

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

1992
L624
C.2

ESTUDIO DE LA CINETICA DE LIXIVIACION DE
CONCENTRADOS SULFURADOS DE COBRE CON
CLORURO FERRICO

00000



MARIA ELENA LIENQUEO CONTRERAS

Tesis para optar al título de Ingeniero Civil Químico y Grado de
Magister en Ciencias de la Ingeniería Mención Química

Profesor Guía : Dr. Ricardo Badilla Ohlbaum
Profesores Comisión : Dr. Tomás Vargas Valero
Dr. Heinz Neuburg Grund
Dr. Héctor Leiva Silva

SANTIAGO - CHILE

Junio, 1992

~~00008-6203~~ 90.6051

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudió la cinética de la lixiviación de un concentrado sulfurado de cobre utilizando como agente oxidante cloruro férrico. La elección de este agente lixivante se basa en el criterio que en los procesos de lixiviación de sulfuros se requiere de un agente oxidante, resultando las sales férricas bastante convenientes debido a su bajo costo, alta solubilidad y fácil regeneración; específicamente se utilizó cloruro férrico debido a que presenta mayor velocidad de lixiviación que el sulfato férrico, según lo señalado por algunos investigadores.

El concentrado sulfurado utilizado provino de la División Chuquicamata de Codelco-Chile. Su composición química indica que posee un 34,5% de cobre total, 0,7% de cobre soluble. Las especies mineralógicas sulfuradas que se encuentran en mayor porcentaje Covelina (18,31%), Calcopirita (15,29%), Calcosina (14,22%), Enargita (13,2%) y Pirita (31,82%). La caracterización química indica que posee un 18,2% de Fe, 2,5% de As, 1,1% de Zn y 7,5% de Insolubles. El estudio granulométrico señala que cerca del 67% se encuentra bajo la malla #400, 22% se encuentra entre la malla #200 - #400 y el resto sobre la malla #200.

Los experimentos de lixiviación se realizaron en matraces agitados, a 100 rpm y diferentes temperaturas (30, 50 y 70°C). Se llevaron a cabo experimentos con distintas concentraciones de fierro(III) (0 - 3000 ppm), concentración de ión cloruro (0 - 2M) y pH (1 a 1,5) en el medio lixivante.

Los resultados experimentales indican que el efecto del pH y la concentración de ión cloruro son nulos en la cinética de lixiviación. Con respecto a la concentración del agente oxidante se puede apreciar que para soluciones que contengan menos de 100 ppm fierro(III) la lixiviación del concentrado no presenta diferencia con respecto a una lixiviación ácida a 30°C, alcanzando un 15% de recuperación de cobre correspondiente a la lixiviación de la especie Calcosina, al cabo de 160 horas. A concentraciones superiores a las 600 ppm de fierro(III) la velocidad de disolución resulta ser independiente de la concentración de fierro(III), obteniéndose niveles de recuperación de 40% al cabo de 160 horas. En el rango intermedio de concentración de fierro(III) se presenta una dependencia lineal entre la concentración de fierro(III) y la cinética del proceso.

El efecto de la temperatura resulta ser significativo, determinándose una energía de

activación de 26 Kcal/mol para un rango entre 30 y 50°C y 1.5 Kcal/mol para el rango entre 50-70°C. A partir de estos valores fue posible deducir que la cinética sufre un cambio en la etapa controlante desde un control por reacción química a un control por transporte del agente oxidante a través del film líquido que rodea al concentrado. Con el propósito de representar las cinéticas de lixiviación se utilizó un modelo de núcleo sin reaccionar, donde el tamaño medio de las partículas varía durante el transcurso de la reacción. Para el rango de temperaturas entre 30 - 50°C se consideró un control químico, mientras que para un rango entre 50 -70°C se consideró un control por transporte del ión férrico a través del film líquido que rodea al concentrado.

Con el objeto de determinar las condiciones bajo las cuales el sistema cloruro presenta mejores recuperaciones que el sistema sulfato se comparan las curvas de recuperación de cobre en el tiempo para la lixiviación con sulfato y cloruro férrico; se puede apreciar que a 30°C ambas curvas presentan tendencias similares. A temperaturas superiores a 50°C el proceso con cloruro férrico muestra cerca de un 10% de mejores niveles de recuperación, al cabo de 170 horas. Esta mejora se basa en la mayor solubilidad que presenta tanto el agente oxidante como los productos de esta lixiviación.

Por último con el fin de predecir la recuperación de cobre de un concentrado determinado, se propone un modelo que es capaz de simular dicha curva y la de generación de hierro(II) a partir de una ponderación de la suma de las cinéticas particulares de cada uno de los sulfuros de cobre que componen el concentrado a tratar.

A Inés Godoy, Gladys Huerta, Loreto Bravo, Fabiola Navarrete, Cecilia Nuñez, Viviana Gajardo y Raúl Córdoba por todo su apoyo durante el desarrollo de la etapa experimental de esta tesis.

A mis compañeros, profesores y personal del Departamento de Ingeniería Química por su amistad y colaboración en mi formación profesional.

Por último deseo agradecer al proyecto FONDECYT 1276-90 que financió el desarrollo experimental de esta tesis y a la Escuela de Post-Grado de esta Facultad por otorgarme la Beca que permitió financiar mis estudios de Post-Grado.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud a las siguientes personas:

A mi profesor guía Dr. Ricardo Badilla por la confianza y enseñanzas entregadas durante la realización de esta tesis.

A los miembros de la comisión por haber revisado y corregido los borradores de esta tesis.

A Jesús Casas por sus consejos y gran ayuda en el desarrollo de este trabajo.

A Blanca Escobar y Leandro Herrera por su apoyo y por los conocimientos entregados durante el tiempo que he permanecido desarrollando esta tesis.

A Cecilia Peschke, Patricia Torres, Iván González y Sergio Duarte por su amistad y compañerismo durante todo este tiempo.

A Inés Godoy, Gladys Huerta, Loreto Bravo, Fabiola Navarrete, Cecilia Nuñez, Viviana Gajardo y Raúl Córdova por todo su apoyo durante el desarrollo de la etapa experimental de esta tesis.

A mis compañeros, profesores y personal del Departamento de Ingeniería Química por su amistad y colaboración en mi formación profesional.

Por último deseo agradecer al proyecto FONDECYT 1276-90 que financió el desarrollo experimental de esta tesis y a la Escuela de Post-Grado de esta Facultad por otorgarme la Beca que permitió financiar mis estudios de Post-Grado.

INDICE

CAPITULO I	ANTECEDENTES DEL PROCESO DE LIXIVIACION DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE COBRE	
1.1-	Introducción	1
1.2-	Aspectos generales del proceso de lixiviación	2
1.2.1-	Características de los concentrados	2
1.2.2-	Agentes Lixivantes	7
1.2.3-	Termodinámica de las reacciones de lixiviación	10
1.2.4-	Reacciones de lixiviación de las especies sulfuradas	22
1.2.5-	Cinética de lixiviación de minerales sulfurados de cobre	25
	Efecto de la temperatura	26
	Efecto de la concentración de iones en solución	27
	Efecto del área superficial	32
	Efecto de la velocidad de agitación	33
	Efecto de la precipitación del agente oxidante	33
	Efectos galvánicos	34
1.2.6-	Modelos cinéticos de disolución de sulfuros de cobre	35
	Control cinético	
	Expresiones cinéticas de la velocidad de disolución de sulfuros de cobre	
1.3-	Objetivos	45

*A mis queridos padres
y hermano, Gerardo.*

INDICE

CAPITULO I ANTECEDENTES DEL PROCESO DE LIXIVIACION DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE COBRE

1.1.-	Introducción	1
1.2.-	Aspectos generales del proceso de lixiviación	2
1.2.1.-	Característica de los concentrados	2
1.2.2.-	Agentes Lixiviantes	7
1.2.3.-	Termodinámica de las reacciones de lixiviación	18
1.2.4.-	Reacciones de lixiviación de las especies sulfuradas	22
1.2.5.-	Cinética de lixiviación de minerales sulfurados de cobre	25
	Efecto de la temperatura	26
	Efecto de la concentración de iones en solución	27
	Efecto del área superficial	32
	Efecto de la velocidad de agitación	33
	Efecto de la precipitación del agente oxidante	33
	Efectos galvánicos	34
1.2.6.-	Modelos cinéticos de disolución de sulfuros de cobre	36
	Control cinético	38
	Expresiones cinéticas de la velocidad de disolución de sulfuros de cobre	40
1.3.-	Objetivos	48
1.4.-	Comparación de métodos de lixiviación con otros tipos	76
1.4.1.-	Lixiviación de minerales sulfurados	76
1.4.2.-	Lixiviación del concentrado	81

CAPITULO II**MATERIALES Y METODOS**

2.1.-	Materiales	49
2.2.-	Procedimientos	56
2.2.-	Métodos experimentales	57

CAPITULO III**RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES**

	Introducción	60
3.1.-	Lixiviación con cloruro férrico	61
3.1.1.-	Lixiviación de sulfuros de cobre puros	61
3.1.2.-	Efecto de la temperatura en la lixiviación de especies puras	63
3.1.3.-	Efecto de la concentración del ión cloruro en la lixiviación de sulfuros puros	67
3.2.-	Lixiviación del concentrado sulfurado de cobre	70
3.2.1.-	Lixiviación de un concentrado sulfurado de cobre con cloruro férrico	70
3.2.2.-	Efecto de la concentración de cloruro férrico en la lixiviación del concentrado	72
3.2.3.-	Efecto de la concentración de ácido clorhídrico en la lixiviación del concentrado	74
3.2.4.-	Efecto de la temperatura en la lixiviación del concentrado	74
3.3.-	Lixiviación con Sulfato Férrico	77
3.3.1.-	Efecto de la temperatura en la lixiviación del concentrado con sulfato férrico	77
3.4.-	Comparación de la cinética de lixiviación con cloruro férrico y sulfato férrico	78
3.4.1.-	Lixiviación de especies sulfuradas	78
3.4.2.-	Lixiviación del concentrado	81

**CAPITULO IV MODELACION DE LA CINETICA DE LIXIVIACION DE
ESPECIES SULFURADAS Y CONCENTRADOS DE COBRE**

4.1.-	Modelación de las especies sulfuradas de cobre	86
4.1.1.-	Reacciones químicas involucradas	86
4.1.2.-	Desarrollo del Modelo	87
4.1.3.-	Modelación del efecto de la temperatura en la cinética de disolución de los sulfuros puros	96
4.2.-	Modelación del Concentrado de Cobre	98
4.2.1.-	Modelación del efecto de la temperatura en la cinética de disolución del concentrado	98
4.2.2.-	Modelación del efecto de la concentración de ión férico en la cinética de lixiviación del concentrado	100
4.2.3.-	Modelación de las curvas de recuperación del concentrado en base a la cinética de las especies sulfuradas	102

CAPITULO V CONCLUSIONES 108

NOMENCLATURA 111

REFERENCIAS 113

APENDICE 118

CAPITULO I

ANTECEDENTES DEL PROCESO DE LIXIVIACION DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE COBRE

1.1.- INTRODUCCION

En la actualidad la mayoría de las reservas y yacimientos de cobre presentan este metal en forma de minerales sulfurados (especies tales como calcopirita, calcosina, covelina, bornita, etc.). La tecnología para el tratamiento de estos minerales sulfurados presenta dos vías: La vía Pirometalúrgica y la vía Hidrometalúrgica. Para cada planta la decisión de tratar los minerales por uno u otra vía dependerá de su escala de operación (capital de inversión), el tiempo de procesamiento (capital retenido), el precio de venta del metal en el mercado (ingresos) y el tipo de mineral a tratar (ley y complejidad del mineral).

En el caso de procesar minerales sulfurados de cobre de leyes medianas, la vía pirometalúrgica considera una etapa de chancado, molienda, flotación; al finalizar estas etapas se tiene un concentrado sulfurado de cobre, continuándose el proceso con una etapa de fusión y refinación. Alternativamente los procesos hidrometalúrgicos tratan estos concentrados someténdolos a etapas de lixiviación química o biológica, purificación de la solución y electroobtención. Algunas de las principales ventajas de los procesos hidrometalúrgicos son la nula generación de gases contaminantes (anhídrido sulfuroso) y hacen posible el procesamiento de concentrados complejos que presentan baja la eficiencia en procesos pirometalúrgicos convencionales (Ugarte, 1973).

En el tratamiento hidrometalúrgico de concentrados sulfurados de cobre la etapa más lenta es la lixiviación del sulfuro, con la consiguiente liberación del cobre. En esta etapa se utilizan un agente fuertemente oxidante, tales como oxígeno, cloro o soluciones ácidas de sulfato férrico, cloruro férrico, cloruro cúprico, nitrato férrico, etc. Entre los agentes oxidantes mencionados las sales férricas tienen bajo costo, alta solubilidad y son fácilmente regenerables, motivo por el cual se recomienda su uso. Algunos autores

Roman et al., 1973; Dutrizac, 1981; Bolton, 1991), indican que la lixiviación con cloruro férrico es más rápida que con sulfato férrico.

En Chile, el proceso de fundición de concentrados sulfurados de cobre produce alrededor de 1 millón de toneladas de anhídrido sulfuroso al año, lo que genera un impacto ambiental negativo bastante significativo, si no se consideran formas de controlarlo. Es necesario buscar rutas alternativas para el tratamiento de estos concentrados, siendo una de éstas los procesos hidrometalúrgicos. Dado que la lixiviación es una etapa básica en este tipo de proceso, es importante estudiar la cinética de disolución de un concentrado sulfurado de cobre; específicamente para un sistema que utiliza como agente lixivante cloruro férrico con el propósito de caracterizarlo, controlarlo y optimizarlo.

1.2.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO DE LIXIVIACION

1.2.1.- CARACTERISTICA DE LOS CONCENTRADOS

Los concentrados sulfurados de cobre son una mezcla heterogénea de sulfuros que se obtienen luego de un proceso que considera etapas de chancado, molienda y flotación. Convencionalmente estos concentrados siguen una ruta de fundición y posterior refinación del cobre obtenido (vía pirometalúrgica). Otra vía de tratamiento de los concentrados son los procesos hidrometalúrgicos que consisten, esencialmente, en una etapa de lixiviación química o bacteriana, seguida de una etapa de purificación de la solución y finalmente una etapa de electroobtención (Figura N°1.1). Estos procesos hidrometalúrgicos resultan, en la actualidad, más lentos y de mayor costos que los procesos pirometalúrgicos, pero capaces de procesar concentrados complejos con menores niveles de contaminación.

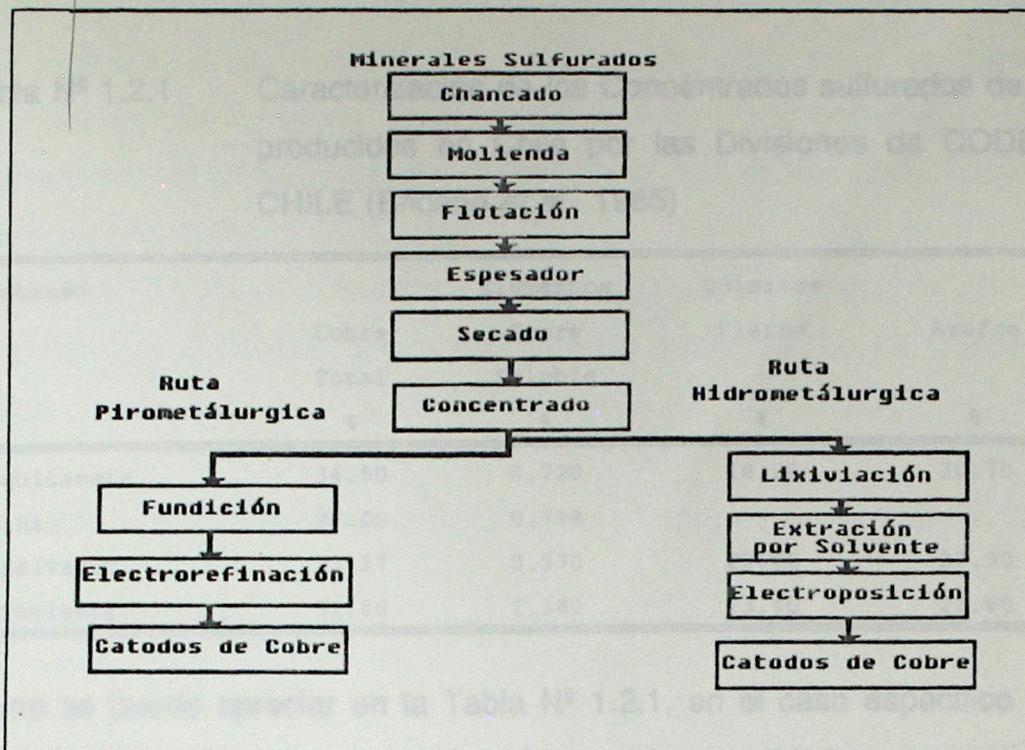


Figura N° 1.1

Tratamientos de concentrados sulfurados de cobre.

Las características de los concentrados tales como composición química, mineralógica, densidad, tamaño de partícula, etc., son diversas y dependen de las características del mineral del cual provienen y el tipo de procesamiento a que fue sometido.

Las principales especies mineralógicas que forman los concentrados sulfurados de cobre son calcopirita, covelina, calcosina, bornita, enargita y pirita formando aproximadamente el 80% del concentrado. Estos concentrados presentan granulometría muy fina (partículas de diámetro inferior a 150 μm) lo que implica poca asociación de las especies mineralógicas y una ley alta (alrededor de 20 al 50%); sus características químicas, mineralógicas y granulométricas dependen del tipo de yacimiento y forma de preparación. Las características de los principales concentrados producidos en el país por

CODELCO-CHILE se presentan en la Tabla N° 1.2.1 y 1.2.2.

Tabla N° 1.2.1 Caracterización de los Concentrados sulfurados de cobre producidos en Chile por las Divisiones de CODELCO-CHILE (Briceño *et al.*, 1985)

Concentrado	Elementos Químicos			
	Cobre	Cobre	Fierro	Azufre
	Total	Soluble		
	%	%	%	%
Chuquicamata	34.50	0.720	18.20	30.70
Andina	28.00	0.798		
El Salvador	33.37	0.570	22.60	37.30
El Teniente	31.40	1.380	23.40	22.80

Como se puede apreciar en la Tabla N° 1.2.1, en el caso específico de los concentrados chilenos los porcentajes de cobre en el concentrado son superiores al 30%.

Tabla N° 1.2.2 Porcentaje de las principales especies sulfuradas presentes en los concentrados producidos en Chile

Concentrado	Especies Sulfuradas					
	Calcopirita	Calcosina	Covelina	Bornita	Enargita	Pirita
	%	%	%	%	%	%
Chuquicamata	14.29	41.22	18.31	0.12	13.02	31.82
Andina	80.47	0.63	0.84	0.37		14.77
El Salvador	14.07	32.24	3.03	0.07	0.54	40.00
El Teniente	77.27	16.27	0.67	4.01	tr	10.09

CARACTERISTICAS DE LAS ESPECIES SULFURADAS DE COBRE

Debido a que el comportamiento de los concentrados frente al proceso de lixiviación suele ser muy complejo, es de interés estudiar el comportamiento de cada uno de los sulfuros en forma separada, motivo por el cual es necesario caracterizar las especies mineralógicas.

En la Tabla N° 1.2.3 se presentan las composiciones químicas de las principales especies sulfuradas de cobre que componen los concentrados de cobre antes mencionados.

TABLA N° 1.2.3 Características químicas de las Especies Sulfuradas de Cobre

Especie Sulfuradas	Peso Molecular	Elementos Químicos		
		Cobre	Fierro	Azufre
		% p/p	% p/p	%p/p
Calcosina	159.14	79.85	0.00	20.151
Covelina	95.60	66.46	0.00	33.54
Calcopirita	183.52	34.62	30.43	34.94
Bornita	501.79	63.31	11.13	25.56
Enargita	393.92	48.39	19.1 As	32.55
Pirita	119.98	0.00	46.55	53.44

Como se puede apreciar en la Tabla N° 1.2.3 la calcosina es la especie que tiene el mayor porcentaje de cobre y el menor porcentaje de azufre. A su vez la calcopirita es la que contiene el menor porcentaje de cobre y el mayor porcentaje de azufre, descontando a la pirita.

La TABLA N° 1.2.4 a 1.2.6 entregan información acerca de las características fisicoquímicas, electrónicas y cristalográficas de las especies sulfuradas de cobre en estudio.

TABLA N° 1.2.4 Características Físicoquímicas de las Principales Especies Sulfuradas de Cobre

Especie Sulfurada	Densidad	Entalpía	Energía de Formación	Capacidad Calórica
	gr/cm ³	Kcal/mol	Kcal/mol	cal/mol °
Calcosina	5.5 - 5.8	-19.00	-20.600	19.5
Covelina	4.6 - 4.7	-11.60	-11.700	11.5
Calcopirita	4.1 - 4.3	-1.49		
Bornita	5.06 - 5.08			
Enargita	4.43 - 4.45			
Pirita	5.02	-38.62	-36.000	

TABLA N° 1.2.5 Características Electrónicas de las Principales Especies Sulfuradas de Cobre

Especie Sulfurada	Resistividad		Tipo de Conductor
	Ohm		
Calcosina	4e-2	8e-5	p
Covelina	8e-5	7e-7	metálico
Calcopirita	2e-4	9e-3	n
Bornita	1e-3	1e-6	p
Pirita	3e-2	1e-3	n y p

TABLA N° 1.2.6 Características Cristalográficas de las Principales Especies Sulfuradas de Cobre

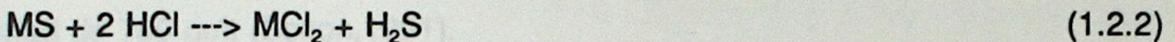
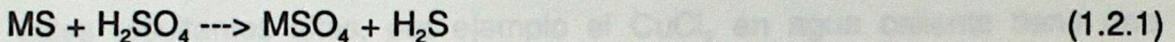
Especie Sulfurada	Dureza	Característica	Estructura Cristalina
Calcosina	2 1/2 3	Imperfectamente sectiles	Rómbica
Covelina	1 1/2 2	Azul	Hexagonal
Calcopirita	3 1/2 4	Frágil Amarilla	Tetragonal
Bornita	3	Tinte Azul Púrpura	Cúbica
Enargita	3		Rómbica
Pirita	6 6 1/2	Cristales Estriados	Cúbica

1.2.2.- AGENTES LIXIVIANTES

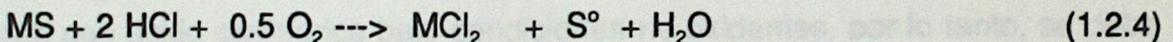
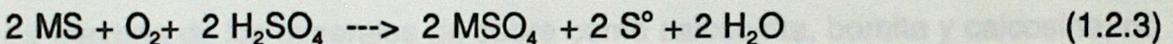
En los procesos hidrometalúrgicos la etapa más lenta resulta ser la lixiviación del concentrado, requiriéndose para este fin de una solución que contenga un agente fuertemente oxidante. Entre los sistemas oxidantes pueden distinguirse los siguientes:

1.1.- Sistemas ácidos

La lixiviación ácida es uno de los procesos fundamentales en la hidrometalurgia. El ácido sulfúrico ha sido extensamente usado, en este proceso, debido a su bajo costo. Sin embargo otros ácidos han sido estudiados tales como ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácidos combinados. En general una reacción de lixiviación ácida puede ser reducida a un estado simple, siendo un proceso que involucra situaciones químicas muy complejas. En el caso de los minerales sulfurados sin agentes oxidantes se tienen reacciones típicas de la forma (Bolton,1991):



A la lixiviación ácida es posible adicionarle algún agente oxidante tal como aire (oxígeno), ión férrico, ión cúprico, etc. En estos casos las reacciones que se producen son del tipo:

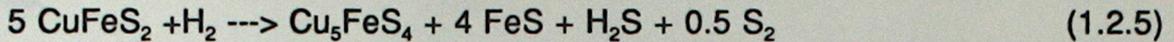


1.- Lixiviación en ácido sulfúrico

Dado que el ácido sulfúrico es el más abundante y barato de los ácidos inorgánicos, ha sido el más utilizado en metalurgia extractiva, resultando ser muy compatible con los proceso de recuperación de cobre, particularmente cuando se procesa mineral sulfurado. La mayor parte de las especies que componen los concentrados sulfurados (calcosina, bornita y enargita) resultan ser disueltos, por efecto del oxígeno, en soluciones de ácido sulfúrico a una velocidad comercialmente aceptable.

Entre los procesos de lixiviación con ácido sulfúrico llevados a escala piloto se encuentra el proceso Sherritt Gordon (Bolton,1991) de lixiviación de calcopirita, el cual utiliza oxígeno como oxidante a 110°C. Las reacciones químicas involucradas permiten

solubilizar cobre, hierro y oxidar el azufre del sulfuro a su estado elemental. Paralelamente se tiene la oxidación de los sulfuros a sulfatos y la oxidación, hidrolización y precipitación del hierro en forma de hidróxidos y jarositas. Cabe destacar que previo a la lixiviación de la calcopirita, ésta debe tratarse por métodos pirometalúrgicos (670°C) transformándose según la reacción:



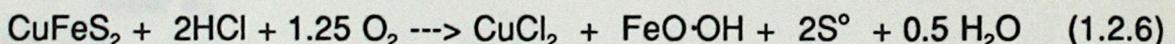
La estimación de costos y cálculo económicos han demostrado que este proceso es competitivo con los modernos procesos de fundición y refinación.

2.- Lixiviación en ácido clorhídrico

El ácido clorhídrico es esencialmente un agente no oxidante, sin embargo, es capaz de disolver algunos minerales oxidados y sulfurados (covelina), llevándolos a la forma de cloruros. La cinética de estas reacciones resulta ser rápida y la solubilidad de las sales resultantes altas, por ejemplo el CuCl_2 en agua caliente tiene una solubilidad de 700 gr/lit (Bolton, 1991).

En las reacciones de lixiviación en ácido clorhídrico de minerales sulfurados en ausencia de agentes oxidantes, el azufre (proveniente de los minerales sulfurados) es transformado en ácido sulfhídrico gaseoso, que puede tratarse para producir azufre.

La mayoría de los minerales de cobre como calcopirita, bornita y calcosina, no se lixivian con ácido clorhídrico bajo condiciones no oxidantes, por lo tanto, se debe adicionar un agente oxidante tal como oxígeno (aire), ión férrico o cúprico, produciéndose reacciones del tipo (Bolton, 1991):

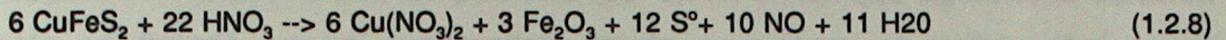
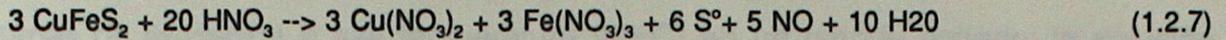


A causa de esto se hace necesario determinar cuales de estos agentes oxidantes entregan mejores condiciones de lixiviación.

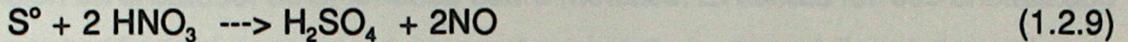
3.- Lixiviación en ácido nítrico

El ácido nítrico es un ácido oxidante y presenta algunas ventajas como lixivante, pero es relativamente caro, siendo útil si se regenera y recircula.

En el caso de lixiviación de calcopirita las reacciones químicas que se producen son (Bolton, 1991):



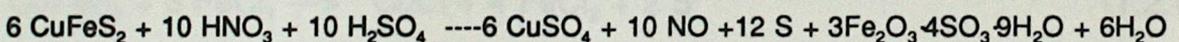
Resulta interesante señalar que dependiendo de las condiciones de operación y especialmente de la concentración de ácido nítrico, el azufre elemental puede ser oxidado a la forma de sulfato generándose ácido sulfúrico, que resulta ser un nuevo agente oxidante.



4.- Mezcla de ácidos

Debido a que existen algunas ventajas al operar con mezcla de ácidos, es interesante considerar una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico (Proceso de Lixiviación Nítrica-Sulfúrica (NSL)). Entre estas ventajas destacan (Bolton,1991):

- a) Se utiliza un fuerte y regenerable agente oxidante (ácido nítrico) que permite disolver cerca del 99% de cobre y otros metales pesados contenidos en los concentrados de cobre sulfurados.
- b) Se elimina el hierro como jarosita, pudiéndose obtener directamente cátodos por medio de purificación electrolítica.
- c) Se pueden recuperar subproductos metálicos.
- d) Los desechos del proceso son estables.
- e) Los costos de capital y operación son favorables al compararlos con otros procesos, pero dependen de la regeneración del ácido nítrico. La reacción ideal es :



El óxido nítrico, NO, producido en esta reacción puede ser recuperado, comprimido y oxidado a NO₂, para posteriormente pasar a formar ácido nítrico nuevamente.

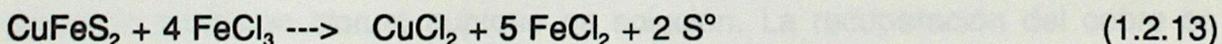
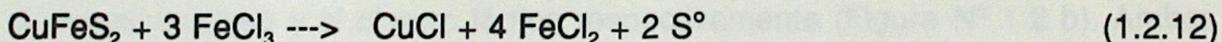
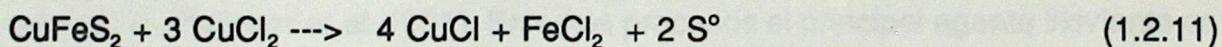
1.2.- Sistema sulfato

La lixiviación de minerales de cobre con sulfato férrico ha presentado muchas aplicaciones a nivel de pilas, botaderos o "in situ"; así como también, para el caso del tratamiento de concentrados, se han diseñados procesos en tanque agitado. Entre este tipo de procesos destaca el descrito por Letowski *et al.*(1979). Este proceso consiste de

dos etapas de lixiviación a alta temperatura (90°C) en un tanque agitado; la solución resultante es tratada en un evaporador, donde se separa el sulfato férrico por cristalización selectiva, quedando el cobre en solución. Posteriormente, la solución resultante se introduce en celdas electroquímicas que utilizan un diafragma de separación entre los compartimientos catódico y anódico, donde se recupera el cobre por electrodeposición en el cátodo, obteniéndose cobre metálico. El sulfato ferroso cristalizado se disuelve en solución ácida y se introduce en el compartimiento anódico de la celda con el objeto de regenerar el agente lixivante, por oxidación. Para completar la regeneración del agente oxidante, se realiza posteriormente una oxidación del sulfato ferroso con oxígeno. El sulfato férrico regenerado es introducido a los tanques de lixiviación, completándose de esta forma el circuito del proceso.

1.3.- Sistema cloruro

Sobre los sistemas de lixiviación con cloruro se han realizados varios estudios. Kunda *et al.* (1975) reportan antecedentes sobre la lixiviación de calcopirita en autoclaves con soluciones de cloruro férrico y cloruro cúprico e indican que los resultados son favorables y el rompimiento de los enlaces con hierro es posible si se adicionan sales de cloruro (NH₄⁺, Na⁺, Mg⁺). El rol de la adición de estas sales es mantener la formación de cloruro cuproso en solución de tal manera que forme complejos, pues si estas sales precipitan la lixiviación se inhibe. Las reacciones que se producen son :



En estos sistemas se aprecia que las reacciones de lixiviación no se ven afectadas por la cantidad de ácido, pero sí por la cantidad de iones cúpricos y férricos.

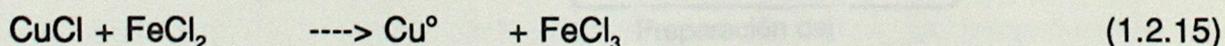
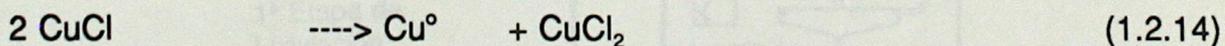
Inicialmente los procesos con cloruros encontraron poca aplicación debido a su alta naturaleza corrosiva, pero este problema ha sido superado gracias a los materiales de construcción más resistentes a la corrosión, tales como fibras plásticas reforzadas, polipropileno, gomas butílicas, aleaciones de titanio, etc.

En los últimos años, se han llevado a cabo trabajos de investigación y desarrollo en base a los procesos de lixiviación con cloruros, varios de los cuales ya han sido evaluados a nivel de escala de laboratorio. Estos procesos se pueden dividir en tres clases :

- Procesos del tipo Canmet Minemet Recherche y Broken Hill Associates Smelters (B.H.A.S) (Hoffmann,1991), en los cuales el concentrado de cobre es lixiviado en contracorriente a 50°C con una solución de cloruro cúprico, generándose una solución de cloruro cuproso. Esta solución, es luego tratada por extracción por solvente, siendo el cobre desorbido en ácido sulfúrico, finalizando el proceso con una electroobtención convencional desde la solución de sulfato.

- Procesos del tipo Cyprus Process y Cymet process (Dutrizac *et al.*,1974), en estos procesos el concentrado de cobre es sometido a dos etapas de lixiviación en contracorriente con una solución de cloruro férrico, cúprico y de sodio, generándose una solución de cloruro cuproso. El hierro es retirado desde la solución en forma de jarosita o hidróxido, durante la segunda etapa de lixiviación. El cobre es recuperado como cloruro cuproso en cristalizadores a vacío, siendo reducido a cobre metálico por medio de hidrógeno en un reactor de lecho fluidizado; junto con esto los iones férricos son regenerados con cloro gaseoso (Figura N° 1.2 a).

