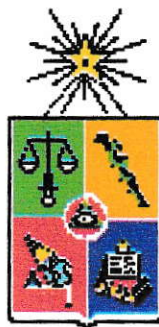


UCH-FC  
Ch. And.  
C359  
C. 1



**“DISEÑO DE UN PROCESO DE DESCONTAMINACIÓN DE UN AGUA RESIDUAL  
DE MINAS INCLUYENDO LA REMOCIÓN Y RECUPERACIÓN DE IONES  
METÁLICOS A TRAVÉS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES EN  
REACTORES DE MEMBRANAS LÍQUIDAS”**

Seminario de Título  
entregado a la  
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al título de  
**QUIMICO AMBIENTAL**

**CARLA ANDREA CALDERÓN ROSAS**



Director de Seminario de Título : Ms.Cs. Ing. FERNANDO VALENZUELA L.

Noviembre, 2001

*Dedicada a las personas que más quiero... mis papás*

*Agradezco a cada una de las personas que participaron en el desarrollo de esta memoria, especialmente a Fernando Valenzuela y a todos los que forman el equipo del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Cs. Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile*

## ÍNDICE GENERAL

	<i>Página</i>
<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1</b> <b>Introducción</b>	<b>2</b>
1.1 <i>Minería en Chile</i>	2
1.1.1 <i>Cobre y sus residuos</i>	2
1.2 <i>Normativa Ambiental</i>	5
1.3 <i>Remoción de Metales</i>	6
1.3.1 <i>Extracción por Solventes</i>	8
1.4 <i>Membranas Líquidas</i>	9
<i>Objetivos Generales</i>	17
<i>Objetivos Específicos</i>	17
<b>Capítulo 2</b> <b>Metodología Experimental Propuesta</b>	<b>18</b>
2.1 <i>Tratamiento de Agua Mina Río Blanco</i>	18
<b>Capítulo 3</b> <b>Procedimiento Industrial Propuesto</b>	<b>25</b>
3.1 <i>Etapa 1: Tratamiento Primario</i>	25
3.1.1 <i>Ecualización</i>	25
3.1.2 <i>Filtración (1)</i>	26
3.1.3 <i>Secado y Disposición Final (1)</i>	27
3.2 <i>Etapa 2: Tratamiento Central de Remoción de Metales Pesados mediante Extracción por Solventes sobre Membranas Líquidas</i>	27
3.2.1 <i>Remoción de iones metálicos con MLSS</i>	28
3.2.2 <i>Funcionamiento de MLSS del tipo Fibra Hueca</i>	28
3.2.3 <i>Soporte Sólido de Fibras Huecas</i>	29



3.2.4	<i>Extracción de cobre</i>	30
3.2.4.1	<i>Módulo A (MLSS)</i>	30
3.2.4.2	<i>Extractante LIX 860 N-IC</i>	31
3.2.4.3	<i>Superficie de Extracción A</i>	34
3.2.4.4	<i>Soluciones Módulo A</i>	39
3.2.5	<i>Extracción de molibdeno</i>	42
3.2.5.1	<i>Módulo B (MLSS)</i>	42
3.2.5.2	<i>Extractante Alamine 336</i>	43
3.2.5.3	<i>Superficie de Extracción B</i>	45
3.2.5.4	<i>Soluciones Módulo B</i>	49
3.3	<i>Etapas 3: Tratamiento Final previo a la Descarga</i>	51
3.3.1	<i>Coagulación</i>	51
3.3.1.1	<i>Ajuste de pH</i>	52
3.3.1.2	<i>Adición de FeCl<sub>3</sub></i>	52
3.3.1.3	<i>Adición de polímero</i>	52
3.3.2	<i>Filtración (2)</i>	53
3.3.3	<i>Secado y Disposición Final (2)</i>	54
<b>Capítulo 4</b>	<b><i>Evaluación Técnico- Económica</i></b>	<b>56</b>
4.1	<i>Consideraciones Técnicas</i>	56
4.1.1	<i>Remoción de contaminantes</i>	56
4.1.2	<i>Uso de extractantes</i>	57
4.1.3	<i>Normativa</i>	57
4.1.4	<i>Superficie</i>	57
4.1.5	<i>Seguridad</i>	57
4.1.6	<i>Resinas de Intercambio Iónico</i>	58
4.1.7	<i>Precipitación Química</i>	58
4.2	<i>Consideraciones Económicas</i>	59
4.2.1	<i>Flujo de Caja</i>	59

<b>Capítulo 5</b>	<b><i>Análisis Global de Procedimiento Propuesto</i></b>	<b>61</b>
<b>Capítulo 6</b>	<b><i>Conclusiones</i></b>	<b>63</b>
<b>Capítulo 7</b>	<b><i>Bibliografía</i></b>	<b>65</b>
<b>Apéndices</b>		<b>68</b>
<i>Apéndice A: Cálculo potencia bomba para transportar agua residual desde estanque ecualizador hasta estanque de coagulación.</i>		<b>69</b>
<i>Apéndice B: Cálculo potencia bomba para realizar impregnación de módulos de fibras huecas</i>		<b>74</b>
<i>Apéndice C: Cálculo potencia bomba para circulación de fase acuosa de stripping</i>		<b>77</b>
<i>Apéndice D: Cotizaciones de equipos, estanques y soluciones</i>		<b>80</b>
<i>Apéndice E: Normativa relacionada a las descargas de residuos líquidos</i>		<b>81</b>
<b>Anexos</b>		<b>83</b>
<i>Anexo A: Planta general</i>		<b>84</b>
<i>Anexo B: Vista lateral de diagrama de flujo</i>		<b>85</b>

## ÍNDICE FIGURAS

	<i>Página</i>
<i>Figura 1: MLSS del tipo Fibra Hueca</i>	12
<i>Figura 2: MLE, R = solución de stripping, S = solvente orgánico, E = 1ª emulsión, F = alimentación contenedora del metal, F<sub>f</sub> = refino de extracción, R<sub>f</sub> = licor de stripping</i>	12
<i>Figura 3: Perfil del transporte de un metal a través de una membrana líquida.</i>	14
<i>Figura 4: Diagrama de flujo diseño de tratamiento propuesto</i>	23
<i>Figura 5: Estructura LIX 860 N-IC</i>	32
<i>Figura 6: Complejo Cu(II)-oxima</i>	33
<i>Figura 7: Perfil de transporte del ión cobre a través de una membrana líquida</i>	33
<i>Figura 8: Corte transversal de un módulo de fibras huecas</i>	36
<i>Figura 9: Reactor de módulo MLSS</i>	36
<i>Figura 10: Distribución de reactores de fibras huecas para extracción de Cu<sup>2+</sup>. Módulo A.</i>	37
<i>Figura 11: Planta de distribución de reactores de fibras huecas para extracción de Cu (II). Módulo A</i>	38
<i>Figura 12: Estructura de Alamine 336</i>	44
<i>Figura 13: Transporte de molibdeno a través de una membrana líquidas.</i>	45
<i>Figura 14: Distribución de reactores de fibras huecas para extracción de Mo<sup>6+</sup>. Módulo B.</i>	47
<i>Figura 15: Planta de distribución de reactores de fibras huecas para extracción de Mo (VI). Módulo B.</i>	48

## **ÍNDICE TABLAS**

	<i>Página</i>
<i>Tabla 1: Contenido de contaminantes presentes en agua residual proveniente de la mina Río Blanco Dos</i>	19
<i>Tabla 2: Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de aguas fluviales (extracto)</i>	20
<i>Tabla 3: Comparación de concentración de contaminantes presentes en agua residual versus límites máximos permitidos</i>	21
<i>Tabla 4: Características de las etapas del proceso de descontaminación</i>	24
<i>Tabla 5: Características de la fibra hueca utilizada en MLSS</i>	30
<i>Tabla 6: Resultados finales de descontaminación</i>	56
<i>Tabla 7: Flujo de Caja</i>	60

## **GLOSARIO**

<i>Acumulación</i>	: (o almacenamiento) Es la conservación de residuos peligrosos en el recinto de generación durante un lapso máximo definido, al final del cual éstos deben ser conducidos a una instalación de Eliminación de Residuos Peligrosos.
<i>Disposición final</i>	: Procedimiento de eliminación mediante el depósito definitivo en el suelo de los residuos peligrosos, con o sin tratamiento previo.
<i>EW</i>	: Sigla que denomina al proceso de electroobtención.
<i>Lodo</i>	: Cualquier residuo semisólido, que no corresponde a un residuo industrial líquido, RIL, ni puede clasificarse como residuo sólido, que ha sido generado en plantas de tratamiento de aguas servidas, de residuos industriales líquidos, de agua potable o de efluentes atmosféricos.
<i>Manejo</i>	: Todas las operaciones a las que se somete un residuo peligroso desde su generación, incluyendo, entre otras, su almacenamiento, recolección, transporte y eliminación.
<i>Residuo</i>	: Sustancias u objetos a cuya eliminación su generador procede, se propone proceder o está obligado a proceder en virtud de la legislación vigente.
<i>RIL</i>	: Sigla denomina a un residuo industrial líquido.
<i>SX</i>	: Sigla con las que se denomina el proceso de extracción por solventes.
<i>Tratamiento</i>	: Todo proceso destinado a cambiar las características físicas o químicas, o la composición de los residuos peligrosos, con el objetivo de neutralizarlos, recuperar energía o materiales, transformar los residuos peligrosos en no-peligrosos o menos peligrosos, o en más seguros para efectos de su manejo.



## **RESUMEN**

El desarrollo de este estudio se llevó a cabo en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

El objetivo de este estudio se centró fundamentalmente en el diseño de un proceso de descontaminación de un agua residual de mina, en particular la proveniente de la mina Río Blanco Dos, buscando cumplir con la normativa nacional relacionada a descargas de aguas residuales industriales a cuerpos de aguas superficiales.

El proyecto planteado fue definido en función de la remoción y recuperación de cobre y molibdeno a través del proceso de extracción por solventes (SX) en reactores de membranas líquidas del tipo “hollow fibers”.

Para ello se establecieron parámetros como caudal, composición y calidad requerida con los que fue posible decidir qué tipo de procesos debían ser parte de este tratamiento. Cada uno de estos procesos logra la remoción eficiente de contaminantes además de permitir un adecuado funcionamiento de los reactores de membranas líquidas.

Los resultados finales de este proyecto en cuanto a descontaminación permiten asegurar que el contenido de componentes contaminantes presentes en la descarga final del agua residual a tratar, está bajo los niveles máximos permitidos por la norma que las regula, SEGPRES D.S. N° 90/2000.

Por otro lado la realización de los procesos de remoción y recuperación de cobre y molibdeno le confieren un atractivo económico por sobre otros proyectos de inversión ambiental.

**1.1 Minería en Chile**

La minería constituye el principal rubro de exportaciones del país y aporta con la mayor cantidad de los ingresos de divisas. Dentro de un total de exportaciones por US\$ 15,9 mil millones en 1999, los productos mineros aportaron US\$ 6,8 mil millones (43%).

Dentro del sector minero la mayor importancia la tiene la minería del cobre, de hecho el 37% de las exportaciones del país corresponde solamente a cobre, con una producción de 4.4 millones T.M.F., sumando en 1999 un total de 5.967 millones de dólares.

Asociado a la minería del cobre se encuentra la extracción de molibdeno como su principal subproducto, presentando una producción de 27 miles T.M.F. en el año 1999<sup>(1)</sup>.

Actualmente los valores transados en el mercado bursátil, son para el cobre de 75,4 centavos de dólar/lb y para el molibdeno de 2,55 dólares/lb\*.

Sin duda la minería del cobre es un proceso productivo de gran escala, con una amplia cobertura geográfica que abarca la zona central y norte del país y que, por las características de sus procesos, genera efluentes de todo tipo, incluyendo aguas de desecho, lodos, residuos sólidos y emisiones gaseosas.

**1.1.1 Cobre y sus residuos**

Las dos vías tecnológicas productivas principales de cobre incluyen:

1. El tratamiento de los minerales sulfurados por procesos combinados de flotación-fundición-electrodeposición, que conduce a cobre refinado y blister.

---

\* Valores al 10 de mayo de 2001

2. El tratamiento de minerales oxidados y sulfurados secundarios por procesos de lixiviación en pila y/o por percolación, extracción por solvente y electro - deposición, que produce cátodos de EW.

Estos procesos generan impactos al medio ambiente a través de todas las fases de la actividad minera esto es, desde la exploración hasta el abandono.

Los distintos efluentes minero-metalúrgicos se pueden ordenar como:

- *Gases de fundición:*  $\text{SO}_2$  gaseoso y compuestos volátiles de As.  
La tecnología de tratamiento utilizada para el  $\text{SO}_2$  requiere la generación de ácido sulfúrico cuyo destino actual son los procesos hidrometalúrgicos y otros usos industriales. Para los compuestos volátiles de As se recurre a precipitación electrostática produciéndose óxidos y sulfuros de As.
- *Aguas de drenaje de mina:*  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  además de otros metales pesados.  
El tratamiento de esta agua considera neutralización con cal produciéndose precipitados de hidróxidos, cementación con chatarra de Fe para generación de cemento de cobre, biotratamiento, precipitación, seguida de una separación sólido/líquido, y extracción con solventes seguido de electro-obtención (SX-EW), para fabricación de cátodos de cobre que serán puestos en el mercado.
- *Relaves de flotación:* Sulfato, molibdato, arsenatos orgánicos, residuos reactivos de flotación.  
Estos son dispuestos en tranques de relave. Su tratamiento genera sólidos y aguas de rebalse cuya siguiente disposición los ubica en tranques de relave para ser finalmente, los sólidos generados, confinados en tranques secos.



- *Aguas de desecho:*  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $MO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ , metales pesados orgánicos.  
Por la composición de esta agua se realiza neutralización y precipitación, generándose una mezcla de residuos con contenido de precipitados. Esta mezcla luego del secado se procede a separar (separación S/L) para terminar con la ubicación de la parte sólida en botaderos y la líquida en tranque de relaves.
- *Estéril de mina:* Polvo y residuos sólidos.  
No tienen un aprovechamiento metalúrgico por lo que su disposición final son botaderos permanentes.
- *Minerales de baja ley:* Aporte potencial de metales pesados y ácido.  
Son ubicados en depósitos cuyo destino es un potencial aprovechamiento en procesos metalúrgicos, para finalmente terminar en botaderos.
- *Escorias:* De bajo impacto.  
Son ubicados en depósitos cuyo destino es un potencial aprovechamiento en procesos metalúrgicos, para finalmente terminar en botaderos o canchas de acopio.
- *Ripios de lixiviación:* metales pesados, polvo y residuos sólidos.  
Son ubicados en depósitos cuyo destino es un potencial aprovechamiento en procesos metalúrgicos, para finalmente terminar en botaderos <sup>(2)</sup>.

*Otros problemas ambientales son:*

- Destrucción de paisajes, suelos y áreas silvestres por faenas mineras a rajo abierto.
- Riesgos y contaminación ambiental derivados de faenas y tranques de relaves abandonados.
- Los residuos sólidos de la minería pueden causar además contaminación del aire, suelo y agua si no se hace una disposición adecuada de ellos.

- Altos costos de la descontaminación de recursos contaminados por actividades mineras y metalúrgicas.
- Extensión de la contaminación de los recursos naturales a las personas tanto en el espacio laboral como en la comunidad.

## **1.2 Normativa Ambiental**

En los últimos años han surgido distintos estándares en materia ambiental exigiendo que los productos que se consumen, incluidas las materias primas, sean producidos y posteriormente desechados de un modo “amistoso” con el medio ambiente.

La minería nacional no es ajena a cumplir con los requerimientos nacionales e internacionales, de hecho es una de las áreas productivas de nuestro país pioneras en incorporar la variable ambiental dentro de sus procesos, traduciéndose en una constante búsqueda de alternativas que le permitan al área continuar su desarrollo pero esta vez sin el desmedro del medio ambiente, esto es mejorando los procesos productivos, aprovechando mejor los recursos, disminuyendo los gastos energéticos, además de disminuir y controlar todo tipo de residuos generados.

En lo que respecta a emisión de residuos líquidos, el sector minero ha debido acogerse a un grupo de regulaciones dentro del contexto del Programa Priorizado de Normas referentes a emisión y descarga de Residuos Industriales Líquidos (RILes). Es así como en materia de recursos hídricos, a través del proceso de dictación de normas establecido en la Ley 19300 de Bases sobre el Medio Ambiente, Chile ha puesto en vigencia la Norma de Emisión de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado (D.S. MOP N° 609/1998), y a partir de septiembre de este año comienza a regir el Decreto Supremo que dicta la Norma de Descarga de Residuos líquidos a Aguas Superficiales (D.S. SEGPRES N°90/2000)<sup>(3, 4)</sup>.

Esta última tiene como objetivo de protección ambiental prevenir la contaminación de los cuerpos de aguas superficiales (continentales, insulares y marinos) de Chile mediante el control de los residuos líquidos que se descargan a estos cuerpos receptores.

Con esto se busca lograr mejorar sustancialmente la calidad ambiental de las aguas de manera que esta mantengan o alcancen la condición de libres de contaminación.

Uno de los aspectos importantes de esta última normativa es que incluye distintos criterios, asumiendo la diversidad de los recursos hídricos, estableciendo tablas de medición separadas de los niveles máximos para los distintos componentes contaminantes de un agua residual para lo que son descargas de RILes a cursos de ríos, lagos y mar.

Para cumplir con los requerimientos ambientales en lo que respecta a descargas de aguas residuales en cuerpos de aguas superficiales es necesario desarrollar un procedimiento que permita llevar esta agua residual a niveles de sus componentes contaminantes dentro de lo que exigiría la nueva normativa chilena. Para esto es fundamental establecer todos los parámetros involucrados en el diseño de este tratamiento, de modo que sea posible definir qué tipo de procedimiento es el más adecuado, balanceando las variables económicas con las medioambientales de modo que la relación remoción de contaminantes/costos asociados al proceso sea positiva.

### **1.3 Remoción de metales**

En esta materia, el sector minero está realizando actualmente procesos químicos como:

- **Cementación:** Consistente en la remoción de un metal por desplazamiento con uno más activo en la serie de tensiones.



- *Precipitación Química (PPX)*: Permite la precipitación de un metal a través de variaciones de temperatura, pH, concentración y reacción química.
- *Extracción por Solventes (SX)*: Extracción de un metal basado en la reacción química de éste en solución y una molécula extractante orgánica líquida disuelta en un diluyente apropiado.

A esta serie de tecnologías pueden agregarse otras como:

- *Reducción Gaseosa*: Uso de un agente reductor gaseoso produciendo un polvo del metal a extraer. Es muy atractivo pues el metal como polvo es fácil de separar desde la solución.
- *Intercambio Iónico (IX)*: Remoción de iones metálicos desde una solución acuosa por medio del intercambio con iones en la superficie de una resina orgánica sólida.
- *Electrodeposición (EW)*: Deposición electrolítica consistente en el depósito de los metales en el cátodo a un voltaje determinado <sup>(5, 6)</sup>.

Cabe hacer notar que la elección de un proceso de tratamiento de aguas residuales para cualquier proyecto minero pasa por encontrar un equilibrio ambiental-económico tal que favorezca la inversión. Por esto las tecnologías actualmente empleadas en la remoción de metales pesados de las aguas residuales se caracterizan por ser de una baja selectividad, de una eficiencia limitada y velocidad de proceso lento.

