43] O. Cantorín, «Método de Relleno en Pasta en la Unidad Minera San Rafael», MINSUR, inf. téc., 2013.
- [44] O. Levenspiel, J. Wiley y K. Hepburn, Chemical Reaction Engineering, Third Edit. 1999, vol. 19, ISBN: 047125424X. dirección: http://pubs.acs.org/doi/abs/10. 1021/ie990488g.
- [45] T. Ingraham y R. Kerby, «Roasting in extractive metallurgy a thermodynamic and kinetic review», *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 6, n.º 2, págs. 89-119, 1967, ISSN: 00084433.
- [46] WebMineral, Chalcopyrite Mineral Data. dirección: http://webmineral.com/data/ Chalcopyrite.shtml%7B%5C#%7D.W-BYWruTDIU (visitado 22-10-2018).
- [47] M. A. Colet Lagrille, «Carbon-Air Fuel Cells with Molten Tin Anodes», Tesis doct., Imperial College London, 2013, pág. 256.
- [48] N. Habbache, N. Alane, S. Djerad y L. Tifouti, «Leaching of copper oxide with different acid solutions», *Chemical Engineering Journal*, vol. 152, n.º 2-3, págs. 503-508, 2009, ISSN: 13858947.
- [49] J. Ball y D. Kirk Nordstrom, «User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters», U.S. Geological Survey, inf. téc., 1991, pág. 193.
- [50] M. Gülfen y A. O. Aydin, «Dissolution kinetics of calcined chalcopyrite ore in sulphuric acid solution», *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 15, n.º 2, págs. 180-185, 2008, ISSN: 0971457X.
- [51] J. Buffle, Z. Zhang y K. Startchev, «Supply information Metal flux and dynamic speciation at (bio)interfaces. Part I: Critical evaluation and compilation of physicochemical parameters for complexes with simple ligands and fulvic/humic substances.», ISSN: 0013936X.
- [52] R. Dannenberg, P. Gardner, S. Crane y D. Seidel, «Recovery of Cobalt and Copper from Complex Sulfide Concentrates», U.S. Bureau of Mines, inf. téc., 1987.
- [53] BASF, Technical Information Lix (R) 622n, 2015.
- [54] K. G. Fisher y L. G. Treadgold, "Design Considerations for the Cobalt Recovery Circuit of the Kol (Kov) Copper / Cobalt Refinery, Drc", Proceedings of the ALTA Nickel-Cobalt Conference, pág. 16, 2009.
- [55] N. Safitri, M. Z. Mubarok, R. Winarko y Z. Tanlega, «Recovery of nickel and cobalt as MHP from limonitic ore leaching solution : Kinetics analysis and precipitate characterization Recovery of Nickel and Cobalt as MHP from Limonitic Ore Leaching Solution : Kinetics Analysis and Precipitate Characterization», en *International Seminar on Metallurgy and Materials*, vol. 020030, AIP Publishing, 2018, ISBN: 9780735416697.

