



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

**DISEÑO CONCEPTUAL PARA EL PROCESAMIENTO DE  
RELAVES DE PEQUEÑA Y MEDIANA MINERÍA MEDIANTE  
PROCESOS FÍSICOS E HIDROMETALÚRGICOS DE  
CONCENTRACIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERA CIVIL DE MINAS

**ADA NOELIA CONTRERAS PINTO**

PROFESOR GUÍA:

**GONZALO MONTES ATENAS**

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

**PATRICIO DIP SEGOVIA**

**FERNANDO VALENZUELA LOZANO**

SANTIAGO DE CHILE  
2021

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE:  
INGENIERA CIVIL DE MINAS  
POR: ADA NOELIA CONTRERAS PINTO  
FECHA: 02 DE DICIEMBRE 2021  
PROFESOR GUÍA: DR. GONZALO MONTES-ATENAS

## **DISEÑO CONCEPTUAL PARA EL PROCESAMIENTO DE RELAVES DE PEQUEÑA Y MEDIANA MINERÍA, MEDIANTE PROCESOS FÍSICOS E HIDROMETALÚRGICOS DE CONCENTRACIÓN.**

El objetivo principal de esta memoria de título es proponer y estudiar un diseño conceptual de los aspectos técnicos preliminares de dimensionamiento de una planta de procesamiento de relaves perteneciente a la pequeña-mediana minería chilena.

La metodología para desarrollar el estudio conceptual de la planta de proceso involucra 3 etapas. La primera, consistió en elegir entre opciones de tratamiento tanto para cobre y hierro, utilizando información de caracterización del relave, representada por análisis químico, granulométrico y mineralógico. En la siguiente etapa, se da forma a la propuesta de aumento de valor mediante el análisis de alternativas obtenidas con anterioridad, sustentando las elecciones también con lo expuesto en pruebas a escala laboratorio y de pilotaje. La última etapa involucra un estudio técnico conceptual del circuito propuesto considerando una base para línea de proceso del cobre donde se contrasta con un escenario mejorado y se plantean estrategias de dimensionamiento preliminar.

Los resultados indican que el mejor escenario está compuesto de separación magnética, lixiviación, cementación y cloración. La separación física como primera etapa permite generar una corriente rica en cobre (diferenciada de una magnética) y reducir el volumen de relave que va a lixiviación. Mientras que para obtener un pre-concentrado de hierro de ley mayor al 60% es necesario incorporar dos nuevas separaciones magnéticas, donde las especies que aportan a dicha ley son magnetita y hematita. La planta procesa 1.111 ton/día, con 726 ton/día como flujo de entrada a lixiviación, cuya operación es tipo discontinua con 25 ciclos al día y consumo de 29.500 L de solución por ciclo. La ley de cabeza de cobre total se encuentra entre 0,36% a 0,47% aportada por especies tipo óxidos y calcopirita, un P80 de ~240  $\mu\text{m}$  y una recuperación de la etapa entre 50 a 80%. En la cementación se tratan ~30  $\text{m}^3$  en 4 equipos conectados en líneas independientes (en paralelo), con un consumo de chatarra de hierro entre 0,9 a 1,4 ton. La cloración como etapa que mejora la recuperación en lixiviación por la producción de férrico procesa hasta 43  $\text{m}^3$  en 6 equipos operando en líneas paralelas, generando una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  por ciclo de 3,4 a 4,6 g/L, con 12 ciclos al día y una presión de cloro de 0,6 atm. La concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  generada en un día de operación es de 35 g/L, mientras que la de ion clorurado remanente es de ~4 g/L en cada recirculación de la solución del proceso cuyo valor es la mitad del volumen de solución en cloración, lo que permite dos cosas, primero reutilizar la solución para lixiviar durante aproximadamente un día de operación de la planta previo a que precipite  $\text{FeCl}_2$  y requerir un make-up de un ~30 % de agua fresca a cada ciclo de lixiviación. La producción de la planta al día es entre 0,8 a 1,6 ton de cemento de cobre y 16,1 a 31,5 ton/h de concentrado de hierro.

Se concluye que esta propuesta es optimizada y que hay aspectos que coinciden con la revisión de la literatura tales como el pH ácido de 1,5 en lixiviación, de 2 a 3 en cementación para potenciar la electroquímica de la reacción principal cuyo potencial teórico puede ir -100 a 350 mV y que se pueden alcanzar cinéticas de más rápidas y mejores recuperaciones utilizando medio clorurado.

*A las mujeres más importantes de mi vida,*

*Matilde y Jazmín*

## AGRADECIMIENTOS

Es de mi agrado en primera instancia agradecer a mis padres Matilde y Héctor, por su insistente espíritu en que nada me faltara, por su amor y apoyo a lo largo de mi etapa estudiantil. Sin el pilar que ellos constituyen esta conclusión de carrera no habría sido posible. Mención honrosa para mi madre que es la máxima, es irremplazable.

También darles las gracias a mis hermanos Jazmín y Héctor David por alentarme a seguir en los momentos más difíciles, comprenderme a veces, mientras que el resto de las veces simplemente quererme. Han sido un ejemplo para mí en actitud para hacer frente a las situaciones que nos presenta la vida y en la persecución de sus objetivos.

Agradecer con entusiasmo a mi profesor guía Dr. Gonzalo Montes por su enorme paciencia, disposición a ayudar, enseñanzas y dispersión para dar forma a este trabajo de título. A los miembros de la comisión, profesores Patricio Dip y Fernando Valenzuela, gracias por su apoyo y participación. Mencionar también mi gratitud a Gloria Jimenez quien siempre ha sido amable, comprensiva y presente cada vez que he acudido a ella por ayuda administrativa.

Durante el periodo universitario fui conociendo personas (maestras o espejo) en la medida que avanzaba en la carrera, algunos amigos desde plan común mientras que otros en la especialidad minera. Algunos de ellos se han sostenido en el tiempo, mientras que otros se han bifurcado de mi camino siguiendo el propio. Gracias a todos ellos por su cariño, compañía y cervezas los viernes: Catita, R. Servet, Manu B., Diez, Coke, Sol Catalina, Paskal, Rosario, Barby, Frank, Mineres Delitasty (Selma, Tito, Sebita, Jupu, Hdz, Nachito, Brunito, Silver, Sr. Oscar).

Finalmente dar gracias a la Universidad de Chile por la oportunidad de abrir espacios de admisión a jóvenes talentos provenientes de zonas rurales del país con excelente rendimiento académico. Como parte del programa SIPEE tuve la valiosa instancia de conocer a mujeres líderes, fuertes y de grandes corazones que me acompañaron durante el periodo universitario. Gracias a Rosita Deves, Diana Comte, Paula Cabrera y Constanza Paredes.

# Tabla de Contenido

<b>1. Capítulo I: Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Contexto</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Motivación</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3. Objetivos</b> .....	<b>3</b>
1.3.1. General.....	3
1.3.2. Específicos.....	4
<b>1.4. Alcance</b> .....	<b>4</b>
<b>2. Capítulo II: Revisión bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. Pequeña – Mediana Minería</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2. Relave</b> .....	<b>5</b>
2.2.1. Contexto .....	5
2.2.2. Procesamiento relaves .....	9
<b>2.3. Hidrometalurgia</b> .....	<b>14</b>
2.3.1. Óxidos de cobre .....	17
2.3.2. Sulfuros de cobre .....	18
2.3.3. Modelos cinéticos de lixiviación .....	21
2.3.4. Métodos de lixiviación .....	25
2.3.5. Lixiviación en medio clorurado.....	26
2.3.6. Especiación de soluciones acuosas.....	29
2.3.7. Diseño de reactor .....	30
<b>2.4. Cementación</b> .....	<b>32</b>
2.4.1. Aspectos termodinámicos.....	33
2.4.2. Cinética electroquímica .....	36
2.4.3. Cementador minera Los Pelambres.....	40
<b>2.5. Cloración</b> .....	<b>41</b>
2.5.1. Aspectos termodinámicos.....	41
2.5.2. Aspectos cinéticos .....	43

2.5.3. Clorador minera Los Pelambres .....	44
<b>2.6. Concentración magnética.....</b>	<b>45</b>
<b>2.7. Reducción de tamaño .....</b>	<b>48</b>
<b>3. Capítulo III: Metodología .....</b>	<b>50</b>
<b>3.1. Caracterización química y mineralógica.....</b>	<b>50</b>
3.1.1. Análisis químico.....	50
3.1.2. Análisis mineralógico.....	51
3.1.3. Análisis granulométrico.....	51
<b>3.2. Opciones de tratamiento .....</b>	<b>52</b>
<b>3.3. Pruebas preliminares .....</b>	<b>53</b>
3.3.1. Pruebas de lixiviación.....	53
3.3.2. Prueba pilotaje de concentración magnética .....	53
<b>3.4. Análisis de alternativas .....</b>	<b>54</b>
<b>3.5. Línea de procesamiento para hierro.....</b>	<b>55</b>
<b>3.6. Análisis conceptual del proceso para beneficio del cobre.....</b>	<b>55</b>
3.6.1. Circuito de cobre con lixiviación – cementación en medio ácido.....	55
3.6.2. Circuito cobre con lixiviación – cementación en medio ácido y férrica .....	58
<b>4. Capítulo IV: Resultados .....</b>	<b>60</b>
<b>4.1. Caracterización del material de relave.....</b>	<b>60</b>
4.1.1. Análisis químico.....	60
4.1.2. Análisis mineralógico.....	63
4.1.3. Análisis granulométrico.....	66
<b>4.2. Opciones de tratamiento .....</b>	<b>71</b>
<b>4.3. Pruebas preliminares .....</b>	<b>75</b>
4.3.1. Pruebas de lixiviación.....	75
4.3.2. Prueba pilotaje concentración magnética .....	78
<b>4.4. Análisis de alternativas .....</b>	<b>80</b>

<b>4.5. Línea de procesamiento para hierro .....</b>	<b>87</b>
<b>4.6. Análisis conceptual del proceso para el beneficio de cobre .....</b>	<b>88</b>
4.6.1. Circuito de cobre con lixiviación – cementación en medio ácido .....	88
I) Ajuste modelo de núcleo sin reaccionar .....	89
II) Cinética de disolución de cobre con modelo por reacción química .....	93
III) Requerimiento de ácido .....	96
IV) Producto en cementación.....	98
V) Análisis del potencial electroquímico del proceso de Cementación. ....	100
4.6.2. Circuito cobre con lixiviación – cementación en medio ácido - férrico.....	106
I) Etapa de cloración .....	109
II) Formación de especies cloruradas .....	114
<b>5. Capítulo V: Conclusiones.....</b>	<b>123</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>126</b>
<b>7. Anexos .....</b>	<b>133</b>
<b>Anexo A: Pruebas preliminares .....</b>	<b>133</b>
<b>Anexo B: Ajuste modelo núcleo sin reacción .....</b>	<b>138</b>
<b>Anexo C: Software Chem EQL .....</b>	<b>140</b>
<b>Anexo D: Cementación.....</b>	<b>143</b>
<b>Anexo E: Concentración magnética.....</b>	<b>145</b>
<b>Anexo F Matlab .....</b>	<b>147</b>

## Índice de Tablas

Tabla 1: Plantas de tratamiento de relaves (Estay, 2017).....	12
Tabla 2: Menas de cobre tratadas vía hidrometalurgia (Biswas & Davenport, 1994)(Domic Mihovilovic, 2001).....	15
Tabla 3: Reacciones de lixiviación para óxidos de cobre (Schlesinger et al., 2011).....	17
Tabla 4: Reacciones de lixiviación para sulfuros de cobre (Schlesinger et al., 2011) .....	18
Tabla 5: Modelo del núcleo sin reaccionar según tipo de control del proceso.....	24
Tabla 6: Reactores relacionados con el tipo de operación.....	31
Tabla 7: Modelos diferenciales para cementación de cobre según tipo de control .....	38
Tabla 8: Condiciones de operación reactor de cementación (Fredes, 2015).....	40
Tabla 9: Condiciones de operación reactor de cloración (Fredes, 2015) .....	44
Tabla 10: Clasificación de minerales en base a su susceptibilidad magnética.....	45
Tabla 11: Variabilidad de ley para cobre total de entrada a lixiviación .....	56
Tabla 12: Análisis químico de Cu material de relave inicial.....	60
Tabla 13: Análisis químico Cu-Fe de material relave inicial .....	61
Tabla 14: Análisis químico Cu – Fe al material de relave aplicando concentración magnética ...	61
Tabla 15: Análisis químico Cu – Fe para material de relave pulverizado aplicando concentración magnética.....	62
Tabla 16: Análisis químico Cu-Fe Fracción no magnética de relave reducida bajo 74 µm.....	62
Tabla 17: Mineralogía presente en relave del yacimiento Santa Silvia.....	63
Tabla 18: Especies restantes con alto porcentaje en mineralogía fracción magnética .....	65
Tabla 19: Coeficientes de correlación entre valores experimentales y modelados para granulometría .....	69
Tabla 20: Tamaños característicos para el 80 % y 50% bajo tamaño acumulado.....	70
Tabla 21: Coeficientes obtenidos para modelos de ajuste granulométrico .....	70
Tabla 22: Opciones de tratamiento para recuperación de hierro.....	71
Tabla 23: Opciones de tratamiento para la recuperación de cobre.....	73
Tabla 24: Prueba de laboratorio para evaluar lixiviación de cobre contenido en relave.....	75
Tabla 25: Test Lixiviación agitada fracción magnética pulverizada.....	77
Tabla 26: Flujos másicos de cada etapa de pilotaje concentración magnética.....	78
Tabla 27: Balance másico por etapas para Fe y Cu.....	78

Tabla 28: Recuperaciones por etapa para hierro y cobre en pilotaje de concentración magnética	79
Tabla 29: Impurezas clásicas en concentrado de hierro .....	79
Tabla 30: Alternativas ordenadas de diferentes formas para el circuito de recuperación de Cu – Fe. .....	80
Tabla 31: Tonelaje que puede ser alimentado a la primera Etapa de concentración magnética. ..	87
Tabla 32: Balance de masa etapa concentración magnética sin reducción de tamaño.....	87
Tabla 33: Balance de masa etapa concentración magnética con reducción de tamaño.....	88
Tabla 34: Parámetros para $\tau_D$ en NSR por difusión y NSR por reacción química.....	91
Tabla 35: Rango consumo de ácido para lixiviación en circuito LC .....	97
Tabla 36: Producción de cemento de cobre para cinco ciclos, caso mayor volumen de solución proveniente de lixiviación, circuito LC .....	99
Tabla 37: Producción de cemento de cobre para cinco ciclos, caso menor volumen de solución proveniente de lixiviación, circuito LC .....	99
Tabla 38: Equipos requeridos en lixiviación para circuito LC.....	100
Tabla 39: Equipos requeridos en Cementación para circuito LC.....	100
Tabla 40: Tipos de control supuestos para obtener el potencial mixto desde la densidad de corriente .....	102
Tabla 41: Eficiencia de la cementación cuando varían las concentraciones de las especies reducidas en el cátodo.....	105
Tabla 42: Eficiencia de cementación para aumento en el pH.....	106
Tabla 43: Balance en Lixiviación con estimación de férrico requerido y ferroso saliente en circuito LCC .....	106
Tabla 44: Consumo de ácido para ciclo 1 y ciclo 4 en circuito LCC.....	107
Tabla 45: Producción de cemento de cobre para seis ciclos, caso mayor volumen de solución proveniente de lixiviación circuito LCC .....	108
Tabla 46: Producción de cemento de cobre para seis ciclos, caso menor volumen de solución proveniente de lixiviación, circuito LCC .....	109
Tabla 47: Balance en etapa de cloración conversión de un 90% del ferroso en cada ciclo, presión de cloro gas creciente. ....	109
Tabla 48: Porcentaje de cobre cementado respecto al producido, a ser recirculado para etapa de acondicionamiento previo a cementación, caso presión de cloro gas creciente.....	110

Tabla 49: Balance en etapa de cloración conversión variable del ferroso en cada ciclo, presión de cloro gas fija. ....	111
Tabla 50: Cantidad de cobre cementado recirculado respecto al producido, para etapa de acondicionamiento previo a cementación, caso presión de cloro gas fija. ....	112
Tabla 51: Equipos requeridos en Cloración para circuito LCC .....	114
Tabla 52: Concentraciones molares de iones en solución ciclo 1, circuito LCC .....	114
Tabla 53: Concentraciones molares de iones en solución ciclo 5, circuito LCC .....	114
Tabla 54: Estimación cantidad de veces que podría reutilizarse la solución del circuito LCC...	121

## Índice de Figuras

Figura 1: Producción de cobre 2018 y proyección esperada 2019 – 2030. (Cochilco, 2019).....	2
Figura 2: Esquema tranque de relaves convencional (Carvajal, 2018) .....	7
Figura 3: Tipos de relaves y espesadores usados respectivamente (Golder Associates, 2013).....	8
Figura 4: Vista en Planta Tranque relave Ovejería Codelco División Andina.....	13
Figura 5: Vista en Perfil depósito Tranque Relave Convencional (Valdebenito, 2008).....	13
Figura 6: Operaciones Unitarias principales para el Diseño Plantas de Relave(Estay, 2017) .....	14
Figura 7: Diagrama de hidrometalurgia simplificado. Reacción mostrada para lixiviación de malaquita y RH es el extractante orgánico usado en SX (Schlesinger et al., 2011).....	15
Figura 8: Diagrama de Pourbaix en equilibrio para sistema Cu-H <sub>2</sub> O a 25°C (Pourbaix, 1974) ...	17
Figura 9: Diagrama E-pH del sistema Cu-Fe-S-H <sub>2</sub> O a 25°C – 0,1 MPa y concentraciones 10 <sup>-3</sup> M de Cu – Fe, 10 <sup>-1</sup> de azufre (Havlik, 2008). ....	19
Figura 10: Etapas de una reacción heterogénea.....	22
Figura 11: Diagrama representativo modelo de conversión progresiva .....	22
Figura 12: Modelo NSR la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida. ....	23
Figura 13: Representación de las concentraciones de los reactantes y productos para Ecuación 2, caso partícula esférica de tamaño constante. ....	24
Figura 14: Relación entre ley de cobre y el tamaño de las partículas del mineral para diferentes métodos de lixiviación atmosférica .....	26
Figura 15: Diagrama reacciones alternativas tecnología CuproChlor (Duque, 2014) .....	28

Figura 16: Tipos de reactores ideales. ....	31
Figura 17: Diagrama de Pourbaix en equilibrio para sistema Fe-H <sub>2</sub> O a 25°C. Considera sustancias solidas el Fe, Fe (OH) <sub>3</sub> y Fe (OH) <sub>2</sub> (Pourbaix, 1974).....	36
Figura 18: Curvas de magnetización para diferentes materiales magnéticos (no a escala).....	45
Figura 19: Principio de separación magnética.....	46
Figura 20: (a) Efecto del tamaño de partícula en la recuperación; (b) Efecto de la velocidad de flujo de alimentación en la recuperación (Dobby & Finch, 1977).....	48
Figura 21: Diagrama descriptivo de etapas separación magnética pilotaje.....	54
Figura 22: Especies minerales presentes en fracción magnética.....	64
Figura 23: Curva granulométrica comparativa del material de relave inicial y pulverizado .....	66
Figura 24: Curva granulométrica material de relave feed a separación magnética y concentrado de hierro.....	67
Figura 25: Curva Granulométrica relave inicial modelo G-S.....	68
Figura 26: Curva Granulométrica relave inicial modelo R-R .....	68
Figura 27: Curva Granulométrica relave reducido modelo G-S.....	69
Figura 28: Curva Granulométrica relave reducido modelo R-R .....	69
Figura 29: Cinética de recuperación de cobre total y consumo de ácido. ....	76
Figura 30: Cinética recuperación de cobre soluble .....	77
Figura 31: Diagrama de alternativa 1 .....	82
Figura 32: Diagrama de alternativa 3 .....	83
Figura 33: Diagrama de alternativa 5 .....	83
Figura 34: Diagrama de bloques para recuperación de cobre mediante lixiviación ácida y Cementación. ....	84
Figura 35: Diagrama de bloques para recuperación de cobre mediante lixiviación ácido-férrica y cementación .....	85
Figura 36: Diagrama bloques para propuesta de valor. ....	86
Figura 37: Diagrama representativo etapa de acondicionamiento.....	86
Figura 38: Ajuste modelo NSR a datos experimentales de lixiviación relave inicial. ....	89
Figura 39: Ajuste modelo NSR a datos experimentales de lixiviación a fracción rechazo magnético para disolución cobre total.....	90
Figura 40: Ajuste modelo NSR a datos experimentales de lixiviación a fracción rechazo magnético para disolución cobre soluble. ....	90

Figura 41: Ajuste modelo NSR a datos experimentales de lixiviación a fracción magnética para disolución de cobre.....	91
Figura 42: Conversión especie mineral de cobre para diferentes tamaños de partículas .....	94
Figura 43: Concentración de $\text{Cu}^{2+}$ para un tiempo de residencia fijo, cuando la ley de $\text{Cu}_T$ varía. ....	94
Figura 44: Estabilidad del ion $\text{Cu}^{2+}$ concentración 0,016 M, para rango de pH entre 0 y 8. ....	95
Figura 45: Estabilidad del ion $\text{Cu}^{2+}$ concentración 1,0 M, para rango de pH entre 0 y 8.....	96
Figura 46: Consumo de ácido cuando la ley de $\text{Cu}_T$ aumenta.....	97
Figura 47: Variación de la concentración de cúprico en el tiempo cuando es precipitado como cemento de cobre.....	98
Figura 48: Curvas potencial mixto a pH 2, hierro en solución ácida .....	101
Figura 49: Curvas potencial mixto a pH 2, hierro en solución ácida en ausencia de cobre y 7 ppm de $\text{O}_2$ .....	102
Figura 50: Curvas potencial mixto de cementación a pH 2.....	103
Figura 51: Diagrama densidad de corriente vs potencial para la cementación .....	104
Figura 52: Variación de la concentración de ion ferroso y cloruro, caso presión de cloro variable .....	111
Figura 53: Variación de la concentración de ion ferroso y cloruro, caso presión de cloro fija... ..	113
Figura 54: Especies de $\text{Cu}^{2+}$ formadas en solución de lixiviación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	115
Figura 55: Especies de $\text{Fe}^{2+}$ formadas en solución de lixiviación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	116
Figura 56: Especies de $\text{Fe}^{3+}$ formadas en solución de lixiviación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	117
Figura 57: Especies de $\text{Cu}^{2+}$ formadas en solución de cementación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	117
Figura 58: Especies de $\text{Fe}^{2+}$ formadas en solución de cementación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	118
Figura 59: Especies de $\text{Fe}^{3+}$ formadas en solución de cementación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	118
Figura 60: Especies de $\text{Cu}^{2+}$ formadas en solución de cloración para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	119

Figura 61: Especies de $Fe^{2+}$ formadas en solución de cloración para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	120
Figura 62: Especies de $Fe^{3+}$ formadas en solución de cloración para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha) .....	120

## Índice de Ecuaciones

Ecuación 1: Velocidad de reacción y relación de Arrhenius.....	21
Ecuación 2: Reacción entre especie solida en interacción con otra disuelta en medio acuoso .....	23
Ecuación 3: Fuerza Iónica .....	29
Ecuación 4: Modelo de Debye – Hückel para coeficiente de actividad .....	29
Ecuación 5: Modelo de Davies para coeficiente de actividad .....	30
Ecuación 6: Modelo de Güntelberg para coeficiente de actividad .....	30
Ecuación 7: Relación para volumen del reactor flujo pistón en estado estacionario .....	32
Ecuación 8: Reacción óxido-reducción genérica en cementación.....	33
Ecuación 9: Energía libre de Gibbs en función de la constante de equilibrio .....	34
Ecuación 10: Reacción cementación de cobre con hierro .....	34
Ecuación 11: Reacción oxidación de hierro con ácido.....	34
Ecuación 12: Reacción oxidación hierro con ácido en presencia de oxígeno .....	34
Ecuación 13: Reacción oxidación de ferroso con ácido en presencia de oxígeno .....	34
Ecuación 14: Reacción reducción de férrico con chatarra de hierro .....	34
Ecuación 15: Reacción oxidación cobre metálico con oxígeno .....	35
Ecuación 16: Reacción oxidación cobre metálico con férrico .....	35
Ecuación 17: Modelo de cinética de la cementación de cobre .....	37
Ecuación 18: Ecuación de Tafel .....	39
Ecuación 19: Modelo CTC Butler – Volmer.....	39
Ecuación 20: Ley de Fick electroquímica .....	39
Ecuación 21: Densidad de corriente limite.....	40
Ecuación 22: Ley de Henry .....	42
Ecuación 23: Modelo cinética oxidación de ferroso por oxigenación.....	43
Ecuación 24: Modelo cinética oxidación de ferroso por cloro.....	43

Ecuación 25: Modelo distribución de tamaño Gaudin-Schuhmann .....	49
Ecuación 26: Modelo distribución de tamaño Rosin-Rammler.....	50
Ecuación 27: Eficiencia debido a densidades de corriente en cementación.....	58
Ecuación 28: Constante equilibrio para reacción de tenorita con ácido.....	96

# Capítulo I: Introducción

## 1.1. Contexto

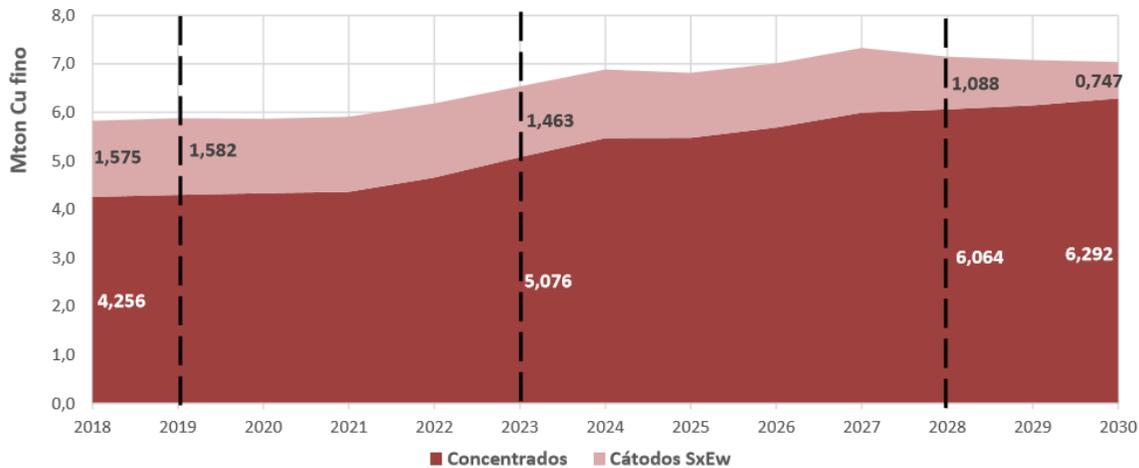
En Chile, la industria minera se sustenta principalmente en la extracción de yacimientos tipo pórfido de cobre, cuyo modelo genético de formación geológica identifica ciertas zonas minerales características a partir de alteraciones donde se concentran las especies de mena. En la medida que se profundiza en el cuerpo mineralizado, en orden desde lo somero a profundo se tienen lastre, óxidos, sulfuros secundarios y sulfuros primarios. Las vías de concentración del metal de interés para los tipos de mineralización mencionadas pueden ser dos: la hidrometalurgia donde el metal valioso es disuelto en un medio acuoso y la pirometalurgia que utiliza procesos a altas temperaturas en presencia de oxígeno. Los procesos hidro han sido ampliamente utilizados para minerales tipo óxido dadas sus características químicas de disolución en diferentes medios, pero dado el agotamiento de estos se han buscado alternativas tecnológicas que involucran temperatura y presión permitiendo su aplicación a minerales sulfurados, pero a mayores costos. Por su parte los procesos piro han constituido el medio convencional de tratamiento de los minerales sulfurados para la obtención de cátodos de cobre electro refinados.

En cada etapa de concentración y purificación del metal valioso se tienen dos corrientes de salida, una cargada del metal y otra con un flujo de descarte o desecho, en el caso del procesamiento convencional de sulfuros, posterior a la reducción de tamaño de la roca se tiene una etapa denominada flotación, desde la cual se recupera un concentrado de cobre al 30 % aproximadamente de dicho metal, mientras que también en esta etapa se genera un descarte llamado relave el que se conforma de material de ganga, agua y otros metales.

La Figura 1 muestra una proyección realizada de cómo la producción hidrometalúrgica (cátodos *Sx Ew*) pasaría de una participación de 27% de la producción total en 2018 a un 11% hacia el año 2030, con el consiguiente crecimiento proporcional en la participación de concentrados.

Se tienen 31 operaciones hidrometalúrgicas activas actualmente, cuyo comportamiento irá a la baja hacia el 2030 pues quedarán solo 19 operativas constituidas por 8 operaciones de la gran minería, 5 de Enami y 6 de la mediana minería. Estimándose que, si la producción vía hidro disminuye 52,6% para 2030 con respecto a la producción en 2018, la producción de cobre fino contenida en

concentrados aumentaría de 4.3 Mt (2018) hasta 6.3 Mt (2030) considerando una tasa de crecimiento anual del 6% (Cochilco, 2019, p. 12).



**Figura 1: Producción de cobre 2018 y proyección esperada 2019 – 2030.** (Cochilco, 2019)

Considerando la información proyectada anterior, junto al agotamiento de depósitos ricos en óxidos y la baja natural en las leyes de los yacimientos sulfurados se tienen ciertas consecuencias como la inexistencia de variados nuevos proyectos hidrometalúrgicos, dejando una capacidad instalada sin utilizar cercana a las 1.3 millones de toneladas (Cochilco, 2019, p. 14); un aumento en la producción de concentrados sin refinar, debido a un procesamiento de mayores volúmenes de material que permitan cumplir con las toneladas de cobre fino requeridas. Por lo tanto, los volúmenes de material de descarte serán proporcionales, generando grandes cantidades de relave.

Desde aquí surge un interés de hacer algo respecto a éste material además de potenciar la aplicabilidad de la vía hidrometalúrgica; ya que frecuentemente el descarte puede albergar concentraciones atractivas de metales valiosos remanentes que podrían ser recuperables, esto debido a que los procesos de concentración no son 100% eficientes, por lo tanto, no se alcanzan recuperaciones de ese orden para el metal de interés contenido en los minerales de mena.

A la fecha se han realizado y se siguen realizando estudios de caracterización de relaves chilenos, por ejemplo, el del Ministerio de Minería en 2016 cuyo propósito era buscar estrategias de explotación principalmente para los que estuvieran en el radio urbano de ciudades. A su vez el Sernageomin desarrolla un estudio como parte del programa “Caracterización Geoquímica de Depósitos de Relaves” el cual cuenta con informes actualizados al presente año donde se han

analizado más de 2,000 muestras extraídas desde la cubeta, muro y sedimentos (Figura 2) pertenecientes a 642 depósitos (SERNAGEOMIN, 2018a).

Por su parte el consorcio JRI – EcoMetales lanzó en el 2019 un manual de uso público para la recuperación de valor desde relaves (Consortio JRI – EcoMetales, 2019), cuyo objetivo es entregar herramientas que permitan obtener un mejor conocimiento del potencial mineralógico de los relaves en Chile contemplando la presencia de elementos químicos atractivos. Dicho manual abarca la descripción de técnicas de perforación, muestreo y análisis químico para las muestras recuperadas. Su propósito se enmarca en un estudio de ingeniería de perfil que considera los primeros pasos a realizar en una evaluación de un depósito de relaves e identificar su potencial económico.

Considerando lo expuesto anteriormente, el presente trabajo de memoria consiste en realizar un estudio de ingeniería conceptual que permita analizar el potencial de un relave inactivo proveniente del procesamiento de minerales sulfurados. Considerando como base un *flowsheet* de reproceso que involucre procesos del tipo hidrometalúrgicos y de concentración física.

## **1.2. Motivación**

Se identificó la oportunidad de estudiar un relave no activo proveniente de un yacimiento de pequeña – mediana minería chilena, cuya mineralización incluye especies sulfuradas y oxidadas portadoras de cobre, hierro, zinc, sílice, entre otras. Luego el material de relave podría contener concentraciones atractivas de dichas especies y con potencial para ser recuperadas mediante un procesamiento de bajo costo en la medida que sus características mineralógicas lo permitan. Por consiguiente, desde el punto de vista medio ambiental y sustentable, la tarea de proporcionar una segunda vida a un pasivo ambiental minero convirtiéndolo en un activo a través de procesos hidrometalúrgicos es lo que compone la principal motivación para llevar a cabo este trabajo, ya que esta línea de procesamiento posee menores impactos desde el punto de vista medio ambiental y económico que el tratamiento vía pirometalurgia.

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. General**

Desarrollar un diseño conceptual, a partir de datos experimentales provenientes de análisis químicos y mineralógicos acoplados con resultados de pruebas de laboratorio y piloto, de los

aspectos técnicos preliminares de dimensionamiento de una planta de procesamiento de relaves perteneciente a la pequeña-mediana minería chilena.

### **1.3.2. Específicos**

- i) Analizar los resultados de caracterización de relave mediante análisis químico, composición mineralógica y granulométrica, determinando su impacto en las opciones de tratamiento.
- ii) Analizar termodinámica- y cinéticamente, los resultados de pruebas preliminares a escala de laboratorio de lixiviación y a diferentes escalas para concentración magnética.
- iii) Evaluar conceptualmente el circuito propuesto para la obtención de cemento de cobre mediante lixiviación, cementación y cloración estableciendo sus limitaciones técnicas derivadas de la implementación de recirculaciones de corrientes principales.
- iv) Desarrollar estrategias para el dimensionamiento preliminar de la planta de tratamiento de material de relave para el escenario de procesamiento que genera mayor valor al negocio minero de beneficio de minerales de cobre y hierro.

### **1.4. Alcance**

En esta memoria se estudiará la factibilidad técnica del circuito propuesto para la planta de manera global a un nivel de ingeniería conceptual preliminar que dé lineamientos bases para una posterior etapa de ingeniería más avanzada.

Se considera que para el proceso estudiado de lixiviación en medio ácido-férrico, el no incluir la etapa de cloración es inviable ya que adquirir el oxidante desde otra fuente implicaría aumentar costos operativos significativamente. En la línea de proceso de hierro se considera un tratamiento en seco para disminuir los requerimientos de agua del *flowsheet* global.

Luego el dimensionamiento de equipos será desde un punto de vista productivo y basado en cálculos teóricos de diseño de reactor y *benchmarking* de equipos que ya funcionan en operaciones de la gran minería. Se planteará una innovación en términos del circuito dado que se obtendrán dos productos valiosos, pero el estudio se realizará utilizando tipos de reactores con principios operacionales conocidos ya aplicados a procesos hidrometalúrgicos.

Queda fuera del alcance realizar un estudio económico preliminar de la planta e incluir cálculos en detalle para instrumentación como cañerías, tuberías, válvulas, bombas, líneas auxiliares.

## **Capítulo II: Revisión bibliográfica**

### **2.1. Pequeña – Mediana Minería**

La mediana minería en Chile se define según cantidad de trabajadores, horas trabajadas y producción por año, los valores respectivamente varían entre 80 a 400 personas,  $2 \times 10^5$  a  $10^6$  horas y menos de 50 kton de cobre fino (SERNAGEOMIN, 2013), mientras la pequeña minería chilena se enmarca según la cantidad de trabajadores, menor a 80 personas.

La pequeña y la mediana minería son actores relevantes para el desarrollo armónico de la industria minera nacional por lo que es importante que las políticas del estado sean realizadas atendiendo sus realidades y necesidades propias, las cuales difieren de la gran minería.

La pequeña minería, si bien realiza un aporte menor a la producción total de cobre, oro y plata, en términos de empleo, su contribución es mucho mayor, especialmente en sectores donde existen menores oportunidades laborales. Asimismo, la pequeña minería es una fuente importante de emprendimientos y de desarrollo económico, ya que se podría esperar que estas empresas alcancen un mayor nivel de desarrollo y puedan convertirse posteriormente en empresas de la mediana minería (SERNAGEOMIN, 2013).

Respecto de la mediana minería actualmente está compuesto por más de 30 compañías, las que aportaron 306.507 toneladas de cobre fino el 2013. Este nivel de producción representó el 5,2% de la producción total del país en dicho año. Las exportaciones de cobre, oro y plata de la mediana minería, en base a la producción de estos metales en el 2013 alcanzarían a US\$ 2.836 millones aproximadamente, cifra que sobrepasa a otros sectores exportadores a nivel nacional, reflejando la importancia económica de este segmento. En el ámbito productivo, la mediana minería en Chile da cuenta de una mayor importancia en la minería de metales como el hierro, zinc y plomo, destacando la producción de hierro que alcanzó a 40,1% de la producción total (SERNAGEOMIN, 2013).

### **2.2. Relave**

#### **2.2.1. Contexto**

El relave corresponde a una suspensión de sólidos en líquidos, formando una pulpa, que es generada y desechada en las plantas de concentración húmeda de especies minerales que han experimentado una o varias etapas en un circuito de molienda fina. El vocablo se aplicará, también, a la fracción sólida de la pulpa que se ha descrito precedentemente (Decreto Supremo N° 248:

Reglamento para la Aprobación de Proyectos de Diseño, Construcción, Operación y Cierre de los Depósitos de Relaves, 2007).

Para su almacenamiento se deben diseñar y construir Depósitos de Relaves definidos como toda obra estructurada en forma segura para contener los relaves provenientes de una planta de concentración húmeda de especies de minerales. Además, contempla sus obras anexas. Su función principal es la de servir como depósito, generalmente, definitivo de los materiales sólidos proveniente del relave transportado desde la planta, permitiendo la recuperación, en gran medida, del agua en que son transportados dichos sólidos (Decreto Supremo N° 248: Reglamento para la Aprobación de Proyectos de Diseño, Construcción, Operación y Cierre de los Depósitos de Relaves, 2007).

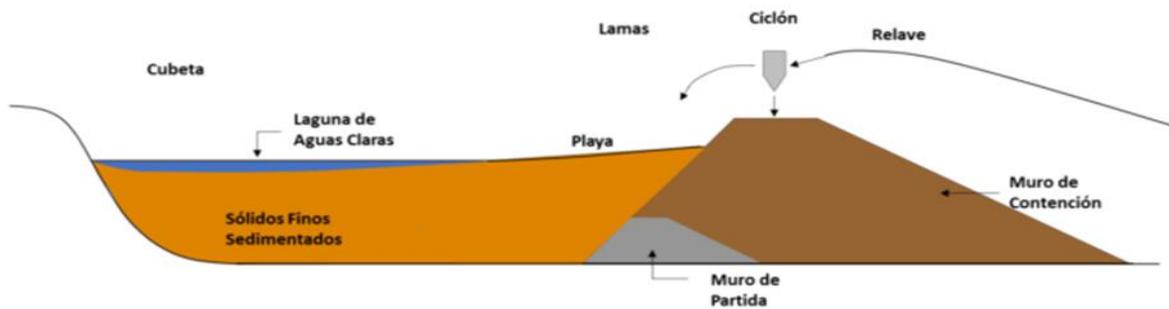
De acuerdo con el Catastro de Depósitos de Relave realizado por el SERNAGEOMIN en 2018, en Chile existen 740 depósitos de relaves, de los cuales 170 están abandonados, 101 activos y 469 no activos. Los depósitos activos corresponden a obras con dueño conocido y en operación. Los no activos son depósitos con dueño conocido, pero fuera de operación. En este caso, el dueño del depósito continúa con el control y monitoreo del depósito. Finalmente, los depósitos abandonados no tienen dueño conocido ni resolución de origen. Se incluye en esta categoría a los depósitos que se les ha verificado su condición de abandono, o si hay información oficial fidedigna que indique que no se efectuó ninguna medida de cierre (SERNAGEOMIN, 2018b).

La forma de almacenamiento de los relaves está relacionada con las características y comportamiento reológico del mismo, dependiendo del porcentaje de sólidos contenidos. Esta relación entre el peso seco del relave y el peso total de la pulpa define el almacenaje, que según la normativa vigente se pueden clasificar en 4 tipos de relaves (Figura 3) (Decreto Supremo N° 248: Reglamento para la Aprobación de Proyectos de Diseño, Construcción, Operación y Cierre de los Depósitos de Relaves, 2007).

### **Relave Convencional:**

*Tranque:* Depósito donde el muro de contención es construido con la fracción más gruesa del relave, correspondiente a las arenas. Para la construcción y operación de este depósito, se considera la separación del relave a través de hidrociclones, los cuales separan la parte gruesa del relave, de la fina. Así, la parte gruesa, o arenas, se utilizan para la construcción del muro de

contención, mientras que la parte más fina, también llamada lamas, se almacena en el depósito (Figura 2 y Figura 5).



**Figura 2: Esquema tranque de relaves convencional** (Carvajal, 2018)

*Embalse:* Es aquel depósito de relaves donde el muro de contención está construido con material de impresito y se encuentra impermeabilizado en el coronamiento y en su talud interno. La impermeabilización puede estar realizada con un material natural de baja permeabilidad o de material sintético como geomembrana de alta densidad. También se denominan embalses de relave a aquellos depósitos que se ubican en depresiones del terreno, en las cuales no es necesaria la construcción de un muro de contención.

**Relaves Espesados:** depósito de relaves donde, antes de ser depositados, son sometidos a un proceso de sedimentación, mediante espesadores, eliminando una parte importante del agua que contienen. El depósito de relaves espesados deberá ser construido de tal forma que se impida que el relave fluya a otras áreas distintas a las del emplazamiento determinado y contar con un sistema de piscinas de recuperación del agua remanente.

**Relaves Filtrados:** depósito de relaves donde, antes de ser depositados, son sometidos a un proceso de filtración, mediante equipos especiales de filtros, donde se asegure que la humedad sea menor a un 20%. Deberá asegurarse que el relave así depositado no fluya a otras áreas distintas a las del emplazamiento determinado.

**Relaves en Pasta:** depósito de relaves que presenta una situación intermedia entre el relave espesado y el relave filtrado, corresponde a una mezcla de relaves sólidos y agua –entre 10 y 25% de agua– que contiene partículas finas, menores de 20  $\mu$ , en una concentración en peso superior al

15%, muy similar a una pulpa de alta densidad. Su deposición se efectúa en forma similar al relave filtrado, sin necesidad de compactación, poseyendo consistencia coloidal.



**Figura 3: Tipos de relaves y espesadores usados respectivamente** (Golder Associates, 2013).

De los tipos de relaves mencionados anteriormente no hay ninguno que tenga una valorización directa tal cual como se deposita, si no que requiere de procesos de concentración físicos y/o

químicos para la obtención de metales de interés que pudiesen estar contenidos al interior del material.

Un relave típico de la industria minera chilena del cobre está compuesto por dos tipos de minerales, una parte metálica compuesta generalmente por calcosina, covelina, calcopirita, enargita, bornita, pirita, magnetita, molibdenita, blenda y galena, mientras en menor cantidad minerales de cobalto, plata y oro. Otra parte mayoritaria (90-95%) no metálica compuesta por cuarzo, feldespato, moscovita/sericita, caolín y biotita (Nueva Minería, 2009). La utilización de esta ganga no metálica produciría el mayor impacto en la disminución de los volúmenes del pasivo generado.

El crear alternativas técnicas-económicas y ambientalmente sustentables que permitan valorizar estos pasivos para obtener corrientes con valor comercial utilizándolos como materia prima, permitirá resolver el problema de operación de desechos teniendo un efecto ambiental positivo, disminuirá costos y aumentará la competitividad de las empresas mineras. En principio el mayor atractivo económico asociado a los relaves está en la recuperación de elementos como son el hierro, cobre, molibdeno y cobalto (Nueva Minería, 2009).

### **Relave de este estudio**

El relave utilizado en este trabajo de título proviene del descarte de la flotación de minerales sulfurados perteneciente a Minera Santa Silvia, empresa de pequeña-mediana minería con operaciones cercanas a La Higuera comuna de la provincia de Elqui, región de Coquimbo, Chile. En la actualidad el relave cumple con una clasificación de tipo no activo con un volumen permitido para procesar de 800.000 toneladas, donde la intervención del clima costero de la zona ha propiciado la evaporación en las laderas circundantes del depósito, generando una duna con menor humedad, debido a la gran cantidad de años que ha estado el material en el mismo lugar. En la sección 4.1. se observan pruebas de caracterización realizadas al material de relave.

#### **2.2.2. Procesamiento relaves**

El creciente interés en utilizar los relaves para darles una segunda vida útil ha sido recurrente en los últimos años debido dos factores en general, el primero, es la tendencia a que sigan aumentando los volúmenes de material descartado ya que la demanda por productos minerales continuaría creciendo y segundo las leyes minerales de cabeza van en descenso en los yacimientos

actuales tratados por hidrometalurgia (Chen Wang, David Harbottle, Qingxia Liu, 2014). La búsqueda activa de nuevas combinaciones de procesos unitarios que permitan recuperar metales atractivos económicamente sustenta diversos estudios, desde caracterizar el material evaluando su comportamiento frente a pruebas de bio y/o hidrometalúrgicas o separación mecánica hasta evaluar desafíos y aspectos críticos que pueden influir al momento de realizar el diseño de plantas de relaves.

El estudio de un relave para obtener hierro en Brasil en la provincia minera del Cuadrilátero Ferrífero muestra como la concentración magnética de alta intensidad puede aumentar la recuperación en masa de hierro en el concentrado, en este estudio en particular sobre un 20wt% y disminuir la de cuarzo más a de 35wt%, para características particulares del relave en la muestra inicial de un  $d_{80} = 4\text{mm}$ , ley de Fe de 30,3 wt% y 55,4 wt% para cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), identificando especies minerales como hematita, goetita, magnetita, caolinita (5,3% de ley) y apatita. Cuya muestra había sido previamente procesada en una etapa de concentración gravitacional (Dauce & , Guilherme Bernardes de Castro, Margarida Márcia Fernandes Lima, 2018).

Se tiene también que el uso de un gradiente alto de campo magnético no siempre es la mejor opción pues si bien se podría recuperar un mayor % esto es en detrimento de la ley de la especie de interés ya que se arrastrarían más impurezas. J. Svoboda lo muestra en su investigación para recuperar minerales de cobre y plomo de un relave de flotación de la mina Tsumeb en Namibia, África. Si bien las susceptibilidades magnéticas de los complejos minerales cobre – plomo eran bajas, se obtuvieron recuperaciones entre 50-60% que eran casi independientes al campo magnético entre un rango de 0,5 y 2,2T, mientras que la ley del concentrado magnético disminuía con el aumento de la inducción magnética (Svoboda et al., 1988). Efectos positivos sobre la ley se observaron al aumentar la tasa de flujo de pulpa ingresada al concentrador, mientras que deslamar las muestras era muy relevante para no afectar profundamente el rendimiento del equipo.

Circuitos de procesamiento más elaborados logran mejores leyes y recuperaciones. Una técnica que comprende reducción directa a base de carbón seguida de separación magnética se utilizó para obtener, desde relaves en China, una materia prima que se puede utilizar en la producción de soportes de acero denominada CIP (*copper-bearing iron powders*), alcanzando una ley mayor a 90% para el hierro y mayor a 0,8% para el cobre, además de recuperaciones sobre el 80% para ambas especies (Ceng et al., 2017). Lo anterior se logra por una primera etapa de reducción de

tostado lo que implica trabajar a altas temperaturas ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) impactando en los costos energéticos del proceso.

La configuración propia de los equipos de concentración magnética también puede ser un plus a la hora de mejorar las leyes de especies minerales de hierro. En un separador magnético pulsante de alto gradiente o campo magnético se logró aumentar la ley de hierro de un 28,7% a un 54,3% para obtener hematita desde relaves, rendimiento mucho mejor comparado con un concentrador magnético de alto campo convencional. Incorporar golpes pulsantes y frecuencia al flujo de pulpa de relave tratado mejoró el rendimiento (L. Chen et al., 2009).

Para obtener especies diferentes al hierro, se ha optado por estudiar alternativas del tipo biotecnológicas que involucran una disolución en medio acuoso con bacterias para la extracción del metal. Este es el caso de la biolixiviación como un nuevo enfoque para el tratamiento de relaves. Protocolo de lixiviación en dos etapas para la recuperación de cobre desde relaves de minas en España y Serbia, logró extracciones de cobre entre 80 a  $>90\%$  biolixiviando las muestras a  $45^{\circ}\text{C}$ , en ambiente reductor agregando azufre elemental, además de permitir caer el pH  $\sim 1$  punto al cual se impusieron condiciones anaeróbicas para un consorcio microbiano lo que permitió el crecimiento de bacterias acidófilas termo-tolerantes (*Acidithiobacillus caldus* y *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) en los relaves. El cobre en el PLS fue precipitado como una fase de sulfuro utilizando sulfuro de hidrógeno producido en un biorreactor, co-precipitando también pequeñas cantidades de plata (Falagán et al., 2017).