- Procesos del tipo Duval's y CLEAR, para el tratamiento de concentrados de calcopirita (Fletcher *et al.*,1991). En estos procesos el principal agente lixivante es el cloruro cuproso y el cloruro férrico respectivamente (Figura N° 1.2 b). Ambos procesos producen cloruro cuproso en solución. La recuperación del cobre se realiza en celdas de diafragma, obteniéndose cobre metálico en el compartimiento catódico y regenerándose la solución lixivante en el compartimiento anódico; las reacciones que se producen se pueden resumir en las siguientes ecuaciones:



Algunos de estos procesos han superado las etapas de laboratorio y han sido llevados a escala de planta piloto, tal como el CLEAR, pero no han tenido éxito

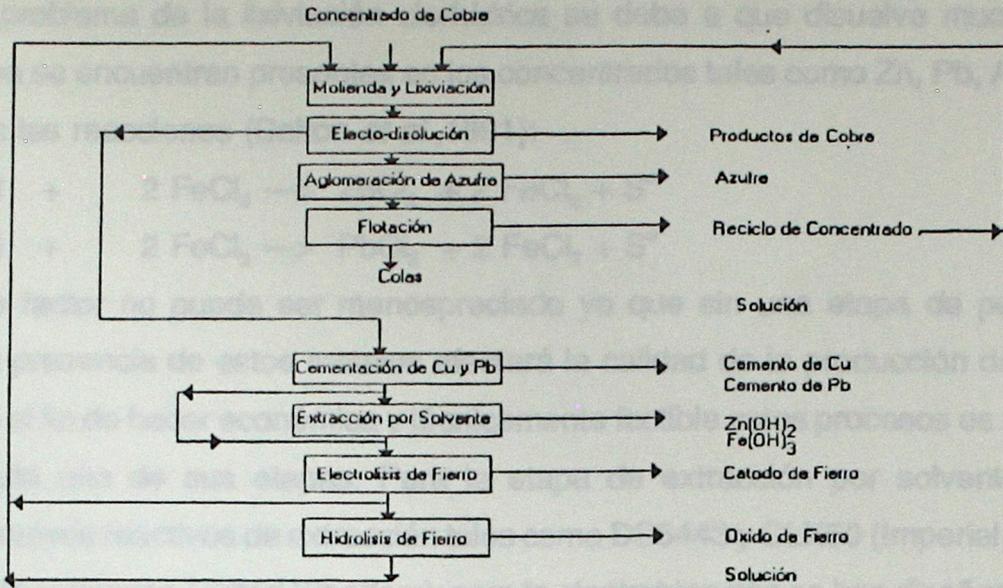


Figura N° 1.2 a)
 Diagrama de Flujo del procesos Cymet para el tratamiento de
 concentrados de calcopirita (Peter, 1974)

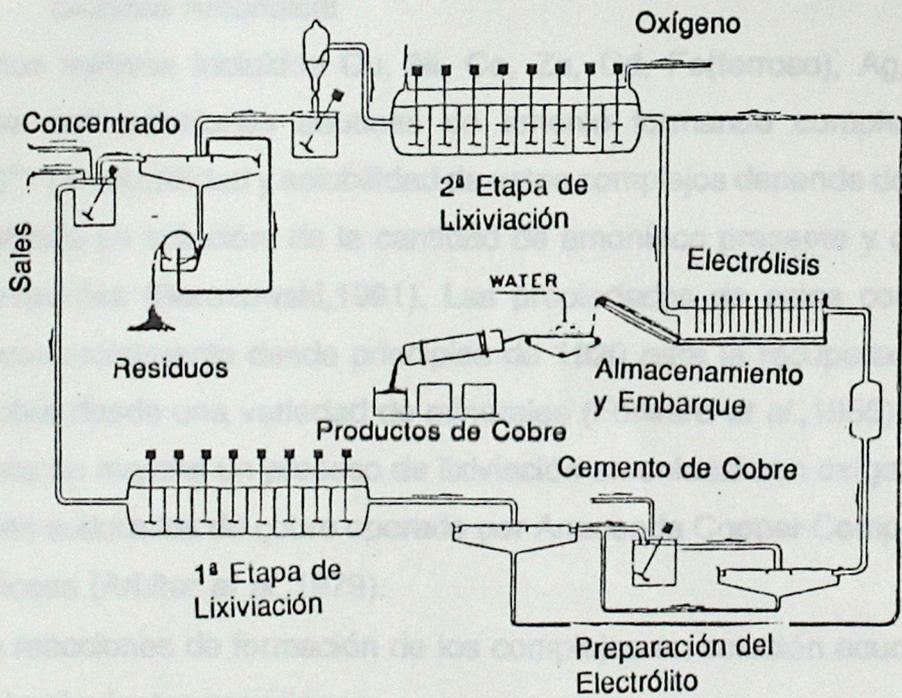
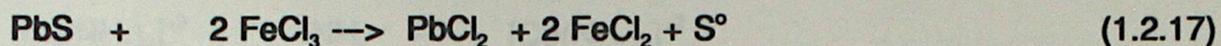
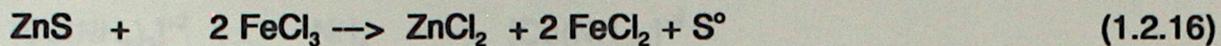


Figura N° 1.2 b)
 Diagrama de Flujo del proceso CLEAR para el tratamiento de
 concentrados de calcopirita (Bolton, 1991)

comercialmente, siendo cerradas por razones técnicas y económicas.

Un problema de la lixiviación clorhídrica se debe a que disuelve muchos otros metales que se encuentran presentes en los concentrados tales como Zn, Pb, As, Bi, Cd, etc., según las reacciones (Dalton *et al.*,1991):



Este factor no puede ser menospreciado ya que sin una etapa de purificación eficiente la presencia de estos metales afectará la calidad de la producción de cobre.

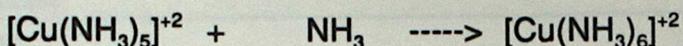
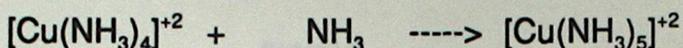
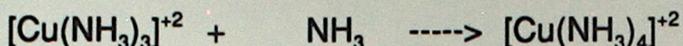
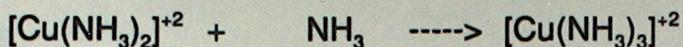
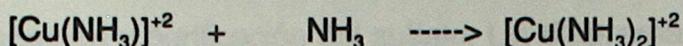
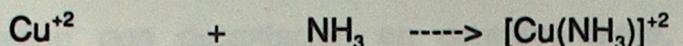
Con el fin de hacer económica y técnicamente factible estos procesos es necesario mejorar cada una de sus etapas. Para la etapa de extracción por solvente se han estudiado nuevos reactivos de extracción tales como DS5443 y CLX50 (Imperial Chemical Industries, Manchester, United Kingdom); para la electroobtención se han diseñado nuevas celdas como las Celdas Metclor, mientras que para la etapa de lixiviación es necesario definir las condiciones óptimas de agitación, temperatura, composición de la solución lixivante, etc.

1.4.- Sistema Amoniacal

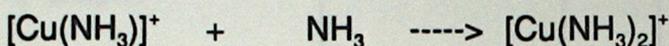
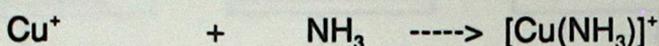
Varios metales incluidos Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Fe(ferroso), Ag,Au y Pt pueden combinarse con soluciones acuosas de amonio formando complejos de la forma $[\text{Me}(\text{NH}_3)_x]^{n+}$. La estabilidad y solubilidad de estos complejos depende de la concentración del ión metálico en solución, de la cantidad de amoníaco presente y cantidad y tipo de aniones presentes (Berezowski,1991). Las propiedades de estos complejos han sido utilizadas comercialmente desde principios de 1920 para la recuperación comercial de níquel y cobre desde una variedad de minerales (Forward *et al.*,1955). A partir de 1974 se ha puesto en marcha un proceso de lixiviación amoniacal con oxígeno a baja presión de minerales sulfurados de cobre operado por Anaconda Copper Company, denominado Arbiter Process (Arbiter *et al.*,1979).

Las reacciones de formación de los complejos en solución acuosa presentan las siguiente las siguientes reacciones:

Cúprico

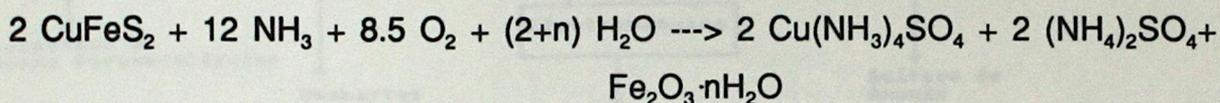


Cuproso

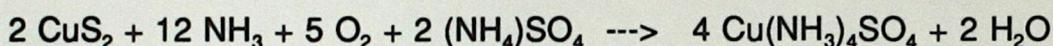


En el caso de las diferentes especies sulfuradas las reacciones globales que se producen son (Berezowski,1991):

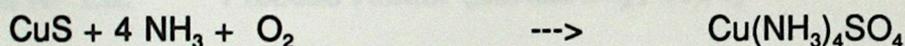
Calcopirita



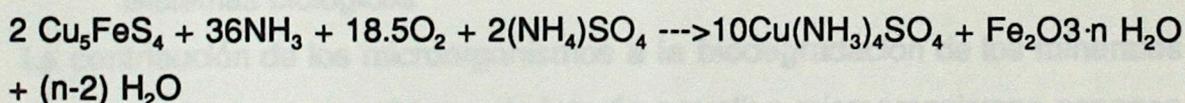
Calcosina



Covelina



Bornita



El orden de la oxidación de varios minerales sulfurados fue determinado experimentalmente por Majima *et al.*(1966), quién determinó y comparó la velocidad de oxidación de sulfuros individuales en un sistema amonio-buffer sulfato de amonio. El orden de reactividad reportado indica:

Calcosina > Covelina > Bornita > Calcopirita > Pirita

Los parámetros más importantes en la lixiviación amoniaca de sulfuros de cobre son la agitación, la temperatura, la presión parcial de oxígeno, la concentración de amoníaco, concentración de sulfato de amonio y tamaño de partículas.

Como ya se indicó anteriormente el proceso Arbiter es uno de los procesos comerciales que utiliza la lixiviación amoniaca. Consiste esencialmente en cuatro etapas: Lixiviación con decantación en contracorriente, extracción por solvente, electrodepositación y purificación del sulfato. Un diagrama del proceso se muestra en la figura N° 1.3.

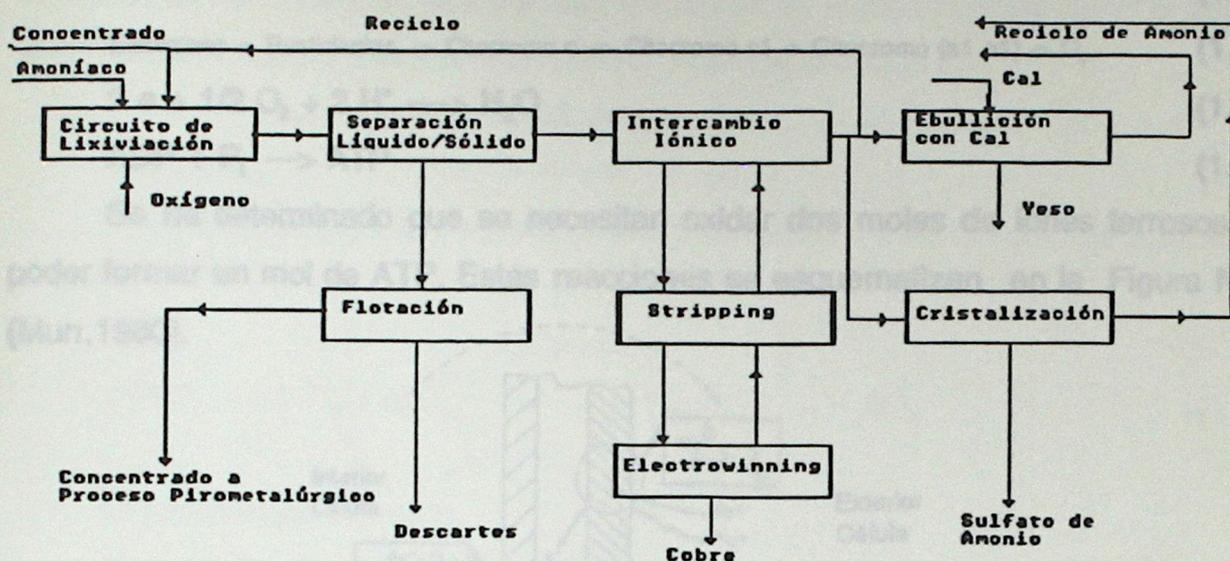


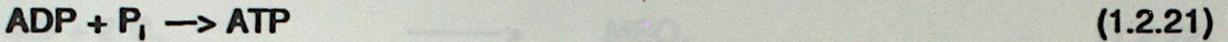
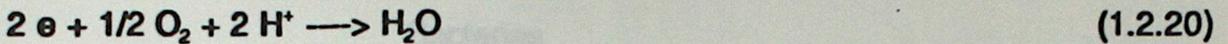
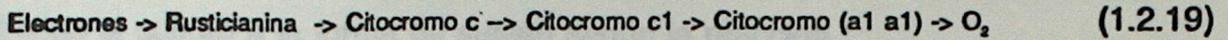
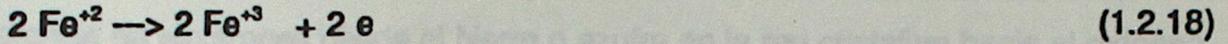
Figura N° 1.3. Proceso Arbiter (Berezowky, 1991)

1.5.- Sistemas biológicos

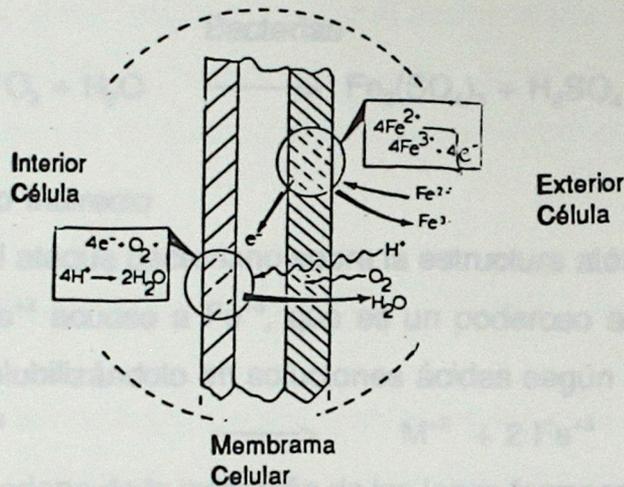
La contribución de los microorganismos a la biodegradación de los minerales se encuentra demostrada; se consideran de interés aquellos microorganismos capaces de tolerar altas concentraciones de hierro y pH bajos en el medio que los contiene. Existe una gran variedad de microorganismos que son capaces de vivir bajo estas condiciones, tales como mesofílicos y termofílicos, tanto heterótrofos como autótrofos. Estos microorganismos obtienen su energía a partir de distintas formas reducidas de azufre y diferentes iones metálicos, para el caso de los organismos autótrofos o a partir de carbono orgánico, en el caso de los organismos heterótrofos (Norris, 1990).

Uno de los microorganismos más conocidos es el *Thiobacillus ferrooxidans*. Este

microorganismo se caracteriza por oxidar iones ferrosos, formas reducidas de azufre inorgánico y azufre elemental. Los electrones obtenidos por la oxidación de alguna de estas especies son utilizados por la bacteria para la formación de ATP (Lehninger,1981). El oxígeno que asimilan las bacterias resulta ser el aceptor final de los electrones, en la cadena de transporte, formando agua. Las reacciones que se producen se pueden sintetizar como (Tuovinen,1990):



Se ha determinado que se necesitan oxidar dos moles de iones ferrosos para poder formar un mol de ATP. Estas reacciones se esquematizan en la Figura N° 1.4 (Murr,1980).

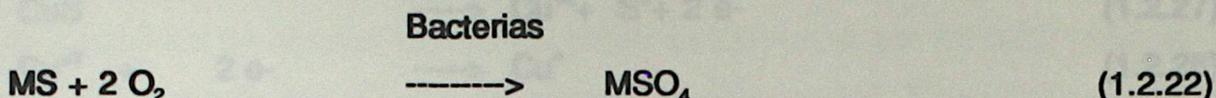


Otros microorganismos de interés son los del género *Sulfolobus*, debido a sus características termofílicas (Norris *et al.*,1991), son capaces de realizar un proceso oxidativo de ión ferroso a temperaturas cercanas a 70°C. También se han realizado estudios con bacterias del tipo *Thiobacillus prosperum*, que presentan ventajas frente a las *Thiobacillus ferrooxidans* debido a su capacidad de adaptarse a medios salinos, que contengan porcentajes del orden de 3% de NaCl (Huber *et al.*,1989). Dichas bacterias son capaces de oxidar ión ferroso, pero su actividad disminuye en presencia de mineral y de agitación moderada, motivo por los cuales no se consideran aptas para procesos hidrometalúrgicos.

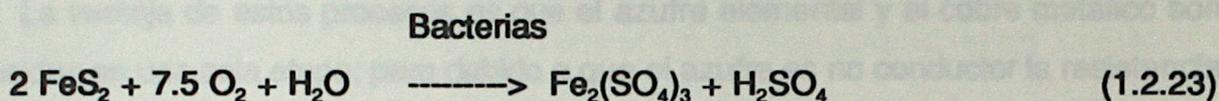
Para la lixiviación de los minerales se han propuesto dos mecanismos de lixiviación bacteriana:

a) Mecanismo Directo

En este tipo de mecanismo las bacterias atacan directamente a los compuestos que son susceptible de oxidar, en la superficie del mineral sulfurado, causando una transferencia de electrones desde el hierro o azufre en la red cristalina hacia el oxígeno, convirtiendo al sulfuro a la forma de sulfato según la reacción :

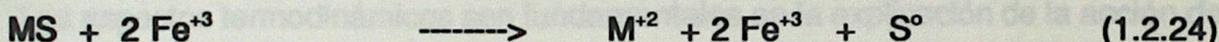


En el caso de la piritita se produce ácido sulfúrico e iones férricos, de acuerdo a la reacción:

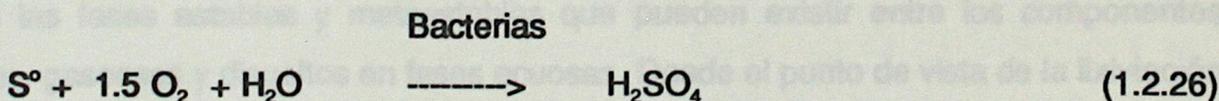
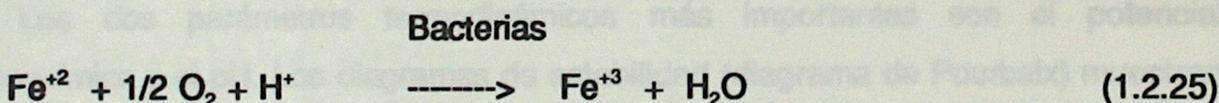


b) Mecanismo Indirecto

No se debe al ataque bacteriano sobre la estructura atómica del mineral, sino que a la oxidación de Fe^{+2} acuoso a Fe^{+3} , que es un poderoso agente que actúa sobre el mineral sulfurado solubilizándolo en soluciones ácidas según una reacción :



El efecto bacteriano de la oxidación de los iones ferrosos y del azufre en presencia de oxígeno se manifiesta según las reacciones :



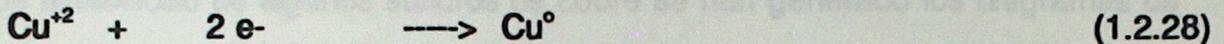
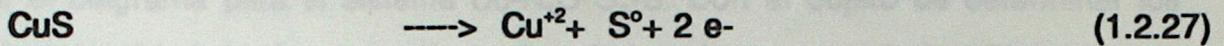
En soluciones ácidas sin bacterias los iones Fe^{+2} son estables y la oxidación a Fe^{+3} es lenta. El *Thiobacillus ferrooxidans* acelera la reacción de oxidación por un factor superior a 10^6 veces.

Es probable que ambos mecanismos, directo o indirecto, estén operando durante el proceso de lixiviación de minerales sulfurados, en diferente medida. En el caso de

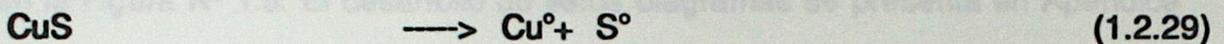
concentrados sulfurados de cobre, reportes de Casas (1991) indican que el efecto de la lixiviación indirecta es mucho más significativa que el efecto directo.

1.6.- Sistemas Electroquímicos

Los sulfuros de cobre son semiconductores y pueden conducir la corriente eléctrica a temperatura ambiente. Si del sulfuro, como covelina, se hace un ánodo se producen las siguientes semireacciones (Roman *et al.*, 1973):



Siendo la reacción global



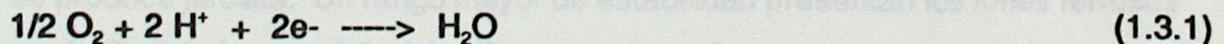
La ventaja de estos procesos es que el azufre elemental y el cobre metálico son producidos en una sola etapa; pero debido a que el azufre es no conductor la resistencia total va aumentando, por lo cual se necesita aumentar el voltaje para mantener la corriente.

1.2.3.- TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DE LIXIVIACION

Los aspectos termodinámicos son fundamentales en la explicación de la acción de los sistemas químicos acuosos, tales como mineralización geológica, corrosión, disolución de minerales, etc. (Garrels *et al.*, 1960).

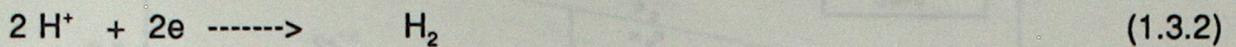
Los dos parámetros termodinámicos más importantes son el potencial electroquímico y el pH. Los diagramas de estabilidad (diagrama de Pourbaix) muestran todas las fases estables y metaestables que pueden existir entre los componentes sólidos, gaseosos y disueltos en fases acuosas. Desde el punto de vista de la lixiviación entregan valiosa información que describe la tendencia de las reacciones y campos de estabilidad de las fases, las cuales influyen en el proceso.

En el caso de las lixivaciones, las sustancias deben existir dentro de los límites del campo de estabilidad del agua líquida representada por la reacción :



$$Eh = 1.23 - 0.06 \text{ pH} + 0.015 \log P_{O_2}$$

En el límite inferior, la estabilidad del agua está descrita por la formación de hidrógeno.



$$Eh = -0.06 \text{ pH} - 0.03 \log P_{H_2}$$

El diagrama de Eh-pH de mayor interés en la lixiviación de minerales sulfurados lo constituye el diagrama para el sistema Cu-H₂O-O₂-S. Con el objeto de determinar los campos de estabilidad de algunos sulfuros de cobre se han generado los diagramas de Eh-pH para un sistema Cu-H₂O-O₂-S a diferentes temperaturas (30, 50 y 70°C), ello se muestra en la Figura N° 1.5. El desarrollo de estos diagramas se presenta en Apéndice A.

Al observar la Figura N° 1.5 se aprecia que el ión Cu⁺² es estable en medio ácidos y neutros bajo condiciones de Eh superiores a 0.4 Volt. Para la covelina y calcosina se observa que en medio ácido, son estables bajo condiciones neutras o débilmente oxidantes (Potenciales oxidantes de 0.2 a 0.4 Volt a 30°C). Estas condiciones se pueden lograr con agentes tales como oxígeno e iones férricos. El oxígeno resulta ser termodinámicamente mejor que el ión férrico, pero presenta baja solubilidad, por lo cual se agota rápidamente y debe ser suministrado constantemente.

En base a los diagramas del sistema Cu-H₂O-O₂-S se puede deducir que al aumentar la temperatura las zonas de estabilidad de las especies van variando, aumentando rango de pH en el cual son estables los CuO₂⁼ y disminuyendo las zonas de estabilidad de los óxidos CuO y Cu₂O.

La estabilidad del o los agentes oxidantes es importante de visualizar en un diagrama de Eh-pH por su influencia en la lixiviación. En el caso del ión férrico, éste es estable en un ambiente ácido. Esto se puede apreciar en la Figura N° 1.6, diagrama de Eh-pH del sistema Fe-H₂O a diferentes temperaturas, el desarrollo de ellos se muestra en Apéndice A. En la esta figura se puede observar que a pH superior a 3, los iones férricos precipitan en forma de hidróxidos insolubles y en el caso de existir cationes como Na⁺, K⁺, NH₄⁺, etc. se produce jarosita. Un rango mayor de estabilidad presentan los iones ferrosos bajo valores de Eh inferiores a 0.6 Volt. En esta misma figura se puede apreciar

el sistema Cu-H₂O-O₂ a diferentes temperaturas (30, 50 y 70°C) y 1 atm.
Sulfuros disueltos = 1e-1 M.

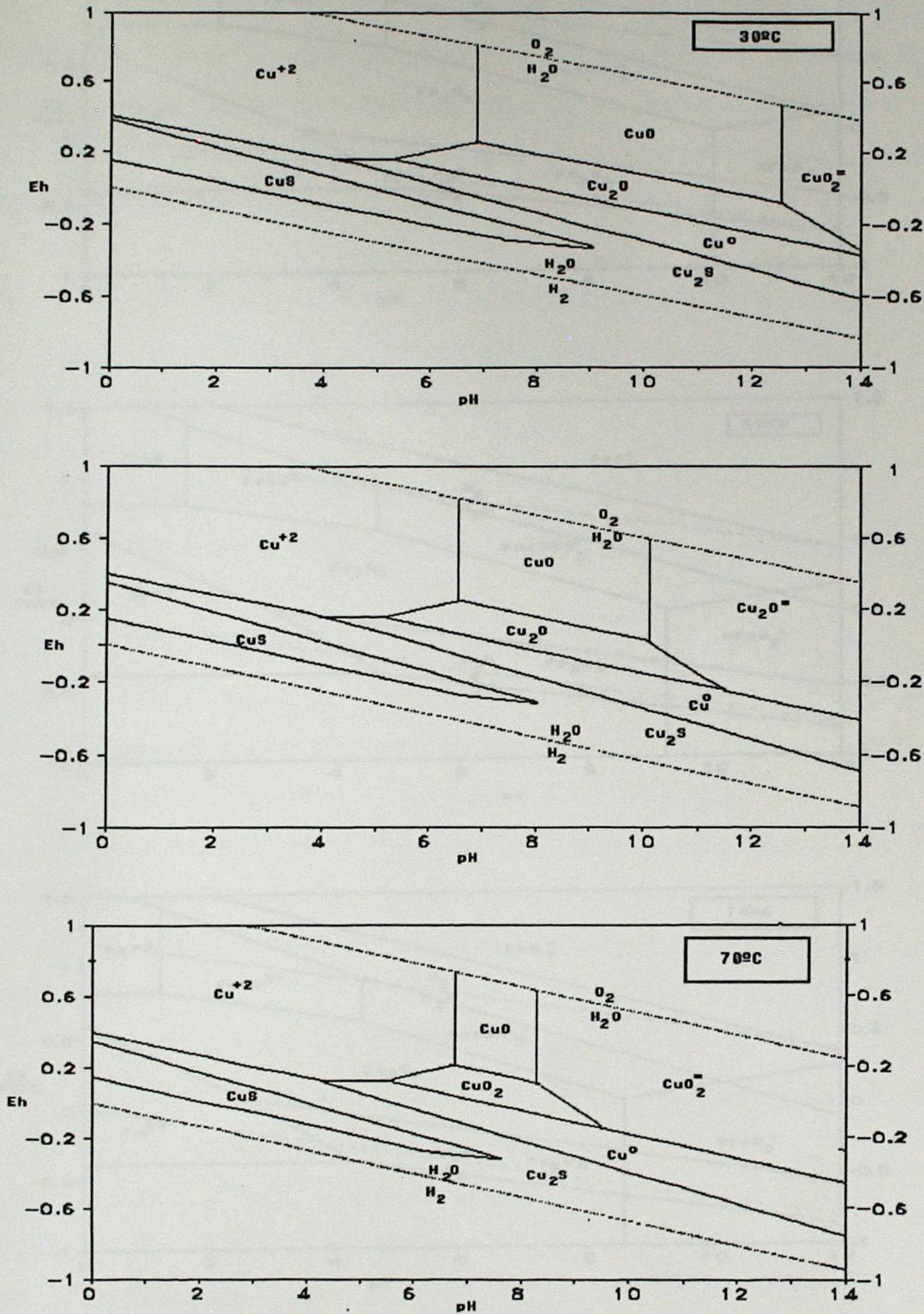


Figura N° 1.5
 Diagramas de Eh-pH (calculados) para algunos compuestos de cobre en el sistema Cu-H₂O-O₂ a diferentes temperaturas (30, 50 y 70°C) y 1 atm. Sulfuros disueltos = 1e-1 M.

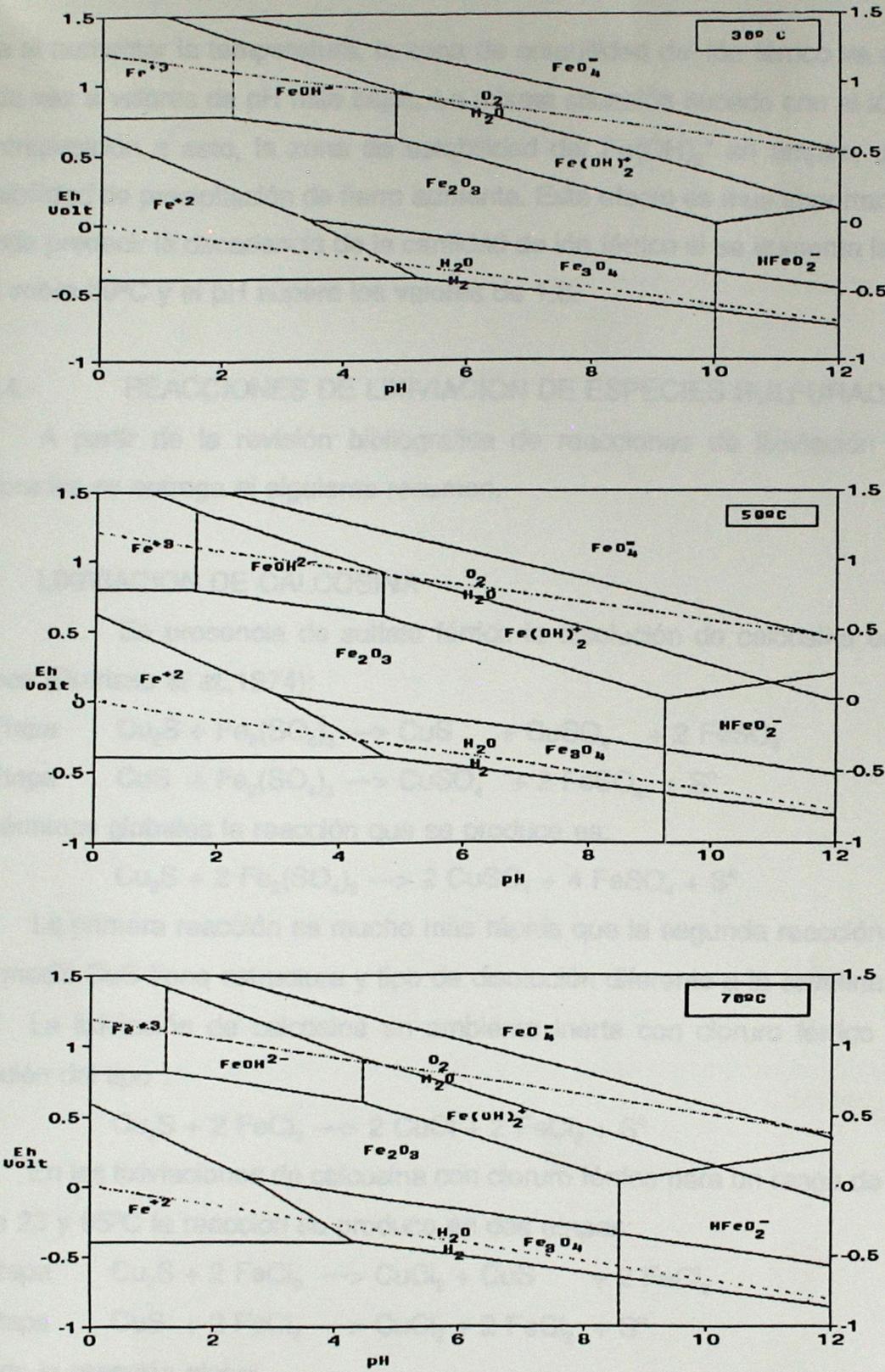


Figura N° 1.6. Diagrama de Eh-pH (calculados) para el sistema Fe-H₂O a diferentes temperaturas (30, 50 y 70°C) y 1 atm. Concentración de Especies iónicas 1e-6 M.

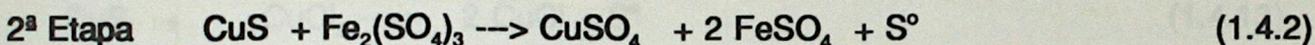
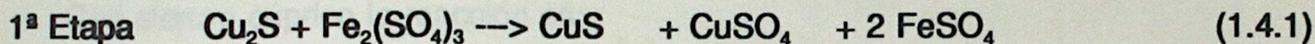
que al aumentar la temperatura, la zona de estabilidad del ión férrico va disminuyendo cada vez a valores de pH más bajos. La misma situación sucede con el ión ferroso. En contraposición a esto, la zona de estabilidad del Fe(OH)_2^+ se amplia, con lo cual la posibilidad de precipitación de hierro aumenta. Este efecto es muy importante, ya que se puede predecir la decadencia de la cantidad de ión férrico si se aumenta la temperatura por sobre 50°C y el pH supera los valores de 1.8.

1.2.4.- REACCIONES DE LIXIVIACION DE ESPECIES SULFURADAS

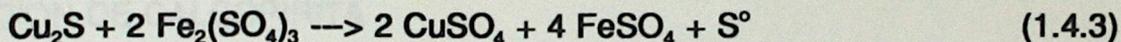
A partir de la revisión bibliográfica de reacciones de lixiviación de especies sulfuradas se entrega el siguiente resumen.

1.- LIXIVIACION DE CALCOSINA

En presencia de sulfato férrico la disolución de calcosina ocurre en dos etapas (Dutrizac *et al.*, 1974):

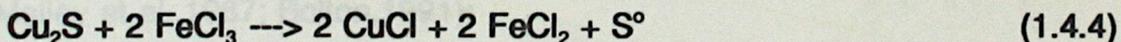


En términos globales la reacción que se produce es:

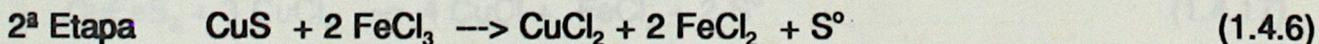
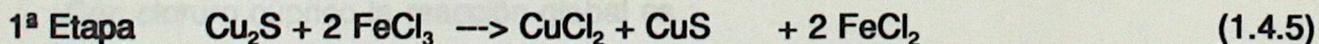


La primera reacción es mucho más rápida que la segunda reacción. El producto intermedio CuS tiene estructura y tipo de disolución diferente a la covelina natural.