La implementación de una tecnología con mayores ventajas implica un elevado costo de inversión que sólo se justificaría si los metales a remover pudieran ser recuperados y devueltos al proceso, constituyendo de esta manera un proceso de abatimiento-recuperación de metales apropiado.

De estos procesos de tratamiento, el de extracción por solventes es el que ha tenido mayor desarrollo pues se destaca en el área de la hidrometalurgia por ser un proceso de elevada selectividad, de una velocidad de extracción económicamente adecuada, además de ser de fácil manejo en circuitos cerrados.

### **1.3.1 Extracción por Solventes**

Desde la década de los sesenta, los procesos convencionales de extracción por solventes (SX) han llegado a constituirse en la alternativa tecnológica más importante para la **recuperación y/o remoción de metales**. En conexión con los otros procesos de la metalurgia extractiva se constituyen en la alternativa hidrometalúrgica más empleada, una vez ocurridos los procesos de lixiviación o disolución de minerales. Además se han constituido en la opción técnica más recomendable, previa a los procesos de recuperación final de los metales mediante electro-depositación, dada la calidad de los cátodos obtenidos.

También el impacto de aplicación de los procesos SX desde un punto de vista de la conservación de la energía ha sido impresionante. En los últimos años se han publicado un enorme conjunto de trabajos relativos a la investigación y aplicaciones industriales de estos procesos. Todos los últimos proyectos mineros desarrollados en Chile consideran sin excepción, etapas de extracción por solventes unidas a las respectivas de electrodeposición (EW), en ciclos metalúrgicos secuenciales LIX-SX-EW, y no sólo en faenas propias de la gran minería del cobre sino también en el ámbito de mediana minería.

Todas ellas corresponden, desde un punto de vista operacional, a plantas continuas del tipo unidades extractoras mezcladoras-decantadoras, en las cuales existe una zona o cámara de mezclado en contracorriente de las fases acuosa y orgánica, las que al dispersarse finalmente por efecto de la agitación, pasan a una zona de decantación, normalmente de gran volumen, donde ocurre la separación de las fases después de un tiempo suficiente. Sin embargo, su utilización no está recomendada en todos los casos y además no está exenta esta tecnología de algunas deficiencias de funcionamiento.

En muchos casos, dada la concentración de los metales de interés en las soluciones acuosas y/o el mecanismo de acción de los extractantes, basados normalmente en condiciones cinéticas de formación de complejos, se requiere o un tiempo prolongado de las fases involucradas en los mezcladores o bien, un número de etapas teóricas de extracción muy alto y/o un inventario de reactivo orgánico también muy elevado, lo que encarece el proceso.

Entre las deficiencias de funcionamiento más comúnmente encontradas en las plantas SX convencionales, se encuentran la formación de una borra o “crud” en la interfase acuosa-orgánica debido a la presencia de material sólido fino suspendido en la fase acuosa de alimentación, los problemas de volatilización del diluyente orgánico (normalmente parafinas o compuestos aromáticos), la degradación de la molécula extractante por fenómenos oxidativos, térmicos y/o envejecimiento al usarla en forma reciclada y los problemas de arrastre mecánico y solubilidad mutua entre las fases participantes.

#### **1.4 Membranas Líquidas**

En una constante búsqueda de nuevas tecnologías en los procesos hidrometalúrgicos y en particular en lo concerniente a la remoción de metales pesados, destaca el desarrollo de las denominadas “*membranas líquidas*” por Li y colaboradores, una técnica de separación que se puede considerar como una tecnología avanzada en su aplicación en la recuperación y concentración y remoción de metales, en comparación a los procesos convencionales SX.

En este tipo de procesos, sería posible lograr altos grados de concentración de metales en un menor número de etapas, manteniendo las ventajas de una alta selectividad de los procesos SX de uso corriente. De paso, en su aplicación se obviarían o reducirían fuertemente las deficiencias señaladas para la extracción por solventes en extractores mezcladores-decantadores.

Existen dos tipos de membranas líquidas de gran potencial de aplicación industrial, tanto desde el punto de vista de sus aplicaciones prácticas en hidrometalurgia como en procesos de tratamiento de descontaminación de aguas residuales industriales:



1. **Membranas Líquidas de Soporte Sólido (MLSS)**, en las cuales no hay dispersión de fases. El término “soportadas” normalmente define una membrana sólida polimérica o cerámica, en la cual los poros abiertos de ella se impregnan con la membrana líquida, compuesta por un líquido constituido por el solvente orgánico que contiene el extractante específico para el metal, tal como se observa en la Figura 1.

Son muy estables, presentándose bajo la configuración de “barreras planas” o bien en la forma de “fibras huecas” (*hollow fibers*).

De carácter hidrofóbico, aseguran la retención del solvente orgánico en la estructura porosa mediante fuerzas capilares. Su gran ventaja es la cantidad prácticamente insignificante de solvente orgánico para impregnar la matriz porosa del soporte sólido.

Se estima que 10 cm<sup>3</sup> de líquido son suficientes para impregnar 1 m<sup>2</sup> de membrana de 20 μm de espesor y 50% porosidad. Si bien presentarían menores flujos de transporte que las emulsificadas, compensan este hecho con presentar un área específica cercana a 5000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, al emplear la configuración fibras huecas.

A menor grosor de membrana, mayor flujo másico transportado, sin embargo aumenta el riesgo de su inestabilidad.

2. **Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE)**, denominadas también membranas líquidas tensoactivas o surfactantes. En este tipo de membranas, como se muestra en la Figura 2, sí hay dispersión de fases, correspondiendo a una doble emulsión fase acuosa de alimentación/fase orgánica que contiene el solvente/fase acuosa aceptora de retroextracción o *stripping*. Este sistema de tres líquidos es estabilizado por el uso de un emulsificante, normalmente en bajas concentraciones, que provoca la estabilidad del sistema mientras ocurre la extracción, pero que permite su separación o ruptura al final del proceso. El volumen de la solución aceptora es menor al de alimentación, con lo que se consigue “concentrar” el o los metales de interés, al dispersar esta fase finamente en la fase intermedia de naturaleza orgánica.

Estos tipos de membranas son de flujo superior, pero presentan mayor inestabilidad. La densa emulsión, preparada por una intensa agitación mecánica de la solución de *stripping* con el solvente orgánico, con la cual se logran gotas de la fase aceptora del orden de 1-10 $\mu$ m, se contacta luego con la fase acuosa externa de alimentación mediante agitación suave. Ocurre así una intensa transferencia de masa del metal de interés desde la fase acuosa externa hacia la fase acuosa interna, procediéndose posteriormente a romper la emulsión. De esta forma se recupera la membrana líquida y la solución aceptora enriquecida con el metal es sometida a procesamiento posterior.

Respecto a los procesos convencionales de extracción por solventes en tratamientos y descontaminación de soluciones de mina en reactores mezcladores-decantadores, el uso de esta tecnología de membranas líquidas presentaría, al menos, las siguientes ventajas:

1. Presentar un área interfacial por unidad de volumen de extractor muchísimo mayor, lo que permite un flujo metálico 1 o 2 órdenes mayores.
2. Un consumo de solvente orgánico prácticamente mínimo, al regenerarse “*in situ*” constantemente, al producirse la extracción y el *stripping* en forma simultánea en ambos lados de la membrana.



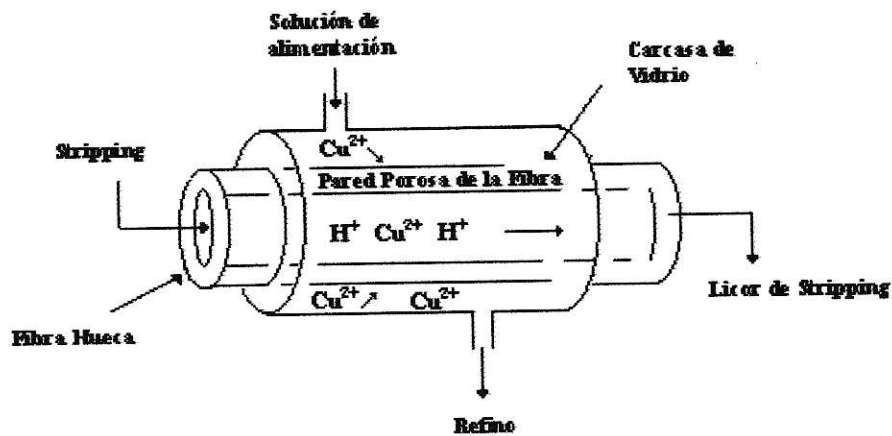


Figura 1: MLSS del tipo Fibra Hueca

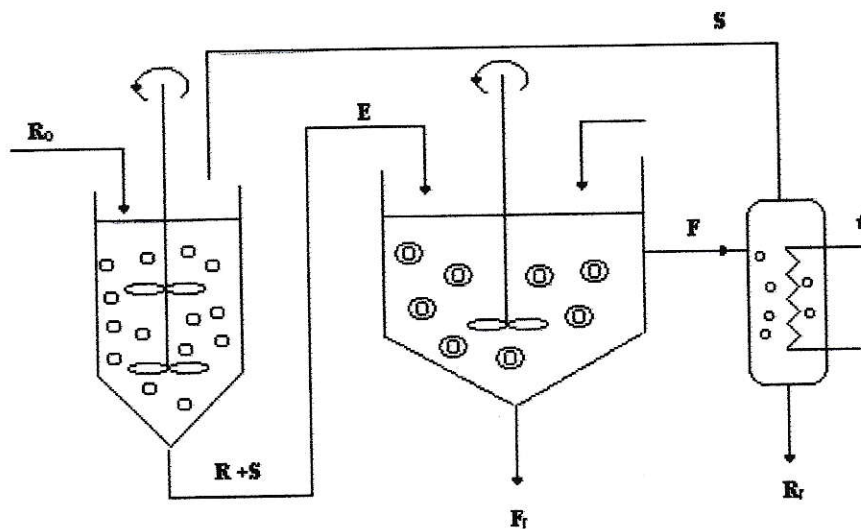


Figura 2: MLE, R = solución de *stripping*, S = solvente orgánico, E = 1ª emulsión, F = alimentación contenedora del metal, F<sub>r</sub> = refino de extracción, R<sub>r</sub> = licor de *stripping*.

Como en otros procesos de membranas, la transferencia de masa a través de la fase *membrana líquida* ocurre dada la diferencia de potencial químico del soluto en las dos soluciones acuosas, la de *alimentación* y la *aceptora* de *stripping*, y la intensidad del flujo difusional del soluto dependerá de la diferencia de concentración.

Al usar membranas líquidas para la recuperación o remoción de metales mediante el uso de extractantes hidrometalúrgicos, estas se comportan como un sustrato líquido que contiene el transportador selectivo, el extractante del permeato. Este tipo de mecanismos es denominado de transporte facilitado o mediante transportador. Este transportador reacciona reversiblemente con el permeato, enlazándolo o complejándolo en la fase líquida de alimentación o en la interfase alimentación/membrana para luego liberarlo en la fase aceptora o en la interfase membrana/solución de *stripping*. Si uno de los componentes es acoplado o depende de la transferencia del otro componente, entonces el mecanismo recibe el nombre de “*transporte acoplado*”, siendo este “*co-transferido*”, de acuerdo a la dirección en que esté ocurriendo el flujo acoplado.

Como se aprecia en la Figura 3, el mecanismo se basa en un sistema de tres fases compuesto por la solución de alimentación, donde se encuentra el o los metales que se quiere recuperar o remover (fase A), la membrana (fase B) y la solución de retroextracción o *stripping* (fase C). La membrana líquida (fase B) está constituida por un solvente orgánico que contiene el extractante capaz de transportar selectivamente el metal desde la fase A a la fase C. El “carrier” o extractante actúa mediante un mecanismo de intercambio de cationes, la fuerza motriz que regula el proceso es la diferencia de pH o acidez en ambos lados de la membrana.

En este tipo de caso el proceso de transporte acoplado constaría de 4 etapas:

1. El extractante protonado HX difunde a través de la membrana líquida hacia la fase de alimentación (fase A).
2. En la interfase AB, el transportador o extractante se desprotona y acompleja el metal proveniente de la alimentación (extracción).

3. El transportador habiendo complejado al metal difunde ahora, a través de la membrana, hacia la solución de *stripping* (fase C).
4. En la interfase BC, el transportador libera el metal complejado regenerándose el extractante (reacción de *stripping*).

A través de estas cuatro etapas lo que está ocurriendo es un transporte y concentración de los iones desde la alimentación hacia la solución de retroextracción o *stripping*, y en sentido contrario una transferencia de  $H^+$  que se van acumulando en el refino.

Luego de la primera aplicación del uso de membranas líquidas por Li y colaboradores en su laboratorio de Exxon (USA) para la separación de componentes orgánicos de sus mezclas<sup>(7)</sup>, la primera aplicación en la recuperación de metales fue descrita por Cussler y colaboradores en 1974<sup>(8)</sup>.

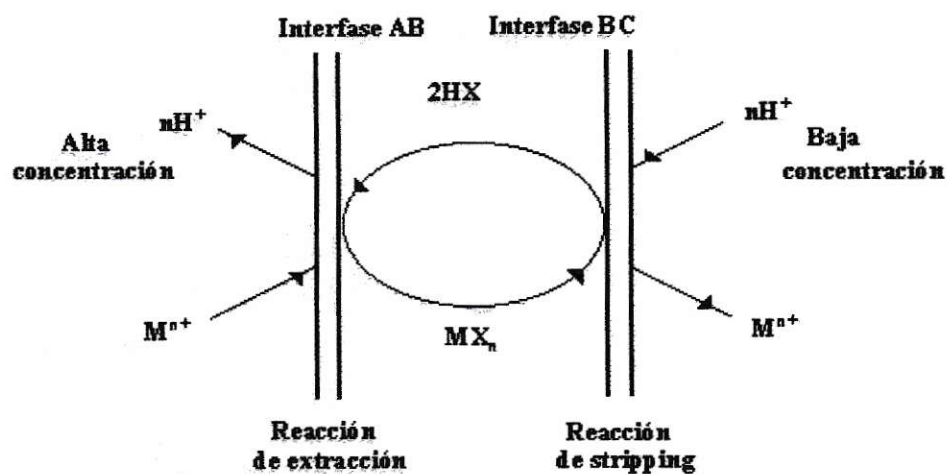


Figura 3: Perfil del transporte de un metal a través de una membrana líquida.

Hoy en día, la cantidad de información que se produce en esta materia a partir de las investigaciones que se están realizando en muchos laboratorios de USA, Japón, Europa e India, nos muestra que se está en presencia de un área que necesariamente debe ser desarrollada también en nuestro país. Sus dos aplicaciones fundamentales son:

1. Recuperación y concentración selectiva de iones metálicos desde soluciones de lixiviación y aguas de mina de faenas industriales hidrometalúrgicas.
2. Remoción de metales pesados y otras especies (sales, fenoles, aniones, etc) desde aguas residuales industriales, desde un punto de vista de descontaminación de efluentes <sup>(9-16)</sup>.

Las membranas líquidas muestran muchas similitudes en su comportamiento químico a los procesos de extracción por solventes (SX) o extracción líquido-líquido, lo que las hace comparables entre sí. Ambas alternativas presentan ventajas y desventajas, sin embargo no hay duda del potencial de las membranas líquidas en sus aplicaciones industriales<sup>(17,18)</sup>.

Al revisar trabajos de los últimos años, se observa que muchos de ellos se centran en las probables aplicaciones de esta tecnología, tanto las de soporte sólido (MLSS) como las emulsificadas (MLE). Sin embargo, la totalidad de los trabajos citados se refieren a estudios hechos a partir de soluciones puras e ideales de laboratorio, desarrollados en su mayoría para lograr altos rendimientos de extracción de las especies transportadas, revisar probables mecanismos de transporte, y estudios que suelen terminar a escala de laboratorio<sup>(19,20)</sup>.

No se han observado estudios acerca de la conveniencia de uno u otro sistema de extracción mediante membranas (MLSS/MLE).

Tampoco se ha observado mayor información con respecto al uso de reactores de membranas líquidas que operen en forma continua a escala piloto.

Su uso permitirá evaluaciones técnicas y económicas confiables, respecto a cuál de los dos tipos de membrana es más atractiva.



Los resultados muestran que ambas membranas ofrecen ventajas. La prolongada vida útil de las MLSS y el ahorro en inventario de solventes a emplear (menor al 2% de lo que se usa en procesos SX convencionales) tornan favorable el uso de ellas. La mejorada área interfacial y el mayor flujo metálico que se produce dada las condiciones, hacen a las MLE apropiadas para otras aplicaciones específicas.

El desarrollo de esta tecnología en Chile se ha llevado a cabo en forma experimental y semi-piloto, en Laboratorios de Operaciones Unitarias de la Universidad de Chile, dentro de las líneas de investigación en hidrometalurgia y manejo de aguas residuales industriales contaminadas con metales pesados. Los estudios han estado enfocados a la recuperación y remoción de metales pesados desde aguas de mina, soluciones de lixiviación y de descarte, mediante extracción por solventes en reactores mezcladores-decantadores y del tipo de membranas líquidas.

Con respecto al empleo de extractores de membrana líquida, se ha avanzado en la aplicación de extractores de membrana líquida del tipo fibras huecas en la recuperación de cobre, molibdeno, cinc y níquel desde aguas ácidas de mina, discutiéndose y planteado probables mecanismos de transporte del metal a través de la membrana<sup>(21-23)</sup>. El transporte ha sido muy eficiente necesitándose de una baja cantidad de solvente orgánico para impregnar la membrana y lograr altos rendimientos de extracción del metal.

## **OBJETIVOS**

### ***Objetivo General***

El objetivo general de este proyecto, es poder diseñar un proceso de tratamiento completo para un agua de mina, y en particular aplicar la tecnología de membranas líquidas para la remoción del contenido de metales pesados, la que presenta claras ventajas de operación con respecto a otras tecnologías convencionales hoy en uso.

### ***Objetivos Específicos***

- Diseñar un proceso de tratamiento completo para un agua residual de mina que logre la remoción eficiente de los componentes contaminantes, entre los que se encuentran metales pesados, sólidos suspendidos, residuos aceitosos, materia orgánica, de modo que esta pueda ser vertida a un cuerpo natural de agua cumpliendo la normativa vigente.
- Comparar la tecnología de membranas líquidas para recuperación y/o remoción de metales pesados con aquellas convencionales como Precipitación Química (PPX), Resinas de Intercambio Iónico (IX), Extracción por Solventes (SX).
- Realizar una evaluación técnica del uso de la tecnología de membranas líquidas (MLSS), en el tratamiento de un agua residual.
- Realizar un análisis de prefactibilidad económica del diseño del proceso de tratamiento utilizando membranas líquidas del tipo MLSS.

## **CAPÍTULO 2      METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PROPUESTA**

El desarrollo del diseño de un proceso de tratamiento de descontaminación de un agua residual, involucra la consideración de distintas variables que tienen relación con: 1) Naturaleza del efluente, 2) Composición, 3) Flujos, 4) Calidad requerida, 5) Eficiencia técnica, 6) Costos de instalación y 7) Costos de operación<sup>(24)</sup>

Conocidas estas variables, es posible entonces establecer qué tipo de tratamiento es el requerido, es decir, aquel que es capaz de cumplir con los objetivos propuestos.

### **2.1      *Tratamiento de Aguas Residuales Mina Río Blanco Dos***

En este estudio se busca desarrollar un tratamiento para un agua residual de mina, cuya *naturaleza* es la Planta de Lixiviación de minerales oxidados de cobre de la Compañía Minera Río Blanco Dos.