La lixiviación ácida de relaves de flotación ha sido estudiada con mayor amplitud para recuperar cobre, relaves que contienen un 0,2% de ley han reportado recuperaciones desde 60 a 70% variando factores como el valor del pH de la solución de lixiviación, agitación, densidad de pulpa, tamaño de partícula, concentración ion férrico, tiempo y temperatura (Antonijević et al., 2008). Prácticas de lixiviar relaves para producir una pulpa polimetálica con la finalidad de reciclar los metales, para la eliminación respetuosa con el medio ambiente de los relaves y revelar su valor de recursos se ha estudiado en China (T. Chen et al., 2014).

Mientras que pruebas de caracterización a un relave antiguo en Chile, han reportado un 0,5% de Cu soluble, con un  $P_{80}$  de 148  $\mu\text{m}$ . El estudio de cinética de lixiviación ácida para este material evidenció un 80% de recuperación del cobre en la primera hora de la prueba, pero con un alto consumo de ácido (30 g/l) a un 25% de sólidos y temperatura ambiente (Vargas et al., 2013). Lo

que indicaría que realizar la lixiviación en tiempos cortos menores a una hora sería de beneficioso para mitigar el consumo del ácido, esto es avalado también en la caracterización de un relave en Taltal, norte de Chile (Aguirre, 2017).

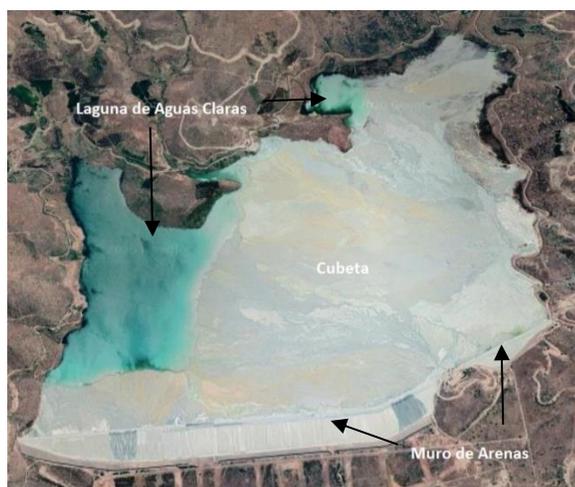
En diferentes partes del mundo se ha encontrado viable económicamente recuperar cobre desde relaves mediante la lixiviación (Holmes, 1976) (T., 1990) (Ngulube Ronald., Lungu Musango., Mulenga Stephen B. & Agrawal., 2017), existiendo operaciones de plantas de relaves en el mundo y en Chile que ya obtienen metales desde este residuo, como se ejemplifica en la Tabla 1.

**Tabla 1: Plantas de tratamiento de relaves** (Estay, 2017).

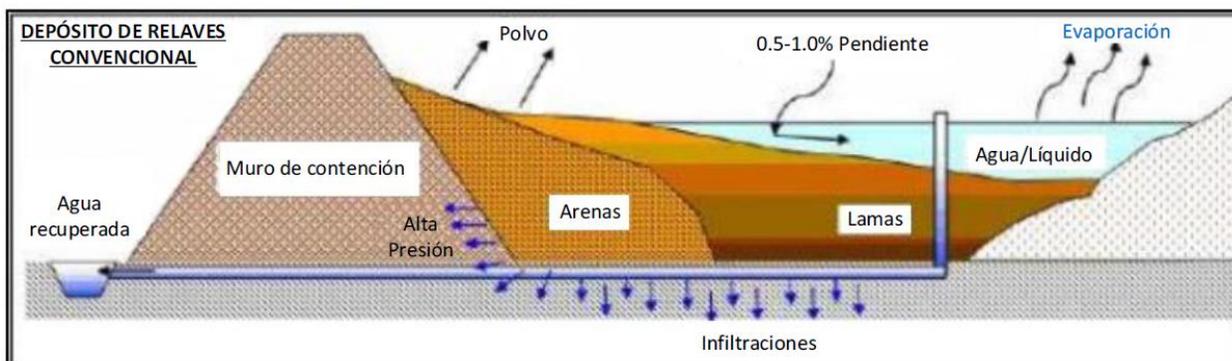
<b>Parámetro/Planta</b>	<b>Nchanga</b>	<b>Las Lagunas</b>	<b>Valle Central</b>	<b>Alhué</b>
Capacidad de Tratamiento [tpd]	42.000	2.200	130.000	3.300
Tipo Relave	Cobre	Oro – Plata	Cobre – Molibdeno	Oro – Plata – Zinc
Proceso Planta	Lix. Agitada	Albión/CIL	Flotación	Lix. Agitada /CIP/Flotación
Ley	0,75%	0,5 Au eq.	0,12% Cu	1,3 g/t Au
País	Zambia	Re. Dominicana	Chile	Chile
Estado Actual	Operando	Operando	Operando	Operando

Existen desafíos y aspectos críticos para diseñar una planta de tratamiento de relaves. Uno de los aspectos preliminares a considerar para la caracterización del relave, es el muestreo pues el comportamiento del depósito a lo largo del espacio contenedor es diferente y segregado en particular en tres aspectos fundamentales: la distribución de tamaños de las partículas, liberación de la especies minerales y la distribución de leyes del material (Chávez, 2017).

La segregación y estratificación del suelo a lo largo del tranque de depósito es influenciado por la manera en que es descargado el relave, si es sub-aerea forma corrientes de baja velocidad, presentando un flujo laminar y a su vez con poca profundidad permite que el relave fluya (Conejera, 2016) generando la situación observada en la Figura 4 y Figura 5.



**Figura 4: Vista en Planta Tranque relave Ovejera Codelco División Andina**



**Figura 5: Vista en Perfil depósito Tranque Relave Convencional (Valdebenito, 2008)**

Por lo tanto, para la caracterización del recurso lo ideal sería tener una representación confiable del depósito mediante sondajes en distintos puntos (cubeta, lamas, arenas) y profundidades, para generar un conocimiento estadístico del mismo.

La definición del proceso a usar para el reproceso quedará determinada por la granulometría, humedad y caracterización mineralógica. Por ejemplo, si el mayor contenido es de sulfuros primarios la flotación sería una buena opción para recuperar el metal valioso, para sulfuros secundarios aplicaría alguna de las variantes de lixiviación (a alta temperatura, química agitada férrica cloro, biolixiviación en estanques agitados), para óxidos se utilizaría lixiviación agitada con ácido y si fueran minerales mixtos dependiendo de la proporción podrían ser tratados con una combinación de los procesos mencionados anteriormente.

Un plan de extracción para el relave tiene limitantes dadas por la heterogeneidad, estabilidad y distancia, en general no permite realizar planes de producción donde se traten altas leyes al comienzo de la operación (Estay, 2017). Mientras que el sistema de manejo de material quedará determinado por las características del tranque y su condición húmeda o seca.

Otro aspecto crítico en el diseño son el control de operaciones unitarias principales (ver Figura 6) que difieren con el tratamiento de minerales minados, siendo fundamental entender las diferencias y establecer los aspectos particulares del material depositado.

Los principales desafíos son crear procedimientos en la operación con los que se pueda identificar mineralogía y localización de leyes para depósitos activos, generando un registro para su valor futuro y también optimizar el manejo de pulpas con granulometrías finas para la reducción de costos (Estay, 2017).



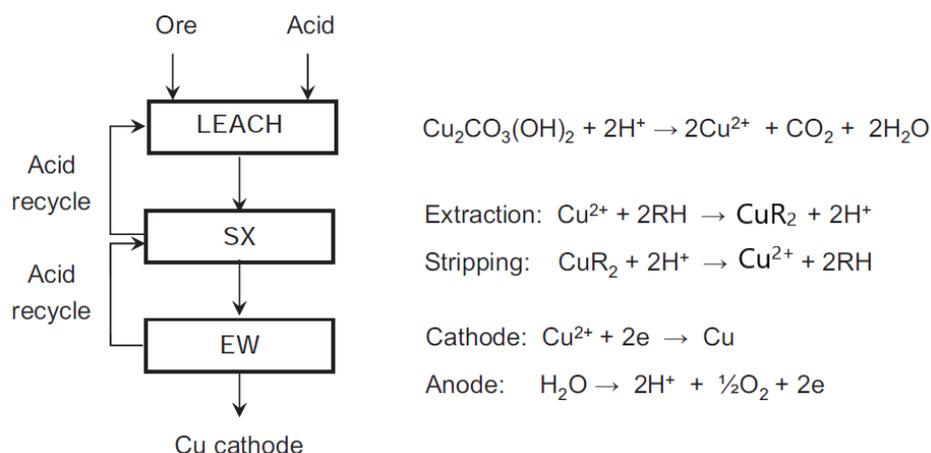
**Figura 6: Operaciones Unitarias principales para el Diseño Plantas de Relave**(Estay, 2017)

### 2.3. Hidrometalurgia

Hidrometalurgia es la ciencia de utilización de métodos acuosos para extracción de metales desde sus minerales.

Minerales de cobre han sido procesados mediante esta vía para su recuperación, cuyo proceso clásico (Figura 7) consiste en la disolución o lixiviación (*Leaching*) del mineral o residuo mina en ácido sulfúrico generalmente, para producir una solución acuosa portadora de cobre. Con ella se obtiene un electrolito puro alto en cobre a través de una etapa de extracción por solventes (SX).

Finalmente, el electrolito se somete a un proceso de Electro-obtención (*EW*) que genera cátodos de cobre u otras opciones metalúrgicas económicamente rentables (Biswas & Davenport, 1994).



**Figura 7: Diagrama de hidrometalurgia simplificado. Reacción mostrada para lixiviación de malaquita y RH es el extractante orgánico usado en SX** (Schlesinger et al., 2011)

Por lo tanto, la hidrometalurgia se basa en dos pasos principales: la transferencia de metal o metales de un mineral o concentrado a la solución y la extracción selectiva del metal desde la solución cuya operación está basada en métodos de precipitación o extracción líquida u otras alternativas.

Cada proceso específico puede ser utilizado para la producción de metales con amplia gama de pureza, por lo que se deben considerar los aspectos teóricos referentes al control de la tasa y el alcance de las reacciones químicas que se desarrollan en el sistema, quienes con el debido control conducen a la extracción de metales con la composición requerida.

La Tabla 2 muestra las principales fuentes minerales para extraer cobre mediante hidrometalurgia y como es su comportamiento de disolución frente al agente lixivante ( $H_2SO_4$ ).

**Tabla 2: Menas de cobre tratadas vía hidrometalurgia** (Biswas & Davenport, 1994)(Domic Mihovilovic, 2001)

Tipo	Minerales Comunes		Cinética relativa	Tiempos de Referencia
<b>Minerales Secundarios</b>				
Carbonatos	Azurita	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Muy rápida a temperatura ambiente	Segundos a minutos Disolución completa
	Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$		
Óxidos	Cuprita	$Cu_2O$	Moderada	Días – semana
	Tenorita	$CuO$	Rápida	Horas

Hidro-Silicatos	Crisocola	$CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	Rápida	Horas
Sulfatos	Antlerita	$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$	Muy rápida a temperatura ambiente	Segundos a minutos Disolución completa
	Brocantita	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$		
Cobre Nativo	Cobre metálico	$Cu^0$	Moderada	Días – semana
Sulfuros Secundarios (supergeno)	Calcosina	$Cu_2S$	Lenta Requiere oxidante	Semanas - meses Disolución puede no ser completa
	Covelina	$CuS$		
<b>Minerales Primarios</b>				
Sulfuros Primarios (hipógeno)	Calcopirita	$CuFeS_2$	Muy lenta Requiere oxidante	Años Disolución incompleta
	Bornita	$Cu_5FeS_4$		
	Enargita	$Cu_3AsS_4$		

La Lixiviación como proceso característico de la hidrometalurgia tiene por principio la disolución de una o más especie(s) mineral(es) que suelen denominarse menas metálicas y que portan el metal valioso ya sea cobre, oro, plata, molibdeno, cinc, entre otros. Con la adición del lixivante (reactivo) como ácido (sulfúrico o clorhídrico) y agentes oxidantes dichas menas reaccionan liberando diferentes iones al medio acuoso dando lugar a un sistema de tipo físico, químico o electroquímico.

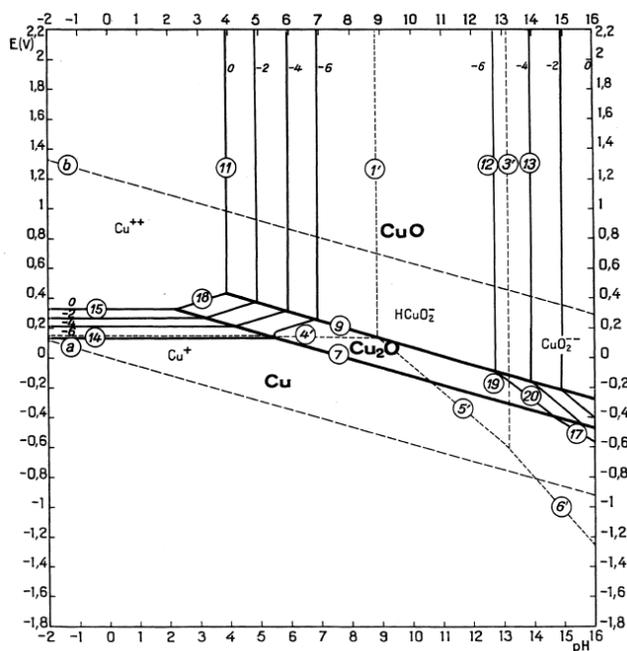
El ambiente en el que ocurre la lixiviación puede ser del tipo sulfato, clorurado, nitrato o amoniacal (Duque, 2014). Si la disolución fuese 100% eficiente, el metal valioso en su forma iónica debería ser contenido en su totalidad en la solución respecto al mineral alimentado, aspecto que en la práctica no ocurre dado que existe una dependencia de la naturaleza del sólido. Por lo tanto, el comportamiento frente a la lixiviación es distinto para especies de interés como óxidos y sulfuros de cobre.

Dado que las reacciones no ocurren de manera infinita en el tiempo, existen dos áreas que estudian el comportamiento de estas. Aspectos termodinámicos donde se define el estado de equilibrio o final pues la especie mineral llega a un punto donde se detiene su reacción, ya sea porque el reactivo se consumió o cambiaron las condiciones dentro del sistema; y aspectos cinéticos que hacen referencia a la velocidad con la que se alcanza el estado de equilibrio mencionado (Havlik, 2008).

### 2.3.1. Óxidos de cobre

El ion cúprico  $Cu^{2+}$  se encuentra estable según el potencial y pH que definen un área o región observada en el diagrama de Pourbaix cobre – agua en la Figura 8, es decir, puede estar disuelto bajo condiciones ligeramente ácidas ( $pH < 5$ ).

Para los minerales oxidados de cobre la fuerza o energía que promueve la disolución es proporcionada por la existencia y cantidad de los iones  $H^+$  en la solución lixivante (Domic Mihovilovic, 2001). Estos minerales no sulfurados pueden ser lixiviados directamente en soluciones acuosas ácidas, como por ejemplo la reacción de tenorita (R-1) observada en la Tabla 3 la cual es puramente química (líneas verticales en diagrama Pourbaix) dado que su disolución solo depende del  $pH$  (Biswas & Davenport, 1994).



**Figura 8: Diagrama de Pourbaix en equilibrio para sistema Cu-H<sub>2</sub>O a 25°C (Pourbaix, 1974)**

En el caso de la cuprita se tiene que es un óxido para el que la disolución puramente química no es completa, alcanzando solo un 50% (Domic Mihovilovic, 2001) lo que indica que requiere un oxidante (R-2, R-3 Tabla 3) para una disolución completa. Lo anterior también se observa en la Figura 8 donde la zona de la cuprita está delimitada con líneas oblicuas dependiendo de una variación en el potencial redox y no solamente del  $pH$ .

**Tabla 3: Reacciones de lixiviación para óxidos de cobre (Schlesinger et al., 2011)**

Reacción	Expresión	Entalpía $\left[\frac{kJ}{mol\ Cu}\right]$
R-1	$CuO + H_2SO_4 \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O$	-85,717
R-2	$Cu_2O + 2H_2SO_4 + 1/2 O_2 \leftrightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$	-313,69
R-3	$Cu_2O + 2H_2SO_4 + Fe^{3+} \leftrightarrow 2CuSO_4 + Fe^{2+} + 2H_2O$	-354,29
R-4	$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow CuSO_4 + 2H_2O$	-371,142
R-5	$CuCO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O + CO_2$	-429,432
R-6	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 3H_2SO_4 \leftrightarrow 4CuSO_4 + 6H_2O$	-1021,88
R-7	$Cu_2CO_3(OH)_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2CuSO_4 + 3H_2O + CO_2$	-1120,46

La Tabla 3 y Tabla 4 entregan valores para entalpías de las reacciones de los óxidos de cobre y sulfuros respectivamente, en el medio ácido, valores que evidencian que las reacciones liberan energía para producir un mol de cobre. Se ha reportado que cuando el módulo de la entalpía es mayor a 20 kJ, la transferencia de masa entre las especies y el medio acuoso responde a un sistema controlado por reacción química, mientras que a menor valor de 20 kJ el control del proceso sería mayormente por difusión (Duque, 2014).

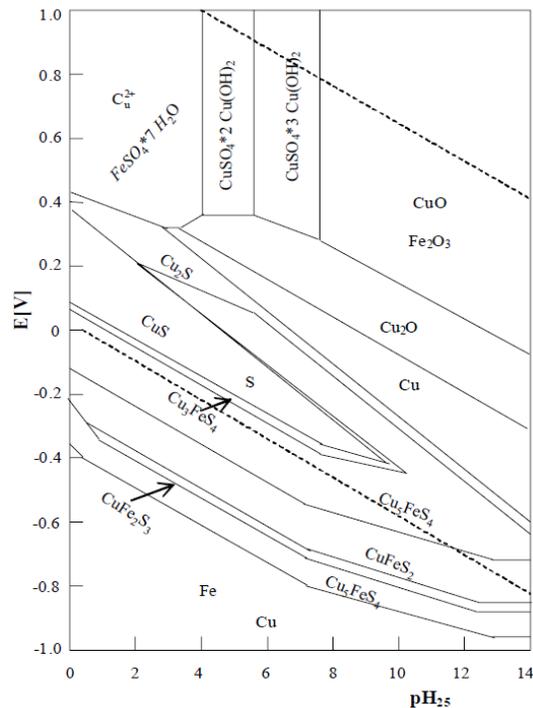
### 2.3.2. Sulfuros de cobre

Para minerales sulfurados las reacciones redox de oxidación predominan ya que aumentan el potencial electroquímico de la disolución, lo que permite que la diferencia de potencial en pares de especies reaccionantes de interés sea mayor implicando una mayor disolución. La fuerza para remover electrones es proporcionada por la presencia y concentración, en la solución, no solo de una mayor acidez sino también de “aceptadores de electrones” como el oxígeno o el ion férrico. Por lo que las velocidades relativas de disolución -cinéticas de lixiviación- de las diferentes especies de cobre están relacionadas directamente con la cantidad de electrones que se requiere remover para solubilizar cada una. (Domic Mihovilovic, 2001)

La Tabla 4 muestra las reacciones para especies principales de sulfuros de cobre con ácido sulfúrico y oxidantes, mientras que la Figura 9 corresponde al diagrama de Pourbaix para el sistema  $Cu - Fe - S - H_2O$ .

**Tabla 4: Reacciones de lixiviación para sulfuros de cobre** (Schlesinger et al., 2011)

Reacción	Expresión	Entalpía $\left[\frac{kJ}{mol\ Cu}\right]$
R-8	$CuFeS_2 + H_2SO_4 + 4Fe^{3+} \leftrightarrow CuSO_4 + 5Fe^{2+} + 2S^0 + 2H^+$	-39,361
R-9	$Cu_2S + H_2SO_4 + 1/2 O_2 \leftrightarrow CuSO_4 + CuS + H_2O$	-215,965
R-10	$Cu_2S + H_2SO_4 + Fe^{3+} \leftrightarrow CuSO_4 + Fe^{2+} + CuS + 2H^+$	-29,275
R-11	$CuS + H_2SO_4 + 1/2 O_2 \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O + S^0$	-198,267
R-12	$CuS + H_2SO_4 + 2Fe^{3+} \leftrightarrow CuSO_4 + 2Fe^{2+} + S^0 + 2H^+$	-6,373



**Figura 9: Diagrama E-pH del sistema Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25°C – 0,1 MPa y concentraciones 10<sup>-3</sup> M de Cu – Fe, 10<sup>-1</sup> de azufre (Havlik, 2008).**

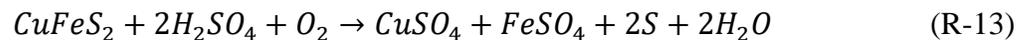
Desde el punto de vista de la velocidad de disolución, cualitativamente se aprecian grandes diferencias entre las especies minerales, tal como se observa la clasificación asignada a las cinéticas en la Tabla 2.

En la Figura 9 se aprecia que minerales primarios como calcopirita y bornita son más complejos de solubilizar ya que requieren una fuerza oxidante mayor. En particular, la calcopirita es un mineral refractario difícil de disolver en condiciones ambientales y donde su cinética también se ve afectada, siendo clasificada como muy lenta (generalmente en condiciones de pila y botadero)

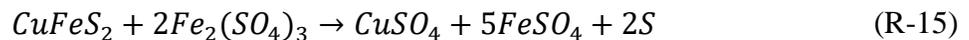
debido a la pasivación producida en la superficie del sólido la cual bloquea el paso libre del agente lixivante (Hiskey, 1986).

La naturaleza de la capa pasivante o insoluble, dependerá de las condiciones en las que se desarrolla el proceso, lo que se ha discutido y reportado con diferentes hipótesis. Por ejemplo, que el hierro (*Fe*) se lixivia desde  $CuFeS_2$  antes que el cobre (*Cu*) lo haga, dejando atrás una capa pasiva de  $CuS_2$  metaestable (Biswas & Davenport, 1994), mientras otro autor reporta que sería la covelina ( $CuS$ ) la especie intermedia principal (D. Lu et al., 2016). También se ha atribuido a la formación de un polisulfuro (Linge, 1976)(Klauber et al., 2001), a una capa de azufre (Dutrizac, 1990)(Lv et al., 2019) o a precipitados de hierro (Stott et al., 2000)(Wang et al., 2016).

En condiciones de presión y temperatura particulares, la calcopirita en ambiente oxidativo reaccionaría de acuerdo con la reacción (R-13)



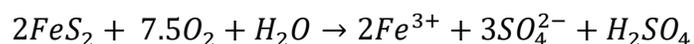
El sulfato de hierro (II) producido consumiría ácido en presencia del  $O_2$  reaccionando para generar un sulfato férrico según la reacción (R-14). Mientras que el férrico con su potencial oxidante ayuda a la lixiviación de calcopirita de manera más directa que el oxígeno según la reacción (R-15)



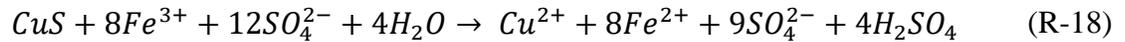
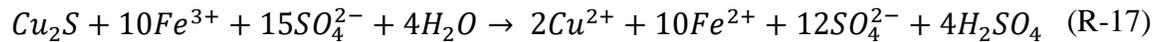
Sin embargo, la solubilidad del  $O_2$  en soluciones de lixiviación es baja alrededor de  $0,005 \frac{kg}{m^3}$  mucho menor que el  $0,1 a 2 \frac{kg}{m^3}$  de  $Fe^{3+}$  encontrado en dichas soluciones. Luego es más probable que los minerales sulfurados se lixivien antes con férrico que con el oxígeno disuelto.

El férrico ( $Fe^{3+}$ ), puede ser generado mediante reacciones asistidas por bacterias con el oxígeno del aire. La pirita es la principal fuente que en presencia de oxígeno se oxida (R-16), luego las bacterias catalizan la reacción para producir ferroso, el que vuelve a reaccionar con  $O_2$ , produciendo férrico y ácido sulfúrico debido a la acción nuevamente de las bacterias (Biswas & Davenport, 1994).

(R-16)



Además, el férrico lixivía sulfuros secundarios de cobre mediante reacciones generales como las reacciones 17 y 18.



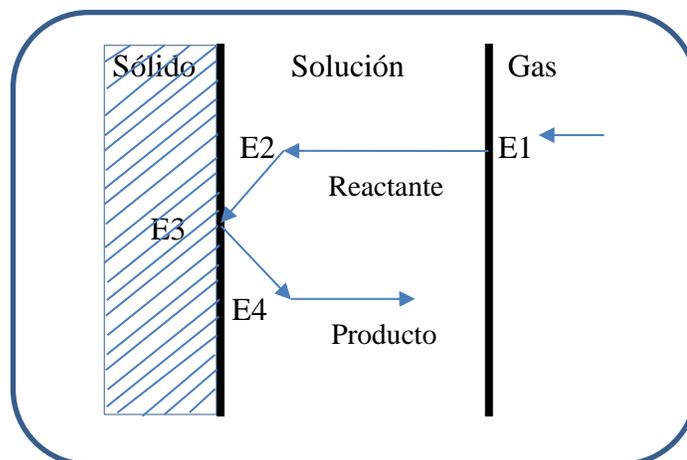
### 2.3.3. Modelos cinéticos de lixiviación

La cinética referente al proceso químico define la tasa a la cual el estado de equilibrio de las reacciones se establece, lo que también indica el tiempo de reacción requerido por realización y conclusión de las reacciones químicas esenciales. Dicha tasa o velocidad de una reacción queda representada por la Ecuación 1, donde  $n$  es el orden global de la reacción y la constante cinética  $k$  depende de la temperatura según la relación de Arrhenius (Havlik, 2008). Cuando la reacción es de primer orden  $C = C_0 e^{-kt}$ .

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^n ; k = Ae^{-Ea/RT}$$

#### Ecuación 1: Velocidad de reacción y relación de Arrhenius

Considerando que en hidrometalurgia las reacciones que ocurren son generalmente del tipo heterogéneas se tiene una interacción de los reactivos mediante Etapas (Figura 10), donde E1 es la difusión del reactivo en fase gas hacia la interfase gas-líquido, E2 es la difusión de los reactantes hacia la interfase sólido-líquido, E3 es la reacción química en la interfase sólido-líquido y una E4 para la cual los productos difunden hacia el seno de la solución.



### Figura 10: Etapas de una reacción heterogénea

El control que determina la velocidad global de la reacción corresponde al paso más lento, luego si las Etapas 1, 2 y/o 4 son las más lentas el control del proceso es difusional, mientras que si la Etapa 3 es la más lenta se tiene que el control es químico.

Existen modelos idealizados que han sido estudiados para representar al mecanismo cinético que ocurre en la lixiviación de especies portadoras de cobre. Entre ellos se encuentra el de conversión progresiva (Figura 11) donde el gas o líquido reaccionante entra y reacciona simultáneamente en toda la película sólida con velocidades que difieren en cada lugar, por lo que el sólido se continúa convirtiendo progresivamente; el de núcleo sin reaccionar (Figura 12) en cuyo modelo la reacción ocurre primero en la superficie exterior de la partícula, luego la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, quedando atrás material convertido y un inerte (cenizas). Por lo que queda un núcleo de sólido sin reaccionar y cuyo tamaño disminuye a medida que ocurre la reacción (Levenspiel, 1987a). Debido a que el modelo de núcleo sin reaccionar es ampliamente utilizado (Levenspiel, 1987a) y observado experimentalmente (Guiachetti, 2011), se usará dicho modelo en este trabajo.

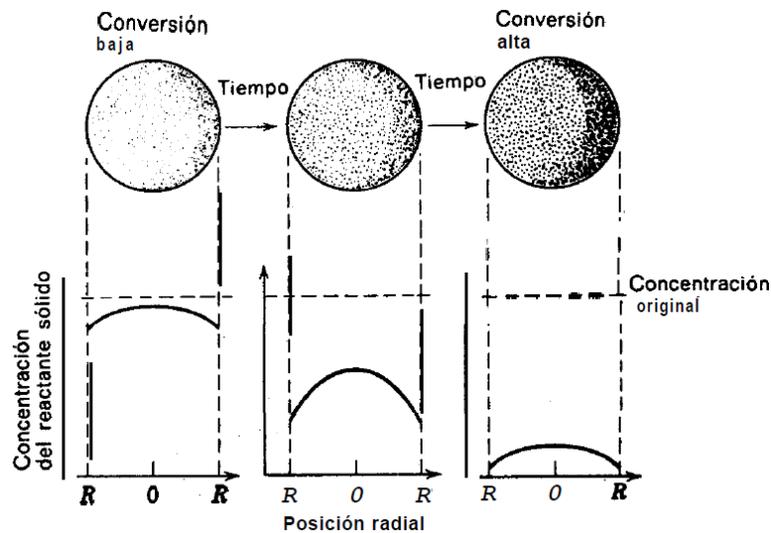
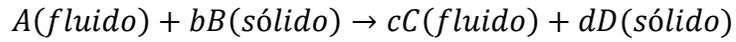


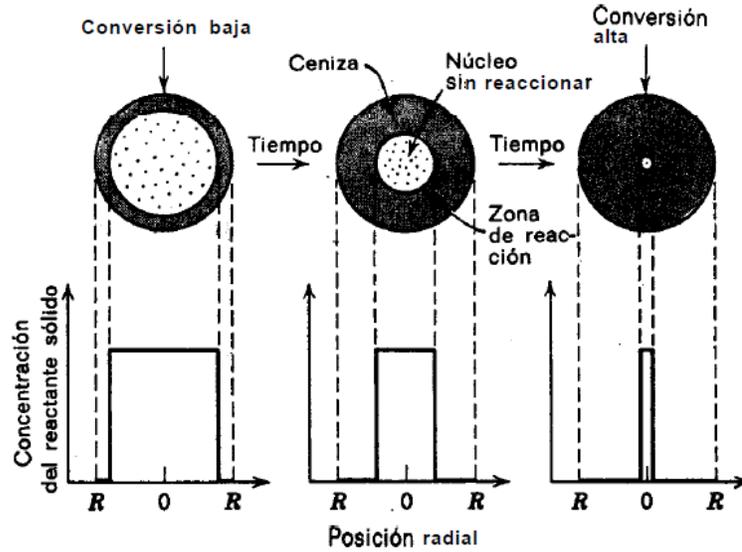
Figura 11: Diagrama representativo modelo de conversión progresiva

Un ejemplo clásico es la Ecuación 2 en la cual hay una especie sólida interactuando con otra disuelta en un medio acuoso tal como en la práctica estaría representado por las reacciones R-8 y R-13, donde se forma una capa de ceniza porosa o sólido por la oxidación del azufre.

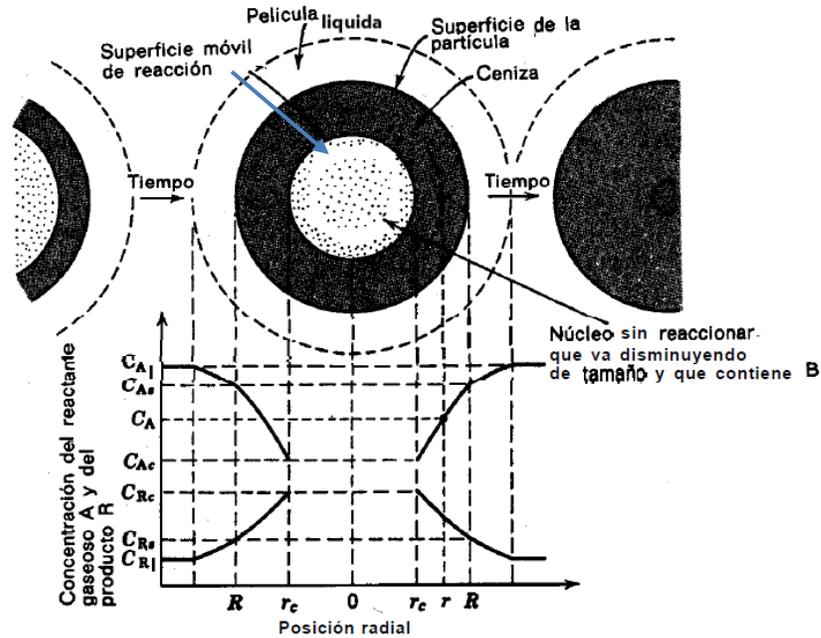


**Ecuación 2: Reacción entre especie sólida en interacción con otra disuelta en medio acuoso**

En la Figura 13 se observa como varía la concentración del agente lixivante acuoso o gaseoso y del producto generado en función de radio de la partícula sin reaccionar.



**Figura 12: Modelo NSR la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida.**



**Figura 13: Representación de las concentraciones de los reactantes y productos para Ecuación 2, caso partícula esférica de tamaño constante.**

Luego según el modelo de NSR se tendrían 5 etapas para la ocurrencia de la reacción en el tiempo, que a diferencia de las etapas planteadas en la Figura 10 se agrega en la E2 que el reactante A debe difundir a través de la capa de cenizas hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado, mientras en la E4 los productos formados difunden nuevamente, pero hacia el exterior del sólido y en la E5 finalmente difunden al seno del fluido.

La Tabla 5 muestra un resumen de las ecuaciones que describen el modelo del núcleo sin reacción de acuerdo con la etapa controlante. El desarrollo extendido para llegar a dichas expresiones se encuentra ampliamente en la literatura (Guiachetti, 2011; Levenspiel, 1987a), por lo que no se ahonda en ellas.

**Tabla 5: Modelo del núcleo sin reaccionar según tipo de control del proceso**

Tipo de Control	Tiempo para conversión total** ( $r_c = 0$ )	Conversión requerida a tiempo $t^*$
Difusión a través del líquido	$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_l C_{Al}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B$
Difusión a través de la capa de ceniza	$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Al}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$
Reacción Química	$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Al}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$

\*depende del radio del sólido remanente  $r_c$

\*\* $\rho_B$  densidad molar sólido B,  $R$  radio inicial de la partícula,  $b$  coeficiente en Ecuación 2,  $C_{Al}$  concentración molar lixivante en solución,  $k_l$  constante velocidad para difusión en el líquido por ley de Fick,  $D_e$  coeficiente de difusión efectivo,  $k_s$  constante velocidad de reacción química en sólido.

Existen parámetros relevantes a considerar en el proceso de lixiviación (Smit, 1993) que pueden afectar la cinética del proceso y variar según el método utilizado.

El *tamaño de partícula* del mineral o concentrado debe ser suficientemente pequeña para que el metal valioso quede expuesto físicamente a la solución lixivante. A pesar de que no esté 100% liberado, lo importante es el área superficial expuesta de la especie mineral, que asegure una

lixiviación completa. En general a tamaños más pequeños de las partículas la tasa de lixiviación aumenta.

La *tasa de difusión* de reactivos afecta cuando las etapas 2 y 4 en la Figura 10 son las más lentas, por lo que aumentar la agitación sería benéfico para la velocidad a la que difunde la especie. Si el control de la velocidad es la difusión a través de la capa de cenizas el grado de agitación no influye en la tasa de lixiviación. Las alternativas a lo anterior es disminuir el tamaño de partícula, aumentar la temperatura o la concentración de reactivos. En caso de control químico la agitación debería ser suficiente sólo para que los sólidos no se asienten.

La *tasa de reacción química* afecta la velocidad cinética, tasa que puede ser mejorada, incrementando la exposición del mineral, aumentando la temperatura y presión del sistema o hacer uso de un catalizador.

Mientras que incrementar la *concentración de agentes lixiviantes* y disminuir en la *densidad de la pulpa* aumentará también la tasa de lixiviación.

En caso de que ocurra la formación de *productos insolubles* o precipitados durante el proceso, la tasa dependerá de la naturaleza del producto formado en la reacción. Si la capa no es porosa la velocidad de lixiviación disminuirá notablemente, en caso contrario el efecto será ligero.

#### **2.3.4. Métodos de lixiviación**

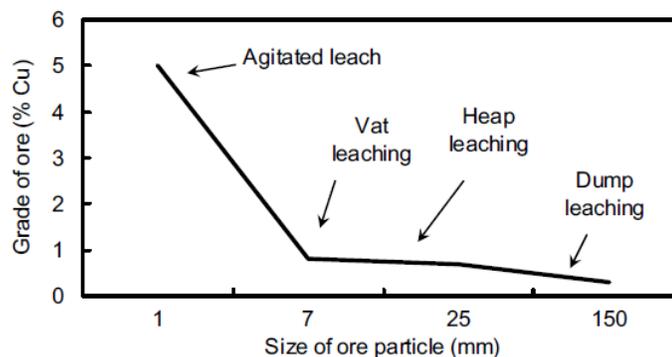
Existen seis métodos principales empleados en la lixiviación de minerales de cobre: *in-situ*, en botadero, en pila, en bateas, agitada y de oxidación a presión (*POx*) (Schlesinger et al., 2011). El método en pila es el mayormente utilizado en la producción de cobre via hidrometalurgia, que junto a la lixiviación en botadero y batea responde a un proceso por percolación de la solución lixivante, la que debido a la gravedad atraviesa una masa permeable de mineral. Lo que difiere del método en batea, donde la solución se bombea a través del mineral y se opera de forma inundada, lo que permite mantener las partículas finas suspendidas evitando la compactación. La permeabilidad se logra con la reducción de tamaño del mineral ya sea solo con tronadura y/o chancado, el material fino es aglomerado para mejorar dicha propiedad. El cobre es disuelto en la solución gracias al oxígeno del aire y la fracción disuelta en el medio acuoso, líquido que es recolectado en la base de la pila o en la parte superior de la batea.

La lixiviación agitada es usada para minerales de lixiviación fácil como óxidos-carbonatos con altas leyes de cobre o para minerales de oro, que cubren el uso de capital intensivo del método, pero que puede alcanzar recuperaciones cercanas al 100% para el metal valioso.

La *POx* es una tecnología que usa altas presiones y temperaturas para promover la lixiviación de minerales refractarios como la calcopirita en estado de pulpa posterior a flotación.

Finalmente, la lixiviación *in-situ* es la menos común, debido a que la solución con reactivos se riega sobre roca que sigue en su lugar y no ha sido extraída, presentando riesgos ambientales en caso de ocurrir filtraciones por lo que un buen control y monitoreo es fundamental.

El método seleccionado dependerá del tipo de especie mineral portadora de cobre, del tamaño de partícula junto a la ley estimada de cobre, esto último se observa en la Figura 14.



**Figura 14: Relación entre ley de cobre y el tamaño de las partículas del mineral para diferentes métodos de lixiviación atmosférica**

### 2.3.5. Lixiviación en medio clorurado

Líneas de desarrollo tecnológico alternativo como la lixiviación en medio clorurado se han estudiado para cubrir mejores recuperaciones en el tratamiento de especies sulfuradas. Compuestos metálicos que promueven mejor la disolución de las especies refractarias se han incorporado, dado que son agentes oxidantes adecuados tales como el sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), el cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) y cloruro cúprico ( $CuCl_2$ ) (Habashi, 1997). Lo anterior impacta en la formación de especies tipo complejos de cobre y hierro, que podrían precipitar o afectar el potencial del proceso, en condiciones específicas.

Estudios han reportado como los iones cloruros tienen un efecto positivo en la lixiviación de calcopirita, agregarlo aumenta la velocidad de disolución de este mineral en medio ácido con sulfato férrico a temperaturas mayores de 50 °C (Dutrizac & MacDonald, 1971). Otro ejemplo del

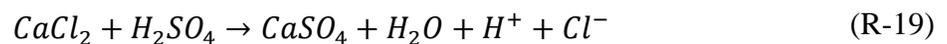
aumento de la cinética de lixiviación se estudió para soluciones con contenido de cloruro de sodio ( $NaCl$ ), con respecto a las que no tienen el ion. Además, la extracción de cobre mejoraría estando en torno a un valor del 90% en condiciones donde se aumenta la temperatura y la concentración del cloro (Z. Y. Lu et al., 2000).

Comparándose también la respuesta de la lixiviación frente a un ambiente de sulfato y cloruro férricos se evidenció que este último es el que propicia mejor tasa de disolución y recuperaciones. La diferencia es clara considerando que la energía de activación es mayor en medio sulfato que en el medio cloruro, lo que es consistente con el menor poder oxidativo del sulfato férrico (Córdoba et al., 2008). Por lo tanto, la capa de ceniza formada sobre la superficie del sólido se torna más porosa y menos adherida ayudando a la difusión de los reactivos que lixivian el núcleo del sólido. En otro trabajo (Senanayake, 2009), se concluyó que los iones cloruros están involucrados en el control de la velocidad a la que se desarrollan las reacciones químicas en la superficie, para el caso de lixiviación de covelina y calcosina en medio clorurado.

Por su parte Habashi, F. comenta que la oxidación acuosa de los minerales sulfurados en un medio de ácido clorhídrico que incorpora oxígeno sería más rápida que la utilización de ácido sulfúrico más oxígeno (Habashi, 1995), pero desde el punto de vista económico el ácido clorhídrico es más costoso que el ácido sulfúrico (Córdoba et al., 2008).

Una tecnología que se ha patentado y aplicado a nivel industrial es la denominada *CuproChlor* (Aroca Alfaro et al., 2007) la cual aprovecha las ventajas mencionadas del medio cloruro con la incorporación de cloruro de calcio, esta alternativa se propuso para ser aplicada a la lixiviación en pilas de sulfuros secundarios de cobre a temperatura y presión ambiente. Consta de 4 etapas: aglomeración, curado o reposo, lixiviación con solución de recirculación y lavado con solución de refinado. El objetivo es generar soluciones con mayor a un 95% de recuperación que compensen el tiempo extenso de lixiviación, enviando posteriormente el líquido rico en cobre a las etapas de *SX* y *EW*.

La innovación de este proceso viene por la combinación de las etapas de *aglomeración* que mejora la permeabilidad del lecho junto a la adición de cloruro de calcio, ácido sulfúrico y agua (reacción R-19)



El sulfato de calcio sirve como aglomerante, mientras que el cloruro de calcio mejora la transferencia de oxígeno durante la etapa de riego en la pila.

Por su parte la etapa de curado tiene por objetivo solubilizar una fracción de cobre, mientras el ion férrico lixivia minerales de cobre sulfurado (calcosina y covelina), según reacciones R-10 y R-12 revisadas anteriormente. El cobre puede precipitar en forma de oxiclорuro  $CuCl_2(OH)_2$

Cuando se lixivia en medio clorurado se generan complejos cloro-cuprosos y cloro-cúpricos como:  $CuCl_2^-$ ,  $CuCl_3^{2-}$ ,  $CuCl_4^{3-}$ .

En la etapa de lixiviación la reacción principal (R-20) el cúprico oxida al ferroso es decir se regenera el oxidante, pero no es una reacción espontánea viendo el diagrama de complejos  $Fe - Cl$  y  $Cu - Cl$  (Figura 15) para esta tecnología en particular. Mientras simultáneamente ocurre la reacción (R-21) de oxidación del cuproso a cúprico en presencia de oxígeno. La velocidad global del proceso aumenta debido a la acción del ion cuproso (Duque, 2014).

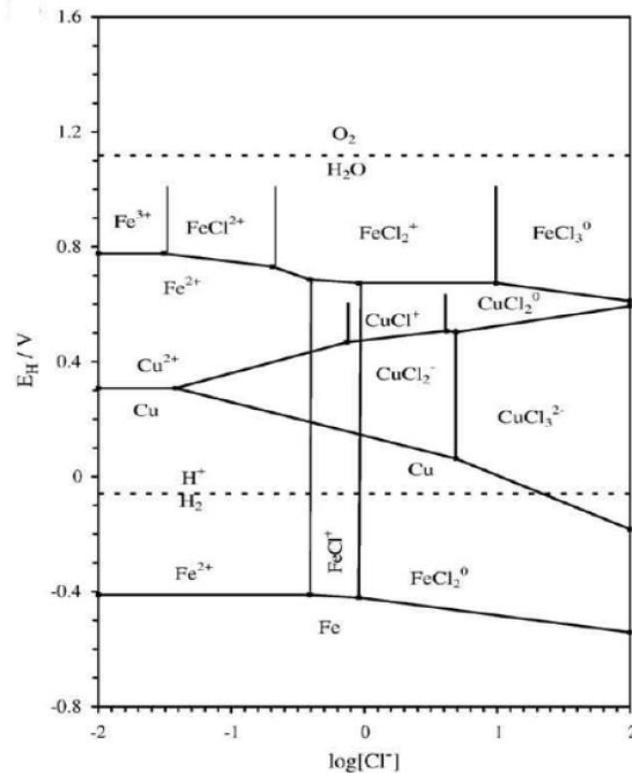
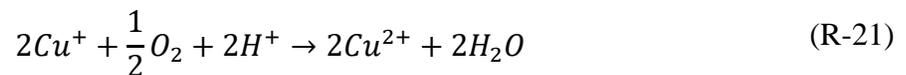


Figura 15: Diagrama reacciones alternativas tecnología CuproChlor (Duque, 2014)

### 2.3.6. Especiación de soluciones acuosas

Con el interés de estudiar las especies tipo complejos de cobre-cloro y hierro-cloro que podrían formarse en el sistema, se tiene que la especiación de ellas en el medio acuoso se torna importante debido a que sus concentraciones varían en función del  $pH$ . Por lo que, al haber mayor cantidad de iones disueltos en la solución, la fuerza iónica ( $I$ ) del sistema se verá impactada. Ella se define mediante la Ecuación 3, en que  $C_i$  corresponde a la concentración molar del ion  $i$  y  $z_i$ , a la carga del ión  $i$ .

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i * z_i^2$$

#### Ecuación 3: Fuerza Iónica

En función del valor obtenido de la fuerza iónica es necesario realizar correcciones al sistema simulado de la especiación de los complejos. Para ello se han planteado 3 modelos.

La corrección de Debye-Hückel representado en la Ecuación 4 muestra la relación entre coeficiente de actividad ( $\gamma_i$ ) (que considera la energía de interacción de los iones presentes en solución) de la especie  $i$  y la fuerza iónica ( $I$ ), cuyo valor límite para efectos del modelo es  $0,005 M$ . Esta relación se sustenta debido a que en varios cálculos químicos se emplea la actividad en lugar de concentraciones, ya que las soluciones con iones no se comportan idealmente, inclusive a bajos valores de concentraciones (Skoog D A. , West D. M., 1996).

$$\ln(\gamma_i) = -Az_i^2\sqrt{I}$$

#### Ecuación 4: Modelo de Debye – Hückel para coeficiente de actividad

La Ecuación 5 representa el modelo de corrección de Davies, que es una extensión empírica del modelo anterior, su utilización es para soluciones electrolíticas concentradas, por lo tanto, corresponde al caso donde existe una mayor fuerza iónica en el sistema, teniendo validez para un valor límite de  $I < 0,5M$ . Se observa que cuando el término  $0,15I$  tiende a cero es porque la fuerza iónica tiende a cero, luego se recupera la expresión de la Ecuación 4 que se aplica para bajas concentraciones de iones en solución (Davies, 1962).

$$\ln(\gamma_{\pm}) = 0,5z_1z_2 \left( \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} - 0,15I \right)$$

### **Ecuación 5: Modelo de Davies para coeficiente de actividad**

El modelo de Güntelberg es representado por la Ecuación 6, que corresponde a otra extensión de la Ecuación 4, pero para concentraciones menores que el modelo de Davies y mayores que el modelo de Debye – Hückel. La corrección se ajusta para un valor límite de  $I$  de  $0,1 M$

$$\ln(\gamma_{\pm}) = -0,51z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} \right)$$

### **Ecuación 6: Modelo de Güntelberg para coeficiente de actividad**

#### **2.3.7. Diseño de reactor**

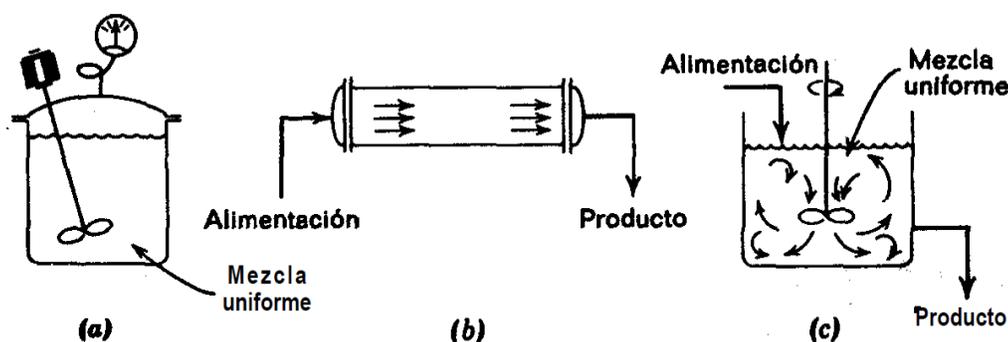
Un reactor corresponde a un equipo en cuyo interior tiene lugar una reacción química. En su diseño es deseado maximizar la conversión y selectividad de dicha reacción al menor costo, luego uno de los factores más relevantes para determinar la economía general del proceso es el diseño de este. No hay un método directo para diseñar ya que este está regido primordialmente por el sistema de reacción (Perry, 1973). Aspectos como el tipo de reacción, uso de catalizador (o no), fases involucradas, modalidad de control de la temperatura – presión, junto a la capacidad requerida de producción deben ser considerados. Como dato básico se debe incorporar las expresiones químicas de velocidad, características de transferencia de calor y propiedades físicas de los componentes que reaccionan.