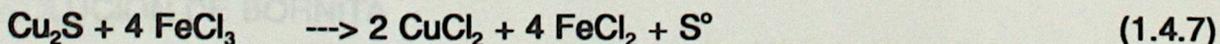
La lixiviación de calcosina en ambiente inerte con cloruro férrico entrega una reacción del tipo :



En las lixivitaciones de calcosina con cloruro férrico para un rango de temperatura entre 23 y 95°C la reacción se produce en dos etapas:

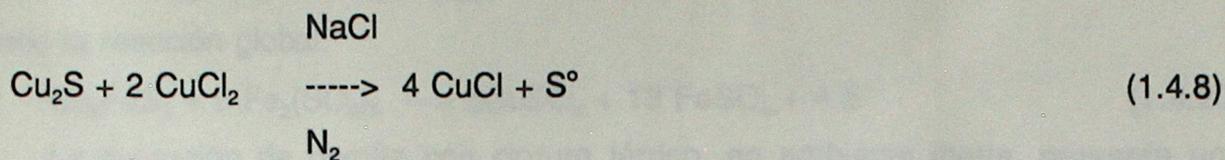


Siendo la reacción global



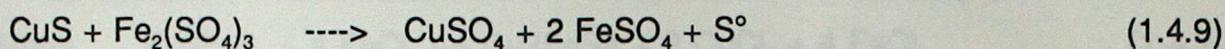
En el caso de lixiviar con cloruro cúprico en ambiente inerte y 105°C , la reacción

es del tipo :

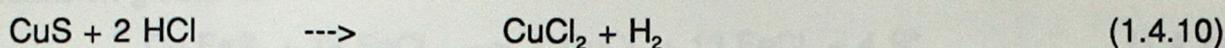


2.- DISOLUCION DE COVELINA

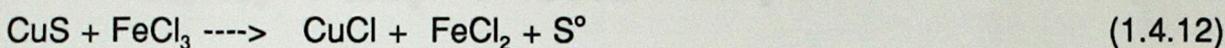
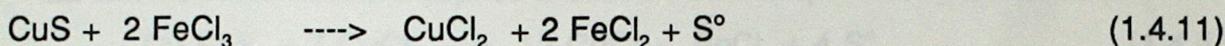
La disolución de covelina con sulfato férrico presenta una reacción del tipo (Murr,1980):



La reacción de disolución con ácido clorhídrico presenta una estequiometría del tipo (Roman et al.,1973):



Con cloruro férrico la estequiometría de la reacción es:

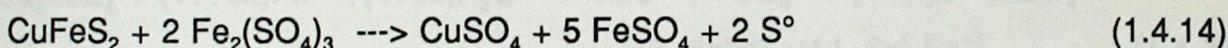


Con cloruro cúprico la reacción es:

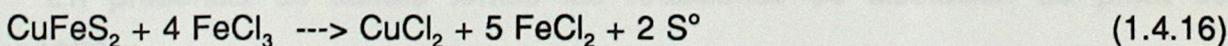
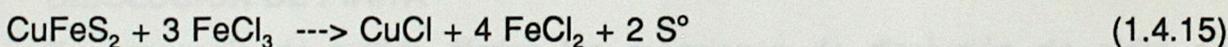


3.- DISOLUCION DE CALCOPIRITA

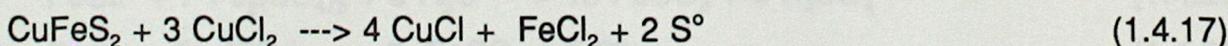
La disolución de calcopirita con sulfato férrico presenta una cinética del tipo (Dutrizac,1981):



La lixiviación de calcopirita con cloruro férrico presenta una estequiometría global de la forma (O'Malley et al.,1987; Bolton,1991):

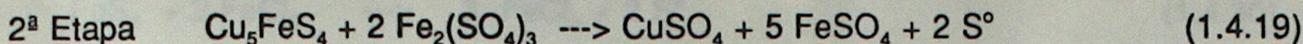
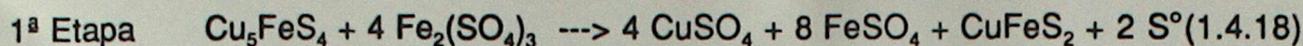


Con cloruro cúprico la reacción global es :

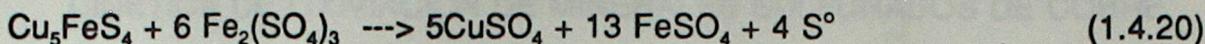


4.- DISOLUCION DE BORNITA

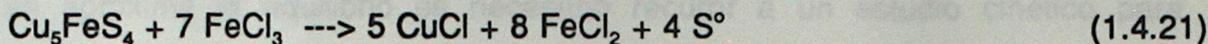
En presencia de sulfato férrico la disolución de la bornita ocurre en dos etapas (Dutrizac et al.,1974):



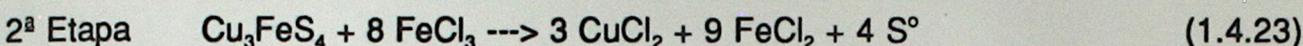
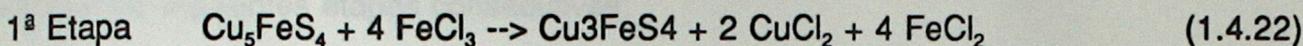
Siendo la reacción global:



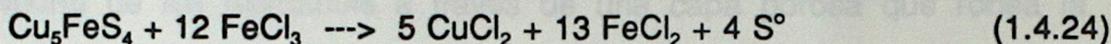
La lixiviación de bornita con cloruro férrico, en ambiente inerte, presenta una estequiometría de la forma (Pesic et al.,1983):



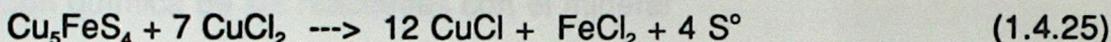
La lixiviación de bornita con cloruro férrico sucede en dos etapas:



La reacción global es:

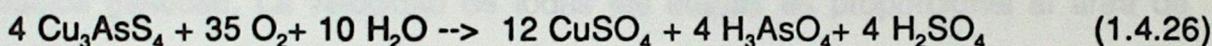


La lixiviación con cloruro cúprico muestra una estequiometría de la forma:

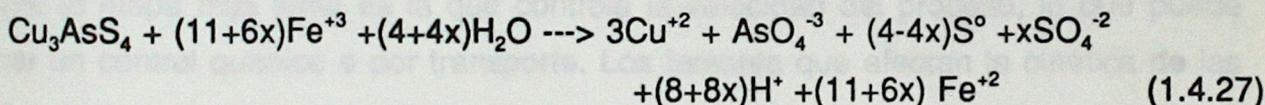


5.- DISOLUCION DE ENARGITA

La reacción de oxidación de enargita presenta una estequiometría del tipo (Dutrizac et al.,1974):

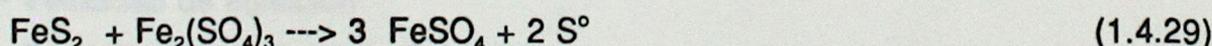
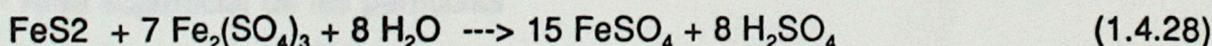


La reacción con sulfato férrico presenta una estequiometría del tipo:

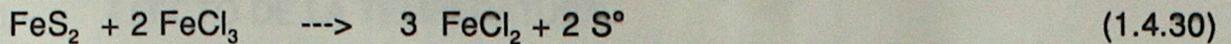


6.- DISOLUCION DE PIRITA

En presencia de sulfato férrico las reacciones de disolución de pirita son (Murr,1980):



En presencia de cloruro férrico la reacción de disolución de pirita se produce según una reacción:



1.2.5.- CINETICA DE LIXIVIACION DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE

Dado que la información termodinámica no da la idea de la velocidad a la cual el sistema se aproxima al equilibrio es necesario recurrir a un estudio cinético para determinar dicha velocidad. El mecanismo de reacción entre un sólido y una solución involucra las siguientes etapas consecutivas:

- 1.- Transporte de los reactantes disueltos a través del film que rodea las partículas.
- 2.- Transporte de los reactantes a través de una capa porosa que rodea la superficie de reacción (difusión en poros o sólido).
- 3.- Reacción química de los reactantes con el mineral
- 4.- Transporte de los productos solubles a través de la capa porosa que rodea la superficie sólido-líquido.
- 5.- Transporte de los productos solubles hacia el seno de la solución.

Algunas etapas en ciertos casos no se presentan, como sucede cuando se generan solo productos gaseoso. La velocidad de todas las etapas es proporcional al área de interfase sólido-líquido y del área de reacción, que en algunos casos pueden coincidir. Siempre la etapa más lenta es la que controla la velocidad del proceso, lo que puede implicar un control químico o por transporte. Los factores que afectan la cinética de las reacciones son numerosas, destacándose:

- 1.- Temperatura
- 2.- Concentración de reactantes y productos
- 3.- Area superficial de las partículas
- 4.- Velocidad de agitación
- 5.- Precipitación de Agentes Oxidantes
- 6.- Efectos galvánicos

1.2.5.1.- EFECTO DE LA TEMPERATURA

Como la mayoría de las reacciones químicas, las reacciones de lixiviación tienden a aumentar con el incremento de la temperatura, este tipo de ascenso se rige por una ecuación del tipo Arrhenius:

$$k = A_0 e^{\left(-\frac{E_a}{R T}\right)} \quad (1.5.1)$$

En la cual

- k : es la constante cinética
- A₀: Factor de frecuencia
- E_a: Energía de Activación
- R : Constante Cinética de los Gases

El valor de la energía de activación permite determinar directamente el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción y junto con esto permite estimar cual es la etapa controlante en la reacción. Algunos investigadores indican que si el valor de la energía de activación es bajo ($E_a < 5$ Kcal/mol) se tiene un control difusional. Si los valores son intermedios ($5 \text{ Kcal/mol} < E_a < 15 \text{ Kcal/mol}$) se tiene un control cinético mixto, es decir, de reacción química y transferencia de masa. Si los valores son altos ($E_a > 15 \text{ Kcal/mol}$) se tiene un control por reacción química. Estos se basa en la dependencia que tienen tanto las constantes cinéticas como los coeficientes difusionales con la temperatura.

La Tabla N° 1.2.5.1 presenta valores para la Energía de Activación de algunas reacciones químicas de lixiviación de sulfuros de cobre.

Tabla N° 1.2.5.1

Energía de Activación para diferentes reacciones de sulfuros de Cobre

Espece	Reacción	Ea* Kcal/mol	Temperatura ° C	Referencia
Calcosina	1.4.5	0.8	23-95	Dalton, 1991
	1.4.7	2.8-6.0		Thomas, 1967
Covelina	1.4.11	11.2	50-80	Hirato, 1989
		24.8		Hirato, 1989
Calcopirita	1.4.16	10	30-100	Peter, 1981
		15.8	55-95	Ammou-C, 1977
		14-20	73-93	Dutrizac, 1981
	1.4.17	12.3	30-106	Ermilov, 1968
		19.5	70-85	Hirato, 1987
		17	75-104	Bonan, 1981
Bornita	1.4.24	32	80	Wilson, 1981
		5.92	< 30	Pesic, 1983
		2		Ugarte, 1983
		5.5		Kopylov, 1963
		10		Lowe, 1970
	1.4.25	18.34	> 30	Pesic, 1983

Jackson *et al.* (1958) reportó el efecto de la disolución de covelina, calcosina, bornita y calcopirita en soluciones ácidas y determinó que estas reacciones estaban bajo control difusional con energías de activación del orden de 4.9Kcal/mol. Tkachenko *et al.* (1969) reporta para la disolución de calcosina el valor de la energía de activación se traduce en un control de la reacción por transferencia de masa en la fase acuosa, para un rango entre 60 y 105°C.

1.2.5.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE IONES EN SOLUCION

En el caso que la etapa controlante de la lixiviación sea la difusional de algunos reactivos o productos, la cinética de disolución variará si varía la concentración de estos.

1.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ION FERRICO

Según reportes de O'Malley *et al.*(1987) la velocidad de disolución de cobre, desde calcopirita en solución de cloruro férrico, es proporcional a $[\text{Fe(III)}]^{0.4}$, considerando ordenes de magnitud de hasta 0.1 M, en ambiente de nitrógeno a una temperatura de 90° C. Según Jones *et al.*(1976) en el caso de concentraciones de cloruro férrico entre 0.1 y 1 M la relación entre la velocidad de disolución y la concentración de cloruro férrico es $[\text{FeCl}_3]^{0.3}$, similares resultados obtuvo Dutrizac (1981) en un rango más amplio de concentraciones (0.01 a 2 M), para un intervalo de temperaturas entre 65 y 95°C (Figura N°1.8). Sullivan (1976) determinó una dependencia del tipo lineal entre la velocidad de disolución y la concentración de iones férricos para un rango entre 0.3 y 0.6 M. Ermilov *et al.* (1968) señala que la dependencia de la cinética con la concentración de ión férrico es lineal. Según los reportes de Roman *et al.*(1973), el porcentaje de recuperación de cobre no varía con relaciones de $[\text{FeCl}_3]/[\text{CuFeS}_2]$ superiores a 2.7 (Figura N° 1.9).

En el caso de la lixiviación de covelina con cloruro férrico en un rango entre 0.01 y 1 M se tiene que la dependencia de la velocidad con la concentración de cloruro férrico es de forma $[\text{FeCl}_3]^{0.5}$ (Hirato *et al.*,1989); para concentraciones inferiores de cloruro férrico la cinética resulta ser independiente. Según King *et al.* (1966) reportan que la velocidad inicial de lixiviación es independiente de la concentración de ión férrico para rangos de concentración inferior a 0.5 M.

Para calcosina sintética, la cinética resulta ser independiente de la cantidad de cloruro férrico. Para la bornita la velocidad de lixiviación también resulta ser independiente de la concentración de cloruro férrico, en un rango entre 0.02 y 0.6M.(Pesic *et al.*,1983).

2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ION FERROSO

En el proceso de oxidación de sulfuros de cobre con ión férrico se generan iones ferroso en solución. En el estudio del efecto de este producto, reportes de Hirato *et al.*(1989) indican que al lixiviar covelina en un sistema $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ y variando la concentración de FeCl_2 entre 0 y 0.9M se tiene un efecto inhibitorio en la velocidad de lixiviación, como lo muestra en la Figura N° 1.10.

En el caso de calcopirita la presencia de ión ferroso también genera un efecto

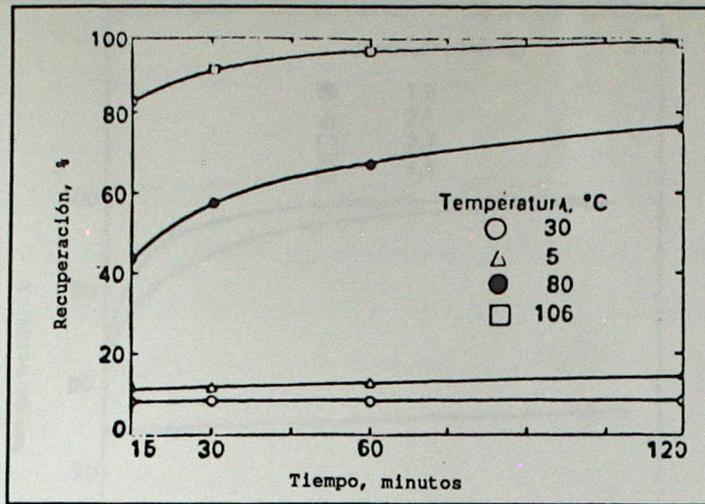


Figura N° 1.7

Efecto de la Temperatura en la Recuperación de Calcopirita (Roman *et al.*, 1973)

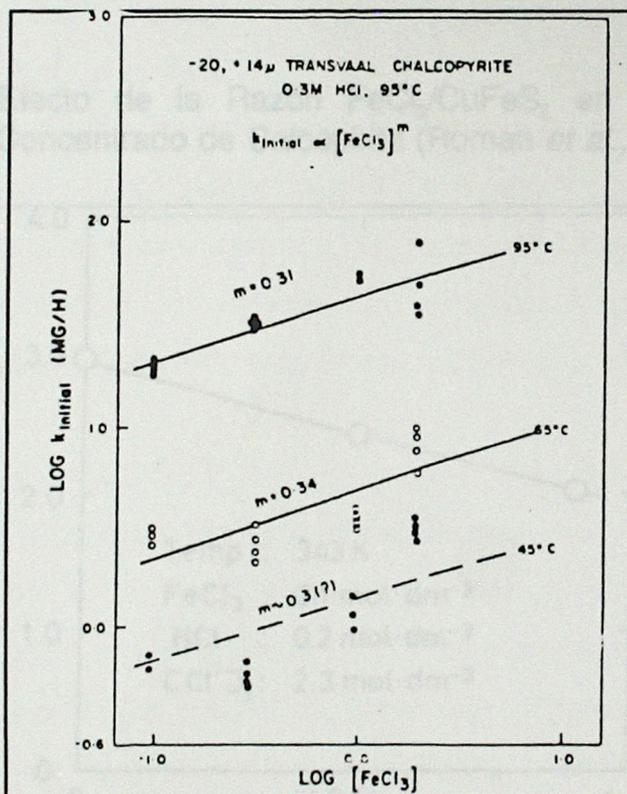


Figura N° 1.8

Efecto de la Concentración de FeCl₃ en la lixiviación de Calcopirita a 45°, 65° y 95°C (Dutrizac *et al.*, 1974)

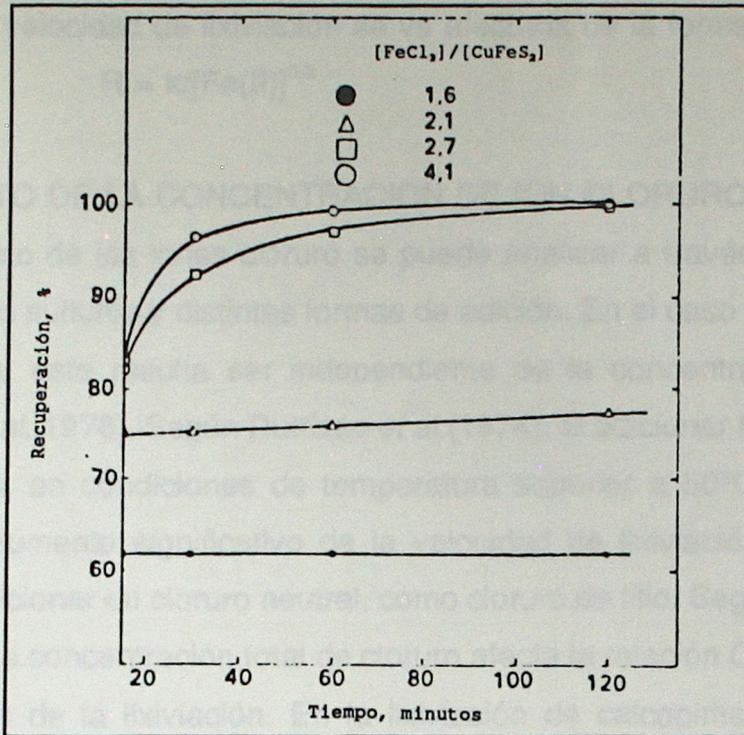


Figura N^o 1.9 Efecto de la Razón FeCl₃/CuFeS₂ en la lixiviación de un Concentrado de Calcopirita (Roman *et al.*, 1973)

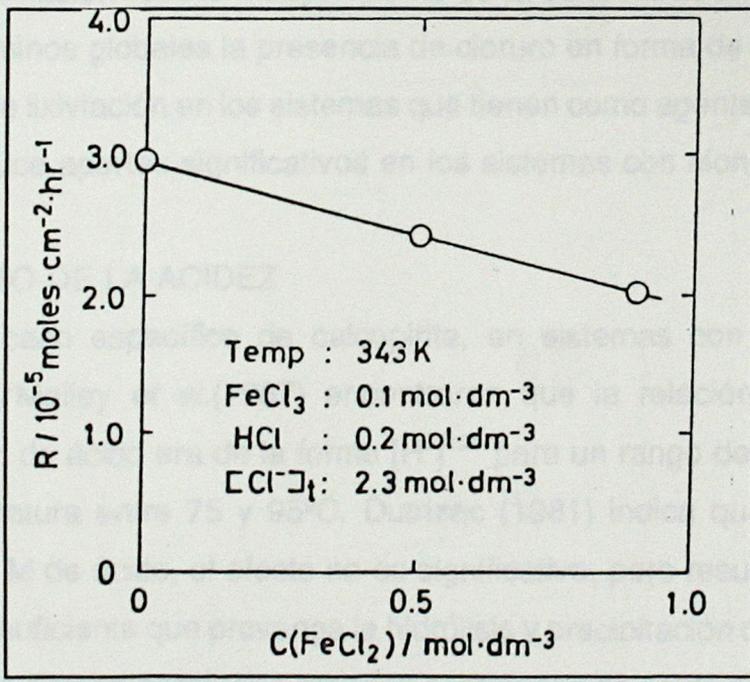


Figura N^o 1.10 Efecto de la concentración de cloruro ferroso en la velocidad de lixiviación de Covelina (Hirato *et al.*, 1989)

inhibidor y la velocidad de lixiviación se ve afectada de la forma (O'Malley *et al.*,1987):

$$R = k[\text{Fe(II)}]^{0.2} \quad (1.5.2)$$

3.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ION CLORURO

El efecto de los iones cloruro se puede analizar a través de diferentes estudios sobre diversos sulfuros y distintas formas de adición. En el caso de la disolución anódica de calcopirita, ésta resulta ser independiente de la concentración de HCl (Ammou-Chokroum *et al.*,1978). Según Dutrizac *et al.*(1974), al adicionar NaCl a las soluciones de sulfato férrico, en condiciones de temperatura superior a 50°C, se encuentra que se produce un aumento significativo de la velocidad de lixiviación. Un efecto similar se produce al adicionar un cloruro neutral, como cloruro de litio. Según reportes de O'Malley *et al.*, (1987) la concentración total de cloruro afecta la relación Cu(I)/Cu, lo cual produce una detención de la lixiviación. En la lixiviación de calcopirita con cloruro cúprico la concentración de NaCl produce un efecto significativo, que se puede apreciar en la Figura N° 1.11 (Hirato *et al.*,1987).

Bolton *et al.*(1991) afirma que en sulfuros tales como covelina y calcopirita la cinética de lixiviación resulta independiente de la concentración de cloruro.

En términos globales la presencia de cloruro en forma de sales o de ácido mejora la velocidad de lixiviación en los sistemas que tienen como agente oxidante sulfato férrico, pero no produce aportes significativos en los sistemas con cloruro férrico.

4.- EFECTO DE LA ACIDEZ

En el caso específico de calcopirita, en sistemas con cloruro férrico y ácido clorhídrico, O'Malley *et al.*(1987) encontraron que la relación entre la cinética y la concentración de ácido era de la forma $[\text{H}^+]^{0.23}$ para un rango de ácido entre 0.4 y 4.5 M y una temperatura entre 75 y 95°C. Dutrizac (1981) indica que para concentraciones inferiores a 1 M de ácido, el efecto no es significativo, pero resulta importante mantener una cantidad suficiente que prevenga la hidrólisis y precipitación de los iones férricos ($[\text{H}^+] > 0.1 \text{ M}$). Ellos determinaron que grandes cantidades de ácido no afectan la cinética. Un efecto similar fue determinado para la calcosina.

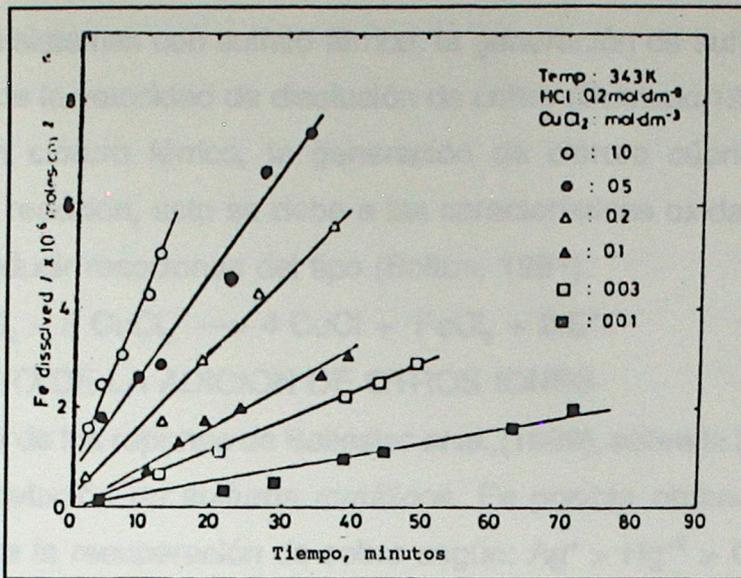


Figura N^o 1.11

Curva de lixiviación de Calcopirita con diferentes concentraciones de Cloruro Cúprico (Hirato, 1987)

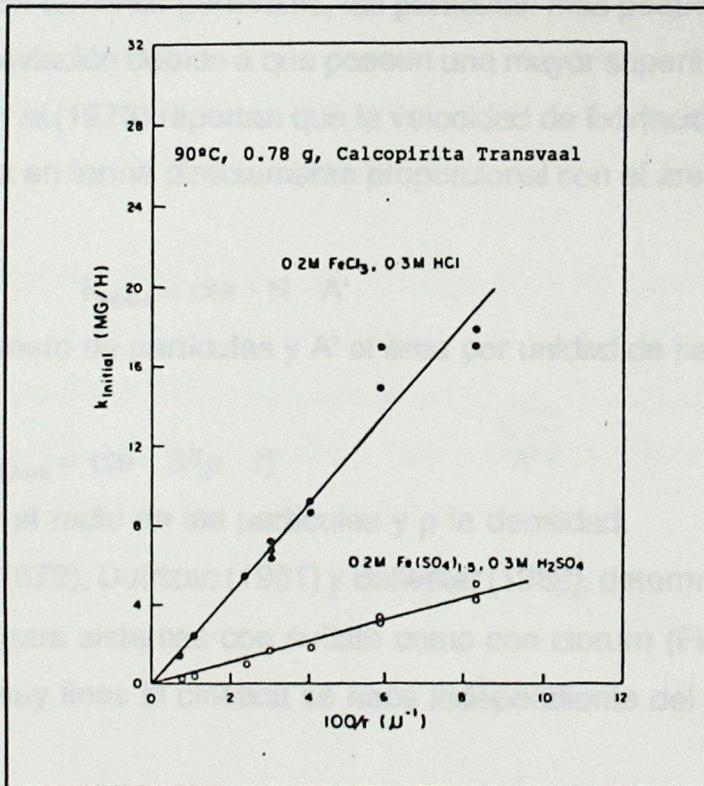
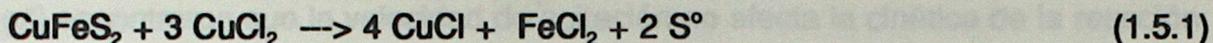


Figura N^o 1.12

Efecto del tamaño de partícula en el proceso de recuperación de Calcopirita con Cloruro y Sulfato Férrico (Dutrizac, 1981)

5.- EFECTO DE LOS IONES CUPRICOS

En los sistemas con sulfato férrico, la generación de sulfato cúprico provoca una disminución de la velocidad de disolución de cobre (Dutrizac,1981), mientras que en los sistemas con cloruro férrico, la generación de cloruro cúprico tiende a acelerar la velocidad de reacción, esto se debe a las características oxidantes del cloruro cúprico, capaz de producir reacciones del tipo (Bolton, 1991):



6.- EFECTO DE LA ADICION DE OTROS IONES

A partir de los reportes de Ballester *et al.*,(1989), sobre la influencia de varios iones durante la lixiviación de sulfuros metálicos. Es posible ordenar el efecto de distintos cationes sobre la recuperación de cobre según: $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Bi}^{+3}$. Sin embargo considerando la influencia en la velocidad de disolución de cobre el orden es distinto: $\text{Hg}^{+2} = \text{Co}^{+2} \gg \text{Bi}^{+3} = \text{Ag}^+$.

1.2.5.3.- EFECTO DEL AREA SUPERFICIAL

El tamaño de partículas resulta ser un parámetro de gran interés en los procesos de lixiviación. En términos generales, las partículas más pequeñas presentan una mayor velocidad de lixiviación debido a que poseen una mayor superficie expuesta a la solución.

Jones *et al.*(1976) reportan que la velocidad de lixiviación en sistemas con cloruro férrico aumenta en forma directamente proporcional con el área de las partículas. De allí determinó que:

$$k_{\text{inicial}} = \text{cte} \cdot N \cdot A'$$

siendo N el número de partículas y A' el área por unidad de partícula; en base a esto se deduce que :

$$k_{\text{inicial}} = \text{cte} \cdot 3/(\rho \cdot r) \quad (1.5.2)$$

siendo r el radio de las partículas y ρ la densidad.

Torma (1972), Dutrizac (1981) y Ballester (1989), determinaron la misma tendencia anterior, tanto para sistemas con sulfato como con cloruro (Figura N° 1.12). En el caso de partículas muy finas la cinética se hace independiente del área.

1.2.5.4.- EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION

La velocidad de agitación puede afectar la velocidad de reacción, debido a un efecto de transporte difusional. Esto se basa en el hecho que la velocidad de difusión depende del gradiente de concentración de los reactantes en la capa límite, a su vez el espesor de la capa límite está controlada por la velocidad de agitación.

Ermilov *et al.*(1971) trabajando con soluciones moderadas de cloruro férrico (50 y 100 g/l) encontraron que la velocidad de agitación no afecta la cinética de la reacción, lo que induce a estimar que no hay un control difusional en el líquido. Se recomienda que la velocidad de agitación debe ser tal que permita una buena suspensión (que impida el roce entre las partículas) y mantenga la solución homogénea.

1.2.5.5.- EFECTO DE LA PRECIPITACION DEL AGENTE OXIDANTE

La precipitación de iones férricos se debe principalmente al aumento del pH en la solución, motivo por el cual se desplaza el equilibrio y se generan sales insolubles tales como hidróxido férrico, jarositas, etc. Estas precipitaciones inhiben las reacciones de disolución principalmente por dos causas:

a) El bloqueamiento de los sitios activos de reacción sobre la superficie del sulfuro, lo que impide o dificulta la transferencia de las especies iónicas.

b) La disminución de la concentración de agente lixivante, en este caso de iones férricos.

La cinética de precipitación de iones férricos ha sido estudiada por numerosos autores Limpo *et al.*(1976), Toro *et al.*(1988) entre otros, han reportado que la cinética de precipitación depende de la concentración de hidróxido férrico en solución, el cual se produce por hidrólisis de iones férricos. Con estos antecedentes es posible indicar que la cinética de precipitación se puede expresar según :

$$R_p = \frac{d [Fe^{+3}]}{dt} = K_p [Fe(OH)_3] \quad (1.5.3)$$

1.2.5.6.- EFECTOS GALVANICOS

El carácter covalente de la mayoría de los sulfuros produce una deslocalización de las cargas, induciendo una conductividad electrónica intrínseca considerable. Como resultado de esta conductividad ciertos minerales pueden participar en procesos acoplados de transferencia de carga, provocando alteraciones de sus cinéticas de lixiviación.

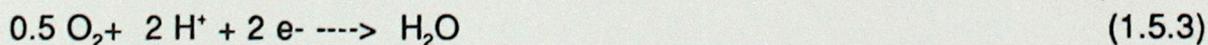
Los sulfuros (minerales semiconductores) se caracterizan por un potencial de reposo, potencial que corresponde al equilibrio del electrodo. Este potencial de equilibrio depende de la composición de la solución y de la fase sólida. Los potenciales de reposo de algunos sulfuros de cobre se presentan en la Tabla N° 1.5.2.

TABLA N° 1.5.2 Potenciales de Reposo de Especies Sulfuradas de Cobre (Hiskey,1981)

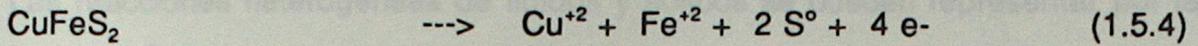
Especies Sulfuradas	Potencial de Reposo Volt vs SHE	Temperatura °C	Condiciones de la Solución
Calcosina	0.44	20	1M H ₂ SO ₄
Covelina	0.42	25	1M HClO ₄
Calcopirita	0.52	20	1M H ₂ SO ₄
Pirita	0.63	25	1M H ₂ SO ₄

Cuando se tiene una muestra de mineral portador de distintas especies mineralógicas, éstas interactúan en forma electroquímica produciendo corrientes galvánicas entre ellas (Herrera,1989). En un par galvánico el mineral que posee menor potencial de reposo reaccionará en forma anódica, lixivándose más rápidamente, mientras que el que presente mayor potencial se pasivará.

Entre las especies sulfuradas presentes en los concentrados de cobre, la pirita es la que posee mayor potencial de reposo, por lo cual, si la pirita se encuentra ligada con otras especies sulfuradas, estas últimas pueden acelerar su proceso de lixiviación. Berry et al.(1978) describen la interacción galvánica entre pirita y calcopirita en un medio ácido, considerando que la pirita es un electrodo inerte y el oxígeno que se adsorbe sobre la superficie se descarga catódicamente según la semi-reacción :



A su vez la calcopirita reacciona anódicamente según la semi-reacción:



La reacción global que se produce se puede resumir como:



Estas reacciones se pueden esquematizar en la Figura N° 1.13.

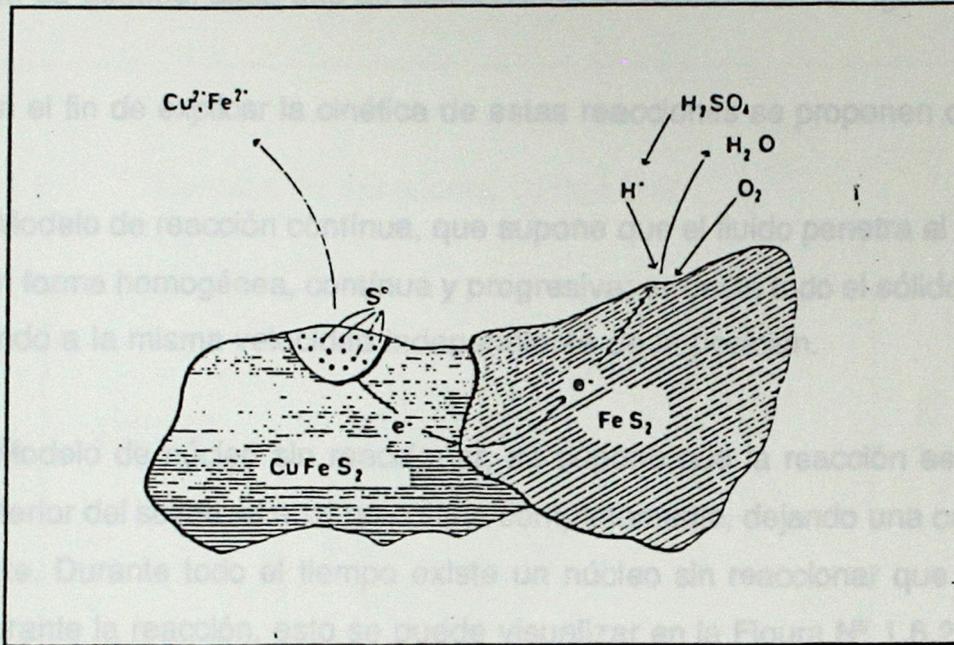
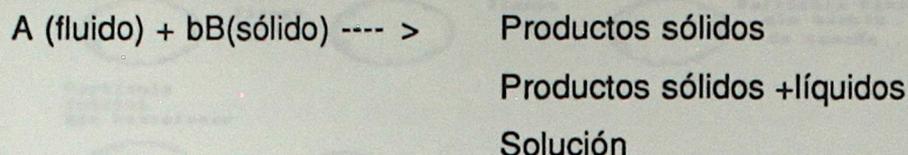


Figura N° 1.13

El contacto de calcopirita y pirita en una matriz de cuarzo muestra la corrosión galvánica anódica de la calcopirita y la pasivación de la pirita. (Murr, 1980)

1.2.6.- MODELOS CINETICOS DE DISOLUCION DE SULFUROS DE COBRE CINETICA DE REACCIONES SOLIDO-FLUIDO NO CATALITICAS

Las reacciones heterogéneas de fluidos y sólidos se pueden representar por las siguientes reacciones:



Estas reacciones pueden producir que las partículas sólidas disminuyan o mantengan su tamaño; cada uno de estos casos se muestra en la Figura N° 1.6.1.

Con el fin de explicar la cinética de estas reacciones se proponen dos modelos:

a) Modelo de reacción continua, que supone que el fluido penetra al sólido en todo instante en forma homogénea, continua y progresiva; es decir, todo el sólido se encuentra reaccionando a la misma velocidad independiente de la posición.

b) Modelo de núcleo sin reaccionar, se supone que la reacción se va moviendo hacia el interior del sólido, el cual reacciona completamente, dejando una capa porosa de sólido inerte. Durante todo el tiempo existe un núcleo sin reaccionar que se reduce de tamaño durante la reacción, esto se puede visualizar en la Figura N° 1.6.2.

En este modelo se visualizan cinco etapas que ocurren en forma sucesiva durante la reacción:

- 1.- Difusión del reactivo A a través del film que rodea la superficie del sólido.
- 2.- Difusión de la especie A a través de la capa porosa que rodea al núcleo no reaccionado.
- 3.- Reacción química entre la especie A y el sólido.
- 4.- Difusión de los productos a través de la capa porosa que rodeo al núcleo sin reaccionar.
- 5.- Difusión de los productos a través de el film que rodea el sólido.

Claramente alguna de estas etapas pueden no existir, tal como es el caso de que no se forme una capa porosa de sólidos inertes.