Este yacimiento se encuentra en operaciones desde 1970. Se encuentra ubicado en la provincia de Los Andes a 80 Km al nordeste de Santiago, en la Quinta Región de Chile, en plena cordillera de Los Andes<sup>(25)</sup>.

La lixiviación de minerales oxidados de cobre es realizada utilizando ácido sulfúrico. Los compuestos más importantes de óxidos de cobre son cuprita [CuO] y malaquita [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], los que son fácilmente disueltos en soluciones de ácido sulfúrico diluido.

El cobre es entonces lixiviado, generándose una solución de sulfato de cobre junto a otras especies minerales que están presentes como óxidos de hierro, de zinc, de aluminio, entre otros.

Al ser esta agua un residuo de la lixiviación antes señalada, presenta una *composición promedio* con las siguientes características físico-químicas:

<i>Contaminante</i>	<i>Contenido</i>	<i>Unidad</i>
Aceites y grasas	Bajo y variable	mg/L
Aluminio	0,2	g/L
Arsénico	0,3	g/L
Cobre	1,0-1,5	g/L
Hierro	0,5	g/L
Molibdeno	0,4	g/L
pH	3,0	pH
Sólidos suspendidos	1,0	g/L
Zinc	0,3	g/L

**Tabla 1: Contenido de contaminantes presentes en agua residual proveniente de la mina Río Blanco Dos.**

La generación diaria de esta agua residual es variable, encontrándose *flujos* entre 0,1 y 20 m<sup>3</sup>. Se busca que la descarga del agua se lleve a cabo en un cuerpo natural de características fluviales, por esto la *calidad requerida* depende de la normativa nacional vigente relacionada con esta materia.



Al revisar los límites máximos permitidos establecidos en la Norma de Emisión para la Regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales, se ve que los contaminantes presentes en el agua residual a tratar tienen los siguientes límites máximos permitidos, como se muestra en la Tabla 2, para una descarga en cuerpos de aguas fluviales<sup>(26)</sup>.

<i>Contaminante</i>	<i>Límite máximo permitido</i>	<i>Unidad</i>
Aceites y grasas	20	mg/L
Aluminio	5	mg/L
Arsénico	0,5	mg/L
Cobre	1	mg/L
Hierro	5	mg/L
Molibdeno	1*	mg/L
pH	6,0-8,5	pH
Sólidos suspendidos	80	mg/L
Zinc	3	mg/L

**Tabla 2: Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpo de aguas fluviales (extracto)**

\* Para las descargas que se produzcan en el estero Carén ubicado en la Región Metropolitana, el límite máximo permitido será 2,5 mg/L para molibdeno disuelto.

Si se comparan ambas tablas, es claro que el agua a tratar presenta concentraciones superiores a los límites máximos permitidos, con valores para algunos componentes mil veces mayor, ver Tabla 3.

<i>Contaminante</i>	<i>Límite máximo permitido</i>	<i>Contenido agua residual</i>	<i>Unidad</i>
Aceites y grasas	20	Bajo y variable	mg/L
Aluminio	5	200	mg/L
Arsénico	0,5	300	mg/L
Cobre	1	1000-1500	mg/L
Hierro	5	500	mg/L
Molibdeno	1*	400	mg/L
pH	6,0-8,5	3,0	pH
Sólidos suspendidos totales	80	1000	mg/L
Zinc	3	300	mg/L

**Tabla 3: Comparación de concentración de contaminantes presentes en agua residual versus límites máximos permitidos.**

Teniendo en cuenta las variables anteriores, esto es 1) *naturaleza*, 2) *composición*, 3) *flujos* y 4) *calidad requerida*, se ha propuesto un diseño de abatimiento, donde existen 3 etapas fundamentales constituidas por una serie de procesos unitarios que buscan cumplir con distintos objetivos específicos, de modo que en conjunto se logre el propósito de abatimiento global, el que incluye la extracción y recuperación de algunos iones metálicos presentes.

Los iones considerados para recuperación son cobre y molibdeno. Como se puede observar en la Tabla 3 el contenido de cobre en el agua residual es de 1,0 a 1,5 g/L, y el de molibdeno es de 0,4 g/L. Tales concentraciones permiten pensar en una recuperación de estos metales.

El sistema propuesto en este estudio a emplear en la recuperación de estos iones metálicos, se basa en un proceso de extracción con solventes sobre membranas líquidas, en particular las denominadas “soportadas”, del tipo fibra hueca.

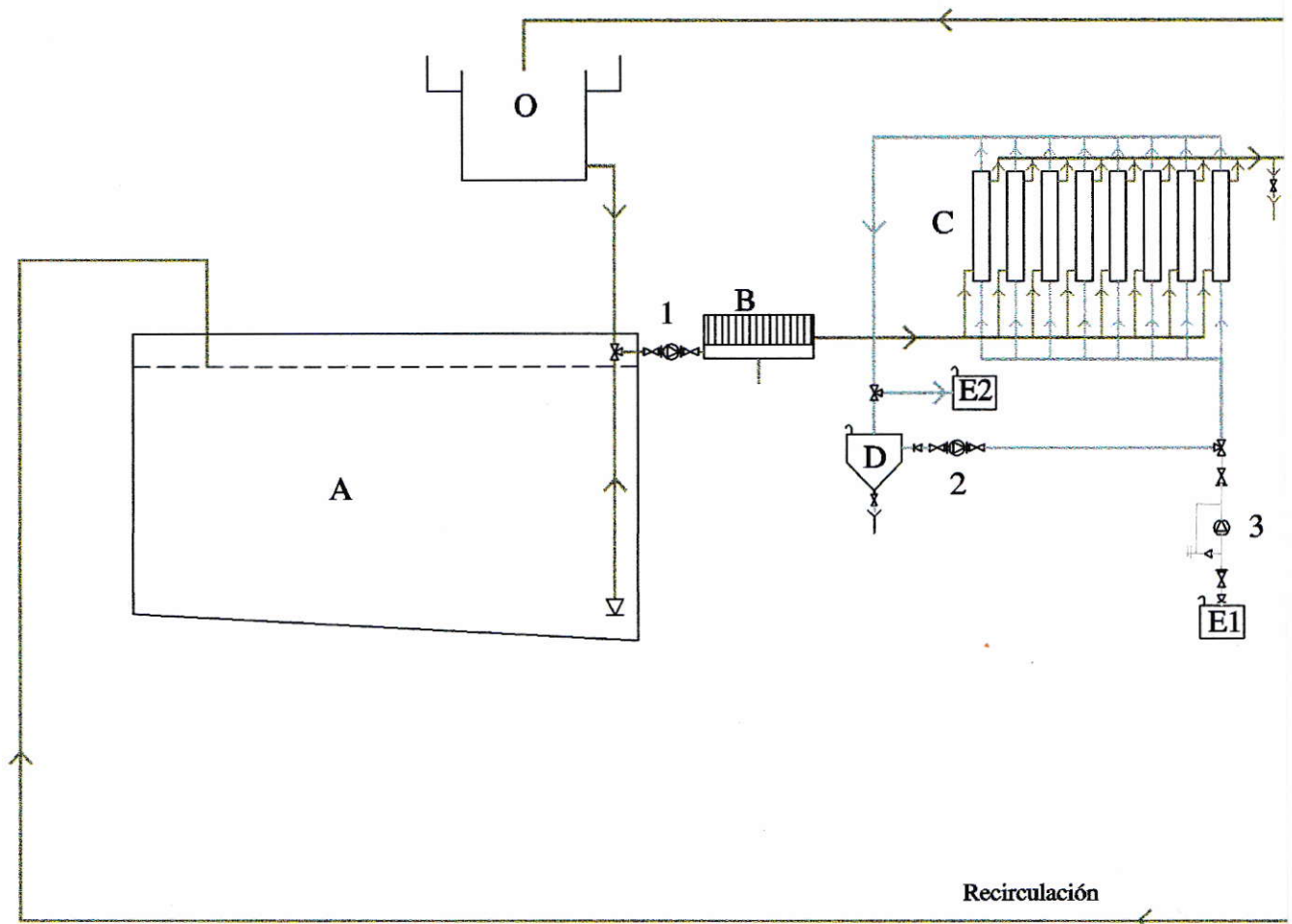
En el capítulo introductorio se han señalado las características principales de estas membranas soportadas; más adelante, en el capítulo 3, se explica adecuadamente su funcionamiento en la remoción de cobre y molibdeno incluyendo el desarrollo de parámetros participantes en los procesos específicos de extracción y retroextracción.

El diseño de abatimiento propuesto considera *tres etapas* las que se han realizado en función de la remoción y recuperación de estos iones metálicos. Así en la primera etapa se tienen como objetivos la equalización de los flujos y la eliminación de los sólidos suspendidos sedimentables, permitiendo de esta manera un control en la variación de las concentraciones y caudales, evitando además la obstrucción de los poros de las fibras huecas en las membranas líquidas. En la segunda etapa, constituida por los procesos de extracción por solventes sobre membranas líquidas del tipo fibras huecas, los objetivos son la extracción y recuperación de los iones metálicos mencionados, terminando el abatimiento con la tercera y última etapa donde ocurriría la eliminación de los iones metálicos no recuperables, obteniendo así un agua residual que cumpla con la normativa vigente con respecto a las descargas en cuerpos de aguas naturales de carácter fluvial.

A continuación en la Figura 4 pueden observarse cada una de las etapas involucradas en el proceso. En la Tabla 4 se describen cada uno de estos procesos y sus respectivos objetivos.

# Etapa 1

# Etapa

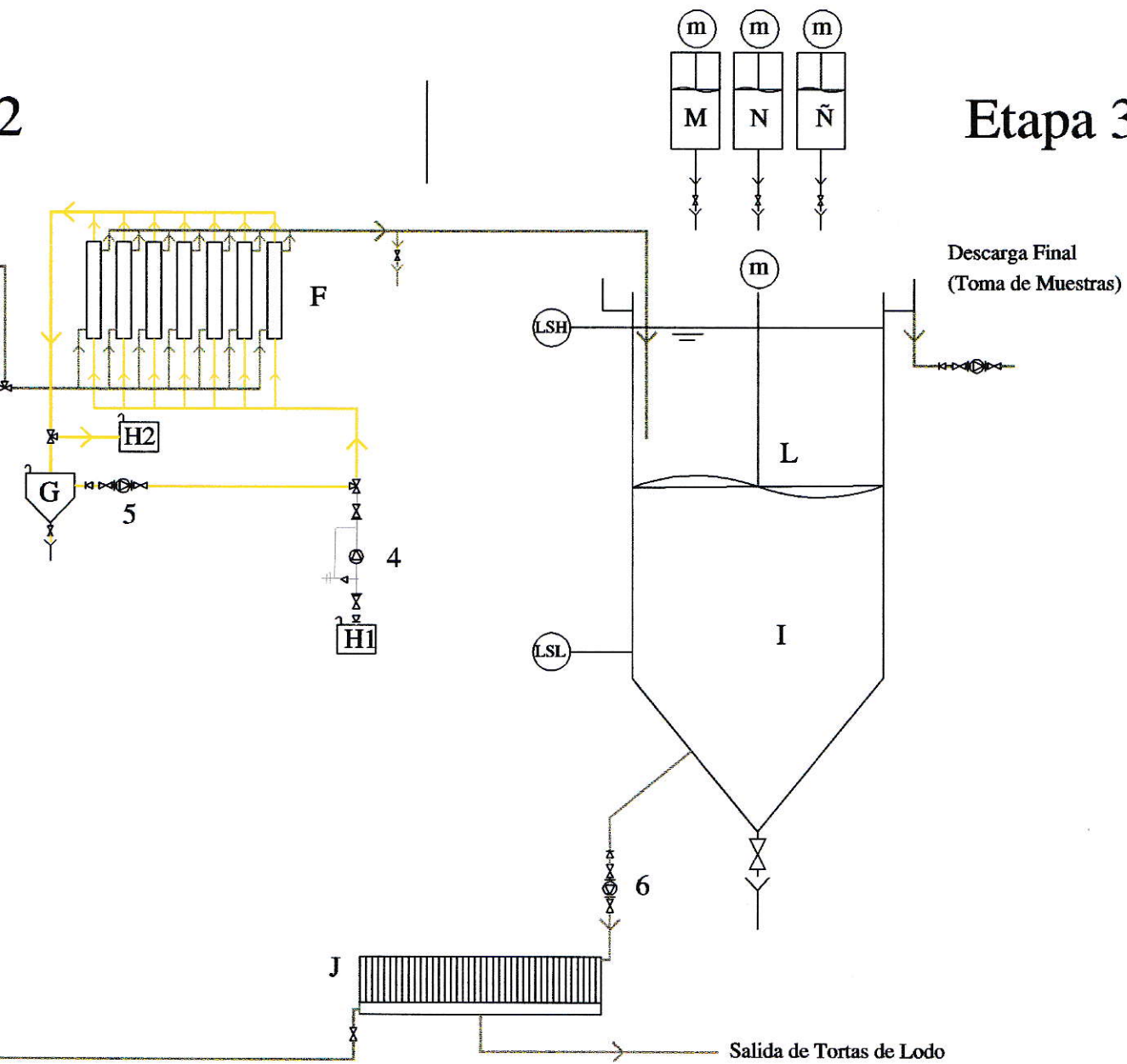


A: Ecuador  
B: Filtro Prensa  
C: Modulo A  
D: Solucion Stripping  $H_2SO_4$   
E: Solucion Organica LIX860 N-IC  
F: Modulo B

G: Solucion Stripping  $NH_4OH/NH_4NO_3$   
H: Solucion Organica Alamine 336  
I: Estanque de Coagulation  
J: Filtro Prensa  
K: Monta Carga  
L: Agitador



# Etapa 3



M : NaOH  
 N : FeCl<sub>3</sub>  
 Ñ : Polímero Aniónico  
 O : Estanque  
 P : Descarga Final

m: Motor

1: Bomba  
 2: Bomba  
 3: Bomba  
 4: Bomba  
 5: Bomba  
 6: Bomba

Figura 4: Diagrama de Flujo

<i>Etapa</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Procesos involucrados</i>
<i>Primera</i>	<i>Ecualización de flujos Remoción de sólidos suspendidos sedimentables.</i>	<i>Ecualización Filtración Disposición de sólidos</i>
<i>Segunda</i>	<i>Extracción y recuperación de iones metálicos <math>Cu^{2+}</math> y <math>Mo^{6+}</math>.</i>	<i>Extracción con módulos MLSS del tipo Fibra Hueca</i>
<i>Tercera</i>	<i>Eliminación de sólidos coloidales e iones <math>Al^{3+}</math>, <math>As^{5+}</math>, <math>Fe^{3+}</math>, <math>Zn^{2+}</math>. Regulación de pH</i>	<i>Coagulación Filtración Secado Disposición de sólidos</i>

**Tabla 4:** Características de las etapas del proceso de abatimiento.

Para la realización del abatimiento de los contaminantes presentes en el agua residual, de modo que se cumpla con los parámetros establecidos en la norma reguladora de las descargas de aguas residuales a los cuerpos de aguas superficiales, se han considerado varios tipos de procesos cuyos objetivos están ya descritos en el capítulo 2. Estos procesos son constituyentes de tres etapas las que a continuación se describen detalladamente.

### **3.1 Etapa 1: Tratamiento Primario**

Como ya se mencionó en el capítulo anterior los objetivos de esta etapa buscan lograr la ecualización de flujos y la eliminación de los sólidos suspendidos sedimentables. Para cumplirlos se consideran los siguientes procesos:

1. Ecualización
2. Filtración (1)
3. Disposición Final (1)

#### **3.1.1 Ecualización**

El agua residual a tratar tiene una fluctuación de caudal que varía entre 0,1 y 20m<sup>3</sup>/día, por esta razón debe considerarse el uso de un estanque acumulador denominado *ecualizador*, de modo que se minimice o controle las fluctuaciones en las características de esta agua con el objeto que sea posible proveer condiciones óptimas y uniformes para procesos de tratamiento posteriores<sup>(27)</sup>. A través de la ecualización es entonces posible permitir una alimentación continua a etapas subsecuentes y entregar concentraciones uniformes de contaminantes.

Dado el máximo caudal, de 20 m<sup>3</sup>/día, la capacidad del ecualizador debiera permitir efectuar el almacenamiento de las aguas residuales en momentos de alta generación.

Además debe posibilitar una adecuada operación y posibles reparaciones y mantenimiento de los equipos ubicados posteriormente.

Puede entonces estimarse un estanque contenedor con una capacidad de  $50 \text{ m}^3$ , dado que se ha establecido empírica y estadísticamente que debe poseer al menos un volumen 2,5 veces respecto al mayor volumen colectado por día. Las características de este estanque son las siguientes:

- a. Unidad rectangular fabricada en concreto
- b. Largo = 5,0 m
- c. Ancho = 4,0 m
- d. Alto = 2,5 m

A este estanque llegan todas las descargas de aguas residuales generadas por el proceso de lixiviación. Mediante la utilización de un interruptor de nivel es iniciado el bombeo de las aguas hacia los filtros y desde éstos hacia el estanque de coagulación, pasando por el Módulo A y Módulo B, del tipo Membrana Líquida de Soporte Sólido. Este interruptor se acciona cuando el estanque equalizador contiene un volumen de  $20 \text{ m}^3$ .

Por ser un tratamiento que se realizaría continuamente, se tendría una velocidad de flujo de  $0,83 \text{ m}^3/\text{h}$ . Dadas las características del agua residual, en cuanto a contenido de sólidos, la bomba a utilizar en este transporte es centrífuga, la que debe ser capaz de vencer tanto la diferencia de cota como la presión del filtro prensa y los Módulos A y B. La potencia requerida para este transporte es de  $\frac{1}{2}$  HP, cuyo cálculo puede observarse en el Apéndice A.

### **3.1.2 Filtración (1)**

La presencia de sólidos sedimentables en el agua residual provocaría la obstrucción de las estructuras porosas de los Módulos A y B, por esto es necesario pensar en eliminarlos.



Fijando como meta que la cantidad de sólido a filtrar corresponde a un 70% del contenido de sólidos totales, y que la densidad del sólido es de  $1,53 \text{ g/cm}^3$ , el volumen total de sólidos generado en un día es igual a  $9.150 \text{ cm}^3$ . Al realizar una filtración en un ciclo, el filtro prensa requerido tendría las siguientes características:

- a. Formato placas = 200 x 200 mm
- b. N° de cámaras = 22
- c. N° de placas = 23
- d. N° de placas cabezales = 2
- e. Volumen de cámara = 0,400 L
- f. Material placas = polipropileno

### ***3.1.3 Secado y Disposición Final (1)***

El lodo generado mediante este proceso se llevará a secado en bodega con ventilación adecuada que permita la evaporación del agua hasta una humedad del 40%, con la que puede ser transportado y depositado en el sector de acopio destinado para este efecto.

### ***3.2 Etapa 2: Tratamiento Central de Remoción de Metales Pesados mediante Extracción por Solventes sobre Membranas Líquidas***

Esta etapa tiene por objetivos la remoción y recuperación de cobre y molibdeno utilizando membranas líquidas de soporte sólido. Los procesos involucrados son los siguientes:

1. Extracción y retroextracción de cobre
2. Extracción y retroextracción de molibdeno

### 3.2.1 *Remoción de iones metálicos con MLSS*

Es claro que para realizar cualquier tipo de remoción y/o recuperación de algún ión metálico, es primordial el conocimiento de su estado de oxidación o la especie(s) que éste forme en la solución que lo contiene.