- [56] C. Brereton y C. Lim, «Spouted Bed Drying Of Sludge from Metals Finishing Industries Wastewater Treatment Plants», *Drying Technology*, vol. 11, n.º 2, págs. 389-399, 1993. eprint: https://doi.org/10.1080/07373939308916826. dirección: https://doi.org/10.1080/07373939308916826.
- [57] FlyCarpet Inc., Free Online Interactive Psychrometric Chart. dirección: http://www.flycarpet.net/en/PsyOnline.
- [58] F. Ritzema, DRC's 25% moisture limit will hit cobalt hydroxide, carbonate exports, 2013. dirección: https://www.metalbulletin.com/Article/3193148/DRCs-25moisture-limit-will-hit-cobalt-hydroxide-carbonate-exports.html.
- [59] M. Sorai, A. K. Kosaki y H. Suga, «Particle size effect on the magnetic and surface heat capacities of p-Co(OH), and Ni(OH)₂ crystals between 1.5 and 300 K», *Journal* of Chemical Thermodynamics, n.º l, págs. 119-140, 1968.
- [60] The Engineering Toolbox, Water Heat Capacity (Specific Heat). dirección: https: //www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-water-d%7B%5C_ %7D660.html.
- [61] P. Datt, «Latent Heat of Vaporization/Condensation», en Encyclopedia of Snow, Ice and Glaciers, V. P. Singh, P. Singh y U. K. Haritashya, eds. Springer Netherlands, 2011, págs. 703-703, ISBN: 978-90-481-2642-2. dirección: https://doi.org/10.1007/ 978-90-481-2642-2_327.
- [62] W. McCabe, J. Smith y P. Harriott, Unit Operations in Chemical Engineering, 5ta edición. McGraw-Hill, 1993.
- [63] Meteored, Datos históricos en Antofagasta. dirección: https://www.meteored. cl/tiempo-en%7B%5C_%7DAntofagasta-America+Sur-Chile-Antofagasta-sactual-135102.html (visitado 21-12-2018).
- [64] T. Song, J. W. Zhou y Z. C. Shen, «CFD Simulation of Gas-Liquid Flow in a Large Scale Flotation Cell», Seventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, págs. 1-4, 2009.
- [65] B. I. Mbuya, M.-b. Kime, P. T. Ntakamutshi, T. R. Mwilen, S. T. Muhungu, E. M. Mwema, J. Marie, N. Kanda y A. T. Kaniki, «Evaluation of Flocculation and Settling Behavior of Leach Residues : Contribution of Principal Component Analysis», *Journal of Sustainable Metallurgy*, n.º October, 2018, ISSN: 2199-3831. dirección: https://doi.org/10.1007/s40831-018-0197-x.
- [66] The USGS Water Science School, *Water Density (water properties)*. dirección: https://water.usgs.gov/edu/density.html (visitado 01-04-2019).
- [67] 911 Metallurgist, Espesamiento y Espesadores, 2016. dirección: https://www. 911metallurgist.com/metalurgia/espesamiento-y-espesadores/ (visitado 04-04-2019).
- [68] F. Concha, Solid-Liquid Separation in the Mining Industry, First Edit. Springer International Publishing, 2014, pág. 429, ISBN: 978-3-319-02483-7.
- [69] E. Tarleton y R. Wakeman, «1 Solid/liquid separation equipment», en Solid/Liquid Separation, E. Tarleton y R. Wakeman, eds., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2007, págs. 1-77, ISBN: 978-1-85617-421-3. dirección: http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/B9781856174213500018.

- [70] N. P. Brown y N. I. Heywood, Slurry Handling: Design of Solid-Liquid Systems. Springer Science & Business Media, 1991.
- [71] B. Willis, «Downstream Processing Options for Nickel Laterite Heap Leach Liquors», February, Aker Kvaerner Australia Pty Ltd., 2015.
- [72] Pfaudler, *Chemical Reactors*. dirección: https://www.pfaudler.com/en/products/ chemical-reactors (visitado 08-04-2019).
- [73] Engineers Edge, Water Density Viscosity Specific Weight. dirección: https:// www.engineersedge.com/physics/water%78%5C_%7D%78%5C_%7Ddensity%78%5C_ %7Dviscosity%78%5C_%7Dspecific%78%5C_%7Dweight%78%5C_%7D13146.htm.
- [74] American Elements, *Copper Hydroxide*. dirección: https://www.americanelements. com/copper-hydroxide-20427-59-2 (visitado 08-04-2019).
- [75] —, Cobalt Hydroxide. dirección: https://www.americanelements.com/cobalthydroxide-21041-93-0 (visitado 09-04-2019).
- [76] D. R. Woods, Rules of Thumb in Engineering Practice. WILEY-VCH, 2007, pág. 437, ISBN: 9783527312207.
- [77] C. Moyers y G. Baldwin, «Psychrometry, Evaporative Cooling, and Solids Drying», en *Perry's Chemical Engineers Handbook*, R. Perry, ed., 7th Edition, McGraw-Hill, cap. Chapter 12, pág. 90.
- [78] S. Rosas, C. Luna, O. Sanchez y E. Ortiz, «Producción de Acido Sulfúrico por Medio del Tratamiento de Gases Residuales Generados en la Tostación de Piritas», es, *Información tecnológica*, vol. 18, págs. 35-40, 2007, ISSN: 0718-0764. dirección: https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642007000400006&nrm=iso.
- [79] M. Vera, «Hitos del presente y futuro de la minería metálica», Minería Chilena, 2018. dirección: http://www.mch.cl/columnas/hitos-del-presente-futuro-lamineria-metalica/.
- [80] Minera Valle Central, Quienes Somos. dirección: http://www.mineravallecentral. cl/quienes-somos.htm (visitado 17-04-2019).
- [81] —, Extracción de Relaves. dirección: http://www.mineravallecentral.cl/ proceso.htm (visitado 17-04-2019).
- [82] D. C. Sepúlveda, «Análisis del Modelo del Balance de Aguas del Tranque de Relaves Laguna Seca y de su Impacto Económico en los Procesos de Minera Escondida Limitada», Tesis para optar al título de Ingeniero Civil Químico, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2012.
- [83] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat y W. G. Davenport, *Rare Earths: Science*, *Technology, Production and Use*. Elsevier, 2014.
- [84] Outotec, *Outotec Roasting Solutions*, 2016.
- [85] K. Adham y C. Lee, «Fluid Bed Roasting of Metal Ores and Concentrates for Arsenic Removal», en Proceedings of the 51st Annual Conference of Metallurgists of CIM., Niagara, Canada, 2012.