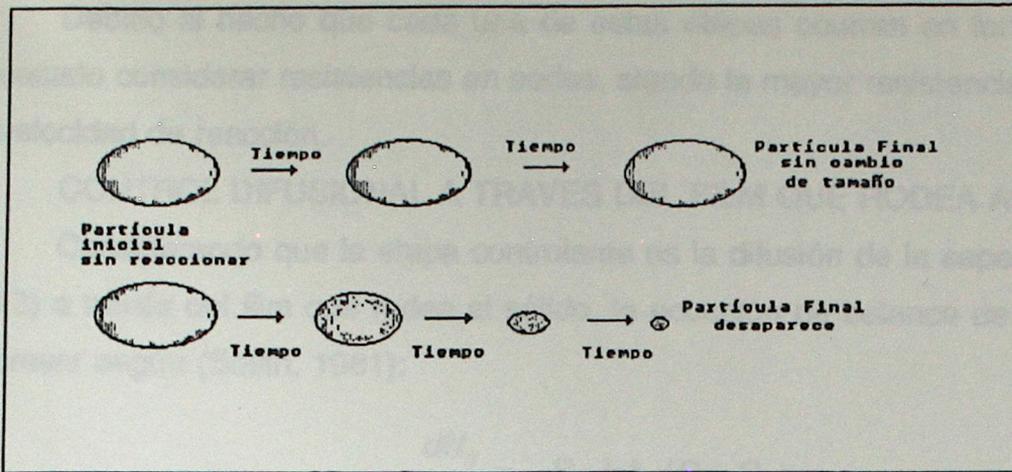


Figura N° 1.6.1 Modelos de reacciones fluido-sólido

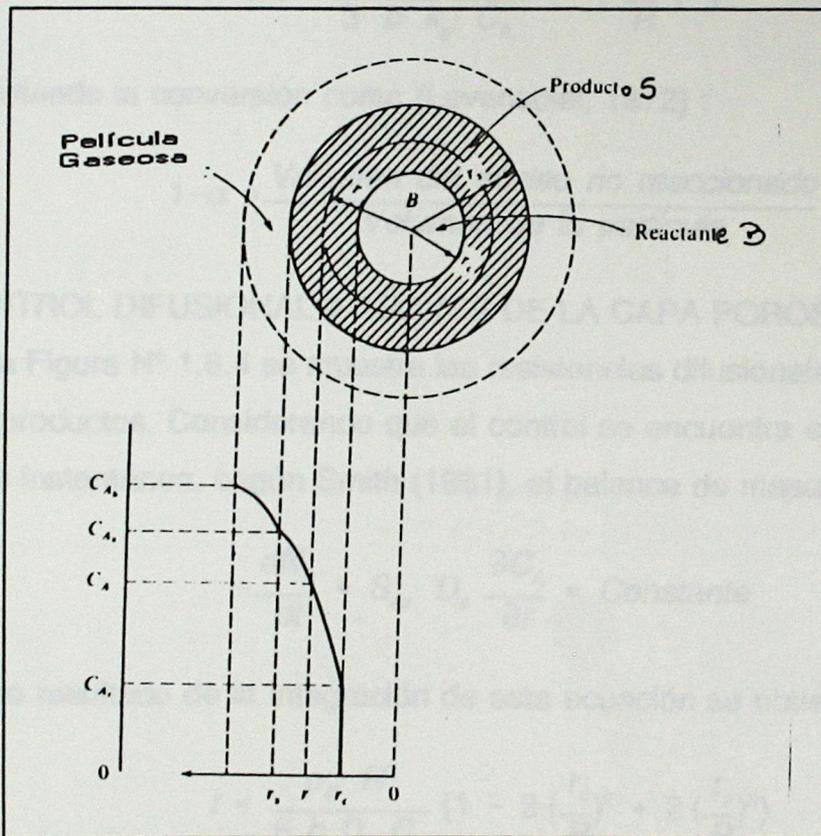


Figura N°1.6.3 Representación de las concentraciones de los reactantes y de los productos para reacciones sólido-fluido.

1.2.6.1.- CONTROL CINETICO

Debido al hecho que cada una de estas etapas ocurren en forma sucesiva; es necesario considerar resistencias en series, siendo la mayor resistencia la que controla la velocidad de reacción.

1.- CONTROL DIFUSIONAL A TRAVES DEL FILM QUE RODEA AL SOLIDO

Considerando que la etapa controlante es la difusión de la especie A (Figura N° 1.6.3) a través del film que rodea al sólido, la ecuación de balance de masa se puede expresar según (Smith, 1981):

$$\frac{dN_B}{dt} = -S_{ex} \cdot b \cdot k_g \cdot (C_{A_i} - C_{A_s}) \quad (1.6.1)$$

Si se consideran partículas esféricas la integración de esta ecuación indicaría:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R}{3 \cdot b \cdot k_g \cdot C_{A_i}} \left(1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right) \quad (1.6.2)$$

Definiendo la conversión como (Levenspiel, 1972) :

$$1 - \alpha = \frac{\text{Volumen del núcleo no reaccionado}}{\text{Volumen de la partícula}} \quad (1.6.3)$$

2.- CONTROL DIFUSIONAL A TRAVES DE LA CAPA POROSA DE PRODUCTOS

En la Figura N° 1.6.4 se muestra las resistencias difusionales a través de la capa porosa de productos. Considerando que el control se encuentra en esta etapa y que la reacción es instantánea, según Smith (1981), el balance de masa indica que:

$$-\frac{dN_A}{dt} = S_{ex} \cdot D_o \frac{\partial C_A}{\partial r} = \text{Constante} \quad (1.6.4)$$

Como resultado de la integración de esta ecuación se obtiene:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6 b D_o C_{A_i}} \left(1 - 3 \cdot \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right) \quad (1.6.5)$$

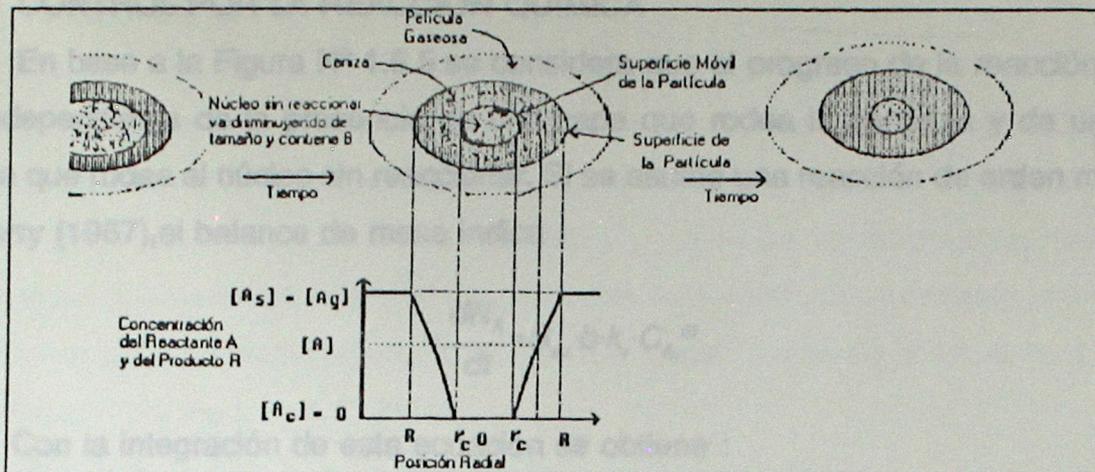


Figura N^o 1.6.3 Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través del film gaseoso es la resistencia controlante.

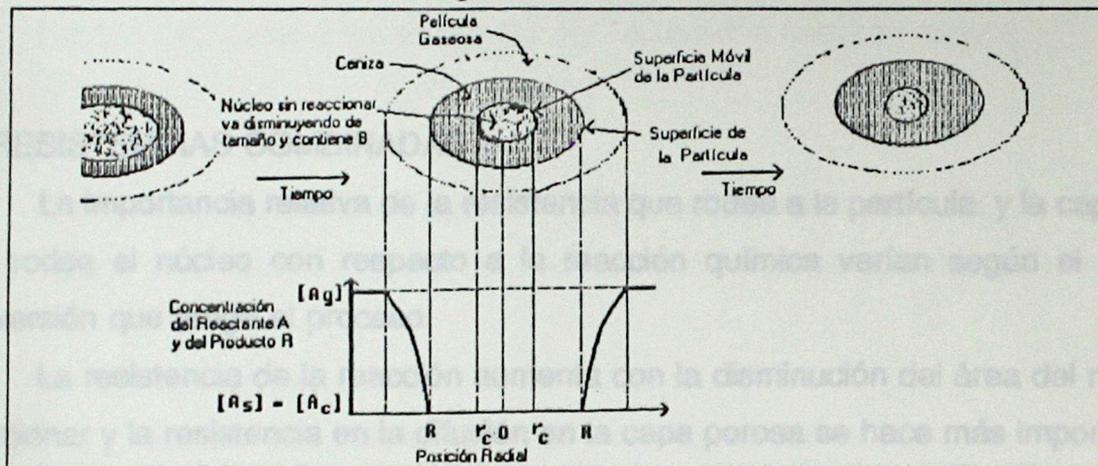


Figura N^o 1.6.4 Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la capa de ceniza es la etapa controlante.

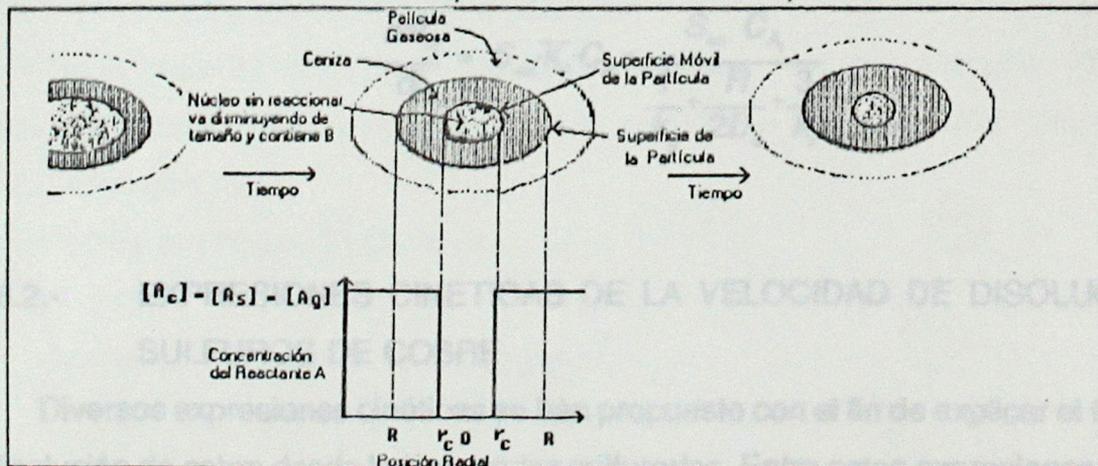


Figura N^o 1.6.5 Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la etapa controlante.

3.- CONTROL POR LA REACCION QUIMICA

En base a la Figura N° 1.6.5 se considera que el progreso de la reacción resulta ser independiente de la presencia de una capa que rodea la partícula y de una capa porosa que rodea al núcleo sin reaccionar. Si se asume una reacción de orden m, según Carberry (1967), el balance de masa indica :

$$-\frac{dN_A}{dt} = S_{ex} \cdot b \cdot k_r \cdot C_{A_i}^m \quad (1.6.6)$$

Con la integración de esta ecuación se obtiene :

$$t = \frac{\rho_B}{b \cdot k_r \cdot C_{A_i}^m} \cdot (R - r_c) \quad (1.6.7)$$

4.- RESISTENCIAS COMBINADAS

La importancia relativa de la resistencia que rodea a la partícula y la capa porosa que rodea el núcleo con respecto a la reacción química varían según el grado de conversión que tenga el proceso.

La resistencia de la reacción aumenta con la disminución del área del núcleo sin reaccionar y la resistencia en la difusión en la capa porosa se hace más importante con el aumento del espesor de la capa porosa. Al considerar estos efectos en el balance de masa se obtiene una expresión del tipo (Levespiel, 1972):

$$-\frac{dN_A}{dt} = S_{ex} \cdot \bar{k}_s \cdot C_{A_i} = \frac{S_{ex} C_{A_i}}{\frac{1}{k_g} + \frac{R}{2D_e} + \frac{3}{k_r}} \quad (1.6.8)$$

1.2.6.2.- EXPRESIONES CINETICAS DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION DE SULFUROS DE COBRE

Diversas expresiones cinéticas se han propuesto con el fin de explicar el fenómeno de disolución de cobre desde los minerales sulfurados. Entre estas expresiones destacan

los siguientes modelos:

1.- MODELO DE NUCLEO SIN REACCIONAR

El concepto del modelo de núcleo sin reaccionar ya ha sido detallado, anteriormente, en términos generales. En este punto se aplicará directamente a la reacción de disolución de un sulfuro de cobre. Las expresiones para representar el consumo del agente oxidante por de las partículas de mineral, considerando una cinética de primer orden, son presentadas a continuación, dependiendo de la etapa controlante:

Control por Reacción Química

$$d[\text{Fe}^{+3}]/dt = - A(t) \cdot K_r \cdot [\text{Fe}^{+3}] \quad (1.6.9)$$

Control Difusional a través de la capa porosa de producto

$$d[\text{Fe}^{+3}]/dt = - A(t) \cdot D_{\text{eff}} \cdot d[\text{Fe}^{+3}]/dr \quad (1.6.10)$$

Control Difusional a través del film de líquido que rodea al sulfuro

$$d[\text{Fe}^{+3}]/dt = - A(t) \cdot k_c \cdot ([\text{Fe}^{+3}] - [\text{Fe}^{+3}]_o) \quad (1.6.11)$$

Siendo

$[\text{Fe}^{+3}]$: Concentración de agente oxidante en el seno de la solución

$A(t)$: Area superficial del núcleo no reaccionado de la partícula en el instante t

K_r : Constante cinética de primer orden

D_{eff} : Difusividad efectiva a través de los poros del sólido

k_c : Coeficiente de transferencia de masa en el film que rodea las partículas

$[\text{Fe}^{+3}]_o$: Concentración de agente oxidante en la superficie de la partícula

r : Radio intermedio de la partícula.

En el caso de considerar partículas esféricas y la concentración del agente oxidante constante en el seno de la solución, se obtiene una expresión integrada de la forma (Levenspiel, 1972) :

Control por Reacción Química

$$t = \tau \cdot (1 - (1 - \alpha)^{1/3}) \quad \tau = \rho \cdot dp / (2 \cdot a \cdot K_s \cdot [\text{Fe}^{+3}]) \quad (1.6.13)$$

Control por difusión en la capa porosa

$$t = \tau \cdot (3 - 2\alpha - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}) \quad \tau = \rho \cdot dp / (24 \cdot a \cdot D_{\text{eff}} \cdot [\text{Fe}^{+3}]) \quad (1.6.14)$$

Control por difusión a través del film que rodea al sulfuro

$$t = \tau \alpha \qquad \tau = \rho \cdot dp / (12 \cdot a \cdot Kc \cdot [Fe^{+3}]) \qquad (1.6.15)$$

En el caso de considerar partículas cilíndricas bajo control cinético la expresión cinética toma la forma:

$$t = \tau \cdot (1 - (1 - \alpha)^{1/2}) \qquad (1.6.16)$$

Donde α es la reacción de mineral reaccionada y se expresa como:

Para el caso de geometría esférica $\alpha = 1 - (r_c/R)^3$ (1.6.17)

Para el caso de geometría cilíndrica $\alpha = 1 - (r_c/R)^2$ (1.6.18)

R : radio de la partícula

r_c : radio del núcleo sin reaccionar

Para el caso de geometría de placas $\alpha = 1 - (l/L)$ (1.6.19)

L : largo de la partícula

l : largo del núcleo sin reaccionar

τ es el tiempo para que reacciones completamente la partícula de mineral.

2.- MODELO DE BRAUN, LEWIS Y WADSWORTH

En ciertas situaciones se presenta que la velocidad de reacción está controlada por una combinación de procesos cinéticos simples. Estos mecanismos de lixiviación involucran una cinética mixta que incluyen una reacción en la superficie de un frente móvil, además de una difusión de oxígeno disuelto a través de la zona porosa que ya ha reaccionado. Braun *et al.* (1974) desarrollaron un modelo que supone fragmentos isotrópicos, transporte de solubles por capilares llenos, área de reacción en la zona constante e independiente del tamaño del fragmento, transporte externo rápido, concentración reactantes constante.

Con esto supuestos el modelo matemático obtenido para la lixiviación del mineral es :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3 \cdot M \cdot C_H}{\phi_{10} \rho \cdot G \cdot r} \cdot \frac{(1-\alpha)^2}{\frac{1}{G\beta} + \left(\frac{\sigma R}{De}\right) \cdot (1-\alpha)^{1/3} \cdot (1 - (1-\alpha))^{1/3}} \qquad (1.6.20)$$

Siendo la forma integrada de esta ecuación

$$\frac{\gamma \cdot C_H \cdot t}{\phi_{i0} G \cdot r^2} = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} - (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}) \frac{\beta''}{Gr} \quad (1.6.21)$$

Donde β'' y γ son parámetros para determinar la importancia relativa de la reacción superficial y la velocidad de difusión de los reactantes.

$$\beta'' = 2 \cdot De / \sigma \cdot \beta \quad \beta = 3 \cdot \rho_r \cdot \delta \cdot K / r_p \cdot \rho_p$$

$$\gamma = 2 \cdot M \cdot De / \rho \cdot \sigma \quad G = \delta \cdot A_p \cdot r_p \cdot \rho_p / 3 \cdot \rho_r$$

De : Coeficiente de difusión efectiva en función del factor de esfericidad, tortuosidad y porosidad.

β : Constante de reacción efectiva

r_p : Radio Promedio del sulfuro

A_p : Area de partícula por volumen de mineral

ρ_p : Densidad de la partícula

ρ_r : Densidad del mineral

K : Constante cinética de primer orden

δ : Espesor del frente de reacción

C_H : Concentración del lixiviante en el seno de la solución

M : Peso molecular del mineral lixiviado

G : Ley del mineral en la merma (%)

ϕ_i : Factor de forma

Los investigadores consideraron significativo introducir un parámetro que tome en cuenta la variación que experimenta la cinética de disolución en el tiempo, escogieron como parámetro el factor de forma, ϕ_i , que varía con el radio r_i , el cual opera bajo control difusional y químico. Considerando que la variación del factor de forma es proporcional al área interfacial y tomando como condiciones de borde que $r_i = R$ y $\phi_i = \phi_{i0}$, la expresión del factor de forma resulta ser:

$$\phi_i = \left(\phi_{i0}^2 - \frac{2}{3} \lambda (R^3 - r_i^3) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6.22)$$

Junto con esto se consideró que la ley del mineral varía durante el transcurso del proceso según:

$$G = a \cdot G_0 / (2 - (1-\nu)^3) \quad \begin{matrix} a = 2 \text{ para } r > R \cdot (1-\nu) \\ a = 1 \text{ para } r < R \cdot (1-\nu) \end{matrix} \quad (1.6.23)$$

Siendo

$\nu = 0.0004$, valor obtenido por ajustes del modelo a datos experimentales.

G_0 : Ley promedio del mineral.

Con la adición de estos dos parámetros la expresión final del modelo resulta ser:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3 M C_b}{(\phi_{io}^2 - \frac{2}{3} \lambda r^3 \alpha)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}}{\frac{1}{G \beta} + \frac{\sigma R}{De} (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} (1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}})} \right)$$

3.- MODELO DE MADSEN, WADWORTH Y GROVES

Este modelo utiliza el mismo modelo de Braun *et al.*(1974), para el caso de lixiviación ácida de minerales sulfurados de cobre.

La expresión integrada de dicho modelo es Madsen *et al.*(1975):

$$\frac{\gamma'' t}{G \cdot R^2} = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{\beta''}{G R} (1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}) \quad (1.6.25)$$

Siendo $\beta'' = 2 De / \sigma \beta$

$$\gamma'' = 2 M De C_H / \rho_r \sigma \phi_{io}$$

Para el caso que se tenga una muestra de distribución de tamaño:

$$\alpha_{total} = \sum \alpha_i F_i \quad (1.6.26)$$

Donde

α_i es la fracción que ha reaccionado de tamaño R_i

F_i es la fracción en peso de cobre contenido en las partículas de tamaño R_i

4.- MODELO DE MUÑOZ, MILLER Y WADSWORTH

Muñoz *et al.*(1979) desarrollaron un modelo para la disolución de calcopirita con sulfato férrico.

En esta reacción se forman azufre elemental, el cual genera una barrera difusional

sobre la calcopirita afectando directamente la cinética de la reacción. Considerando un control difusional a través de la capa de azufre, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3 \sigma \cdot D C \cdot (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}{[\rho \cdot R^2 \cdot (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})]} \quad (1.6.27)$$

Bajo el supuesto que, el transporte de electrones es el que controla el proceso se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{900 \cdot t_e \sigma \cdot \Delta G \cdot (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}{[\rho \cdot dp^2 \cdot e^2 \cdot (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})]} \quad (1.6.28)$$

donde $t_e \sigma$: Conductividad de la capa eléctrica de azufre = $7.6 \cdot 10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

ΔG : Energía libre de la reacción de disolución

e : Carga del electrón

5.- MODELO DE HISKEY Y WADSWORTH

Hiskey *et al.* (1981) reportaron modelos basados en experimentos electroquímicos. En el caso de aplicar el modelo a la disolución de calcosina en solución ácida de sulfato férrico, dado que esta reacción tiene dos etapas, la cinética se puede desglosar de la siguiente forma:

Primera Etapa

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K \cdot \gamma \cdot [Fe^{+3}] \cdot a_{Cu^{+2}}}{a_{Cu^{+2}} + \frac{D}{\delta \cdot K_s}} \quad (1.6.29)$$

Segunda Etapa

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \cdot A_o \left(\frac{k_c \cdot \gamma \cdot [Fe^{+3}]_o}{2 \cdot k_a} \right)^m \cdot \sqrt{\frac{(1-\alpha)}{0.6}} \cdot (1-\alpha)^m \quad (1.6.30)$$

Siendo

$$K = \frac{3 W_o \phi D}{2 \rho_A N_o \delta} \quad a_{Cu^{2+}} = 2 \cdot \rho_A \cdot \frac{(1 - \frac{\alpha}{0.4})}{M_A} \quad m = 0.5$$

donde γ : Coeficiente de actividad del ión férrico

W_o : Masa inicial de calcosina

K_s : Constante Cinética Superficial

D : Coeficiente Difusional Promedio

$a_{Cu^{2+}}$: Actividad de los iones de cobre en el sólido

N_o : Número inicial de moles de cobre presentes como calcosina

M_A : Peso molecular del mineral

A_o : Area superficial inicial del mineral

k_c, k_a : Constantes de velocidad de la curva catódica y anódica

6.- MODELO DE HERRERA, NEUBURG y BADILLA

Herrera *et al.* (1989) plantean un modelo basado en los modelos propuestos por Braun *et al.* (1974) y Madsen *et al.* (1975), a dichos modelos incorporan el efecto de la variación progresiva del mineral en el término β (factor cinético intrínseco), el cuál decrece durante el progreso de la reacción. Este factor se puede expresar como la sumatoria de los coeficientes cinéticos específicos por la fracción instantánea de cada especie. De esta forma la ecuación resultante tiene la forma:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{M_s}{\rho G \phi} \cdot \frac{[Fe^{+3}]}{\left[\frac{1}{G \bar{\beta}} + \left(\frac{\sigma}{D_{eff}} \right) \left(\frac{r_c}{R} \right) (R - r_c) + \left(\frac{1}{K_c} \right) \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 \right]} \quad (1.6.31)$$

Siendo $\bar{\beta} = \sum \bar{g}_i \beta_i$, $\bar{g}_i = g_i / \sum g_i$

Dicho modelo permite representar correctamente el proceso de lixiviación de minerales mixtos.

7.- MODELO DE LEY POTENCIAL

En reacciones heterogéneas considerando un control cinético es posible definir la cinética de reacción por una expresión del tipo (Lindell et al., 1983):

$$R = K \prod C_i^{n_i} \quad (1.6.32)$$

donde

C_i : Concentración del componente i

n_i : Exponente ajustado

8.- MODELO DE HOUGEN-WATSON

En reacciones heterogéneas la velocidad de reacción se puede expresar por un numerador de tipo ley de potencia y un denominador que incluye una sumatoria de términos (Lindell et al., 1981):

$$R = \frac{K \prod C_i^{n_i}}{1 + \sum K_f C_i} \quad (1.6.33)$$

Los valores de denominador son los llamados grupos de adsorción o desorción según cual sea la especie.

Este modelo ha sido utilizado para simular la velocidad inicial de disolución de calcopirita en soluciones de cloruro férrico.

El principal objetivo de este trabajo es el estudio del proceso de lixiviación de concentrados sulfurados de cobre utilizando como agente lixivante cloruro férrico. Se desarrollará un modelo fenomenológico con el cuál sea posible optimizar las condiciones del proceso, con el propósito de aumentar la eficiencia de esta etapa de recuperación.

En base a antecedentes de la literatura es posible indicar que bajo condiciones determinadas de temperatura y características del medio lixivante, el proceso de lixiviación con cloruro férrico presenta mayores niveles de recuperación que con sulfato férrico, para algunas especies sulfuradas (calcopirita, covelina, etc). Con el objeto de determinar cuales serían dichas condiciones y recomendar uno u otro proceso, para un concentrado determinado, se comparará la cinética de lixiviación con cloruro férrico y con sulfato férrico.

Por otra parte, a partir del estudio bibliográfico es posible señalar que entre los factores que afectan la velocidad de disolución de cobre desde un concentrado, destacan la concentración de ión férrico, la concentración de ión cloruro, la temperatura y el pH de la solución. En el desarrollo del trabajo de modelación del proceso se considerarán estos factores y se estudiará el efecto, por separado, que produce cada uno de ellos en el proceso de recuperación de cobre.

Para finalizar con el objetivo de poder predecir la velocidad de disolución de cobre de un concentrado específico se confeccionará un modelo del proceso de lixiviación en base a las cinéticas individuales de lixiviación de cada una de las especies sulfuradas que lo componen.

CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

En este capítulo se especifican los instrumentos, equipos y materiales empleados en el desarrollo del trabajo experimental. También se indican los métodos de análisis y procedimiento utilizados en dicho trabajo.

2.1.- MATERIALES

2.1.1.- INSTRUMENTOS Y EQUIPOS

Para el desarrollo de las experiencias se utilizaron los siguientes equipos e instrumentos:

Shaker	: G24 Enviromental Incubator Shaker, New Brunswick con control de temperatura, capaz de opera en un rango entre 0-100°C y 0-500 rpm
Baño termostático	: Blue M. Electric, con agitación capaz de funcionar en un rango entre 0-80°C y 0-300rpm
Autoclave	: AE 30-10 N.B.S. CO
Agitador/Calefactor	: IKA Combimag Ret
Balanza Analítica	: Mettler H 33 AR
Balanza Digital	: Excellence Sartorius
Electrodo de pH	: Cole-Parmer de combinación contra un electrodo de referencia de calomelano saturado con KCl
pH-metro digital	: 5982-10 Cole-Parmer
Electrodo de Eh	: Cole-Parmer de Combinación Plata/Cloruro de Plata
Espectrofotómetro UV-Visible	: Lambda Perkin-Elmer
Equipo Absorción Atómica	: 1100 B Perkin-Elmer

2.1.2.- MATERIALES

1.- CONCENTRADO SULFURADO DE CHUQUICAMATA

El concentrado sulfurado, con el cual se trabaja, proviene de la División Chuquicamata de Codelco-Chile. Su composición química indica que posee un 34,5% de cobre total, siendo las especies mineralógicas sulfuradas de cobre que se encuentran en mayor porcentaje Covelina, Calcopirita, Calcosina y Enargita (ordenadas en forma decreciente). Un estudio granulométrico del concentrado indica que cerca del 22% se encuentra entre la malla 200-400 y un 67.3% bajo la malla 400. Los detalles de las características químicas, mineralógicas y granulométricas del concentrado se muestran en las Tablas Nº 2.1.1 a 2.1.3.

TABLA Nº 2.1.1 Composición química del Concentrado de Chuquicamata

Especies Químicas	Metodología	
	Fluorescencia de Rayos X % p/p	Microscopía % p/p
Cobre	34.50	35.20
Fierro	18.20	19.60
Molibdeno	0.17	0.16
Arsénico	2.50	2.50
Cinc	1.10	1.30
Insolubles	7.50	4.70

TABLA N° 2.1.2 Composición Mineralógica del Concentrado de Chuquicamata

Especie Mineralógicas	Microscopía % p/p
Pirita	31.82
Covelina	18.31
Calcopirita	15.29
Calcosina	14.22
Enargita	13.02
Blenda	2.02
Hematita	0.29
Molibdenita	0.26
Bornita	0.12
Otros	4.67

TABLA N° 2.1.3 Características Granulométricas del Concentrado de Chuquicamata (Casas, 1991)

Malla Tyler Número	Tamaño de Partículas μm	Masa grs	% Retenido % p/p
70	212	0.30	1.0
100	150	0.45	1.4
200	75	2.50	8.3
400	38	6.60	22.0
Finos	< 38	20.2	67.3

2.- ESPECIES SULFURADAS DE COBRE INDIVIDUALES

Las especies sulfuradas de cobre con las cuales se realizaron los diferentes experimentos provenientes del Museo Mineralógico de Copiapó (Universidad de Atacama). Dichas muestras fueron preparadas por molienda en mortero, tamizadas, lavadas y secadas. A la fracción de muestra entre #200 - #400 se le realizaron análisis químicos, granulométricos y de área específica. La composición química de cada una de las especies sulfuradas fue determinada por medio de absorción atómica, entregando los siguientes resultados:

TABLA N° 2.1.4 Características Químicas de Sulfuros de Cobre

Especie Sulfuradas	Cobre	Fierro	Porcentaje
	% p/p	% p/p	Pureza %
Calcosina	70.95	0.690	88.9
Covelina	57.75	0.290	86.9
Calcopirita	27.21	26.27	78.6
Bornita	55.47	7.460	87.6
Enargita	42.15	1.930	87.1
Pirita	0.150	43.83	94.2

Un análisis granulométrico de cada muestra se entrega en las Tablas N° 2.1.5 a 2.1.10. El área superficial geométrica fue determinado por medio de un equipo MICROTRAC y los resultados se muestran en la Tabla N° 2.1.11.

TABLA Nº 2.1.5 Análisis Granulométrico de la muestra de Enargita

Mallas Tyler	Tamaño de Partícula	Porcentaje Retenido Parcial	Porcentaje Retenido Acumulado
Número	µm	% p/p	% p/p
100	150.0	0.2	0.2
150	106.0	1.5	1.7
200	75.0	14.0	15.7
270	53.0	28.1	43.8
400	38.0	26.3	70.1
	27.0	13.2	83.3
	19.0	5.8	89.1
	13.0	5.2	94.3
	9.4	2.1	96.4
	6.6	0.9	97.3
	4.7	1.0	98.3
	3.3	1.1	99.4
	2.4	0.6	100

TABLA Nº 2.1.6 Análisis Granulométrico de la muestra de Calcosina

Mallas Tyler	Tamaño de Partícula	Porcentaje Retenido Parcial	Porcentaje Retenido Acumulado
Número	µm	% p/p	% p/p
100	150.0	0.20	0.2
150	106.0	5.80	6.0
200	75.0	20.2	26.2
270	53.0	27.6	53.8
400	38.0	20.7	74.5
	27.0	10.1	84.6
	19.0	6.1	90.7
	13.0	4.7	95.4
	9.4	2.1	97.5
	6.6	1.6	99.1
	4.7	0.8	99.9
	3.3	0.7	100.0

TABLA Nº 2.1.7 Análisis Granulométrico de la muestra de Covelina

Mallas Tyler	Tamaño de Partícula	Porcentaje Retenido Parcial	Porcentaje Retenido Acumulado
Número	µm	% p/p	% p/p
200	75.0	11.9	11.9
270	53.0	29.5	41.4
400	38.0	29.4	70.8
	27.0	13.4	84.2
	19.0	5.4	89.6
	13.0	4.9	94.5
	9.4	1.8	96.3
	6.6	1.4	97.7
	4.7	1.5	99.2
	3.3	0.8	100

TABLA Nº 2.1.8 Análisis Granulométrico de la muestra de Bornita

Mallas Tyler	Tamaño de Partícula	Porcentaje Retenido Parcial	Porcentaje Retenido Acumulado
Número	µm	% p/p	% p/p
100	150.0	0.3	0.3
150	106.0	3.1	3.4
200	75.0	18.3	21.7
270	53.0	31.5	53.2
400	38.0	24.9	78.1
	27.0	10.4	88.5
	19.0	4.4	92.9
	13.0	4.2	97.1
	9.4	1.5	98.6
	6.6	0.4	99.0
	4.7	0.8	99.8
	3.3	0.2	100

TABLA Nº 2.1.9 Análisis Granulométrico de la muestra de Calcopirita

Mallas Tyler	Tamaño de Partícula	Porcentaje Retenido Parcial	Porcentaje Retenido Acumulado
Número	µm	% p/p	% p/p
100	150.0	0.9	0.9
150	106.0	3.5	4.4
200	75.0	17.4	22.2
270	53.0	28.1	50.3
400	38.0	22.5	72.8
	27.0	10.8	83.6
	19.0	6.0	89.6
	13.0	4.8	94.4
	9.4	2.0	96.4
	6.6	2.2	98.6
	4.7	0.6	99.2
	3.3	0.7	99.9
	2.4	0.1	100

TABLA Nº 2.1.10 Análisis Granulométrico de la muestras de Pirita

Mallas Tyler	Tamaño de Partícula	Porcentaje Retenido Parcial	Porcentaje Retenido Acumulado
Número	µm	% p/p	% p/p
100	150.0	1.6	1.6
150	106.0	4.9	6.5
200	75.0	21.4	27.9
270	53.0	32.4	60.3
400	38.0	23.7	84.0
	27.0	8.9	92.9
	19.0	4.6	97.5
	13.0	2.5	100

Las áreas superficiales, densidades y áreas volumétricas de cada una de las especies sulfuradas se registran en la Tabla N° 2.1.11.

TABLA N° 2.1.11 Area Superficial de los Sulfuros de Cobre

Espece Sulfuradas	Area Superficial cm ² /g	Densidad g/cm ³	Area Superficial Volumétrica cm ² /cm ³
Calcosina	284.9	5.65	1610
Covelina	402.2	4.60	1850
Calcopirita	419.0	4.20	1760
Bornita	361.4	5.15	1860
Enargita	433.7	4.45	1930
Pirita	240.0	5.00	1200

2.2.- PROCEDIMIENTOS

1.- LIXIVIACION DE LOS SULFUROS PUROS

En todas las experiencias de lixiviación de sulfuros puros se prepararon matraces con 100 ml de solución ácida a pH = 1.0 (HCl), 0.09 M de cloruro férrico y 2.0 M de cloruro de sodio. En dichos matraces se agregaron 0.5grs de cada sulfuro. Periódicamente se toman muestras de 3 ml. de solución, a las cuales se les registra el pH, Eh, concentración de cobre disuelto, concentración de ión ferroso y el fierro total. Los volúmenes de muestras extraídas se recuperan con un volumen igual de solución de cloruro férrico y las pérdidas por evaporación se recuperan con agua ácida.

2.- LIXIVIACION DE EL CONCENTRADO

Para los experimentos de lixiviación del concentrado se prepararon matraces con 200 ml de solución ácida (HCl) pH=1.0, con distintas concentraciones de cloruro férrico. Enseguida se agrega 1 gr del concentrado en el matraz respectivo. Periódicamente se muestrea en forma análoga al procedimiento anteriores.

2.3.- METODOS EXPERIMENTALES

1.- DETERMINACION DE FERROSO

Este método es una variación del método de Muir *et al.*(1977), capaz de determinar la concentración de ión ferroso en presencia de una cantidad considerable de ión férrico (Herrera *et al.*,1989). El método consiste en colocar en un tubo 0.1 ml de muestra que contenga entre 2.5 y 25 μg de ión ferroso. Posteriormente se adicionan 1 ml de solución de fluoruro de sodio y se agita vigorosamente. A esta solución se le agrega 0.4 ml de una solución de o-fenantrolina en buffer de acetato de amonio (la solución de o-fenantrolina esta preparada en razón 1:1 con el buffer). Se vuelve a agitar vigorosamente y se adiciona agua destilada hasta obtener un volumen de 2.5 ml. Una vez preparada la muestra se mide la absorbancia en un espectrofotómetro a 510 nm. Se utiliza como blanco una solución que contiene los mismos reactivos anteriores salvo que se sustituye la muestra por 0.1 ml de solución ácida.

2.- DETERMINACION DE FIERRO TOTAL

El método utilizado es similar al empleado para analizar ión ferroso salvo por la adición de hidroxilamina que permite la reducción de los iones férricos presentes en la solución. El método consiste en colocar en un tubo 0.1 ml de muestra que contenga entre 2.5 y 25 μg de hierro total. Posteriormente se adicionan 0.1 ml de solución de hidroxilamina y se agita vigorosamente. A esta solución se le agrega 0.4 ml de una solución de o-fenantrolina en buffer de acetato de amonio. Se vuelve a agitar vigorosamente y se adiciona agua destilada hasta obtener un volumen de 2.5 ml. Una vez preparada la muestra se mide la absorbancia en un espectrofotómetro a 510 nm, utilizando como blanco una solución que contiene los mismos reactivos anteriores salvo que se sustituye la muestra por 0.1 ml de solución ácida.