De la Tabla 1 se observa que el agua residual a tratar tiene un pH de 3,0 en medio sulfúrico. En estas condiciones se tiene al cobre principalmente como especie iónica (ión cúprico,  $\text{Cu}^{2+}$ ) y asociado con sulfato como  $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$  <sup>(29)</sup>. Molibdeno en un rango de pH entre 2 y 4 está como especie neutra  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  y entre 3 y 5 predominantemente como  $\text{MoO}_4^{2-}$  y sus especies poliméricas asociadas  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$  <sup>(30)</sup>.

Al utilizar el proceso de extracción por solventes del tipo membranas líquidas, para la remoción y recuperación de los iones ya mencionados deben conocerse los mecanismos de funcionamiento de estas membranas líquidas, incluyendo impregnación de la solución orgánica en el soporte sólido además de lo relacionado con los mecanismos extractante/metal, de modo que se tengan presente todas las variables que actúan tanto directa como indirectamente.

### 3.2.2 *Funcionamiento de MLSS del tipo fibra hueca*

En este tipo de membrana líquida, ver Figura 1, se emplea un reactor constituido por un conjunto de fibras huecas dispuestas en el interior de una carcasa. En éste se realiza la impregnación de la estructura porosa del soporte sólido (fibras huecas) mediante la circulación del solvente orgánico que contiene la molécula extractante transportadora.

Por la hidrofobicidad de las fibras, los poros de la matriz polimérica son rápidamente cubiertos con el *film* orgánico, quedando retenido debido a fuerzas capilares. Una vez que se ha logrado acondicionar las fibras huecas el flujo orgánico es interrumpido procediendo al bombeo, en forma independiente, de la fase acuosa de alimentación que contiene los iones

metálicos a extraer por el exterior de las fibras y en paralelo, la solución acuosa de retroextracción aceptora de los metales por el interior de las fibras, ocurriendo de esta manera, en forma simultánea en cada interfase solución acuosa/membrana, las etapas de extracción y *stripping*. Así son obtenidas soluciones de refinado y licor de *stripping*, la primera pobre en el metal extraído y la segunda enriquecida con él. Como se puede observar en la Figura 9, en este tipo de remoción y recuperación participan tres soluciones denominadas: 1) alimentación, 2) orgánica y 3) *stripping*, entendiéndose cada una de éstas como:

1. **Fase acuosa de alimentación:** agua residual de entrada al reactor de membranas líquidas.
2. **Solución orgánica :** solución contenedora de la molécula extractante.
3. **Agente de stripping :** solución capaz de “romper” la interacción ión metálico-extractante y que permite la recuperación tanto del ión como del extractante, que se recicla a interfase de extracción.

Como se puede apreciar en la Figura 4, existen dos conjuntos independientes de reactores denominados módulos A y B. Esta denominación determina que en el Módulo A se realiza la remoción y recuperación de cobre, mientras que en el Módulo B se realiza la remoción y recuperación de molibdeno. Esto, porque los procesos de extracción y recuperación son selectivos, es decir, cada una de las soluciones arriba descritas están definidas dependiendo del ión que se desea recuperar, así también es definida el área de la estructura porosa soporte de la solución orgánica.

### 3.2.3 **Soporte Sólido de Fibras Huecas**

Esta estructura porosa es la que hace del proceso de extracción por solventes a través de membranas líquidas una alternativa de mayor atractivo, dado que aumenta significativamente la superficie de contacto entre la solución de alimentación, portadora de los iones metálicos a extraer, y la solución orgánica portadora de la molécula extractante.



Como soporte sólido de las membranas líquidas del tipo “*hollow fiber*”, se utilizan fibras huecas microporosas de politetrafluoroetileno (teflón, Japan Gore Tex Inc.) la que presenta una elevada permeabilidad y resistencia química y mecánica. En la Tabla 5 aparecen algunas características de estas fibras:

Porosidad	45 – 55 %
Máximo tamaño de poro	1,5 – 2,0 $\mu\text{m}$
Diámetro interno	0,75 – 0,85 mm
Diámetro externo	1,8 mm
Espesor de la pared	0,5 mm

**Tabla 5: Características de la fibra hueca utilizada en MLSS**

### 3.2.4 *Extracción de cobre*

Como ya se ha explicado, la extracción de cobre se lleva a cabo en el Módulo A. A éste módulo llegan las aguas mediante bombeo desde la primera etapa, es decir pasando por el estanque equalizador, donde se han acumulado las aguas residuales provenientes del proceso de lixiviación de minerales oxidados, pasando posteriormente a través del filtro prensa.

#### 3.2.4.1 *Módulo A (MLSS)*

En este módulo se tiene:

1. ***Fase acuosa de alimentación*** : correspondiente al agua residual de entrada al reactor de membranas líquidas, libre de sólidos suspendidos sedimentables que podrían provocar la obstrucción de los poros de la fibra hueca.
2. ***Solución orgánica*** : correspondiente a la solución contenedora de la molécula extractante, que en el caso del cobre será LIX-860 N-IC en una concentración del 6% en kerosene



3. **Fase acuosa de retroextracción** : correspondiente a una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentración 300 g/L

Es importante señalar que el pH de la solución de alimentación no es ajustado, es decir se mantiene en 3,0, como se observa en la Tabla 1, ya que es en este valor en el que se consigue una adecuada extracción del ión cobre utilizando LIX 860 N-IC <sup>(31)</sup>.

En cuanto a la solución de retroextracción o de *stripping*, la concentración de 300 g/L es suficiente como para provocar el rompimiento de la interacción ión metálico-extractante, en este caso Cu<sup>2+</sup> - LIX 860 N-IC <sup>(32)</sup>.

#### 3.2.4.2 Extractante LIX 860 N-IC

Tal como se señala en la sección anterior, el extractante a utilizar en la remoción de cobre, presente en solución como la especie Cu<sup>2+</sup>, es el reactivo comercial LIX 860 N-IC. Este extractante corresponde a 5-nonilsalicilaldoxima diluido en un solvente hidrocarbonado de alto punto de inflamación. Es un fuerte extractante de cobre requiriendo una concentración de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 300 g/L para el *stripping*. Este reactivo es de color ambar, tiene una densidad relativa de 0,945 y una viscosidad de 130 cp a 30 °C. Su punto de inflamación es mayor a 77 °C y presenta una solubilidad del complejo cobre superior a los 30 g/L a 25 °C<sup>(33)</sup>. La estructura de este extractante se puede observar en la Figura 5.

Las reacciones químicas de extracción y retroextracción para el ión cobre con LIX 860 N-IC serían las propuestas en la ecuación (1) y el transporte de este metal a través de la membrana líquida transcurriría según se observa en el perfil de especies de la Figura 6.



La ecuación (1) muestra que en la medida que ocurre la reacción de extracción, se va generando un aumento en la acidez hacia el lado derecho del equilibrio (refino), debido al intercambio de protones por iones cobre. Este intercambio ocurre mediante la formación de complejos del tipo quelato Cu/oxima<sup>(34)</sup>, en donde participan el átomo de nitrógeno, posibilitando la formación de un enlace covalente coordinado con el metal, y el OH fenólico de la molécula que contiene el átomo de hidrógeno ácido, tal como se muestra en las Figuras 5 y 6. Así, por cada ión cobre extraído hay un aporte de un par de protones a la solución de alimentación residual, denominada en la práctica industrial como “refino”.

Este aporte de iones hidrógeno es la razón por la cual los módulos A y B están dispuestos en serie, dado que al ocurrir la extracción de cobre, con un pH 3,0, la solución de refino alcanza un pH cercano a 2,0. Esta segunda solución refino pasa a convertirse ahora en la solución de alimentación del módulo B. Esta fase mantiene la acidez proporcionada por la reacción de extracción del ión cobre, la que es conveniente para la extracción de molibdeno<sup>(35)</sup>.

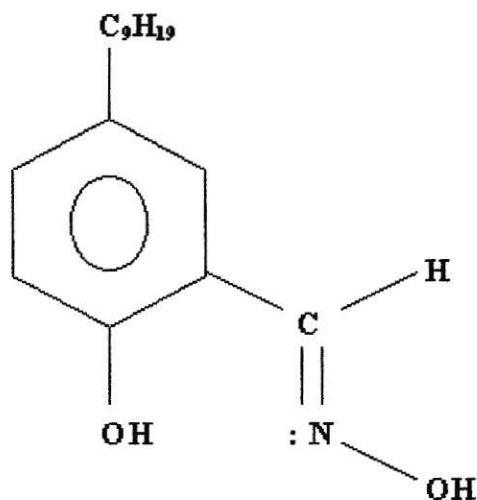


Figura 5: Estructura LIX 860 N-IC

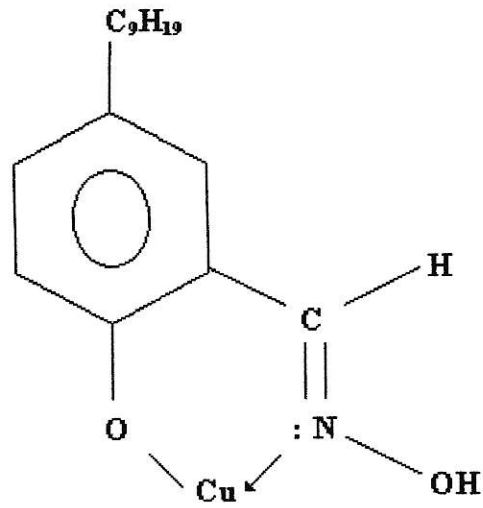


Figura 6: Complejo Cu/oxima

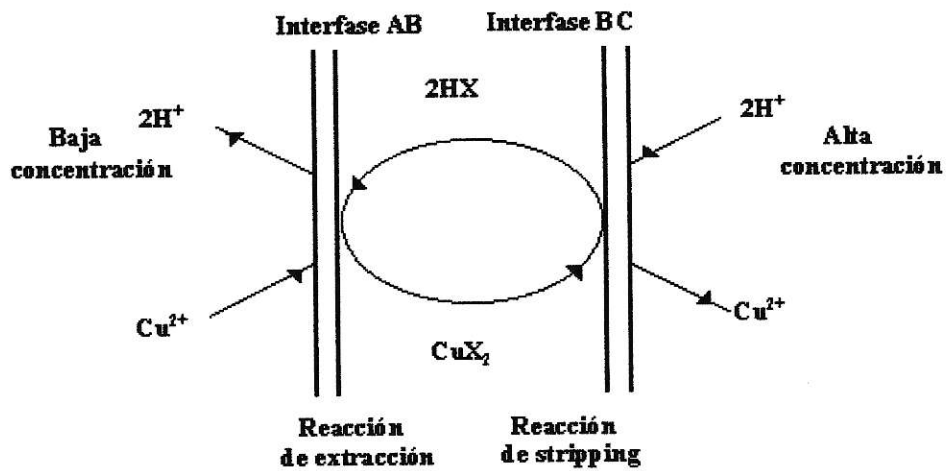


Figura 7: Perfil de transporte del ión cobre a través de una membrana líquida.

### 3.2.4.3 Superficie de extracción A

La superficie de membrana líquida requerida para la etapa de extracción, no es una determinación arbitraria, sino que es calculada adecuadamente. En particular se utiliza la *velocidad promedio de transporte del metal o flujo metálico* <sup>(36)</sup>,  $J_M$ , que da cuenta del paso a través de la fibra hueca de la cantidad de moles del ión metálico por  $\text{cm}^2$  de superficie y por segundo, tal como se muestra en la ecuación (2).

$$J_M = [Q / \pi D_e L] (C_{Cu i} - C_{Cu f}) \quad (2)$$

Donde:

$J_M$  = Velocidad de flujo de metal promedio [ $\text{mol-g/cm}^2 \text{ s}$ ]

$Q$  = Caudal de la fase acuosa de alimentación [ $\text{L/s}$ ]

$D_e$  = Diámetro externo de la fibra [ $\text{cm}$ ]

$L$  = Largo de la fibra [ $\text{cm}$ ]

$C_{Cu i}$  = Concentración de cobre a la entrada del Módulo extractor [ $\text{mol-g/L}$ ]

$C_{Cu f}$  = Concentración de cobre a la salida del Módulo extractor [ $\text{mol-g/L}$ ]

Considerando los caudales a tratar y las características de las fibras a usar como soporte sólido, se tienen los siguientes valores:

$J_M = 1 \times 10^{-8} \text{ [mol-g]/[cm}^2 \text{ s]}$

$Q = 0,2305 \text{ [L/s]}$

$D_e = 0,18 \text{ [cm]}$

$L = 100 \text{ [cm]}$

$C_{Cu i} = 0,0157 \text{ [mol-g]/ L}$

$C_{Cu f} = \approx 0$

La velocidad promedio de flujo de transporte para el ión cobre es un valor que ha sido determinado experimentalmente en estudios anteriores realizados <sup>(36)</sup>. Este valor se comprobó y verificó en experimentos de prueba realizados en este estudio.



El caudal,  $Q$ , ha sido determinado según el máximo de agua residual generada en un día, esto es  $20 \text{ m}^3/\text{día}$ . Estableciendo un tratamiento continuo se tiene un caudal de  $0,83 \text{ m}^3/\text{h}$ , valor igual a  $0,2035 \text{ L/s}$ .

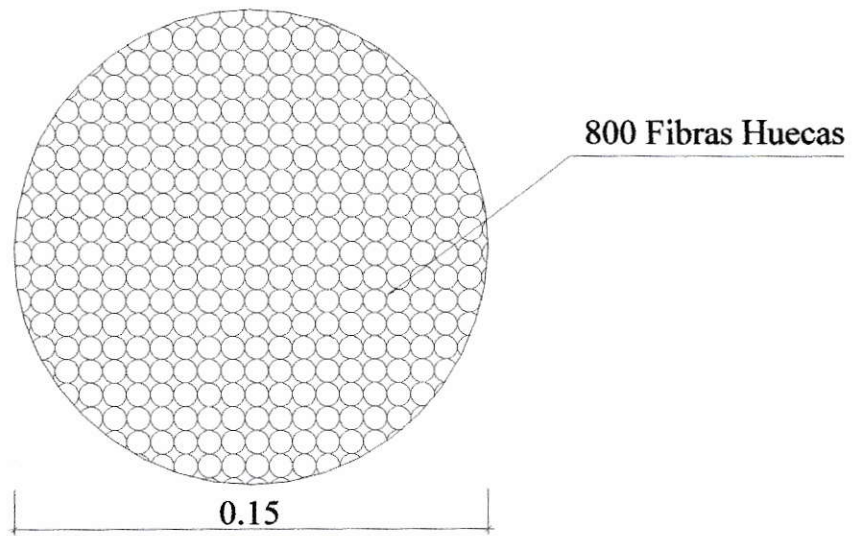
En cuanto a las concentraciones inicial y final de cobre, la primera es aquella presentada en la Tabla 1, mientras que la segunda es la concentración esperada en el refino, esto es realizando una extracción cercana al 100%.

Es importante notar que la determinación del área de extracción se realiza utilizando el diámetro externo de la fibra hueca, esto porque el agua residual se hace circular por la zona externa de la fibra, ocurriendo en esta interfase la extracción.

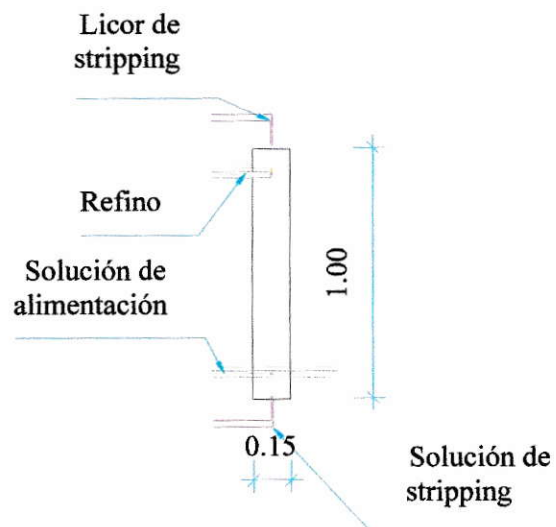
Considerando estos valores y la geometría de las fibras se obtiene un área necesaria de fibra de  $36,2 \text{ m}^2$ , alcanzable en número de fibras igual a 6.400. Este número de fibras podría distribuirse en 8 reactores de 800 fibras, distribuidas dentro de una carcasa de diámetro interno igual a 15 cm. En la Figura 8 puede verse un corte transversal de uno de los reactores.

De acuerdo a esto cada uno de los reactores tendría una estructura según se muestra en la Figura 9, en la cual se pueden observar entradas y salidas de las distintas soluciones.

Estos reactores podrían distribuirse en paralelo, conformando así el Módulo A, según se observa en la Figuras 10 y 11. En esta distribución, las soluciones empleadas en la extracción de  $\text{Cu}^{2+}$ , circulan por tuberías debidamente identificadas.