Existe una variedad en el diseño de reactores, pero se pueden clasificar en 2 grupos. En el primer grupo se tienen reactores según el tipo de operación para el que son requeridos e incluyen reactores discontinuos, continuos y semicontinuos tal como se describe en la Tabla 6. El segundo grupo es de acuerdo a sus características de diseño incluye reactor tipo tanque que posee un medio de agitación donde se produce un mezclado casi perfecto con admisión de una amplia gama de presiones y temperaturas; reactor tubular donde se da lugar a una variación en la composición de la mezcla de reacción entre dos puntos, caso donde es indeseable el retro mezclado en la dirección del flujo y reactor en torre que se caracteriza por su estructura cilíndrica vertical relacionada con una gran variación respecto de su diámetro, puede tener en su interior rellenos sólidos, desviadores o quizás limitarse a la torre vacía donde se utiliza para reacciones heterogéneas en procesos continuos (Perry, 1973).

**Tabla 6: Reactores relacionados con el tipo de operación**

Característica	Tipo de operación en Reactor		
	<i>Discontinuo</i>	<i>Continuo</i>	<i>Semicontinuo</i>
Reactivos	Se introducen todos al principio, no se extrae producto hasta el final de cierto tiempo operando	Se introducen y el producto se extrae simultáneamente	Algunos se cargan al inicio y otros son dosificados continuamente con el desarrollo de la reacción o un producto se extrae de forma continua
Forma de reactor	Tanque con o sin agitación	Tanque, tubular o una torre.	Uno o combinación de los anteriores
Escala	Producción a pequeña escala	Plantas a gran escala para reducir costos de operación	Escala variable donde no se satisface con los reactores anteriores

Existen ecuaciones básicas de diseño que responden al comportamiento de la mezcla que se produce dentro del reactor considerado ideal. En la Figura 16 se muestran los tres tipos ideales. El reactor discontinuo tiene una operación que es no estacionaria en la que la composición va variando con el tiempo, aunque en cada instante es uniforme en todos los puntos del reactor. Su ecuación parte del balance de material referido a cualquier componente A, como: *entrada = salida + desaparición + acumulación* dado que no entra ni sale fluido del sistema los términos de la entrada y salida valen cero (Levenspiel, 1987b).



Los tres tipos de reactores ideales: (a) Reactor discontinuo; (b) Reactor de flujo en pistón; (c) Reactor de mezcla completa

**Figura 16: Tipos de reactores ideales.**

El segundo tipo de reactor ideal es el de **retromezclado** donde su contenido está perfectamente agitado y la composición de la mezcla es la misma en cada instante en todos los puntos del reactor. Por lo tanto, la corriente de salida posee la misma composición que la del fluido contenido dentro

del reactor. Como la composición es uniforme en todo el sistema, el balance se puede referir a todo el volumen del reactor. De acuerdo con *entrada = salida + desaparición + acumulación*, no hay acumulación por lo que ese término es cero.

Una tercera clase es el **reactor de flujo tipo tapón** o **flujo en pistón** supone un mezclado completo en la dirección radial o mezcla lateral de fluido, pero no ha de existir mezcla o difusión a lo largo de la trayectoria de flujo. La condición necesaria y suficiente para que exista flujo en pistón es que el tiempo de residencia para en el reactor sea el mismo para todos los elementos del fluido. En este caso el balance de materia es para un elemento diferencial de volumen  $dV$ , dado que la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo (Levenspiel, 1987b), quedando para el reactante A *entrada = salida + desaparición + acumulación*, no hay acumulación por lo que ese término es cero. Reemplazando en el balance se llega a la expresión  $F_{A0} dX_A = -r_A dV$  que al extenderla al reactor completo es integrada obteniéndose la relación  $\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$ . Teniendo en cuenta que el caudal molar de alimentación  $F_{A0}$  es constante y  $-r_A$  es la cinética de la reacción que depende de las concentraciones  $C_{A0}$  o conversión  $X_A$  de las especies, se llega a la Ecuación 7 que permite calcular el tamaño o capacidad del reactor.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

#### **Ecuación 7: Relación para volumen del reactor flujo pistón en estado estacionario**

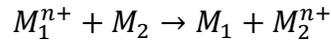
La operación de los procesos planteados en este trabajo sería del tipo discontinuos o Batch debido a los flujos de tratamiento diarios que son de pequeña escala, por lo que con la finalidad de calcular teóricamente el tamaño del reactor de lixiviación se utilizó la Ecuación 7.

## **2.4. Cementación**

Precipitar metales desde soluciones acuosas ha sido un método utilizado desde la antigüedad y el principio base de la cementación, donde un metal de menor potencial de óxido-reducción es recuperado desde soluciones de sus sales, mediante otro metal de mayor potencial de óxido-reducción (Morales Cerda, 1974). Tiene por objetivo la purificación de soluciones o la obtención de un producto sólido transable comercialmente.

### 2.4.1. Aspectos termodinámicos

El proceso de cementación es debido a una reacción espontánea ( $\Delta G < 0$ ) de óxido-reducción, donde el metal ( $M_1$ ) disuelto se reduce debido a la interacción con otro metal ( $M_2$ ) en estado sólido que se oxida, según la Ecuación 8.



#### **Ecuación 8: Reacción óxido-reducción genérica en cementación**

Estudios apuntan a que la reacción es de tipo electroquímica debido a que los electrones no serían intercambiados en el mismo lugar. El intercambio electrónico se da con el contacto directo entre los metales participantes de la reacción, por lo cual no es posible medir la corriente de cementación. Lo que se puede registrar son los cambios del potencial en la interface electrodo-solución (Lazo, 2014).

En el caso de la cementación de cobre la solución portadora del metal puede estar formada por agua dulce,  $CuSO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , cuando se utiliza agua de mar o en caso de que la solución provenga de un tratamiento con cloro también habrá cloruros en la solución (Morales Cerda, 1974). Mientras que el sólido precipitante es chatarra de hierro puede ser en diferentes geometrías (Anexo D: Cementación).

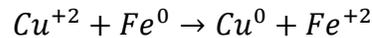
La elección del metal para cementar dependerá del gradiente termodinámico generado debido a la diferencia de potencial entre pares electroquímicos, mientras mayor sea esa diferencia, la tendencia a la formación de productos en la reacción de precipitación también lo será (Fisher & Groves, 1976). Luego metales menos nobles en posiciones más altas en la serie de potenciales (Anexo D: Cementación) pueden reducir desde sus disoluciones a los más nobles.

El potencial de celda también es mayor debido a la diferencia entre pares electroquímicos mencionada, lo que puede impactar en el arrastre de una cantidad considerable de impurezas en el cemento producido (Bockman & Ostvold, 2000). Otro caso donde el potencial de celda se ve afectado en la práctica en comparación con los valores teóricos reportados, es cuando el metal disuelto está formando un complejo con otro ion, como es el caso del  $Au$  asociado a  $CN$  en el proceso *Merrill-Crowe* de precipitación de oro con cinc. Su potencial de celda para la cementación será de 0,58 [V], mientras el teórico es de 2,2 [V] (Chi et al., 1997).

Reacción principal que representa la precipitación de cemento de cobre mediante un metal menos noble se observa en la Ecuación 10, con  $-\Delta G^o \left[ \frac{kJ}{mol} \right] = 149,9$  y su constante de equilibrio es  $k = 1,8 \times 10^{26}$ , este valor muestra un equilibrio desplazado hacia los productos y puede calcularse mediante la Ecuación 9.

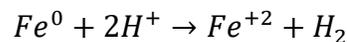
$$\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$$

**Ecuación 9: Energía libre de Gibbs en función de la constante de equilibrio**



**Ecuación 10: Reacción cementación de cobre con hierro**

Se tiene que la relación de consumo de hierro respecto al cobre cementado  $\left[ \frac{kg Fe^0}{Kg Cu^0} \right]$  teórica en función de la estequiometría de la Ecuación 10 anterior es de 0,88 valor que no se cumple en la práctica u operación puesto que hay ecuaciones secundarias (Ecuación 11, Ecuación 12, Ecuación 14) que pueden consumir chatarra de hierro haciendo que la relación de consumo de hierro varíe en un rango entre 1,3 y 4,0  $\left[ \frac{kg Fe^0}{Kg Cu^0} \right]$  (Lung, 1986).



**Ecuación 11: Reacción oxidación de hierro con ácido**

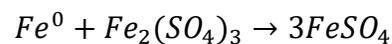


**Ecuación 12: Reacción oxidación hierro con ácido en presencia de oxígeno**



**Ecuación 13: Reacción oxidación de ferroso con ácido en presencia de oxígeno**

La Ecuación 13 puede ocurrir en presencia de oxígeno por lo tanto es deseado que haya una cantidad mínima del oxidante en la etapa de cementación ya que el férrico o hierro (III) en el sistema implica un mayor consumo de chatarra (Ecuación 14), disminuyendo la eficiencia del proceso.

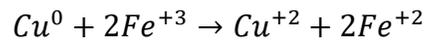


**Ecuación 14: Reacción reducción de férrico con chatarra de hierro**

Otra reacción secundaria que no es deseada en el proceso y que ocurriría en presencia de oxígeno es la descrita en la Ecuación 15 donde se tendría una redisolución del cobre precipitado. Mientras que el férrico también podría provocar este efecto según la Ecuación 16 cuando la solución generada en la precipitación se mantiene en contacto con el cobre depositado por mucho tiempo.



**Ecuación 15: Reacción oxidación cobre metálico con oxígeno**



**Ecuación 16: Reacción oxidación cobre metálico con férrico**

De las ecuaciones anteriores se observa que los factores que impactan en el consumo de chatarra de hierro son el contenido de oxígeno disuelto, los protones libres y la formación o presencia de ion férrico en el sistema.

La estabilidad de los iones en solución se representa en regiones del diagrama de potencial  $E_h$  vs  $pH$ . El pH del proceso debe ser controlado para evitar la precipitación de hidróxidos que disminuyan la pureza del cemento, por lo que el pH óptimo sería de 2 para este caso. Mientras que para una velocidad más alta del proceso y menor consumo de hierro el pH adecuado sería en un rango de 2,5 a 3 (Fisher & Groves, 1976). En la Figura 17, se observa el rango de pH para zonas de estabilidad de iones e hidróxidos de hierro (II) y hierro (III).

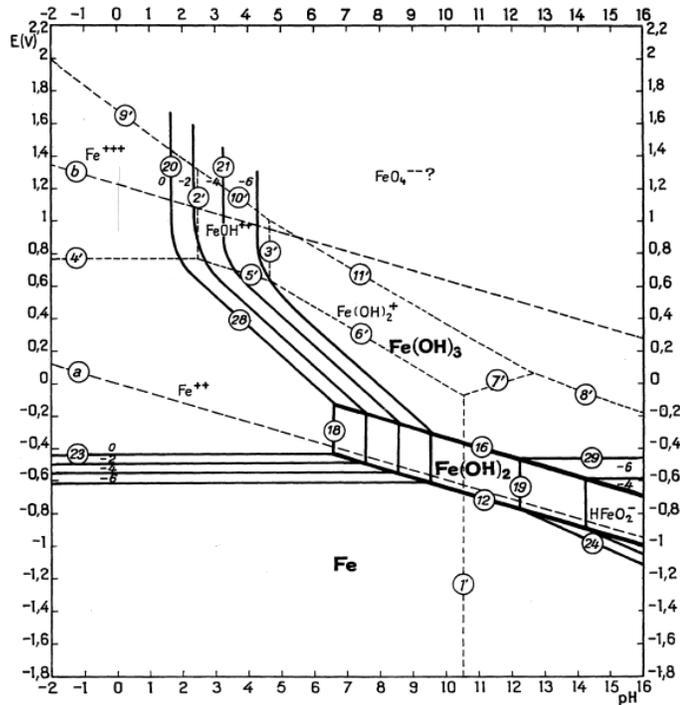
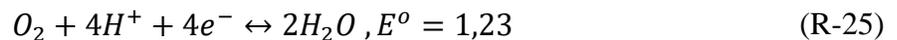
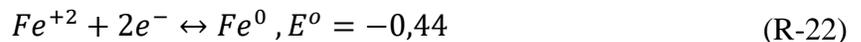


Figura 17: Diagrama de Pourbaix en equilibrio para sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25°C. Considera sustancias solidas el Fe, Fe (OH)<sub>3</sub> y Fe (OH)<sub>2</sub> (Pourbaix, 1974)

### 2.4.2. Cinética electroquímica

La cinética del proceso de cementación de cobre con chatarra de hierro se puede concebir como un proceso de corrosión, en una etapa inicial la velocidad de la reacción principal (Ecuación 10) no sería alta hasta que una capa de cobre metálico ya este precipitado (Strickland P. H., 1971), debido a que en ese punto el funcionamiento del sistema sería como una celda galvánica en la superficie del metal sólido. Donde se tiene un área anódica que es la región de ocurrencia de la disolución del hierro metálico según la semi-reacción de oxidación (R-22), mientras que el área catódica es donde ocurre la deposición de cobre (R-23) pero también pueden tener lugar reacciones de reducción como (R-24) y (R-25).



Mecanismos de reacción del proceso de cementación se han planteado para describir la interacción de las especie, involucrando varias etapas interdependientes de transporte químico y/o electroquímico donde el comportamiento sobre la superficie no uniforme del metal cementante daría lugar a la inducción simultanea de múltiples celdas electrolíticas y galvánicas (Khudenko & Gould, 1991), la región anódica es amplia prácticamente toda la superficie del metal sólido, mientras que el área catódica es pequeña y va en aumento en la medida que ocurre la reacción, debido al depósito tipo dendritas porosas de cobre. Es por lo anterior que el potencial de celda será mayor que el teórico esperado ( $E_{cell} = 0,34 - (-0,44) = 0,78$ ).

La etapa 1 corresponde a transferencia de masa de los iones metálicos hacia la interfase solución/precipitado desde el seno de la disolución. En la etapa 2, la transferencia de masa de los iones metálicos es a través de la doble capa de Helmholtz para ser reducidos en el cátodo e incorporarse como  $Cu^0$  a una red de partículas que forman el precipitado. En paralelo ocurre la disolución del metal menos noble con el escape de iones  $Fe^{+2}$  a la solución, y una circulación continua de electrones desde regiones anódicas hacia las catódicas. En la etapa 3 los iones liberados del metal menos noble transitan a través de los poros del depósito hacia la interfase depósito/solución los que finalmente van hacia el seno de la disolución.

El modelo de cinética de la cementación de cobre más utilizado es representado por la Ecuación 17 correspondiente a la variación de los moles del metal cementado en el tiempo.

$$-\frac{1}{S} \frac{d(N_A)}{dt} = k \left( \frac{N_A}{V} \right)^\alpha$$

**Ecuación 17: Modelo de cinética de la cementación de cobre**

$N_A$  son los moles del metal a cementar,  $t$  el tiempo,  $S$  es superficie de reacción,  $k$  es la constante de velocidad,  $V$  el volumen del fluido y  $\alpha$  el orden de la reacción.

La transferencia de masa en la etapa 1 en general, sería la etapa más lenta por lo tanto la controlante de la cinética de reacciones del sistema y puede desarrollarse de tres maneras diferentes, por difusión debido al gradiente de concentración, por migración eléctrica producida por la diferencia de potencial de celda y por convección. En la Tabla 7 se observan ecuaciones de cinética para el modelo por difusión y reacción química (Guerra & Dreisinger, 1999).

**Tabla 7: Modelos diferenciales para cementación de cobre según tipo de control**

Difusión	Reacción Química
$-\frac{dC}{dt} = D_c \left(\frac{S}{V}\right) \frac{C - C_{interfase}}{\delta}$	$-\frac{dC}{dt} = k \left(\frac{S}{V}\right) C^\alpha$

$C$  es la concentración del ion cúprico,  $D_c$  es el coeficiente de difusión y  $\delta$  el espesor de la capa límite.

La velocidad de cementación se vería afectada por la presencia de los iones participantes en el sistema, por ejemplo, el aumento en la concentración inicial del ion cúprico ( $Cu^{+2}$ ) implicaría una mayor velocidad [56][63]. Para el efecto de la acidez se ha encontrado que la velocidad de reacción decrece con el aumento del  $pH$  hasta un valor de 2,5. Un aumento de  $pH$  luego del valor anterior aumentaría la velocidad global y disminuye el consumo de hierro (Biswas & Reid, 1972). En el caso del catión  $Fe^{+2}$  se estudió experimentalmente que su presencia no altera la velocidad, la dirección, ni el consumo de hierro en la reacción de precipitación de cobre. La presencia de iones cloruros produciría un depósito de cobre granular y poco poroso (Fisher & Groves, 1973), mientras que un proceso de cementación de cobre con aluminio el ion cloruro destruye la película de óxido de aluminio que existe, de forma natural y permite que prosiga la reacción (Annamalai & Hiskey, 1978).

Al estudiar la electroquímica de las reacciones involucradas en la cementación se pueden ajustar las condiciones de operación como concentración de iones, coeficientes de transferencia de carga o de masa, potencial de celda y densidades de corriente. Para que se priorice la reacción principal y exista un menor consumo del sólido cementante.

Las reacciones (R-24) y (R-25) consumen corriente destinada a precipitar cobre. En (R-24) parte de la corriente pasa por la producción de hidrogeno molecular antes, además que el desprendimiento de hidrogeno sobre el cobre depositado consume chatarra de hierro. Por su parte la cinética de la reducción de oxígeno será muy lenta con respecto a la reacción principal debido a su baja solubilidad, condición invariante mientras el sistema no está abierto al ambiente o con inyección de oxígeno.

El potencial mixto resulta cuando se acoplan una o más reacciones anódicas de manera espontánea con una o más reacciones catódicas sobre un electrodo, por lo que el potencial del proceso de cementación sería tipo mixto. Este potencial o el OPR (open potencial redox) de oxidación del

hierro en soluciones levemente acidas se ha estudiado, reportando que a  $pH = 2$  alcanza un valor de  $-300 [mV]$  en la primera hora de contacto con la disolución hasta  $-260 [mV]$  en la tercera hora. Mientras que a un  $pH = 3$  es entre  $-380 [mV]$  a  $-340 [mV]$  para el mismo tiempo (Montes Atenas et al., 2005).

La velocidad de una reacción electroquímica es una constante por la densidad de corriente  $i$  en  $\left[\frac{A}{m^2}\right]$ , cuando el proceso está controlado por transferencia de carga (CTC), la corriente se puede estimar como la variable independiente del sobrepotencial ( $\eta$ ) mediante la relación de Tafel (Ecuación 18).

$$\eta = b \ln(i) + a$$

**Ecuación 18: Ecuación de Tafel**

Donde  $b$  es  $\frac{RT}{\alpha n F}$  que corresponde a la pendiente y  $a$  es  $\frac{RT}{\alpha n F} \ln(i_o)$ ,  $R$  es la constante de gases ideales,  $T$  es temperatura,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga,  $n$  es la carga electrónica,  $F$  la constante de Faraday,  $i_o$  es la densidad de corriente de intercambio y  $\eta$  en volt es  $E_{(i \neq 0)} - E_{e(i=0)}$ .

La Ecuación 18 se puede escribir también como  $i = c_1 \exp(c_2 \eta)$ , siendo la densidad de corriente la variable dependiente,  $c_1$  y  $c_2$  constantes iguales a  $\exp\left(-\frac{a}{b}\right)$  y  $\frac{1}{b}$  respectivamente. A partir de lo anterior es sencillo demostrar que el modelo de Butler-Volmer (Ecuación 19) es una extensión de la ecuación de Tafel.

$$i = i_o \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right]$$

**Ecuación 19: Modelo CTC Butler – Volmer**

Cuando la etapa controlante es por la difusividad de los iones, es decir, control por transferencia de masa (CTM) la densidad de corriente se puede estimar con la ley de Fick (Ecuación 20)

$$i = zFD \frac{(C_b - C_s)}{\delta}$$

**Ecuación 20: Ley de Fick electroquímica**

Donde  $z$  es el número de carga,  $F$  la constante de Faraday,  $D$  es el coeficiente de difusión en  $[\frac{m^2}{s}]$ ,  $C_b$  es la concentración del reactante en el seno de la solución en  $[\frac{mol}{m^3}]$ ,  $C_s$  es la concentración del reactante en el sitio de reacción y  $\delta$  es el espesor de la capa de difusión.

Cuando la concentración  $C_s$  es cero, la densidad de corriente alcanza un valor limite representado por la Ecuación 21, con  $k_m = D/\delta$  el coeficiente de transferencia de masa en  $[\frac{m}{s}]$ .

$$i_L = zFk_m C_b$$

#### Ecuación 21: Densidad de corriente limite

Densidades de corriente de intercambio ( $i_o$ ) de  $10 A/m^2$  y  $1 A/m^2$  se han reportado para  $Cu^{+2}$  y  $Fe$  (Power, 1976), mientras que coeficientes de difusión en  $m^2/s$  para el ion cúprico, oxígeno e hidrogeno son  $5 \times 10^{-9}$ ,  $2 \times 10^{-9}$  y  $6 \times 10^{-9}$  respectivamente (Han & Bartels, 1996).

#### 2.4.3. Cementador minera Los Pelambres

En Minera Los Pelambres de AMSA Chile, se utiliza un proceso de cementación para la producción de cemento de cobre mediante la adición de chatarra de hierro. La solución desde la que se precipita el cobre proviene de ser recuperada desde el concentrado de molibdeno y posee altas concentraciones de  $FeCl_2$  y  $CuCl_2$ . El equipo se alimenta por ciclos con un volumen de  $5 m^3$  de solución y reacciona durante una hora, hacia el final de la reacción se agrega ácido clorhídrico ( $HCl$ ) para bajar el  $pH$ . Los gases generados en el proceso ( $H_2$  principalmente) se extraen mediante un extractor de gases. El consumo esperado de chatarra es de  $1,3 \left[ \frac{kg Fe^0}{kg Cu^{+2}} \right]$  con una eficiencia del 90% al igual que la ley del cemento de cobre (Fredes, 2015). En la Tabla 8 se muestran las condiciones de operación del reactor de cementación.

**Tabla 8: Condiciones de operación reactor de cementación** (Fredes, 2015)

Característica	Valor – descripción
Tipo de operación (batch o continuo)	Batch
Velocidad de rotación [RPM]	1,2
Volumen total [ $m^3$ ]	20
Volumen útil [ $m^3$ ]	8
Capacidad carga máxima [ton]	8,84
Material de fabricación	Fibra de vidrio reforzada con resina A-430
Diámetro [m]	3

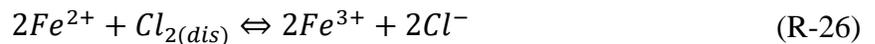
Largo [m]	3
Material revestimiento interno	Goma Hypalon ® Cerámica
Espesor [mm]	38
Dureza	50 @60 Shore A
Dimensiones lifters [mm]	75 x 100 x 1250
Cantidad lifters	11
Densidad solución alimentada [ton/m <sup>3</sup> ]	1,316
Chatarra alimentada [ton]	Variable
Tiempo de residencia aproximado [h]	1
pH	< 2
HCl al 32% alimentado [L]	100 – 300
Contenido sólidos en solución [g/l]	0,5
Temperatura de operación inicial [°C]	20
Temperatura máxima permitida [°C]	60

## 2.5. Cloración

Se denomina cloración al proceso en el cual especies disueltas en el medio acuoso pueden ser oxidadas gracias al poder oxidativo del cloro gaseoso. Esta operación cobra relevancia en minería pues se puede utilizar en transformar una solución cargada de ion ferroso a una cargada de ion férrico, el que sirve para la mejorar la disolución de sulfuros de cobre en la etapa de Lixiviación.

### 2.5.1. Aspectos termodinámicos

La expresión (R-26) representa la reacción global que es desarrolla en la oxidación de ferroso a férrico mediante cloro gas (Crabtree & Schaefer, 1966).



Semi reacciones que constituyen la ecuación anterior, son (R-27) y (R-28).



El par  $Cl_2/Cl^{-}$  tiene un potencial estándar  $E^0$  de 1,35 [V] y el par  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  un potencial estándar  $E^0$  de 0,77 [V], por lo que el potencial de celda tendrá un valor de 0,58 [V] y un  $\Delta G$  de -113,3 [kJ/mol] por lo tanto, la ecuación (R-26) es espontanea a temperatura ambiente. La reacción

también es del tipo exotérmica dado que su entalpia se encuentra en un valor de  $-253 [kJ/mol Fe^{2+}]$ .

Dado que la reacción R-26 ocurre gracias al cloro disuelto en solución, es necesario conocer la solubilidad del cloro gas para conocer a que presión de gas el cloro debería ingresar al sistema. Este valor en medio acuoso se puede estimar mediante la ley de Henry descrita en la Ecuación 22.

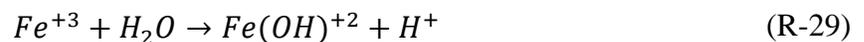
$$P_g = H * C_g$$

#### **Ecuación 22: Ley de Henry**

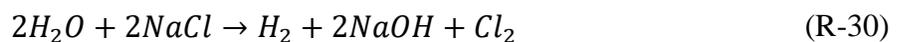
Donde,  $P_g$  es la presión del gas en  $[atm]$ ,  $H$  es la constante de Henry en  $[L/mol \cdot atm]$  y  $C_g$  es la concentración molar de cloro.

Es importante mencionar que la solubilidad en agua es pequeña con un valor de  $7,2 [g/L]$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . cantidad que varía con la temperatura, por ejemplo, una solubilidad de  $5,62 [g/L]$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4,51 [g/L]$  a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  para soluciones a presión atmosférica (Liley et al., 1997).

El férrico generado en esta etapa desde la (R-26) hidroliza las moléculas de agua generando ácido en la solución según la (R-29), lo que podría ser de utilidad en la etapa de lixiviación ya que, al liberarse protones a la solución a ser recirculada, se estaría ayudando a mantener el pH requerido en dicha operación, lo que podría eventualmente disminuir la cantidad de reposición de ácido a la lixiviación.



El cloro gas se produce de manera comercial mediante la electrólisis de salmuera el cual se produce en el ánodo por oxidación desde la solución de sal concentrada mediante la reacción (R-30) (Caldwell, 1981).



El cloro gas en solución puede hidrolizarse de acuerdo con la reacción (R-31) en donde se forma ion cloruro y ácido hipocloroso, este último se ioniza según la reacción (R-32). Además, corresponde a un ácido débil ( $pK_a = 7,54$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) por lo cual a un pH bajo el cloro estaría en general como la especie  $HOCl$ .



### 2.5.2. Aspectos cinéticos

Modelos de cinética para la oxidación del ion ferroso se han planteado, por ejemplo, cuando es mediante oxígeno de manera homogénea está representado por la Ecuación 23.

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k[OH^-]^2 P_{O_2} [Fe(II)]$$

#### Ecuación 23: Modelo cinética oxidación de ferroso por oxigenación

Donde  $[Fe(II)]$  es la concentración total de hierro ferroso,  $k$  es la constante de velocidad y  $[OH^-]$  es la concentración de hidroxilos por lo cual un aumento en el pH aumentaría la velocidad de reacción. Cuando la presión parcial de oxígeno y el pH son constantes la Ecuación 23 es igual a una constante  $k_1$  por la concentración del ferroso, valor reportado en  $6,1 \times 10^{13} [OH^-]^2 [1/min]$ . Además, la reacción sería de primer orden con respecto al oxidante y de ese orden también para ion ferroso (Sung & Morgan, 1980).

En el caso de oxidación de especies mediante cloro la cinética es de segundo orden, ósea de primer orden con respecto al ion ferroso y de primer orden con respecto al cloro total. Al igual que en el caso del uso de oxígeno habría una relación entre la velocidad y el pH debido a la reactividad distinta del  $HOCl$  y  $OCl^-$ .

Modelo de cinética se ha planteado como el que se muestra en la Ecuación 24 que está en función de la variación de la concentración de férrico, donde se observó experimentalmente que el cloro estaría participando en forma de dos especies activas, el tricloruro  $Cl_3^-$  y  $Cl_2$  (Crabtree & Schaefer, 1966).

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = 2k_1[Fe^{2+}][Cl_3^-] + 2k_2[Fe^{2+}][Cl_2]$$

#### Ecuación 24: Modelo cinética oxidación de ferroso por cloro

Los valores de  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos a 30 °C fueron de 910 y 163  $[1/M s]$  respectivamente indicando que la oxidación ocurriría de manera inmediata. La velocidad de oxidación para producir férrico

mediante cloro gas será mucho mayor que obtenida con la utilización de oxígeno. En el estudio también se menciona que el ion cúprico en pequeñas concentraciones cataliza la reacción (R-26).

El sistema reacción en este caso implica la interacción entre burbujas de gas y líquido por lo que la etapa que controlaría mayormente el proceso sería la transferencia de masa en el transporte de las especies como el cloro gas o el ferroso a través de la fase líquida. Además la resistencia en la fase gas es poco relevante frente a la resistencia de la fase líquida ya que para gases poco solubles la constante de Henry es grande. La energía de activación del cloro gas ha sido reportada en un valor de  $19,3 [kJ/mol]$ , lo que avalaría una etapa controlada por transporte como se mencionó previamente (Levenspiel, 1987a).

### 2.5.3. Clorador minera Los Pelambres

Este equipo se utiliza en una operación de la gran minería donde se produce una solución de  $FeCl_3$  (reutilizada para lixiviar) debido a la adición de cloro gas a una solución cargada de  $FeCl_2$ , inicialmente alimentada al reactor. Al inicio del equipo hay un intercambiador de calor que disminuye a menos de  $30^{\circ}C$  la temperatura de la solución ferrosa, dado que dentro del reactor las reacciones son exotérmicas. La solución en la salida se recircula al equipo para consumir cloro remanente y bajar la temperatura de la solución. El tiempo de residencia en cada ciclo de operación es entre 50 – 60 minutos, tiempo que es determinado cuando se alcanza un potencial óxido-reducción medido de  $565 [mV]$  el que se corresponde con un 90% de conversión del ferroso a férrico aproximadamente. Tabla 9 muestra condiciones de operación del equipo.

**Tabla 9: Condiciones de operación reactor de cloración** (Fredes, 2015)

Característica	Valor – descripción
Tipo de operación (batch o continuo)	Batch
Material de fabricación	Acero Carbono
Diámetro interno [m]	1,17
Largo [m]	4,64
Material revestimiento interno	Ebonita
Espesor revestimiento [mm]	6
Volumen alimentación [ $m^3$ ]	6
Densidad solución alimentada [ $ton/m^3$ ]	1,29 – 1,35
Contenido de sólidos máximo [ppm]	300
Temperatura operación [ $^{\circ}C$ ]	30 – 60
Temperatura máxima permitida [ $^{\circ}C$ ]	80

Presión de operación [psi]	28
Presión de $Cl_2(g)$ en alimentación [psi]	20

## 2.6. Concentración magnética

La concentración magnética es un método de separación física cuyo principio base es el grado de magnetización de un material frente a un campo magnético, de acuerdo con que tan susceptible es frente al flujo de densidad magnética. Los minerales que tienen una alta susceptibilidad magnética son denominados ferro magnéticos y son fuertemente atraídos por un campo magnético. Los materiales que tienen una baja susceptibilidad magnética son denominados paramagnéticos, mientras que los materiales con una susceptibilidad magnética negativa son conocidos como diamagnéticos y para efectos prácticos corresponderían a materiales no-magnéticos. La Figura 18 muestra curvas de magnetización para la clasificación anterior (Stradling, 1993). En la Tabla 10 se indican algunos ejemplos y clasificación de minerales en base a sus propiedades magnéticas.

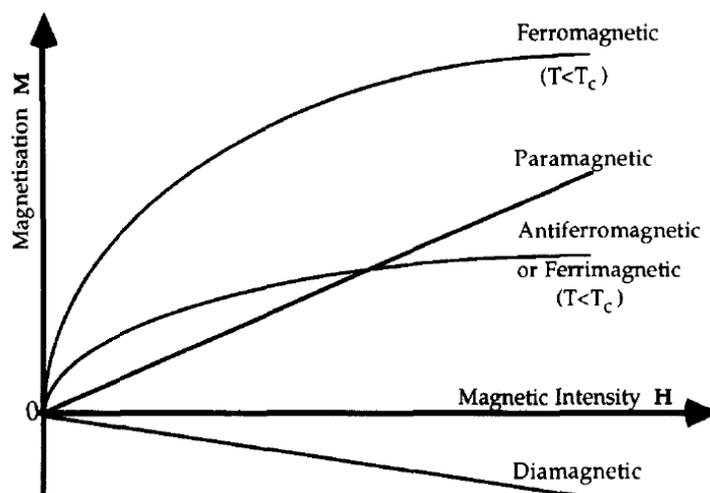


Figura 18: Curvas de magnetización para diferentes materiales magnéticos (no a escala)

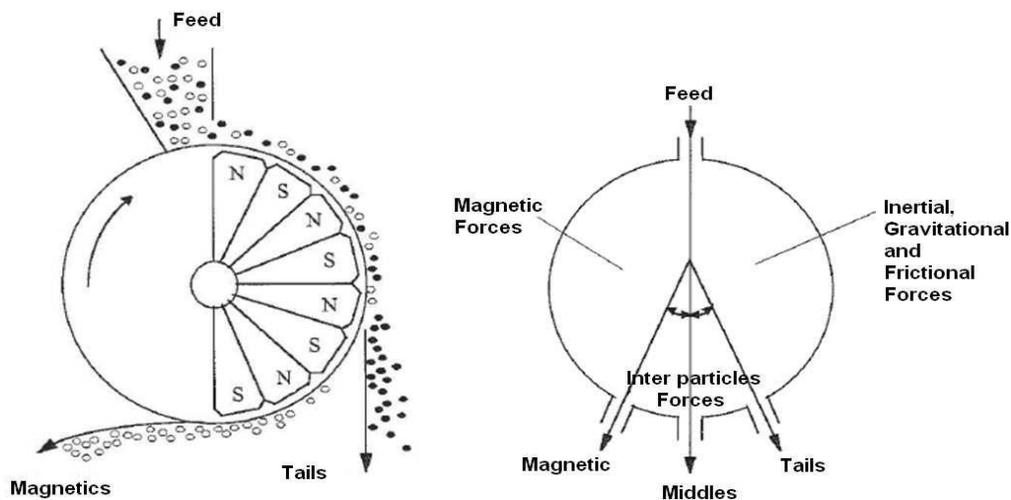
Tabla 10: Clasificación de minerales en base a su susceptibilidad magnética

<i>Minerales</i>	<i>Ejemplos</i>	<i>Inducción Magnética necesaria</i>
Diamagnéticos	Cuarzo, Rutilo, Calcita, Cobre metálico, Grafito, Diamante.	No se magnetizan
Para - Magnéticos	Pirita, Esfalerita	Sobre 18.000 Gauss
	Hematita, Bornita y Calcopirita	Entre 8.000 y 18.000 Gauss
	Ilmenita y Pirrotina	Entre 2.000 y 8.000 Gauss

Ferro - Magnéticos	Magnetita, Titano-magnetita, Martita y Fe Metálico	Entre 500 y 2.000 Gauss
-----------------------	---	-------------------------

En la Figura 19 se observa un diagrama de cómo funciona la concentración magnética en el separador magnético de materiales ferromagnéticos. Este consiste en una serie de imanes permanentes de baja intensidad de polaridad alternada montados sobre un eje estacionario el cual se encuentra completamente revestido por un tambor rotatorio. La separación se realiza en humero o en seco, pasando la mezcla de partículas minerales y fluido (agua o aire) a través de un campo magnético no homogéneo, que lleva a una retención o selección preferencial de las partículas magnetizables.

La separación de minerales con diferente susceptibilidad o el remover partículas magnetizables desde flujos de material, depende de las fuerzas que entran en interacción. Entre ellas se tiene la fuerza externa dominante que corresponde a la fuerza magnética y otras que compiten, tales como la gravitacional, hidrodinámica, inercial y centrífuga (Oberteuffer, 1974).



**Figura 19: Principio de separación magnética**

Una condición necesaria, pero no suficiente, para que la concentración magnética del mineral a tratar sea exitosa dentro del equipo separador, es que la fuerza de atracción magnética actuando sobre las partículas más susceptibles sea mayor que la suma de todas las fuerzas que compiten. Sin embargo, es necesario establecer un equilibrio entre la ley de concentrado requerido y cuanto material magnético se recupera efectivamente debido a aspectos económicos, por lo tanto, debería existir un balance entre las principales fuerzas que actúan en la separación. Existen variables

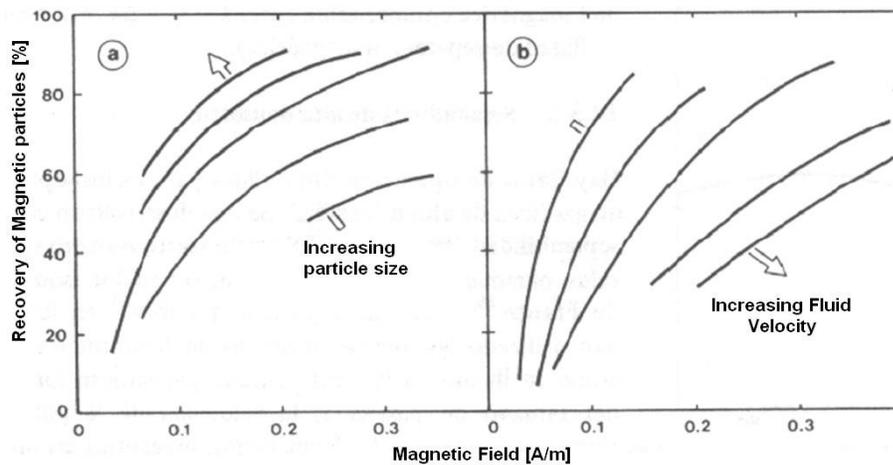
operaciones que se pueden modificar para ajustar dicho balance, las que se mencionan a continuación.

**Intensidad Campo Magnético:** Provee la fuerza de atracción del mineral hacia el tambor contrarrestando la fuerza centrífuga. Tiene que ver con el tipo y espesor de magneto utilizado en el tambor en caso de ser permanente (cerámico o de tierras raras) o en la potencia aplicada en caso de usarse un electroimán.

**Tamaño de partícula:** El tamaño de las partículas afecta la eficiencia de separación en el sentido de que las fuerzas inter-partículas e hidrodinámicas (arrastre) empiezan a ser más importantes a tamaños menores. La Figura 20 (a) muestra que, para una recuperación dada, si el tamaño de partícula es más pequeño, la intensidad de campo debe aumentar.

**Flujo de Alimentación:** El efecto de esta variable se puede visualizar si se considera un concentrador seco de un ancho dado al que se le aumenta el flujo de alimentación. Si esta variable aumenta, el espesor de la cama de mineral sobre el tambor aumentara pudiendo llegar al extremo de que el material que se encuentra en la parte superior de esta capa quede fuera del campo de atracción magnética y por lo tanto tenga una mayor probabilidad de ser descartado perjudicando de esta forma la recuperación. En el caso de un equipo en húmedo, el flujo de alimentación está regulado por la velocidad del fluido ya que el compartimiento de alimentación tiene un área fija. Con un aumento en el flujo de alimentación tanto en seco como en húmedo, se debe aumentar la fuerza magnética para mantener la recuperación tal como se aprecia en la Figura 20 (b).

**Velocidad de rotación:** La velocidad tiene dos efectos claros en la separación: el primero tiene que ver con que a medida que esta aumenta, el espesor de mineral que se distribuye en un tambor seco disminuye y segundo, un aumento de la velocidad aumentará las fuerzas inerciales de las partículas, provocando que las partículas con mayor susceptibilidad se mantengan atraídas al tambor y las otras sean descartadas. Estos dos efectos en su conjunto provocan que el aumento de velocidad favorezca la selectividad del mineral y la ley de concentrado, aunque ello implica una disminución en la recuperación metalúrgica.



**Figura 20: (a) Efecto del tamaño de partícula en la recuperación; (b) Efecto de la velocidad de flujo de alimentación en la recuperación (Dobby & Finch, 1977)**

Dependiendo de la configuración de estas variables operacionales, se pueden distinguir las fases de concentración siguientes.

**Rougher o Cobbing:** Se centra en aumentar la recuperación del material magnético en perjuicio de la ley obtenida en el concentrado. Estos tambores operan en general a menores velocidades y poseen campos de mayor intensidad, por lo que pueden tratar una mayor cantidad de material.

**Cleaner:** Se centra en la obtención de ley en perjuicio de la recuperación. Se utilizan en etapas finales de concentración para dar al producto las especificaciones de ley. Los equipos trabajan con campos de menor intensidad, menor flujo de operación y mayores velocidades. Si una sola etapa de Cleaner no es suficiente para lograr la ley, se pueden utilizar más etapas en serie con algunos ajustes en la operación, principalmente en velocidad de rotación o porcentaje de sólidos en el caso húmedo. Estas suelen denominarse *Re-Cleaner* o *Finisher*.

En caso de la minería de hierro y en particular de los depósitos con magnetita, es deseado obtener concentrados con leyes de ciertas especificaciones técnicas que son mostradas en el Anexo E: Concentración magnética, donde también se pueden revisar especificaciones de algunos productos típicos de hierro en el mismo anexo (Polimin, 2020).

## 2.7. Reducción de tamaño

En un circuito de conminución existen diferentes etapas de reducción de tamaño desde chancado primario hasta molienda, donde el tamaño de las partículas puede ir desde 100 cm a 200  $\mu\text{m}$  respectivamente, cuyo propósito es producir partículas de un cierto tamaño y forma; liberar de la ganga y aumentar el área superficial disponible del mineral, preparándolo para etapas de concentración química posteriores. En el caso de molienda se tienen equipos como el molino de

bolas que es del tipo giratorio y su medio de trituración es mediante esferas de acero, las cuales tienen una mayor superficie por unidad de peso por lo que se utilizan en etapas finales por adecuarse a un acabado fino del mineral. Físicamente son aquellos que tienen una relación de longitud a diámetro de 1,5 a 1 y se pueden clasificar por su tipo de descarga con desbordamiento o por rejilla de bajo nivel (Napier-Munn & Wills, 2005).

La manera en que se rompe el mineral no es uniforme depende de factores como el tipo de mineral y los esfuerzos compresivos o de impacto aplicados como también su tamaño, forma, tenacidad, densidad y superficie. Tiene asociadas las funciones ruptura y selección que han sido planteadas para modelar el comportamiento de la fragmentación de las partículas. Además, para cuando ya se ha pasado el mineral por etapas de reducción, existen modelos de distribución de tamaños los que son importantes ya que sirven como información de entrada para la selección de equipos, y a su vez son utilizados para conocer a qué porcentaje en cierto tamaño, el material se redujo efectivamente.

Existen diferentes funciones que pueden representar las distribuciones de tamaño no uniforme del material particulado. Las más comunes corresponden a la distribución Gaudin-Schuhmann (G-S) y distribución Rosin-Rammler (R-R), en general no hay sustento teórico para utilizar una u otra función usándose solo la calidad del ajuste. Tendiendo a representar mejor los tamaños finos la distribución G-S y los tamaños gruesos la de R-R, aunque a menudo este último modelo se utilizaría para representar los resultados de los análisis de tamices realizados en material que se ha molido en molinos de bolas (Napier-Munn & Wills, 2005).

La distribución G-S se utiliza mayormente por su simpleza para representar sistemas particulados en el campo de la mineralurgia y se observa su expresión en la Ecuación 25, que representaría la fracción bajo tamaño acumulada  $F_u$ .

$$F_u(x) = \left(\frac{x}{K}\right)^m$$

**Ecuación 25: Modelo distribución de tamaño Gaudin-Schuhmann**

Donde,  $K$  es el módulo del tamaño corresponde al tamaño máximo o el  $d_{100}$  que es el tamaño bajo el cual se encuentra el 100% de la muestra y  $m$  es módulo de la distribución, indicativo de la amplitud de la distribución o la pendiente.

La distribución R-R se muestra en la expresión descrita por la Ecuación 26.

$$F_u(x) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{x_0}\right)^n\right)$$

**Ecuación 26: Modelo distribución de tamaño Rosin-Rammler**

Donde,  $x_0$  es un tamaño característico y tiene unidad de longitud ( $x_0 = d_{63,2}$ ) y  $n$  es módulo de la distribución, indicativo de la amplitud de la distribución o la pendiente.

## **Capítulo III: Metodología**

Las etapas que conforman la metodología del trabajo de memoria son tres. En primer lugar, se caracterizó el relave mediante aspectos tales como la identificación química de metales de interés, la mineralogía presente en el material y la distribución del tamaño de partículas. La información de caracterización se empleó para discernir entre las opciones de tratamiento para cobre y hierro. Una segunda etapa consistió en realizar pruebas preliminares a muestras de relave para evaluar su respuesta a lixiviación ácida y separación magnética, dando forma al circuito base de procesamiento de la Figura 34. Finalmente se desarrolló el análisis conceptual del circuito base (para cobre) junto a estrategias de dimensionamiento preliminar para un escenario mejorado propuesto en la Figura 35.

### **3.1. Caracterización química y mineralógica**

#### **3.1.1. Análisis químico**

En primera instancia se caracterizó de manera química el material de relave inicial, en el cual se realizó un análisis cualitativo para identificar la presencia de cobre en la muestra además de uno cuantitativo determinando su porcentaje en masa o ley mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Para este análisis también se envió una submuestra proveniente de una etapa de concentración magnética realizada al relave considerando una muestra de mayor tamaño, esto para identificar la presencia de cobre y hierro con sus respectivas leyes. Se usó espectrofotometría de absorción atómica para el cobre y volumetría para el hierro total. Lo anterior se aplicó para la corriente de alimentación a la etapa de separación magnética, así como también a sus flujos de salida (fracción y rechazo magnéticos).

Para visualizar una posible variabilidad en las leyes de cobre y hierro cuando el tamaño de partículas del material es menor, se pulverizó o redujo de tamaño las muestras llevando bajo malla 150 Tyler (105  $\mu\text{m}$ ) el material de relave, antes de aplicar una nueva separación magnética. Realizándose el análisis químico para las submuestras de este nuevo escenario.

En otra situación experimental donde se estudió la fracción de rechazo magnético, en particular, se caracterizó de manera química una submuestra de 100 gramos, la cual fue pulverizada al tamaño 100% -200# Tyler (74  $\mu\text{m}$ ), efectuando las determinaciones de cobre total ( $Cu_T$ ) y cobre soluble ( $Cu_S$ ), vía espectrofotometría de absorción atómica, y de hierro total ( $Fe_T$ ) mediante volumetría.

### **3.1.2. Análisis mineralógico**

Se realizó este análisis para una muestra de relave inicial sin separación magnética donde se identificaron las especies mineralógicas mediante microscopía, con su composición como % en peso respecto al 100% de base mineral. Además, se determinaron especies de cobre y hierro con respecto a composición, liberación, asociación, oclusión y tamaño granulométrico. (Pérez Carmen, 2011)

Este estudio fue realizado también para una submuestra de la fracción magnética obtenida desde la concentración magnética a mayor escala (20 Kg). El estudio único se hizo en GeoAsmin solicitado por el laboratorio MTQ. Como técnica de análisis para las especies mineralógicas presentes se utilizó microscopía electrónica de barrido (QEMSCAN) el cual entrega una evaluación de identificación cuantitativa de materiales, que aborda aspectos como mineralogía modal en la muestra, ocurrencia de cobre y hierro, asociaciones mineralógicas, liberación y mapeo de partículas.

### **3.1.3. Análisis granulométrico**

Para el estudio del tamaño de partículas presentes en el relave se desarrolló un análisis granulométrico considerando datos experimentales desde los que se obtuvo la distribución de tamaños en diferentes muestras del material, considerando muestras pulverizadas en algunos casos. El objetivo de este análisis corresponde a evidenciar la variabilidad en el tamaño de las partículas presentes en el material de relave. Se obtuvieron curvas de granulometría para el relave inicial con y sin pulverización previa, así como también para la alimentación a la prueba de pilotaje de concentración magnética y el concentrado de hierro obtenido. Luego a las curvas experimentales obtenidas se les aplicó un ajuste mediante los modelos de cálculo de bajo tamaño acumulado

enunciados en la sección 2.7. Los coeficientes de correlación y errores relativos entre los datos y los valores reportados según los modelos se obtuvieron con Excel donde a su vez se calcularon los coeficientes de los modelos a partir de *Solver*.