3.- PREPARACION DE CURVAS DE CALIBRACION PARA ANALISIS DE IONES FERROSOS Y FIERRO TOTAL

Las curvas de calibración se preparan a partir de un estándar de sulfato de amonio ferroso, el cuál es titulado previamente para determinar su concentración exacta. Se

preparan diluciones de este estándar en un rango que cubre entre 0.2 y 0.4 mg/lit de ión ferroso, siendo cada una de estas muestras tratada de la misma forma que para análisis de ferroso o hierro total (según sea la curva). Se obtiene una correlación entre sus absorbancias versus la concentración de ión ferroso correspondiente.

4.- DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE COBRE EN SOLUCION

Para la determinación de la concentración de cobre se toman muestras y se analizan por medio de métodos de absorción atómica en un equipo Perkin-Elmer 1000B, utilizando como muestra blanco una solución que contiene la misma concentración de hierro total que la muestra a analizar.

5.- ESTERILIZACION DEL MATERIAL

El objetivo de la esterilización es el de eliminar cualquier microorganismo que se encuentre tanto en el material que se va a usar como en las soluciones lixiviantes, lo cuales pueden alterar el proceso.

Existen varias técnicas de esterilización, las cuales se aplican según la resistencia y tipo del material del que estén fabricados los equipos. Las técnicas que aquí fueron aplicadas corresponden a las de esterilización por calor y esterilización por filtración.

ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO

Se realizó en una estufa, a temperaturas entre 170 y 200 °C por espacio de 1,5 a 2 horas. Este procedimiento se empleó en materiales de metal y de vidrio termo-resistentes como: pipetas, tubos de ensayos, matraces Erlenmeyer, probetas, varillas de vidrio, etc.

ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO.

Se realizó en autoclave a 121 °C y 15 psi durante 15 minutos como mínimo. Este procedimiento ha sido utilizado en mangueras de silicona, sistema de filtro milipore, puntas de micropipetas, etc. Por este método fueron esterilizados los minerales, en el interior de matraces con ambiente de nitrógeno, a 100°C por 10 minutos.

ESTERILIZACIÓN POR FILTRACIÓN.

Las soluciones lixiviantes de cloruro férrico y sulfato férrico fueron esterilizadas por medio de filtración, en filtros Milipore 022.

6.- LAVADO ACIDO DE LOS CONCENTRADOS

Con el propósito de eliminar todo tipo de materiales solubles que se encuentren presentes en el concentrado (óxidos de cobre y otro tipo de metales solubles), se realizó un lavado ácido del concentrado con ácido sulfúrico $\text{pH} = 1.2$ en matraces agitados a 30°C por un período de 96 horas. Al finalizar este tiempo se extrae una muestra de la solución, a la cual se analiza el cobre disuelto. El resto de la solución es filtrado, de tal manera de separar el concentrado, el cuál es posteriormente secado por un período de 72 horas a 30°C .

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

INTRODUCCION

El trabajo experimental se dirigió a estudiar el efecto de variables tales como pH, temperatura, concentración de ión férrico y de ión cloruro en el proceso de lixiviación de un concentrado sulfurado de cobre con cloruro férrico.

A partir de los antecedentes entregados por Casas(1991) sobre la modelación del proceso de lixiviación de un concentrado de cobre con sulfato férrico, en base a las cinéticas de lixiviación de cada una de las especies que lo componen, se hace necesario estudiar la cinética de estas especies (calcosina, bornita, covelina, enargita, calcopirita y pirita). Para esto se realizan experimentos sobre el efecto de la temperatura y concentración de cloruro de sodio en la cinética de estas reacciones.

Por último, con el propósito de comparar la cinética de lixiviación del concentrado con cloruro y sulfato férrico, se realizan experimentos de lixiviación con estos agentes oxidantes a diferentes temperaturas.

Esquema del desarrollo de las experiencias

Especies Puras de Sulfuros de Cobre Lixiviación con Cloruro Férrico

- * Efecto de la Temperatura
- * Efecto de la Concentración de Ión Cloruro
- * Comparación con el Proceso de Lixiviación con Sulfato Férrico

Concentrado de Chuquicamata Lixiviación con Cloruro Férrico

- * Efecto de la Concentración de Ión Férrico
- * Efecto del pH
- * Efecto de la Temperatura
- * Comparación con el Proceso de Lixiviación con Sulfato Férrico

3.1.- LIXIVIACION CON CLORURO FERRICO

3.1.1.- Lixiviación de Sulfuros de Cobre Puros

Con el fin de caracterizar las cinéticas de lixiviación de diferentes sulfuros de cobre, que se encuentran presentes en la mayoría de los concentrados de este metal, se realizaron experimentos de lixiviación de bornita, calcosina, covelina, enargita y calcopirita, a 30°C, en matraces agitados según el procedimiento señalados en el Capítulo II.

Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura N° 3.1.1. Al analizar esta figura es posible apreciar la tendencia que presentan la velocidad de disolución de cada una de las especies. Tanto la calcosina como la bornita muestran tendencias del tipo parabólico, disminuyendo sus las velocidades de disolución una vez alcanzado el 35% y 75% de conversión respectivamente. La covelina, enargita y calcopirita exhiben cinéticas del tipo lineal.

Para todas las especies es posible observar una mayor velocidad de disolución en las dos primeras horas de reacción. Esto se explica en base al rango de granulometría diferentes que tiene la muestra a lixiviar, ya que las partículas más finas (inferiores a #400) presentan una mayor velocidad de lixiviación.

A partir de esta figura es posible apreciar que las especies más reactivas son la calcosina y bornita. Presentándose en un estado intermedio la covelina, siendo las menos reactivas la enargita y calcopirita. Según su velocidad de disolución, para iguales condiciones de medio lixivante, se pueden ordenar como:

Calcosina > Bornita > Covelina > Enargita > Calcopirita

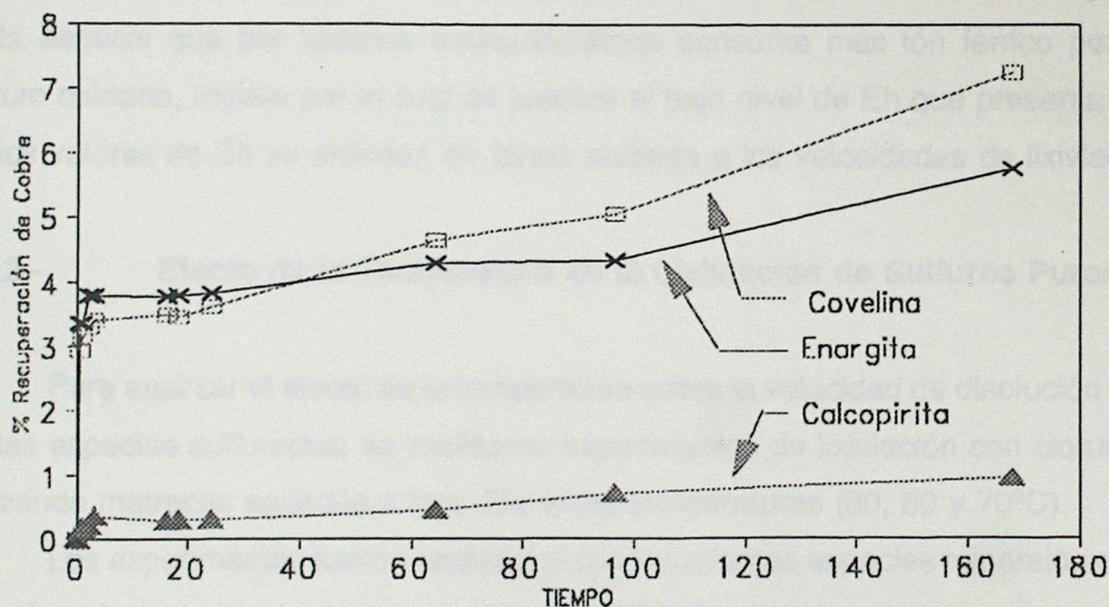
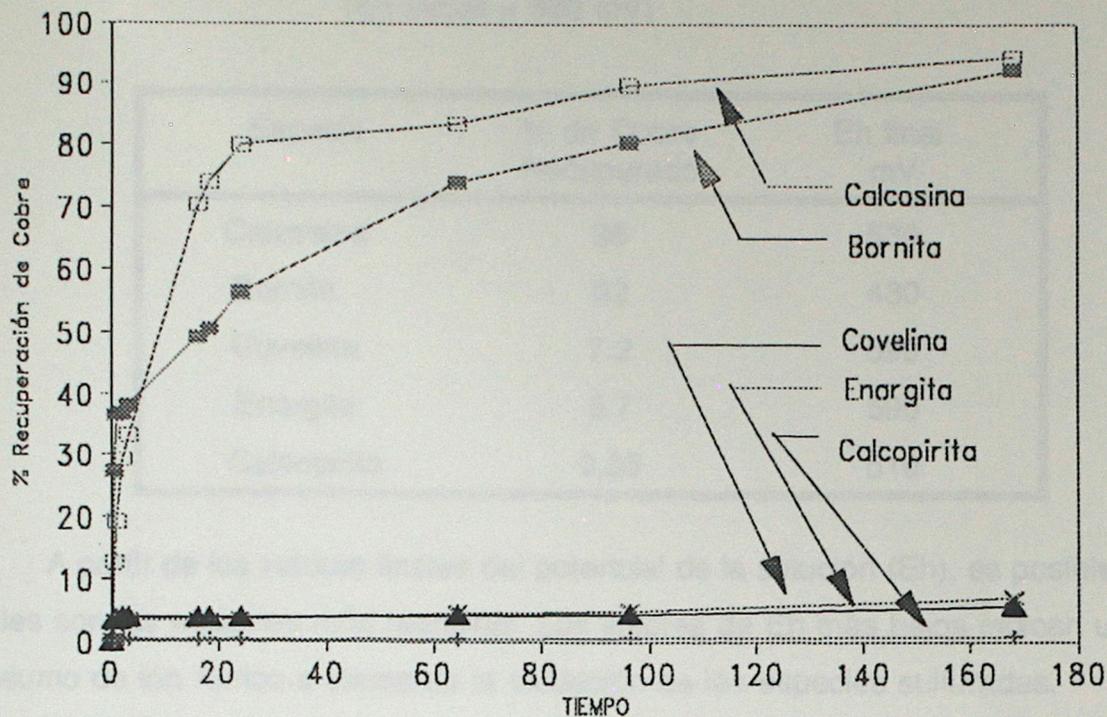
Esta tendencia se puede comparar con el proceso de lixiviación con sulfato férrico, el cual presenta el mismo orden (Casas, 1991).

En la TABLA N° 3.1.1 se muestran los porcentajes de recuperación de cobre y los Eh finales que se obtienen después de transcurridas 170 horas de lixiviación a 30°C, con una concentración de Cloruro férrico de 0.09M y pH=1.0.

Figura N° 3.1.1

Lixiviación de Especies Puras de Cobre en solución de Cloruro Férrico
(0.09 M, pH = 1.0 y 30°C)

RECUPERACION DE COBRE EN ESPECIES PURAS
A 30°C



▲ CALCOPIRITA □ COVELINA × ENARGITA

Figura Nº 3.1.1

Lixiviación de Especies Puras de Cobre en solución de Cloruro Férrico
(0.09 M, pH = 1.0 y 30°C)

TABLA N° 3.1.1 Porcentajes de Recuperación y Potenciales de Solución Final
(Eh inicial = 680 mV)

Especie	% de Cobre Recuperado	Eh final mV
Calcosina	95	530
Bornita	92	430
Covelina	7.2	590
Enargita	5.7	590
Calcopirita	0.95	610

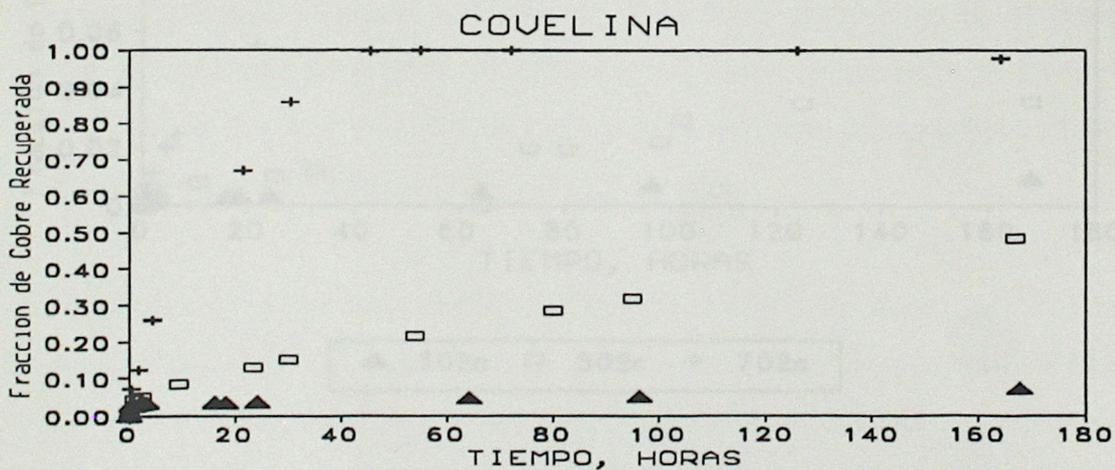
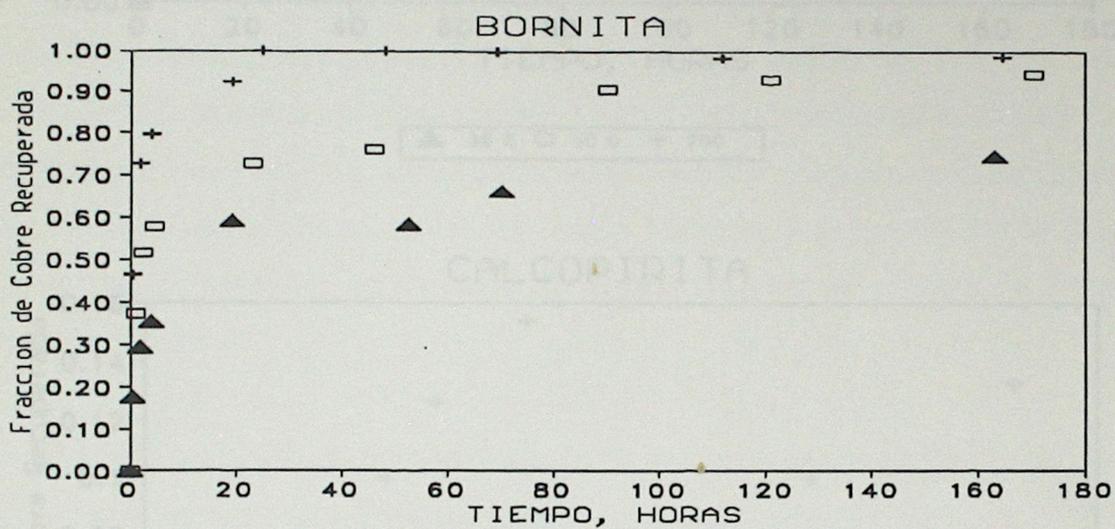
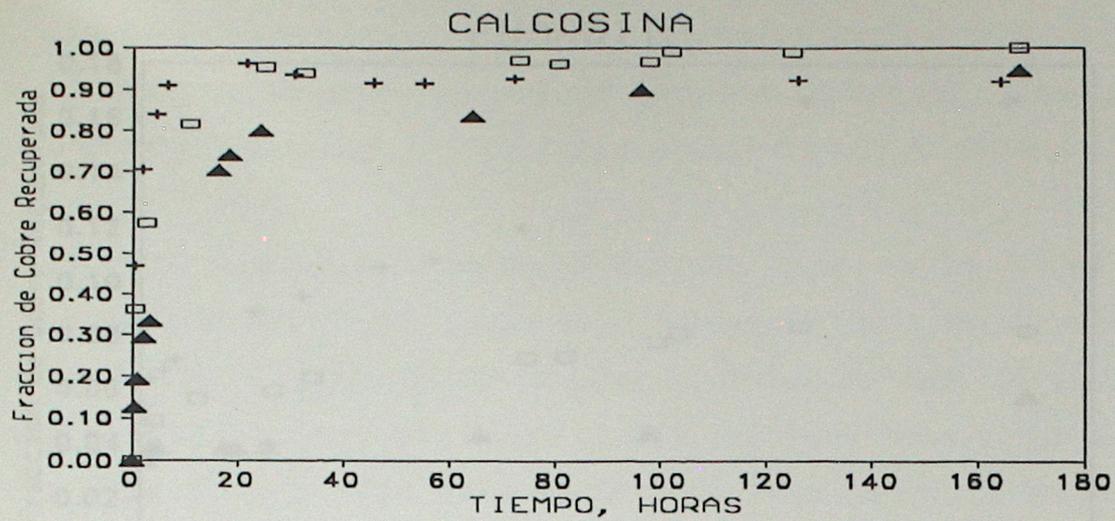
A partir de los valores finales del potencial de la solución (Eh), es posible deducir cuales son las especies más reactivas. Los valores de Eh más bajos indican un mayor consumo de ión férrico a causa de la oxidación de las especies sulfuradas.

Como se puede apreciar en la Tabla N° 3.1.1, la especie que presenta un Eh más bajo es la bornita, la cual presenta el segundo nivel más alto de recuperación y a su vez es la especie que por balance estequiométrico consume más ión férrico por mol de sulfuro oxidado, motivo por el cual se justifica el bajo nivel de Eh que presenta. El resto de los valores de Eh se ordenan en forma análoga a los velocidades de lixiviación.

3.1.2.- Efecto de la Temperatura en la Lixiviación de Sulfuros Puros

Para analizar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución de cobre en las especies sulfuradas, se realizaron experimentos de lixiviación con cloruro férrico utilizando matraces agitados a tres diferentes temperaturas (30, 50 y 70°C).

Los experimentos fueron realizados con las mismas especies mineralógicas antes mencionadas y bajo condiciones análogas a las ya señaladas. Una vez preparados los matraces se introducen en baños termostáticos, manteniendo las temperaturas prefijadas ($\pm 2^\circ\text{C}$).

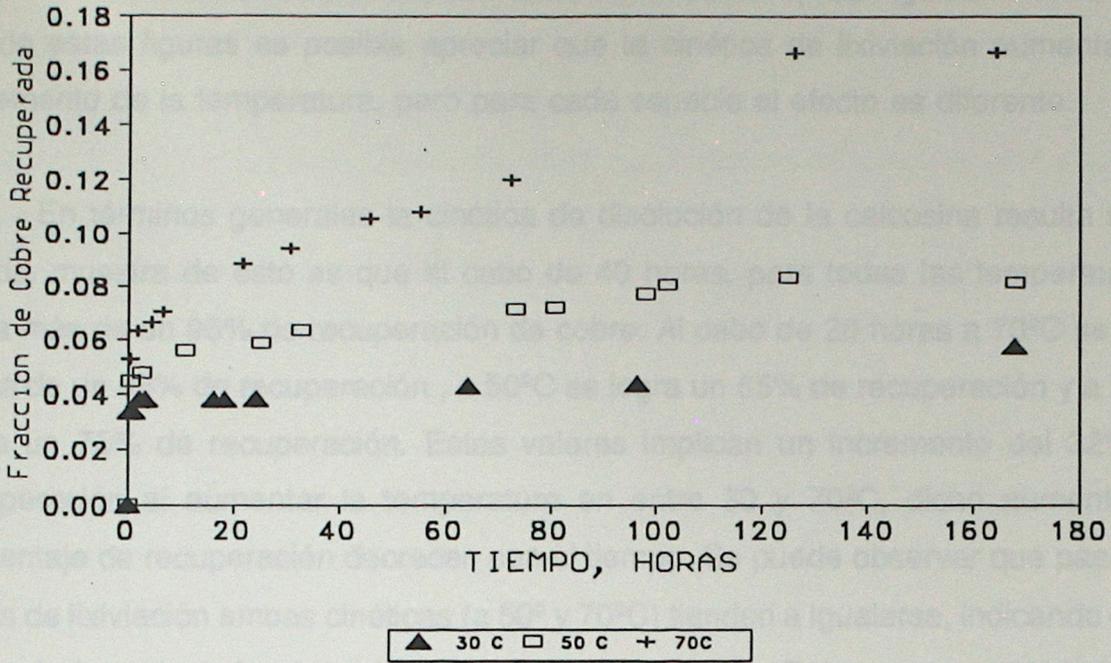


▲ 30 C □ 50 C + 70C

Figura Nº 3.1.2

Efecto de la Temperatura en la Cinética de Lixiviación de las Especies Puras en solución de Cloruro Férrico (0.09 M a pH = 1.0)

ENARGITA



CALCOPIRITA

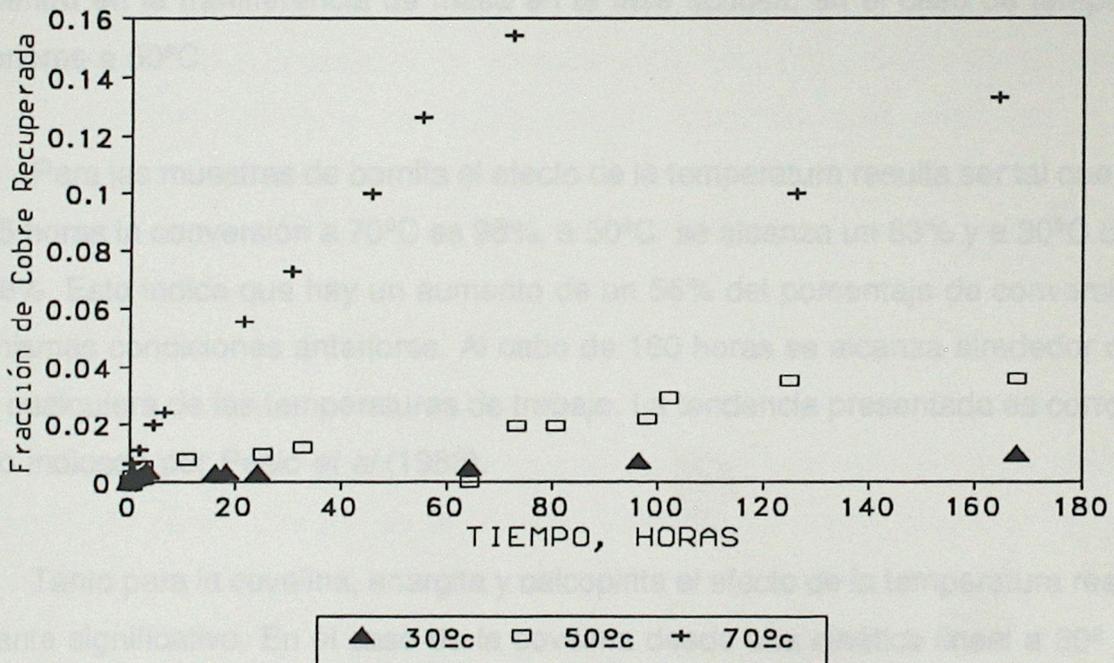


Figura Nº 3.1.3

Efecto de la Temperatura en la Cinética de Lixiviación de las Especies Puras en solución de Cloruro Férrico (0.09 M a pH = 1.0)

Los resultados de estos experimentos se muestran en las Figuras N° 3.1.2 y 3.1.3. Desde estas figuras es posible apreciar que la cinética de lixiviación aumenta con el incremento de la temperatura, pero para cada especie el efecto es diferente.

En términos generales la cinética de disolución de la calcosina resulta ser muy rápida, muestra de esto es que al cabo de 40 horas, para todas las temperaturas, se logra más de un 95% de recuperación de cobre. Al cabo de 20 horas a 70°C se obtiene cerca de un 95% de recuperación, a 50°C se logra un 85% de recuperación y a 30°C se logra un 75% de recuperación. Estos valores implican un incremento del 32% en la recuperación al aumentar la temperatura en entre 30 y 70°C, dicho aumento en el porcentaje de recuperación decrecen con el tiempo. Se puede observar que pasadas 30 horas de lixiviación ambas cinéticas (a 50°C y 70°C) tienden a igualarse, indicando que hay un control por transferencia de masa en esta reacción. Esto se ve respaldado por lo reportado por Tkachenco *et al.* (1969), quién indica que el control de la reacción se encuentra en la transferencia de masa en la fase acuosa, en el caso de temperaturas superiores a 60°C.

Para las muestras de bornita el efecto de la temperatura resulta ser tal que al cabo de 35 horas la conversión a 70°C es 98%, a 50°C se alcanza un 83% y a 30°C cerca de un 58%. Esto indica que hay un aumento de un 55% del porcentaje de conversión bajo las mismas condiciones anteriores. Al cabo de 160 horas se alcanza alrededor del 98% para cualquiera de las temperaturas de trabajo. La tendencia presentada es corroborada por lo indicado por Pesic *et al.* (1983).

Tanto para la covelina, enargita y calcopirita el efecto de la temperatura resulta ser bastante significativo. En el caso de la covelina desde una cinética lineal a 30°C y 50°C, se cambia a una cinética del tipo parabólica a los 70°C. Al cabo de 30 horas a 70°C se ha alcanzado un 85% de recuperación de cobre, a 50°C solo un 15% y a 30°C un 2%. Estos valores indican un aumento de la recuperación del orden del 98% al aumentar la

temperatura entre 30° y 70°C. En el caso de la enargita al cabo de 160 horas a 70°C se ha recuperado cerca de un 17% de cobre, a 50°C solo un 7% y a 30°C un 6%. Con estos valores es posible señalar que la recuperación de cobre se incrementa en un 75% al aumentar la temperatura de lixiviación. Para las muestras de calcopirita al cabo de 60 horas a 70°C se alcanza una conversión de 15.8%, a 50°C un 2% y a 30°C solo 0.5%. Con estos valores se puede indicar que la recuperación de cobre aumenta en un 97%. Estos aumentos significativos hacen prever valores de energía de activación altos que indican un control cinético por reacción química.

Se estima que los valores de las energías de activación más altos han de ser para la Covelina, seguido de la Calcopirita y Enargita y por último por la Calcosina. Estos valores son reportados en el Capítulo IV.

3.1.3.- Efecto de la Concentración del Ión Cloruro en la Lixiviación de los Sulfuros Puros

Con el objetivo de determinar el efecto de la concentración de Ión Cloruro sobre la velocidad de disolución de cobre en las especies sulfuradas, se realizaron experimentos de lixiviación con cloruro férrico utilizando matraces agitados a 30°C, en soluciones lixiviantes que contienen diferentes concentraciones de Cloruro de Sodio (0 - 2M).

Los resultados de estos experimentos se presentan en las Figuras N° 3.1.4 a 3.1.5. Al analizar estos gráficos se puede apreciar que en términos globales la concentración de ión cloruro, en la solución lixivante, no produce efectos relevante la cinética disolución del proceso; esto confirma lo indicado por Bolton(1991).

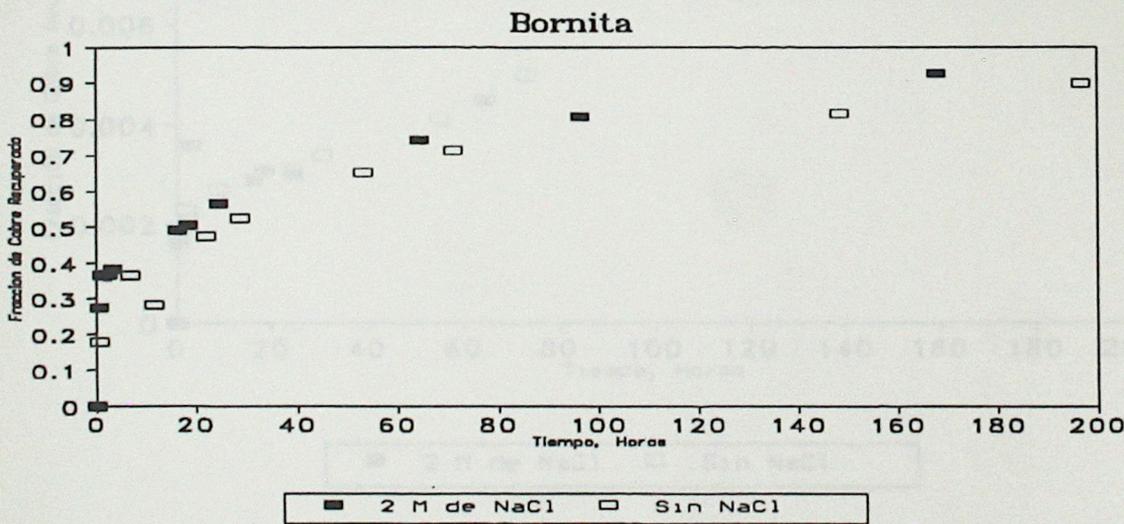
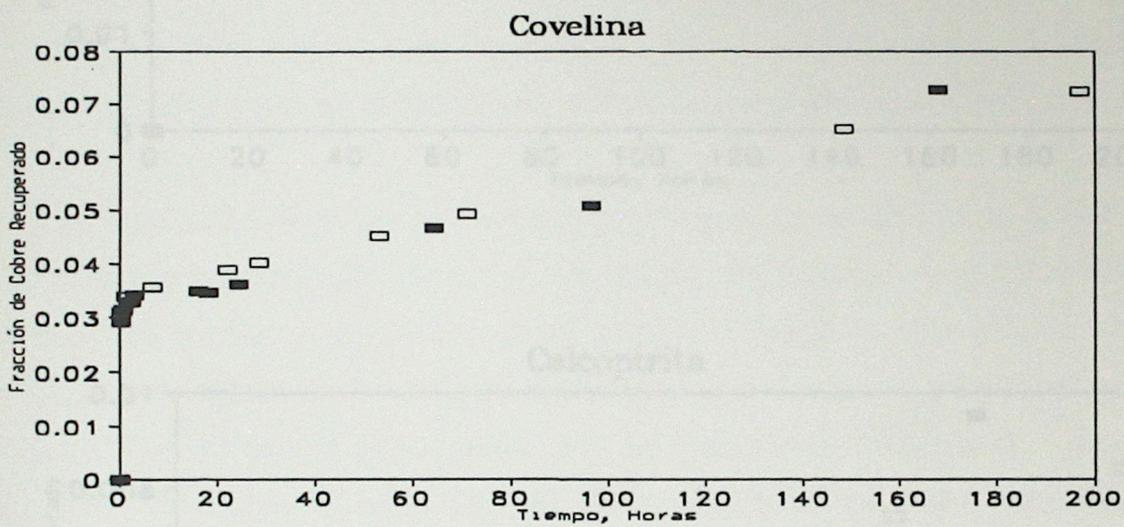
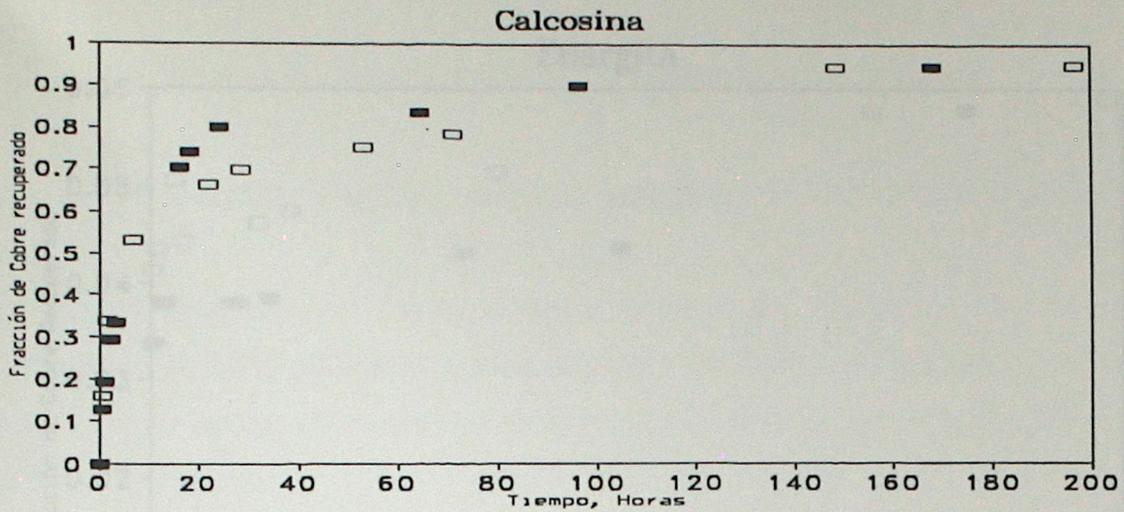


Figura N° 3.1.4
 Efecto de la presencia de Ión Cloruro en la Lixiviación de Sulfuros Puros en solución de Cloruro Férrico (0.09 M , pH = 1.0 y 30°C)

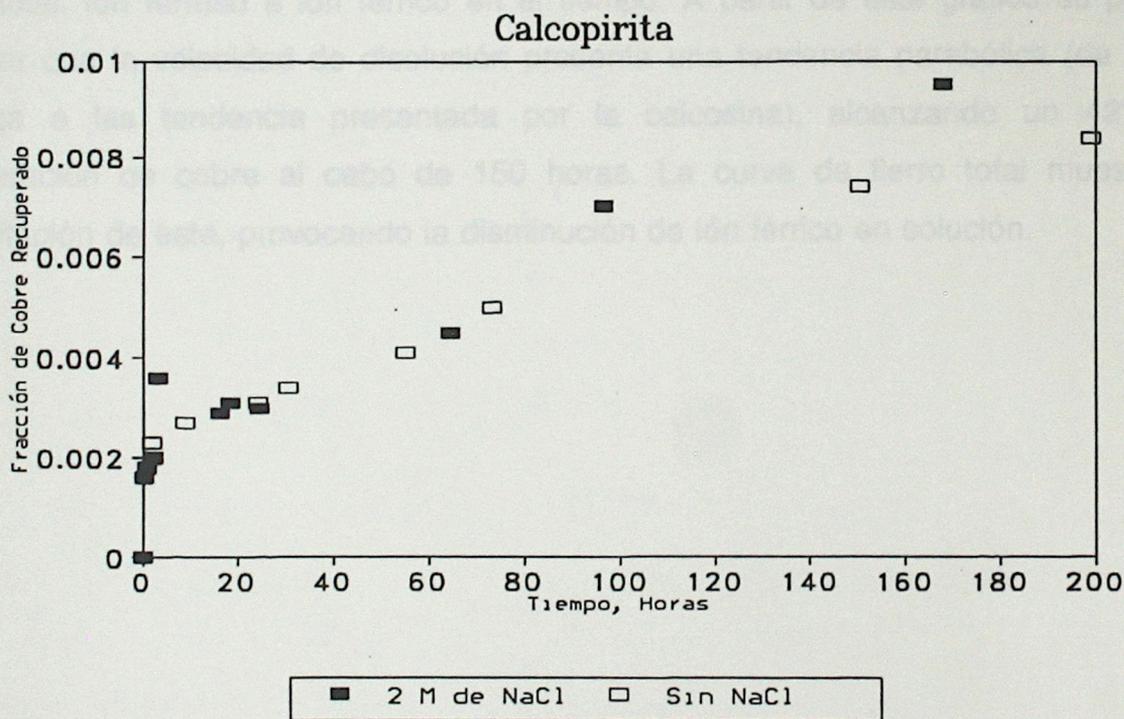
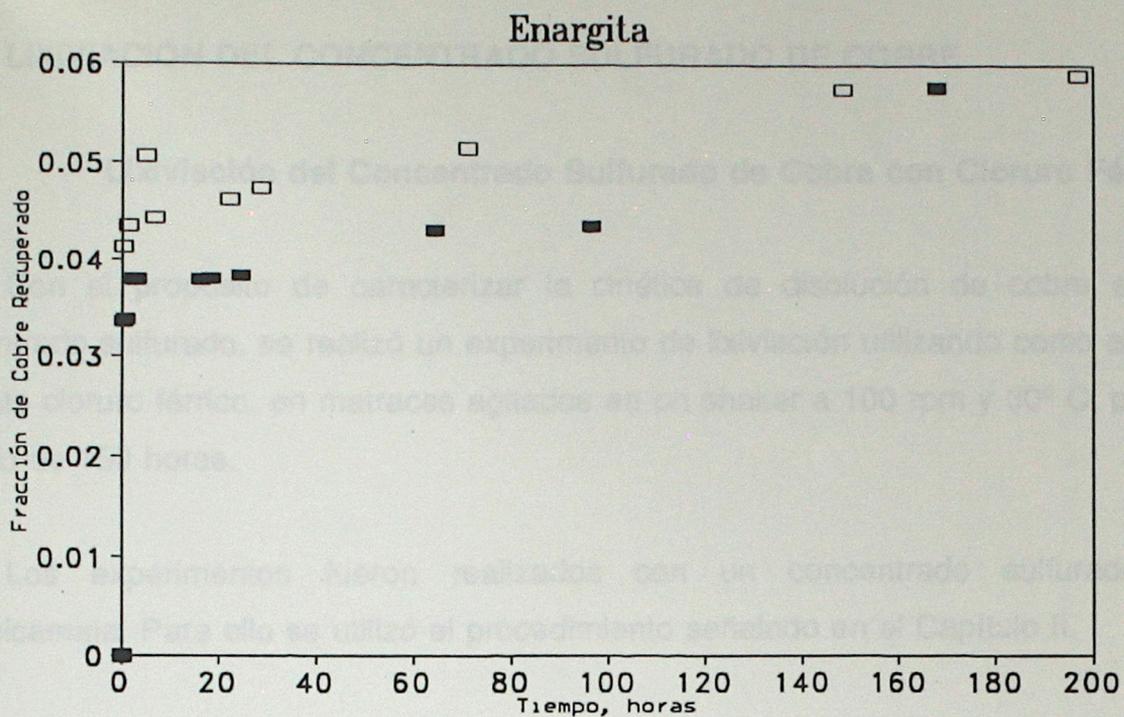


Figura N°3.1.5
 Efecto de la presencia de Ión Cloruro en la Lixiviación de Sulfuros Puros en solución de Cloruro Férrico (0.09 M , pH = 1.0 y 30°C)

3.2.- LIXIVIACION DEL CONCENTRADO SULFURADO DE COBRE

3.2.1.- Lixiviación del Concentrado Sulfurado de Cobre con Cloruro Férrico

Con el propósito de caracterizar la cinética de disolución de cobre en un concentrado sulfurado, se realizó un experimento de lixiviación utilizando como agente oxidante cloruro férrico, en matraces agitados en un shaker a 100 rpm y 30° C, por un período de 150 horas.