**Figura 8: Corte transversal de un módulo de fibras hueca. (unidades en m)**



**Figura 9: Reactor de módulo MLSS. (unidades en m)**

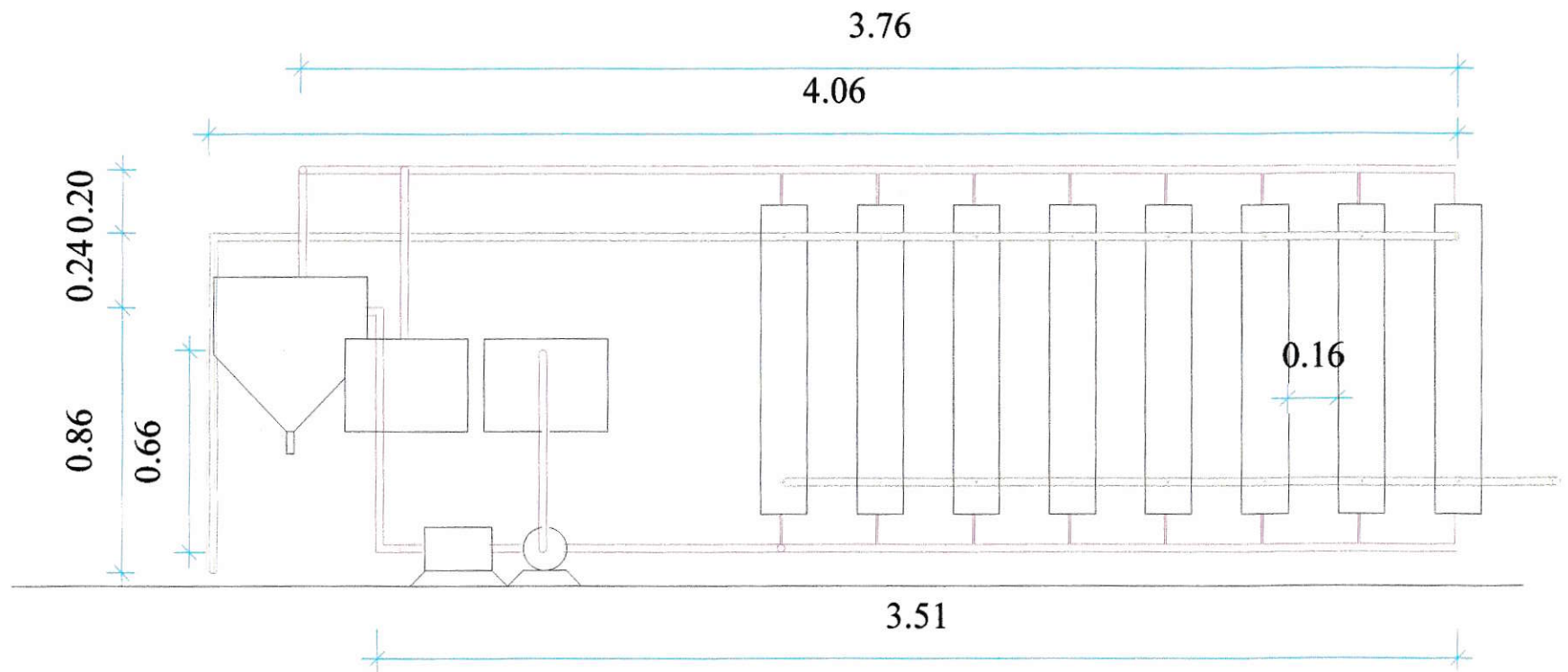
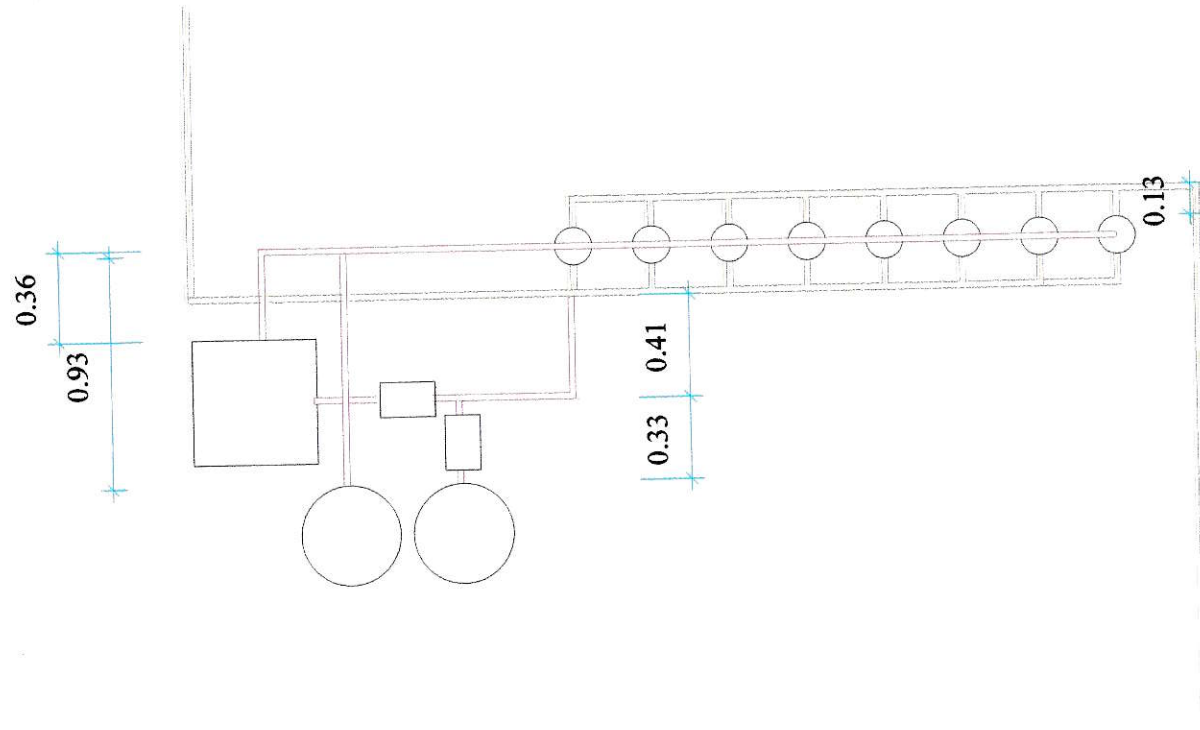


Figura 10: Distribución de reactores de fibras huecas para extracción de Cu<sup>2+</sup>. Módulo A. (unidades en m)



**Figura 11: Planta de distribución de reactores de fibras huecas para extracción de  $\text{Cu}^{2+}$ . Módulo A. (unidades en m)**



La impregnación de las fibras huecas se realiza mediante el bombeo de la solución orgánica que contiene el extractante LIX 860 N-IC. Esta impregnación se lleva a cabo una vez al día con una duración de 15 minutos. La solución está contenida en un estanque con una capacidad de 20 L. Al terminar el tiempo de impregnación, se detiene el bombeo de la solución orgánica y se abre la válvula que da paso a la solución ácida, la que por un período de un minuto circula hacia un estanque donde se encuentran las soluciones orgánica y ácida mezcladas, pues al iniciar la circulación de la solución ácida existe un volumen de solución orgánica remanente que es empujado por ésta. Para la circulación de las soluciones son utilizadas bombas de desplazamiento positivo con características que permiten su uso adecuadamente. La potencia requerida para el transporte de la solución orgánica y la fase acuosa de *stripping* son de  $7,3 \times 10^{-4}$  y 0,03 HP respectivamente. Ambos cálculos se pueden observar en los Apéndices B y C.

El volumen mínimo de ácido sulfúrico que se utilizaría como solución de *stripping* es de 15 L los que estarían contenidos en un estanque con las siguientes características:

- a. Acero inoxidable 316
- b. Unidad piramidal de base cuadrada (500 x 500 mm)
- c. Capacidad 42 L

A la salida del Módulo A existe una cañería alternativa que a través de válvulas permite la recirculación de las aguas hacia un estanque, tal como se puede observar en la Figura 4, con el fin de contenerlas si ocurriera algún fallo en etapas posteriores. También existe una válvula de despiche para toma de muestras.

#### **3.2.4.4 Soluciones Módulo A**

Cada una de las soluciones empleadas en este módulo son utilizadas en distintos volúmenes los que se relacionan a continuación:

**a. Velocidades de flujo:** Ya se ha determinado cuál es el caudal de la solución de alimentación que entra al Módulo A:  $0,83 \text{ m}^3/\text{h}$ . Dada la independencia de circulación de las soluciones, la solución de *stripping* tendría una velocidad de flujo correspondiente al 70% de la velocidad de flujo de la alimentación, lo que da un caudal de  $0,58 \text{ m}^3/\text{h}$ , de manera que exista un mayor tiempo de residencia en el interior de la fibra hueca, y sea posible que la retroextracción, es decir, el paso de los iones cobre a la solución de ácido sulfúrico, ocurra permitiendo una mayor concentración.

Se ha señalado que la solución de alimentación circula por el exterior de las fibras huecas, mientras que la solución de *stripping* lo hace por el interior, esto tiene por objetivo forzar la concentración del cobre en esta última.

**b. Relación de Volúmenes (alimentación vs stripping):** El volumen ocupado por la solución de alimentación dentro de cada uno de los reactores del Módulo A, es aquel determinado por la diferencia entre el volumen de la carcasa y las 800 fibras que hay dentro de éste.

Considerando que todas las estructuras del reactor tienen forma cilíndrica, entonces es posible realizar el cálculo según la ecuación (3):

$$V = [\pi/4]D^2L \quad (3)$$

Donde:

V = Volumen del cilindro [ $\text{m}^3$ ]

D = Diámetro del cilindro [m]

L = Largo del cilindro [m]

El cálculo para el volumen de la carcasa se lleva a cabo con los valores que se indican en la Figura 8, obteniéndose un volumen de  $1,77 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ . Con los valores indicados en la Tabla 5, se obtiene un volumen ocupado por las fibras de  $2,03 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , tomando como factor de cálculo el diámetro externo de ellas.

La diferencia entre ambos volúmenes es de  $1,57 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ , que sería el volumen ocupado por la solución de alimentación en cada uno de los reactores.

A su vez, se tiene que el volumen ocupado por la solución de *stripping*, en cada reactor, es aquel determinado por el volumen interno de las fibras huecas. De la Tabla 5 se observa que el diámetro interno de estas fibras es en promedio de  $0,8 \times 10^{-3} \text{ m}$ , obteniéndose por tanto un volumen de  $4,02 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ .

Relacionando ambos volúmenes, el de alimentación y de *stripping*, es posible establecer una razón, R, de 39, donde R es igual a  $V_{\text{alimentación}}/V_{\text{stripping}}$ , deduciendo de esto que sería posible que ocurriera una concentración de 39 veces.

**c. Volumen LIX 860 N-IC:** Anteriormente se ha mencionado que las fibras huecas brindarían una mayor superficie de contacto entre las soluciones de alimentación y orgánica, y dado que ésta sería una de las ventajas por sobre el proceso de extracción con solventes convencional se estimará la cantidad de extractante a utilizar en el Módulo A. Para esto es necesario conocer el volumen ocupado por los espacios anulares de todas las fibras contenidas en este Módulo.

Este volumen equivalente es determinado a través de la ecuación (4), la que relaciona los diámetros interno y externo de las fibras

$$V_{eq} = (\pi/4) L [D_{ex}^2 - D_{in}^2] \quad (4)$$

Donde:

$V_{eq}$  = Volumen equivalente [ $\text{m}^3$ ]

L = Largo fibra [m]

$D_{ex}$  = Diámetro externo fibra [m]

$D_{in}$  = Diámetro interno [m]



De acuerdo a las características de las fibras a usar como se tiene que el volumen equivalente en el Módulo A es de  $1,31 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ .

Teniendo en cuenta que la porosidad promedio de la fibra es de un 50%, se tiene que para llenarlos se requiere un volumen de  $6,53 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  de solución orgánica, de la cual sólo el 6% corresponde al extractante, esto es  $3,92 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ , o en medidas menores 390 mL.

Esta cantidad de extractante es la que participaría en las reacciones de extracción y *stripping*. Dado que para realizar la impregnación de las fibras huecas la solución orgánica debe circular además de la zona interna de las fibras huecas del Módulo A, también por cañerías, el volumen necesario de esta solución a utilizar en cada impregnación es de 10 L, lo que correspondería a 600 mL de extractante LIX 860 N-IC y 9,4 L de kerosene.

### **3.2.5 Extracción de molibdeno**

En el capítulo 2 se ha establecido un diseño de abatimiento en donde la remoción y recuperación de molibdeno, al igual que el cobre, se lleva a cabo con membranas líquidas de soporte sólido del tipo fibras huecas, en un conjunto de reactores denominado Módulo B, de acuerdo a lo presentado en la Figura 4.

#### **3.2.5.1 Módulo B (MLSS)**

En este módulo participan las siguientes fases líquidas:

1. **Fase acuosa de alimentación** : correspondiente al agua residual de entrada al reactor de membranas líquidas, que en este caso corresponde a la solución refino resultante del proceso del Módulo A.
2. **Solución orgánica** : corresponde a la solución contenedora de la molécula extractante de este metal, correspondiendo a un solvente orgánico preparado con Alamine 336 en kerosene a una concentración del 4%.



3. **Fase acuosa de retroextracción** : corresponde a una solución 2M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  que contiene además  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en una concentración 1M.

Cabe destacar que esta nueva solución de alimentación está ahora exenta de cobre, dado que los contenidos de este metal se han removido en el Módulo A. El pH de esta solución ha bajado producto de tal remoción, tal como se ha explicado en la sección 3.2.4.2, alcanzando un valor aproximado de 2,0. Este pH favorece la extracción de molibdeno dado que predominan en este rango de acidez las especies aniónicas del metal. No obstante, bajo este valor de pH, existen especies catiónicas de Mo (VI) en solución, las cuales sufrirían reacciones de equilibrio del tipo catión/anión, siendo posible obtener resultados de extracción bastantes importantes<sup>(37-38)</sup>.

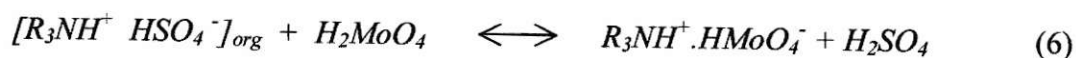
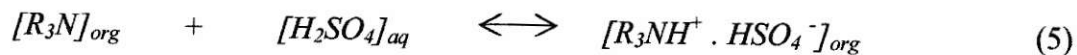
En cuanto a la solución de *stripping*, se ha escogido la mezcla  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$  al ser capaz de retroextraer adecuadamente las especies de Mo (VI), al formar los molibdatos de amonio respectivos.

### 3.2.5.2 Extractante Alamine 336

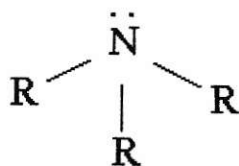
El extractante a utilizar en la remoción de molibdeno es el reactivo comercial Alamine 336, (tri( $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ )amina), que corresponde a una amina terciaria de larga cadena alquílica. Este extractante pertenece a la serie de agentes que contiene un nitrógeno básico capaz de formar asociaciones con complejos aniónicos de iones metálicos. Los aniones de estas sales son los que pueden sufrir reacciones de intercambio iónico con las especies aniónicas del molibdeno. Este reactivo es de color amarillo pálido, con un peso molecular de 392 g/mol, tiene una densidad relativa de 0,81 y un punto de inflamación de 179,4 °C<sup>(39)</sup>. La estructura de esta amina terciaria se observa en la Figura 12.

Las aminas utilizadas en procesos de recuperación de metales por extracción por solventes corresponden a aminas terciarias de fórmula general  $\text{R}_3\text{N}$ , donde R puede representar una variedad de cadenas hidrocarbonadas<sup>(40)</sup>. Estos compuestos presentarían las

siguientes reacciones de extracción descritas para molibdeno (VI) en trabajos anteriores de este grupo de investigación y un transporte de este metal a través de la membrana líquida<sup>(37)</sup> según se observa en la Figura 13:



La ecuación (5) muestra la formación de la sal de amina respectiva. Al estar la amina en presencia de ácido sulfúrico es formado el par iónico capaz de extraer la especie de molibdeno según se observa en la ecuación (6), que corresponde a una efectiva reacción de intercambio aniónico, para posteriormente realizarse el proceso de retroextracción mediante el contacto con una especie de carácter básico, según se observa en la ecuación (7).



**Figura 12: Estructura de Alamine 336 , R = cadena alifática C<sub>12</sub> – C<sub>18</sub>**

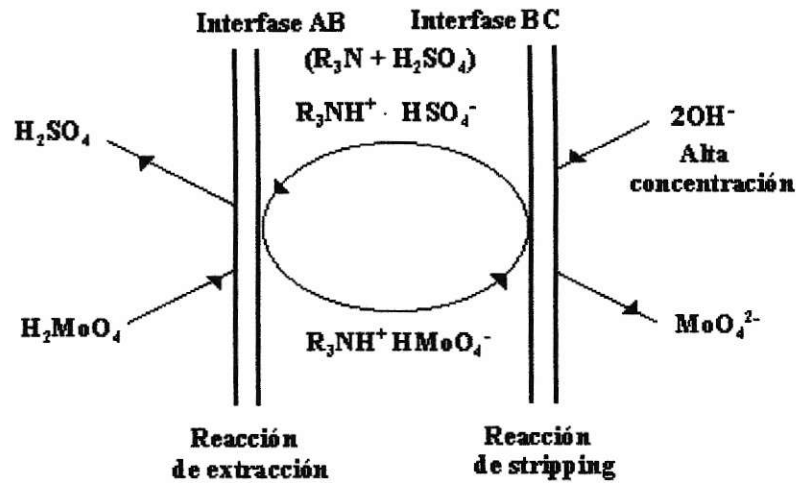


Figura 13: Transporte de molibdeno a través de una membrana líquida.

### 3.2.5.3 Superficie de extracción B

Del mismo modo que el punto 3.2.4.3, la superficie requerida para la extracción de molibdeno es determinada utilizando el flujo promedio de transporte de molibdeno en la fibra hueca. Para eso se utiliza la ecuación (2) modificada para molibdeno, de acuerdo a:

$$J_M = [Q / \pi D_e L] (C_{Moi} - C_{Mof}) \quad (8)$$

Los parámetros de esta ecuación se han definido en la sección 3.2.4.3, considerando esta vez los siguientes valores:

$$J_M = 5 \times 10^{-9} \text{ [mol-g/cm}^2\text{s]}$$

$$Q = 0,2305 \text{ [L/s]}$$

$$D = 0,18 \text{ [cm]}$$

$$L = 100 \text{ [cm]}$$

$$C_{Mo_i} = 4,169 \times 10^{-3} \text{ [mol-g/L]}$$

$$C_{Mo_f} \approx 0$$

El valor de flujo promedio de transporte de molibdeno, es un valor que ha sido determinado experimentalmente en estudios anteriores<sup>(36)</sup>.

Con estos datos se obtiene que la superficie necesaria para extraer idealmente un 100% del contenido de molibdeno del agua residual es de 19,22 m<sup>2</sup>, lo que en número de fibras huecas sería igual a 3.400. Estas fibras podrían disponerse en 7 carcacas con 500 fibras cada una, conformando así los reactores del Módulo B, tal como se observa en las Figuras 14 y 15. Como se observa en la Figura 14, la distribución de los reactores es similar a la del Módulo A. En ambos se ubican los reactores en paralelo, estando ambos Módulos, A y B, en serie, esto porque la solución de salida o refino del Módulo A es ahora la solución de alimentación del Módulo B.