### **3.2. Opciones de tratamiento**

Para poder proponer un *flowsheet* de generación de valor para procesar el relave, se consideraron posibles vías de concentrar y recuperar los metales de interés identificados en el relave mediante la sección 3.1. de caracterización. Por lo tanto, se consideraron los resultados de los análisis químicos, de granulometría y mineralogía para discernir entre opciones de tratamiento para la recuperación de minerales de cobre y de hierro, de tal manera de partir considerando que todas las opciones son viables para concentrar dichas especies pero hacia el final del análisis ir descartando ya que solo algunas pueden ser más beneficiosas en la práctica por las restricciones de las pruebas de caracterización y capacidad del producto a obtener, de cubrir con los costos de la planta. Para llevar a cabo lo anterior y discernir entre las opciones, se asignó un puntaje de 5, 3 y 1 cuando la opción cumple, medianamente cumple o no cumple respectivamente con los aspectos condicionantes para la viabilidad del tratamiento para las especies minerales en cuestión.

En esta sección se usaron los criterios siguientes para determinar los puntajes de las Tabla 22 y Tabla 23.

El criterio de análisis químico responde a las leyes expuestas en la sección 4.1.1, para el hierro y cobre, observando como las opciones de tratamiento pueden recuperar en mayor cantidad dichos valores. El criterio de granulometría se cumple cuando la opción de procesamiento se ajusta a los valores de tamaño de partículas expuestos en la sección 4.1.3. Mientras que el criterio de mineralogía está cubierto cuando la opción de tratamiento no se ve afectada disminuyendo su eficiencia por la mineralogía mostrada presente en el relave en la sección 4.1.2. Se considera que se cumple con el requerimiento de agua en la medida que la etapa retrase la incorporación de agua al sistema o que no la utilice. Gasto energía hace referencia en cuál de las opciones planteadas se consume más o menos energía impactando en el costo del circuito a proponer.

En el caso de la concentración gravitacional es criterio de concentración corresponde al cociente entre dos diferencias, el numerador es  $D_h - D_f$  y el denominador de  $D_l - D_f$ , donde D es gravedad específica del mineral, h mineral pesado, l mineral liviano y f el medio fluido.

Para los casos con menores puntajes se argumenta el porqué de dicho valor, comentando acerca de las consideraciones y supuestos involucrados, que pueden ser atribuidos a cada opción de tratamiento.

### **3.3. Pruebas preliminares**

#### **3.3.1. Pruebas de lixiviación**

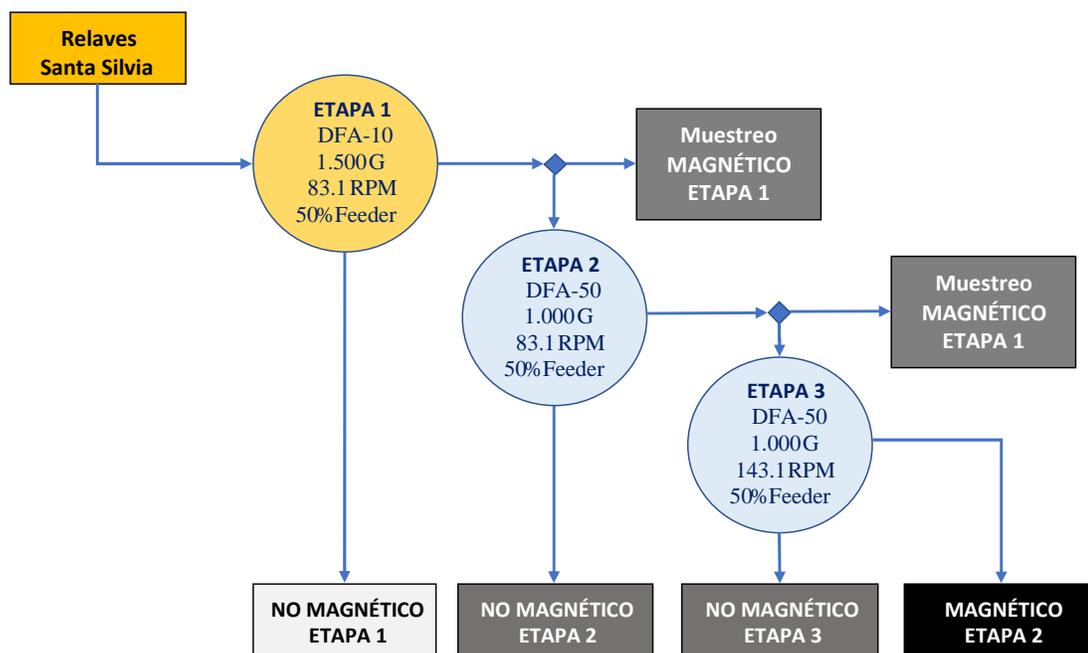
Las pruebas de evaluación de cinética lixiviación realizados son tres, la primera para una muestra de 50 g de relave fue de tipo ácida y agitada con un porcentaje de sólidos del 50% a una concentración de ácido sulfúrico 0,1 molar, es decir, pH 1 y un tiempo de residencia de 5 minutos.

El segundo consistió en una prueba de cinética de lixiviación a la fracción del rechazo magnético del relave, para el que se realizó un único ensayo de lixiviación por agitación en reactor agitado, donde se utilizaron 500 gramos de material sólido y 1,5 litros de solución lixivante (agua potable). Esta prueba consistió en una lixiviación por agitación con cinética de 4 tiempos, agregando ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) en cantidad suficiente para alcanzar un nivel de pH objetivo de 1,80. Se tomaron alícuotas de 30 cm<sup>3</sup> de muestra para análisis químico a las 1, 2, 3 y 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo total de lixiviación (4 horas) definido para la lixiviación, se procedió a realizar el filtrado, lavado y secado del ripio, para posteriormente realizar la disgregación y pesaje del ripio y obtener la muestra para análisis químico.

Finalmente se aplicó lixiviación levemente ácida a pH 3 y un 50% de sólidos a una submuestra de fracción magnética, con un tiempo de residencia de 15 minutos, donde se observó la disolución de cobre y hierro.

#### **3.3.2. Prueba pilotaje de concentración magnética**

Esta prueba se desarrolló para una muestra de relave del orden de 195 kg lo que evidencia una concentración magnética a mayor escala. Se estudió la obtención de un concentrado de hierro mediante la separación en medio seco para un circuito en cascada con 3 etapas para lo que se utilizó un tambor piloto Eriez Magnetics modelo DFA. Se consideraron diferentes flujos de alimentación para cada etapa ya que la alimentación era proveniente de la fracción magnética anterior. Se alimentó al equipo a un 50% de material, con la velocidad de rotación del equipo en aumento y flujo magnético decreciente en intensidad hacia la última etapa. Los valores de la configuración se observan en la Figura 21.



**Figura 21: Diagrama descriptivo de etapas separación magnética pilotaje**

Lo circuito anterior tenía por objetivo cumplir con las funciones de *rougher* (aumento de recuperación) y *cleaner* (aumento de ley) en la etapa 1 y la etapa 2-3 respectivamente.

Los productos que se generaron en cada etapa junto a la alimentación se analizaron mediante fierro total ( $Fe_T$ ), tubo de Davis (DTT), fierro en concentrado DTT ( $Fe_{DTT}$ ), cobre total ( $Cu_T$ ) y cobre soluble ( $Cu_S$ ). El procedimiento en detalle se encuentra descrito en el Anexo A: Pruebas preliminares.

### 3.4. Análisis de alternativas

Con las opciones de tratamiento definidas en la sección 3.2 y el producto a producir tanto para el cobre como el hierro, se procedió a plantear un análisis de alternativas o escenarios considerando las operaciones de procesamiento seleccionadas dentro de todas las opciones. Se incorporó además la información proveniente de las pruebas preliminares para dar forma también a la configuración de las etapas de tratamiento elegidas para la propuesta de procesamiento de relave.

Se plantearon 6 escenarios para la línea de procesamiento de cobre conectados en serie, de tal manera que se fueron descartando hasta llegar a la configuración final propuesta para estudiar conceptualmente en la sección 3.6.

Por su parte la línea de procesamiento del hierro seguiría la configuración utilizada en la prueba de pilotaje incorporando 3 etapas, con diferentes objetivos cada una para maximizar recuperación y ley del concentrado de hierro.

### **3.5. Línea de procesamiento para hierro**

En el caso de la línea de proceso del hierro se estudiaron las etapas para un concentración física de acuerdo con los valores reportados desde la prueba de pilotaje y así recuperar un producto de hierro con una ley tal que permita su comercialización en alguna de sus diferentes formas (finos, pellet feed, pellet, o pre concentrado a planta pellet).

El caso de una etapa de concentración hidrometalúrgica para la fracción magnética se descartó según el resultado expuesto en la sección 4.2 y 4.3.1. ya que la disolución de especies de hierro en medio ácido no es suficiente para la recuperación requerida.

Dada la información de las pruebas preliminares se realiza un análisis de cómo puede variar la ley del concentrado de hierro en función del tonelaje de alimentación, la ley de hierro alimentada que se evalúa para un rango entre los valores cuando el material ha sido reducido de tamaño y cuando no. Aspectos como el campo magnético o RPM a las que trabaja el equipo quedan fuera del estudio.

### **3.6. Análisis conceptual del proceso para beneficio del cobre**

A través de los resultados obtenidos mediante la metodología de la sección 3.1, 3.2 y 3.3 se planteó estudiar el procesamiento de cobre y hierro por separado, incluyendo supuestos dado que las pruebas preliminares no fueron exhaustivas en términos de la cantidad de información proporcionada, además no se tomaron muestras representativas a lo largo de la distribución del relave.

#### **3.6.1. Circuito de cobre con lixiviación – cementación en medio ácido**

En esta sección se estudió el procesamiento del relave en 2 etapas hidrometalúrgicas para obtener cemento de cobre: lixiviación en medio ácido y cementación con chatarra de hierro. El circuito simple en forma de diagrama se aprecia en la Figura 34.

En primera instancia se tomaron los datos experimentales resultantes de la sección 4.3.1 para aplicar el modelo cinético de lixiviación del núcleo sin reaccionar resumido en la Tabla 5.

De manera de determinar cuál modelo representaría mejor el comportamiento de los datos, por lo tanto, para la comparación se minimizó la suma de diferencias cuadráticas entre los valores experimentales y los entregados por los modelos considerando una etapa controlante del proceso mediante difusión o por reacción química.

Para obtener el tiempo de conversión total requerido en los modelos, se utilizaron valores de un trabajo previo (Guiachetti, 2011) referente a lixiviación en columnas a escala laboratorio para la constante de velocidad ( $k = 1,45 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}$ ) y el coeficiente de difusión ( $D = 6 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$ ) del agente lixivante. Dichos parámetros fueron base de entrada para aplicar *Solver* de Excel y recuperar cual sería el valor de esas constantes de acuerdo con los datos experimentales registrados.

Con la definición del tipo de control en la cinética de disolución de cobre, se estimó la recuperación de cobre en el tiempo. La variabilidad se representó mediante la ley de entrada de cobre, donde se eligió un vector de valores crecientes de leyes de cobre total (Tabla 11) acorde con los resultados de caracterización, se aplicó el modelo ajustado anteriormente y se obtuvieron curvas de disolución de cobre para cada ley de entrada del vector, para ello se hizo un código en Matlab presentado en el Anexo F.

**Tabla 11: Variabilidad de ley para cobre total de entrada a lixiviación**

Índice	1	2	3	4	5
$Cu_T$ [%]	0,39	0,41	0,43	0,45	0,47

Otro aspecto de variabilidad se representó por el tonelaje alimentado, donde se consideró el rango de recuperación en masa para la fracción no magnética cuando no existe reducción de tamaño y cuando si hay reducción ( $G_{sa}$  en Tabla 32 y Tabla 33). Se realizó el balance de masa respectivo para el cobre, el consumo de ácido estimado se comparó con el consumo reportado en la prueba experimental (Figura 29, sección 4.3.1).

Lo anterior se estimó para una temperatura ambiente y considerando no agregar oxígeno más que el disuelto en el aire. Para los tiempos de residencia se tomaron intervalos cortos dado lo expuesto en las pruebas preliminares de lixiviación y en la sección 2.2.2 procesamiento de relave.

Para la cinética de cementación se utilizó el modelo descrito en la Tabla 7 en la sección 2.4.2 obteniendo sus coeficientes mediante los datos experimentales de trabajos anteriores (Morales

Cerda, 1974). Con lo anterior se graficaron curvas de como el cobre disuelto varía en función del tiempo en la medida que se produce el cemento de cobre, tomando el supuesto de 30 minutos para cada *batch* de cementación. El balance de la etapa permitió obtener cuantos kg de cemento se producen por ciclo y por día, incluyendo una cantidad estimada para el consumo de chatarra de hierro. Vale mencionar que se supuso la operación de la planta en 2 turnos de 8 horas cada uno con un 90% de eficiencia del turno.

### **Estimación tamaño equipos**

El volumen requerido para tratar el tonelaje diario del circuito en la etapa de lixiviación se estimó mediante la Ecuación 7 considerando una operación tipo *batch* de flujo pistón, con un tiempo de residencia de 15 minutos y una conversión de 56%. Se determinó una cantidad máximo y mínimo de equipos para la cantidad de pulpa a tratar en función del tonelaje alimentado a esta etapa, el que varía de acuerdo con que exista o no reducción de tamaño.

En el caso del equipo de cementación, la estimación no fue teórica a través de un modelo. La cantidad de equipos se hizo tomando como base el volumen tratado diariamente por el Cementador de la operación de Minera Los Pelambres descrito en la sección 2.4.3 que, al ser comparado con el volumen diario de solución rica a tratar en el circuito propuesto, se obtuvo el número de cementadores necesarios iguales al tamaño del equipo de la operación mencionada.

### **Análisis del potencial electroquímico del proceso de cementación.**

Tomando de entrada la información obtenida en la sección anterior para la etapa de cementación de como el cobre se va depositando en el tiempo con la disolución de la chatarra de hierro, se estudió la cinética electroquímica de proceso. La evaluación de como se ve impactada la densidad de corriente global, que es proporcional a la velocidad con que ocurre el proceso, cuando la concentración de cobre, el pH y la concentración de oxígeno varían. Al ser modificada la densidad de corriente, también cambia el potencial por lo que se obtuvieron curvas del potencial mixto cuando las especies reducidas en el cátodo pueden estar controladas por transferencia de carga o de masa. Por simplificación se asumió un área constante de deposición que está contenida en la densidad de corriente de intercambio, obtenida desde la literatura.

Se contrastaron los casos, seleccionando las condiciones donde las densidades de corriente catódicas de las especies puedan aportar una mayor eficiencia en el proceso de cementación. El valor de la eficiencia teórica se puede obtener mediante la Ecuación 27, con las densidades de corriente involucradas de las especies reduciéndose en el cátodo.

$$\eta [\%] = \frac{i_{Cu^{+2}/Cu^0}}{i_{Cu^{+2}/Cu^0} + i_{H^+/H_2} + i_{O_2/H_2O}}$$

**Ecuación 27: Eficiencia debido a densidades de corriente en cementación**

Para describir las curvas representativas de las especies sobre la densidad de corriente v/s el potencial, se utilizaron los modelos descritos en la sección 2.4.2.

**3.6.2. Circuito cobre con lixiviación – cementación en medio ácido y férrica**

La diferencia con el circuito estudiado en la sección 3.6.1. anterior radica en que se agregó una etapa de cloración cuya finalidad es obtener un oxidante más efectivo que el oxígeno para propiciar la ocurrencia de las reacciones de las especies oxidadas y sulfuradas portadoras de cobre, el cual corresponde al ion férrico. En esta etapa se agrega cloro gas para oxidar el ferroso proveniente de cementación según la reacción (R-26). El diagrama representativo de este circuito se observa en la Figura 35.

Se tomaron supuestos para las condiciones de operación para las etapas, ya que no se cuenta con información de pruebas de laboratorio respecto a la cinética de lixiviación del relave con férrico y cloro o de la conversión del ferroso a férrico con cloro gas. Es por lo anterior y considerando lo expuesto en la revisión bibliográfica que se asume que la conversión alcanzada para el cobre soluble es del 100% siendo la cuprita ( $Cu_2O$ ) la especie que aporta dicha recuperación de cobre. Mientras que el cobre no soluble, correspondería al proveniente de la calcopirita ( $CuFeS_2$ ) con una conversión entre 40 – 50% y la lixiviación ocurría a temperatura ambiente. Con esto se calculó la recuperación del cobre total en solución, se tomó el vector de leyes de entrada variable para cada ciclo mostrado en la Tabla 11 anterior, junto a la ley de cobre soluble acorde con lo obtenido desde pruebas la caracterización del relave. A partir de las reacciones R-3 y R-8 se realizó el balance por relación estequiométrica para obtener los moles y concentración de férrico requerido y ferroso liberado a la solución rica. El consumo de ácido se estimó como en el circuito LC, pero agregando los moles requeridos en la reacción de calcopirita.

En la etapa de cementación se utilizó la misma metodología del circuito 3.6.1, por lo que las condiciones para la cinética y la operación son las mismas.

En el caso de la etapa de cloración la cinética de conversión del ferroso se asumió en un 90% para 50 minutos de tiempo de residencia (Fredes, 2015) y 20 minutos de carga – descarga, por lo que no se graficaron curvas de cómo se consume el ferroso en el tiempo. Para el balance se consideró la concentración de  $Fe^{2+}$  saliente de cementación, con la que se estimó el de cloro disuelto y por estequiometría la concentración de ion cloruro en solución. Mientras que la presión de cloro gas requerido se estimó considerando su solubilidad a presión atmosférica a una temperatura de 40 °C.

Se analizó la situación donde el requerimiento de cloro aumenta para alcanzar la eficiencia de conversión supuesta para el ferroso, y el caso donde la presión de inyección de cloro sería fija. Además de evaluar como lo anterior impacta en la posible etapa de acondicionamiento donde el férrico remanente de la lixiviación se reduce a ferroso con la recirculación de una fracción del cobre cementado según la Ecuación 16, previo a la cementación, de manera que a esa última entre mayormente cúprico y ferroso disueltos evitando el consumo excesivo de chatarra.

### **Estimación tamaño equipos**

El volumen requerido para tratar el tonelaje diario del circuito en la etapa de lixiviación se estimó mediante la Ecuación 7 considerando una operación tipo *batch* de flujo pistón, con un tiempo de residencia de 15 minutos y una conversión de 83%. Se determinó una cantidad máximo y mínimo de equipos para la cantidad de pulpa a tratar en función del tonelaje alimentado a esta etapa, el que varía de acuerdo con que exista o no reducción de tamaño.

En el caso del equipo de cementación, la estimación no se fue teórica a través de un modelo. La cantidad de equipos se hizo tomando como base el volumen tratado diariamente por el Cementador de la operación de Minera Los Pelambres descrito en la sección 2.4.3 que, al ser comparado con el volumen diario de solución rica a tratar en el circuito propuesto, se obtuvo el número de cementadores necesarios iguales al tamaño del equipo de la operación mencionada.

Para el equipo de cloración se realizó el mismo supuesto que para los equipos de cementación, obteniéndose un número de reactores de cloración iguales al tamaño del clorador de Pelambres (sección 2.5.3).

## Estudio de los complejos clorurados

En esta sección se analizó la especiación en solución de acuerdo con las concentraciones del ion férrico, ferroso, cúprico, cloro y ácido calculadas previamente, pero incluyendo la corrección realizada mediante el software *Chem EQL* (Anexo C: Software Chem EQL); en las corrientes de salida de la lixiviación, cementación y cloración, con la finalidad de estudiar la formación de posibles compuestos tipo complejos presentes debido a la interacción de los iones en solución. El rango de pH utilizado fue de 0 a 5.

Para el análisis de la especiación en soluciones de las especies complejas se utilizó la corrección del modelo de Davies (Ecuación 5), ya que es el modelo que se ajusta considerando una fuerza iónica límite mayor.

También se analizó como se ven pueden ver influenciadas las operaciones unitarias al contener complejos clorurados, en qué condiciones podrían precipitar alguno de estos compuestos afectando la eficiencia de los procesos. En particular, se estudia el cloruro ferroso el que posee una solubilidad de 3,2 g/l a 60°C en soluciones con carga iónica (Königsberger et al., 2008). Con lo anterior se estima la cantidad de veces que podría reutilizarse el agua del proceso, antes de ser desechada.

## Capítulo IV: Resultados

### 4.1. Caracterización del material de relave

#### 4.1.1. Análisis químico

- i) Material relave inicial

La Tabla 12 muestra los valores obtenidos para la ley de cobre mediante análisis químico elemental

**Tabla 12: Análisis químico de Cu material de relave inicial**

Muestra*	Cu Total %
M1	0,36
M2	0,37

\*Tamaño de muestra analizada 50 g

Indica que la ley de cobre total aportada por las especies que componen las muestras ronda un valor de 0,37%.

La Tabla 13 entrega resultados para análisis químico de leyes de cobre total y soluble además de hierro total.

**Tabla 13: Análisis químico Cu-Fe de material relave inicial**

Muestra	Cu Total %	Cu Soluble %	Cu Insoluble %	Fe Total %
Relave inicial	0,324	0,259	0,065	18,7

La ley de cobre total concuerda con la medida en otra muestra analizada en la Tabla 12, ya que es mayor al 0,3%. El 80% del cobre de la muestra corresponde a cobre soluble, mientras que la ley de hierro total es de 19%.

ii) Material aplicando concentración magnética

La Tabla 14 presenta los valores obtenidos del análisis químico para identificar elementos de cobre y hierro en el flujo alimentado del material de relave inicial a una etapa de concentración magnética y en sus fracciones resultantes.

**Tabla 14: Análisis químico Cu – Fe al material de relave aplicando concentración magnética**

N	Muestra	Cu %	Fe %	% p/p*
1	Cabeza	0,31	21,99	100
	Fracción Magnética	0,26	35,40	56,14
	Fracción no Magnética	0,43	5,50	43,86

\*proporción en masa respectiva

Se aprecia en la Tabla 14, que para la fracción magnética la recuperación en masa es de un 56% (sin ningún tipo de reducción de tamaño) alcanzándose una ley de hierro de un 35%, porcentaje menor respecto a lo expuesto en la Tabla 15, lo cual refleja una asociación con material de ganga. Además, al contrastar con los valores de la Tabla 15 se infiere que la obtención de una ley de hierro del 60% implicaría pérdidas de masa relevantes esto dado que, para aumentar la ley, la recuperación en masa deberá ser menor, luego se perdería al menos un 25% del hierro contenido en el relave para alcanzar dicha ley objetivo. Por su parte la ley de cobre se ve aumentada en la fracción magnética gracias a esta separación, si se observan los valores de cabeza de las respectivas Tablas.

La Tabla 15 resume los resultados que corresponden a un análisis similar al aplicado para la Tabla 14, la diferencia es que el relave inicial fue reducido de tamaño.

**Tabla 15: Análisis químico Cu – Fe para material de relave pulverizado aplicando concentración magnética.**

N	Muestra	Cu %	Fe %	% p/p
1	Cabeza	0,311	21,99	100
	Fracción Magnética	0,145	50,92	34,62
	Fracción no Magnética	0,39	6,42	65,38

En la Tabla 15 se indica que en los valores obtenidos el mayor contenido de cobre queda en la fracción no magnética indicando una baja asociación con el hierro coincidiendo con los resultados para el cobre total en la Tabla 14; con una recuperación del 82% para esta etapa de separación, por lo tanto, la corriente no magnética podría ser lixiviada por si sola, donde se tendría cubierta la potencialidad de obtener un producto de cobre. Dado el tamaño de partícula al que se encuentra el material debido a la pulverización, la liberación de las especies minerales ha aumentado permitiendo una separación más selectiva de especies magnéticas e impurezas lo que impacta en un aumento de ley de cobre con respecto a la ley de cabeza. Esta corriente se lleva a su vez la mayor proporción de material respecto a la alimentación, incluyendo parte del hierro que se pierde de ir a la fracción magnética.

Resaltan los valores obtenidos para el hierro, ya que en la fracción magnética se tiene una ley de hierro que ha aumentado a un 51% debido a la reducción de tamaño se liberaron más las especies, con un 80% de recuperación en dicha corriente. Si bien no se alcanza directamente una ley de hierro comercializable (60%) es un contenido alto para una sola etapa de separación magnética.

La Tabla 16 muestra el resultado del análisis químico para identificar cobre y hierro en una muestra de rechazo magnético o fracción no magnética.

**Tabla 16: Análisis químico Cu-Fe Fracción no magnética de relave reducida bajo 74 µm**

Muestra	Cu Total %	Cu Soluble %	Fe Total %
Fracción no magnética	0,472	0,291	6,15

Observando la Tabla 16 los valores de cobre soluble obtenidos en la muestra se tiene una razón de solubilidad del 0,61 por lo tanto desde el punto de vista químico la recuperación alcanzada en el mejor caso sería solo del 61% mediante lixiviación ácida. Comparando también el cobre total de 0,472% con el resultado obtenido en la Tabla 15 para el rechazo magnético, la ley aumentó alrededor de un 17% debido a reducir aún más de tamaño el material la liberación de las especies crecería.

#### 4.1.2. Análisis mineralógico

En la Tabla 17 se aprecian los resultados del análisis de mineralogía para una muestra de relave inicial.

**Tabla 17: Mineralogía presente en relave del yacimiento Santa Silvia.**

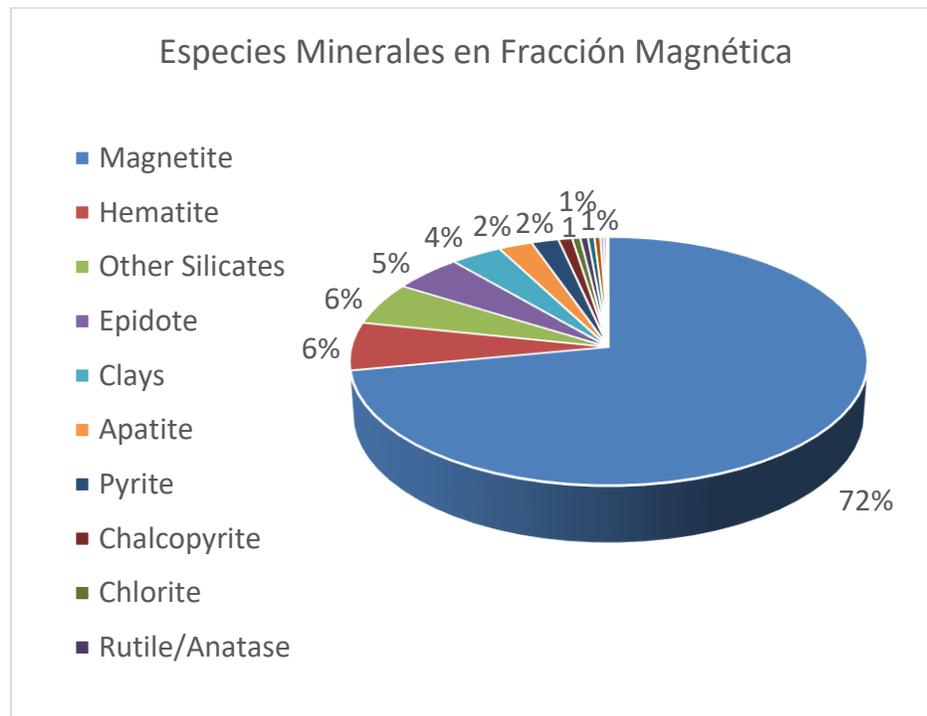
Especies	Formula	% en peso
Calcopirita	$CuFeS_2$	0,25
Covelina	$CuS$	trazas
Bornita	$Cu_5FeS_4$	trazas
Cobre Soluble	-	0,41
Blenda	$ZnS$	0,12
Rutilo	$TiO_2$	0,63
Pirita	$FeS_2$	2,62
Hematita	$Fe_2O_3$	2,98
Magnetita	$Fe_3O_4$	13,97
Limonita	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	0,39
Arsenopirita	$FeAsS$	tz
Ganga no metálica	$SiO_2$ , otros.	78,62

Se indica en la Tabla 17 que los mayores porcentajes contenidos en la muestra analizada es para la magnetita (14%) y ganga no metálica (79%), mientras que especies de cobre se tienen valores de 0,41% y 0,25% para cobre soluble y calcopirita respectivamente. Las especies minerales identificadas concuerdan con los elementos observados en los análisis químicos de relave inicial.

Las especies asociadas al hierro poseen un grado de liberación del 80,96% con un tamaño promedio de 46  $\mu m$ . Las especies asociadas a cobre sulfurado se presentan en un 14,95% liberadas a un

tamaño promedio de 26  $\mu\text{m}$ . Por su parte los minerales a cobre soluble están liberados en un 50,13% para un tamaño de 107  $\mu\text{m}$  (~150#Ty) y asociado a ganga no metálica en un 49.87% para un tamaño promedio de 74  $\mu\text{m}$ . (Pérez Carmen, 2011)

En la Figura 22 se muestran las especies minerales identificadas en la muestra de relave para la fracción magnética



**Figura 22: Especies minerales presentes en fracción magnética**

En la Figura 22 se tienen los principales porcentajes de las especies identificadas en la fracción magnética. Se visualiza que la mineralogía concuerda con especies mineralógicas portadoras de elementos como hierro y cobre encontradas en las pruebas de análisis químico para esta fracción. Además, se evidencia los altos porcentajes de especies ferromagnéticas en la muestra analizada posterior a la concentración magnética.

Las especies formando parte de la muestra en mayor porcentaje en masa como la magnetita (72%) y hematita (6,26%) contribuyen en gran medida a la ley de hierro en un 56,4%. Por su parte la calcopirita (0,95 %) y pirita (1,90%) pueden aportar en un 1,21% a la ley de hierro total. Si estas especies se pudieran disolver en ciertas condiciones de acidez, temperatura y presión podrían elevar

la ley del hierro en el valor mencionado anteriormente y la ley de hierro total sería de un 57,61%, valor que queda por debajo de la ley objetivo correspondiente a un 60%.

Si la disolución química para especies portadoras de hierro no fuese viable, queda observar las especies restantes que se encuentran en mayores cantidades o porcentajes altos en la mineralogía modal, estos minerales son apatita (2,36%), epidota (4,83%) y arcillas (3,6%). Impurezas como estas son las que disminuyen la ley de hierro.

En la Tabla 18 se muestran las proporciones en peso y densidades respectivas de estas especies.

**Tabla 18: Especies restantes con alto porcentaje en mineralogía fracción magnética**

Especie	Fracción en masa (%)	Densidad (g/cc)	Susceptibilidad magnética ( $X_m \cdot 10^6$ emu/g)
Arcillas	3,60	<2,0 - 3,3	-
Epidota	4,83	3,5	22,7
Otros silicatos	5,58	2,6	- 0,46
Hematita	6,26	5,3	172 – 290
Magnetita	72	5,2	20.000 – 80.000
Apatita	2,36	3,2	- 2,64
Total	94,6	-	-

Es un aspecto positivo la diferencia de densidades de estas especies enunciadas en la Tabla 18, pues se puede aprovechar la propiedad de manera que se podría aplicar un método de concentración físico como separación gravitacional o profundizar en pruebas a mayor escala considerando varias etapas de separación magnética teniendo en cuenta la variabilidad en la susceptibilidad magnética de las especies.

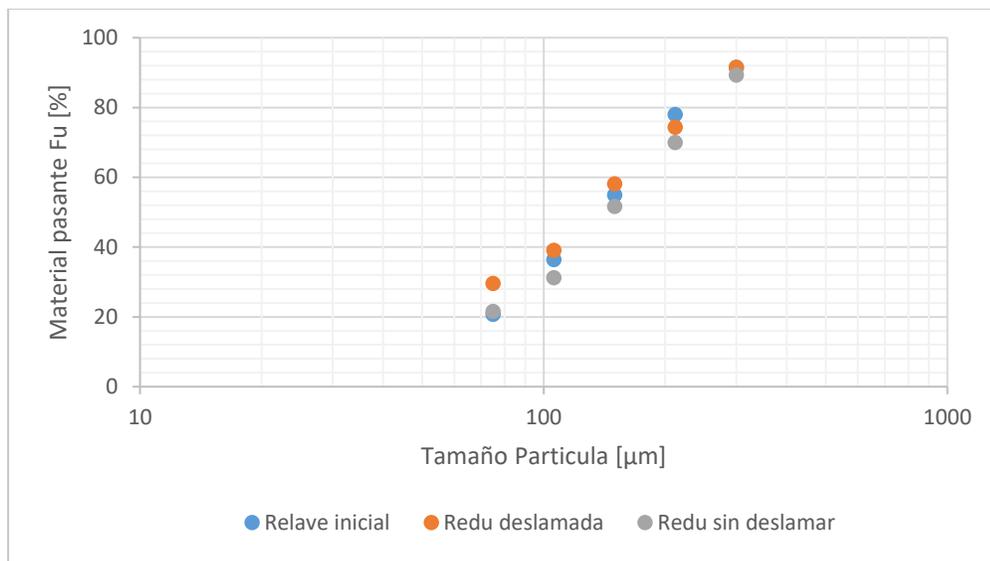
Respecto a la asociación mineralógica se tiene que la calcopirita de la muestra está asociada a la Magnetita en un 20% y dadas las cantidades mínimas de cobre oxidado en la mineralogía modal se infiere que la gran cantidad de cobre aportado al cobre total de la corriente de fracción no magnética es por el cobre soluble contenido posterior a la separación magnética.

Por su parte los minerales de apatita, epidota y arcillas se encuentran asociados a magnetita en un 17%, 33% y 21% respectivamente.

En términos de la liberación de especies se tiene que la magnetita se encuentra libre en un 55,5% y un 12,5% liberada mayor a un 80%. Mientras que la hematita solo un 0,99% está libre y sin liberar en un 3,41%.

#### 4.1.3. Análisis granulométrico

La Figura 23 refleja la distribución de tamaños discreta o granulometría para relave inicial o sin intervención de reducción de tamaño y para muestras pulverizadas con intención de reducir tamaños bajo malla 100 (150  $\mu\text{m}$ ).

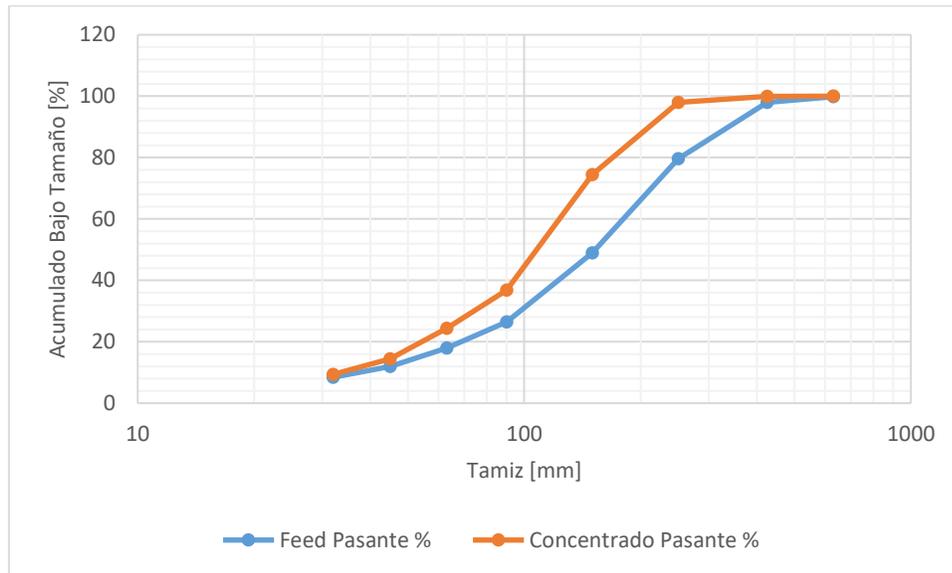


**Figura 23: Curva granulométrica comparativa del material de relave inicial y pulverizado**

Se observa que la diferencia más notoria es entre la muestra inicial (color azul) y la muestra reducida deslamada (color naranja), es decir, a la cual se le quitaron los finos, cuando se desarrolló el protocolo de tamizajes. En particular un 60% del bajo tamaño acumulado (o material pasante) se encuentra en torno a 150  $\mu\text{m}$  en la muestra pulverizada mientras que en el relave inicial solo un 54% para dicho tamaño, luego se reduce efectivamente el material pues se ve también que a tamaños de 106 y 75  $\mu\text{m}$  se tiene un mayor porcentaje pasante en la muestra reducida. Por su parte la muestra sin deslamar (color gris) sería la que menos representa los porcentajes bajo tamaño acumulados ya que los finos podrían haber afectado el protocolo de tamizaje.

La Figura 24 muestra la distribución granulométrica realizada en el material de relave utilizado para la prueba de concentración magnética a escala de pilotaje descrita en la sección 3.3.2. en la

alimentación del proceso y el resultado también para la curva de distribución de tamaños en el concentrado de hierro resultante para la tercera etapa de separación magnética.

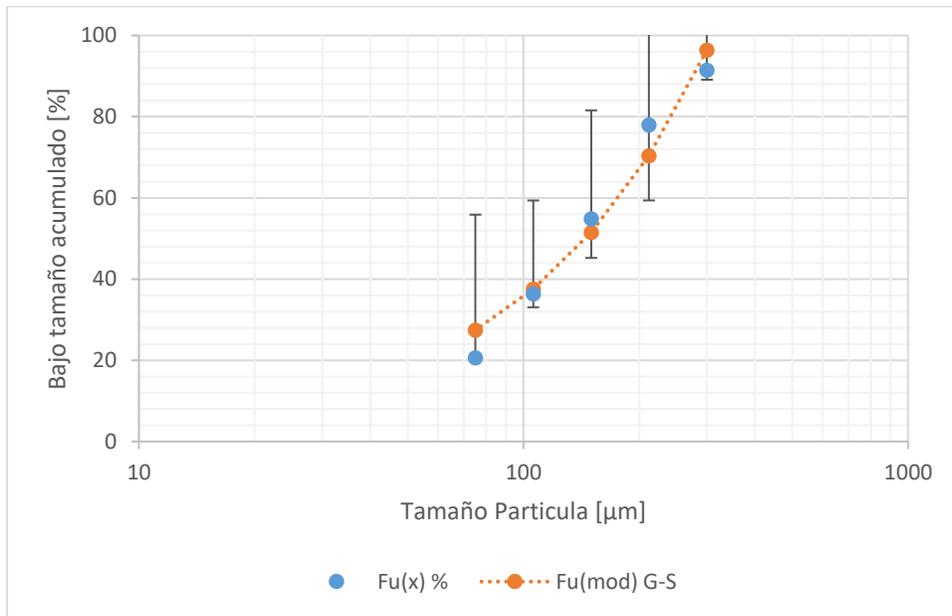


**Figura 24: Curva granulométrica material de relave feed a separación magnética y concentrado de hierro.**

Se indica que la curva granulométrica del material alimentado es concordante con la distribución observada en la Figura 23, mientras que la curva del concentrado de hierro correspondería al tamaño de partícula menor contenido en el material de relave ya que dicha curva se desplazó hacia a la izquierda por lo que para un mismo tamaño existe un mayor porcentaje que pasa por esa malla. Esto muestra una disminución de la granulometría en el concentrado final respecto a la alimentación, obteniéndose un F80 de la alimentación y P80 del concentrado final de 250 y 170 micras aproximadamente. El concentrado magnético se encuentra 100% bajo 3 mm y posee del orden de un 45% bajo 100  $\mu\text{m}$ .

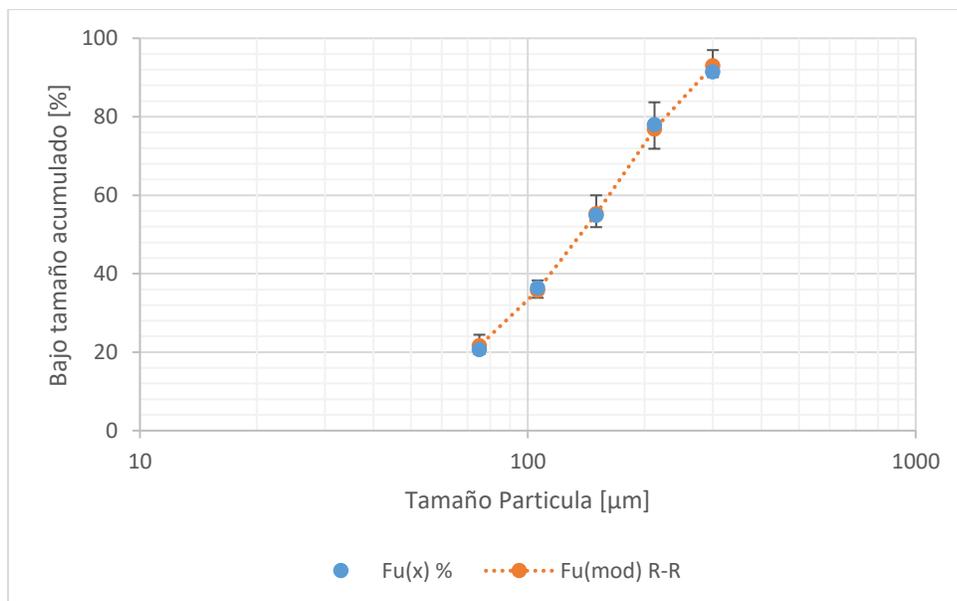
### Ajuste Modelos

La Figura 25 muestra la distribución granulométrica discreta para el relave inicial ajustada mediante el modelo de Gaudin-Shumman donde se obtiene una curva en la cual se consideran los tamaños de partículas, un tamaño máximo y una pendiente (Ecuación 25). Los coeficientes obtenidos para este modelo y los de las figuras siguientes se observan en la Tabla 21.



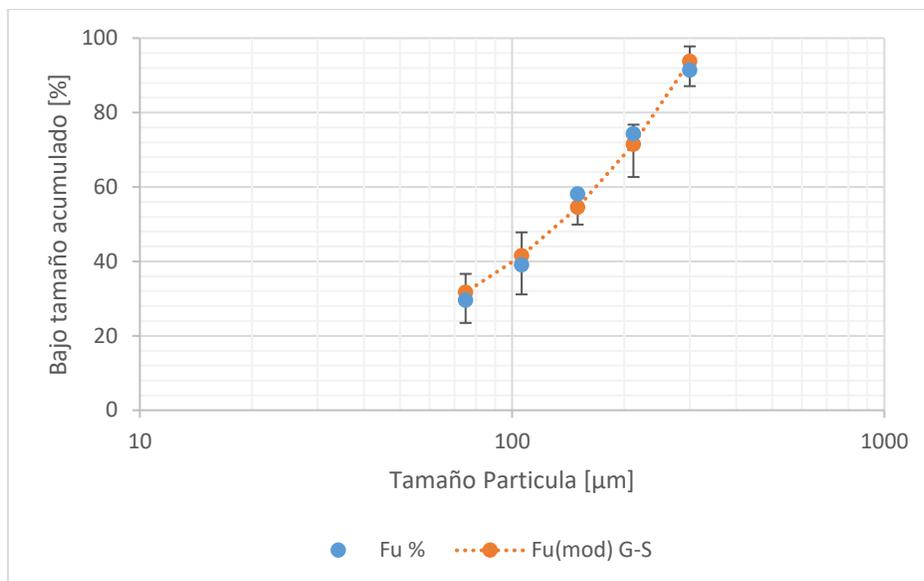
**Figura 25: Curva Granulométrica relave inicial modelo G-S**

La Figura 26 muestra la distribución granulométrica discreta para el relave inicial ajustada mediante el modelo de Rossin-Rambler donde se obtiene una curva en la cual se considera una función exponencial, los tamaños de partículas, un tamaño característico ( $D_{63,2}$ ) y una pendiente (Ecuación 26).

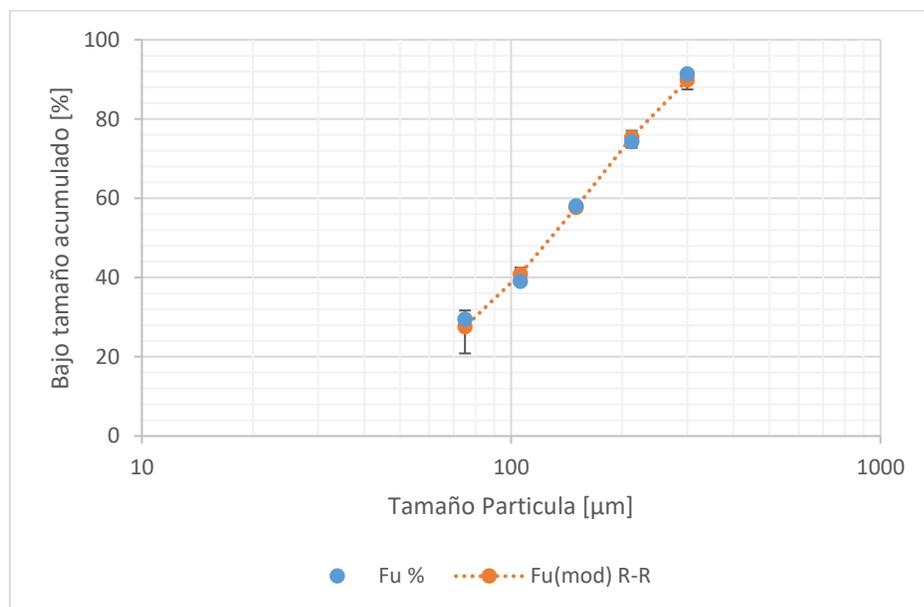


**Figura 26: Curva Granulométrica relave inicial modelo R-R**

Por su parte en la Figura 27 y Figura 28 se representa la curva granulométrica para la muestra reducida ajustada con el modelo G-S y R-R respectivamente.



**Figura 27: Curva Granulométrica relave reducido modelo G-S**



**Figura 28: Curva Granulométrica relave reducido modelo R-R**

**Tabla 19: Coeficientes de correlación entre valores experimentales y modelados para granulometría**

Coeficiente de Correlación		
Distribución Tamaño	Fu(x) % inicial	Fu(x) % reducido
Fu (mod) G-S	0,980	0,993
Fu (mod) R-R	0,999	0,998

Considerando las Figuras 25 – 28 anteriores y la Tabla 19 se puede decir que el modelo que mejor se ajusta a la distribución de tamaños perteneciente al relave corresponde al modelo de Rossin-Rambler dado que la correlación además de ser positiva es un valor muy cercano a uno y superior al modelo G-S, a su vez este último muestra también valores aceptables. Otra forma de verlo es con las barras de error insertas en cada medición con respecto al modelo de las Figuras 25 a 28, donde nuevamente el modelo R-R presentaría barras más pequeñas reflejando menos variabilidad por lo que el ajuste es mejor.

En la Tabla 20 se observa nuevamente que el modelo de Rossin-Rambler se ajusta mejor a los datos experimentales debido a que los tamaños son muy similares con respecto a los valores experimentales para el P80 y P50. Se aprecia también que al menos el 50% del material se redujo efectivamente pues el tamaño está cerca de los 130  $\mu\text{m}$ , mientras que el inicial cerca de los 140  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 20: Tamaños característicos para el 80 % y 50% bajo tamaño acumulado.**

Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Fu(x) % exp. inicial	Fu(mod) G-S inicial	Fu(mod) R-R inicial	Fu(x) % exp. reducido	Fu(mod) G-S reducido	Fu(mod) R-R reducido
P80	224,1	244,1	228,3	239,967	244,8	238,3
P50	138,6	145,3	138,5	131,565	134,3	129,8

La Tabla 21 muestra los coeficientes de los modelos obtenidos en el ajuste para los datos de la granulometría de la Figura 25 a 28.

**Tabla 21: Coeficientes obtenidos para modelos de ajuste granulométrico**

Coeficientes	Modelo G-S relave inicial	Modelo R-R relave inicial	Modelo G-S reducido	Modelo R-R reducido
k ( $\mu\text{m}$ )	312,3	-	325,6	-
m (pendiente)	0,9	-	0,8	-
n (pendiente)	-	1,7	-	1,4

X0 (d63,2, $\mu\text{m}$ )	-	170,2	-	166,9
X0 (d63,2 real $\mu\text{m}$ )	-	172,3	-	168,9

En la Tabla 21 se aprecia que los valores para m y n indicativos de la amplitud de la distribución son diferentes de los típicos usados de 0,7 y 0,9 respectivamente, de estos modelos de distribución para mineral procesado mediante operaciones de conminución, lo que podría deberse en gran medida que el estudio es de un material residual que ya paso por varias etapas concentración además de molienda fina.

## 4.2. Opciones de tratamiento

La Tabla 22 presenta las opciones de procesamiento para obtener un producto de hierro con sus respectivas asignaciones de puntajes.

**Tabla 22: Opciones de tratamiento para recuperación de hierro.**

Hierro	Separación Magnética	Concentración gravitacional	Disolución química	Flotación	Separación por medios densos
Análisis químico	5	5	3	1	3
Granulometría	5	5	3	1	3
Mineralogía	5	5	3	1	5
Agua	3	1	1	1	1
Gasto energía	3	3	3	3	3
Puntaje Total	21	19	17	9	15

Se observa de la Tabla 22 que la opción de flotar no cumple con el criterio de evitar uso de agua. Además, con la granulometría obtenida desde resultados de caracterización con un P80 140  $\mu\text{m}$  se pueden contrastar con un concentrado de hierro en flotación que tiene un P80 entorno 50  $\mu\text{m}$ , por lo que habría que reducir aún más de tamaño y/o incurrir en tecnologías diferentes como flotación inversa donde se puede utilizar un flujo descendente, deprimir la magnetita e incluso aplicar un campo magnético externo, lo cual complicaría mucho el circuito para procesar hierro en este caso. Por lo tanto, tiene sentido que el puntaje asignado sea el más bajo para esta opción de tratamiento.