Anexos

A . Estimación de especies minerales en el relave de origen

En esta sección se muestra la memoria de cálculo para la estimación de las especies minerales más importantes a partir de los porcentajes de elementos reportados en la base de datos de geoquímica de relaves del SERNAGEOMIN.

Los cálculos se realizarán sobre el total de sólidos del depósito, que correspondería al 51% de la masa total del depósito, esto es:

 $452.307.084 \,\mathrm{t} \times 51 \,\% = 230.676.613 \,\mathrm{t}$

Total de sólidos en el deposito = 230.676.613 t

En la Tabla 6.1 se muestran los pesos moleculares de los elementos formadores de los minerales de interés:

Elemento	$\begin{array}{l} {\rm Masa~Molar} \\ {\rm /~gmol^{-1}} \end{array}$					
Cu	$63,\!5$					
Co	58,9					
\mathbf{S}	32,0					
Fe	55,8					

Tabla 6.1: Pesos moleculares de elementos.

Con los datos anteriores, se toma una base de cálculo de 1 mol, se suponen los minerales presentes en el depósito como se señala en la sección 3.1.2 y se obtienen las composiciones porcentuales en masa de los elementos formadores de dichos minerales, presentados en la Tabla 6.2.

Especie	Fórmula	Masa Molar	Composición porcentual					
			Cu	Co	S	Fe	Mo	Zn
		$/ \mathrm{g} \mathrm{mol}^{-1}$	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %
Carrolita	$\mathrm{Co}_2\mathrm{CuS}_4$	309,3	$20,\!53$	$38,\!09$	41,38	-	-	-
Calcopirita	CuFeS_2	$183,\!3$	$34,\!64$	-	$34,\!92$	$30,\!44$	-	-
Pirita	FeS_2	119,8	-	-	$53,\!42$	$46,\!58$	-	-
Molibdenita	MoS_2	159,9	-	-	40,03	-	$59,\!97$	-
Blenda	ZnS	$97,\!4$	-	-	$32,\!85$	-	-	$67,\!15$

Tabla 6.2: Composición porcentual en masa de especies minerales de interés.

A .1. Azufre total

Según la base de datos del SERNAGEOMIN, el depósito contiene un 1,34 % de S total, esto es:

 $230.676.613 \,\mathrm{t} \times 1,34\% = 3.091.067 \,\mathrm{t}$

Total de azufre en el depósito $= 3.091.067 \,\mathrm{t}$

A .2. Carrolita total

Tomando como supuesto que todo el cobalto del depósito está en forma de carrolita, y conociendo su composición porcentual, se obtiene la masa total de carrolita en el depósito:

7843 t Co — 38,09 % $x \quad --- 100 \%$ $\longrightarrow x = 20.590,7 t \text{ carrolita}$

A .2.1. Azufre por carrolita

Usando la composición porcentual de azufre por carrolita y el total de esta, se puede estimar la masa de azufre correspondiente a carrolita en el depósito:

20.590,7 t carrolita — 100 %

$$x \quad ---41,3 \%$$

 $\rightarrow x = 8.504 \text{ t S}$

A .2.2. Cobre por carrolita

De manera similar, se estima la masa de cobre por carrolita en el depósito:

20.590,7 t carrolita — 100 % x — 20,5 % $\rightarrow x = 4.221,1$ t Cu

A .3. Calcopirita total

Se asume que el total de calcopirita correspondería al total de cobre restante del asociado a carrolita. Si la reserva total de cobre del depósito es de 440.823 t Cu,

Cu de calcopirita = 440823 - 4221, 1 = 436.601, 9t Cu

Y como el porcentaje de Cu en la calcopirita es de 34,64 %, el total de calcopirita en el depósito está dado por:

436.601,9 t carrolita — 34,64 %
 x — 100 % $\longrightarrow x = 1.260.398,1$ t calcopirita

A .3.1. Azufre por calcopirita

Sabiendo que la composición porcentual de azufre en la calcopirita es de 34,92%, se calcula la masa total de azufre asociada a calcopirita:

1.260.398 t calcopirita — 100 % x — 34,92 % $\rightarrow x = 440.131 \text{ t S}$

A .4. Molibdenita total

Se sabe que un 0,007266 % de la masa total de sólidos en el relave corresponde a molibdeno [23]. Esto da un total de:

 $0,007266\% \times 230.676.613 t = 16.760,96 t$ Mo

Asumiendo que todo el molibdeno en el depósito está asociado a molibdenita, y conociendo la composición porcentual de esta, se obtiene el total de molibdenita en el relave:

> 16.760,96 t Mo — 59,97 % x — 100 % $\rightarrow x = 27.948$ t molibdenita

A .4.1. Azufre por molibdenita

Corresponde al resto de la masa de molibdenita que no es Mo:

27.948 t - 16.760,96 t = 11.187,04 t S

A .5. Blenda total

Se considerará como relevante la presencia de zinc debido a que es reactivo en algunas etapas del proceso. Se asumirá que todo el Zinc corresponde a blenda, ZnS.

> $0,0245 \% \times 230.676.613 t = 56.515,77 t Zn$ 56.515,77 t Zn - 67,1 % x - 100 % $\rightarrow x = 84.225 t$ blenda

A .5.1. Azufre por blenda

Se obtiene la masa de azufre asociada a ZnS:

 $84.225\,\mathrm{t}$ blenda × 32,85% = 27.668 t S

Obtenemos el azufre restante:

3.091.067 t - 8.504 t - 440.131 t - 11.187,04 t - 27.668 t= 2.603.577 t S

A .6. Pirita total

Se tomará el supuesto de que todo el azufre restante corresponde a pirita, FeS_2 . Con esto, y conociendo la composición porcentual de azufre en pirita se tendrá un tonelaje total de pirita de:

2.603.577 t S — 53,42 %

$$x$$
 — 100 %
 $\rightarrow x = 4.873.787$ t pirita

B. Diagrama de Flujo y Corrientes

En la figura 6.1 se presenta el diagrama de flujo con las corrientes nombradas según los balances de masa. Las corrientes E_i corresponden a entradas globales, F_i a flujos intermedios y S_i a las salidas globales. La línea segmentada corresponde al límite de batería.



Figura 6.1: Flowsheet del proceso.

C. Método de Coe y Clevenger

Para determinar el área de sedimentador, Coe y Clevenger [32] asumieron que el flujo de líquido ascendente siempre es mayor que el movimiento descendiente del sistema. El flujo de líquido ascendiente está dado por:

$$(f-d)F_{alim} \tag{6.1}$$

donde f es la razón másica entre el líquido y el sólido de alimentación (también conocida como dilución de alimentación), d es la razón másica entre el líquido y el sólido en la descarga, y F_{alim} el flujo de alimentación del equipo (t h⁻¹).

En el equilibrio, la velocidad de ascenso iguala a la velocidad de descenso de los sólidos. Así, si v_s es la velocidad de sedimentación (m h⁻¹), A el área transversal del estanque m², y ρ_L la gravedad específica del líquido, entonces en el equilibrio:

$$\left(\frac{f-d}{A\rho_L}\right)F_{alim} = v_s \tag{6.2}$$

Despejando A, se obtiene la fórmula para el área de sedimentador.

$$A = \left(\frac{f-d}{v_s \rho_L}\right) F_{alim} \tag{6.3}$$