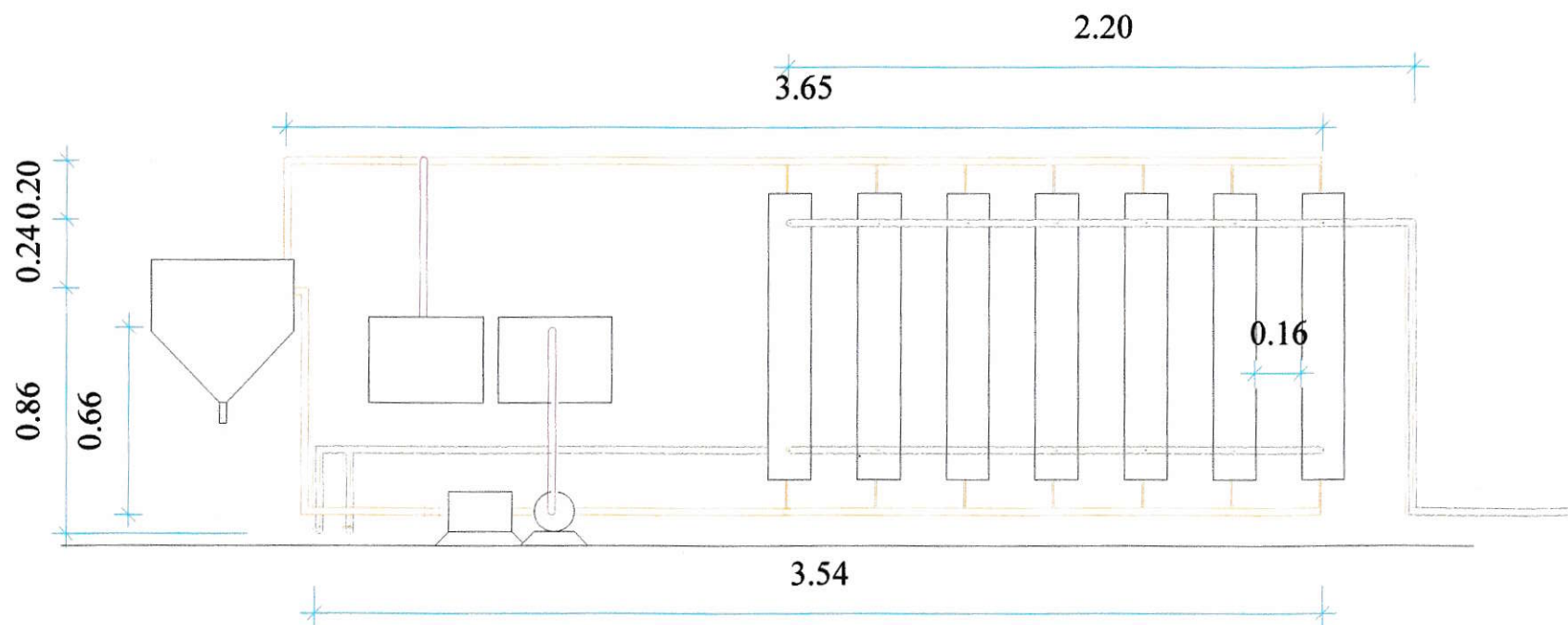
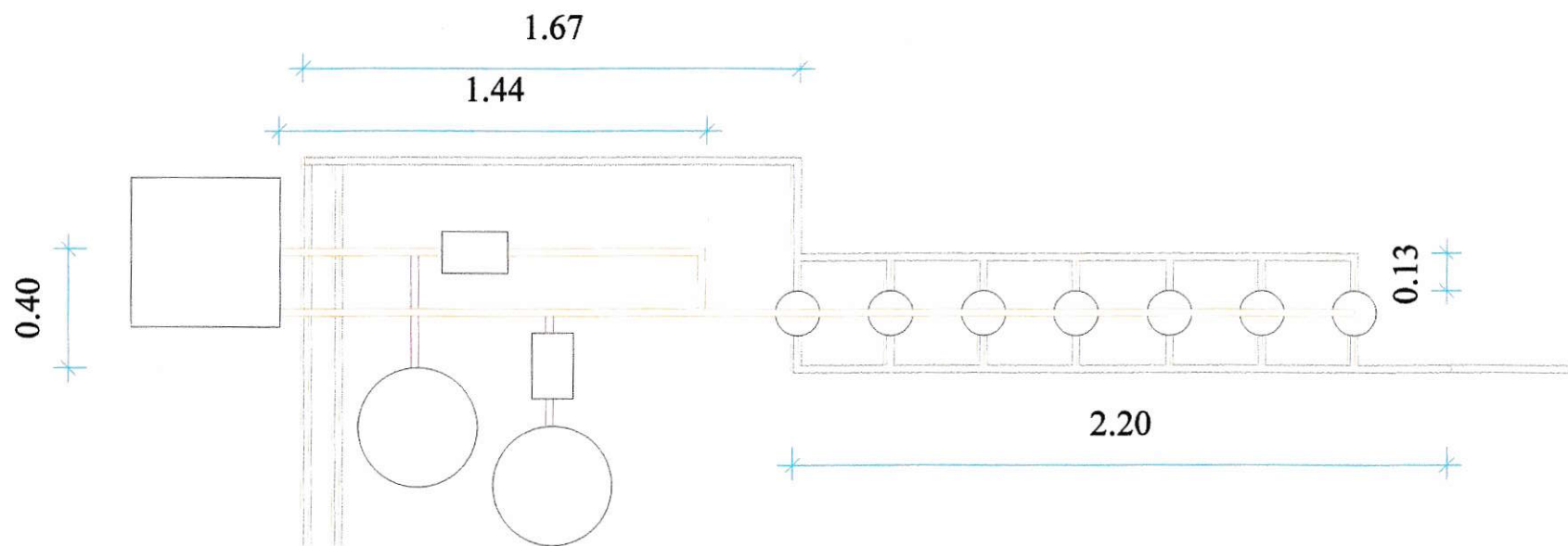


Figura 14: Distribución de reactores de fibras huecas para extracción de  $\text{Mo}^{6+}$ . Módulo B (unidades en m)



**Figura 15: Planta de distribución de reactores de fibras huecas para extracción de  $\text{Mo}^{6+}$ . Módulo B (unidades en m)**

La impregnación de las fibras huecas se realiza de igual forma que en el Módulo A, mediante el bombeo de la solución orgánica que esta vez contiene el extractante Alamine 336. Esta impregnación se realiza una vez al día con una duración de 15 min. La solución está contenida en un estanque con una capacidad de 20 L. Al terminar el tiempo de impregnación, se detiene el bombeo de la solución orgánica y se abre la válvula que da paso a la solución amoniacal, la que por un período de un minuto circula hacia un estanque donde se encuentran las soluciones orgánica y de *stripping* mezcladas, pues al iniciar la circulación de la solución ácida existe un volumen de solución orgánica remanente que es empujado por ésta. Ambas soluciones se hacen circular mediante la utilización de bombas de desplazamiento positivo.

El volumen mínimo de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$  que se utilizaría como solución de *stripping* es de 15 L los que están contenidos en un estanque con las siguientes características:

- a. Acero inoxidable 316
- b. Unidad piramidal de base cuadrada (500 x 500 mm)
- c. Capacidad = 42 L
- d. Espesor = 1 mm

#### **3.2.5.4 Soluciones Módulo B**

Al igual que en el Módulo A, las soluciones participantes en la extracción de molibdeno son utilizadas en distintas cantidades según se detalla a continuación:

**a. Velocidades de Flujo:** El caudal de la solución de alimentación que entra al Módulo B es de  $0,83 \text{ m}^3/\text{h}$ . La velocidad de flujo de la solución de retroextracción sería de  $0,58 \text{ m}^3/\text{h}$ . Estos valores son los mismos que los de la sección 3.2.4.4, los que se han mantenido por las mismas razones que en ésta se han expuesto, esta vez considerando la solución de retroextracción como la mezcla de Hidróxido de Amonio/Nitrato de Amonio<sup>(31)</sup>.

**b. Relación de Volúmenes (alimentación vs stripping):** El volumen ocupado por la solución de alimentación dentro de cada uno de los reactores del Módulo B, es aquel determinado por la diferencia entre el volumen de la carcasa y el de las 500 fibras que hay dentro de éste.

El volumen ocupado por la carcasa ya se ha calculado siendo de  $1,77 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ . Con los valores indicados en la Tabla 5, utilizando el diámetro externo, se obtiene un volumen ocupado por las fibras de  $1,27 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ .

La diferencia entre ambos volúmenes es de  $1,64 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ , este valor corresponde al volumen ocupado por la solución de alimentación en cada uno de los reactores.

El volumen ocupado por la solución de *stripping*, en cada reactor, se ha determinado mediante la utilización de la ecuación 3 y el diámetro interno promedio de las fibras huecas, obteniéndose así un volumen de  $2,51 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ .

Relacionando el volumen de la alimentación con el de *stripping*,  $V_{\text{alimentación}}/V_{\text{stripping}}$ , es posible establecer una razón R de 65, pensando que esta vez podría ocurrir una concentración de 65 veces.

**c. Volumen Alamine 336:** Conociendo el volumen ocupado por los espacios anulares de todas las fibras contenidas en este Módulo, el que se obtiene según la ecuación (4), así el volumen del espacio anular de todas las fibras del Módulo B, o volumen equivalente es de  $7,14 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ .

Si la porosidad promedio de la fibra es de un 50%, se determina que para llenarlos se requiere un volumen de  $3,57 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  de solución orgánica, de la cual sólo el 4% corresponde al extractante Alamine 336, esto es  $1,42 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ , lo que es igual a 143 mL.



Esta cantidad de extractante es la que estaría participando en las reacciones de extracción y *stripping*. Dado que para realizar la impregnación de las fibras huecas la solución orgánica debe circular además de la zona interna de las fibras huecas del Módulo B, por tuberías, el volumen necesario de esta solución a utilizar en cada impregnación sería de 10 L, de los cuales 400 mL corresponden al extractante Alamine 336 y 9,6 L de kerosene empleado como diluyente.

### **3.3 Etapa 3: Tratamiento Final previo a la Descarga**

Esta etapa es con la que se termina el tratamiento del agua residual. En esta etapa están contemplados los procesos de:

1. Coagulación
2. Filtración (2)
3. Secado y Disposición Final (2)

#### **3.3.1 Coagulación**

Habiendo realizado la extracción de molibdeno es necesario llevar a cabo una coagulación que permita la eliminación de aquellos sólidos coloidales que no se han removido luego de la eliminación de los sólidos sedimentables por medio del filtro prensa ubicado anterior a los módulos de fibras huecas, así como de los demás metales que están presentes en esta agua y que no fueron extraídos en las etapas anteriores.

Para realizar la eliminación de los sólidos coloidales así como también de aquellas especies metálicas solubles que no han sido removidas, es necesario llevar a cabo un proceso de coagulación<sup>(41)</sup>. Para esto es necesario llevar el agua a un estanque de coagulación, en donde son adicionadas las especies que permiten que el proceso se lleve a cabo. A continuación se describen cada uno de los pasos a seguir en este proceso.

### **3.3.1.1 Ajuste de pH**

Dado que la solución de salida del Módulo B presenta un valor de pH promedio de 1,83 es necesario ajustar este valor de modo que nos ubiquemos en un rango donde las especies coagulantes presenten menor solubilidad, es decir valores de carácter más básico. Este rango se logra adicionando a la solución una especie capaz de aumentar el pH, considerándose adiciones de soda cáustica (NaOH). La cantidad necesaria para realizar un aumento de pH de 1,83 a 10 es de 2,0 Kg de soda cáustica por m<sup>3</sup> de solución a tratar. La soda cáustica sería mezclada, como solución, con el agua a tratar mediante agitación turbulenta, 120 r.p.m., por un período de 30 min.

### **3.3.1.2 Adición de FeCl<sub>3</sub>**

Una vez realizado el ajuste de pH, se debe adicionar a la solución la especie coagulante FeCl<sub>3</sub>. Se prefirió esta especie coagulante porque presentó ventajas experimentales en cuanto a tiempo de coagulación frente a otras especies como Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, y AlCl<sub>3</sub>.

La cantidad a agregar es de 1,3 L de FeCl<sub>3</sub> al 43% por m<sup>3</sup> de agua a tratar, manteniendo la velocidad de mezclado por un período de 15 min. Con esta adición de coagulante el pH de la solución baja hasta un valor que varía entre 6,8 y 8,5, valores adecuados para realizar la descarga.

### **3.3.1.3 Adición de Polímero**

La adición de cloruro férrico permite la generación de coágulos que necesariamente requieren la presencia de una especie formadora de flóculos de mayor tamaño que sean capaces de sedimentar a una velocidad adecuada. Para permitir este aumento de tamaño del coágulo se adiciona un polímero aniónico en una cantidad de 7 L de polímero al 0,15% por m<sup>3</sup> de agua a tratar. La velocidad de mezclado se realiza esta vez a 20 r.p.m. por un período de 15 min. de modo que se promueva la floculación.

Todo el proceso de coagulación se lleva a cabo en un estanque con capacidad para 24 m<sup>3</sup>. Este estanque es fabricado en fibra de vidrio y tiene las siguientes medidas:

- a. Altura estanque = 5,5 m
- b. Diámetro = 2,6 m
- c. Altura cono = 1,5 m
- b. Diámetro salida = 0,15 m
- c. Espesor = 12 mm

La adición de las especies en el proceso de coagulación se realiza manualmente, por lo que se requiere de una base contigua al estanque desde donde se debe realizar tal adición. Cada una de las unidades contenedoras utiliza un agitador eléctrico que permite la homogeneización de las soluciones.

La mezcla de las especies se lleva a cabo utilizando un agitador eléctrico, el que está montado en una estructura independiente del estanque.

Una vez realizados los procesos involucrados en la coagulación, se forman dos fases, una líquida, correspondiente al agua a descargar, y una fase sólida correspondiente al lodo generado. La fase líquida es descargada por rebalse, mientras que la fase sólida (lodos) es separada del líquido mediante bombeo hacia un filtro prensa donde se realiza la deshidratación.

### **3.3.2 Filtración (2)**

La cantidad de lodos generados por el proceso de coagulación es de 82 Kg por cada m<sup>3</sup> de agua tratada. Este lodo posee un 95% de humedad, con una densidad relativa de 2,0 y una viscosidad entre 5 y 10 cp.

Así, al tratar 20 m<sup>3</sup> de agua residual la masa de lodos generados en un día es igual a 1640 Kg. De acuerdo a las características de este lodo el volumen total de sólidos húmedos por día es de 0,82 m<sup>3</sup>.

Al realizar una deshidratación en un filtro prensa en dos ciclos con períodos de 3 horas cada uno, el volumen de lodos a filtrar en cada ciclo es de 0,42 m<sup>3</sup> requiriendo, a partir de esto, un filtro con las siguientes características:

- a. Formato placas = 630 x 630 mm
- b. N° de cámaras = 49
- c. N° de placas = 50
- d. N° de placas cabezales = 2
- e. Volumen de cámara = 8,5 L
- f. Material placas = polipropileno

A través del proceso de filtración se obtiene un lodo con una humedad entre el 40 y 50%, por lo que el volumen final de éstos se encuentra entre 0,328 y 0,41 m<sup>3</sup>, lo que corresponde a aproximadamente 200 Kg de lodos por día.

Dada la humedad final del lodo, el volumen de filtrado obtenido es cercano a los 0,45 m<sup>3</sup>, los que son devueltos al estanque equalizador.

### **3.3.3 *Secado y Disposición Final (2)***

Debido a las características de peligrosidad de estos residuos, éstos deben ser manejados adecuadamente. Para una correcta manipulación debe seguirse un plan de manejo que considere tanto una recolección como un almacenamiento seguro<sup>(42)</sup>.



Las tortas generadas en el proceso de filtración, conteniendo entre un 40 y 50 % de humedad deben disponerse en un sitio de acopio temporal donde ocurre el secado siempre y cuando las condiciones temporales lo permitan, de no ser así se cubriría el sector de secado con un material impermeable.

Luego de haber ocurrido el tiempo de secado los lodos podrán seguir dos vías:

1. Serían almacenados en bolsas de polietileno, para luego ser ubicados en un depósito de seguridad.
2. Serían enviados a alguna empresa cuyo rubro esté relacionado al manejo de residuos industriales.

Si se decide por un depósito de seguridad este debe estar cubierto con polietileno de alta densidad de modo que se evite la lixiviación de los metales que allí serán contenidos.

#### 4.1 Consideraciones técnicas

La evaluación técnica se ha realizado de acuerdo a las características del agua residual, descritas en la Tabla 1, y el procedimiento industrial propuesto para llevar a cabo su descontaminación.

##### 4.1.1 Remoción de contaminantes

En este punto se ha considerado la remoción de todos los componentes contaminantes del agua residual de acuerdo a los niveles máximos permitidos por la norma que regula estas descargas. También se revisa el % de remoción y recuperación de cobre y molibdeno al utilizar los reactores de fibras huecas, tal como se observa en la Tabla 6:

<i>Contaminante</i>	<i>Contenido inicial (g/L)</i>	<i>Contenido final (g/L)</i>	<i>% Remoción</i>	<i>% Recuperación</i>
Aceites y grasas	Bajo y variable	----	>97	----
Aluminio	0,2	n.d	100	----
Arsénico	0,3	n.d	100	----
Cobre total	1,0-1,5	<0,001	>98	>92
Hierro disuelto	0,5	n.d	100	----
Molibdeno	0,4	<0,001	97	>90
pH	3,0	6,8-8,5	----	----
Sólidos suspendidos totales	1,0	<30	----	----
Zinc	0,3	n.d.	100	----

**Tabla 6: Resultados finales de descontaminación**

n.d.= no detectado

De acuerdo a la Tabla 6 se observa que los contenidos finales de los componentes contaminantes del agua tratada presentan valores bajo los niveles máximos permitidos según lo actualmente normado, según se observa en la Tabla 2. En cuanto a la remoción y recuperación de cobre y molibdeno, es posible ver que a través de la aplicación del proceso de extracción por solventes en reactores de fibras huecas la remoción de ambas especies metálicas es total, obteniéndose una recuperación del 92 y 90% respectivamente.

#### **4.1.2 *Uso de extractantes***

Tanto el uso de LIX 860 N-IC como de Alamine 336 corresponden aproximadamente al 1% de las cantidades de éstos utilizados en SX convencional para esta agua residual en particular. Se considera un consumo anual de LIX 860 N-IC y de Alamine 336 de 200 y 150 L respectivamente.

#### **4.1.3 *Normativa***

Dado que el diseño de tratamiento se realizó sobre la base de la normativa vigente relacionada con las descargas de aguas residuales a cuerpos de aguas superficiales, esta planta presenta valores finales de sus contaminantes bajo los niveles establecidos por el D.S. SEGPRES N° 90/2000 para descargas a aguas superficiales de carácter fluvial.

#### **4.1.4 *Superficie***

De acuerdo a la ubicación establecida para cada uno de los componentes de esta planta, la superficie utilizada corresponde a 102 m<sup>2</sup>. (sin considerar oficinas ni bodegas).

#### **4.1.5 *Seguridad***

La planta presenta bajo nivel de peligrosidad y alto nivel de control de riesgos. La consideración de seguridad pasiva en el diseño de la planta, como bodegas separadas, pretilas

de contención y válvulas de corte, hacen que los peligros sean potenciales y el riesgo efectivo sea bajo. El riesgo de incendio y/o explosión es mínimo puesto que se manejan volúmenes pequeños de soluciones inflamables. No obstante, la sola utilización de estas especies corrosivas y tóxicas requiere que el personal encargado de su manejo utilice vestimenta adecuada de modo que frente a cualquier accidente éstos los protejan.

#### **4.1.6 Resinas de Intercambio Iónico (IX)**

Si bien es cierto que en general las resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de aguas no son específicas para la remoción de un metal en particular, en el mercado existen algunas con estas características para la remoción de cobre y molibdeno<sup>(43)</sup>. Éstas son capaces de extraer a estas especies metálicas en condiciones ácidas, como las que se presentan en este estudio. La ventaja que presenta la utilización del proceso de extracción por solventes en reactores de fibras huecas, es el hecho que en un sólo paso es posible realizar dos procesos, estos son extracción y retroextracción, en otras palabras, remoción y recuperación. Estos dos procesos se pueden llevar a cabo utilizando resinas de intercambio iónico, pero es necesario contar con dos sistemas en paralelo, de modo que cuando uno esté saturado sea posible regenerarla recuperando de esta manera los metales.

#### **4.1.7 Precipitación Química (PX)**

A través del proceso de precipitación química es posible llevar a cabo la remoción de algún metal particular, puesto que controlando el pH de la solución residual, esto es haciéndola más básica, las especies metálicas presentes adquieren mayor insolubilidad, y por ende precipitan. No obstante, esta precipitación no es selectiva si el aumento de pH cubre un rango muy amplio, por esto la remoción específica de algún metal requiere conocer y manejar las curvas de solubilidad de una manera que sólo en laboratorio se podría llegar a hacer. El proceso de SX en cambio se ha venido desarrollando hace ya varios años en el área de la hidrometalurgia, dando resultados de elevada eficiencia, que han fomentado el aumento de su uso en la minería.



## **4.2 Consideraciones económicas**

Para tener una aproximación con respecto al comportamiento económico que tendría la implementación de un tratamiento con las características aquí descritas se realiza un flujo de caja y se calculan VAN y TIR correspondientes.

### **4.2.1 Flujo de Caja**

Para la realización del flujo de caja se considera como ingresos aquellos generados producto de la recuperación de cobre y molibdeno realizada con los módulos de fibras huecas.