En el caso de la separación por medios densos el siguiente puntaje más bajo como opción de tratamiento, este podría ser beneficioso desde el aprovechamiento de la diferencia de densidades de las especies mineralógicas que están presentes en el relave (Tabla 18), pero nuevamente se requiere ingresar agua al sistema para generar el líquido pesado y también para lavar lamas o finos

que van quedando remanentes afectando la gravedad específica con lo que disminuye la eficiencia del proceso. Por su parte la granulometría requerida para esta opción es de 5 a 12 cm como tamaño máximo y 4,7 a 1,6 mm el tamaño mínimo para tratar en el equipo densificador, es por ello también que se puede descartar esta opción de tratamiento ya que el relave está en orden de 240  $\mu\text{m}$ .

Al observar la opción de disolución química, se tiene que cumple medianamente con todos los criterios exceptuando el de consumo de agua ya que la disolución solo puede ocurrir en un medio acuoso. Sería posible lixiviar para disolver especies de hierro según lo expuesto en los resultados de la sección 4.3.1 entorno a un tiempo de 15 minutos, pero también se muestra que la ley de hierro total alcanzada no superaría un 52%, por lo que la opción no es suficiente para obtener un producto de la ley comercial requerida y ello se refleja en el puntaje obtenido en la Tabla 22.

Dicho lo anterior quedan dos opciones para concentrar el hierro del relave, separación magnética y concentración gravitacional, esta última tiene mejor puntaje que las opciones anteriores debido a que junto con ser una opción viable desde el punto de vista de los criterios de análisis químico, granulométrico (ya que puede tratar desde partículas gruesas hasta de 50  $\mu\text{m}$  con nuevas tecnologías) y mineralógico; es menos contaminante y más económica al no utilizar reactivos como en flotación. En esta opción de tratamiento la separación efectiva ocurre con una diferencia significativa de densidad entre las especies minerales y la ganga, se puede emplear el criterio de concentración a los datos con las especies presentes en la Tabla 18 de la sección 4.1.2 y considerando agua como el fluido del medio. Con lo anterior se obtienen valores para el criterio de 1,68 1,9 1,8 a 3,2 y 2,6 para especies de epidota, apatita, arcillas y otros silicatos respectivamente. Considerando que en general un valor del criterio debe ser mayor a 2,5 para que la separación gravitacional sea relativamente fácil, que la eficiencia decrece cuando el criterio disminuye y que la epidota (valor del criterio más pequeño obtenido) está asociada a la magnetita entorno a un 33%, esta opción para concentrar hierro se puede descartar. Otro argumento es que la eficiencia depende del movimiento de la partícula en el fluido afectado por la gravedad específica y el tamaño de las partículas. La eficiencia de la concentración gravitacional aumenta a tamaños más gruesos y el relave en estudio tiene un material del orden de micrones. Además, se ve en la Tabla 22 que no cumple con el criterio del agua ya que se necesita incluir un fluido al sistema siendo el control del balance de agua fundamental para la operación.

Por lo tanto, la opción elegida para generar un concentrado de hierro desde relave es la separación magnética, opción que da mayor flexibilidad desde el medio en que se desarrolla, el cual puede ser en húmedo o en seco permitiendo ahorro el de agua que es fundamental.

La Tabla 23 presenta las opciones de procesamiento para obtener un producto de cobre.

**Tabla 23: Opciones de tratamiento para la recuperación de cobre.**

Cobre	Óxidos – Lixiviación			Sulfuros			
	In-situ	Pilas	Agitada	Flotación	BioLix	Autoclaves	Lix. Cl
Análisis químico	5	5	5	5	5	1	5
Granulometría	1	1	5	1	3	1	3
Mineralogía	3	3	5	3	3	5	5
Agua	1	1	3	1	1	1	3
Gasto energía	3	3	1	3	3	1	3
Puntaje Total	13	11	21	11	15	9	19

El criterio de granulometría observado en los resultados de caracterización (sección 4.1.3) indicaron que el tamaño de partícula al cual se encuentra el 80% del material (P80) es de alrededor de 230 micrones, lo cual es muy grueso para realizar una etapa de flotación del relave ya que en el caso de usar ese tipo de operación requeriría incorporar molienda, lo que implica el uso de agua, pero también el consumo de agua es un insumo que se quiere minimizar debido a la escasez hídrica, por lo tanto, sumado al consumo energético que implica un circuito de molienda, flotar el relave queda descartado y por eso su puntaje observado en la Tabla 23 es 11, puntaje bajo comparado con las otras opciones. Otra razón para el descarte de un tratamiento por flotación para el cobre, es que según el análisis químico el relave presenta una ley de cobre sulfurado entorno al 0,1% valor que en general queda como remanente de un proceso de flotación eficiente en operaciones de la gran minería, por lo que partir desde esa ley implicaría que la recuperación por esta opción sería mínima para especies sulfuradas, a su vez no se justifica los costos de las celdas y reactivos de flotación si las mayores cantidades de cobre están representadas por especies tipo óxidos.

Se observa también que la opción de usar autoclaves es descartada con un puntaje de 9 debido a que es un proceso intensivo en uso de energía y además desde el análisis químico y mineralógico se ve que las leyes de cobre del relave en estudio no se ajustan para aplicar un tratamiento de este tipo que requiere mayores concentraciones.

La lixiviación en pila e *in-situ* no se encuentran dentro de las mejores opciones lo que se refleja en un menor puntaje ya que nuevamente la granulometría del relave al ser muy fina no permitiría mantener la estabilidad que requiere una pila a gran escala, por otra parte la opción de tratamiento *in-situ* es en general realizada con material no reducido a tal tamaño, en caso que se desarrollara, el control del proceso sería más complejo y la disolución rápida requiriendo un retiro constante del líquido de lixiviación en contraste con lo que se hace normalmente en esta opción donde los tiempos de lixiviación son del orden de semanas a meses. Dicho lo anterior, se pueden descartar esas opciones para procesar cobre oxidado desde el relave.

La biolixiviación como opción para el procesar especies sulfuradas de cobre tiene menor puntaje en la Tabla 23 y puede ser descartada debido a que desde la mineralogía las concentraciones de calcopirita, covelina y pirita son pequeñas, lo que afecta a la generación de férrico por la acción de las bacterias y la poca oxidación de la pirita. Por lo cual no se justificaría el control intensivo que es requerido en esta operación debido a mantener las condiciones del medio para las bacterias. Además, la granulometría requerida es del orden de cm y no micrones como es en este caso el relave en estudio.

Las opciones restantes o con mejores puntajes son la de lixiviar agitadamente y lixiviación en medio cloruro para mejorar la disolución de los sulfuros de cobre presentes, a las dos opciones se les asigno un puntaje de 3 en vez de 1 en el criterio del agua ya que, si bien la lixiviación requiere un medio acuoso, la solución podría ser reutilizada al salir del circuito de procesamiento, recirculando una fracción a la etapa de lixiviación.

Respecto al producto de cobre a ser comercializado posterior a estas opciones de tratamiento vía lixiviación, se tendrían posibilidades tales como: concentrado, ánodos, cátodos y cemento de cobre. En el caso de cátodos electro obtenidos se requieren soluciones cargadas de cobre con alrededor de 30 g/L para que valga la pena realizar etapa de extracción por solventes (*SX*) y utilizar una nave electrolítica ya que son operaciones costosas en el caso de *SX* con los reactivos requeridos y la pérdida de orgánico, junto al control de aspectos que disminuyen la eficiencia de estas etapas. Por lo que este producto se descarta dado el bajo volumen de relave a procesar, las leyes de cobre expuestas en el análisis químico y que la solución sería cargada de cobre alrededor de 1,8 g/L según los resultados de las pruebas de la sección 4.3.1. Los cátodos electro refinados implicaría una producción de ánodos previamente mediante una fundición, la que a su vez utilizaría concentrado

de cobre como input. Dicho concentrado no se puede producir ya que la opción de tratar el cobre del relave vía flotación quedo descartada con un menor puntaje en la Tabla 23.

Por lo tanto, el producto de cobre que se perfila para ser recuperado desde el relave en estudio es el cemento de cobre, un producto intermedio con mayor tolerancia a las impurezas que justifica el desarrollo de una planta a pequeña escala y es aceptable comercialmente.

### 4.3. Pruebas preliminares

#### 4.3.1. Pruebas de lixiviación

##### i) Prueba de laboratorio – relave inicial (MTQ)

Los resultados expuestos en la Tabla 24 corresponden a una prueba de lixiviación ácida agitada para dos muestras de 50 gr de material de relave cada una. En ambos casos la solución de salida queda cargada con una concentración de cobre mayor a 1 g/L, la cual es necesaria como base para un proceso de precipitación posterior.

**Tabla 24: Prueba de laboratorio para evaluar lixiviación de cobre contenido en relave**

Muestra	Cu Lixiviado %	Masa inicial g	Pérdida de masa %	Volumen solución cc	pH final	Cu en solución salida g/L
M1	0,18	50	1,19	50	0,98	1,78
M2	0,17	50	1,47	50	0,95	1,68

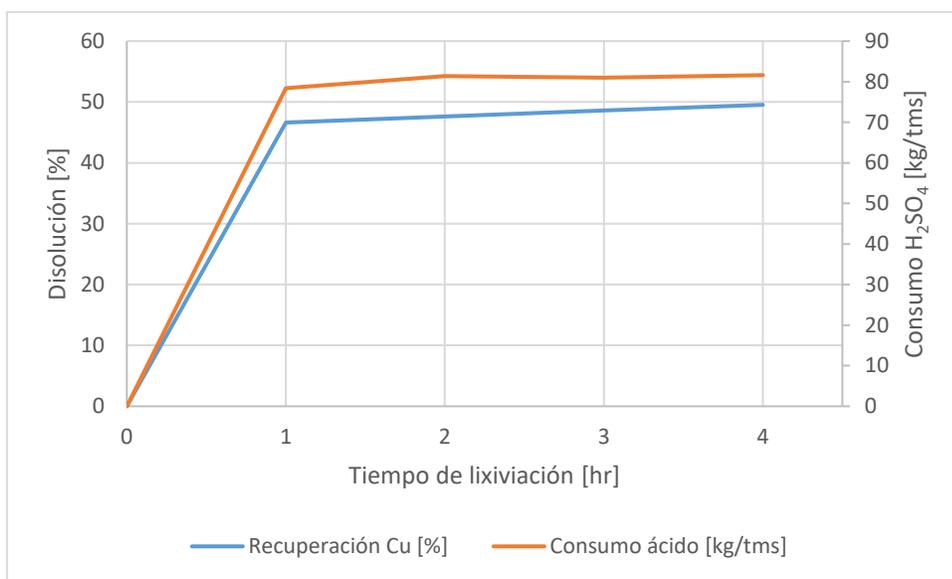
Desde la Tabla 24 se observa que la lixiviación se realizó con un porcentaje de solidos del 50% a una concentración de ácido sulfúrico 0,1 M. Según el valor de la ley de cobre lixiviado se obtiene que el cobre recuperado respecto al cobre entrante es de alrededor un 49% para M1 y un 45% para M2. Se tiene también que durante el proceso la pérdida de masa es muy pequeña en la salida respecto a la masa entrante, aspecto positivo ya que el volumen de pulpa se podría estimar constante a medida que ocurren las reacciones de disolución y ser considerado para estudios más en detalle.

La ley de cobre soluble en la entrada ronda un valor de 0,26%, lo que implicaría una razón de solubilidad de 0,722 considerando el porcentaje de cobre total lixiviado de las muestras, por lo tanto, desde el punto de vista químico la máxima recuperación alcanzada sería de un 72%, valor por encima de las recuperaciones de 49 y 45 % mencionadas con anterioridad.

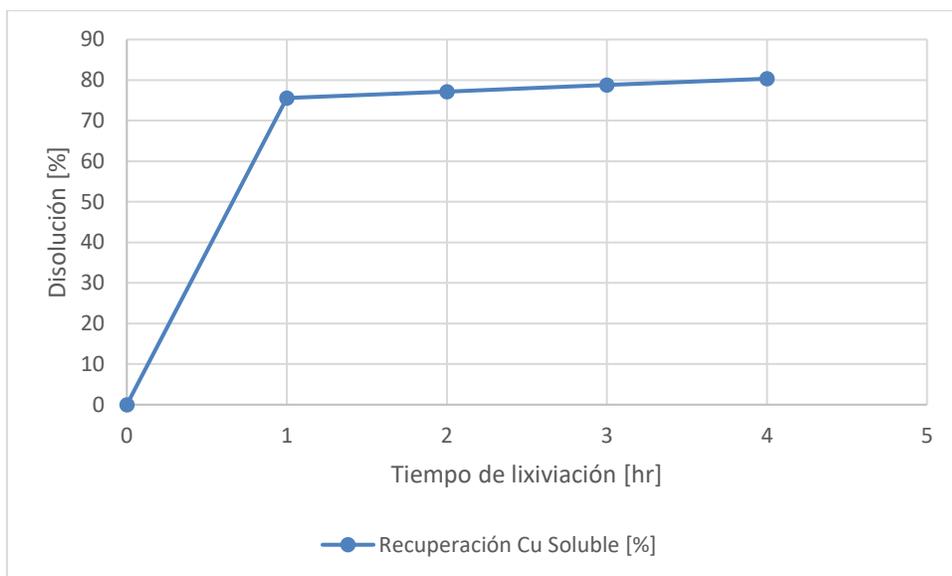
Esto permite inferir que hay otras especies interfiriendo con la disolución del cobre además de las especies insolubles (bajo las condiciones de fisicoquímicas de la prueba) que aportan a la ley de cobre total.

ii) Prueba Laboratorio Fracción No Magnética

Se realizó esta prueba con la finalidad de observar la cinética de lixiviación agitada de una muestra de 500 g y un porcentaje de sólidos del 25% dentro del reactor considerando un pH 1,8 constante para un tiempo de residencia de 4 horas. Se observan las recuperaciones de cobre total y soluble en la Figura 29 y Figura 30 respectivamente.



**Figura 29: Cinética de recuperación de cobre total y consumo de ácido.**



**Figura 30: Cinética recuperación de cobre soluble**

Se aprecia que se alcanzó una recuperación de cobre total de 50% para un consumo de ácido de 81.6 kg/tm., para un tiempo de 4 horas. La cinética de disolución es rápida ya que se alcanza cerca de la máxima recuperación en la primera hora de lixiviación, pero sigue siendo bajo dicho valor para la cantidad de cobre soluble contenido en la muestra. El exceso de consumo de ácido se justifica por el tamaño al que se redujeron las especies, donde se puede inferir que hay más especies consumiendo ácido además del cobre. Se evidencia con esta prueba cinética que reducir a un tamaño muy pequeño ( $< 74 \mu m$ ) no siempre es la mejor opción y que el tiempo de lixiviación podría ser considerablemente menor para evitar así el consumo innecesario del reactivo.

iii) Prueba Fracción Magnética semi - piloto

Para observar el comportamiento de la disolución química de especies en la corriente magnética recuperada posterior a la separación se realizó una prueba de lixiviación ácida agitada aplicada a una muestra de 20 kg, los resultados obtenidos se aprecian en la Tabla 25.

**Tabla 25: Test Lixiviación agitada fracción magnética pulverizada**

Tiempo minutos	Cu mg/L	Fe mg/L	Cu %	Fe %
1	0,06	1,21	0,135	52,39
15	0,12	1,46	0,139	52,12

Se observa desde la Tabla 25 que la concentración de hierro en solución mediante lixiviación levemente acida es más bien baja, elevando la ley de hierro solo a un 52,4% valor similar que se obtuvo para una etapa de concentración magnética al material de relave en seco reducido de tamaño. Esto indica que un método de concentración químico para el hierro se hace menos viable, pues implicaría mayores costos (asociados a los reactivos y uso de agua), comparado a una separación física en seco. Cabe mencionar la prueba anterior se llevó a cabo con el material previamente pulverizado, llevando las partículas bajo malla Tyler 100 (150  $\mu\text{m}$ ) lo que significa gran área superficial expuesta para las reacciones, pero lo cual no tuvo gran impacto según los resultados anteriores.

#### 4.3.2. Prueba pilotaje concentración magnética

En esta sección se observan los resultados que se obtuvieron para el servicio de concentración magnética de una muestra de relave de 195 kg, cuya finalidad correspondería a generar un producto de hierro que se comercializara directamente posterior a un proceso en seco.

La Tabla 26 muestra los flujos alimentados a cada etapa, mientras que la Tabla 27 y la Tabla 28 resumen los valores obtenidos para el balance másico y recuperaciones por etapa respectivamente.

**Tabla 26: Flujos másicos de cada etapa de pilotaje concentración magnética**

Flujos másicos	(kg/min)	(tph)	(tph/ft)
Etapas 1	21,22	1,27	3,82
Etapas 2	18,07	1,08	3,25
Etapas 3	20,13	1,21	3,62
PROMEDIO	19,81	1,19	3,57

**Tabla 27: Balance másico por etapas para Fe y Cu**

Balance	Etapa 1			Etapa 2		Etapa 3	
	Feed	No Magnético	Magnético	No Magnético	Magnético	No Magnético	Magnético
Masa	100	71,16	28,84	16,82	83,18	12,98	87,02
$Fe_T$	19,79	7,04	51,27	17,80	59,15	37,64	63,99
$Fe_M$	15,36	1,73	49,00	11,32	57,50	33,56	63,07
$Fe_M/Fe_T$	77,59	24,50	95,58	63,60	97,22	89,15	98,57
$D_{TT}$	22,00	2,50	69,50	18,90	81,30	49,40	88,70
$Fe_{DTT}$	69,82	69,00	70,51	59,90	70,73	67,93	71,11
$Cu_T$	0,35	0,42	0,19	0,38	0,15	0,28	0,11

$Cu_S$	0,26	0,31	0,15	0,28	0,11	0,21	0,09
$Cu_S/Cu_T$	72,22	73,81	78,94	73,68	73,33	75,00	81,82

El relave procesado contiene un 19,84% y 15,36% de  $Fe_T$  y  $Fe_M$  respectivamente. Lo anterior indica que el 77,42% del hierro total es magnético teniéndose una oxidación moderada. Las leyes de cobre en el relave fueron de 0,36% y 0,26% para  $Cu_T$  y  $Cu_S$  respectivamente, teniéndose un 72.22% del cobre en minerales oxidados.

La ley del concentrado magnético luego de las tres etapas de concentración alcanza valores de 63,99% y 63,07% para  $Fe_T$  y  $Fe_M$  respectivamente, teniéndose un magnetismo de 98,57%. Para solo una pasada se tienen valores de 51,27%  $Fe_T$  y 49,00%  $Fe_M$  con un magnetismo de 95,58%. Para dos pasadas se tiene un concentrado de 59,15%  $Fe_T$  y 57,50%  $Fe_M$  con un magnetismo de 97,22%. Los resultados anteriores se consideran buenos y demuestran una buena liberación de la magnetita a la granulometría de trabajo.

**Tabla 28: Recuperaciones por etapa para hierro y cobre en pilotaje de concentración magnética**

Recuperaciones (%)	Magnético					No Magnético		
	Masa	$Fe_T$	$Fe_M$	$Cu_T$	$Cu_S$	Masa	$Cu_T$	$Cu_S$
Etapa 1	28,8	74,7	92,0	15,5	16,4	71,2	84,5	83,6
Etapa 2	83,2	94,3	96,2	66,1	66,0	16,8	33,9	34,0
Etapa 3	87,0	91,9	92,6	72,5	74,2	13,0	27,5	25,8
Global	20,9	64,7	82,0	7,4	8,0	79,1	92,6	92,0

El material sólido de alimentación y el concentrado final magnético fueron analizados según la identificación de las impurezas clásicas en la industria de concentrados de hierro. La Tabla 29 presenta los porcentajes de impurezas obtenidos en cada muestra.

**Tabla 29: Impurezas clásicas en concentrado de hierro**

Especies	Fracción (%) en Etapa 1 Alimentación	Fracción (%) en Etapa 3 Magnético
S	1,440	0,279
P	0,861	0,049
SiO <sub>2</sub>	37,2	5,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6	0,8

Na <sub>2</sub> O	1,09	0,091
K <sub>2</sub> O	0,402	0,058
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,20
V	0,50	0,20

Los niveles de fósforo (P) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en el concentrado final y  $D_{TT}$  son bajos y no deberían ser una preocupación para la comercialización. Por otro lado, azufre (S), la sílice (SiO<sub>2</sub>), el sodio (Na<sub>2</sub>O), el potasio (K<sub>2</sub>O), el titanio (TiO<sub>2</sub>) y el vanadio (V), están por sobre el promedio de la industria, pero por debajo de los máximos y disminuyen a niveles razonables en el concentrado DTT, a excepción del titanio que se mantiene producto de la presencia de titanio-magnetita. Solo el cobre pudiese tener inconvenientes debido a que supera el promedio de comercialización en el concentrado final, sin embargo, en el concentrado  $D_{TT}$  su nivel se reduce a cantidades que podrían ser aceptables dependiendo del poder de compra.

En base a las leyes de hierro, magnetismo y granulometría, se puede afirmar que el concentrado magnético para cualquiera de las tres etapas, calza con lo requerido para un producto tipo “Pre concentrado”. Un producto tipo “Finos” se ve poco probable debido que no se cumple con el máximo de finos requerido.

Para el cobre este proceso no es selectivo y los en la primera etapa de concentración magnética se obtienen las mejores leyes de cobre en la corriente no magnética desde los valores de ley de cabeza de 0,42% y 0,31% para  $Cu_T$  y  $Cu_S$  respectivamente.

#### 4.4. Análisis de alternativas

La Tabla 30, muestra 6 alternativas respecto a cómo pueden ser permutadas las opciones de tratamiento obtenidas desde la sección 4.2, de manera de obtener los productos de cobre y hierro definidos también en dicha sección.

**Tabla 30: Alternativas ordenadas de diferentes formas para el circuito de recuperación de Cu – Fe.**

Alternativa	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3
1 (SLC)	Separación Magnética	Lixiviación	Cementación
2 (SCL)	Separación Magnética	Cementación	Lixiviación
3 (LSC)	Lixiviación	Separación Magnética	Cementación

4 (CSL)	Cementación	Separación Magnética	Lixiviación
5 (LCS)	Lixiviación	Cementación	Separación Magnética
6 (CLS)	Cementación	Lixiviación	Separación Magnética

Dado el descarte realizado entre las opciones de tratamiento en las sección 4.2, se determinó que las etapas para el circuito de procesamiento de relaves involucradas son tres operaciones unitarias principalmente que estarían conectadas en serie.

En la Tabla 30 se observa que, dentro de las 6 alternativas, la 1 y la 2 son opciones en las que se puede tratar el material de relave primero con separación magnética, otras como la 3 y 5 alternativas en las que se podría utilizar lixiviación en la primera etapa, finalmente las 4 y 6 donde la opción sería partir el procesamiento mediante cementación.

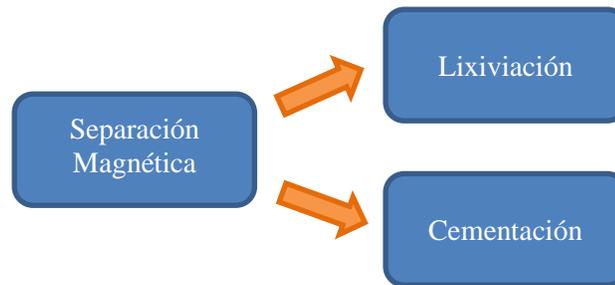
Luego considerando que la operación de cementación requiere una solución rica en cobre cúprico a ser precipitado, las alternativas 4 y 6 pueden ser eliminadas dentro de las enunciadas en la Tabla 30, debido al sentido común de que el material directo del relave viene seco y con grandes cantidades de especies de hierro por lo que cementar para obtener un producto de cobre de alta ley no es viable como Etapa 1 del circuito.

Ahora al observar la alternativa 2 la separación magnética es un proceso de separación físico que puede ocurrir en dos tipos de medios: seco y húmedo. Si se generan dos corrientes en esta etapa una fracción magnética y una no magnética tal como se observó en la sección 4.3 de pruebas preliminares y se envía la corriente alta en cobre a cementar directamente como una Etapa 2 del circuito, nuevamente es inviable debido a que si es en seco no tengo la solución rica en cobre. En caso contrario si es en medio húmedo se puede generar una pulpa, agregar más agua y obtener una solución pero que no ha incorporado un reactivo para disolver el cobre, por lo tanto, la etapa de lixiviación debería realizarse antes. Dicho lo anterior se puede descartar la alternativa 2.

Ahora se pueden estudiar las 3 alternativas restantes que corresponden a la 1, 3 y 5; donde se responde a si es mejor emplear la separación magnética o lixiviación como etapa 1.

### **Alternativa 1**

En la Figura 31 se observa cómo se ubicarían las etapas en principio luego de aplicar separación magnética como primera etapa.

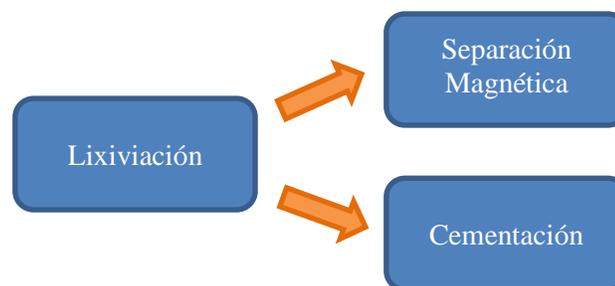


**Figura 31: Diagrama de alternativa 1**

Como ya se comentó, es mandatorio que la etapa de lixiviación este antes que la cementación, por lo que en ese sentido este orden cumple con esa restricción de requerir una solución rica para precipitar el cobre. Por otra parte, es positivo realizar la separación magnética al principio del circuito ya que los volúmenes a tratar de material en lixiviación son mucho menores lo que implicaría en una menor cantidad de equipos para lixiviar y menores costos de operación. Dado lo expuesto en los resultados de la prueba de pilotaje de concentración magnética se demuestra también la ventaja de esta etapa primero ya que la corriente saliente no magnética es la que se lleva la mayor fracción y ley de cobre, la cual iría directamente a ser lixiviada donde se agregaría agua ya que por las características del relave seco, la etapa de separación física también sería en medio seco. Se muestra también que el concentrado de hierro producido será más bien un producto secundario ya que el volumen obtenido luego de la separación (fracción magnética) es mucho menor y al aplicar las etapas del pilotaje ese volumen se reduce más aún para alcanzar la ley comercial deseada.

### **Alternativa 3**

En la Figura 32 se observa cómo se distribuirán las etapas en principio luego de aplicar la lixiviación como primera etapa.

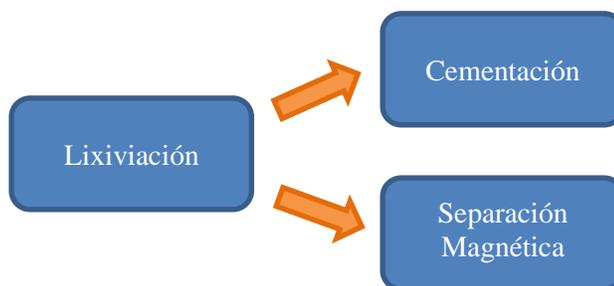


**Figura 32: Diagrama de alternativa 3**

Con los resultados de las pruebas de lixiviación en la sección 4.3.1, se tiene que la disolución química del cobre presente en el relave es posible, ocurre principalmente para los óxidos de cobre alcanzando como máximo 50% de recuperación con un consumo de ácido considerable. Esta opción es viable de acuerdo a dichos resultados y además que la cementación ocurriría después. La dificultad ocurre que al alimentar todo el volumen de tratamiento diario a lixiviación hay mayores costos asociados a equipos más grandes o mayor número de ellos, a más requerimiento de insumos como ácido y agua, lo que eleva los costos del circuito. Además de pérdidas de tiempo en etapas intermedias como filtrar la pulpa de lixiviación para separar magnéticamente en húmedo y luego volver a agregar solución para cementar o la disolución de especies que son impurezas pudiendo afectar la solución de cobre.

#### **Alternativa 5**

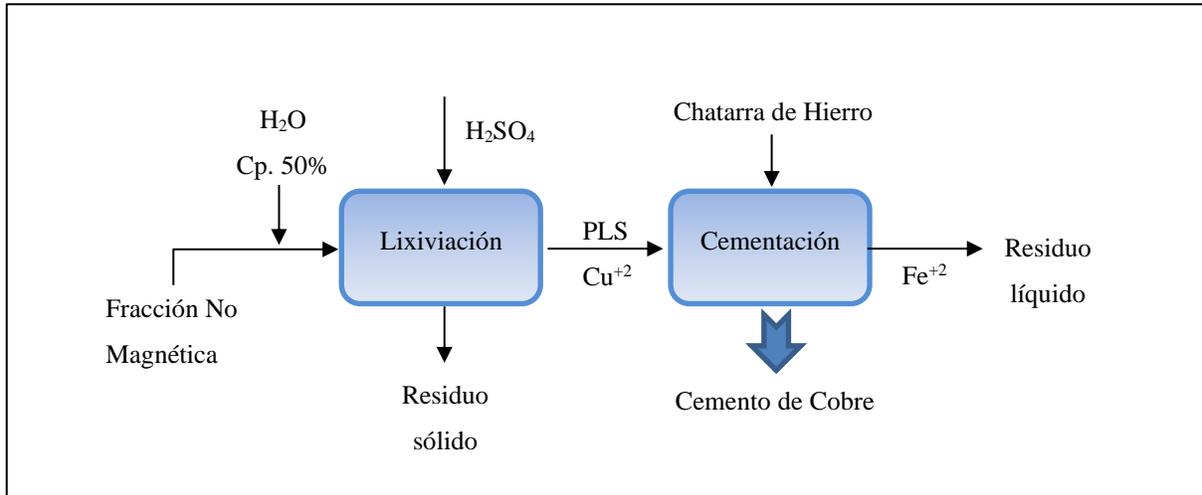
En la Figura 33 se observa cómo se distribuirán las etapas en principio luego de aplicar la lixiviación como primera etapa.



**Figura 33: Diagrama de alternativa 5**

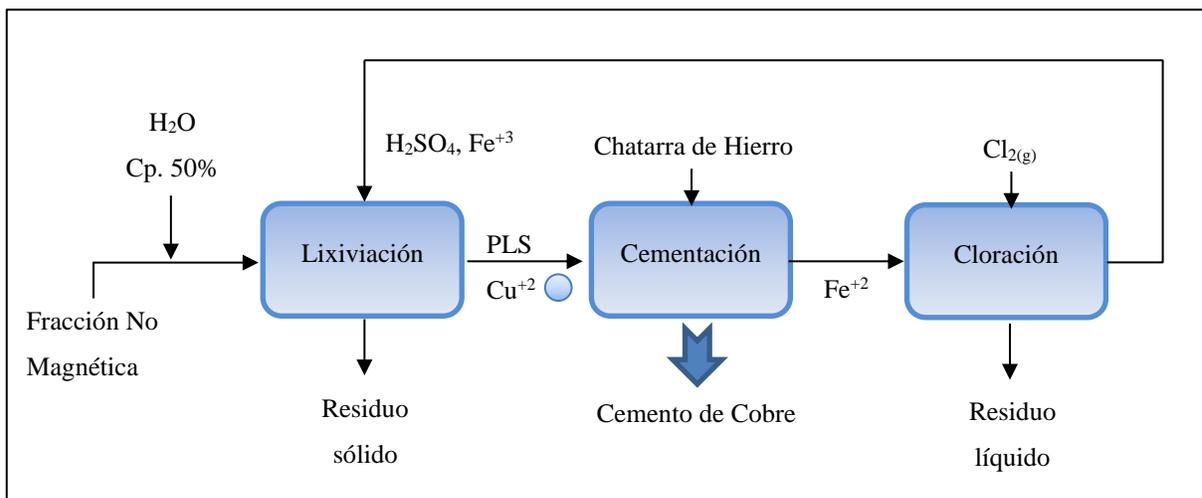
En este caso aplica lo mismo comentado para la lixiviación en la alternativa 3, pero se puede enviar la solución directo a cementación antes de pasar por concentración magnética, sería viable procesar el sólido remanente de lixiviación a la etapa 3 de separación magnética. Desde el sentido común será más conveniente aplicar esta separación al principio del circuito en vez del final ya que posponer el ingreso del agua al sistema es una ventaja.

Con el análisis previo se determina que la mejor alternativa dentro de las planteadas es la **alternativa 1** con lo que se obtiene al circuito base para la recuperación de cemento de cobre a partir del relave estudiado que es mostrado en la Figura 34.



**Figura 34: Diagrama de bloques para recuperación de cobre mediante lixiviación ácida y Cementación.**

Como se revisó en la sección 4.2. de las opciones de tratamiento para la recuperación de cobre, el caso de emplear lixiviación clorurada para impactar la disolución de los sulfuros de cobre que están presentes en el relave y así mejorar la recuperación del cobre que sale en solución con respecto al total ingresado al sistema, se incorpora la etapa de cloración tal como muestra la Figura 35.



### **Figura 35: Diagrama de bloques para recuperación de cobre mediante lixiviación ácido-férrica y cementación**

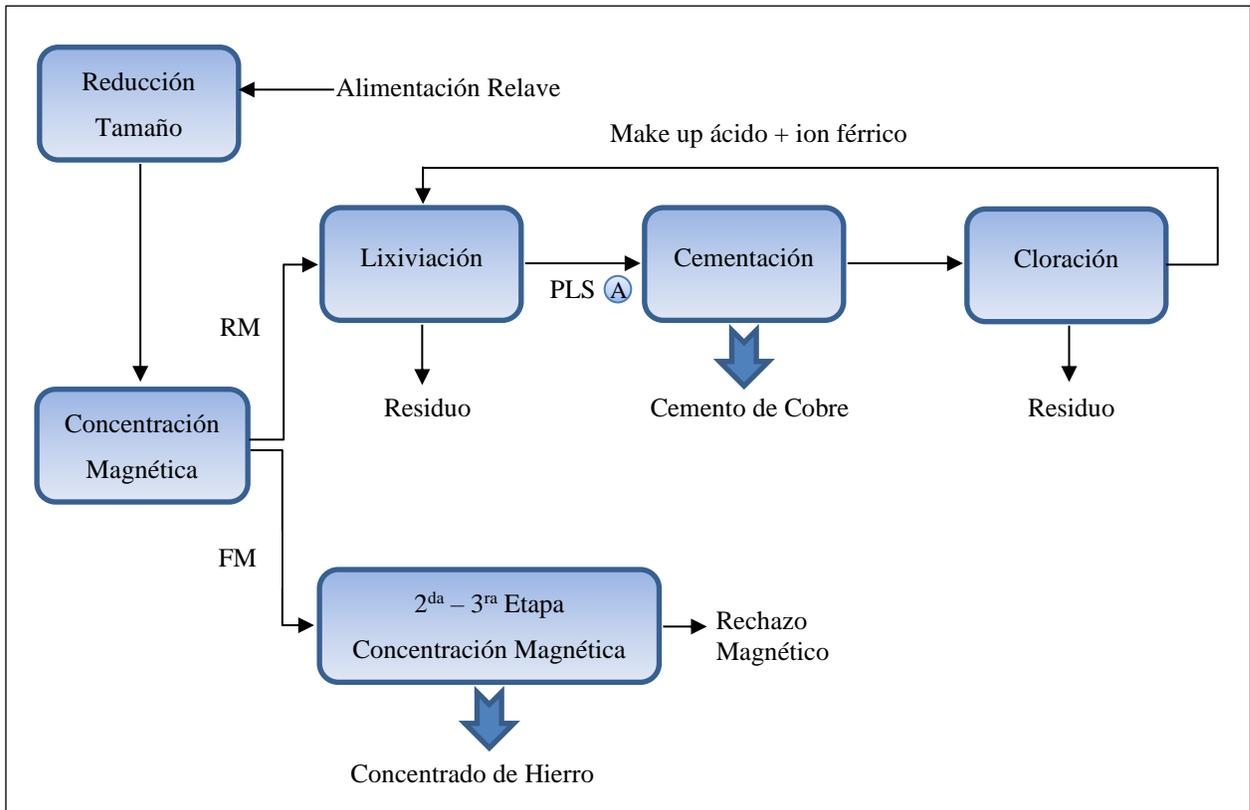
#### **Propuesta de aumento de valor**

El sistema de tratamiento propuesto para ser estudiado de manera conceptual es el apreciado en la Figura 36 que es la combinación de la Figura 34 y la Figura 35 obtenidas del análisis de la sección anterior. Se representa de manera esquemática las principales etapas unitarias que tendría la planta de tratamiento para este relave en particular.

Inicialmente el material a procesar se alimentaría a un molino de bolas, con dos motivos: reducir el tamaño de las partículas mejorando la liberación de especies y disgregar mecánicamente ya que el relave estaría un estado de bajo contenido de humedad, prácticamente seco. Luego el flujo seco se conduciría a una etapa de separación magnética cuya función es generar dos corrientes una cargada con mayor contenido de especies de cobre correspondiente al rechazo magnético (RM) posterior a esta etapa de separación física, mientras la otra tendría especies de hierro que fueron susceptibles al campo magnético siendo alojados en la corriente de fracción magnética (FM).

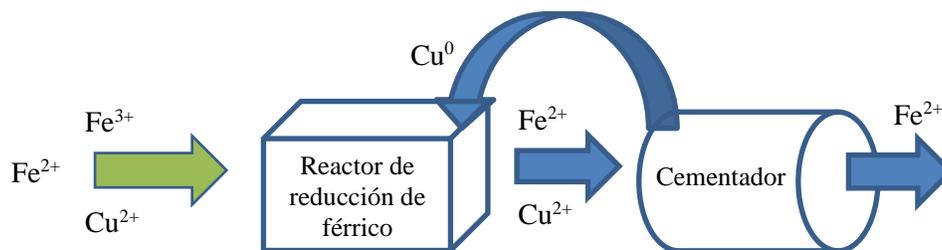
Con la obtención de los materiales anteriores se tiene que la planta se separa en dos líneas de tratamiento una para obtener cemento de cobre y la otra para un concentrado de hierro. En el caso de concentrar el cobre se plantea el uso de lixiviación ácida con la incorporación de férrico, el que sería generado desde una etapa de cloración. La solución rica entraría al proceso de cementación con chatarra de hierro para precipitar el cobre. El punto A entre lixiviación y cementación correspondería a un proceso intermedio de acondicionamiento para transformar el férrico remanente que baja la eficiencia de la cementación (Figura 37).

Con la finalidad de minimizar requerimientos de agua, las etapas de concentración magnética serían en medio seco. El concentrado de hierro se obtendría luego de una etapa de separación tipo *rougher* con motivo de aumentar la recuperación y dos etapas *cleaner* para mejorar la ley del producto.



**Figura 36: Diagrama bloques para propuesta de valor.**

La etapa de acondicionamiento (A) previo a cementación, donde se realiza un reciclo de cobre cementado tendría la siguiente forma, en diagrama simplificado.



**Figura 37: Diagrama representativo etapa de acondicionamiento.**

#### 4.5. Línea de procesamiento para hierro

Siguiendo la configuración de la prueba de pilotaje para la concentración magnética se tienen 3 etapas, donde la etapa 1 es fundamental ya que separa las corrientes para obtener concentrado de hierro y cemento de cobre. Suponiendo que en la etapa de disgregación-reducción de tamaño mediante el molino de bolas no hay pérdidas de masa relevantes, el tonelaje alimentado a la primera concentración magnética sería de manera íntegra.

La Tabla 31 presenta los tonelajes que podrían ser alimentados dependiendo del horizonte de tiempo a procesar. Además del flujo de sólidos ( $G_{sa}$ ) máximo y mínimo que podría ser alimentado a la etapa de lixiviación que corresponde a la fracción no magnética ( $FNM$ )

**Tabla 31: Tonelaje que puede ser alimentado a la primera Etapa de concentración magnética.**

Horizonte de tiempo [años]	2	3	5	10
$G_{sa}$ [tpd]	1666,67	1111,11	666,67	333,33
[tph]	115,74	77,16	46,30	23,15
$G_{sa}$ [tph] $FNM$ máximo	75,67	50,45	30,27	15,13
$G_{sa}$ [tph] $FNM$ mínimo	50,76	33,84	20,31	10,15

Desde lo anterior se eligió utilizar los datos del horizonte temporal a 3 años de procesamiento para realizar los cálculos del análisis conceptual del proceso en la línea de producción de cobre, ya que un horizonte de tiempo mayor no se sustentaría económicamente por los bajos volúmenes procesados y largos tiempos de operación, lo que se podría confirmar en un estudio de factibilidad económica posterior.

La Tabla 32 y Tabla 33 presentan los balances de masa para la primera etapa de concentración magnética cuando se trata el tonelaje de la planta comentado con anterioridad.

**Tabla 32: Balance de masa etapa concentración magnética sin reducción de tamaño**

Proporción %		56,14	43,86
Parámetro	Entrada	Salida Frac. Mag.	Salida Frac. No Mag.
$G_{sa}$ relave [ton/día]	1111,11	623,78	487,33
Ley $Cu$ %	0,31	0,26	0,43

Ley <i>Fe</i> %	21,99	35,40	5,50
Masa <i>Cu</i> [ton/día]	3,46	1,62	2,10
Masa <i>Fe</i> [ton/día]	244,33	220,82	26,80
Otras especies [ton/día]	863,32	401,34	458,43
Rec. en masa <i>Fe</i> %	-	90,38	10,97
Rec. en masa <i>Cu</i> %	-	46,93	60,64

**Tabla 33: Balance de masa etapa concentración magnética con reducción de tamaño**

Proporción %		34,62	65,38
Parámetro	Entrada	Salida Frac. Mag.	Salida Frac. No Mag.
$G_{sa}$ relave [ton/día]	1111,11	384,67	726,44
Ley <i>Cu</i> %	0,31	0,15	0,30
Ley <i>Fe</i> %	21,99	50,92	6,42
Masa <i>Cu</i> [ton/día]	3,46	0,56	2,18
Masa <i>Fe</i> [ton/día]	244,33	195,87	46,64
Otras especies [ton/día]	863,32	188,24	677,63
Rec. en masa <i>Fe</i> %	-	80,17	19,09
Rec. en masa <i>Cu</i> %	-	16,14	63,07

Para los balances anteriores se tomó de entrada la información de la prueba de pilotaje de la primera etapa y se asumió una eficiencia del 100% para tratar el tonelaje a una escala mayor, se observa entonces como la reducción de tamaño aumenta el tonelaje perteneciente a la fracción **no** magnética por lo tanto la cantidad alimentada a la lixiviación es mayor y el cobre entrante también. Lo anterior provoca pérdidas de hierro en la fracción magnética, por lo que la cantidad de concentrado de hierro será menor en la salida de la tercera etapa. El tonelaje de concentrado producido es entre 16,10 ton/h a 31,35 ton/h, para cuando se reduce el material a cuando no se ha realizado, esto es asumiendo que se puede replicar los resultado del pilotaje a una mayor escala.

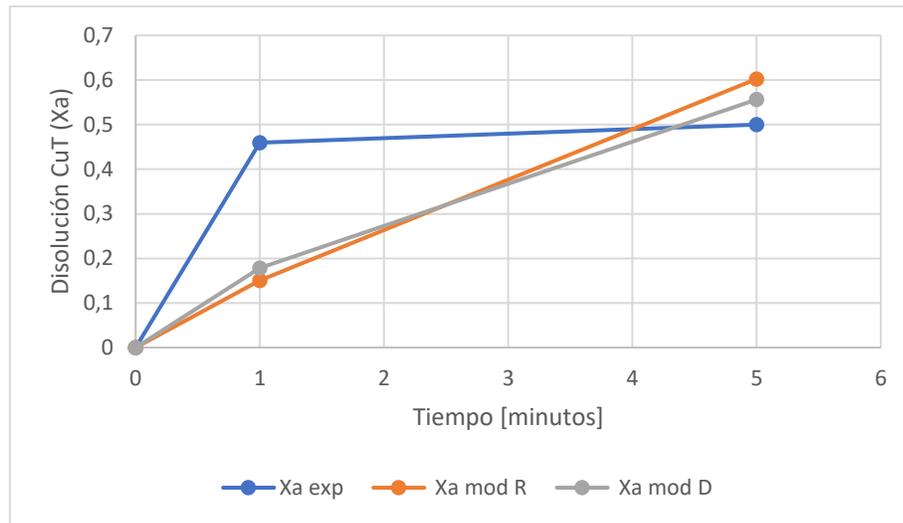
## **4.6. Análisis conceptual del proceso para el beneficio de cobre**

### **4.6.1. Circuito de cobre con lixiviación – cementación en medio ácido**

En esta sección se presentan los resultados para el circuito de procesamiento para cobre mediante lixiviación y cementación (LC).

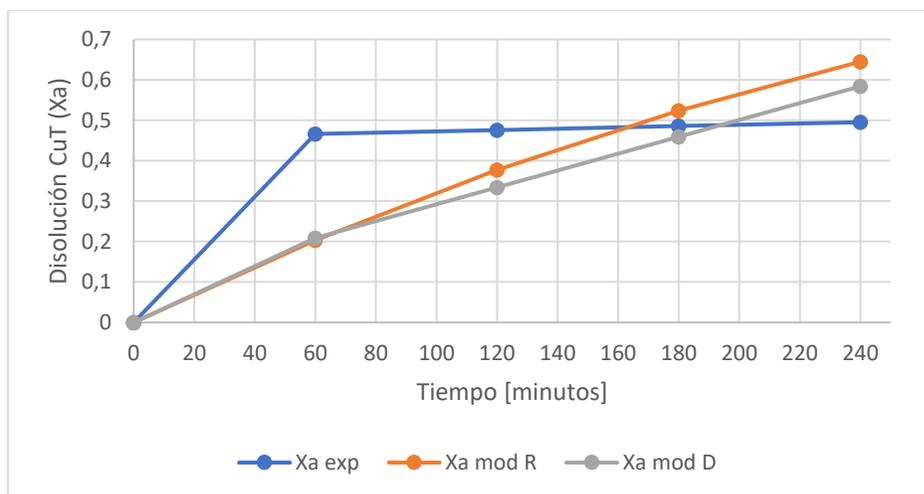
### I) Ajuste modelo de núcleo sin reaccionar

Desde la Figura 38 a Figura 41 se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para los valores experimentales obtenidos en las pruebas de lixiviación de la sección 4.3.1. La aplicación del modelo es planteada cuando el proceso de lixiviación es controlado por difusión o por reacción química.



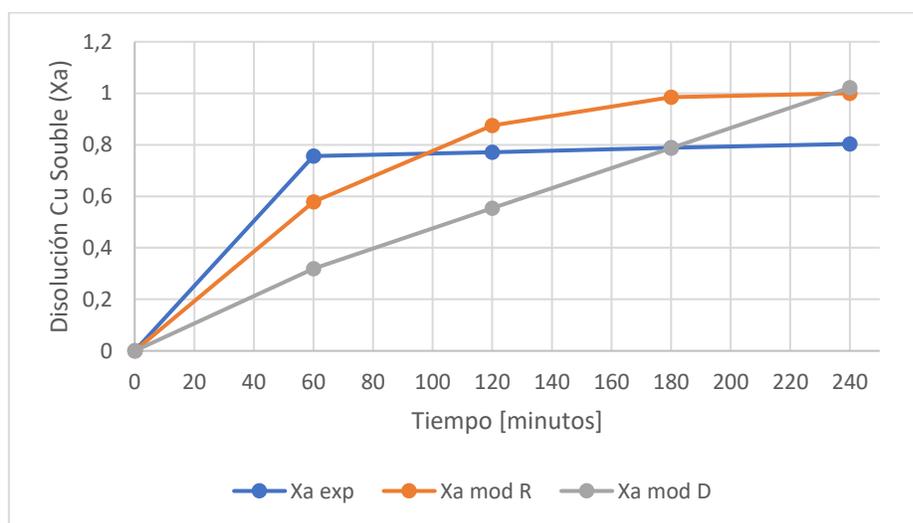
**Figura 38: Ajuste modelo NSR a datos experimentales de lixiviación relave inicial.**

La Figura 38 muestra como la disolución de cobre o recuperación es entorno a un 50% para los primeros cinco minutos de lixiviación ácida del relave inicial, se observan las curvas modeladas por reacción química en naranja y por difusión en gris. La minimización de la suma de diferencias cuadráticas entre los datos experimentales y los valores entregados por cada modelo reporta que el mejor ajuste es el control por difusión con un valor de 0,082 respecto al 0,106 obtenido por reacción química.