Los experimentos fueron realizados con un concentrado sulfurado de Chuquicamata. Para ello se utilizó el procedimiento señalado en el Capítulo II.

Los resultados de estos experimentos se muestran en las Figura N° 3.2.1, en la cual se ilustra la variación del porcentaje de recuperación de cobre, la concentración de fierro total, ión ferroso e ión férrico en el tiempo. A partir de este gráfico es posible apreciar que la velocidad de disolución presenta una tendencia parabólica (de forma análoga a las tendencia presentada por la calcosina), alcanzando un 42% de recuperación de cobre al cabo de 150 horas. La curva de fierro total muestra la precipitación de éste, provocando la disminución de ión férrico en solución.

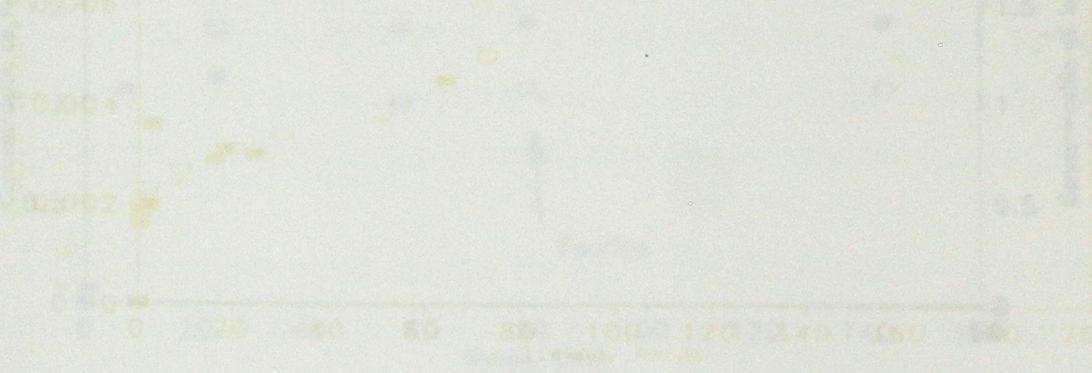


Figura N° 3.2.1
Cinética de la lixiviación de cobre con cloruro férrico (30°C, pH = 1.0) en un concentrado sulfurado de Chuquicamata.

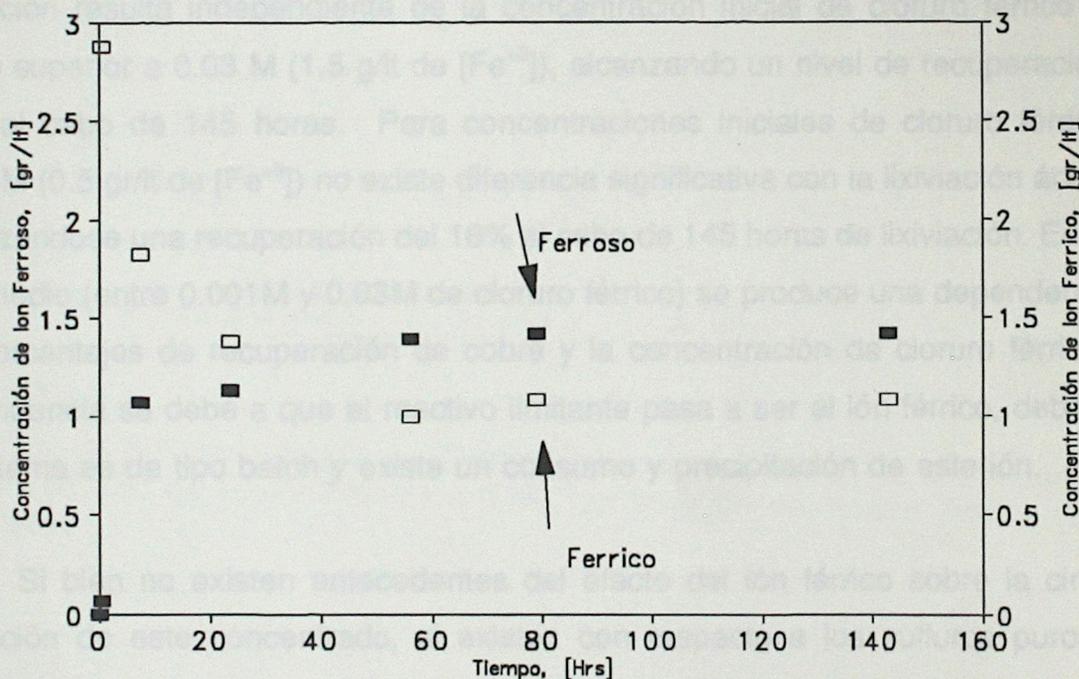
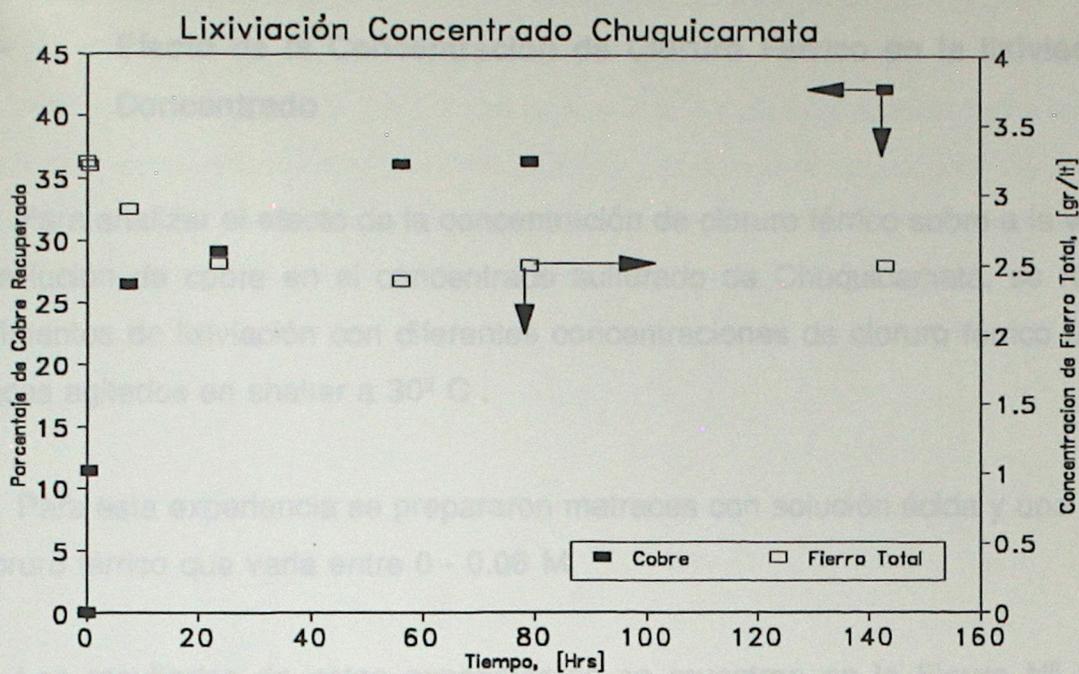


Figura N^o 3.2.1
 Lixiviación del Concentrado de Chuquicamata con Cloruro Férrico (30°C, pH = 1.0 y 0.05M de Cloruro Férrico). Curvas de Recuperación de Cobre, variación de hierro total, ferroso y férrico.

3.2.2.- Efecto de la Concentración de Cloruro Férrico en la lixiviación del Concentrado

Para analizar el efecto de la concentración de cloruro férrico sobre a la velocidad de disolución de cobre en el concentrado sulfurado de Chuquicamata, se realizaron experimentos de lixiviación con diferentes concentraciones de cloruro férrico utilizando matraces agitados en shaker a 30° C .

Para esta experiencia se prepararon matraces con solución ácida y una cantidad de cloruro férrico que varía entre 0 - 0.06 M.

Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura N° 3.2.2. Al analizar esta figura es posible apreciar que en términos promedios la velocidad de lixiviación resulta independiente de la concentración inicial de cloruro férrico para un rango superior a 0.03 M (1.5 g/lit de $[Fe^{+3}]$), alcanzando un nivel de recuperación de un 43% al cabo de 145 horas. Para concentraciones iniciales de cloruro férrico hasta 0.001M (0.5 gr/lit de $[Fe^{+3}]$) no existe diferencia significativa con la lixiviación ácida (HCl), alcanzándose una recuperación del 16% al cabo de 145 horas de lixiviación. En el rango intermedio (entre 0.001M y 0.03M de cloruro férrico) se produce una dependencia entre los porcentajes de recuperación de cobre y la concentración de cloruro férrico. Dicha dependencia se debe a que el reactivo limitante pasa a ser el ión férrico, debido a que el sistema es de tipo batch y existe un consumo y precipitación de este ión.

Si bien no existen antecedentes del efecto del ión férrico sobre la cinética de lixiviación de este concentrado, si existen con respecto a los sulfuros puros que lo componen. Los antecedentes de King *et al.*(1966) indican que para la calcosina en rangos de concentración inferiores a 0.5 M de Cloruro Férrico la cinética es independiente de dicha concentración. Debido a que este concentrado posee un 14.22% de calcosina y

considerando que esta especie es la de velocidad cinética más rápida, este resultado concuerda con la teoría. Por otra parte, algunos autores indican que tanto la calcopirita como la covelina (15,29% y 18,3% del concentrado respectivamente) presentan una dependencia lineal entre la cinética de lixiviación y la concentración de ión férrico; efecto que permite explicar las variaciones que presenta la curva de recuperación en el rango comprendido entre 3-1.5 g/lit de Cloruro Férrico en la solución lixivante.

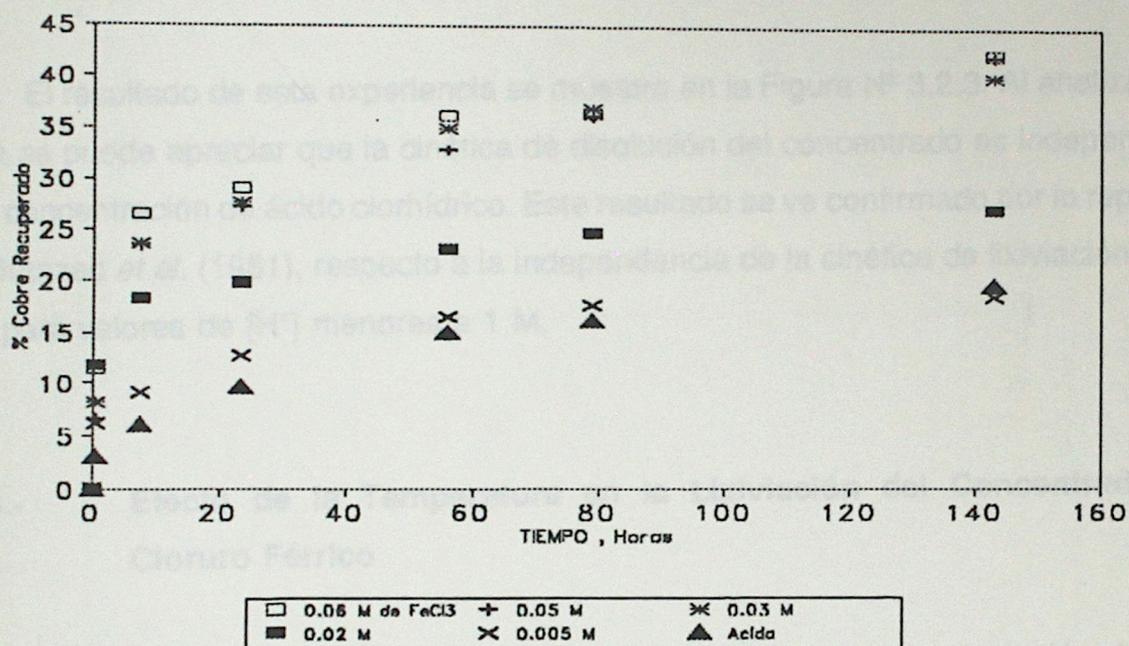


Figura N° 3.2.2

Efecto de la Concentración de Cloruro Férrico en la Cinética de Lixiviación de concentrado de Chuquicamata a 30°C, en solución de cloruro Férrico (0 a 0.06M)

3.2.3.- Efecto de la Concentración de Acido Clorhídrico en la Lixiviación del Concentrado

Con el propósito de analizar el efecto de la concentración de ácido clorhídrico en la velocidad de disolución de cobre en el concentrado sulfurado, se realizaron una series de experimentos de lixiviación a diferentes concentraciones de este ácido (pH = 1 y 1.5) con diferentes concentraciones de cloruro férrico (1.5 y 3 gr/lit $[Fe^{+3}]$), en matraces agitados a 30° C .

El resultado de esta experiencia se muestra en la Figura N° 3.2.3. Al analizar esta figura se puede apreciar que la cinética de disolución del concentrado es independiente de la concentración de ácido clorhídrico. Este resultado se ve confirmado por lo reportado por Dutrizac *et al.* (1981), respecto a la independencia de la cinética de lixiviación con el pH, para valores de $[H^+]$ menores a 1 M.

3.2.4.- Efecto de la Temperatura en la Lixiviación del Concentrado con Cloruro Férrico

Para analizar el efecto de la temperatura en la velocidad de disolución de cobre en el concentrado sulfurado, se realizaron series de experimentos de lixiviación a diferente temperaturas (30°, 50° y 70°C) a pH=1.0 (HCl) y 0.04 M de cloruro férrico, en matraces agitados.

El resultado de esta experiencia se muestra en la Figura N° 3.2.4. Al analizar estas Figuras se puede apreciar que para una variación entre 50° y 70°C la cinética de lixiviación no varía notablemente; situación que no se repite entre los 30° y 50°C donde si se produce una diferencia significativa de la cinética de la reacción, ya que al cabo de

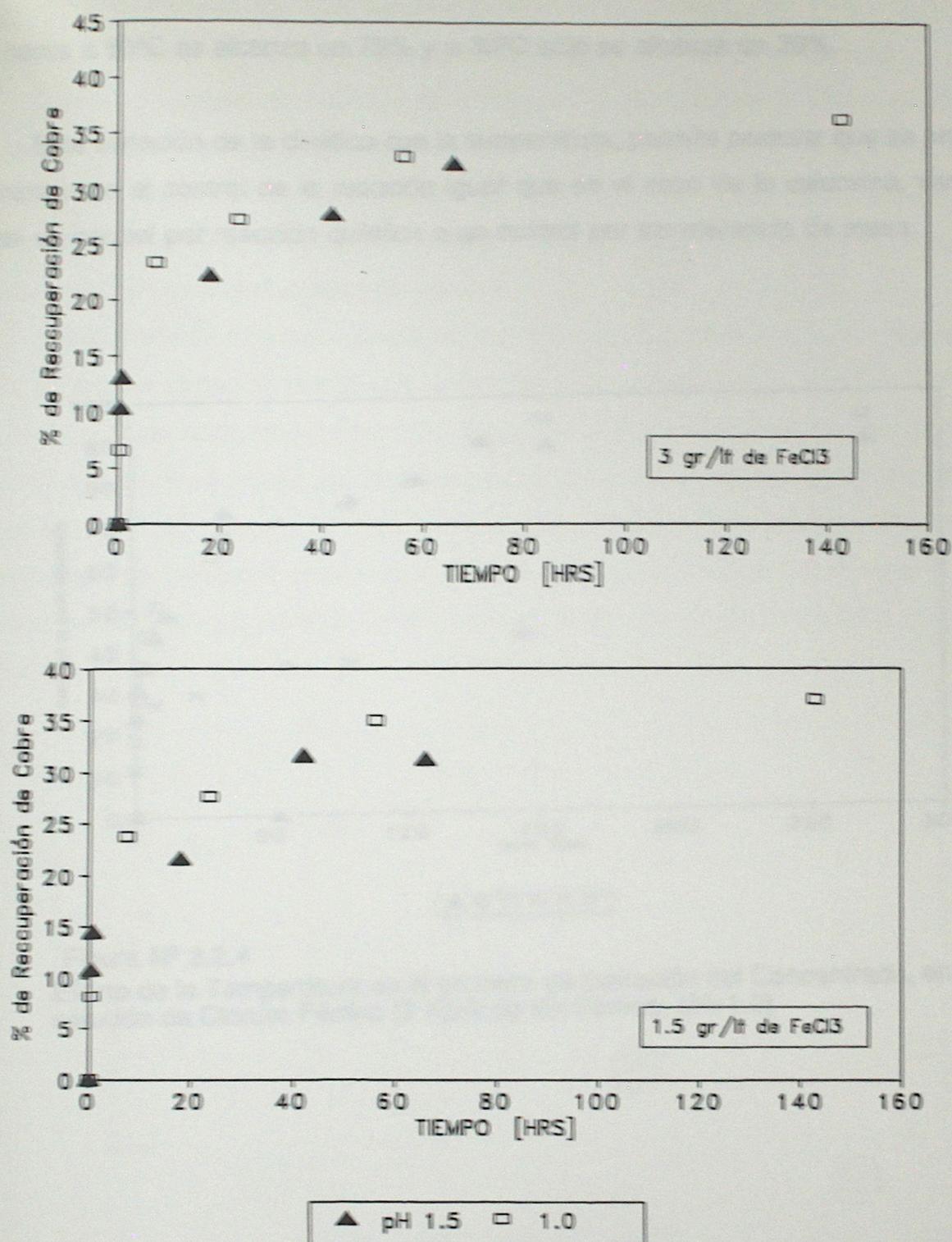


Figura N^o 3.2.3

Efecto de la Concentración de Acido en la Cinética de Lixiviación a 30°C de un concentrado de Chuquicamata con solución de Cloruro Férrico (3 y 1.5 g/l).

100 horas a 50°C se alcanza un 79% y a 30°C sólo se alcanza un 39%.

Esta variación de la cinética con la temperatura, permite postular que se produce un cambio en el control de la reacción igual que en el caso de la calcosina, variando desde un control por reacción química a un control por transferencia de masa.

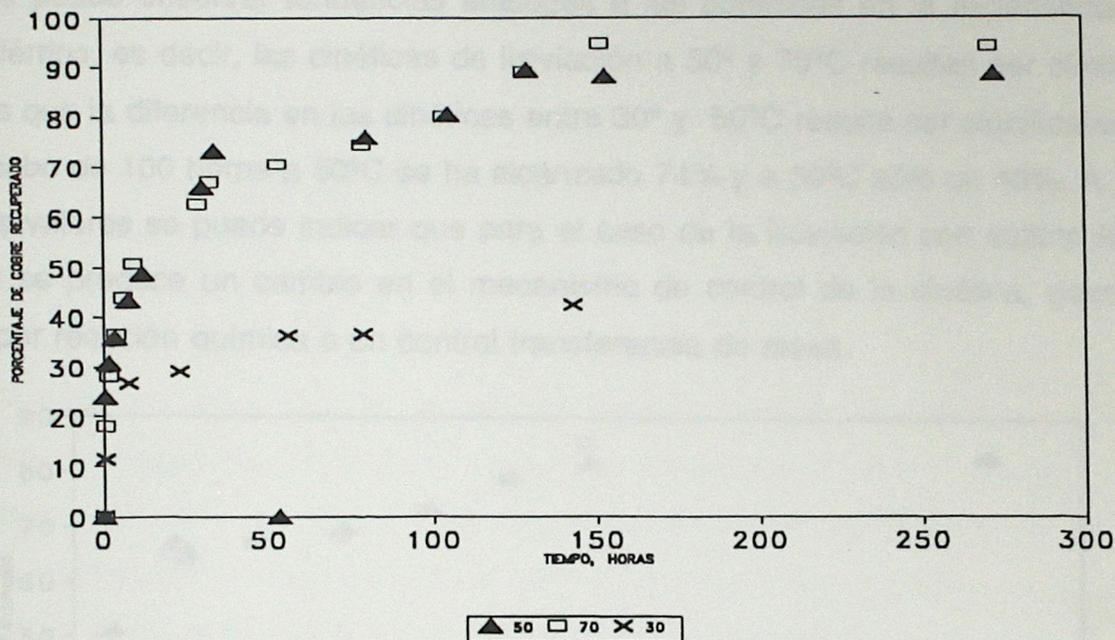


Figura N° 3.2.4

Efecto de la Temperatura en el proceso de lixiviación del Concentrado, en solución de Cloruro Férrico (2.4gr/lit de Ión Férrico, pH=1.0)

3.3.- LIXIVIACION CON SULFATO FERRICO

3.3.1.- Efecto de la Temperatura en la Lixiviación del Concentrado

Con el propósito de analizar el efecto de la temperatura en la velocidad de disolución de cobre en el concentrado sulfurado, se realizaron series de experimentos de lixiviación a diferentes temperaturas (30°, 50° y 70°C) a pH=1.0 (H₂SO₄) y 0.04 M de sulfato férrico, en matraces agitados. El método experimental es análogo a la experiencia anterior salvo que varía el agente lixivante.

El resultado de esta experiencia se muestra en la Figura N° 3.3.1. Al analizar esta figura se puede observar tendencias análogas a las obtenidas en la experiencia con cloruro férrico, es decir, las cinéticas de lixiviación a 50° y 70°C resultan ser similares, mientras que la diferencia en las cinéticas entre 30° y 50°C resulta ser significativa, ya que al cabo de 100 horas a 50°C se ha alcanzado 74% y a 30°C sólo un 40%. A partir de estos valores se puede indicar que para el caso de la lixiviación con sulfato férrico también se produce un cambio en el mecanismo de control de la cinética, desde un control por reacción química a un control transferencia de masa.

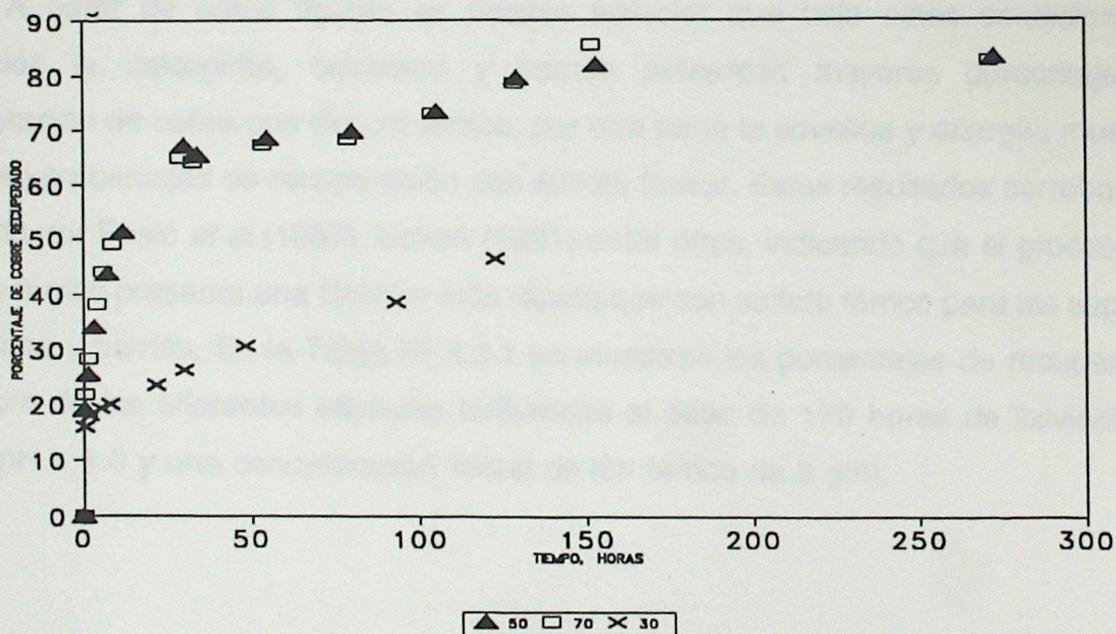


Figura N°3.3.1
Efecto de la Temperatura en la cinética de Lixiviación del Concentrado en Solución de Sulfato Férrico (2.4 gr/lit de Ión Férrico, pH=1.0)

3.4.- COMPARACION DE LA CINETICA LIXIVIACION CON CLORURO FERRICO Y SULFATO FERRICO

3.4.1.- Lixiviación de Especies Sulfuradas

Con el propósito de comparar la cinética de disolución de cobre de las diversas especies sulfuradas con dos diferentes agentes lixiviantes, sulfato férrico y cloruro férrico, se contrastan las curvas de recuperación de cobre en el tiempo. Para ello se consideran condiciones similares de temperatura, pH y concentración de ión férrico para ambos conjuntos de experimentos.

Las curvas de lixiviación con sulfato férrico a 30°C se recopilaron de reportes de Casas (1991). Las condiciones bajo las cuales se realizan dichas comparaciones son de 3g/lit de ión férrico iniciales, pH=1.0. Los resultados de esta comparación se muestran en la Figuras N° 3.4.1 y 3.4.2.

A partir de estas figuras es posible apreciar que bajo estas condiciones la lixiviación la calcopirita, calcosina y bornita presentan mayores porcentajes de recuperación de cobre con cloruro férrico, por otra parte la covelina y enargita muestran mayores porcentajes de recuperación con sulfato férrico. Estos resultados corroboran lo indicado por Pesic *et al.*(1987), Bolton (1991) entre otros, indicando que el proceso con cloruro férrico presenta una cinética más rápida que con sulfato férrico para las especies calcopirita y bornita. En la Tabla N° 3.3.1 se muestran los porcentajes de recuperación de cobre de las diferentes especies sulfuradas al cabo de 170 horas de lixiviación (a 30°C, pH = 1.0 y una concentración inicial de ión férrico de 3 gr/l).

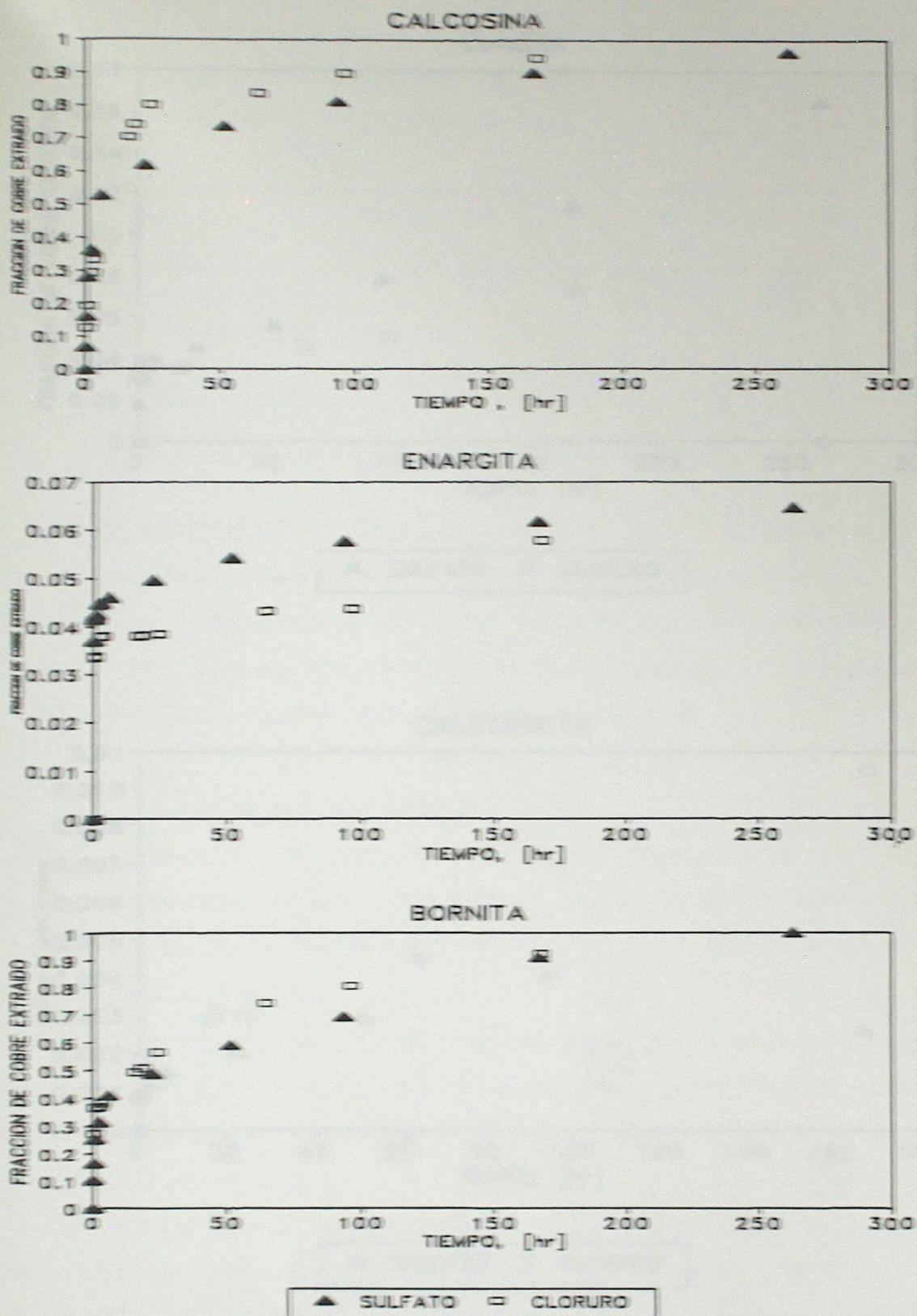
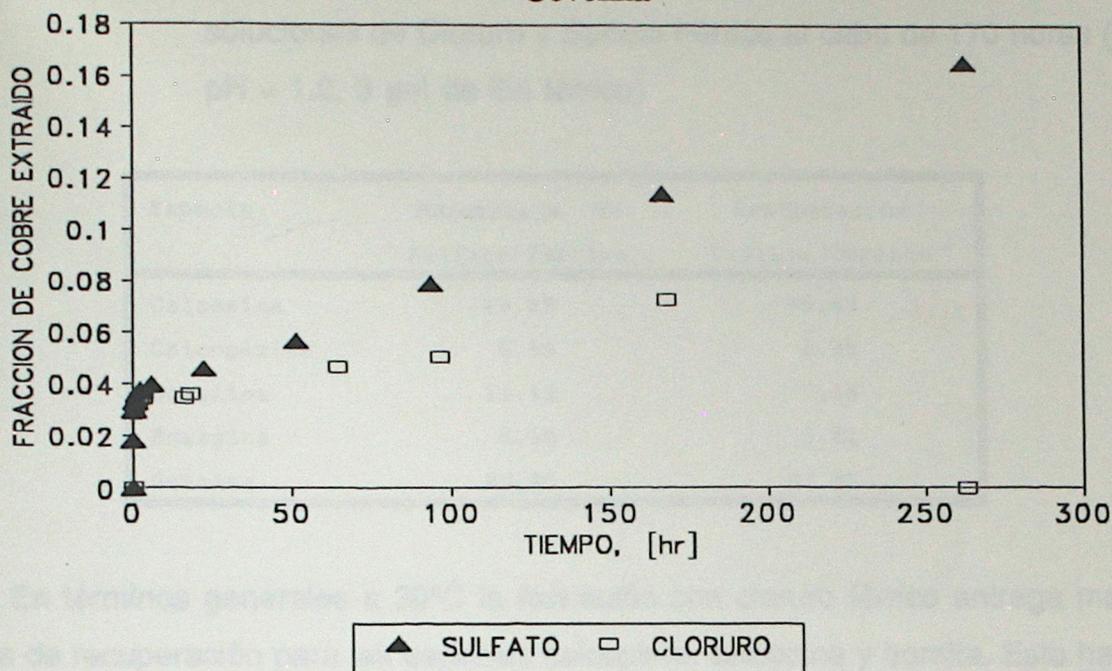


Figura N°3.4.1
 Comparación de la Cinética de Lixiviación de Sulfuros Puros en solución de Cloruro y Sulfato Férrico (0.09 M , pH = 1.0 y 30°C)

Covelina



CALCOPIRITA

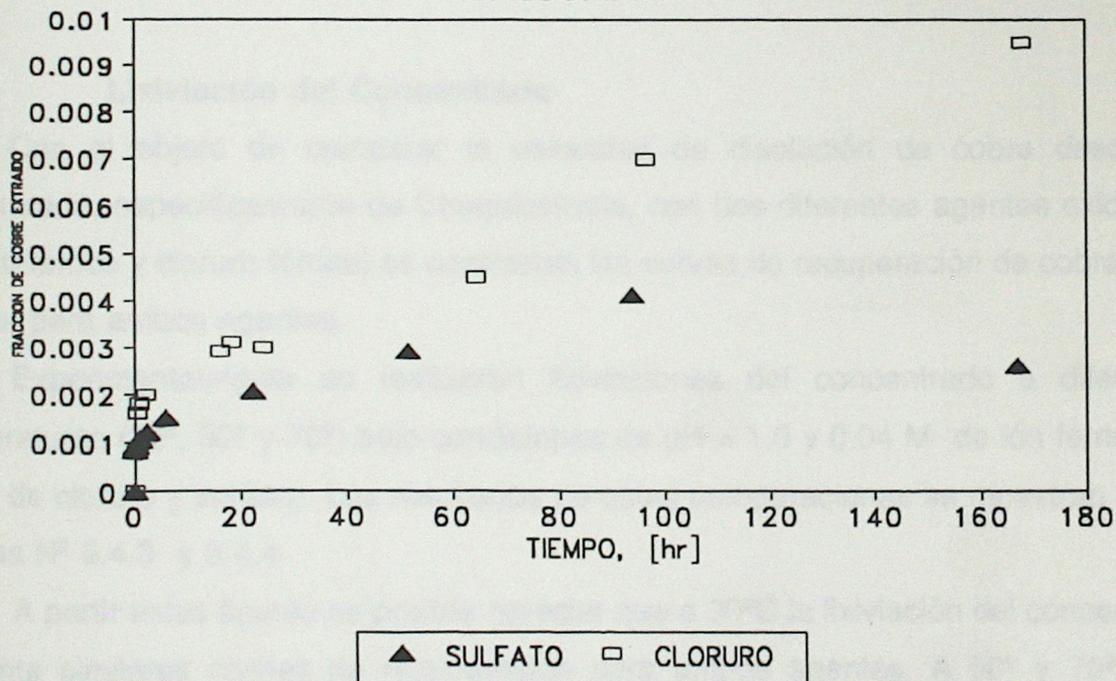


Figura N° 3.42
Comparación de la Cinética de Lixiviación de Sulfuros Puros en
solución de Cloruro y Sulfato Férrico (0.09 M , pH = 1.0 y 30°C)

Tabla N° 3.4.1 Comparación de los porcentajes de recuperación de cobre con soluciones de Cloruro y Sulfato Férrico al cabo de 170 horas (30°C, pH = 1.0, 3 gr/l de ión férrico)

Especie	Porcentaje de Sulfato Férrico	Recuperación Cloruro Férrico
Calcosina	89.89	95.87
Calcopirita	0.43	0.95
Covelina	11.43	7.16
Enargita	6.16	5.61
Bornita	90.88	87.91

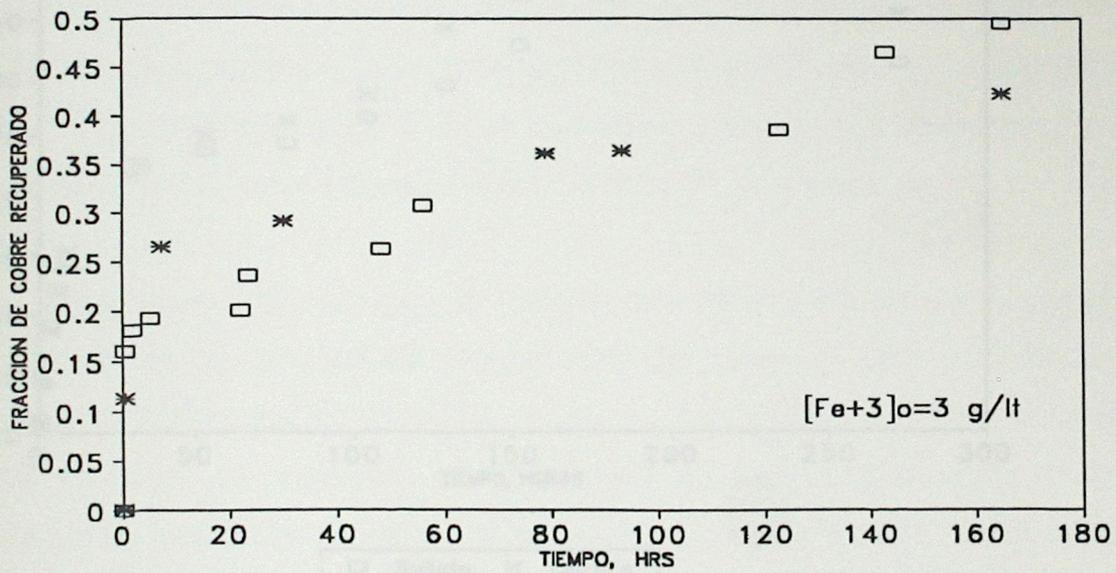
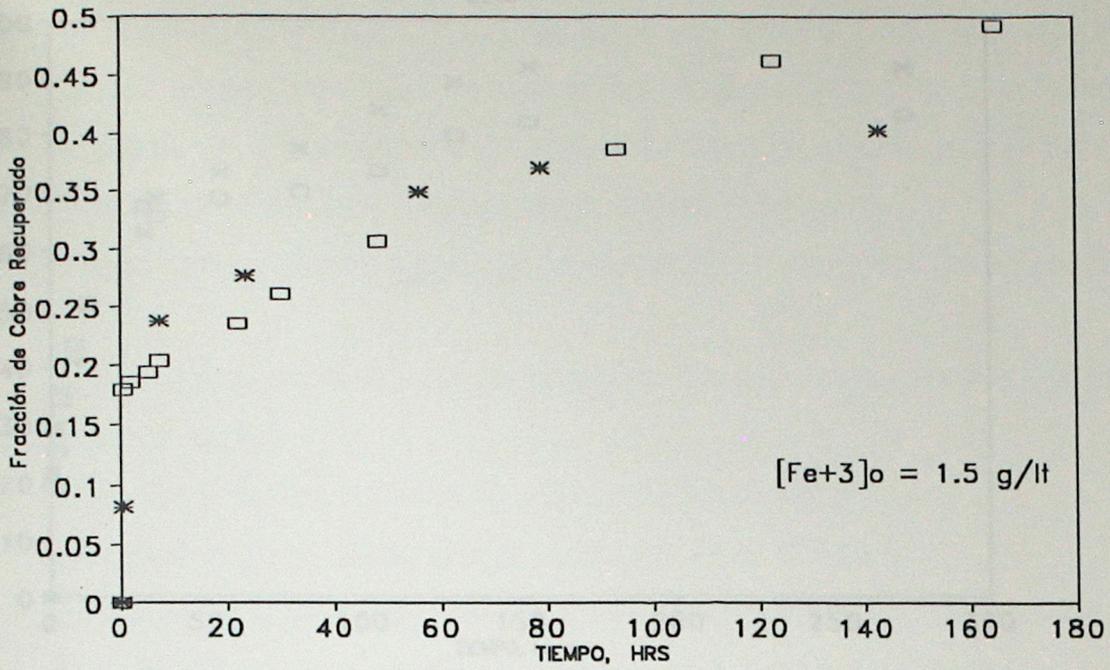
En términos generales a 30°C la lixiviación con cloruro férrico entrega mayores niveles de recuperación para las especies calcopirita, calcosina y bornita. Esto hace del cloruro férrico un agente oxidante interesante, ya que la calcopirita resulta ser uno de los sulfuros de cobre que se encuentra en un alto porcentaje en la mayoría de los yacimientos cupríferos y posee bajos niveles de recuperación.