Dado que la implementación y manejo de la planta requieren de equipos y reactivos en su mayoría importados, este flujo de caja se realiza en dólares.

Cabe señalar que la evaluación económica se realiza sólo considerando la implementación de los módulos de fibras huecas, puesto que si éstas no estuvieran contempladas dentro del proceso de tratamiento, el proceso de descontaminación debiera de igual forma llevarse a cabo, pero sin considerar la recuperación de cobre y molibdeno.

Como se puede observar en el flujo de caja, los resultados muestran que a partir del primer año de puesta en marcha del proyecto se obtienen ganancias que hacen que este proyecto de inversión sea atractivo económicamente. Por otro lado, con este flujo de caja los valores que se obtienen para el VAN y TIR<sup>(44)</sup> son de 25.954 y 22% respectivamente, con lo que se demuestra la viabilidad de la implementación de este proyecto de inversión ambiental.

<b>Año</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Ingresos</b>		26.618	26.779	26.942	27.107	27.274	27.443	27.614	27.787	27.962	28.139
<b>Costos</b>		(9.867)	(9.867)	(9.867)	(9.867)	(9.867)	(9.867)	(9.867)	(9.867)	(9.867)	(9.867)
<b>Gastos Generales</b>		(339)	(339)	(339)	(339)	(339)	(339)	(339)	(339)	(339)	(339)
<b>Utilidad Operacional</b>		16.412	16.573	16.736	16.901	17.068	17.237	17.408	17.581	17.756	17.933
<b>Depreciación</b>		(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)
<b>Utilidad no operacional</b>		(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)	(4.898)
<b>Utilidad antes de impuesto</b>		11.514	11.675	11.838	12.003	12.170	12.339	12.510	12.683	12.858	13.035
<b>Impuesto</b>		(1.727)	(1.868)	(1.953)	(2.041)	(2.069)	(2.098)	(2.127)	(2.156)	(2.186)	(2.216)
<b>Utilidad después de impuesto</b>		9.787	9.807	9.885	9.962	10.101	10.241	10.383	10.527	10.672	10.819
<b>Depreciación</b>		4.898	4.898	4.898	4.898	4.898	4.898	4.898	4.898	4.898	4.898
<b>Flujo de caja puro</b>	(58.845)	14.685	14.705	14.783	14.860	14.999	15.139	15.281	15.425	15.570	15.717

**Tabla 7: Flujo de caja ( US\$)**

(Valores entre paréntesis son negativos)

La realización de este estudio tuvo como objetivo poder desarrollar un tratamiento de descontaminación de un agua residual de mina, cuyas características se describen en la Tabla 1, que cumpla con las exigencias ambientales hoy vigentes en nuestro país. En particular cumplir con la normativa relacionada a las descargas de aguas residuales industriales a cuerpos de aguas naturales.

El tratamiento propuesto está seccionado en tres etapas, las cuales cumplen objetivos en función de la remoción y recuperación de cobre y molibdeno presentes en esta agua. Todas fueron debidamente probadas de modo que sea posible asegurar una adecuada eficiencia de funcionamiento.

Tanto la remoción como la recuperación de cobre y molibdeno se llevan a cabo en reactores de extracción por solventes del tipo *hollow fibers*, tecnología que ha resultado técnica y eficientemente adecuada para tales procesos.

La recuperación de estos metales pesados y su devolución a los procesos hidrometalúrgicos, permiten que este proyecto presente ventajas económicas en su implementación, pues si bien es cierto los proyectos ambientales no generarían ingresos importantes, este proyecto presenta un flujo de caja que lo hace sustentable como proyecto de inversión ambiental, con un VAN y un TIR que le confieren viabilidad económica

El tratamiento propuesto es de simple manejo y no requiere de una capacitación especializada.

La remoción de metales mediante el uso de membranas líquidas presenta ventajas con respecto a otras técnicas alternativas, como resinas de intercambio iónico (IX) y precipitación química (PX). En general, las resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de aguas no son selectivas en la remoción de cobre y molibdeno. Para hacerlas selectivas se



requiere un pre-tratamiento. La cinética de adsorción es lenta y engorrosa, y estaría limitada a tratamiento de volúmenes bajos. No obstante, en el mercado chileno es posible encontrar resinas específicas tanto para cobre como para molibdeno que actúen en soluciones residuales provenientes de procesos de extracción por solventes. La precipitación química puede ser selectiva bajo condiciones controladas, pero aún así la remoción y recuperación es de menor eficiencia. Además los precipitados se redisuelven en un alto porcentaje si no hay un control adecuado de acidez del medio. Por otro lado, el uso de precipitantes genera en la solución a tratar y en los lodos cargas de contaminantes adicionales, complejos de tratar y manejar. Frente a estas dos alternativas, el proceso de SX en reactores de fibras huecas aún presenta ventajas técnicas puesto que su utilización permite realizar en un sólo paso dos procesos simultáneos, esto es extracción y retroextracción, con lo que se obtienen soluciones concentradas en el metal a recuperar.



Un buen manejo de los diferentes efluentes generados en la industria requiere la consideración de posibles vías de recuperación de algún componente que esté siendo eliminado, por esto este proceso de descontaminación considera la recuperación de algunos metales presentes en el agua residual, confiriéndole a este proceso un atractivo técnico frente a otros procesos de descontaminación desarrollados hoy en la industria nacional.

De acuerdo a las características del agua residual proveniente del proceso de lixiviación de minerales oxidados de la mina Río Blanco Dos, y considerando la normativa nacional vigente con respecto a las descargas de aguas residuales a cuerpos de aguas superficiales de carácter fluvial, fue posible diseñar un tratamiento de descontaminación que cumpliera con esta normativa que a partir de septiembre de este año comienza a regir. El diseño de tratamiento consideró la recuperación de los iones metálicos cobre y molibdeno teniendo una eficiencia de recuperación de 92 y 90% respectivamente, confiriendo esta recuperación un atractivo económico al proceso de descontaminación.

Los procesos involucrados en la remoción de contaminantes como sólidos suspendidos y las especies metálicas no consideradas en la recuperación, son imprescindibles tanto para el funcionamiento del proceso de recuperación de los metales cobre y molibdeno, como para el proceso de descontaminación global. Quizás las técnicas y equipos empleados no son de última generación, pero cumplen con los objetivos planteados.

Al ser este diseño probado a escala de laboratorio y semi-piloto, es posible pensar en su pronta implementación, ofreciendo una alta eficiencia en cuanto a descontaminación y recuperación de metales.

Por otro lado, el desarrollo de los procesos de extracción por solventes ha conllevado a mayores estudios con respecto a los extractantes utilizados, por lo que es posible pensar en su aplicación en la remoción y/o recuperación de especies presentes en efluentes generados en

otras actividades productivas. Unido a lo anterior se encuentra el avance en el área de las ciencias de los materiales, en particular las relativas a compuestos poliméricos, tanto en la síntesis de membranas de menor espesor, lo que se traduciría en un mayor flujo metálico (moles/seg  $\text{cm}^2$ ), como con mayor carácter hidrofóbico y obviamente de menor costo.

En cuanto al aspecto económico, de acuerdo al flujo de caja la implementación de este sistema requiere de una inversión inicial cercana a los 60 mil dólares, con una evaluación económica tal que es posible respaldar su viabilidad como proyecto de inversión ambiental, lo que hace pensar en una posible y pronta implementación.

Sin embargo, es claro que esta es una primera aproximación al diseño de un tratamiento de descontaminación de aguas considerando la utilización de reactores de membranas líquidas del tipo *hollow fiber* en la recuperación de metales, por lo que aún queda trabajar en la optimización del tratamiento, es decir, realizar evaluaciones en cuanto a eficiencia técnica y energética que se traducen directamente en beneficios económicos.

1. *Induambiente*, **45**, 13 (2000)
2. *Minería Chilena*, **210**, 65 (1998)
3. *Induambiente*, **42**, 17 (2000)
4. *Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Superficiales*, (2000)
5. *Minería Chilena*, **216**, 39 (1999)
6. Kirk and Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, **9**, 757, (1980)
7. N. N. Li, Separation of Hydrocarbons by liquid membrane permeation, *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev.*, **10** (2), 215 (1971)
8. D. K. Schiffer, A. Hochauer, D. F. Evans and E. L. Cussler, *Nature*, **250**, 484 (1974)
9. K. R. Chitra, A. G. Gaikwad, G. D. Surender and A. D. Damoradan, *Hydrometallurgy*, **44**, 377 (1977)
10. M. Campderrós and J. Marchese, *Journal of Membrane Science*, **164**, 205 (2000)
11. F. R. Valenzuela, S. Poblete, J. Sapag-Hagar, C. Tapia y C. Basualto, *Boletín Sociedad Chilena de Química*, **40**, 25 (1995)
12. F. R. Valenzuela, J. P. Andrade, J. Sapag, C. Tapia and C. Basualto, *Minerals Engineering*, **8**, 893 (1995)
13. F. R. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag and C. Paratori, *Minerals Engineering*, **9**, 15 (1996)
14. F. R. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag and C. Tapia, *Minerals Engineering*, **10**, 1421 (1997)
15. F. R. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag, *Journal of Membrane Science*, **155**, 163 (1999)
16. J. S. Gill, H. Singh, C. K. Gupta, *Hydrometallurgy*, **55**, 113 (2000)
17. F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 123 (1993)
18. R. D. Noble and S. A. Stern, *Membrane Separations Technology*, Elsevier Science, (1995)
19. R. Chakraborty and S. Datta, *Hydrometallurgy*, **43**, 169 (1996)



- \* 20. A. J. Kemperman, H. H. Rolevink and H. Strathmann, *Separation and Purification Technology*, **12**, 119 (1997)
21. F. Valenzuela, *Latin American Applied Research*, **24**, 33-39, (1994)
22. F. Valenzuela, C. Basualto, *Latin American Applied Research*, **24**, 175-179, (1994)
23. F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia, *Minerals Engineering*, (10), **12**, 1421-1427, (1997)
- ✓ \* 24. G. Fair, J. Geyer, *Purificación de Aguas y Tratamiento y Remoción de Aguas Residuales*, decimocuarta reimpresión, Vol. II, **38**, (1999)
25. [www.codelco.com](http://www.codelco.com)
26. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales, artículo 1, punto 3.12
- ✓ \* 27. W. Wesley, *Industrial Water Pollution Control*, segunda edición, **3**, (1989)
- \* 28. Sistemas de Filtración Líquida por Bolsas, Especificaciones Técnicas GAF® Filter Systems
- \* 29. M. H. Carrasco, *Especiación Acuosa en Circuitos de Lixiviación de Minerales de Cobre*, Memoria de Título Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química Universidad de Chile, (1998)
30. F. Valenzuela, S. Poblete, J. Sapag, C. Tapia y C. Basualto, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **40**, 25-31, (1995)
- \* 31. F. Valenzuela, H. Aravena, C. Basualto, J. Sapag y C. Tapia, *Separation Science and Technology*, **35**, 1409-1421, (2000)
32. F. Valenzuela, C. Basualto, C. Martinez, J. Sapag y C. Tapia, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **42**, 229-235, (1997)
- \* 33. Henkel Corporation, *Solvent Extraction Using Henkel Liquid Ion Exchange Reagents*, 9-11, (1997)
- \* 34. C. Basualto, *Estudio de la Extracción de Cu (II) con una Salicilaldoxima en un Reactor Tubular basado en Membranas Líquidas del tipo Hollow Fiber*, Memoria de Título Facultad de Cs. Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Cs. de los Alimentos y Tecnología Química, Universidad de Chile, (1993).
- \* 35. F. Valenzuela, H. Aravena, C. Basualto, J. Sapag y C. Tapia, *Separation Science and*



*Technology*, **35**, 1416-1421, (2000)

36. F. Valenzuela, *Extraction of Copper and Molybdenum using Continuous Extractor with a Hollow Fiber*, Master of Engineering Thesis, Kyushu University, Faculty of Engineering, Department of Organic Synthesis, (1983)
37. F. Valenzuela, H. Aravena, C. Basualto, J. Sapag y C. Tapia, *Separation Science and Technology*, **35**, 1419, (2000)
38. Y. Sato, F. Valenzuela, T. Tsuneyuki, K. Kondo, F. Nakashio, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **20** (3), 317-321 (1987)
39. Cognis Corporation, *Mining Chemicals Technology, Technical Bulletin*, 13-15, (1997)
40. M<sup>a</sup>. Espinoza, *Estudio de Equilibrio de Extracción Líquido-Líquido de Molibdeno con Diversos Extractantes*, facultad de Cs. Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Cs. de los Alimentos y Tecnología Química, Universidad de Chile, (1998)
41. B. Saez, *Control de Calidad del Agua*, Depto. Ingeniería Hidraulica y Ambiente, Pontificia Universidad Católica, (1994)
42. Proyecto Reglamento sobre Manejo Sanitario de Residuos Peligrosos
43. INQUINAT CHILE LTDA., Distribuidor DOW Chemical
44. N. Sapag, R. Sapag, *Preparación y Evaluación de Proyectos*, 3<sup>a</sup> edición, (1995)

## ***APÉNDICES***

**APÉNDICE A: Cálculo de la potencia de la bomba para transportar agua residual desde estanque ecualizador hasta la salida del Módulo A.**

Para la estimación de la potencia se utiliza el cálculo convencional desde el punto de vista del proceso unitario de transporte de fluidos mediante la ecuación (A.1) de potencia hidráulica y la ecuación (A.2) de Bernoulli, las cuales se describen a continuación:

$$P = \gamma Q W \quad (A.1)$$

$$Z_1 + [V_1^2/2g] + [P_1/\gamma] \pm W + U \pm Q - F = Z_2 + [V_2^2/2g] + [P_2/\gamma] + U \quad (A.2)$$

Utilizando la ecuación de Bernoulli y considerando la Figura 16, se tiene que el trabajo realizado por la bomba viene dado por:

$$W = Z_2 + F + (P_2 - P_1) \quad (A.3)$$

A continuación aparecen cada uno de los términos necesarios para encontrar el valor de W.

$Z_1$  = Nivel de succión de agua, ubicado a 2,20 m de profundidad.

$Z_2$  = Nivel de salida de agua en el estanque de coagulación,  $Z_2$  es igual a 6 m.

Se considera el uso de cañerías de 1 pulgada en todo el sistema excepto en las conexiones de los Módulo A y B donde se utilizarán mangueras con diámetro de 1/8 pulg.

El largo total de las cañerías sería de 45 m hasta la salida del Módulo A. El largo total de las mangueras sería de 9,6 m.

Las pérdidas de carga son calculadas considerando el máximo caudal de 0,83 m<sup>3</sup>/h (8,14 x 10<sup>-3</sup> pies<sup>3</sup>/s).

Para el cálculo de la pérdida de carga se utiliza la ecuación de D'Arcy, la que se describe a continuación:

$$\Delta H_f = [V^2/2g] [L/D] f' \quad (\text{A.4})$$

Para cañerías de 1 pulgada se tiene que la pérdida de carga por fricción tiene un valor igual a 7,94 pies. Este es calculado con los datos que siguen:

$$\begin{aligned} V &= \text{Velocidad lineal del fluido} \\ &= 1,357 \text{ pie/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{eq} &= \text{Largo equivalente incluye fittings} \\ &= 45 \text{ m cañerías} + 20 \text{ codos} + 8 \text{ válvulas retención} + 13 \text{ válvulas globo} + 18 \text{ T} \\ &= 148 \text{ pies} + 60 \text{ pies} + 70 \text{ pies} + 386 \text{ pies} + 94 \text{ pies} \\ &= 758 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D &= \text{Diámetro de cañerías} \\ &= 0,0874 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f' &= \text{Coeficiente de fricción que depende del número de Reynolds y } \phi \\ &= 0,032 \end{aligned}$$

Para el cálculo de  $f'$  se tiene:

$$\begin{aligned} Re &= \text{N}^\circ \text{ de Reynolds} \\ &= 10.966 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi &= \text{Rugosidad relativa de cañerías} \\ &= 0,0017 \end{aligned}$$



Para mangueras de 1/8 pulgada se tiene que la pérdida de carga por fricción tiene un valor igual a 6,45 pies; éste es calculado con los datos que siguen:

$$\begin{aligned} V &= \text{Velocidad lineal del fluido} \\ &= 2,59 \text{ pies/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{eq} &= \text{Largo equivalente} \\ &= 31,5 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D &= \text{Diámetro de mangueras} \\ &= 0,0224 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f' &= \text{Coeficiente de fricción que depende del número de Reynolds y } \phi \\ &= 0,044 \end{aligned}$$

Para el cálculo de  $f'$  se tiene:

$$\begin{aligned} Re &= \text{N}^\circ \text{ de Reynolds} \\ &= 5387 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi &= \text{Rugosidad relativa de cañerías} \\ &= 0,006 \end{aligned}$$

Dado que la cañería de succión del agua se encontrará sumergida en el estanque equalizador habrá una presión ejercida por la columna de agua igual a 1 m correspondiente a 20 m<sup>3</sup> de agua, cantidad mínima para que comience a funcionar el proceso de tratamiento.

Entonces:

$$\begin{aligned} P_1 &= P \text{ atmosférica} + P \text{ columna de agua [lbf/pie}^{2*}] \\ &= 2116,8 \text{ lbf/pie}^2 + 207 \text{ lbf/pie}^2 \end{aligned}$$

$$P_1 = 2324 \text{ lbf/pie}^2$$

Dado el peso específico de la solución a transportar, este valor de presión corresponde a una columna de 37,2 pies.

El ingreso del agua residual es realizado por la parte inferior del estanque, por lo que la presión que se debe vencer corresponde a la atmosférica además de la presión ejercida por la columna de agua en el estanque, por esto el valor de la presión 2 viene dado por:

$$P_2 = 2116,8 \text{ lbf/pie}^2 + 1033,2 \text{ lbf/pie}^2$$

Esta presión 2, de acuerdo al peso específico del agua a transportar corresponde a una columna de 50 pies

Cabe señalar que en las pérdidas de carga por fricción debe considerarse la presión que el fluido debe vencer al pasar por el filtro (36,3 psi máx.) y la del Módulo A y B (10 psi cada uno), las que corresponden a 83,9 pies y 23,1 pies respectivamente.

De acuerdo a la ecuación de Bernoulli se tiene:

$$\begin{aligned} W &= Z_2 + F + (P_2 - P_1) \\ &= 19,7 \text{ pies} + 7,94 \text{ pies} + 6,45 \text{ pies} + 83,9 \text{ pies} + 23,1 \text{ pies} + (50,0 \text{ pies} - 37,2 \\ &\quad \text{pies}) \\ &= 154 \text{ pies} \end{aligned}$$

Con la ecuación para determinar la potencia necesaria de la bomba transportadora del agua residual se tiene:

$$\begin{aligned} HP &= [(Q W \gamma)] / 550 \\ &= 0,14 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Si se considera que la bomba trabaja a 70% se tiene:

$$HP = 0,2$$

Con este resultado se tiene que para el transporte del agua residual es necesaria una bomba centrífuga de ½ HP.

**APÉNDICE B: Cálculo potencia bomba para realizar impregnación de módulos de fibras huecas.**

Para el cálculo de la potencia son utilizadas las ecuaciones de potencia hidráulica y de Bernoulli que se describen en el Apéndice A.

El trabajo realizado por la bomba viene dado por la ecuación (B.1):

$$W = Z_2 + F \quad (B.1)$$

A continuación aparecen cada uno de los términos necesarios para encontrar el valor de W.