**Figura 39: Ajuste modelo NSR a datos experimentales de lixiviación a fracción rechazo magnético para disolución cobre total.**

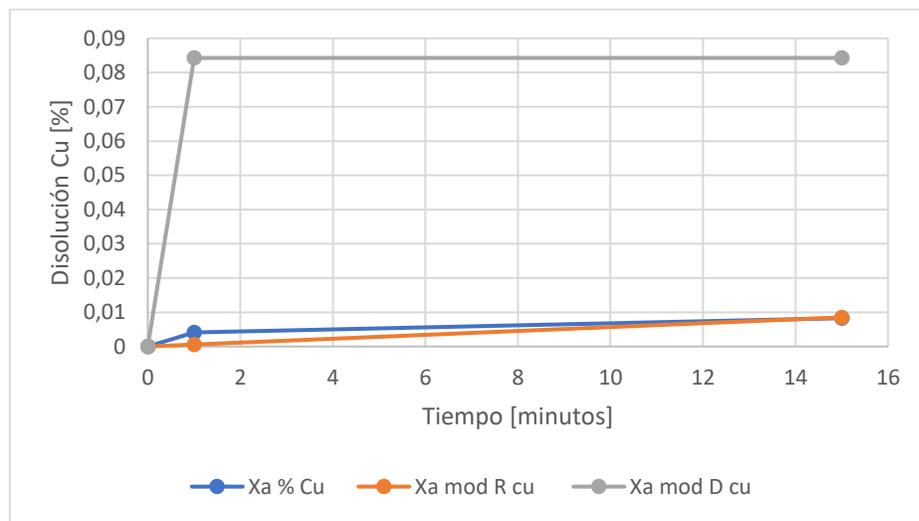
En el caso de la Figura 39 la recuperación de cobre total en la lixiviación de la fracción no magnética aumenta significativamente en los primeros 60 minutos de lixiviación, alcanzándose un valor entorno al 50% al igual que en la Figura 29, esto sugiere que el tiempo de residencia podría considerarse con una variabilidad entre 5 a 60 minutos, para obtener la misma recuperación. La minimización de la suma de diferencias cuadráticas entre datos del modelo y experimentales muestra que el modelo por difusión se ajustaría bien y el de reacción química también ya que sus valores fueron de 0,095 y 0,1 respectivamente, siendo bastante similares.



**Figura 40: Ajuste modelo NSR a datos experimentales de lixiviación a fracción rechazo magnético para disolución cobre soluble.**

En la Figura 40 se observa el ajuste para la disolución del cobre soluble, el que experimentalmente ronda el 80% de recuperación en los primeros 60 minutos de lixiviación. Se tiene que el modelo que mejor se ajusta en este caso es el por reacción química, con un valor de 0,12 para la minimización realizada como en las figuras anteriores, respecto a un 0,29 en el caso del modelo por difusión.

En la Figura 41 se muestra el porcentaje de disolución de cobre en el tiempo para la lixiviación de una muestra de fracción magnética, cuya recuperación de cobre es muy baja y notoriamente se observa que el modelo que se ajusta mejor es por reacción química (curva naranja), mientras que el modelo por difusión no responde bien para concentraciones pequeñas de especies disueltas en solución.



**Figura 41: Ajuste modelo NSR a datos experimentales de lixiviación a fracción magnética para disolución de cobre.**

En la Tabla 34 se presentan los coeficientes utilizados en ambos modelos del núcleo sin reaccionar, con los que se calculó el tiempo de conversión total  $\tau_D$ .

**Tabla 34: Parámetros para  $\tau_D$  en NSR por difusión y NSR por reacción química**

Parámetro	Relave inicial	Fracción no Magnética		Fracción Magnética
		$Cu_T$	$Cu_S$	
$\rho_a \left[ \frac{mol}{m^3} \right]^*$	42657,34	42657,34	42657,34	42657,34
$r_0 [\mu m]$	400	300	300	74
$\sigma$	1	1	1	1

$C_z \left[ \frac{mol}{m^3} \right]$	100	15,85	15,85	1
$pH$	1	1,8	1,8	3
$D_{eff} \left[ \frac{m^2}{s} \right]$	3,57E-08	2,80E-09	5,3E-09	2,0E-16
$k \left[ \frac{m}{s} \right]$	1,50E-04	1,64E-05	5,60E-05	1,64E-05
$\tau_D [min]$ por difusión	5,30	240,00	127,96	3,2E+09
$\tau_D [min]$ por reacción química	18,89	821,80	240	5269,73

\*densidad molar de la cuprita.

Se observa en la Tabla 34 que la constante cinética de velocidad  $k$  del modelo por reacción química obtenida es mayor respecto al valor base utilizado desde una lixiviación en laboratorio en columnas donde el tamaño de partículas es del orden de cm. Luego tiene sentido que, al ser un valor mayor, la velocidad a la que se lixivian las partículas sería mayor también dado que el tamaño de partícula de los datos experimentales era del orden de micrones. Esta constante impacta en el tiempo teórico de conversión total ya que este será menor.

Por su parte el coeficiente de difusión obtenido muestra un valor mucho menor respecto al valor base tomado inicialmente como entrada para el ajuste. El que este coeficiente sea más pequeño quiere decir que las especies involucradas en solución tardan más en difundir a través de la película de líquido y/o de cenizas, por lo que el tiempo de conversión total es mayor. Pero teniendo en cuenta que las partículas son pequeñas la capa de ceniza generada en la práctica podría ser también menor y los reactivos no tendrían que difundir gran tiempo para reaccionar, discrepando de lo comentado anteriormente.

Al comparar los tiempos de conversión total en ambos modelos, se observa en el caso de difusión que dichos valores son los menos acertados ya que no se corresponden con los tiempos experimentales. Por ejemplo, en la fracción no magnética para el cobre soluble ( $Cu_S$ ), el experimento de lixiviación duraba 4 horas, es decir 240 minutos, pero el tiempo de conversión total reportado por el modelo de difusión es de 128 minutos, lo que es inviable por que en los 240

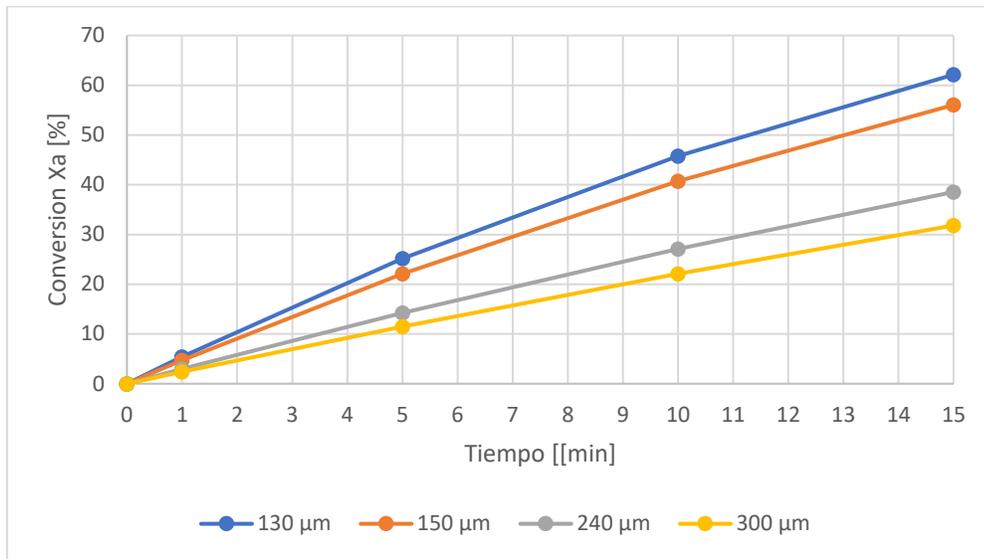
minutos se alcanza un 50% de conversión experimentalmente y el modelo sugiere que un menor tiempo se alcanza una conversión del 100%.

En la Tabla 34 se observa como los modelos son dependientes de la constante cinética, el coeficiente de difusión, tamaño de partícula, concentración de ácido y la densidad del sólido particular que está siendo lixiviado; pero presenta limitaciones al tratar de modelar el proceso real, debido a que no considera aspectos como el efecto de la temperatura, las diferentes formas de las partículas y la heterogeneidad tanto en los minerales como en las granulometrías (distribuciones de tamaño).

De acuerdo con lo mencionado se desprende que el modelo que mejor se ajusta para la cinética de lixiviación del material de relave es el por reacción química por lo tanto es el que se usa para representar la cinética de disolución de cobre y con el que se estima un tiempo de conversión total. El tiempo residencia para el proceso de lixiviación se define en 15 minutos debido a los resultados de las pruebas preliminares.

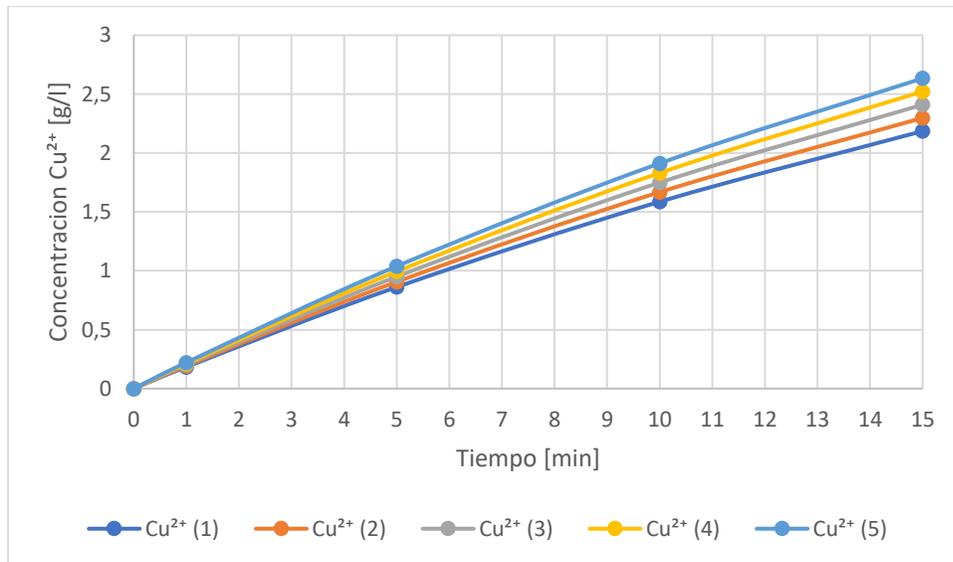
## **II) Cinética de disolución de cobre con modelo por reacción química**

La Figura 42 representa la conversión o recuperación de cobre para diferentes tamaños de partículas, con un tiempo de residencia de 15 minutos y un pH 1,5. Se utilizó la constante cinética de la Tabla 34 para el cobre soluble, dado que los resultados de pruebas preliminares indicaron una razón de solubilidad entorno al 70% debido a las cantidades de  $Cu_S$  respecto al cobre total de las muestras, además que para este circuito de lixiviación ácida-cementación el cobre disuelto sería mayormente el soluble.



**Figura 42: Conversión especie mineral de cobre para diferentes tamaños de partículas**

Se observa como la recuperación de cobre aumenta en el tiempo, pero disminuye en la medida que el tamaño de partícula es más grande. Cuando el tamaño es de 150 μm la recuperación está entorno a un 50% similar a lo obtenido de pruebas preliminares en la sección 4.3.1 por lo tanto, es esa curva modelada por reacción química la que se utiliza en los resultados que continúan.



**Figura 43: Concentración de Cu<sup>2+</sup> para un tiempo de residencia fijo, cuando la ley de Cu<sub>T</sub> varía.**

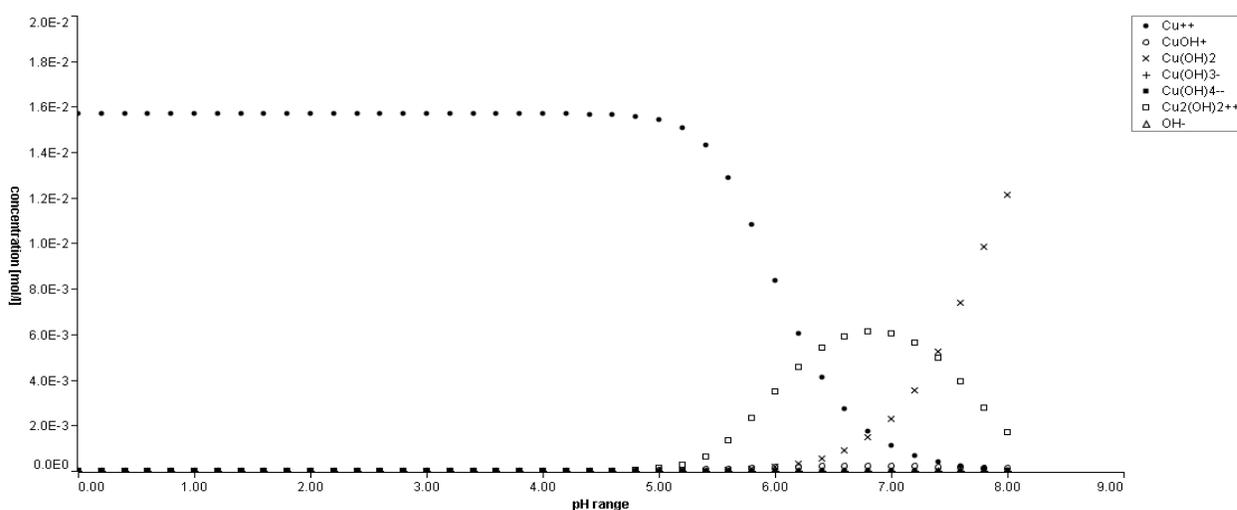
En la Figura 43 se muestra como la concentración de cobre disuelto aumenta en el tiempo, dado la conversión obtenida desde la Figura 42. La tendencia observada es que cuando la ley de cobre total

entrante aumenta, el cobre en disuelto también elevaría su concentración en solución, manteniendo una condición de pH constante entorno a un valor de 1,5.

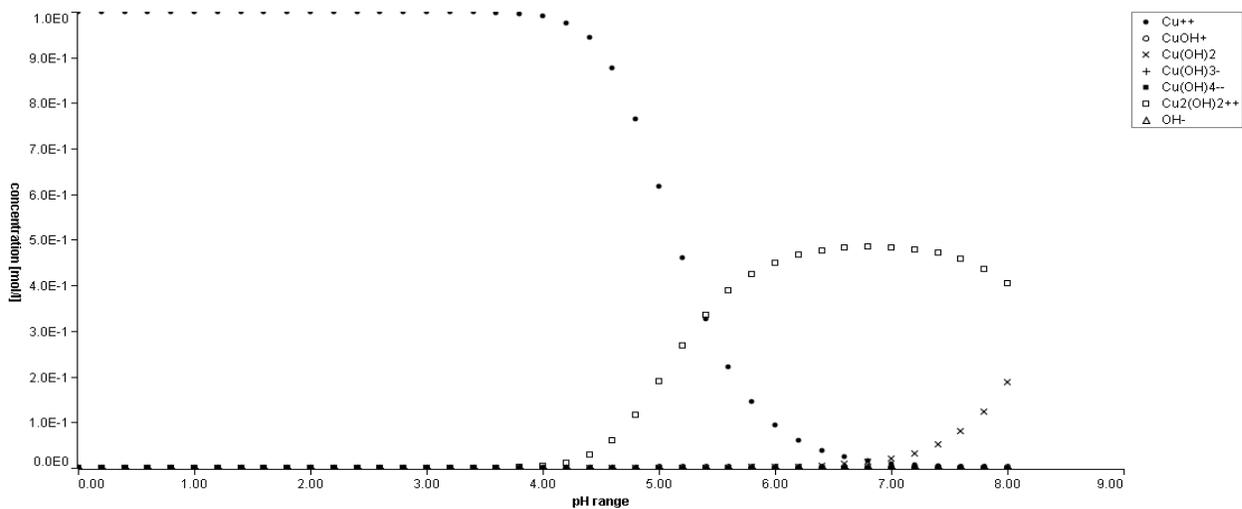
Para efectos del modelo cinético del núcleo sin reaccionar por reacción química, se tiene que una variabilidad del tonelaje de alimentación como parámetro de entrada a la etapa de lixiviación no afectaría la conversión del cobre en el mineral, es decir que mayores tonelajes de alimentación por ciclo de lixiviación la concentración de cobre en la salida es la misma ya que según el modelo dependerá más bien de la concentración de ácido en la entrada del proceso, indicando que a un pH 1 se alcanzan en torno a 4,4 g/L en solución, para un pH 1,5 es en torno a 2 g/L, para un pH 1,8 la disolución es aún menor cerca de 1,5 g/L y ya cuando el pH es mayor o igual a 2 la solución portaría menos de un gramo por litro de  $Cu^{2+}$ .

Si se evalúa hasta que pH estaría estable el ion cúprico en solución, se puede asumir el comportamiento de la tenorita para una concentración de 1 g/L o 0,016 Molar. En la Figura 44 se puede ver que el ion cúprico es estable hasta un pH de 4,8 antes de comenzar a precipitar especies tipo hidróxidos. Luego si el pH de la operación subiera a un rango levemente ácido no se vería afectado la estabilidad en solución de la especie y se podría ahorrar en requerimiento de ácido.

Sin embargo, con lo mencionado anteriormente de que para un pH mayor a 2 el cobre disuelto según el modelo sería menor a un gramo por litro, lo recomendable es llegar máximo a un pH 2 para la lixiviación, pues para que la cementación ocurra al menos debe haber 1 g/L de cobre disuelto en la solución de alimentación.



**Figura 44: Estabilidad del ion  $Cu^{2+}$  concentración 0,016 M, para rango de pH entre 0 y 8.**



**Figura 45: Estabilidad del ion  $\text{Cu}^{2+}$  concentración 1,0 M, para rango de pH entre 0 y 8.**

En la Figura 45 se indica que para una concentración molar 1,0 equivalente a 62,5 g/L el ion cúprico es estable hasta el pH máximo de 3,9 previo a que comiencen a precipitar hidróxidos de cobre.

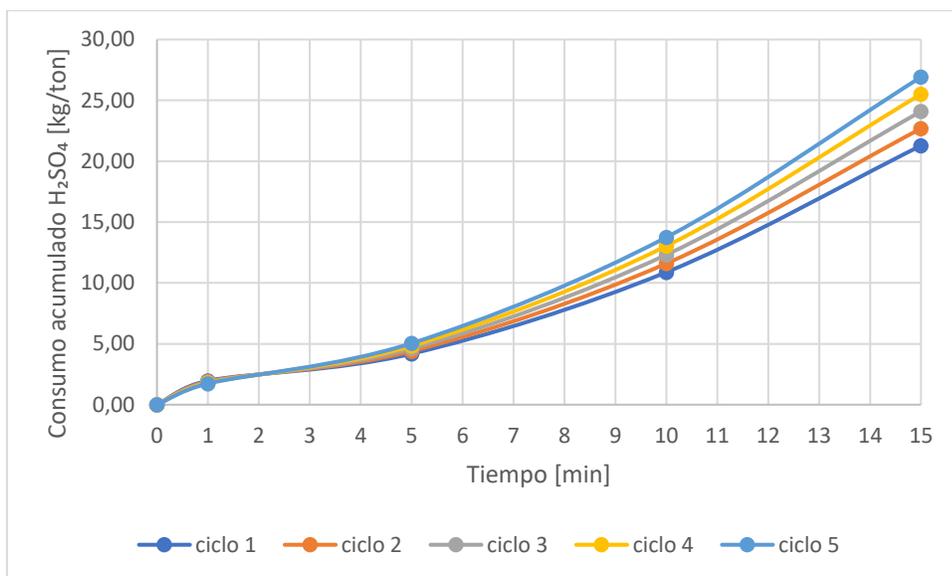
En la realización de las Figuras 44 y 45 se tomó el supuesto de que el cobre soluble tratado es tenorita ( $\text{CuO}$ ) y al comparar los gráficos, tiene sentido que a una menor concentración del ion  $\text{Cu}^{2+}$  el pH límite para que se empiecen a formar especies precipitadas se desplace hacia la derecha. Lo que se puede demostrar tomando la reacción de la tenorita con ácido (R-1), obtener su constante  $k$  de equilibrio y aplicando logaritmo según la Ecuación 28 se evidencia que para mantener dicha constante cuando la concentración de cobre disminuye necesariamente el pH debe subir.

$$k = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} ; \log_{10}K = \log_{10}[\text{Cu}^{2+}] + 2\text{pH}$$

**Ecuación 28: Constante equilibrio para reacción de tenorita con ácido**

### III) Requerimiento de ácido

La Figura 46 presenta el consumo de ácido acumulado, cuando la ley de cobre total varía de manera creciente desde un ciclo 1 hacia un ciclo 5 (ciclo se refiere a cada *batch* operado por el equipo).



**Figura 46: Consumo de ácido cuando la ley de Cu<sub>T</sub> aumenta.**

Se aprecia que el ácido consumido aumenta hacia el ciclo número cinco debido a que la ley de cobre entrante aumenta, cantidades que tendrían que ser agregadas al sistema para mantener un pH de 1,5.

Al suponer que el ácido consumido corresponde solo al producto de la disolución de cobre, sigue dicha cinética para reaccionar, lo que en la práctica no necesariamente sucede así debido a que los protones pueden participar en reacciones con otras especies de ganga que aumentan el consumo de ácido. Al comparar las curvas de consumo de ácido acumulado en la Figura 46 con la presentada en la Figura 29 obtenida experimentalmente, se observa un consumo de 78 kg/ton siendo un valor elevado para la primera hora de experimento, mientras que para las curvas teóricas sería en promedio 24 kg/ton para un tiempo de 15 minutos.

El modelo del núcleo sin reaccionar no considera el tonelaje de alimentación, por lo que la cinética para el ácido consumido teóricamente por cada ciclo no varía cuando el tonelaje de entrada a lixiviación disminuye o aumenta. Lo que si puede variar es el consumo de ácido total diario de acuerdo con los supuestos, disminuyendo cuando también es menor el tonelaje alimentado al día, tal como se observa en la Tabla 35.

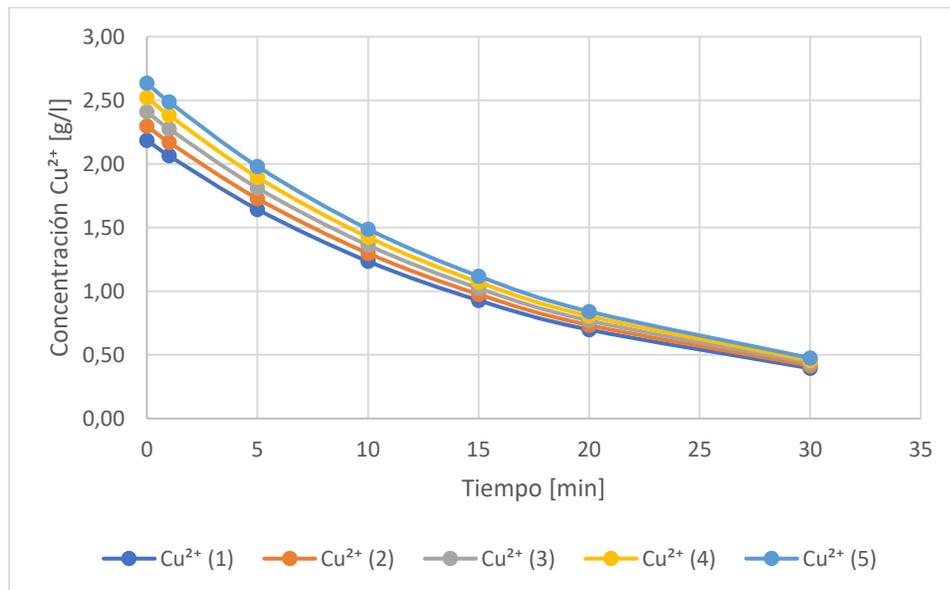
**Tabla 35: Rango consumo de ácido para lixiviación en circuito LC**

Parámetro	Caso tpd máx.	Caso tpd mín.
$G_{sa}$ relave [ton/día]	726,44	487,33

Tiempo residencia [min]	15	15
Tiempo ciclo [min]	35	35
Ciclos de lixiviación al día	25	25
$G_{sa}$ relave [ton/ciclo]	29,43	19,74
Kg ácido por ciclo	709,01	475,64
Toneladas de ácido al día	17,73	11,89

#### IV) Producto en cementación

La Figura 47 presenta la cinética de la concentración de cúprico en el tiempo, cuando este se reduce para ser cementado.



**Figura 47: Variación de la concentración de cúprico en el tiempo cuando es precipitado como cemento de cobre.**

Se muestra que la concentración de cobre disuelto disminuye con el tiempo, debido a que se está reduciendo a cobre cementado, la reacción no es total ya que para un tiempo de 30 minutos aún hay alrededor de 0,5 g/L de cobre en solución, lo que es debido a que la eficiencia del proceso es del 82% tal como muestra la Tabla 36.

Las curvas de  $Cu^{2+}$ (1) a  $Cu^{2+}$ (5) tienen la misma forma porque el modelo cinético utilizado usa los mismos coeficientes dando iguales eficiencias, siendo diferente la concentración inicial de cobre en solución que entra al proceso de cementación aumentando dicho valor hacia la curva  $Cu^{2+}$ (5).

La Tabla 36 muestra los resultados para el balance en cementación correspondiente a 5 ciclos u operación *batch* del proceso.

**Tabla 36: Producción de cemento de cobre para cinco ciclos, caso mayor volumen de solución proveniente de lixiviación, circuito LC**

Parámetro	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$Fe^{2+}$ out [g/L]	1,57	1,66	1,74	1,82	1,90
$Cu^{2+}$ cem. [g/L]	1,79	1,88	1,98	2,07	2,16
$Cu^0$ [kg/ciclo]	54,85	57,66	60,47	63,29	66,10
$Cu^0$ [kg/día]*	932,43	980,24	1028,06	1075,88	1123,69
Eficiencia [%]	81,97				

\*Los [kg/día] en cada ciclo es la producción esperada diaria si se mantuvieran constantes las condiciones planteadas en el ciclo.

Al considerar un promedio de la producción estimada entre los cinco ciclos y considerando 17 ciclos al día se obtiene una producción de 1028 kg/día en promedio de cemento de cobre.

**Tabla 37: Producción de cemento de cobre para cinco ciclos, caso menor volumen de solución proveniente de lixiviación, circuito LC**

Parámetro	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$Cu^0$ [kg/día]	625,52	657,59	689,67	721,75	753,83

Para la Tabla 37 se muestran los kg/día de cemento de cobre producido que ronda en promedio un valor de 690, cuando el volumen de solución que proviene de lixiviación es menor, donde se mantienen las condiciones de cinética de cementación del cobre por lo que los parámetros restantes de la Tabla 33 se replicarían en esta. Vale mencionar que dado que la cantidad de ciclos diarios de lixiviación son 25 y los de cementación son 17 (ya que sus tiempos de operación son distintos 15 y 30 min respectivamente), el volumen que se alimenta a cementación es el proveniente de un ciclo de lixiviación más el 50 % del siguiente ciclo, para cumplir con las toneladas al día requeridas por tratar ya observadas en la Tabla 35.

El cobre producido como cemento en el circuito de lixiviación – cementación, puede oscilar entre 625 kg al día hasta 1 tonelada al día de cobre cementado. Además, se considera el consumo teórico de 0,88 kg chatarra de hierro por kg de cobre cementado, por lo que en promedio se consumirían entre 606 – 903 kg de chatarra al día.

En la Tabla 38 se observan la cantidad de equipos requeridos en la operación de lixiviación en el rango para el cual, la cantidad de material de relave tratado es máximo y mínimo.

**Tabla 38: Equipos requeridos en lixiviación para circuito LC**

Parámetros	Caso tpd máximo	Caso tpd mínimo
Flujo molar por batch	2.123.296	1.424.408
Expresión integral	0,43	0,43
Volumen reactor molar	909.983	610.533
Volumen requerido por batch [m <sup>3</sup> ]	32,86	22,05
Volumen total* por batch [m <sup>3</sup> ]	41,07	27,56
Capacidad reactor estándar [m <sup>3</sup> ]	10	10
Número de reactores requeridos	5	3

\*volumen total considerando que el volumen requerido por *batch* es el llenado a un 80%

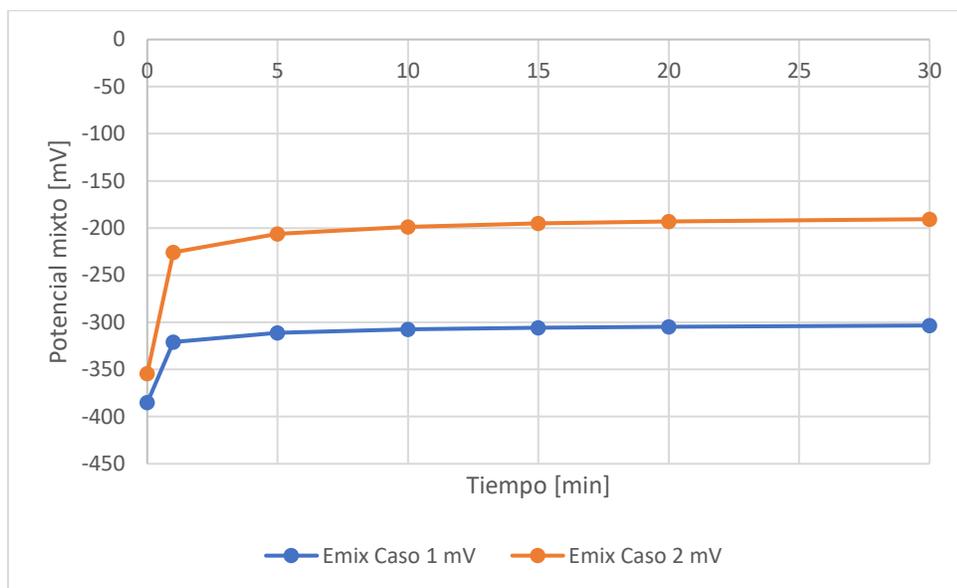
En la Tabla 39 se presentan los equipos requeridos en la etapa de cementación, cuando la solución alimentada a la operación es máxima y mínima.

**Tabla 39: Equipos requeridos en Cementación para circuito LC**

Parámetros	Caso solución máximo	Caso solución mínimo
Solución post filtrado [m <sup>3</sup> /1 ciclo lix]	20,83	13,97
Solución entrada [m <sup>3</sup> /1 ciclo cem]	30,61	20,54
Solución por procesar [m <sup>3</sup> /día]	520,44	349,13
Solución procesada equipo Pelambres [m <sup>3</sup> /día]	146,57	146,57
Número de reactores requeridos del tamaño del equipo de Pelambres	4	3

#### V) Análisis del potencial electroquímico del proceso de Cementación.

La Figura 48 presenta la variación del potencial mixto en el tiempo, para cuando el hierro se oxida a ferroso en el ánodo y el protón H<sup>+</sup> se reduce en el cátodo a hidrogeno molecular.



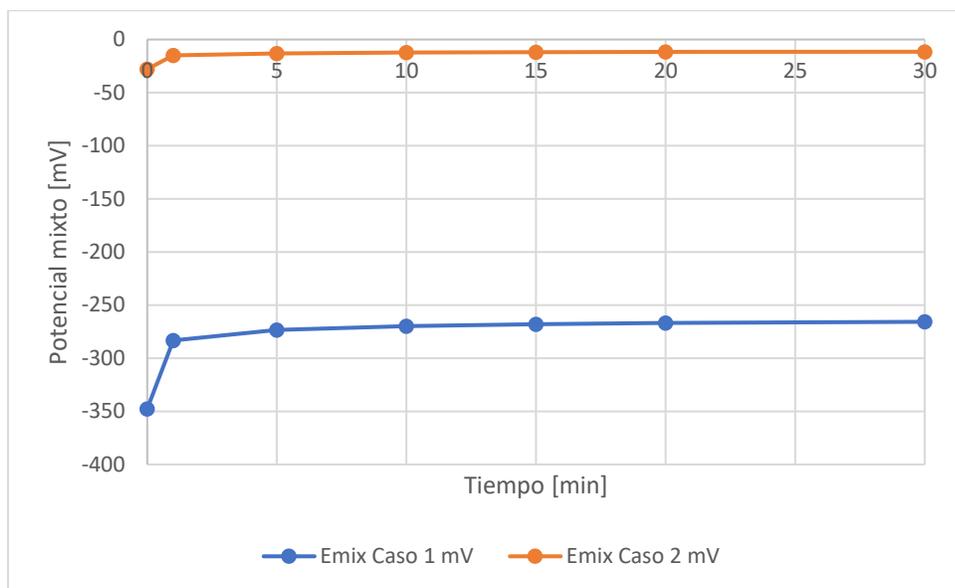
**Figura 48: Curvas potencial mixto a pH 2, hierro en solución ácida**

Se observa que el potencial mixto se desplaza hacia números negativos más cercanos al cero en la medida que avanza el tiempo. El caso 1 corresponde al potencial mixto resultante de igualar las densidades de corriente anódica y catódica, tomando el modelo de transferencia de carga (*ctc*) para el hierro y para el ácido también. El caso 2 se diferencia respecto del ácido, que se modela su densidad de corriente por transferencia de masa (*ctm*).

Ambos casos se pueden validar con la revisión bibliográfica debido a que están en un rango del valor de potencial entre  $-380 [mV]$  a  $-200 [mV]$ , diferencias pueden presentarse debido a pequeñas concentraciones involucradas en las condiciones experimentales de la literatura.

El mejor caso es el 1 ya que es deseado que el potencial mixto esté más cerca del potencial de oxidación del hierro al ferroso ( $-0,44$ ), donde a su vez la velocidad global del proceso es mayor.

La Figura 49 presenta la variación del potencial mixto en el tiempo, para cuando el hierro se oxida a ferroso en el ánodo, el protón  $H^+$  se reduce a hidrogeno molecular y el oxígeno también es reducido en el cátodo. Se contrastan dos casos, en el caso 1 el potencial se obtuvo igualando las densidades de corriente anódica y catódica según la expresión  $i_{anodica,ctc Fe} = i_{catodica,ctm O_2} + i_{catodica,ctc H_2}$ . Mientras que el caso 2 se diferencia en que la densidad catódica para el hidrógeno se estima mediante transferencia de masa (*ctm*).



**Figura 49: Curvas potencial mixto a pH 2, hierro en solución ácida en ausencia de cobre y 7 ppm de O<sub>2</sub>**

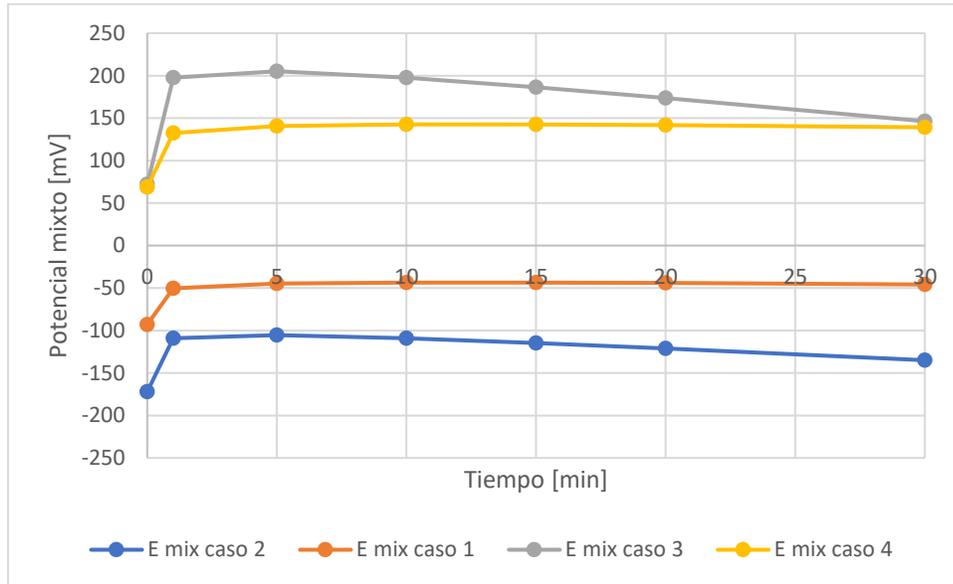
Se ve muy claro como el estimar la densidad de corriente para el hidrogeno por un modelo de control de transferencia de masa no es la mejor opción ya que el potencial mixto del caso 2 se hace más positivo, lo que implicaría una velocidad pequeña para el sistema.

En tanto el potencial mixto del caso 1 creció con respecto al de la Figura 48 que solo consideraba la reducción del hidrogeno, esto se puede deber a que al agregar otra especie a reducirse en el cátodo la densidad de corriente global del proceso disminuye, sin desmedro del potencial el que continúa estando en un rango aceptable.

La Figura 50 presenta la variación del potencial mixto en el tiempo, para cuando el hierro se oxida a ferroso en el ánodo, mientras que el protón H<sup>+</sup> se reduce a hidrogeno molecular, el oxígeno es reducido en el cátodo además de la reducción del ion cúprico a cobre metálico. La Tabla 40 muestra los tipos de controles supuestos para cada especie tanto en el ánodo como en el cátodo para modelar la densidad de corriente y poder despejar el potencial mixto.

**Tabla 40: Tipos de control supuestos para obtener el potencial mixto desde la densidad de corriente**

Caso	Expresión
1	$i_{a, ctc Fe} = i_{c, ctm O_2} + i_{c, ctc H_2} + i_{c, ctc Cu}$
2	$i_{a, ctc Fe} = i_{c, ctm O_2} + i_{c, ctc H_2} + i_{c, ctm Cu}$
3	$i_{a, ctc Fe} = i_{c, ctm O_2} + i_{c, ctm H_2} + i_{c, ctm Cu}$

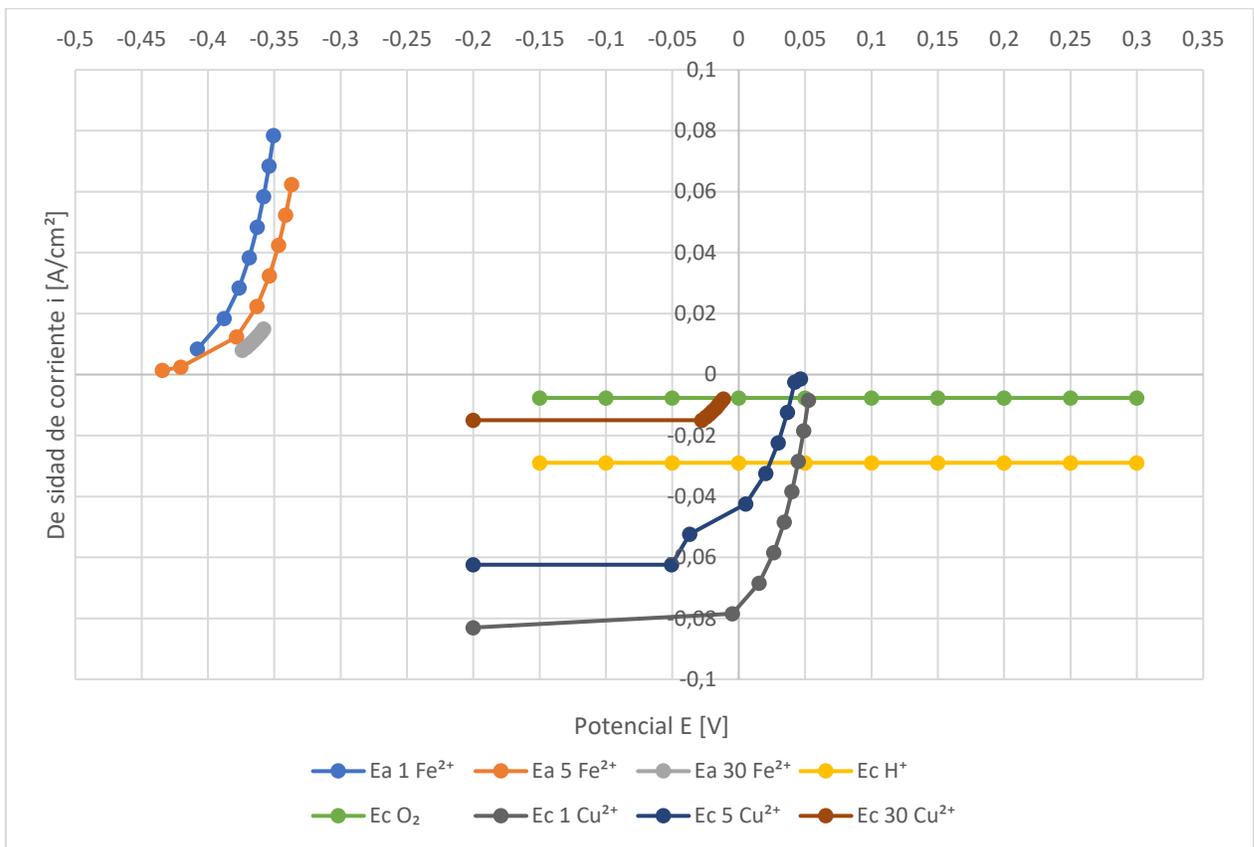


**Figura 50: Curvas potencial mixto de cementación a pH 2**

En la Figura 50 se muestra el potencial mixto para el proceso de cementación, ya que incluye las principales reacciones que afectan el potencial del sistema.

El caso que mejor representa el potencial mixto de la cementación para las condiciones específicas es el caso 2 donde se asume que densidad de corriente catódica puede estimarse por *ctm* para el cobre y el oxígeno, mientras que la corriente del hierro y el hidrogeno por *ctc*. Porque es la curva del potencial más cercano al potencial estándar del par hierro/ferroso, se observa que el potencial en este caso cae hacia el minuto 30 lo que es debido a que el pH es fijo y la concentración de cobre disminuye.

La Figura 51 representa un diagrama de Evans  $i$  vs  $E$ , para la etapa de cementación.



**Figura 51: Diagrama densidad de corriente vs potencial para la cementación**

La Figura 51 muestra diferentes curvas graficadas a pH 2. Las que están sobre el eje de las abscisas corresponden a la reacción anódica de disolución del hierro, mientras que las curvas bajo el mismo eje son las de reducción de cobre, hidrogeno y oxígeno ocurriendo en el cátodo.  $E_a$  es el potencial anódico y  $E_c$  el potencial catódico cuando  $i$  es distinto de cero.

Las curvas  $E_c H^+$  y  $E_c O_2$  graficadas en control por transferencia de masa, corresponden a la corriente utilizada por la reducción de hidrogeno y oxigeno respectivamente, las que al ser sumadas a la corriente catódica del cobre disminuyen la densidad de corriente global del sistema por lo tanto su velocidad.

De izquierda a derecha las curvas del hierro se van haciendo pequeñas en la medida que la concentración de ferroso en solución aumenta hacia los 30 minutos del proceso (curva  $E_a 30 Fe^{2+}$ ) a su vez las curvas catódicas del cobre de derecha a izquierda disminuyen debido a que el cobre esta mayormente precipitado hacia el minuto 30 (curva  $E_a 30 Cu^{2+}$ ) por lo cual los

potenciales catódicos y anódicos se acercan, pero que en la práctica nunca se juntan debido a que el cobre disuelto no se deposita en su totalidad.

Se aprecia gráficamente que la velocidad del proceso de cementación (proporcional a  $i$ ), es elevada al principio de la ocurrencia de la reacción principal, debido a las mayores concentraciones de cobre disuelto inicialmente, lo que coincide con la literatura.

La Tabla 41 presenta valores para la eficiencia del proceso de cementación de acuerdo con la variación de las densidades de corriente límite para el cobre, el hidrogeno y el oxígeno. Mientras que la Tabla 42 valores para la eficiencia cuando la concentración de oxígeno es fija y el pH aumenta.

**Tabla 41: Eficiencia de la cementación cuando varían las concentraciones de las especies reducidas en el cátodo**

$Cu^{2+}$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$i_L Cu^{2+}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$pH$	$i_L H^+$ [A/m <sup>2</sup> ]	$O_2$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$i_L O_2$ [A/m <sup>2</sup> ]	Eficiencia [%]
34,42	830,29	0,50	9153,40	0,22	4,22	8,31
34,42	830,29	1,00	2894,56	0,22	4,22	22,27
34,42	830,29	1,50	915,34	0,22	4,22	47,45
34,42	830,29	2,00	289,46	0,22	4,22	73,87
32,51	784,21	2,20	182,63	0,84	16,28	79,77
25,87	624,07	2,40	115,23	3,97	76,59	76,49
19,45	469,08	2,50	91,53	15,63	301,52	54,41
14,62	352,57	2,70	57,75	31,25	603,03	34,79
10,99	265,01	2,80	45,88	37,50	723,64	25,62
6,21	149,72	3,00	28,95	62,50	1206,07	10,81

Se aprecia que para concentraciones altas de  $H^+$ , es decir, pH menor a 2 la eficiencia del sistema disminuye considerablemente ya que la densidad de corriente de esta especie aumenta, utilizando corriente destinada a depositar el cobre, además de implicar un mayor consumo de chatarra de hierro. Se observa también que la eficiencia estaría entono a un 80% a un pH 2,2 cuando la concentración de oxígeno disuelto crece levemente de 7 mg/L a 27 mg/L. La eficiencia vuelve a ser pequeña en el caso de que aumente la concentración de oxígeno en solución ya que su densidad de corriente también lo hace. En base a lo anterior la eficiencia será más sensible a variaciones en el pH y la concentración de oxígeno que a la disminución de la concentración del ion cúprico, lo que es observado en la Tabla 41.

Las eficiencias obtenidas son teóricas ya que puede variar en función de la densidad de corriente de las especies reduciéndose en el cátodo del metal, pero en la práctica también se vería afectada por el área catódica que va variando conforme el depósito dendrítico de cemento de cobre va en aumento.

**Tabla 42: Eficiencia de cementación para aumento en el pH**

Tiempo [min]	Eficiencia [%] a pH 2	Eficiencia [%] a pH 2,2	Eficiencia [%] a pH 2,5	Eficiencia [%] a pH 2,7	Eficiencia [%] a pH 3
0	73,87	81,63	89,66	93,05	96,16
1	72,75	80,76	89,12	92,68	95,94
5	68,00	76,96	86,70	90,97	94,95
10	61,50	71,51	83,05	88,33	93,40
15	54,56	65,36	78,64	85,05	91,40
20	47,43	58,65	73,46	81,05	88,88
30	33,77	44,48	60,99	70,72	81,86

En la Tabla 42 se ve que a pH 3 cuando la concentración de oxígeno en solución se mantiene alrededor de 7 mg/L y la concentración de cúprico disminuye (según Tabla 41) en la medida que precipita a cobre metálico la eficiencia es mayor al 90 % en los primeros 15 minutos de la cementación. Esto debido a que un pH entre 2,5 a 3 la velocidad del proceso aumentaría lo que concuerda con la literatura, ya que el potencial mixto se desplazará más hacia la izquierda en la Figura 46, lo que implica que al sumar las curvas que se reducen en el cátodo, la densidad de corriente límite global es mayor.

#### **4.6.2. Circuito cobre con lixiviación – cementación en medio ácido - férrico**

En esta sección se presentan los resultados para el circuito de procesamiento para cobre mediante lixiviación, cementación y cloración (LCC).

En la Tabla 43 se observan los valores resultantes para el balance en lixiviación en medio ácido férrico, cuando especies como cuprita y calcopirita son las que aportan principalmente a la ley de cobre total.

**Tabla 43: Balance en Lixiviación con estimación de férrico requerido y ferroso saliente en circuito LCC**

Variable	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
----------	---------	---------	---------	---------	---------

Ley $Cu_S$ [%]	0,26	0,28	0,29	0,30	0,26
Ley $Cu_{ins}$ [%]	0,15	0,15	0,16	0,17	0,15
Rec.* $Cu_{ins}$ [%]	5	40	50	50	45
$Cu_2O$ [mol]	602,46	648,80	671,97	695,143	602,46
$CuFeO_2$ [mol]	34,76	278,06	370,74	393,914	312,81
$Fe_{in}^{3+}$ [mol/L]	0,025	0,059	0,073	0,077	0,063
$Fe_{out}^{2+}$ [mol/L]	0,029	0,076	0,137	0,207	0,271
$Cu_{out}^{2+}$ [g/L]	3,07	3,95	4,41	4,65	4,11
Rec. $Cu$ por ciclo [%]	65,24	79,07	82,22	81,91	83,97

\*Recuperación de cobre soluble ( $Cu_S$ ) supuesto constante en 100%

Se observa que la recuperación de cobre por ciclo aumenta, debido a que la razón entre cobre soluble - cobre total aumenta hacia un ciclo 6 y por la que la presencia de ferroso ayudaría en la disolución de calcopirita, aunque no será mayor a un 50%. La Tabla 43 muestra desde un ciclo 2 debido a que en el primer ciclo de lixiviación no se ha realizado ningún ciclo de cloración por lo que la recuperación sería como en el circuito LC y entorno al 50 % reportado en las pruebas preliminares. Además, en el ciclo 2 la recuperación de cobre insoluble supuesta es baja ya que la concentración de ferroso disuelto para ser oxidado en cloración es pequeña en los primeros ciclos, por lo que el férrico recirculado también es poco en dicho caso.