3.4.2.- Lixiviación del Concentrado

Con el objeto de comparar la velocidad de disolución de cobre desde un concentrado, específicamente de Chuquicamata, con dos diferentes agentes oxidantes (sulfato férrico y cloruro férrico) se contrastan las curvas de recuperación de cobre en el tiempo, para ambos agentes.

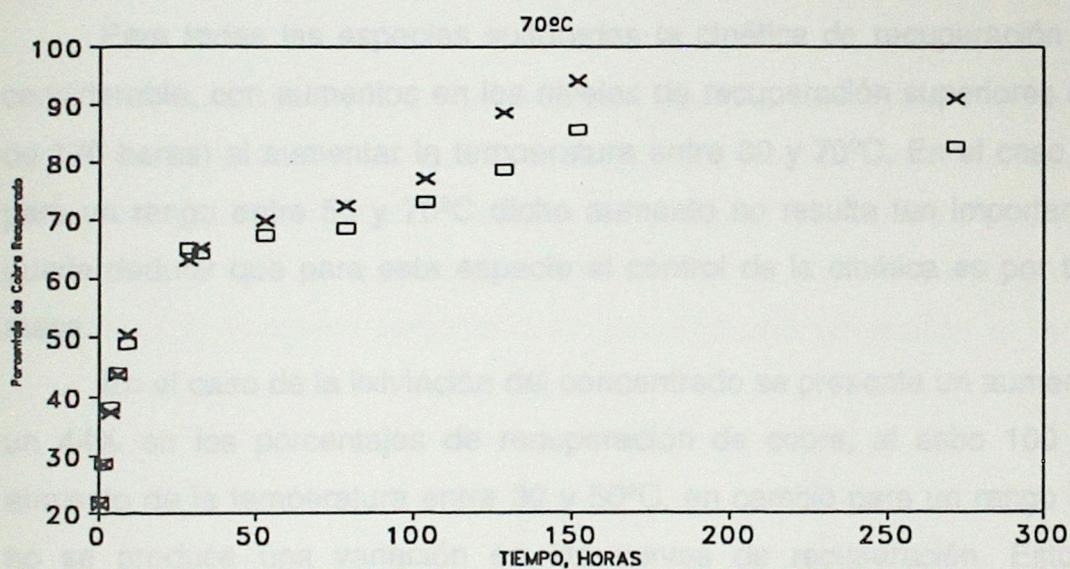
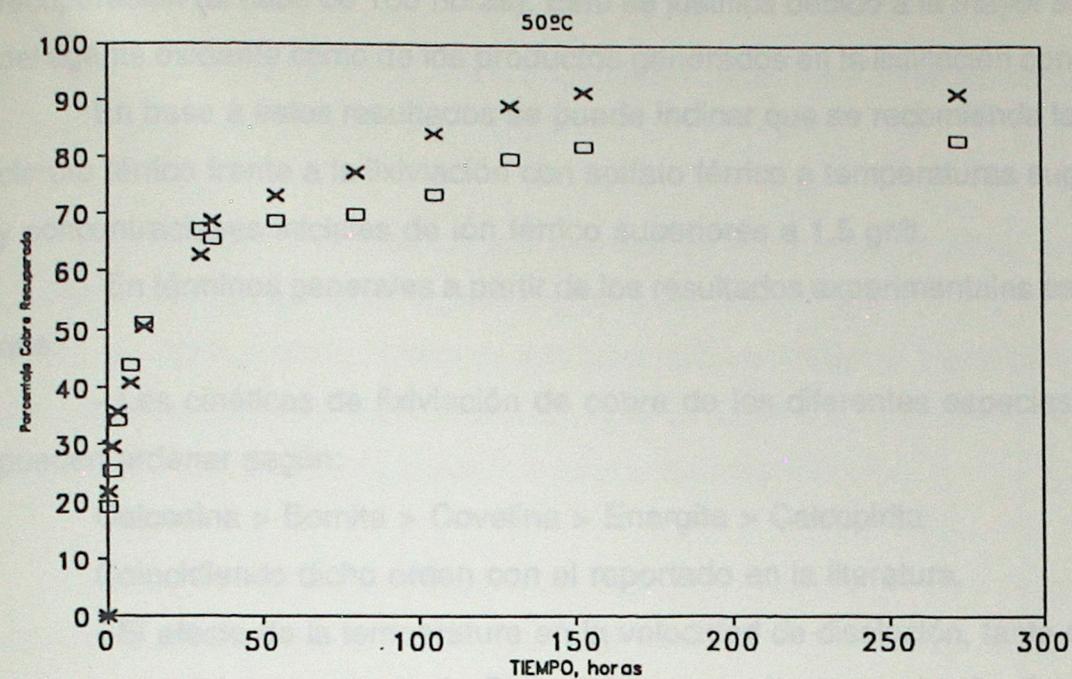
Experimentalmente se realizaron lixiviaciones del concentrado a diferentes temperaturas (30°, 50° y 70°) bajo condiciones de pH = 1.0 y 0.04 M de ión férrico (en forma de cloruro y sulfato). Los resultados de estas comparaciones se muestran en las Figuras N° 3.4.3 y 3.4.4.

A partir estas figuras es posible apreciar que a 30°C la lixiviación del concentrado presenta similares niveles de recuperación para ambos agentes. A 50° y 70°C, las recuperaciones de cobre son mayores con cloruro férrico, obteniéndose un 10% de mayor



✱ CLORURO □ SULFATO

Figura Nº 3.4.3
 Comparación de la Cinética de Lixiviación del Concentrado con Sulfato y Cloruro férrico (30°C, y pH = 1.0)



□ Sulfato × Cloruro

Figura N°3.4.4
 Comparación de la Lixiviación con Sulfato y Cloruro Férrico a diferentes temperaturas (2.4 gr/lit de Ión Férrico, pH=1.0)

recuperación (al cabo de 100 horas). Esto se justifica debido a la mayor solubilidad tanto del agente oxidante como de los productos generados en la lixiviación con cloruro férrico.

En base a estos resultados se puede indicar que se recomienda la lixiviación con cloruro férrico frente a la lixiviación con sulfato férrico a temperaturas superiores a 30°C y concentraciones iniciales de ión férrico superiores a 1.5 gr/lit.

En términos generales a partir de los resultados experimentales es posible indicar que:

- Las cinéticas de lixiviación de cobre de las diferentes especies sulfuradas, se pueden ordenar según:

Calcosina > Bornita > Covelina > Enargita > Calcopirita

Coincidiendo dicho orden con el reportado en la literatura.

- El efecto de la temperatura en la velocidad de disolución, tanto de las especies puras como del concentrado de Chuquicamata, es bastante significativo.

Para todas las especies sulfuradas la cinética de recuperación varía en forma considerable, con aumentos en los niveles de recuperación superiores al 57% (al cabo de 170 horas) al aumentar la temperatura entre 30 y 70°C. En el caso de la calcosina para un rango entre 50 y 70°C dicho aumento no resulta tan importante, por esto se puede deducir que para esta especie el control de la cinética es por transferencia de masa.

En el caso de la lixiviación del concentrado se presenta un aumento del orden de un 44% en los porcentajes de recuperación de cobre, al cabo 100 horas, para un aumento de la temperatura entre 30 y 50°C, en cambio para un rango entre 50 y 70°C no se produce una variación en las curvas de recuperación. Esto indica que la recuperación global del concentrado se ve fuertemente afectada por la cinética de la especie calcosina.

- Al analizar la influencia de la concentración del ión cloruro en la cinética de disolución de las especies sulfuradas, es posible determinar que para un rango entre 0 - 2M de ión cloruro, dicha concentración no afecta significativamente la cinética de

recuperación de cobre.

CAPÍTULO IV

- La cinética de recuperación de cobre resulta ser independiente del pH de la solución en un rango entre 1 y 1.5.

- El efecto de la concentración inicial de ión férrico (a 30°C) en la cinética de lixiviación del concentrado, indica que para un rango entre 1.5 y 3 gr/l dicha cinética resulta ser independiente. Mientras que para valores inferiores a este rango se encuentra una dependencia lineal entre la cinética y la concentración de ión férrico, debido a que este agente oxidante es la especie limitante en esta reacción.

- Al comparar las cinéticas de lixiviación con cloruro férrico y sulfato férrico de las especies sulfuradas puras a 30°C, se obtienen mejores niveles de recuperación para las especies calcosina, bornita y calcopirita.

Al analizar las cinéticas de lixiviación del concentrado con cloruro y sulfato férrico a 30°C es posible apreciar que para una concentración ión férrico superior a 1.5 g/l, ambas curvas de recuperación resultan ser similares. En cambio a 50 y 70°C se obtienen mayores niveles de recuperación con cloruro férrico, debido a la mayor solubilidad que presenta tanto el agente oxidante como los productos generados en la lixiviación.

CAPITULO IV

MODELACION DE LA CINÉTICA DE LIXIVIACION DE ESPECIES SULFURADAS Y CONCENTRADOS DE COBRE

El objetivo de este capítulo es presentar los modelos desarrollados para interpretar los fenómenos que afectan el proceso de lixiviación de un concentrado sulfurado de cobre.

Las variables de interés en la cinética de lixiviación del concentrado de cobre son la temperatura y concentración de ión férrico en la solución lixivante. En base a lo mostrado en el Capítulo III, la cinética de disolución resulta independiente tanto la concentración de ión cloruro como el pH de la solución.

Debido a que uno de los objetivos de este trabajo es predecir la cinética de recuperación del concentrado en base a la sumatoria de las recuperaciones de cobre de cada una de las especies sulfuradas que lo componen, se hace necesario modelar dichas recuperaciones en el tiempo. Para realizar dicha modelación se propone un modelo que supone que el proceso de lixiviación química, de los minerales sulfurados, consta de tres etapas:

- 1.- Transporte del agente oxidante (iones férricos) desde el seno de la solución a la superficie del mineral.
- 2.- Difusión del agente oxidante a través del mineral.
- 3.- Reacción química entre el agente oxidante que se reduce y el sulfuro que se oxida, generándose iones de cobre soluble y azufre en estado elemental, el cual comienza a formar una capa porosa alrededor del mineral.

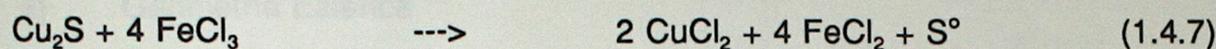
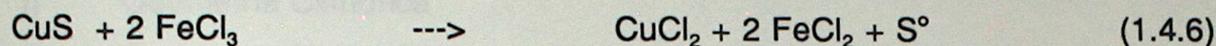
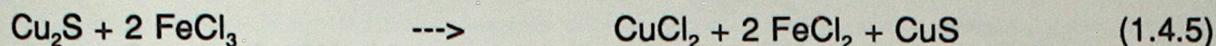
4.1.- MODELACION DE LAS ESPECIES SULFURADAS DE COBRE

4.1.1.- Reacciones químicas involucradas

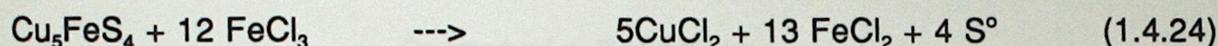
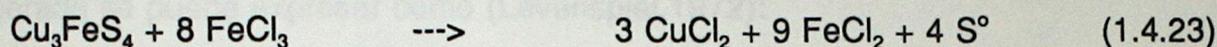
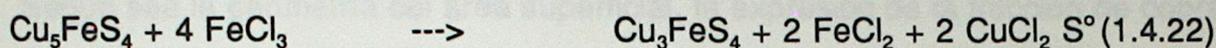
Las especies sulfuradas que componen el concentrado son Pirita, Calcosina, Covelina, Enargita, Calcopirita y Bornita. Cada una de estas especies presenta una

estequiometría de reacción diferente, pudiendo resumirse de la siguiente forma:

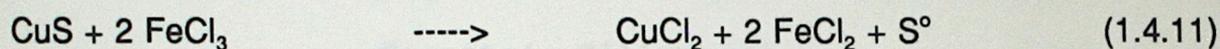
Calcosina



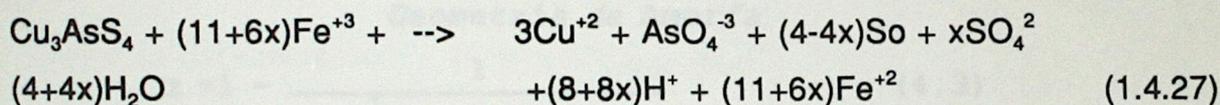
Bornita



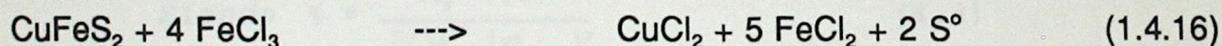
Covelina



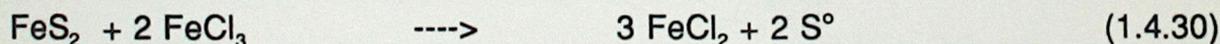
Enargita



Calcopirita



Pirita



4.1.2.- Desarrollo del modelo

A partir de las curvas de recuperación de cobre presentadas en las Figuras N^o 3.1.1. y basándose en trabajo de Casas (1991) para la modelación del proceso de

lixiviación de especies sulfuradas de cobre; se propone como modelo representativo del fenómeno un modelo del tipo núcleo sin reaccionar. Se consideran tres tipos de geometrías diferentes para el área superficial de las partículas de mineral:

- i) Geometría Cilíndrica
- ii) Geometría Esférica
- iii) Geometría de Placa

Según sea la geometría del área superficial, la expresión de la fracción de cobre recuperada se puede expresar como (Levenspiel,1972):

Geometría Esférica

$$\alpha = 1 - \left((1 - \alpha_o)^{\frac{1}{3}} - \frac{\tau}{3} (t - t_o) \right)^3 \quad (4.1)$$

Geometría Cilíndrica

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_o) \exp(-\tau (t - t_o)) \quad (4.2)$$

Geometría de Amorfa

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\frac{1}{(1 - \alpha_o)} + \tau (t - t_o)} \quad (4.3)$$

$$\text{Siendo } \tau = \frac{K_s \cdot A(o)}{[Cu_{\max}^{+2}] \sigma_f \cdot V} \quad (4.4)$$

En base a los datos experimentales (hasta 40 horas) de recuperación de cobre se determinaron los parámetros τ y el error asociado a cada modelo. Los resultados de cada modelación, a 30°C se registran en la Tabla N°4.1.1

TABLA N^o 4.1.1 Modelación de la cinética de lixiviación a 30°C

Especie	Modelo Geometría	τ hr ⁻¹	Error
Calcosina	Placa	9.1e-2	5.5e-2
	Cilindro	3.8e-2	1.3e-1
	Esfera	2.0e-3	2.1e-1
Bornita	Placa	3.4e-2	4.0e-2
	Cilindro	1.6e-2	7.2e-2
	Esfera	1.3e-3	2.1e-1
Covelina	Placa	2.7e-4	4.2e-2
	Cilindro	2.4e-4	7.2e-2
	Esfera	2.5e-5	1.1e-1
Enargita	Placa	2.2e-2	7.9e-6
	Cilindro	6.0e-3	2.2e-5
	Esfera	5.0e-4	4.4e-5
Calcopirita	Placa	3.4e-5	5.4e-6
	Cilindro	3.3e-5	5.4e-6
	Esfera	3.7e-5	5.4e-6

El error se determina como $\text{Error} = \sum (\alpha_{\text{exp}} - \alpha_{\text{cal}})^2$.

Como se puede observar en la Tabla N^o 4.1.1, las especies que presentan una cinética parabólica (bornita y calcosina) muestran mejor ajuste al modelo que supone una geometría tipo placa. Mientras que en el caso de las especies que presentan una cinética lineal (covelina, enargita y calcopirita), cualquiera de los modelos presentan un ajuste aceptable, entregando parámetros distintos.

Este modelo puede extenderse a temperaturas de 50^o y 70^o para todas las especies sulfuradas, salvo la calcosina. Esta especie presenta un comportamiento que refleja un control por transferencia de masa, suponiendo un control por transporte del agente oxidante a través del film líquido que rodea al sulfuro. Este tipo de control se

expresa según:

$$\frac{V}{A(t)} \frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = k_L ([Fe^{+3}]_{seno} - [Fe^{+3}]_{superficie}) \quad (4.5)$$

Considerando:

- Una geometría de la superficie del sulfuro de tipo placa
- Una concentración de ión férrico en la superficie del sulfuro inferior a la concentración de ión férrico en el seno de la solución (constante)

La expresión integrada presenta la forma:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1 + k_{eff} t} \quad (4.6)$$

$$k_{eff} = \frac{k_L A(o) [Fe^{+3}]_{seno}}{[Cu^{+2}]_{max} V \sigma_f} \quad (4.7)$$

Modelando las cinéticas de recuperación de las especies covelina, bornita, enargita y calcopirita según la ecuación (4.3) y la especie calcosina según la ecuación (4.6), se obtienen los resultados que se muestran en las Tablas N° 4.1.2 y 4.1.3.

TABLA N° 4.1.2 Modelación de la cinética de lixiviación de especies sulfuradas a 50°C

Especie	Modelo Geometría	τ 1/hr	k_{off} 1/hr	Error
Calcosina	Placa		6.5e-1	2.1e-2
Bornita	Placa	1.4e-1		1.2e-1
	Cilindro	4.2e-2		1.4e-1
	Esfera	2.0e-2		2.0e-1
Covelina	Placa	4.8e-3		2.9e-3
	Cilindro	3.7e-3		2.0e-3
	Esfera	3.5e-3		2.5e-3
Enargita	Placa	3.5e-3		4.2e-2
	Cilindro	1.9e-1		1.1e-1
$\alpha_{max} = 0.2$	Esfera	3.1e-2		2.5e-1
Calcopirita	Placa	1.3e-3		5.4e-5
	Cilindro	1.2e-3		6.0e-5
$\alpha_{max} = 0.2$	Esfera	1.2e-3		6.4e-5

A partir de los tablas anteriores es posible inferir que el modelo que asume una geometría del tipo placa es el que presenta menores valores de error, representando de mejor forma las curvas de recuperación de cobre. Dicha modelación se puede visualizar en las Figuras N° 4.1.1 y 4.1.2.

En base al modelo de núcleo en reacción con control por reacción química y geometría de pieza plana es posible determinar el parámetro τ . A partir de este valor, conociendo el área específica del sulfuro $A(s)$ y los coeficientes estequiométricos ν , es posible determinar el valor de las constantes cinéticas intrínsecas k_p para cada especie mineral, excepto para la calcosina. Para esta especie se determina un coeficiente τ .

TABLA N° 4.1.3 Modelación de la cinética de lixiviación de especies sulfuradas a 70°C

Especie	Modelo Geometría	τ 1/hr	k_{eff} 1/hr	Error
Calcosina	Placa		1.0	1.0e-2
Bornita	Placa	3.7e-1		1.4e-1
	Cilindro	1.4		2.9e-1
	Esfera	2.5e-2		3.8e-1
Covelina	Placa	1.4e-1		7.9e-2
	Cilindro	3.5e-2		4.3e-2
	Esfera	6.1e-2		1.6e-2
Enargita $\alpha_{\text{max}} = 0.2$	Placa	3.5e-2		3.4e-3
	Cilindro	1.4e-2		3.3e-3
	Esfera	1.0e-2		3.2e-3
Calcopirita $\alpha_{\text{max}} = 0.2$	Placa	1.4e-2		1.5e-3
	Cilindro	8.1e-3		3.4e-3
	Esfera	7.0e-3		4.5e-3

A partir de las tablas anteriores es posible inferir que el modelo que asume una geometría del tipo placa es el que presenta menores valores de error, representando de mejor forma las curvas de recuperación de cobre. Dicha modelación se puede visualizar en las Figuras N° 4.1.1 y 4.1.2.

En base al modelo de núcleo sin reaccionar con control por reacción química y geometría de placa plana es posible determinar el parámetro τ . A partir de este valor, conociendo el área específica del sulfuro $A(o)$ y los coeficientes estequiométricos σ , es posible determinar el valor de las constantes cinéticas intrínseca K_s , para cada especie sulfurada, excepto para la calcosina. Para esta especie se determina un coeficiente de

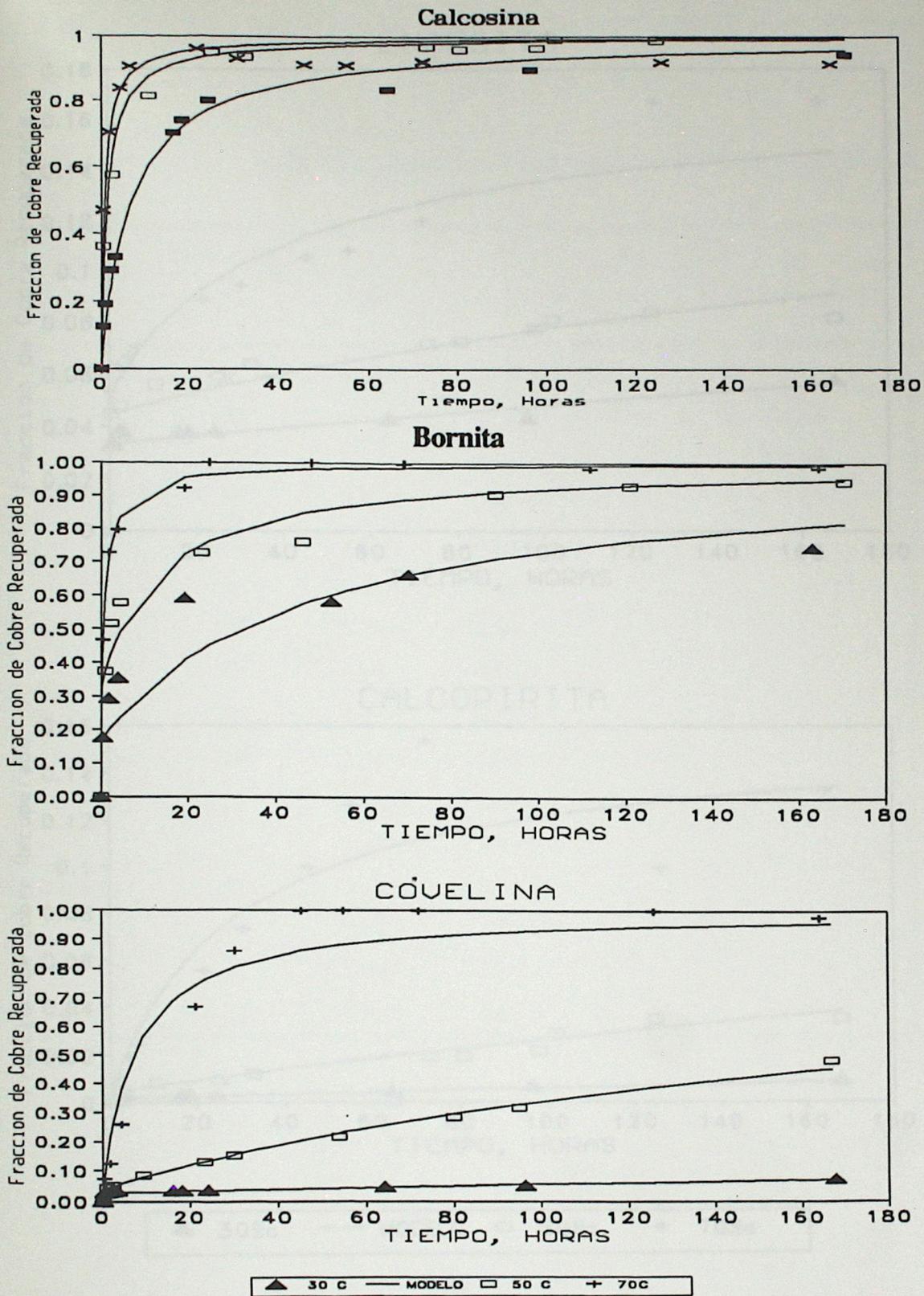
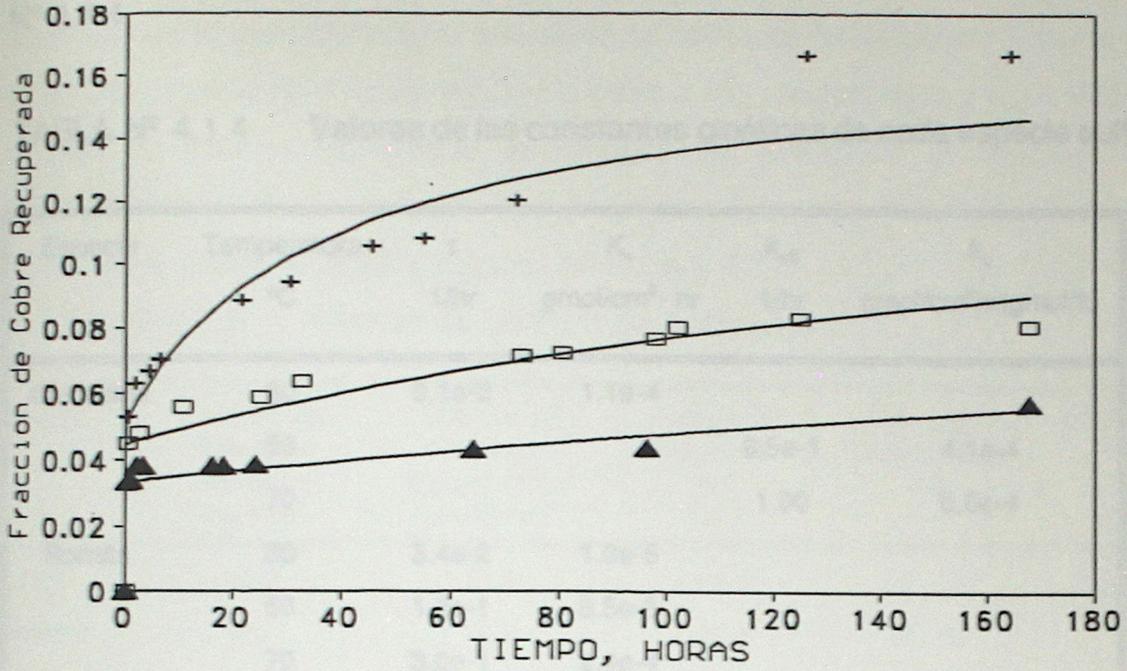
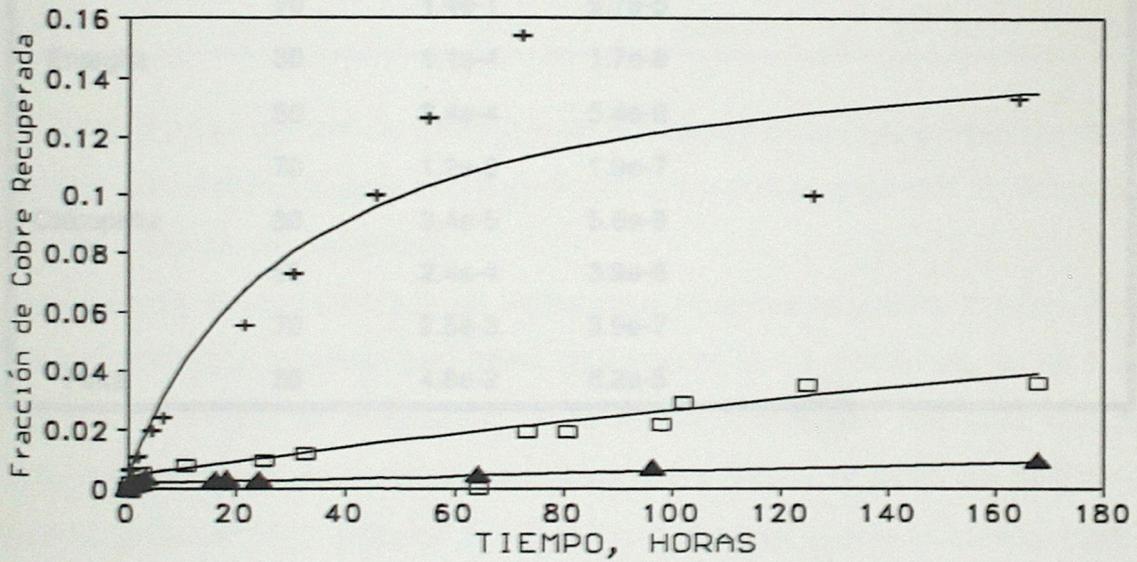


Figura N° 4.1.1
 Modelación de las Especies Sulfuradas a diferentes temperaturas

ENARGITA



CALCOPIRITA



▲ 30°C — MODELO □ 50°C + 70°C

Figura N° 4.1.2
Modelación de las Especies Sulfuradas Puras según Ecuación (4.3)

transferencia de masa del agente oxidante a través del film líquido que rodea al sulfuro k_L , a partir del valor de k_{eff} . Cada uno de estos valores fue calculado y se resumen en la Tabla N° 4.1.4.

TABLA N° 4.1.4 Valores de las constantes cinéticas de cada especie sulfurada

Especie	Temperatura °C	τ 1/hr	K_s gmol/cm ² · hr	k_{eff} 1/hr	k_L gmol/cm ² hr(gmol/lit)
Calcosina	30	9.1e-2	1.1e-4		
	50			6.5e-1	4.1e-4
	70			1.00	5.0e-4
Bornita	30	3.4e-2	1.9e-5		
	50	1.3e-1	8.5e-5		
	70	3.8e-1	2.4e-4		
Covelina	30	2.7e-4	1.9e-7		
	50	4.8e-3	3.4e-7		
	70	1.4e-1	9.7e-5		
Enargita	30	1.1e-4	1.7e-8		
	50	3.4e-4	5.4e-8		
	70	1.2e-3	1.9e-7		
Calcopirita	30	3.4e-5	5.6e-9		
	50	2.4e-4	3.9e-8		
	70	2.5e-3	3.9e-7		
Pirita	30	4.8e-2	8.2e-5		

4.1.3.- Modelación del efecto de la temperatura en la cinética de disolución de los sulfuros puros

El efecto de la temperatura de lixiviación es bastante significativo. Esto se puede apreciar en las Figuras N° 3.1.2 y 3.1.3. En base a los valores de τ y k_{eff} a diferentes temperaturas es posible determinar la Energía de Activación y Coeficientes de Frecuencia por medio de una relación tipo Arrhenius, Ecuación (1.5.1). Dichos valores se registran en la Tabla N° 4.1.5 (Figuras N° 4.1.4 y 4.1.5)

TABLA N° 4.1.5 Valores de Energía de Activación

Especie	Energía de Activación Literatura Kcal/mol	Energía de Activación Experimental Kcal/mol	Factor de Frecuencia, Hr ⁻¹	Rango Temperatura °C	ERROR
Bornita	10.0	12.5	9.9e+6	30 - 70	7.1e-5
Calcosina	6.0	14.3	1.8e+9	30 - 50	
		4.7	1.0e+3	50 - 70	
Covelina	25.0	31.0	4.7e+18	30 - 70	6.1e-5
Enargita		13.1	2.7e+5	30 - 70	4.2e-9
Calcopirita	12.0	20.5	2.7e+10	30 - 70	2.0e-8

Al comparar los valores de Energías de Activación calculados experimentalmente, se encuentra que éstos resultan ser superiores a los entregados por la literatura, pero dentro de los ordenes de magnitud.