$Z_1$  = Nivel de succión de solución orgánica, ubicado al nivel del suelo

$Z_2$  = Nivel de salida de solución orgánica desde módulo extractor.

Para el cálculo de la pérdida de carga se utiliza la ecuación (A.4)

El largo total de las cañerías por donde circula la solución orgánica es de 7,10 m. El largo total de las mangueras es de 4,5 m.

Las pérdidas de carga son calculadas considerando que la impregnación se lleve a cabo en un período de 15 minutos.

Considerando que el volumen ocupado por la solución orgánica al realizar la impregnación es de  $4,11 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , y el tiempo requerido para la impregnación, el caudal de impregnación es de  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  o  $1,77 \times 10^{-4} \text{ pie}^3/\text{s}$ .

Para cañerías de 1 pulgada se tiene que la pérdida de carga por fricción es igual a 0,160 pies. Este es calculado con los datos que siguen:



$$\begin{aligned} V &= \text{Velocidad lineal del fluido} \\ &= 0,0295 \text{ pie/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{eq} &= \text{Largo equivalente incluye fittings} \\ &= 7,10 \text{ m cañerías} + 4 \text{ codos} + 1 \text{ válvulas retención} + 2 \text{ válvulas globo} + 13 T \\ &= 23,3 \text{ pies} + 11,2 \text{ pies} + 8,74 \text{ pies} + 59,4 \text{ pies} + 68,2 \text{ pies} \\ &= 171 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D &= \text{Diámetro de cañerías} \\ &= 0,0874 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f' &= \text{Coeficiente de fricción que depende del número de Reynolds} \\ &= 6,05 \end{aligned}$$

Para el cálculo de  $f'$  se tiene:

$$\begin{aligned} Re &= \text{N}^\circ \text{ de Reynolds} \\ &= 387 \end{aligned}$$

Para mangueras de 1/8 pulgada se tiene que la pérdida de carga por fricción es de 3,69 pies, éste es calculado con los datos que siguen:

$$\begin{aligned} V &= \text{Velocidad lineal del fluido} \\ &= 0,429 \text{ pies/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{eq} &= \text{Largo equivalente} \\ &= 14,8 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D &= \text{Diámetro de mangueras} \\ &= 0,0224 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$f' = \text{Coeficiente de fricción que depende del número de Reynolds} \\ = 2$$

Para el cálculo de  $f'$  se tiene:

$$\text{Re} = \text{N}^\circ \text{ de Reynolds} \\ = 32$$

Cabe señalar que en las pérdidas de carga por fricción debe considerarse la presión que el fluido debe vencer al pasar por Módulo A ( $1440 \text{ lbf/pie}^2$ ), las que corresponden a 23,1 pies.

De acuerdo a la ecuación de Bernoulli se tiene:

$$W = Z_2 + F \\ = 4,59 \text{ pies} + 0,160 + 3,69 \text{ pies} + 23,1 \text{ pies} \\ = 31,5 \text{ pies}$$

Con la ecuación (14) se determina la potencia necesaria de la bomba transportadora de la solución orgánica, obteniéndose un valor de  $5,12 \times 10^4 \text{ HP}$ .

Si se considera que la bomba trabaja a 70% se tiene:

$$\text{HP} = 7,3 \times 10^4$$

**APÉNDICE C: Cálculo potencia bomba para circulación de la fase acuosa de stripping.**

Para el cálculo de la potencia de la bomba son utilizadas las ecuaciones (A.1) y (A.2)  
A continuación aparecen cada uno de los términos necesarios para encontrar el valor de W.

$Z_1$  = Nivel de succión de la fase acuosa de *stripping*, ubicado al nivel del suelo

$Z_2$  = Nivel de salida de la fase acuosa de *stripping* desde módulo extractor.

Para el cálculo de la pérdida de carga se utiliza la ecuación (A.4)

El largo total de las cañerías por donde circula la fase acuosa de *stripping* es de 7,10 m. El largo total de las mangueras es de 4,5 m.

Las pérdidas de carga son calculadas considerando una velocidad de flujo de 0,58 m<sup>3</sup>/h (o 5,69 x 10<sup>-3</sup> pie<sup>3</sup>/s)

Para cañerías de 1 pulgada se tiene que la pérdida de carga por fricción es tiene un valor igual a 0,984 pies. Este es calculado con los datos que siguen:

V = Velocidad lineal del fluido  
= 0,949 pie/s

$L_{eq}$  = Largo equivalente incluye fittings  
= 7,10 m cañerías + 4 codos + 1 válvulas retención + 2 válvulas globo + 13 T  
= 23,3 pies + 11,2 pies + 8,74 pies + 59,4 pies + 68,2 pies  
= 171 pies

D = Diámetro de cañerías  
= 0,0874 pies

$$f' = \text{Coeficiente de fricción que depende del número de Reynolds y } \phi \\ = 0,036$$

Para el cálculo de  $f'$  se tiene:

$$\text{Re} = \text{N}^\circ \text{ de Reynolds} \\ = 7.820$$

$$\phi = 0,0017$$

Para mangueras de 1/8 pulgada se tiene que la pérdida de carga por fricción es de 5,17 pies, éste es calculado con los datos que siguen:

$$V = \text{Velocidad lineal del fluido} \\ = 14,4 \text{ pies/s}$$

$$L_{eq} = \text{Largo equivalente} \\ = 14,8 \text{ pies}$$

$$D = \text{Diámetro de mangueras} \\ = 0,0224 \text{ pies}$$

$$f' = \text{Coeficiente de fricción que depende del número de Reynolds y } \phi \\ = 0,035$$

Para el cálculo de  $f'$  se tiene:

$$\text{Re} = \text{N}^\circ \text{ de Reynolds} \\ = 30240$$

$$\phi = 0,006$$



Cabe señalar que en las pérdidas de carga por fricción debe considerarse la presión que el fluido debe vencer al pasar por Módulo A (1440 lbf/pie<sup>2</sup>), las que corresponden a 23,1 pies.

De acuerdo a la ecuación de Bernoulli se tiene:

$$\begin{aligned} W &= Z_2 + F \\ &= 4,59 \text{ pies} + 0,984 \text{ pies} + 5,17 \text{ pies} + 23,1 \text{ pies} \\ &= 33,8 \text{ pies} \end{aligned}$$

Con la ecuación (A.5) se determina la potencia necesaria de la bomba transportadora de la fase acuosa de stripping, obteniéndose un valor de **0,022 HP**.

Si se considera que la bomba trabaja a 70% se tiene:

$$HP = 0,03$$

**APÉNDICE D: Cotizaciones de equipos, estanques, soluciones**

<i>Activos</i>	<i>Valor (US\$)</i>	<i>Valor ( U.F.)</i>	<i>Vida Útil</i>
Estanque 1m <sup>3</sup>	757	28,6	10
Estanque stripping (2)	550	20,8	10
Estanque stripping (4)	353,7	13,4	10
Cañería PVC[45 m]	26,3	0,99	10
Fittings (T) [25]	5,50	0,21	10
Fittings (codo 90°) [15]	5,7	0,22	10
Mangueras [10 m]	106	4,01	10
Módulos MLSS	39.970,7	1.511,5	10

<i>Variables</i>	<i>Valor (US\$)</i>	<i>Valor ( U.F.)</i>
Kerosene anual	1537,1	58,1
LIX 860 N-IC anual	2.562	96,9
Alamine 336 anual	1.553	58,7
FeCl <sub>3</sub> anual	8.028	303,6
NaOH anual	456	17,2
Polímero anual	2.100	79,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anual	1.345	50,9
NH <sub>4</sub> OH anual	1.972,6	74,6
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> anual	896,6	33,9

<i>Ingresos</i>	<i>Valor (US\$)</i>	<i>Valor (UF)</i>
cobre	11.716,6	443,1
molibdeno	14.882,1	562,8

## **APÉNDICE E: Normativa relacionada a las descargas de residuos líquidos**

a. *Ley N° 3133/16*: Ministerio de Obras Públicas, publicada en el Diario Oficial del 7 de septiembre de 1916. Determina la neutralización de residuos provenientes de establecimientos industriales. Establece como norma general que los establecimientos industriales de distinta índole no pueden vaciar sus aguas en ningún medio acuífero, sin antes depurarlas o neutralizarlas, por medio de un sistema adecuado y permanente, y tampoco podrán arrojar a dichos cauces o depósitos de aguas las materias sólidas que puedan provenir de esos establecimientos ni las semillas perjudiciales a la agricultura.

b. *Decreto Supremo N° 351/93*: Ministerio de Obras Públicas, publicado en el Diario Oficial del 23 de febrero de 1993. Establece el Reglamento para la neutralización de residuos líquidos industriales a que se refiere la Ley N° 3133. De acuerdo con lo establecido en los artículos 1° y 2° de la ley, los establecimientos no podrán vaciar RILes u otras sustancias nocivas al riego o a la bebida en ningún acueducto, cauce natural o artificial, superficial o subterráneo que conduzcan aguas, o en vertientes, lagos, lagunas, depósitos de agua, o terrenos que puedan filtrar la napa subterránea sin la autorización del Presidente de la República, otorgada por decreto del Ministerio de Obras Públicas, previo informe favorable de la SISS. Igual autorización será necesaria para los establecimientos cuyos RILes u otras sustancias desagüen en redes de alcantarillado y puedan dañar los sistemas de recolección o tratamiento de aguas servidas, o contravengan las normas vigentes a la bebida o al riego. Las municipalidades y empresas de servicios sanitarios podrán requerir de los establecimientos que evacúen RILes que no contienen sustancias nocivas para la bebida, riego, domésticas, un certificado sobre la calificación de sus RILes, expedido por la SISS.

c. *Decreto con Fuerza de Ley N° 725/67*: Ministerio de Salud, publicado en el Diario Oficial del 31 de enero de 1968. El código sanitario establece, en los artículos 69 a 76 del libro tercero “De la Higiene y Seguridad del Ambiente y de los Lugares de Trabajo”, disposiciones relativas a las aguas y sus usos sanitarios.

d. *Decreto Supremo N° 609/98*: Ministerio de Obras Públicas, publicado en el Diario Oficial del 20 de julio de 1998. Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.

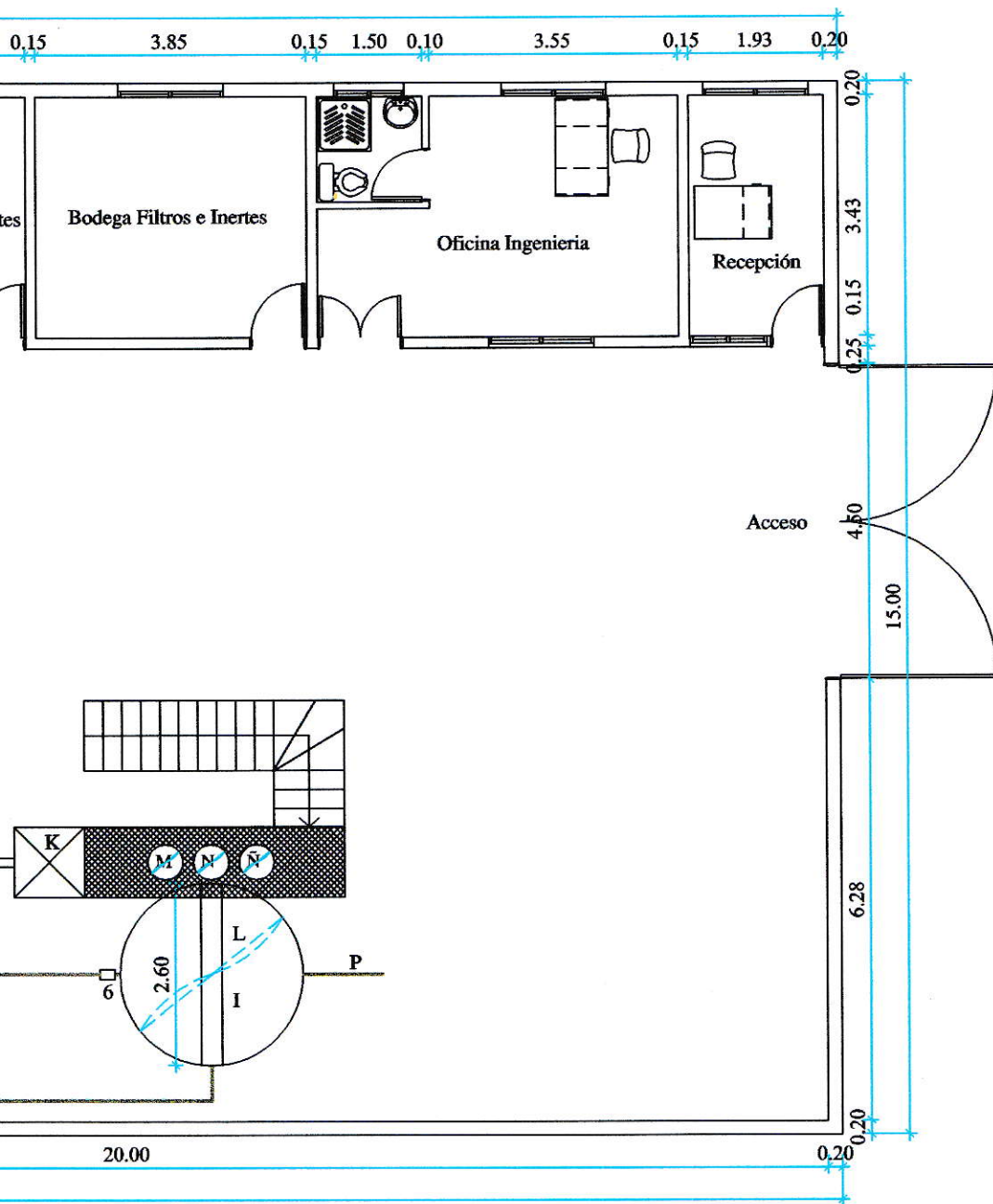
e. *Norma NCh 1333/Of.87*: Instituto Nacional de Normalización, publicada en el Diario Oficial del 22 de mayo de 1987. Establece los requisitos de calidad de agua para diferentes usos.

f. *Decreto Supremo N° 90 del 30 de mayo de 2000*: Publicado en Diario Oficial el 7 de marzo de 2001. Establécese la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Tiene como objetivo de protección ambiental prevenir la contaminación de las aguas marinas y continentales superficiales de la República, mediante el control de contaminantes asociados a los residuos líquidos que se descargan a estos cuerpos receptores. Con lo anterior se logra mejorar sustancialmente la calidad ambiental de las aguas, de manera que éstas mantenga o alcancen la condición de ambientes libres de contaminación, de conformidad con la Constitución y las Leyes de la República. Establece la concentración máxima de contaminantes permitida para residuos líquidos descargados por las fuentes emisoras, a los cuerpos de agua marinos y continentales superficiales de la República de Chile.

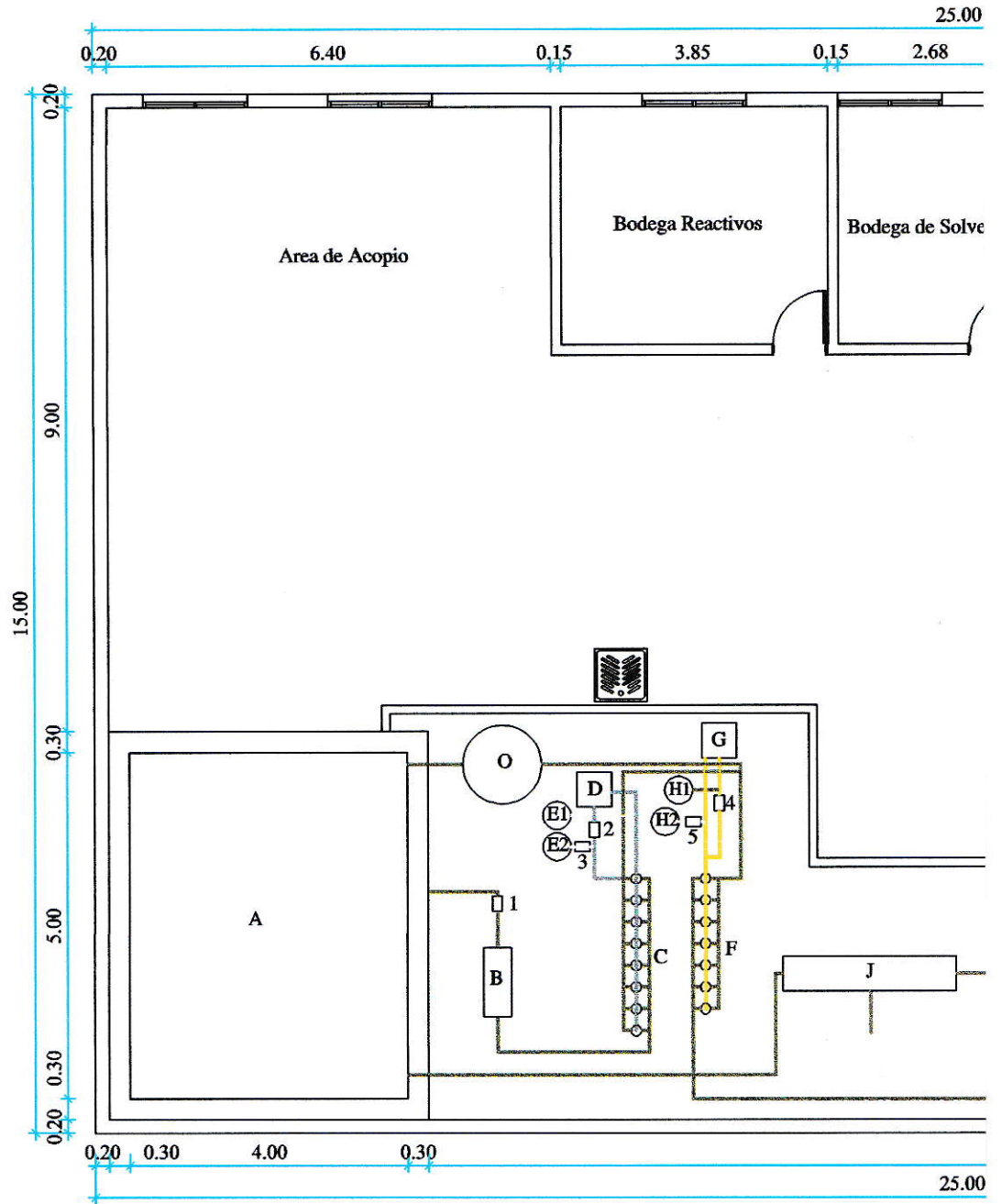


***ANEXOS***

***ANEXO A***



- |  |                       |          |
|--|-----------------------|----------|
| NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | M : NaOH              | 1: Bomba |
| Alamine 336  | N : FeCl <sub>3</sub> | 2: Bomba |
| Alacion  | Ñ : Polímero Aniónico | 3: Bomba |
|  | O : Estanque          | 4: Bomba |
|  | P : Descarga Final    | 5: Bomba |
|  |                       | 6: Bomba |



**PLANTA GENERAL**

- |  |                       |
|--|-----------------------|
| A: Ecuador   | G: Solucion Stripping |
| B: Filtro Prensa                                     | H: Solucion Organica  |
| C: Modulo A  | I : Estanque de Coag  |
| D: Solucion Stripping H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | J: Filtro Prensa      |
| E: Solucion Organica LIX860 N-IC                     | K: Monta Carga        |
| F: Modulo B  | L: Agitador           |



**ANEXO B**