En este circuito la recuperación de cobre estará en torno a un 80% si las leyes de cobre soluble mostradas en la Tabla 43 se mantienen y la presencia de ion férrico ayuda a alcanzar el 50% de recuperación para cobre insoluble o que no es disuelto solo en presencia del medio ácido.

La Tabla 44 presenta el consumo acumulado de ácido en la etapa de lixiviación.

**Tabla 44: Consumo de ácido para ciclo 1 y ciclo 4 en circuito LCC**

Ciclo 1, recuperación de $Cu_T$ 56%		Ciclo 4, recuperación de $Cu_T$ 82%	
$Cu^{2+}$ out [g/L]*	Consumo ac. ácido [kg/ton]	$Cu^{2+}$ out [g/L]*	Consumo ac. ácido [kg/ton]
0,18	1,96	0,40	2,09
0,86	4,19	1,75	9,78
1,59	10,88	2,97	25,03
2,19	21,28	3,77	45,17

\*valores para disolución en el tiempo a minutos 1, 5, 10 y 15.

Respecto al requerimiento de ácido en este circuito para mantener el medio en un pH en torno a 1,5 se tiene que aumentaría el requerimiento debido a los moles de ácido consumidos durante la reacción de cobre con la calcopirita, que se agregan a los ya utilizados por la reacción de la cuprita. Es por lo anterior que el consumo de ácido estará entre 21 a 46 kg/ton para cada ciclo, lo que serán alrededor de 525 a 1115 kg de ácido por día, dependiendo de la ley de cobre total de entrada y la ley de cobre soluble.

La Tabla 45 describe el cemento de cobre producido en el circuito LCC de procesamiento de relave.

**Tabla 45: Producción de cemento de cobre para seis ciclos, caso mayor volumen de solución proveniente de lixiviación circuito LCC**

Parámetro	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
$Fe^{2+}$ out [g/L]	1,57	2,21	2,85	3,18	3,35	2,96
$Cu^{2+}$ cem. [g/L]	1,79	2,52	3,24	3,62	3,81	3,37
$Cu^0$ [kg/ ciclo]	54,85	77,02	99,21	110,74	116,58	103,20
$Cu^0$ [kg/día]*	932,43	1309,27	1686,50	1882,50	1981,83	1754,45
Eficiencia [%]	81,97					

\*Los [kg/día] en cada ciclo es la producción esperada diaria si se mantuvieran constantes las condiciones planteadas en el ciclo.

Se aprecia que la cantidad de cobre cementación crece hacia el ciclo 6, debido a que la concentración de cobre que proviene de la solución de lixiviación es mayor. Al compararla con la Tabla 36 del circuito LC que no contempla uso de la etapa de cloración se observa que la producción es menor en ese caso, aumentando en un 30 a 45% la cantidad cementada para el cuándo el circuito si incluye cloración.

Tomando un promedio de la producción de los seis ciclos y considerando los 17 ciclos al día de cementación, se obtienen 1591 kg/día de cobre cementado.

La estimación de chatarra de hierro consumida podría variar en promedio entre 951 – 1417 kg/día para cuando la razón de hierro y cobre cementado es la teórica de 0,88.

La Tabla 46 muestra la cantidad de cobre cementada al día, cuando el tonelaje alimentado a lixiviación es menor por lo tanto el volumen de solución cargada de cobre en la salida de la etapa también es menor.

**Tabla 46: Producción de cemento de cobre para seis ciclos, caso menor volumen de solución proveniente de lixiviación, circuito LCC**

Parámetro	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
$Cu^0$ [kg/día]	625,52	878,32	1131,38	1262,87	1329,50	1176,97

Considerando un promedio de la producción de los seis ciclos y considerando los 17 ciclos al día de cementación, se obtienen 1067 kg/día de cobre cementado, en este caso cuando el volumen de solución tratado es menor. Al comparar los resultados de la Tabla 46 con la Tabla 37 del circuito LC se observa que la producción de cemento también aumentó al incorporar cloración en el circuito.

La estimación de chatarra de hierro consumida se encontraría entre 550 – 1168 kg/día para cuando la razón de hierro y cobre cementado es la teórica de 0,88.

#### **I) Etapa de cloración**

La Tabla 47 presenta los resultados obtenidos para el balance en la etapa de cloración.

**Tabla 47: Balance en etapa de cloración conversión de un 90% del ferroso en cada ciclo, presión de cloro gas creciente.**

Variable	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$Fe^{2+}$ in [mol/L]	0,028	0,069	0,127	0,156	0,166
$Fe^{3+}$ out [mol/L]	0,025	0,062	0,114	0,140	0,149
$Cu^{2+}$ in [mol/L]	0,006	0,009	0,011	0,013	0,013
$Cl_2$ dis. in [mol/L]	0,013	0,031	0,057	0,070	0,075
$Cl^-$ out [mol/L]	0,005	0,012	0,023	0,028	0,030
Presión $Cl_2(g)$ [atm]	0,200	0,487	0,900	1,100	1,175

Se observa que la presión de cloro gas requerida para tener en solución la concentración de cloro requerida, crece del ciclo 1 al ciclo 5. Esto se debe ya que al reutilizar la solución del proceso y ser recirculada a la etapa de lixiviación, en cada nuevo ciclo la concentración del ion ferroso aumenta por el aporte hecho de los minerales que se lixivian y por la disolución de chatarra en la etapa de cementación. A su vez al fijar la conversión de ferroso a férrico en un 90%, el sistema solicita aumentar la presión de cloro gas para alcanzar dicha conversión, por lo que la concentración de férrico en cada nuevo ciclo crece tal como se aprecia en la Tabla 47. Dicho aumento de férrico no

mejora necesariamente la recuperación en la etapa de lixiviación reportada en la Tabla 43, ya que esta operación está limitada por aspectos como la asociación de las especies de cobre con otros minerales, la pasivación de las especies sulfuradas, la heterogeneidad de leyes de cobre en el material de relave y la forma de partículas.

Se puede cuestionar la viabilidad del caso anterior, debido a que un aumento de férrico en el sistema genera consumo excesivo de chatarra de hierro en la etapa de cementación como se comentó en la sección 2.4.1 (Ecuación 14). Este aumento de la concentración impactaría en la posible etapa de acondicionamiento lo que es reflejado en la Tabla 48.

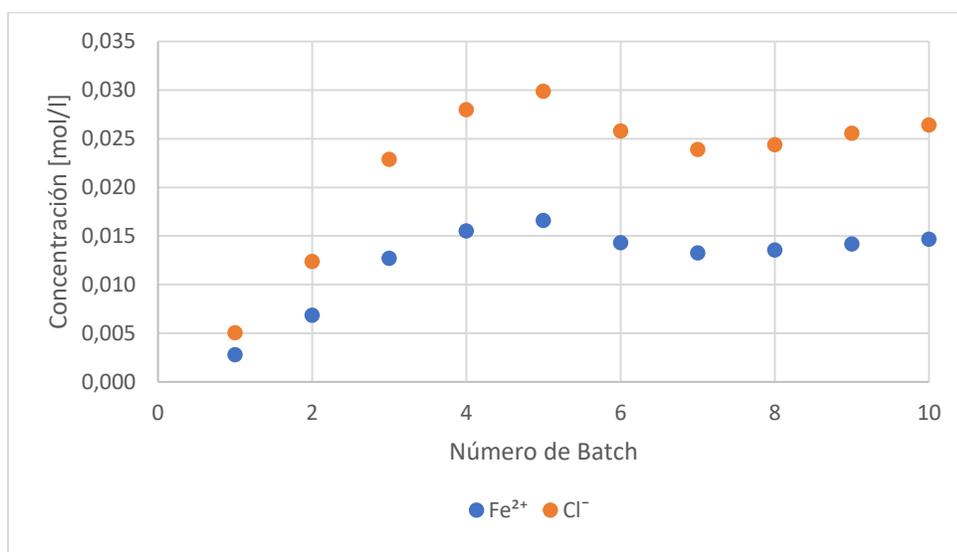
**Tabla 48: Porcentaje de cobre cementado respecto al producido, a ser recirculado para etapa de acondicionamiento previo a cementación, caso presión de cloro gas creciente.**

Variable	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
$Fe^{3+}$ no consumido [mol/L]	0,0002	0,0021	0,0413	0,0628	0,0865
$Cu^0$ requerido [moles]	2,89	30,79	607,04	923,94	1272,33
$Cu^0$ recirculado [%]	0,33	2,49	38,08	51,92	67,92

En la Tabla 48 se observa que cuando la concentración de férrico en solución crece, la cantidad de férrico que no reaccionaría también aumenta debido a que el requerido en lixiviación será menor que el producido en la etapa de cloración. Por lo tanto, para evitar que especies férricas entren al equipo de cementación bajando la eficiencia del proceso, es que en la etapa de acondicionamiento se necesitaría recircular el cobre cementado presentado en la Tabla 48 donde además se muestra desde un ciclo 2 ya que se necesita al menos un ciclo de cementación previamente realizado para tener material que recircular.

Se aprecia que el porcentaje de cobre precipitado a ser recirculado hacia el ciclo 6 es mayor a un 50%, lo cual no es la mejor opción ya que se estaría utilizando más de la mitad del producto comercializable que se genera en el circuito LCC.

En la Figura 52 se presenta como varían las concentraciones de ion cloruro y ion férrico remanentes de la etapa de cloración, para una situación de 10 ciclos.



**Figura 52: Variación de la concentración de ion ferroso y cloruro, caso presión de cloro variable**

Se muestra que la concentración de ferroso y cloruro aumenta hacia un ciclo 10 del circuito, pero también se ve que las concentraciones son pequeñas. El ferroso (curva azul) alcanza menores valores que el cloro (curva naranja) ya que en cada cloración se está convirtiendo un 90% por lo que el resultado remanente es pequeño. En el caso del cloruro las concentraciones serán mayores, porque la inyección de cloro va en aumento en cada ciclo considerando la reutilización de la solución del proceso y cuyo valor acumulado en el ciclo 10 es alrededor de 0,2 mol/L.

La Tabla 49 muestra los valores resultantes del balance en la etapa de cloración en el caso cuando la inyección de cloro se puede fijar entorno a una menor variabilidad.

**Tabla 49: Balance en etapa de cloración conversión variable del ferroso en cada ciclo, presión de cloro gas fija.**

Variable	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$Fe^{2+}$ in [mol/L]	0,028	0,069	0,129	0,199	0,272
$Fe^{3+}$ out [mol/L]	0,025	0,062	0,078	0,080	0,071
$Cu^{2+}$ in [mol/L]	0,006	0,009	0,011	0,013	0,013
$Cl_2$ dis. in [mol/L]	0,013	0,031	0,039	0,040	0,035
$Cl^-$ out [mol/L]	0,005	0,012	0,062	0,096	0,105
Presión $Cl_{2(g)}$ [atm]	0,200	0,488	0,611	0,626	0,557

En este escenario se produce una cantidad de férrico acorde a lo estimado para mejorar la lixiviación por lo que la presión de cloro gas presenta un menor rango de variabilidad, tal como se

observa en la Tabla 49 cuyo valor se mueve entre 0,5 a 0,63 atm, entonces podría considerarse este último valor como la inyección de cloro fija para oxidar el ion ferroso.

Al ver los resultados para el ion ferroso se tiene que la concentración crece más rápido hacia el ciclo 5 respecto al reportado en la Tabla 47, ya que al fijar la concentración de cloro el ferroso no se convertirá en un 90% en todos los ciclos, por lo cual se acumulará una mayor concentración de este ion en la medida que se reutilice la solución, lo que se corrobora también en la Figura 53.

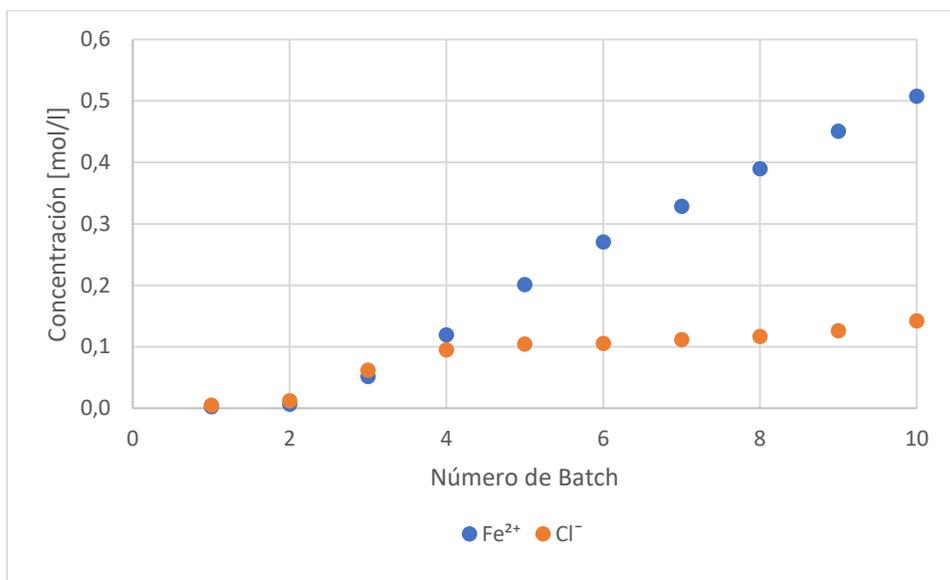
La Tabla 50 resume que porcentaje de cemento de cobre será necesario recircular para este nuevo escenario.

**Tabla 50: Cantidad de cobre cementado recirculado respecto al producido, para etapa de acondicionamiento previo a cementación, caso presión de cloro gas fija.**

Variable	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
$Fe^{3+}$ no consumido [mol/L]	0,0002	0,0023	0,0045	0,0025	0,0078
$Cu^0$ requerido [moles]	2,89	33,39	65,74	36,15	115,28
$Cu^0$ recirculado [%]	0,33	2,70	4,12	2,03	6,15

Se tiene en este caso que el férrico remanente de lixiviación es mucho menor, ya que el producido por cloración será consumido prácticamente en su totalidad. Es por lo anterior, que, en una etapa de acondicionamiento previo a cementación, la cantidad estimada de cobre metálico recirculado será mucho menor, entre un 3 y 6 % según lo reportado en la Tabla 50. Con esto se puede decir que fijar la presión de cloro gas será una mejor opción que la comentada anteriormente.

La Figura 53 presenta como varía la concentración de ion ferroso y cloruro en el caso de una presión de cloro gas fija.



**Figura 53: Variación de la concentración de ion ferroso y cloruro, caso presión de cloro fija**

La Figura 53 muestra como cuando la solución del proceso es reutilizada y recirculada a lixiviación la concentración de ion ferroso y cloruro aumentan en la medida que se realizan más ciclos del circuito LCC, valores en particular en la salida de la etapa de cloración.

La curva discreta en azul es para el ferroso que va quedando remanente en la salida de cada *batch* de cloración, mientras que en naranja la concentración del ion cloruro obtenida hacia el *batch* número diez, la cual crece al ciclo 5 y en los siguientes aumenta una cantidad constante aproximadamente en cada ciclo que se reutiliza la solución del proceso.

Se observa que el ferroso remanente en cloración para cada ciclo es mayor que la concentración de ion cloruro en la salida de la etapa de cloración, por lo que las curvas se separan desde un ciclo 5. Sin embargo, aunque la concentración de cloro se eleva de manera gráfica más lentamente que la del ferroso, el valor acumulado en el ciclo 10 es de 0,88 mol/L mientras que el ferroso es de 0,51 mol/L lo que es debido a que el cloruro disuelto no se consume en las recirculaciones más bien reacciona formando especies tipo complejos de cobre y hierro, mientras que el ferroso si lo hace.

La Tabla 51 presenta la cantidad de equipos requeridos en la operación de cloración, mientras que los equipos de lixiviación y cementación se replican a los ya mostrados en las Tabla 38 y Tabla 39 respectivamente, dado que los tiempos de residencia y tonelajes tratados son los mismos en ambos circuitos.

**Tabla 51: Equipos requeridos en Cloración para circuito LCC**

Parámetros	Caso solución máximo	Caso solución mínimo
Solución post cementación [m <sup>3</sup> /ciclo]	30,61	20,54
Solución entrada [m <sup>3</sup> /1 ciclo clor.]*	43,17	28,96
Solución por procesar [m <sup>3</sup> /día]	517,99	347,49
Solución procesada equipo Pelambres [m <sup>3</sup> /día]	102,37	102,37
Número de reactores requeridos del tamaño del equipo de Pelambres	6	4

\*Considera la solución de un ciclo de cementación más el 40% de un siguiente ciclo para cumplir con los 12 *batch* al día de cloración.

## II) Formación de especies cloruradas

Los resultados de esta sección son los entregados por el software CHEM EQL para la especiación de las especies disueltas en solución y cómo interactúan en presencia de ion cloruro.

Las concentraciones utilizadas como inputs al programa se muestran la Tabla 52 y Tabla 53, donde la solución rica es la cargada de cobre disuelto proveniente de lixiviación, la solución ferrosa es la que sale de cementación cargada de  $Fe^{2+}$  y la solución férrica es la salida del proceso de cloración recirculada a la lixiviación.

**Tabla 52: Concentraciones molares de iones en solución ciclo 1, circuito LCC**

Iones en [mol/L]	Solución Rica	Solución Ferrosa	Solución Férrica
$Cu^{2+}$	0,045	0,005	0,005
$Fe^{2+}$	0,031	0,072	0,007
$Fe^{3+}$	0,002	0,002	0,065
$Cl^{-}$	0,028	0,028	0,093
$H^{+}$	0,032	0,010	0,001

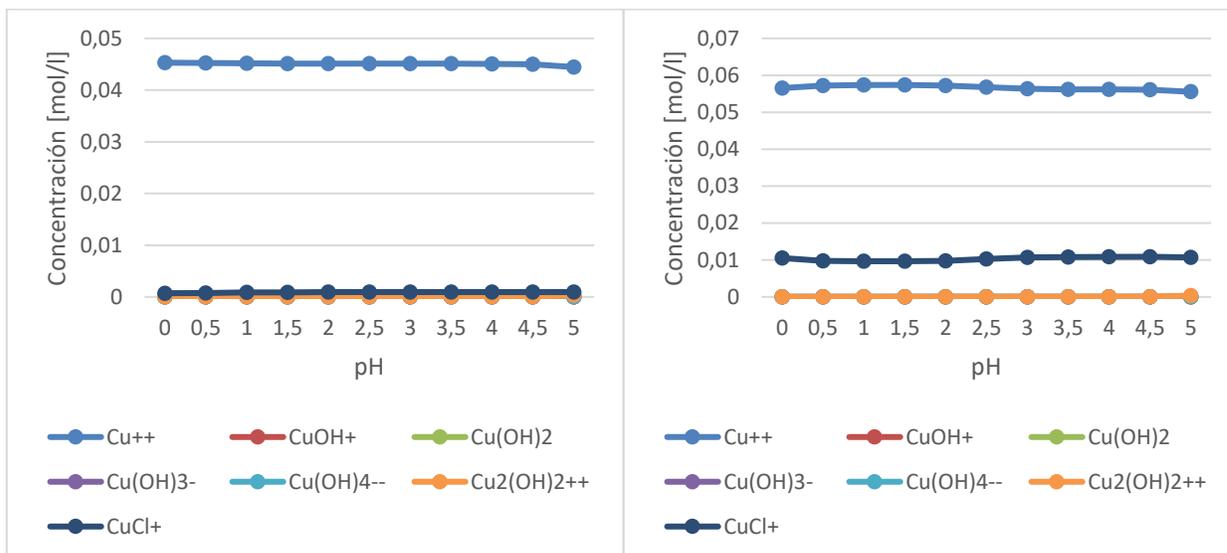
**Tabla 53: Concentraciones molares de iones en solución ciclo 5, circuito LCC**

Iones en [mol/L]	Solución Rica	Solución Ferrosa	Solución Férrica
$Cu^{2+}$	0,067	0,007	0,007
$Fe^{2+}$	0,106	0,167	0,017
$Fe^{3+}$	0,064	0,057	0,150

$Cl^-$	0,349	0,349	0,499
$H^+$	0,032	0,010	0,001

Al comparar las Tablas anteriores se observa que las concentraciones de  $Fe^{2+}$  y  $Cl^-$  van en aumento en la medida que se avanza en los ciclos realizados para el circuito, aumentando el ferroso en particular en la salida de la cementación debido a la disolución de hierro metálico y a su vez el ion cloro luego de la cloración al oxidar el ferroso a férrico. Las concentraciones pueden diferir con las mostradas anteriormente ya que se obtuvieron con el supuesto del 90% de conversión de ferroso constante y presión de cloro gas fija. Mientras que el  $Fe^{3+}$  aparece en la solución ferrosa debido a que no es consumido totalmente en la lixiviación y porque para la especiación se dejó afuera la etapa de acondicionamiento.

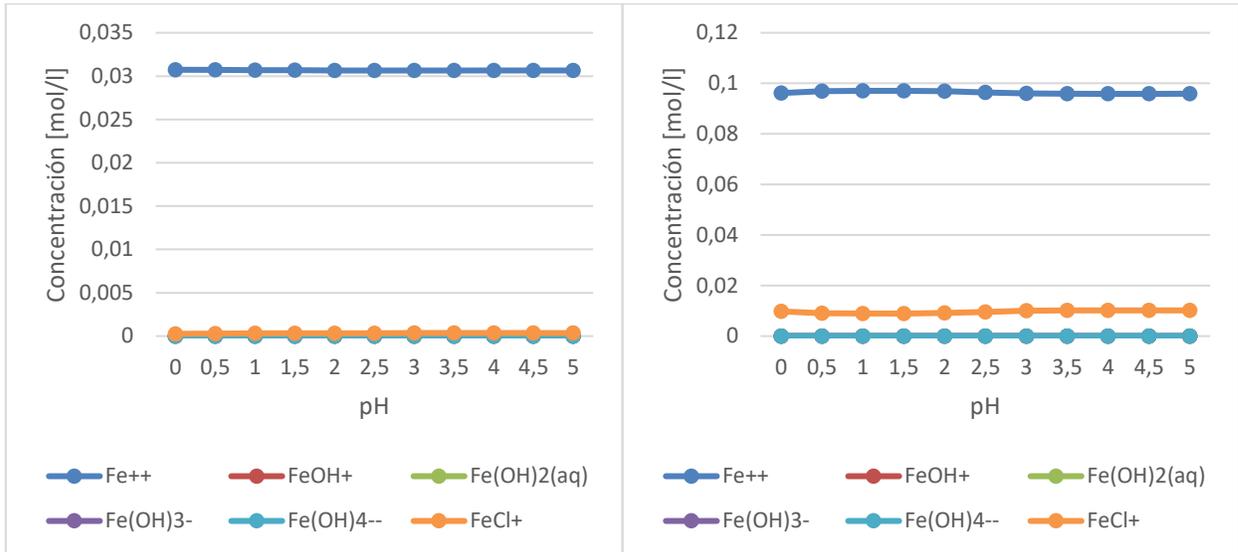
La Figura 54, Figura 55 y Figura 56 representan las posibles interacciones entre iones en la solución rica.



**Figura 54: Especies de  $Cu^{2+}$  formadas en solución de lixiviación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**

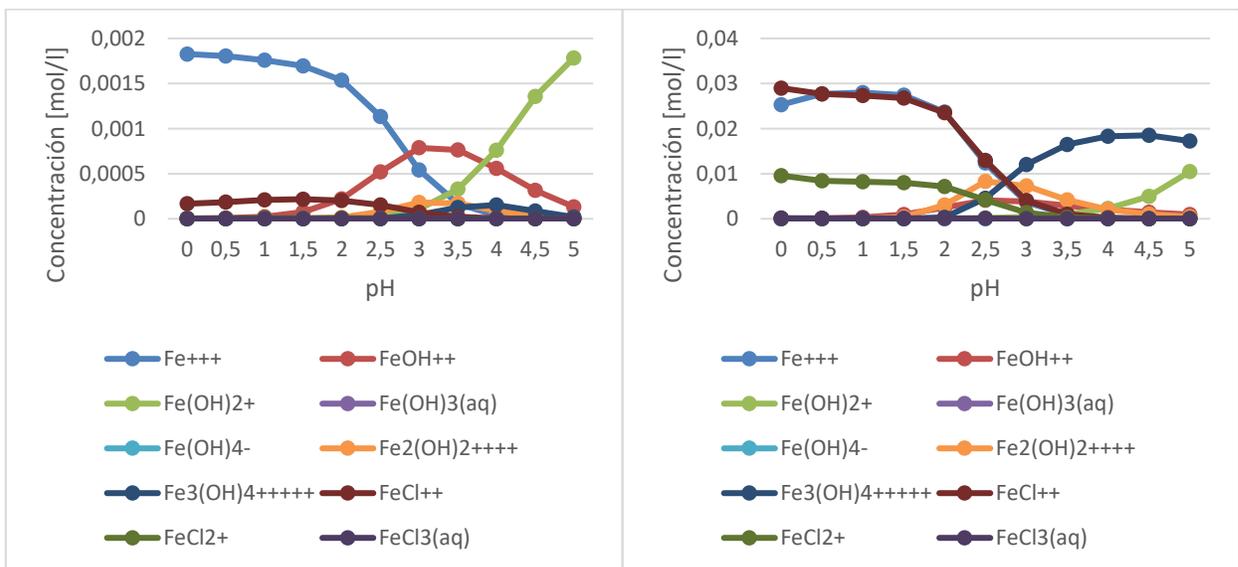
De la Figura 54 se tiene que la especie más estable en solución es el  $Cu^{2+}$  cuando el circuito no esta cargado de ion cloro, mientras que con la reutilización de la solución en el sistema la concentración del ion cloro forma la especie  $CuCl^+$  estable en solución, aunque el ion cúprico sigue predominando. Especies tipo hidróxidos de cobre no muestran presencia para el rango de pH

seleccionado, junto a que las concentraciones muestran un comportamiento lineal en la medida que el pH crece.



**Figura 55: Especies de  $Fe^{2+}$  formadas en solución de lixiviación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**

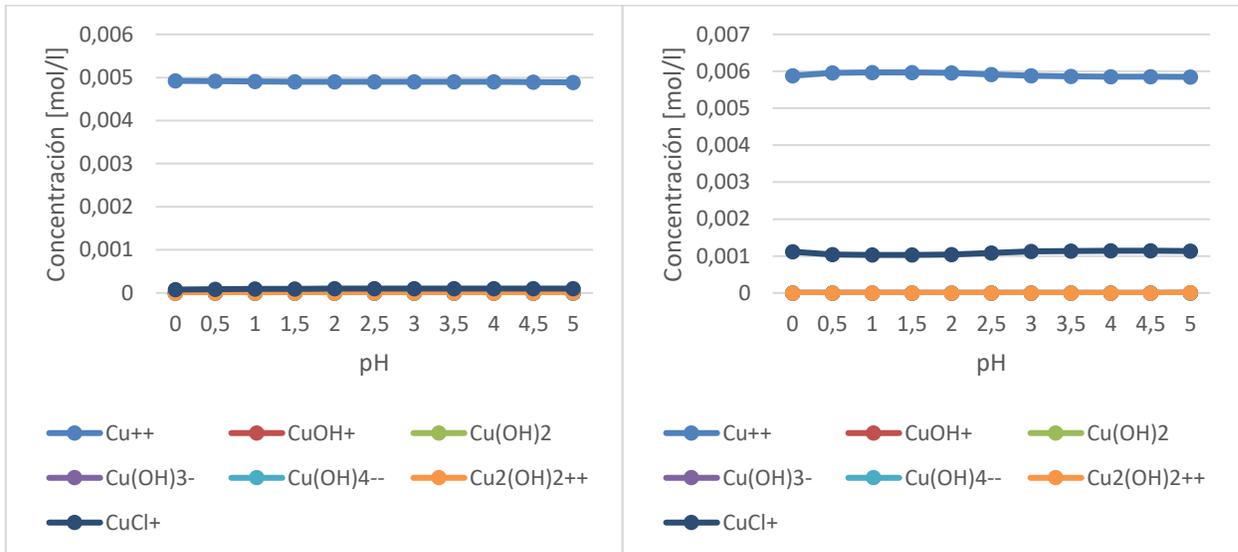
Las especies ferrosas en la Figura 55 muestran un comportamiento similar a las cúpricas, encontrándose el  $Fe^{2+}$  libre en la medida que aumenta su concentración en el sistema debido a las recirculaciones y para el rango de pH seleccionado, lo que tiene sentido considerando que esta especie puede estar en solución estable hasta un pH cercano a 6 de acuerdo con la literatura, la especie clorurada predominante es  $FeCl^+$  en el ciclo cinco.



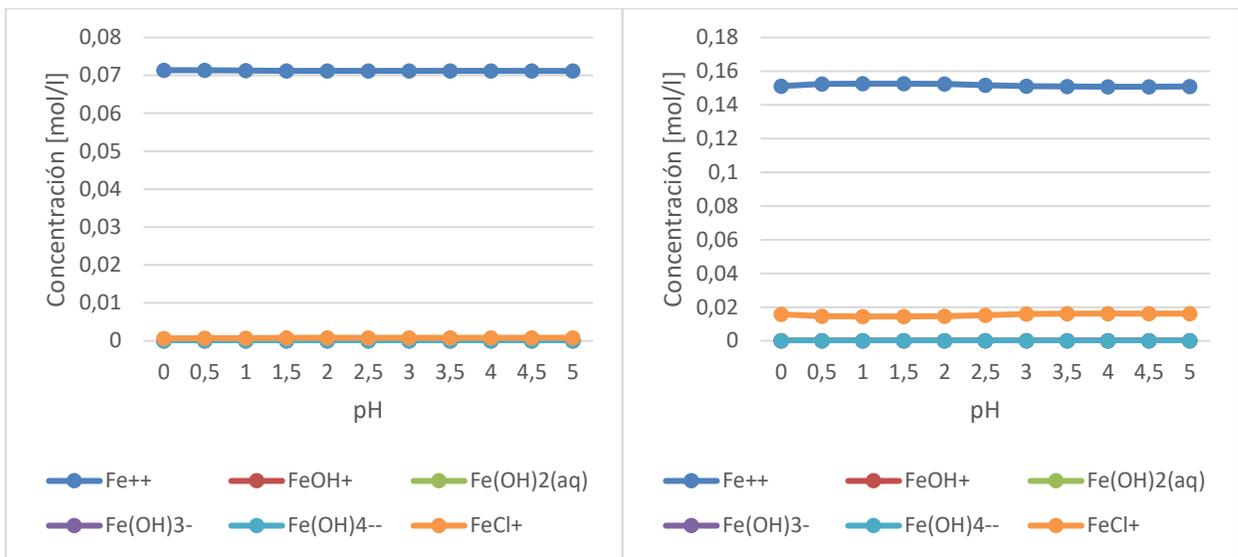
**Figura 56: Especies de Fe<sup>3+</sup> formadas en solución de lixiviación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**

En la Figura 56 se observa que el ion férrico predomina para un primer ciclo donde las concentraciones son pequeñas, la especie  $Fe(OH)^{2+}$  producto de su hidrólisis se muestra creciente desde un pH de 1,5 a 3 y el ion férrico también se está complejando en la especie  $FeCl^{2+}$  hasta un pH 2,5. Diferente es hacia un ciclo 5 donde las concentraciones de cloruro y férrico han aumentado, el producto de hidrólisis ya no se observa, mientras que el hierro se encuentra mayormente como  $FeCl^{2+}$ ,  $FeCl_2^+$  y libre hasta un pH 2,5.

La Figura 57, Figura 58 y Figura 59 representan las posibles interacciones entre iones en la solución ferrosa

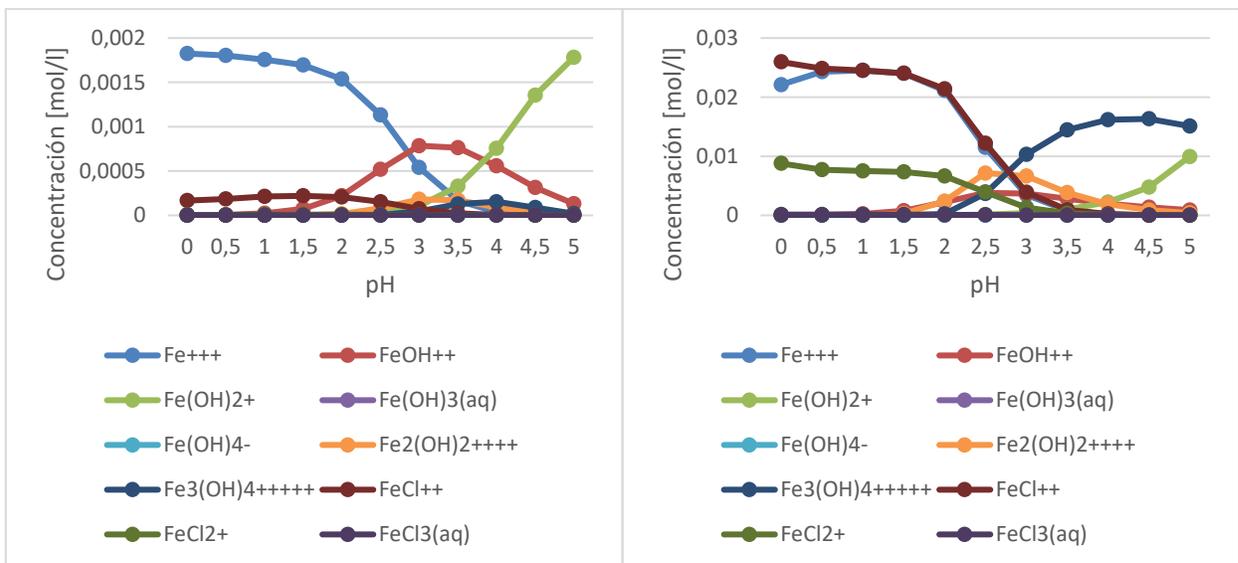


**Figura 57: Especies de Cu<sup>2+</sup> formadas en solución de cementación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**



**Figura 58: Especies de Fe<sup>2+</sup> formadas en solución de cementación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**

Las Figuras 57 y 58 presentan una situación similar a la de la Figura 54 y Figura 55 donde las especies tipo complejos de cloro de cobre y hierro predominantes hacia un ciclo 5 son  $CuCl^+$  y  $FeCl^+$  respectivamente.

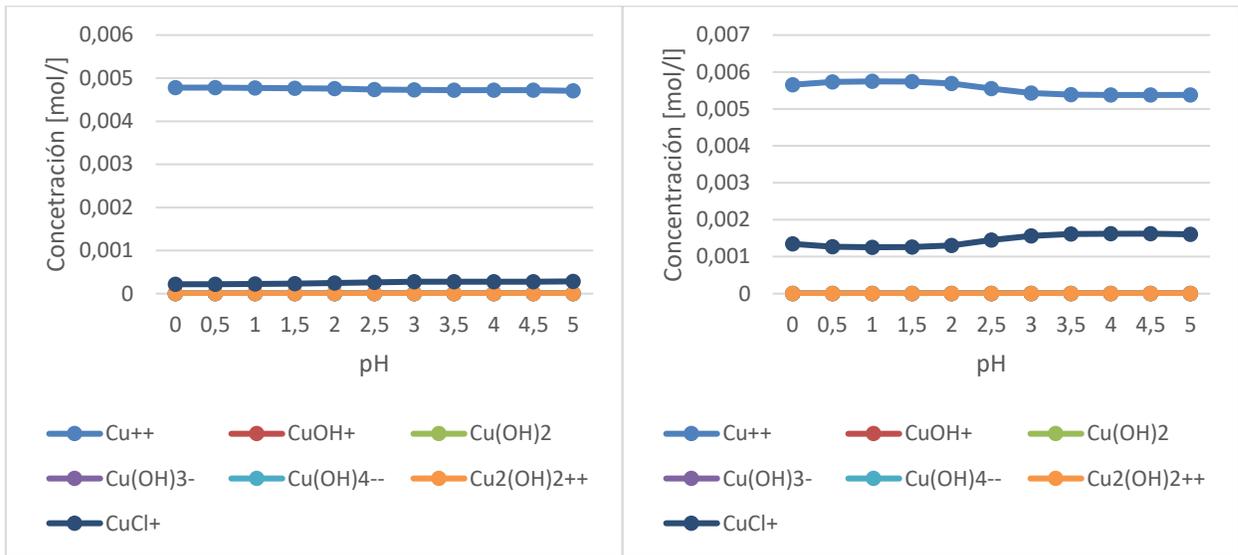


**Figura 59: Especies de Fe<sup>3+</sup> formadas en solución de cementación para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**

En el caso de la Figura 59 en la solución ferrosa la concentración de férrico es muy pequeña para un primer ciclo por lo que este ion se encuentra más bien libre en solución, que formando un

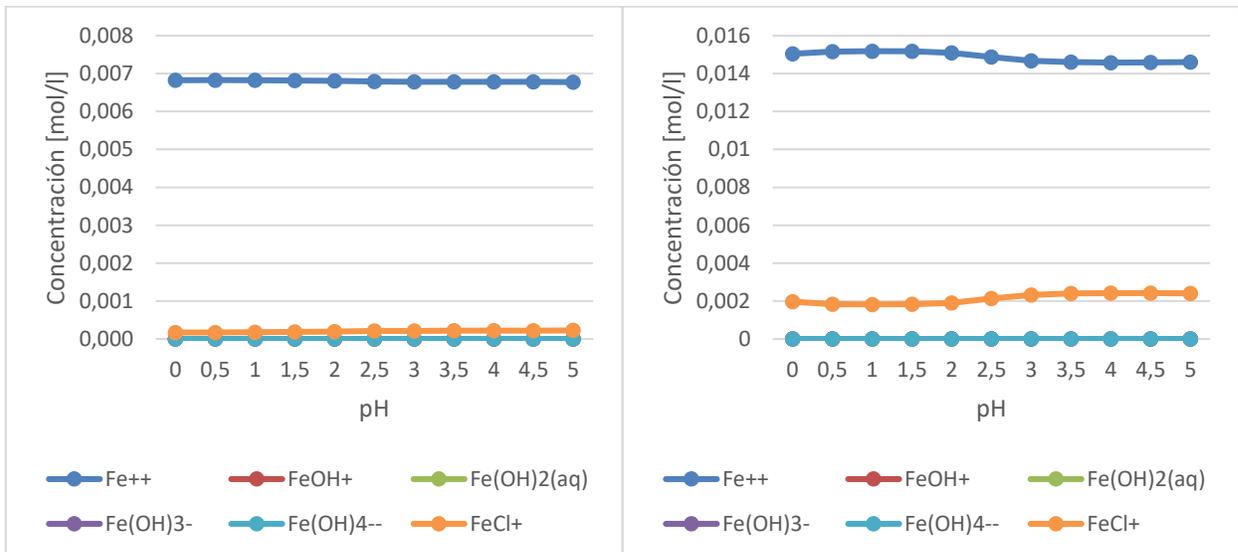
complejo o hidrolizando. Mientras que para el ciclo 5 el comportamiento es similar al de la Figura 56.

La Figura 60, Figura 61 y Figura 62 representan las posibles interacciones entre iones en la solución férrica.



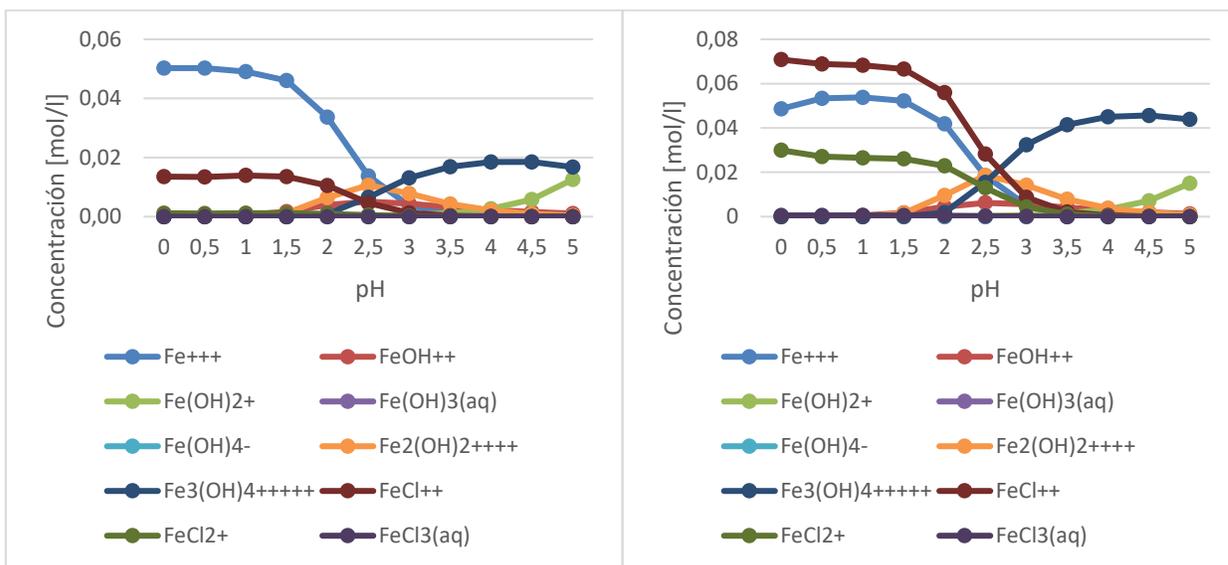
**Figura 60: Especies de  $\text{Cu}^{2+}$  formadas en solución de cloración para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**

La Figura 60 muestra que el cúprico disuelto se encuentra mayormente libre y como  $\text{CuCl}^+$ . Se observa una leve variación a formar la especie tipo complejo de cloro después de un pH 2,5



**Figura 61: Especies de  $Fe^{2+}$  formadas en solución de cloración para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**

En la Figura 61 se observa un comportamiento similar a la Figura 58, en este caso el ion ferroso está libre en solución para un primer ciclo y en la medida que la concentración de cloro crece para un ciclo cinco, el ferroso tiende a formar la especie  $FeCl^+$ .



**Figura 62: Especies de  $Fe^{3+}$  formadas en solución de cloración para concentraciones de un ciclo (a la izquierda) y cinco ciclos (a la derecha)**

En el caso de la Figura 62, la concentración de hierro (III) se comparte entre el férrico libre y el complejo clorurado  $FeCl^{2+}$  para un primer ciclo de cloración. Cuando la concentración de cloro aumenta bastante en un ciclo 5 de la etapa se observa que el complejo  $FeCl^{2+}$ , predomina sobre el férrico libre y este último también se asocia con el cloro formando la especie  $FeCl_2^+$  hasta un pH 3 aproximadamente.

La especie  $Fe(OH)^{2+}$  resultante por la hidrólisis de férrico según la reacción R-29, en principio generaría ácido que podría disminuir el requerimiento de ácido por adicionar en el circuito LCC. Pero se observa en la Figura 56, Figura 59 y Figura 62 que esta especie no muestra presencia relevante en la especiación, se presenta en pequeña cantidad al pH de lixiviación cuando la concentración de cloro es baja, mientras que tiende a desaparecer cuando la concentración de cloro va en aumento.

En las Figuras 56, 59 y 62 se nota que desde un pH alrededor de 2,5 las concentraciones de las especies disueltas predominantes tienden a desaparecer de los gráficos, donde no se cumple que la

suma de dichos valores es igual al total de hierro III ingresado como input al software para cuando el pH es 0 y al final cuando el pH es 5. Por lo tanto, es probable la formación de un compuesto precipitado tipo hidróxido férrico que no se muestra en la especiación de la solución, pero que compensaría el déficit hacia el último tramo del pH.

Se observa que en la medida que la concentración de cloro aumenta en el sistema la tendencia es a que los complejos clorurados cúpricos, ferrosos y férricos aumentan su formación en solución. Siendo las principales especies  $CuCl^+$ ,  $FeCl^+$  en todo el rango de pH estudiado y  $FeCl^{2+}$ ,  $FeCl_2^+$  hasta un pH 3.

Dado que cuando la solución de proceso es reutilizada en cada ciclo de las operaciones del circuito LCC, las concentraciones de ion ferroso y cloruro aumentan, especies de hierro II podrían precipitar en el circuito en la medida que no se agregue agua fresca al sistema. Dicha especie podría ser el cloruro ferroso ( $FeCl_2$ ), formado por la reacción  $Fe^{2+} + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2$ .

Con la finalidad de estimar la cantidad de veces que podría utilizarse la solución del proceso previo a que precipite cloruro ferroso, se obtuvo desde la literatura su valor de solubilidad para soluciones cargadas iónicamente con lo que se calculó que concentraciones serían requeridas para alcanzar el producto de solubilidad (kps) de acuerdo con el valor reportado en la literatura.

La Tabla 54 presenta los resultados obtenidos para el número de veces que podría reutilizarse la solución del proceso.

**Tabla 54: Estimación cantidad de veces que podría reutilizarse la solución del circuito LCC**

Parámetros	Dilución infinita	Solución con carga iónica
Solubilidad del $FeCl_2$ [mol/L]	5,8	3,7
$Kps$	191,2	50,7
$Fe^{2+}$ [mol/L]*	3,2	1,4
$Cl^-$ [mol/L]**	7,8	6,1
Número de reutilizaciones solución	60 – 98	25 – 77
Cantidad en días	5 – 8	2 – 6

\*Concentración ferroso producida al día en circuito LCC 0,63 mol/L

\*\* Concentración cloruro producida al día en circuito LCC 0,95 mol/L

Se observan en la Tabla 54 dos casos, cuando la solubilidad del cloruro ferroso es estimada en una solución muy diluida y en una solución cargada iónicamente con otras especies disueltas. Es coherente que la solubilidad sea menor cuando hay carga iónica en el medio acuoso, además la constante del producto de solubilidad es menor comparado con la constante obtenida cuando la solución esta diluida, por lo cual mientras menor sea su valor (como en este caso) el compuesto será menos soluble, es decir, que se requerirá menor concentración de ferroso y cloruro, lo que concuerda con los valores obtenidos en la Tabla 54. Luego el compuesto precipitaría antes en la medida que se alcanzan en el sistema dichas concentraciones de ferroso y cloro de saturación.

La cantidad de veces que podría reutilizarse la solución del proceso pasando por el circuito, muestra un rango, siendo determinado el límite inferior por la concentración de ferroso, la cual es alcanzada antes en el tiempo al ser menor. Mientras el límite superior es debido a la concentración de saturación del ion cloruro requerida.

La cantidad de días se estimó considerando que durante un día se realizan 12 *batch* de la etapa de cloración, por lo que el rango irá de entre 2 a 6 días. Finalmente, el reutilizar la solución durante todo un día de operación del circuito de planta propuesto no debería en principio significar problemas de precipitación de especies tipo hidróxidos o cloruradas.

## Capítulo V: Conclusiones

El reproceso de relaves permite que se reduzcan los volúmenes de descarte a ser depositados, a su vez dar una segunda vida a un material que es pasivo tanto económico como ambientalmente, es una manera de agregar valor a la industria minera cuando la combinación de procesos productivos elegidos para dicho fin son los adecuados.

En particular, en este estudio se puede mencionar la relevancia de realizar el primer proceso de concentración en seco, de manera de hacer frente a la escasez hídrica; así como también reutilizar la solución del proceso planta hasta que las concentraciones de las especies (que hacen crecer la carga iónica del medio acuoso) lo permitan. Ventajas respecto al uso de energía y costos también se presentan debido al bajo porcentaje de humedad del relave y su granulometría fina, ya que no es requerido espesar y/o secar el material, ni pasar por circuitos extensos de conminución.

La etapa de concentración magnética antes de lixiviar el relave tiene beneficios desde el punto de vista que el volumen tratado es menor y que por lo tanto a la línea del procesamiento del cobre llegan menor cantidad de especies de hierro e impurezas. Se puede mencionar que reducir de tamaño el material de relave previo a la concentración magnética es importante de llevar a cabo, porque tiene impacto sobre la cantidad de cobre cementado la cual es que es mayor respecto al caso donde no se aplica reducción, además ayuda en el aumento de ley tanto para cobre como para hierro.

Se concluye que el mejor escenario dentro de los estudiados para la propuesta de procesamiento de relaves con recuperación de cobre y hierro tendría las siguientes características técnicas y operacionales:

- Tonelaje de procesamiento de la planta al día es de 1.111 tpd, pasando por reducción de tamaño y luego a concentración magnética.
- En la primera separación física en seco se pueden producir entre 385 a 624 tpd de material magnético, de una ley de hierro entre 35 a 51%, el concentrado de hierro es de 16,1 ton/h luego de las etapas Rougher y Cleaner respectivas, con una ley de 63% y recuperación global en masa de 21 % respecto al tonelaje de alimentación al concentrador.

- En lixiviación un rango de 487 a 726 tpd de flujo de alimentación, 19.740 a 29.430 L/ciclo de agua, consumo de ácido promedio de 45 kg/ton, pH 1,5, requerimiento de férrico entre 1,4 a 4,3 g/L, tiempo de residencia 15 min con 25 ciclos al día y un pls cargado con cobre entre 1,8 a 4,4 g/L. El flujo de solución recirculada desde cloración es aproximadamente la mitad del volumen tratado en dicha etapa, entre 14.500 a 21.500 L/ciclo, lo que genera un requerimiento de make-up de agua fresca menor entorno a un 27% del flujo de entrada a lixiviación. El tamaño del reactor es de 10 m<sup>3</sup> estándar utilizado en la industria química y se requieren de 3 a 5 líneas independientes (en paralelo) para procesar el volumen diario de solución rica.

- Para la operación de cementación el flujo tratado por ciclo es de 30,6 m<sup>3</sup>, con un consumo de chatarra entre 951 a 1417 kg/día, el pH del proceso puede fluctuar entre 2 a 3, mientras que el potencial de circuito abierto teórico requerido para minimizar las reacciones secundarias y propiciar la reacción de cementación principal puede variar entre -100 a -380 mV.

El producto de cobre cementado corresponde en promedio a 1591 kg/día, con una ley del 90%. El tamaño del reactor utilizado es de 8,5 m<sup>3</sup> y se necesitan de 3 a 4 líneas en paralelo para procesar el volumen de solución más la chatarra al día, la cantidad recirculada de cemento de cobre para la etapa de acondicionamiento es entorno a un 5% cuando la inyección de cloro gas es fija.

- Finalmente, en la etapa de cloración del circuito propuesto se procesan entre 29 a 43 m<sup>3</sup> de solución ferrosa por ciclo con una concentración de 35 g/L para el Fe<sup>2+</sup> en un día de operación. La cantidad de Fe<sup>3+</sup> generada por ciclo es de 3,4 a 4,6 g/L, mientras que la presión de cloro requerida en promedio es de 0,6 atm, quedando una concentración de cloro remanente alrededor de 4 g/L en cada recirculación. El tamaño del clorador es de 6,3 m<sup>3</sup> y se requieren entre 4 a 6 equipos operando en líneas independientes para tratar el volumen diario requerido.

#### Limitaciones:

La reutilización del agua de procesos hidrometalúrgicos es factible cierta cantidad de ciclos de lixiviación debido a que los iones disueltos ya sean cloruros, férricos, ferrosos, cúpricos, cuprosos y/o ganga, limitan la recuperación por el aumento de la carga iónica en la solución, además que la formación de precipitados clorurados, sulfatados o hidróxidos puede ocurrir y también verse modificado los potenciales de operación por los complejos clorurados. Se estimó

que la solución se puede utilizar alrededor de un día de operación de la planta para evitar la precipitación de  $\text{FeCl}_2$ , otros compuestos tendrían que ser estudiados.

Limitaciones para la gran escala en la práctica, ya que replicar el comportamiento obtenido en las pruebas a escala de laboratorio no es posible porque otras variables se tornan relevantes de controlar esto afecta en que los tiempos de residencia podrían variar, por tanto, los ciclos a realizar en el día y la cantidad de equipos estimados, luego hay un porcentaje de error que no está cuantificado. Además, la heterogeneidad de leyes en el relave que no fue muestreado exhaustivamente impacta en los resultados aguas abajo obtenidos en este trabajo.

## Bibliografía

- Aguirre, C. (2017). Tratamiento de relaves mineros: Recuperación de valores y Estabilización ambiental del sitio intervenido. *P5.2-CORFO-ICE, CSIRO-Chile Nodo Norte*, 1–26.
- Annamalai, V., & Hiskey, J. B. (1978). Kinetic Study of Copper Cementation on Pure Aluminum. *Min Eng (New York)*, 30(6), 650–659. <https://arizona.pure.elsevier.com/en/publications/kinetic-study-of-copper-cementation-on-pure-aluminum>
- Antonijević, M. M., Dimitrijević, M. D., Stevanović, Z. O., Serbula, S. M., & Bogdanovic, G. D. (2008). Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.063>
- Aroca Alfaro, F., Rauld Faine, J., Montealegre Jullian, R., & Backit Gutierrez, A. (2007). *Procedure to leach copper concentrates, under pressure and at ambient temperature, by forming a reactive gel in a sulfate-chloride medium*.
- Biswas, A. K., & Davenport, W. G. (1994). *Extractive Metallurgy of Copper* (Third Edit). Pergamon.
- Biswas, A. K., & Reid, J. G. (1972). *Investigation of the cementation of copper on iron*.
- Bockman, O., & Ostvold, T. (2000). Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolytes. *Hydrometallurgy*, 54(2), 65–78. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00059-6)
- Caldwell, D. L. (1981). Production of Chlorine. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (p. 112,117). Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3785-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3785-0_2)
- Carvajal, M. (2018). Desarrollo de una metodología para análisis de estabilidad física de depósitos de relaves, Tesis (Ingeniería Civil). In *Director* (Vol. 26, Issue juary). <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2004.3.66178>
- Ceng, C., Wang, H. jun, Hu, W. tao, Li, L., & Shi, C. shuai. (2017). Recovery of iron and copper from copper tailings by coal-based direct reduction and magnetic separation. *Journal of Iron*

*and Steel Research International*, 24(10), 991–997. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(17\)30145-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(17)30145-0)

Chávez, T. (2017). “*Estudio De La Factibilidad Técnica Y Económica Para El Diseño De Una Planta De Extracción De Minerales Estratégicos A Partir De Pasivos Ambientales Mineros*” [Universidad Técnica Federico Santa María]. <https://repositorio.usm.cl/bitstream/handle/11673/23175/3560900231751UTFSM.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Chen, L., Xiong, D., & Huang, H. (2009). Pulsating high-gradient magnetic separation of fine hematite from tailings. *Minerals and Metallurgical Processing*, 26(3), 163–168. <https://doi.org/10.1007/bf03402230>

Chen, T., Lei, C., Yan, B., & Xiao, X. (2014). Metal recovery from the copper sulfide tailing with leaching and fractional precipitation technology. *Hydrometallurgy, Elsevier*, 26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.018>

Chen Wang, David Harbottle, Qingxia Liu, Z. X. (2014). Current state of fine mineral tailings treatment: A critical review on theory and practice. *Elsevier, Minerals E*, 113–131.

Chi, G., Fuerstenau, M. C., & Marsden, J. O. (1997). Study of Merrill-Crowe processing. Part I: Solubility of zinc in alkaline cyanide solution. *International Journal of Mineral Processing*, 49(3–4), 171–183. [https://doi.org/10.1016/s0301-7516\(96\)00043-9](https://doi.org/10.1016/s0301-7516(96)00043-9)

Cochilco, R. P. (2019). *Proyección de la producción de cobre esperada en Chile 2019 – 2030*.

Conejera, C. (2016). *Efecto de la Fábrica y la Estructura en la Resistencia No Drenada de Relave Integral* [Universidad De Chile Facultad De Ciencias Físicas Y Matemáticas]. <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/139887/Efecto-de-la-fabrica-y-la-estructura-en-la-resistencia-no-drenada-de-relave-integral.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Consorcio JRI – EcoMetales, M. de uso público. (2019). *Técnicas de perforación , muestreo y caracterización para la recuperación de elementos de valor desde relaves*.

Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93(3–4), 81–87.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.015>

Crabtree, J. H., & Schaefer, W. P. (1966). The Oxidation of Iron(II) by Chlorine. *Inorganic Chemistry*, 5(8), 1348–1351. <https://doi.org/10.1021/ic50042a011>

Dauce, P. D., & , Guilherme Bernardes de Castro, Margarida Márcia Fernandes Lima, R. M. F. L. (2018). Characterisation and magnetic concentration of an iron ore tailings. *Journal of Materials Research and Technology, J Mater Re.* <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.015>

Davies, C. W. (1962). *Ion Association*. Butterworths.

Dobby, G., & Finch, J. A. (1977). Capture of mineral particles in a high gradient magnetic field. *Powder Technology*, 17(1), 73–82. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(77\)85044-4](https://doi.org/10.1016/0032-5910(77)85044-4)

Domic Mihovilovic, E. (2001). *Hidrometalurgia : fundamentos, procesos y aplicaciones* (p. 234).

Duque, R. (2014). *Lixiviación de Minerales Sulfurados de Cobre de Baja Ley en Columnas Unitarias Utilizando la Tecnología Cuprochlor*. Universidad de Chile.

Dutrizac, J. E. (1990). Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 23(2–3), 153–176. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(90\)90002-J](https://doi.org/10.1016/0304-386X(90)90002-J)

Dutrizac, J. E., & MacDonald, R. J. C. (1971). The effect of sodium chloride on the dissolution of chalcopyrite under simulated dump leaching conditions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2(8), 2310–2312. <https://doi.org/10.1007/BF02917578>

Estay, H. (2017). *Diseño de Plantas de Procesamiento de Relaves : Visión General y Aspectos Críticos* Karina Gonzalez , Humberto Estay , Francisco Arriagada Arcadis. August 2016.

Falagán, C., Grail, B. M., & Johnson, D. B. (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Minerals Engineering*, 106, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.008>

Fisher, W., & Groves, R. (1973). *Physical aspects of copper cementation on iron*.

Fisher, W., & Groves, R. (1976). *Copper cementation in a revolving-drum reactor, a kinetic study*.

- Fredes, S. (2015). *Diseño de mejores prácticas operacionales en el procesamiento de concentrados de molibdeno para minera los pelambres*. Universidad de Chile.
- Golder Associates. (2013). Experiencias de Operación de Depósitos de Relaves Espesados y Filtrados. *Experiencia de Operación Depósitos de Relave Espesados y Filtrados*, 1–54. [http://www.iimp.org.pe/Pptjm/Jm20131017\\_Relaves.Pdf](http://www.iimp.org.pe/Pptjm/Jm20131017_Relaves.Pdf)
- Guerra, E., & Dreisinger, D. B. (1999). A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution. *Hydrometallurgy*, 51(2), 155–172. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(98\)00061-9](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(98)00061-9)
- Guiachetti, D. (2011). *Consumo de Ácido Sulfúrico y Cinética de Lixiviación de un Mineral Oxidado de Cobre*. <http://tesis.uchile.cl/handle/2250/104139>
- Habashi, F. (1995). The leaching of sulfide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, 38(2), 219. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00003-Y](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00003-Y)
- Habashi, F. (1997). Primary Metals Copper. In *Handbook of Extractive Metallurgy* (pp. 496, 527).
- Han, P., & Bartels, D. M. (1996). Temperature dependence of oxygen diffusion in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O. *Journal of Physical Chemistry*, 100(13), 5597–5602. <https://doi.org/10.1021/jp952903y>
- Havlik, T. (2008). Hydrometallurgy Principles and Application. In *Hydrometallurgy*. <https://doi.org/10.1533/9781845694616>
- Hiskey, J. B. (1986). The Renaissance of Copper Solution Mining. *Fieldnotes*, 16(3), *Arizona Bureau of Geology and Mineral Technology*, 5–9. [https://repository.asu.edu/attachments/79594/content/Fall\\_1986.pdf](https://repository.asu.edu/attachments/79594/content/Fall_1986.pdf)
- Holmes, J. A. (1976). Design, Construction and Commissioning of the Nchanga Tailings Leach Plant. In *Extractive Metallurgy of Copper Vol. II* (pp. 907–925).
- Khudenko, B. M., & Gould, J. P. (1991). Specifics of cementation processes for metals removal. *Water Science and Technology*, 24(7), 235–246. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0206>
- Klauber, C., Parker, A., Van Bronswijk, W., & Watling, H. (2001). Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by x-ray photoelectron spectroscopy. *International*

*Journal of Mineral Processing*, 62(1–4), 65–94. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(00\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00045-4)

- Königsberger, E., Königsberger, L. C., May, P., & Harris, B. (2008). Properties of electrolyte solutions relevant to high concentration chloride leaching. III. Solubility of pertinent solids and iron(III)/iron(II) redox potential measured in concentrated magnesium chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 90(2–4), 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.10.010>
- Lazo, A. (2014). *Estudio de la cementación de molibdeno sobre cinc en soluciones acuosas de hidróxido de amonio*. <http://repositorio.conicyt.cl/handle/10533/179936>
- Levenspiel, O. (1987a). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Edición Editorial Reverté.
- Levenspiel, O. (1987b). Reactores Ideales. In *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (pp. 107–108, 118).
- Liley, P. E., Thomson, G. H., Friend, D. G., Daubert, T. E., & Buck, E. C. N.-D.-0020. (1997). Physical and chemical data. In *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (pp. 2–121).
- Linge, H. G. (1976). A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration. *Hydrometallurgy*, 2(1), 51–64. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(76\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0304-386X(76)90013-X)
- Lu, D., Wang, W., Chang, Y., Xie, F., & Jiang, K. (2016). Thermodynamic analysis of possible chalcopyrite dissolution mechanism in sulfuric acidic aqueous solution. *Metals*, 6(12), 1–15. <https://doi.org/10.3390/met6120303>
- Lu, Z. Y., Jeffrey, M. I., & Lawson, F. (2000). Effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 56(2), 189–202. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00075-X)
- Lung, T. N. (1986). The history of copper cementation on iron - The world's first hydrometallurgical process from medieval China. *Hydrometallurgy*, 17(1), 113–129. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(86\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(86)90025-3)
- Lv, C., Wu, H., Lin, W., Illerup, J. B., Karcz, A. P., Ye, S., & Damø, A. J. (2019). Characterization of elemental sulfur in chalcopyrite leach residues using simultaneous thermal analysis. *Hydrometallurgy*, 188, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.020>

- Decreto Supremo N° 248: Reglamento para la Aprobación de Proyectos de Diseño, Construcción, Operación y Cierre de los Depósitos de Relaves, Diario Oficial 159 (2007).  
[http://www.sernageomin.cl/wp-content/uploads/2018/01/DS248\\_Reglamento\\_DepositosRelave.pdf](http://www.sernageomin.cl/wp-content/uploads/2018/01/DS248_Reglamento_DepositosRelave.pdf)
- Montes Atenas, G., Mielczarski, E., & Mielczarski, J. A. (2005). Composition and structure of iron oxidation surface layers produced in weak acidic solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(1), 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.062>
- Morales Cerda, P. A. (1974). *Cementación de cobre con hierro esponja*. Universidad de Chile.
- Napier-Munn, T., & Wills, B. A. (2005). Wills' Mineral Processing Technology. In *Wills' Mineral Processing Technology* (Issue October). <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-4450-1.X5000-0>
- Ngulube Ronald., Lungu Musango., Mulenga Stephen B., Z. F., & Agrawal., R. (2017). Process Optimisation of Tailings Leach Plant - Konkola Copper Mines Plc, Zambia. *Engineering Institution of Zambia Symposium*, 276–288.
- Nueva Minería, R. (2009). *Valorización de Pasivos Mineros: Caso relaves*. <https://publicaciones.udt.cl/pub/valorizacion-de-pasivos-mineros-caso-relaves/#>
- Oberteuffer, J. A. (1974). Magnetic Separation: A Review of Principles, Devices, and Applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 10(2), 223–238. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1974.1058315>
- Pérez Carmen, G. I. (2011). *Análisis Microscópico Mineralúrgico sobre mineral Santa Silvia S.A.*
- Perry, R. H. (1973). Diseño de Reactor. In *Chemical Engineers Handbook* (5th Ed., pp. 22–24). MCGRAW HILL.
- Polimin, L. (2020). *INFORME NPP 228 “Recuperación de hierro desde relaves de flotación de cobre.”*
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria: in aqueous solutions* (2nd ed.). National Association of Corrosion Engineers. <https://www.bibliotecadigital.uchile.cl/discovery/fulldisplay?docid=alma991006525199703>

936&context=L&vid=56UDC\_INST:56UDC\_INST&lang=es&search\_scope=MyInst\_and\_CI&adaptor=Local Search Engine&tab=Everything&query=any,contains,Atlas of Electrochemical Equili

- Power, G. P. (1976). *A Contribution to the Theory of Cementation (Metal Displacement) Reactions*. 2, 699–709.
- Schlesinger, M., King, M., Sole, K., & Davenport, W. (2011). Extractive Metallurgy of Copper. In *Extractive Metallurgy of Copper* (Fifth). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-64841-3>
- Senanayake, G. (2009). A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations. *Hydrometallurgy*, 98(1–2), 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.010>
- SERNAGEOMIN. (2013). *Monitoreo Pequeña y Mediana Minería Chilena, Cochilco*. (pp. 6–13).
- SERNAGEOMIN. (2018a). Geoquímica de Superficie de Depósitos de Relaves de Chile (01/2020). In *Servicio Nacional de Geología y Minería Subdirección de Minería Departamento de Depósitos de Relaves*. <http://www.sernageomin.cl/datos-publicos-deposito-de-relaves/>
- SERNAGEOMIN. (2018b). *Política Nacional de Relaves Relaves mineros a lo largo de Chile*.
- Skoog D A. , West D. M., H. F. J. (1996). *Analytical Chemistry*.
- Smit, D. S. (1993). Extended notes for better understanding Hydrometallurgy. In *Survey Literature*, (pp. 14–15).
- Stott, M. B., Watling, H. R., Franzmann, P. D., & Sutton, D. (2000). Role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. *Minerals Engineering*, 13(10), 1117–1127. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00095-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00095-9)
- Stradling, A. W. (1993). The physics of open-gradient dry magnetic separation. In *International Journal of Mineral Processing* (Vol. 39, Issues 1–2, pp. 1–18). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(93\)90048-F](https://doi.org/10.1016/0301-7516(93)90048-F)

- Strickland P. H., L. F. (1971). *The Cementation of metals from dilute aqueous solution*. 71–79.
- Sung, W., & Morgan, J. J. (1980). Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in Aqueous Systems. *Environmental Science and Technology*, 14(5), 561–568. <https://doi.org/10.1021/es60165a006>
- Svoboda, J., Guest, R. N., & Venter, W. J. C. (1988). The Recovery of Copper and Lead Minerals From Tsumeb Flotation Tailings By Magnetic Separation. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 88(1), 9–19.
- T., M. (1990). Developing Magma’s tailings leach operation. In *Mining engineering*, vol. 42, no 9 (pp. 1075–1080).
- Vargas, C., Arancibia, A., & Navarro, P. (2013). Caracterizacion y Estudio De La Lixiviacion Acida De Relaves Antiguos Provenientes Del Proceso De Flotacion De minerales sulfurados de Cobre. *Re Metallica*, 6.
- Wang, J., Gan, X., Zhao, H., Hu, M., Li, K., Qin, W., & Qiu, G. (2016). Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis. *Minerals Engineering*, 98, 264–278. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.008>

## Anexos

### Anexo A: Pruebas preliminares

#### A.1 Caracterización mineralógica

Tabla A1: Detalle porcentajes de especies minerales en fracción magnética

Especie mineral	Porcentaje en masa respecto al total de la muestra de fracción magnética.	Especie mineral	Porcentaje en masa respecto al total de la muestra de fracción magnética.
Chalcopyrite	0,95	Sphene	0,45
Pyrite	1,90	Epidote	4,83
Quartz	0,41	Other Silicates	5,58
Plagioclase Feldspar	0,04	Hematite	6,26

Feldspar_Albite	0,04	Magnetite	71,99
K-Feldspar	0,02	Limonite	0,03
Biotite/Phlogopite	0,20	Calcite	0,01
Sericite/Muscovite	0,22	Apatite	2,36
Chlorite	0,57	Rutile/Anatase	0,53
Clays	3,60	Other Silicates	0,01

## A.2 Granulometría Relave

Previo a pulverización material original

Tabla A2: Granulometría relave previo pulverizado

Malla	Malla $\mu\text{m}$	Retenido g	Retenido %	Pasante g	Pasante %
50 #	300	17,1	8,53	183,3	91,47
70 #	212	27	13,47	156,3	77,99
100 #	150	46,3	23,10	110	54,89
150 #	106	37,1	18,51	72,9	36,38
200 #	75	31,5	15,72	41,4	20,66
-200	-	41,4	20,66	-	-
total	-	200,4	100,00	-	-

Posterior a pulverización

Tabla A3: Granulometría relave pulverizado muestra deslamada

Malla	Malla $\mu\text{m}$	Retenido g	Retenido %	Pasante %
40 #	425	4	2,22	97,78
50 #	300	18	10,00	87,78
70 #	212	36	20,00	67,78
100 #	150	34	18,89	48,89
140 #	106	40	22,22	26,67
200 #	75	20	11,11	15,56
270 #	53	20	11,11	4,44
-270	-	8	4,44	-
Total	-	180	100	-

Tabla A4: Granulometría relave pulverizado muestra sin deslamar

Malla	Malla $\mu\text{m}$	Retenido g	Retenido %	Pasante %
40 #	425	8	4,21	95,79

50 #	300	20	10,53	85,26
70 #	212	36	18,95	66,32
100 #	150	34	17,89	48,42
140 #	106	38	20,00	28,42
200 #	75	18	9,47	18,95
270 #	53	14	7,37	11,58
-270	-	22	11,58	-
Total	-	190	100	-

### A.3 Prueba Pilotaje

#### Muestra Procesada

En enero del 2020, se recibieron en instalaciones de POLIMIN cuatro (04) sacos de relave. Dos de estos sacos cualitativamente estaban conformados por material fino con ciertos brumos, mientras que los otros dos, eran de un material más grueso, tipo “arena” (Figura A1). La masa total recibida fue de 195.25 [kg].



Figura A1: Muestras recibidas. A la izquierda: relave fino con brumos. A la derecha: relave grueso.

Al realizar un tanteo preliminar con imanes de baja intensidad, se pudo apreciar cualitativamente la presencia de Magnetita en el mineral.

### **Preparación de Muestra**

Todos los sacos recibidos se juntaron y homogenizaron en una sola muestra, la cual fue pesada y cuarteada para obtener dos (02) submuestras representativas de la alimentación. Una de ellas fue enviada al laboratorio para su respectivo análisis (228-FEED) y la otra fue almacenada por POLIMIN como contra muestra. Luego del cuarteo de las submuestras de alimentación, la masa total de relave a procesar fue de 192.4 [kg]. Cabe mencionar que no se realizó un proceso particular para deshacer los brumos (tamizado), por lo tanto, su eventual reducción se debió solo a la manipulación y homogenización de la muestra en el cuarteador.

### **Equipamiento Utilizado**

**Separador Magnético en Seco Piloto Eriez Modelo DFA:** Tambor de 36 [in] de Diámetro y 42 [in] de Largo que posee 3 circuitos con diferentes secciones de imanes cerámicos permanentes: DFA-10 (1.500 G), DFA-25 (1.200G) y DFA-50 (1.000G). El circuito DFA-10 posee 7 polos e imanes gruesos que lo hacen especial para las etapas Rougher o Cobbing, en cambio, el circuito DFA-50 posee 37 polos con imanes más delgados siendo utilizado en etapas Cleaner. El circuito DFA-25 es un circuito intermedio de 23 polos. Adicionalmente este equipo posee un regulador de velocidad de rotación con un máximo de 140 [rpm] y un variador de frecuencia para el alimentador vibratorio Eriez Magnetics modelo HI-VI 66C que ajusta el flujo de alimentación al tambor (0-100%). El equipo piloto utilizado se observa en la Figura A2.



Figura A2: Equipo de pruebas piloto en seco DFA marca Eriez Magnetics.

### Proceso y Procedimiento

El proceso consistió en realizar con la muestra de relave, una (01) prueba con tres (03) etapas en cascada en el equipo DFA piloto, una Rougher y otras dos Cleaner. La Rougher fue realizada con el tambor DFA-10 y las Cleaner con el tambor DFA-50, la primera Cleaner a la misma velocidad que la etapa Rougher, mientras que la segunda a máxima velocidad de giro para aumentar selectividad. La Tabla A5 muestra las condiciones operacionales de cada etapa.

Tabla A5: Detalle de equipos y variables operacionales de cada etapa.

Etapa	Rougher (E1)	Cleaner (E2)	Cleaner (E3)
Tambor	DFA-10	DFA-50	DFA-50
Campo Magnético [gauss]	1.500	1000	1000
Velocidad giro [rpm]	83.1	83.1	143.1
Velocidad alimentador [%]	50	50	50

Una vez finalizada la prueba, los productos fueron cuarteados en un cuarteador de Riffles para generar submuestras para respaldo y análisis químicos. La Tabla A6 se detallan las técnicas analíticas utilizadas por el laboratorio externo (Laboratorio San Lorenzo de Vallenar) para realizar los análisis de identificación de especies.

Tabla A6: Detalle de técnicas analíticas utilizado por el Laboratorio Externo.

Análisis	Detalle
%DTT	Tubo de Davis Eriez Magnetics - bajo protocolo Compañía Minera del Pacífico (CMP)
FeT, Fe DTT	Volumetría: Ataque ácido con HCl y titulación con Dicromato de Potasio
FeM	Calculado a partir de %DTT y FeDTT (Ver 3.4)
P, P DTT	Ataque ácido con HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> y colorimetría
S, S DTT	Ataque con Iron Chip y Lecocell
SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> DTT, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DTT, CaO, CaO DTT, MgO, MgO DTT, TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> DTT V, V DTT	Fusión alcalina con Tetraborato carbonato a 930°C, disolución con HCl y absorción atómica
Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O DTT, K <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O DTT	Disolución con HCl, HF, HClO <sub>4</sub> y absorción atómica
CuT	Disolución con HCl y absorción atómica
CuT DTT	Fusión alcalina con Tetraborato carbonato a 930°C, disolución con HCl y absorción atómica
CuS	Lixiviación con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N y absorción atómica

## Anexo B: Ajuste modelo núcleo sin reacción

Tabla B1: Ajuste a datos de lixiviación relave inicial por modelo de difusión

Tiempo min	Conversión Xa exp.	Tiempo según modelo D	Conversión Xa mod D	Cu g/L	Cu mod g/L	Diferencia cuadrados (exp-mod)^2
0	0	0	0	0	0	0
1	0,460	0,061	0,179	1,700	0,661	0,079
5	0,500	0,753	0,556	1,850	2,058	0,003
-	-	-	-	-	suma	0,082

Tabla B2: Ajuste a datos de lixiviación relave inicial por modelo de reacción química

Tiempo min	Conversión Xa exp.	Tiempo según modelo R	Conversión Xa mod R	Cu g/L	Cu mod g/L	Diferencia cuadrados (exp-mod) <sup>2</sup>
0	0	0	0	0	0	0
1	0,4595	1	0,151	1,700	0,557	0,095
5	0,5	5	0,603	1,850	2,229	0,011
-	-	-	-	-	suma	0,106

Tabla B3: Ajuste a datos de lixiviación para fracción de rechazo magnético según balance de Cobre **total** por modelo de difusión

Tiempo min	Conversión Xa experimental	Conversión Xa mod D	Diferencia cuadrados (exp-mod) <sup>2</sup>
0	0	0	0
60	0,466	0,209	0,066
120	0,476	0,334	0,020
180	0,486	0,459	0,001
240	0,495	0,584	0,008
-	-	suma	0,095

Tabla B4: Ajuste a datos de lixiviación para fracción de rechazo magnético según balance de Cobre **total** por modelo de reacción química

Tiempo min	Conversión Xa experimental	Conversión Xa mod R	Diferencia cuadrados (exp-mod) <sup>2</sup>
0	0	0	0
60	0,466	0,203	0,069
120	0,476	0,377	0,010
180	0,486	0,524	0,001
240	0,495	0,645	0,022
-	-	suma	0,103

Tabla B5: Ajuste a datos de lixiviación para fracción de rechazo magnético según balance de Cobre **soluble** por modelo de difusión

Tiempo min	Conversión Xa experimental	Conversión Xa mod D	Diferencia cuadrados (exp-mod)^2
0	0	0	0
60	0,756	0,319	0,191
120	0,772	0,553	0,048
180	0,788	0,788	0,000
240	0,803	1,022	0,048
-	-	suma	0,287

Tabla B6: Ajuste a datos de lixiviación para fracción de rechazo magnético según balance de Cobre **soluble** por modelo de reacción química

Tiempo min	Conversión Xa experimental	Conversión Xa mod R	Diferencia cuadrados (exp-mod)^2
0	0	0	0
60	0,756	0,578	0,032
120	0,772	0,875	0,011
180	0,788	0,984	0,039
240	0,803	1,000	0,039
-	-	suma	0,120

### Anexo C: Software Chem EQL

El programa puede ser adquirido de manera gratuita desde esta página de descarga: <https://www.eawag.ch/en/department/surf/projects/chemeql/> . Lugar donde también se puede encontrar un manual de inicio rápido. En principio se debe crear la matriz con los iones en solución, en la esquina superior izquierda se abre la pestaña File y luego Access Library, desplegándose la imagen de la Figura C1. Se buscan los iones del sistema particular estudiado y se agregan las concentraciones molares como totales, excepto para el hidrogeno que puede ser cualquier concentración, pero dejando el parámetro free debido a que luego se varía el rango de pH.

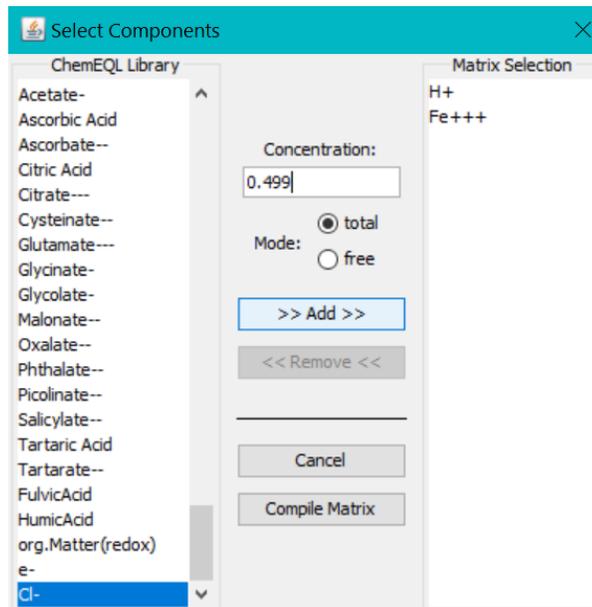


Figura C1: Selección de componentes

Al presionar Compile Matrix se muestra la interfaz de la Figura C2

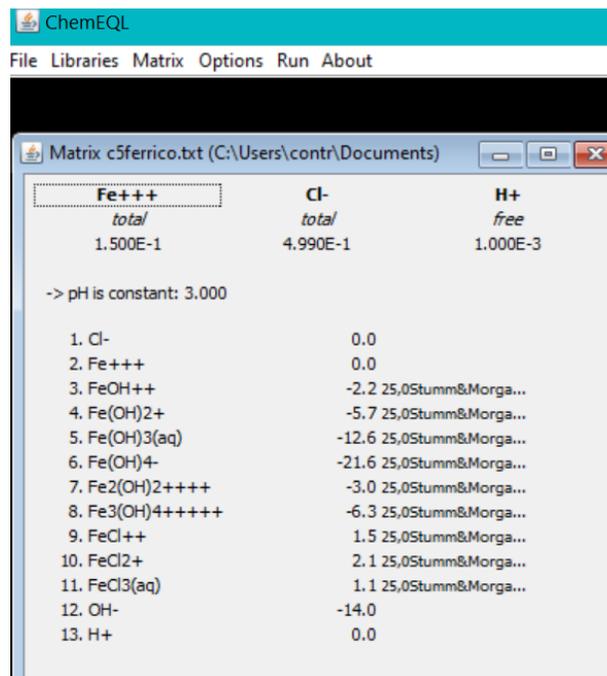


Figura C2: Matriz de especies compilada

En la pestaña Options se puede seleccionar la corrección del modelo por Davies u otro ajuste, seleccionando que la fuerza iónica sea calculada en función de las concentraciones o actividades

de las especies. Además, se puede seleccionar un pH range de estudio y obtener como varían las concentraciones de las especies formadas versus el pH, luego de presionar la pestaña Run-go.

En caso de requerir chequear la precipitación de una especie solida en el sistema, se puede cambiar la especie disuelta por el sólido que podría formarse, en la Figura C3 se ve que el férrico se reemplazó por un hidróxido de hierro III, lo que se hace en la opción Matrix, insert solid phase.

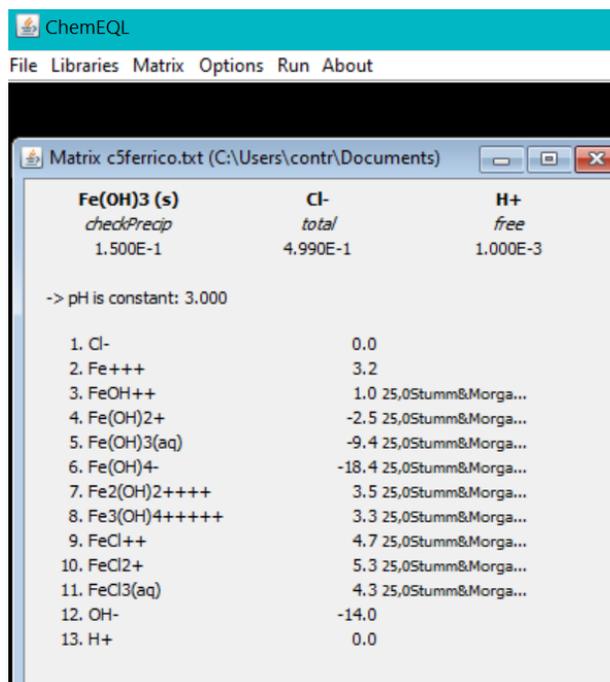


Figura C3: Matriz de especies con fase sólida inserta

La matriz resultante de correr la configuración de la Figura C3, da la Figura C4 donde se observa cuanto de la especie solida precipitaría. El comportamiento de las especies en solución y el precipitado también se pueden obtener para un rango de pH como el caso mencionado anteriormente.

ChemEQL

File Libraries Matrix Options Run About

Data

Fe(OH)3 (s)-precipitation: 0.149905

Species	Stoich. Matrix	Log K	Conc. [mol/l]	Log conc.
Cl-	0 1 0	0.0	4.989E-1	-0.3
Fe+++	1 0 3	3.2	1.585E-6	-5.8
FeOH++	1 0 2	1.0	1.023E-5	-5.0
Fe(OH)2+	1 0 1	-2.5	3.388E-6	-5.5
Fe(OH)3(aq)	1 0 0	-9.4	4.365E-10	-9.4
Fe(OH)4-	1 0 -1	-18.4	3.981E-16	-15.4
Fe2(OH)2++++	2 0 4	3.5	2.818E-9	-8.5
Fe3(OH)4++++	3 0 5	3.3	1.995E-12	-11.7
FeCl++	1 1 3	4.7	2.388E-5	-4.6
FeCl2+	1 2 3	5.3	5.321E-5	-4.3
FeCl3(aq)	1 3 3	4.3	2.654E-6	-5.6
OH-	0 0 -1	-14.0	1.000E-11	-11.0
H+	0 0 1	0.0	1.000E-3	-3.0

Components	Mode	Initial Conc.	In or out of system
Fe(OH)3 (s)	checkPrecip	unlimited	-1.499E-1
Cl-	total		
H+	free	1.000E-3	1.268E-3

Figura C4: Matriz de especies y fase sólida compilada

## Anexo D: Cementación



Figura D1: Diferentes geometrías chatarra de hierro

	Reacción de electrodo	E° V vs. EHE	Reacción de electrodo	E° V vs. EHE
Más nobles	$Li^+/Li$	-3,05	$Tl^+/Tl$	-0,34
	$K^+/K$	-2,93	$Co^{+2}/Co$	-0,30
	$Rb^+/Rb$	-2,93	$Ni^{+2}/Ni$	-0,25
	$Cs^+/Cs$	-2,92	$Mo^{+3}/Mo$	-0,20
	$Ra^{+2}/Ra$	-2,92	$In^+/In$	-0,14
	$Ba^{+2}/Ba$	-2,90	$Sn^{+2}/Sn$	-0,14
	$Sr^{+2}/Sr$	-2,89	$Pb^{+2}/Pb$	-0,13
	$Ca^{+2}/Ca$	-2,84	$Fe^{+3}/Fe$	-0,04
	$Na^+/Na$	-2,71	$2H^+/H_2(g)$	0,00
	$La^{+3}/La$	-2,52	$Sb^{+3}/Sb$	+0,10
	$Ce^{+3}/Ce$	-2,48	$Cu^{+2}/Cu^+$	+0,16
	$Mg^{+2}/Mg$	-2,37	$Bi^{+3}/Bi$	+0,20
	$Y^{+3}/Y$	-2,37	$As^{+3}/As$	+0,30
	$Sc^{+3}/Sc$	-2,08	$Cu^{+2}/Cu$	+0,34
	$Th^{+4}/Th$	-1,90	$Co^{+3}/Co$	+0,40
	$Be^{+2}/Be$	-1,85	$Ru^{+2}/Ru$	+0,45
Menos nobles	$U^{+3}/U$	-1,80	$Cu^+/Cu$	+0,52
	$Hf^{+4}/Hf$	-1,70	$Te^{+4}/Te$	+0,56
	$Al^{+3}/Al$	-1,66	$Tl^{+3}/Tl$	+0,71
	$Ti^{+2}/Ti$	-1,63	$Fe^{+3}/Fe^{+2}$	+0,77
	$Zr^{+4}/Zr$	-1,53	$Hg_2^{+2}/2Hg$	+0,79
	$U^{+4}/U$	-1,40	$Ag^+/Ag$	+0,80
	$Mn^{+2}/Mn$	-1,19	$Rh^{+3}/Rh$	+0,80
	$V^{+2}/V$	-1,18	$Pb^{+4}/Pb$	+0,81
	$Nb^{+3}/Nb$	-1,10	$Os^{+2}/Os$	+0,85
	$Cr^{+2}/Cr$	-0,86	$Hg^{+2}/Hg$	+0,85
	$Zn^{+2}/Zn$	-0,76	$Pd^{+2}/Pd$	+0,99
	$Cr^{+3}/Cr$	-0,74	$Ir^{+3}/Ir$	+1,15
	$Ga^{+3}/Ga$	-0,53	$Pt^{+2}/Pt$	+1,20
	$Ga^{+2}/Ga$	-0,45	$Ag^{+2}/Ag$	+1,37
	$Fe^{+2}/Fe$	-0,44	$Au^{+3}/Au$	+1,50
	$Cd^{+2}/Cd$	-0,40	$Ce^{+4}/Ce$	+1,68
$In^{+3}/In$	-0,34	$Au^+/Au$	+1,68	

Figura D2: Series electroquímicas con potenciales estándar de reducción a 298 K, 1 atm

## Anexo E: Concentración magnética

La Figura E1, muestra estadísticas de los concentrados comercializados internacionalmente hoy en día, en donde hay que prestar especial atención en los valores máximos ( $X_{\max}$ %), promedio ( $\bar{X}$ %) y varianza ( $\sigma$ %), para saber las competencias de los concentrados producidos mediante el proceso seleccionado.

Element	N	$\bar{X}$ %	$\sigma$ %	$X_{\min}$ %	$X_{\max}$ %	Concentration value	
						$X_{\min} - \bar{X} + 3\sigma$	N 457 Annex A
Fe	134	64,156	3,783	46,21	71,60	46,21 to 72 <sup>1)</sup>	30 to 72 <sup>1)</sup>
Si	133	2,00	1,93	0,06	11,69	0,06 to 7,790	0,1 to 10
Al	128	0,714	0,762	0,064	4,366	0,064 to 3,000	0,10 to 5
Ti	101	0,007	0,111	0,003	0,78	0,003 to 0,340	0,01 to 5
Ca	106	0,364	0,815	0,007	3,859	0,007 to 2,809	0,01 to 10
Mg	105	0,189	0,375	0,006	3,075	0,006 to 1,314	0,01 to 3
Na	76	0,032	0,040	0,004	0,1700	0,004 to 0,152	0,002 to 1
K	78	0,031	0,041	0,002	0,200	0,002 to 0,154	0,002 to 1
Ba <sup>2)</sup>	10	0,0298	0,064	0,003	0,220	0,003 to 0,222	-
Mn	114	0,200	0,766	0,010	8,050 <sup>3)</sup>	0,010 to 2,498	0,01 to 3
P	134	0,061	0,147	0,005	1,300	0,005 to 0,502	0,003 to 2
S	126	0,031	0,088	0,001	0,900	0,001 to 0,295	0,002 to 1
V	44	0,037	0,070	0,001	0,400	0,001 to 0,247	0,002 to 1
F	9	0,059	0,097	0,001	0,250	0,001 to 0,350	0,005 to 1
Cu	65	0,007	0,012	0,0004	0,060	0,0004 to 0,043	0,001 to 0,5
Pb	29	0,003	0,002	0,001	0,010	0,001 to 0,009	0,001 to 0,5
Zn	33	0,004	0,004	0,001	0,019	0,001 to 0,016	0,001 to 0,5
Cr	38	0,005	0,004	0,001	0,021	0,001 to 0,017	0,003 to 0,1
Ni	29	0,010	0,012	0,001	0,040	0,001 to 0,046	0,003 to 0,1
Co	7	0,010	0,013	0,0008	0,040	0,0008 to 0,049	0,0002 to 0,07 <sup>4)</sup>
Sn	15	0,0019	0,0019	0,000	0,005	0,000 to 0,076	0,001 to 0,015 <sup>4)</sup>
As	23	0,003	0,003	0,000	0,010	0,000 to 0,012	0,0001 to 0,1
Sb <sup>2)5)</sup>	-	-	-	-	-	-	-
Cd <sup>2)</sup>	6	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001 to 0,001	-
Bi <sup>2)5)</sup>	-	-	-	-	-	-	-
Mo <sup>2)</sup>	6	0,002	0,001	0,001	0,005	0,001 to 0,005	-
Fe <sup>++</sup>	14	2,659	4,795	0,190	18,50	0,190 to 17,04	-
Cl (Sol)	-	-	-	-	-	-	-
Cl (Total)	9	0,019	0,029	0,001	0,100	0,001 to 0,106	0,005 to 0,1
LOI	81	1,832	1,993	0,010	9,260	0,010 to 7,811	0,1 to 12 <sup>4)</sup>
Comb.H <sub>2</sub> O	8	1,148	2,519	0,040	7,800	0,040 to 8,705	-
C <sup>2)</sup>	2	0,140	0,120	0,020	0,260	0,020 to 0,500	-
CO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	13	0,253	0,323	0,020	1,150	0,020 to 1,222	-

**Legend:**

N : number of data used for the statistical evaluation

$\bar{X}$  : arithmetic mean of the data (not a weighted mean)

$\sigma$  : standard deviation ( $\sigma_N$ ) of the data

$X_{\min}$  : minimum value in the data

$X_{\max}$  : maximum value in the data

**Footnotes:**

1) Theoretical value (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

2) For information only

3) Manganiferous iron ores

4) Revised values

5) No data received

Figura E1: Estadísticas de concentrados comercializados internacionalmente.

Fuente: Technical Report ISO/TR 11945 Iron ores – Currently traded international ores.

Tabla E1: Productos comercializables de Hierro

Producto	Descripción
<p data-bbox="237 296 443 327">Granzas/Lumps</p> 	<p data-bbox="764 296 1463 506">Es el producto tradicional de las minas de Hierro. Generalmente es sometido a procesos de concentración magnética en seco para separarlo de la ganga, aumentándose la ley de Hierro. Puede ser utilizado directamente en los hornos para producir Pig Iron, un precursor del acero.</p> <p data-bbox="764 512 1052 543">Leyes: 60% +/- 2% Fe</p> <p data-bbox="764 550 1463 617">Granulometría: 15% máx sobre 31.5mm 15% máx bajo 6.3mm</p> <p data-bbox="764 623 1463 726">Impurezas máx: 0.09% P 0.09% S 4.5% SiO<sub>2</sub> 1.5% TiO<sub>2</sub> 1.00% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.00% CaO 2.00% MgO 1.00% V 0.40% Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O </p>
<p data-bbox="237 737 545 768">Finos/Fines/Sinter Feed</p> 	<p data-bbox="764 737 1463 842">Mineral de Hierro fino que debe ser aglomerado por sinterización para ser alimentado a los hornos y producir Pig Iron.</p> <p data-bbox="764 848 1062 879">Leyes: 62% +/- 2% Fe</p> <p data-bbox="764 886 1463 953">Granulometría: 0% sobre 10mm.   10% máx. sobre 6 mm   máx. 30% bajo 100 micrones.</p> <p data-bbox="764 959 1354 1062">Impurezas máx: 0.09% P 0.09% S 4.5% SiO<sub>2</sub> 1.5% TiO<sub>2</sub> 1.00% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  2.00% CaO 2.00% MgO 1.00% V 0.40% Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O </p>
<p data-bbox="237 1073 383 1104">Pellet Feed</p> 	<p data-bbox="764 1073 1463 1209">Proviene del proceso de moler y concentrar magnéticamente en húmedo mineral de Hierro. Se utiliza para la producción de pellets, ya que debe ser aglomerado para su uso en hornos.</p> <p data-bbox="764 1215 976 1247">Leyes: &gt;65% Fe</p> <p data-bbox="764 1253 1300 1285">Tamaño: Mínimo un 75% bajo 44 micras.</p>
<p data-bbox="237 1419 318 1451">Pellet</p> 	<p data-bbox="764 1419 1463 1598">Es el pellet feed aglomerado usualmente con cal, muy requerido por su baja cantidad de impurezas y alta ley de Hierro. Se utiliza directamente, principalmente en las nuevas tecnologías de hornos y para mejorar el desempeño de las acereras.</p> <p data-bbox="764 1604 976 1635">Leyes: &gt;65% Fe</p> <p data-bbox="764 1642 1078 1673">Tamaño: 9.5 a 15.9 mm.</p>

<p>Pre Concentrado planta Pellet Feed</p> 	<p>Mineral de alta ley, de baja granulometría y oxidación que se utiliza como alimentación a Plantas de Pellet Feed.</p> <p>Leyes: FeM &gt;40%   FeDTT &gt;68%   FeM/FeT &gt;90%  Tamaño: 100% bajo 3 mm.  Impurezas: P, DTT máx 0.03%.</p>
---	---

## Anexo F Matlab

### Código Matlab para modelo cinético de lixiviación

Función para modelo NSR por difusión

%fichero DLeached.m usa modelo de NSR por difusión  
%para obtener tiempos en función de conversión en lixiviación Cu  
y tdt tiempo de conversión total.

```
function [t,td]=DLeached(Xa,C)%vector C=[pa,r0,sigma,D,Cb]
td=(C(1)*(C(2)^2))/(6*C(3)*C(4)*C(5));
t=td.*(1-3.*((1-Xa).^(2/3))+2*(1.-Xa));
```

Función para modelo NSR por reacción química

%fichero XaLeachR sirve para obtener la conversión Xa de Cu por  
modelo NSR Rxq

```
function [Xa,tau]=XaLeachR(t,C)%función reacción química
lixiviación Vector C=[pa,r0,sigma,k,Cb]
tau=((C(1).*C(2))./(C(3).*C(4).*C(5)))./60;% min caso borde si
rc=0 es decir Xa=100%
Xa=1.-((1.-((1./tau).*t)).^3);
```

Código global

```
%fichero Circuito1, lixiviación - cementación con ácido, uso de
modelo cinético NSR Rx control químico
trel=800000; da=240;
tpd=[trel*(1/2)*(1/da) trel*(1/3)*(1/da) trel*(1/5)*(1/da)
trel*(1/10)*(1/da)];
clc;
```

```

Grel=tpd(2); Mmax=65.38; Mmin=43.86; % tonelada alim,% fracción
en masa FNM
GsaMax=Grel*Mmax/100; GsaMin=Grel*Mmin/100;
Cp=0.5; Glmax=(1-Cp)/Cp*GsaMax; Glmin=(1-Cp)/Cp*GsaMin;
t=[0 1 5 10 15];
%t=[0 1 2 4 5];
t1=15;
tcargadesc=20; %min
tpciclo=GsaMin*(1/(2*8*0.9))*(1/60)*(t1+tcargadesc);
Glpciclo=(1-Cp)/Cp*tpciclo;
CuT_i=0.39:0.02:0.472; CuS_i=0.26:0.01:0.30;

k=[(2.667/60.08)*(1/10^-6) (150/10^6) 1 1.6073e-05 10^(-
(1.5))*1000];
%k vector de densidad molar(pa),150 micra tam partículas
prom(r0),sigma,cte cinética, ácido pH 1,5(Cb)
C=[k(1),k(2),k(3),k(4),k(5)];
fh=@XaLeachR;
[Xa,tau]=feval(fh,t,C);
pXa=Xa.*100;
%plot(t,pXa)
n=length(CuT_i);
ReT=((CuS_i.*1)+((CuT_i-CuS_i).*0.5))./CuT_i;

for i=1:n
    c=Xa.*(CuT_i(i)/100);
    concCu=c.*((tpciclo*1000)/Glpciclo); %gpl Cu+2
    a=concCu';
    if i==1
        m=a;
    elseif i==2
        m1=a;
    elseif i==3
        m2=a;
    elseif i==4
        m3=a;
    else
        m4=a;
    end
end
end

z=[m m1 m2 m3 m4]; %entrega un vector de concentración salida de
cobre en cada columna
%para cada valor del vector CuT considerando el mismo vector de
conversión Xa

```