Los valores de las Energía de Activación para las especies Bornita, Enargita, Covelina y Calcopirita resultan ser altos (superiores a 11 Kcal/mol), lo que permite confirmar que el control se encuentra en la reacción química. Mientras que para la Calcosina, en un rango de temperatura entre 50 y 70°C, el valor de la Energía de Activación resulta ser bajo (inferior a 5 Kcal/mol) indicando que el control cinético se debe a la transferencia de masa a través del film líquido que rodea al sulfuro.

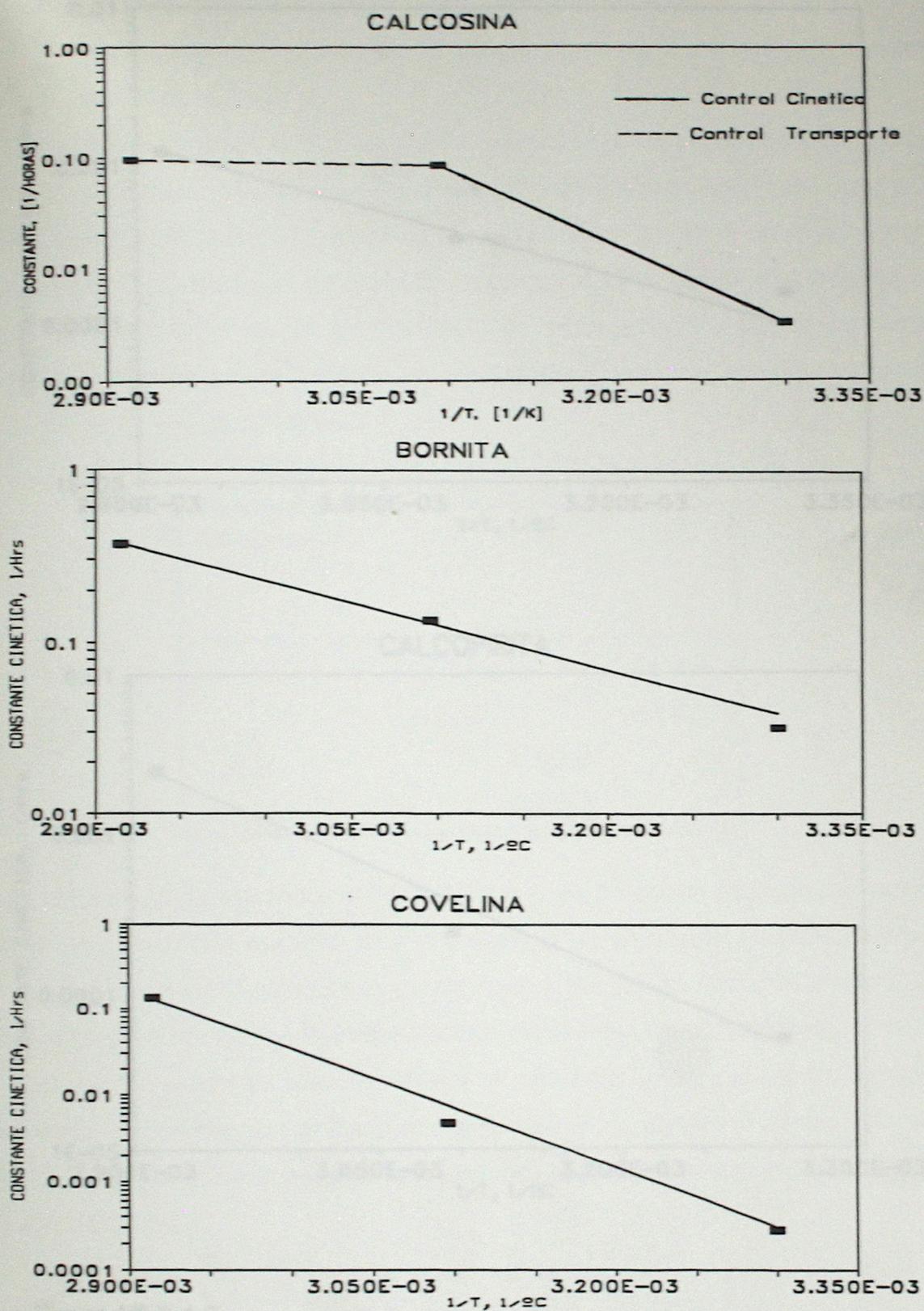


Figura N° 4.1.4
 Modelación de las Constantes Cinéticas de las Especies Puras con la temperatura

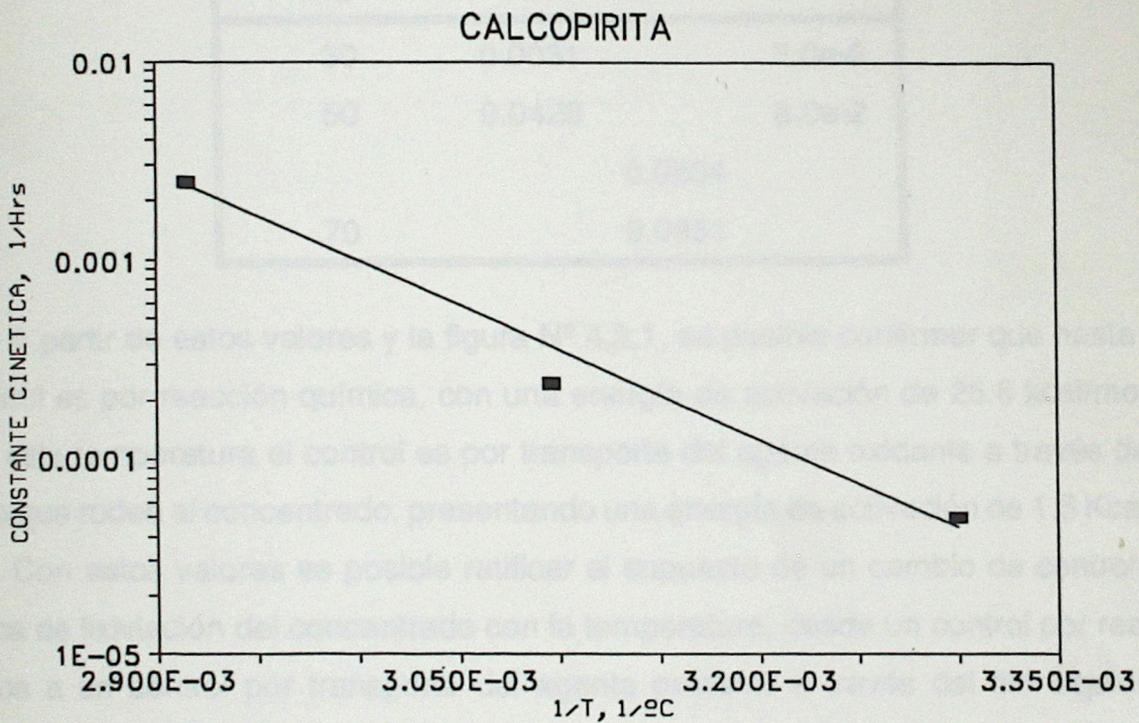
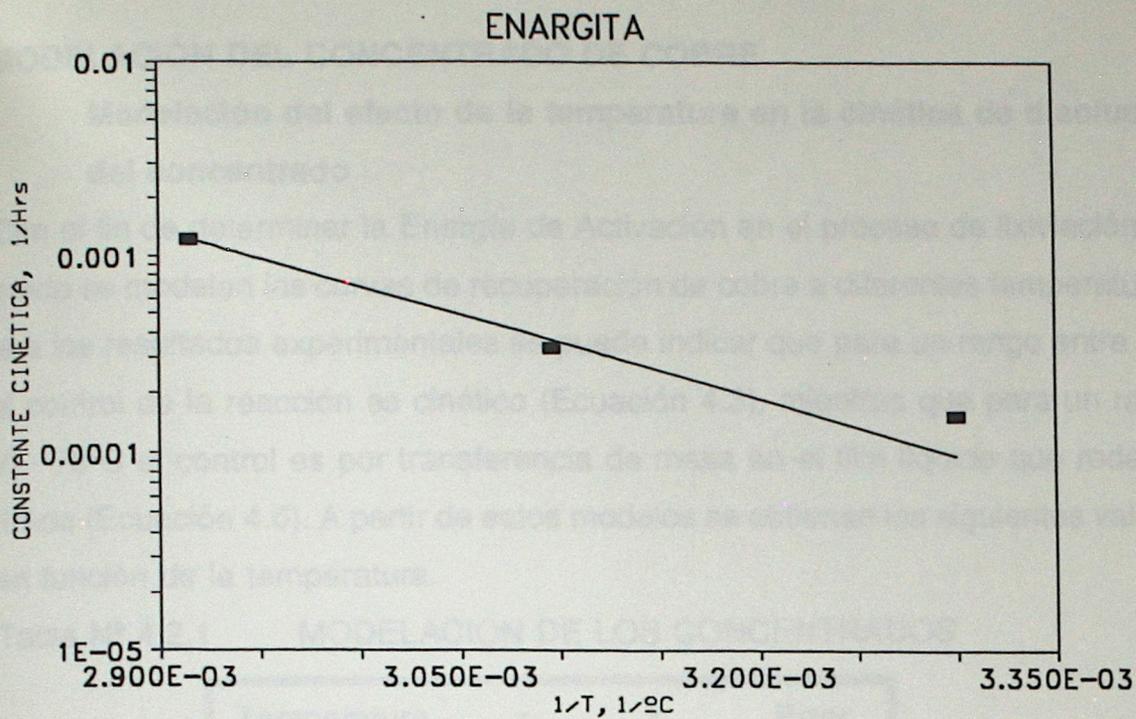


Figura N° 3.4.2
 Modelación de las Constantes Cinéticas de las Especies Puras con la Temperatura.

4.2.- MODELACIÓN DEL CONCENTRADO DE COBRE

4.2.1.- Modelación del efecto de la temperatura en la cinética de disolución del concentrado

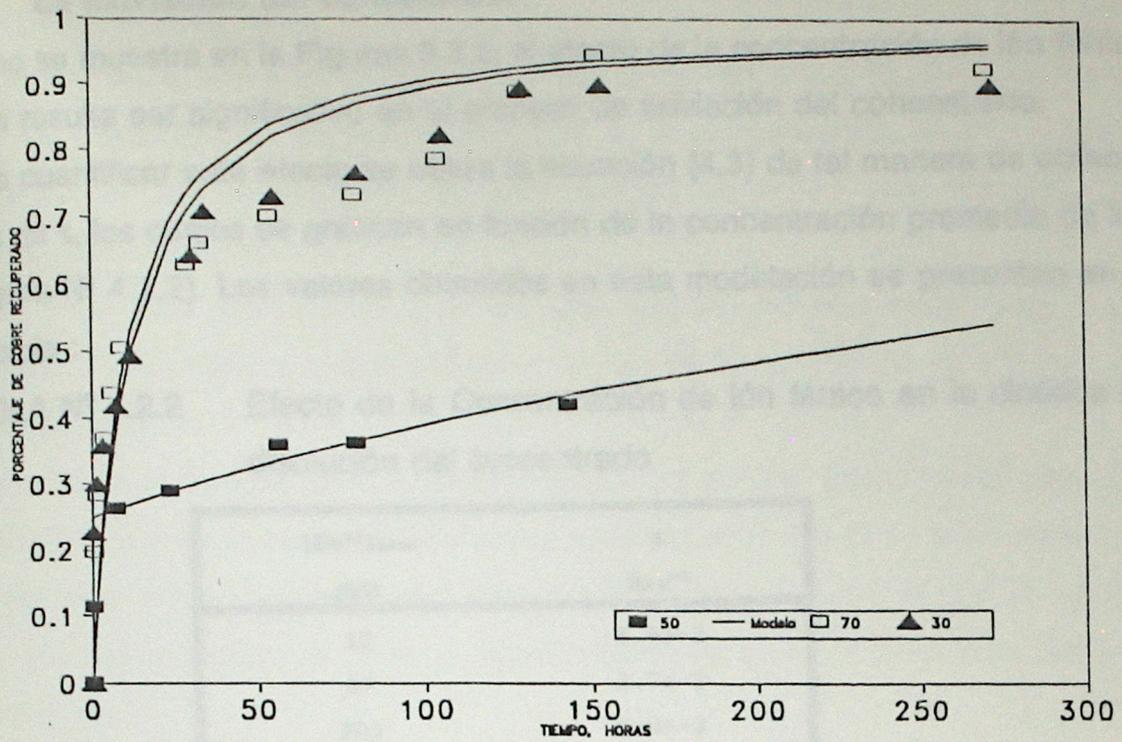
Con el fin de determinar la Energía de Activación en el proceso de lixiviación del concentrado se modelan las curvas de recuperación de cobre a diferentes temperaturas. En base a los resultados experimentales se puede indicar que para un rango entre 30 - 50°C el control de la reacción es cinético (Ecuación 4.3), mientras que para un rango entre 50 - 70°C el control es por transferencia de masa en el film líquido que rodea al concentrado (Ecuación 4.6). A partir de estos modelos se obtienen los siguientes valores τ y k_{eff} en función de la temperatura.

Tabla N° 4.2.1 MODELACION DE LOS CONCENTRADOS

Temperatura	τ	k_{eff}	Error
°C	Hr ⁻¹		
30	0.0031		2.0e-2
50	0.0428		8.0e-2
		0.0834	
70		0.0951	

A partir de estos valores y la figura N° 4.2.1, es posible confirmar que hasta 50°C el control es por reacción química, con una energía de activación de 25.6 kcal/mol. Por sobre esta temperatura el control es por transporte del agente oxidante a través del film líquido que rodea al concentrado, presentando una energía de activación de 1.5 Kcal/mol.

Con estos valores es posible ratificar el supuesto de un cambio de control en la cinética de lixiviación del concentrado con la temperatura, desde un control por reacción química a un control por transporte del agente oxidante a través del film líquido que rodea al concentrado.



CONCENTRADO

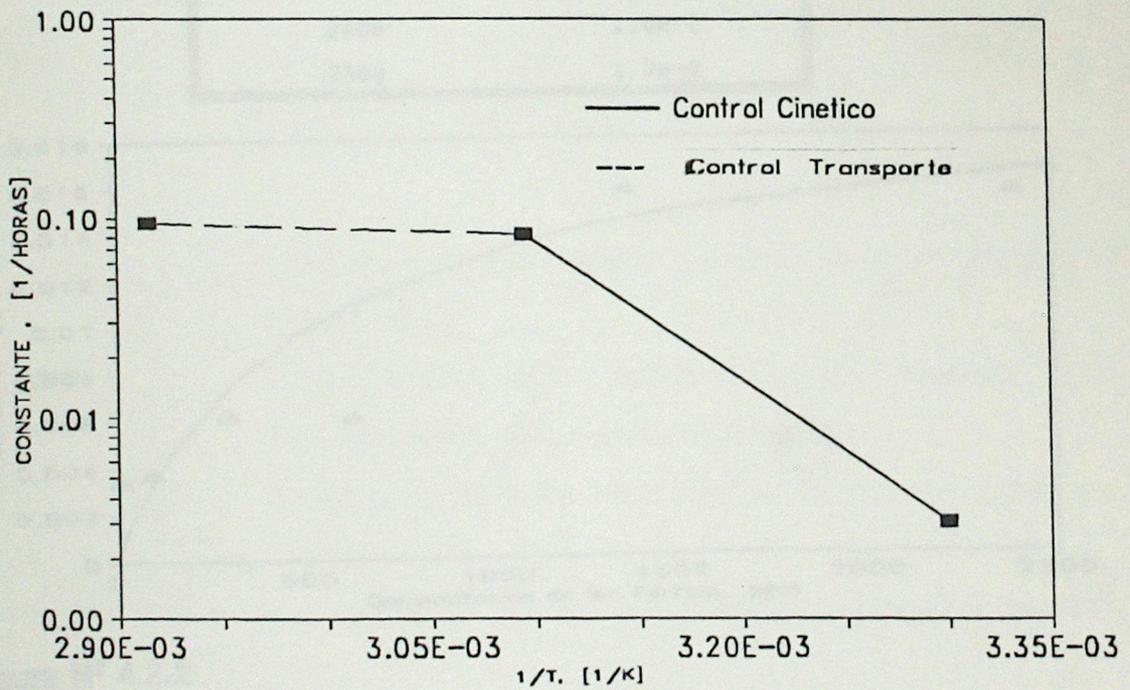


Figura N° 4.2.1
 Modelación de la Recuperación de Cobre del Concentrado a diferentes temperaturas

4.2.2.-

Modelación del efecto de la concentración del ión férrico en la cinética de lixiviación del concentrado

Como se muestra en la Figuras 3.2.2, el efecto de la concentración de ión férrico en solución resulta ser significativo en el proceso de lixiviación del concentrado.

Para cuantificar este efecto se utiliza la ecuación (4.3) de tal manera de obtener los valores de τ , los cuales se grafican en función de la concentración promedio de ión férrico (Figura N° 4.2.2). Los valores obtenidos en esta modelación se presentan en la siguiente tabla :

TABLA N° 4.2.2 Efecto de la Concentración de ión férrico en la cinética de disolución del concentrado

$[Fe^{+3}]_{prom}$ ppm	τ Hrs ⁻¹
12	3.5e-3
97	3.7e-3
303	6.2e-3
625	6.1e-3
1372	1.6e-2
2400	1.6e-2
2500	1.7e-2

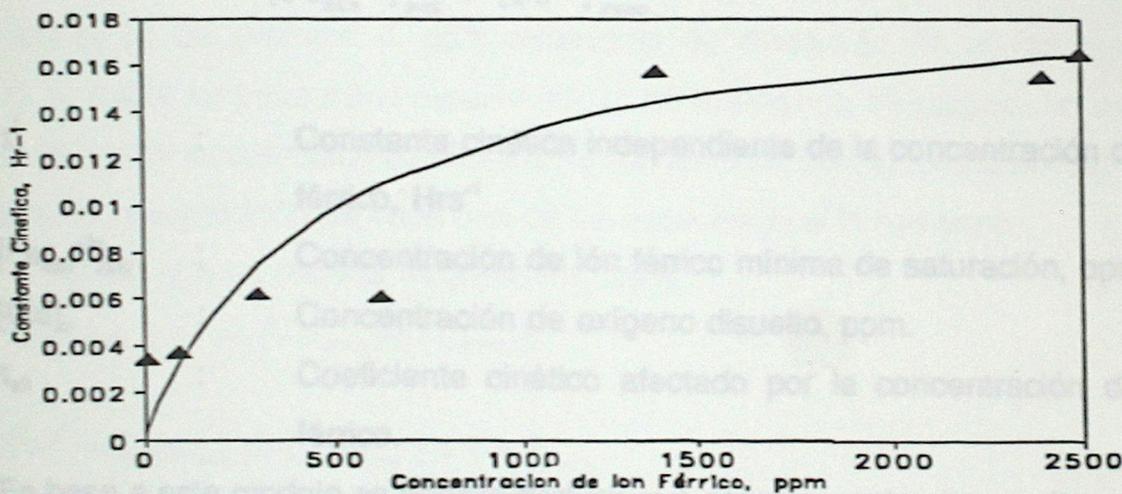


Figura N° 4.2.2

Modelación de las Constantes Cinéticas del Concentrado en función de la Concentración de Ión Férrico

Al observar la curva de τ en función de la concentración de ión férrico (figura N^o 4.2.2) es posible apreciar que:

- Existe una concentración de ión férrico de saturación, $[Fe_{min}^{+3}]_{sat}$, sobre este valor la cinética de disolución se hace independiente de la concentración de ión férrico en solución. Esto verifica la hipótesis de una cinética de orden cero respecto a la concentración de ión férrico.

- Se tiene otra zona en la cual hay una relación del tipo lineal entre τ y la concentración de ión férrico, lo que refleja un déficit de iones férricos en solución que limitan la reacción.

- Por último es posible apreciar que para concentraciones de ión férrico casi nulas (inferiores a 20 ppm) las constantes τ tienen un valor superior a cero. Esto se debe a que se produce una lixiviación ácida del concentrado, específicamente de la especie calcosina. En dicha lixiviación ácida el agente oxidante es el oxígeno disuelto en la solución (6 ppm).

Como modelo empírico que permita cuantificar este efecto, se propone el entregado por Casas, 1990:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \tau^* (1 - \alpha)^2 \frac{[Fe^{+3}]_{seno} + [Oxi]_o}{[Fe_{min}^{+3}]_{sat} + [Fe^{+3}]_{seno}} = \tau_{eff} (1 - \alpha)^2 \quad (4.8)$$

donde τ^* : Constante cinética independiente de la concentración de ión férrico, Hrs⁻¹

$[Fe_{min}^{+3}]_{sat}$: Concentración de ión férrico mínima de saturación, ppm.

$[Oxi]_o$: Concentración de oxígeno disuelto, ppm.

τ_{eff} : Coeficiente cinético afectado por la concentración de ión férrico.

En base a este modelo es posible deducir que para concentraciones altas de ión férrico:

$$\tau_{\text{eff}} = \tau \quad (4.9)$$

Si la concentración de ión férrico es baja se tiene:

$$\tau_{\text{eff}} = \tau \{ [\text{Fe}^{+3}]_{\text{seno}} + [\text{Oxi}]_o \} / [\text{Fe}_{\text{min}}^{+3}]_{\text{sat}} \quad (4.10)$$

Si se tiene concentraciones intermedias la constante cinética presenta una expresión del tipo:

$$\tau_{\text{eff}} = \tau \cdot \frac{[\text{Fe}^{+3}]_{\text{seno}} + [\text{Oxi}]_o}{K_f + [\text{Fe}^{+3}]_{\text{seno}}} \quad (4.11)$$

Con el propósito de validar este modelo se realiza un ajuste de parámetros a los datos de la Tabla N° 4.4.1, obteniéndose un valor de τ igual 0.0199 Hr^{-1} y de $[\text{Fe}_{\text{min}}^{+3}]_{\text{sat}}$ igual a 523.9 ppm. A partir del valor de $[\text{Fe}_{\text{min}}^{+3}]_{\text{sat}}$ es posible indicar, para las condiciones de lixiviación en matraces, que con una concentración superior a 524 ppm de ión férrico en el seno de la solución la cinética de lixiviación resulta independiente de dicha concentración.

4.2.3.- Modelación de las curvas de recuperación del concentrado en base a las cinéticas de las especies sulfuradas

Con el fin de predecir el comportamiento de disolución de un concentrado sulfurado de cobre en base a sus características mineralógicas, se propone un modelo que supone que la recuperación de cobre en el concentrado será igual a la sumatoria de los niveles de recuperación de cada una de las especies que lo componen.

El modelo que se plantea es (Herrera, 1989):

$$\alpha_{\text{concentrado}} = \sum \{ \alpha_i [\text{Cu}]_{\text{max } i} / [\text{Cu}_{\text{max total}}] \} \quad (4.12)$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = \sum \{ \sigma_{\text{Fe}+2} [\text{Cu}]_i / V_{\text{max}} \} + [\text{Fe}^{+2}]_{\text{Pirita}} \quad (4.13)$$

siendo

$$[Cu]_t = [Cu]_{maxi} \left(1 - \frac{1}{\frac{1}{(1 - \alpha_o)} + \xi_1 t} \right) \quad (4.14)$$

donde

$$\xi_1 = \frac{K_{s_1} \cdot A(o)_t}{[Cu^{+2}]_{maxi} \sigma_{f_1} \cdot V} \quad \text{para el caso de bornita, covelina, enargita y calcopirita}$$

$$\xi_1 = \frac{k_{L_1} A(o)_t [Fe^{+3}]_{seno}}{[Cu^{+2}]_{maxi} V \sigma_{f_1}} \quad \text{para el caso de calcosina a temperatura superior a 50°C.}$$

$$[Fe^{+2}] = \sum \left(\sigma_{1Fe^{+2}} \frac{[Cu]_{maxi}}{V_{max}} \left(1 - \frac{1}{\frac{1}{1 - \alpha_{1o}} + \xi_1 t} \right) \right) + [Fe^{+2}]_{max} \sigma_{Fe^{+2}} \left(1 - \frac{1}{1 + \tau_{pirita} t} \right) \quad (4.15)$$

Dado que se producen efectos no cuantificados tales como efectos galvánicos, precipitación de fierro y desconocimiento de las áreas superficiales específicas de cada sulfuro, la suma directa no predice exactamente la curva de recuperación. Por estos motivos se hace necesario ajustar algunos parámetros. Las ecuaciones resultantes son:

$$[Cu]_t = PARAMETRO3 \sum [Cu]_{maxi} \left(1 - \frac{1}{\frac{1}{(1 - \alpha_{1o})} + \xi_1 t} \right) \quad (4.16)$$

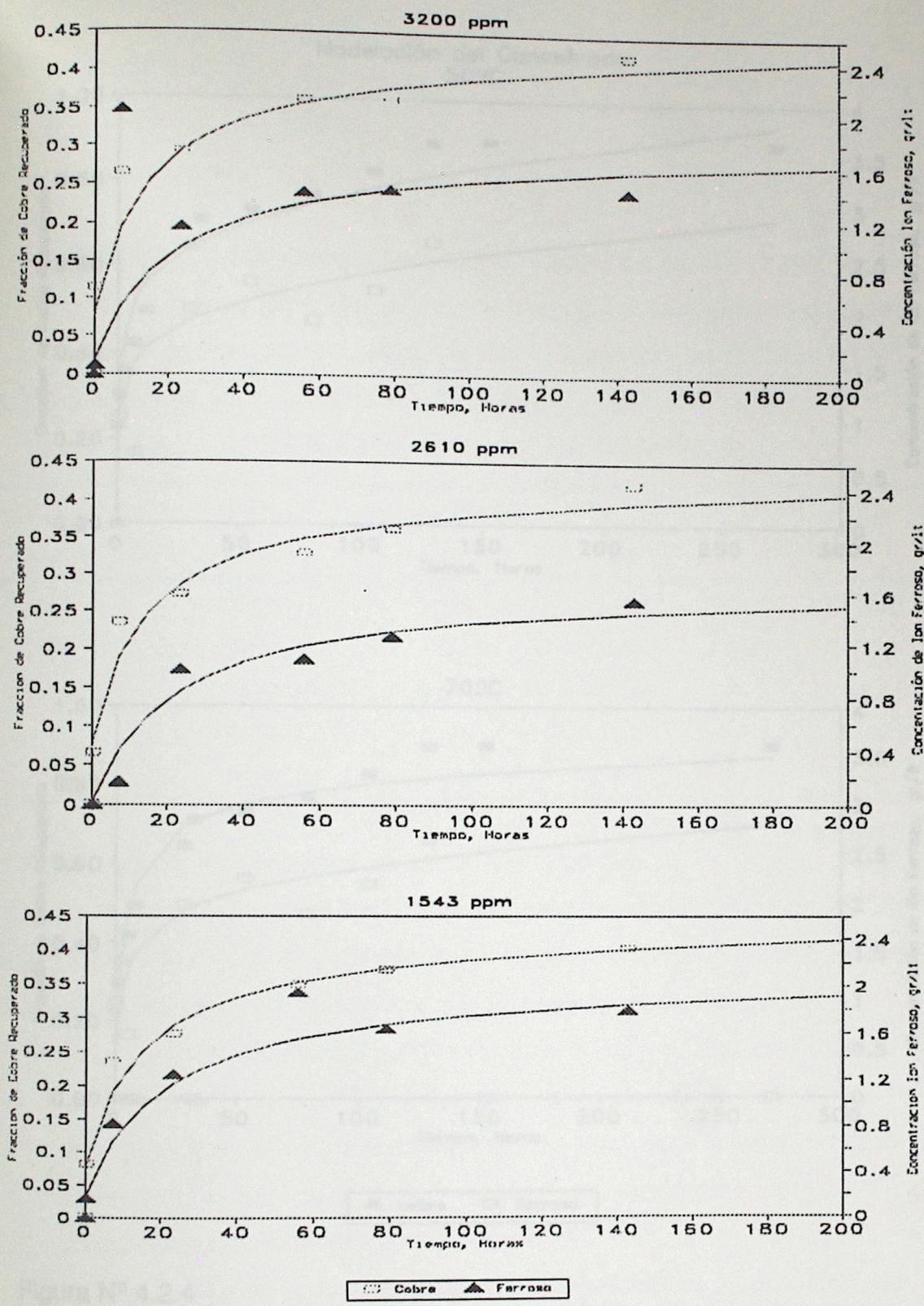
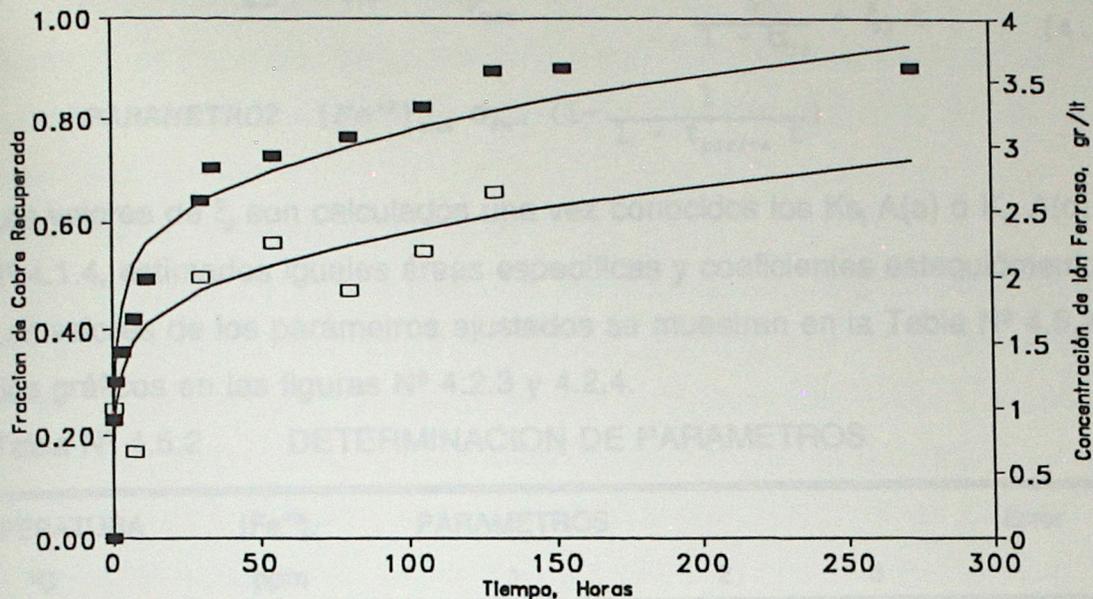
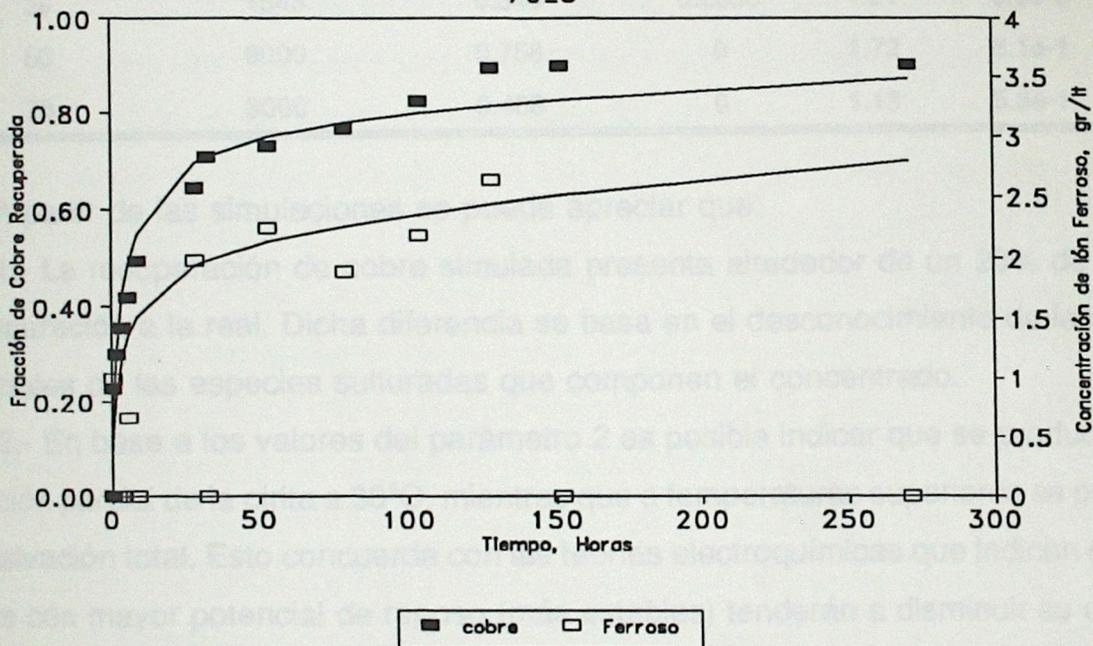


Figura Nº 4.2.3
 Modelación de la Recuperación de Cobre del Concentrado en base a la
 Cinética de Recuperación de las Especie Puras (pH = 1.0 y 30°C)

Modelación del Concentrado
50°C



70°C



■ cobre □ Ferroso

Figura N° 4.2.4
Modelación de la Recuperación de Cobre del Concentrado en base a las cinéticas de Recuperación de las Especies Sulfuradas Puras. (50° y 70°C, pH = 1.0 y 3 gr/lt de Ión Férrico).

$$[Fe^{+2}] = PARAMETRO1 \sum \left(\sigma_{Fe^{+2}} \frac{[Cu]_{vmax1}}{V_{max}} \left(1 - \frac{1}{\frac{1}{1 - \alpha_{10}} + \xi_1 t} \right) \right) +$$

$$PARAMETRO2 [Fe^{+2}]_{max} \sigma_{Fe^{+2}} \left(1 - \frac{1}{1 + \tau_{pirita} t} \right)$$
(4.17)

Los valores de ξ_i son calculados una vez conocidos los $K_{s_i} A(o)$ o $K_{L_i} A(o)$ de la Tabla N° 4.1.4, estimados iguales áreas específicas y coeficientes estequiométricos.

Los valores de los parámetros ajustados se muestran en la Tabla N° 4.5.2 y los resultados gráficos en las figuras N° 4.2.3 y 4.2.4.

Tabla N° 4.5.2 DETERMINACION DE PARAMETROS

TEMPERATURA °C	[Fe ⁺³] _o ppm	PARAMETROS			Error
		1	2	3	
30	3200	0.172	0.316	1.23	7.3e-2
30	2610	0	0.381	1.19	1.1e-1
30	1543	0.349	0.2855	1.21	6.9e-2
50	3000	0.758	0	1.72	8.1e-1
70	3000	0.488	0	1.13	5.3e-1

A partir de las simulaciones se puede apreciar que:

1.- La recuperación de cobre simulada presenta alrededor de un 20% de déficit en comparación a la real. Dicha diferencia se basa en el desconocimiento de las áreas superficiales de las especies sulfuradas que componen el concentrado.

2.- En base a los valores del parámetro 2 es posible indicar que se produce una pasivación parcial de la pirita a 30°C, mientras que a temperaturas superiores se produce una pasivación total. Esto concuerda con las teorías electroquímicas que indican que los sulfuros con mayor potencial de reposo (más estables) tenderán a disminuir su cinética y los con menor potencial tenderán a aumentarla.

3.- La simulación de la recuperación de iones ferrosos resulta entregar valores

superiores a los determinados experimentalmente. Esto se debe principalmente a errores en las determinaciones experimentales.

En términos generales se puede indicar que la recuperación del concentrado se puede simular como la sumatoria de la recuperación de cada una de las especies sulfuradas que lo forman.

Resumiendo se puede indicar que:

- Las cinéticas de recuperación de las especies bornita, covelina, enargita y calcopirita se encuentran controladas por reacción química, en un rango entre 30 - 70°C. Estas cinéticas pueden ser representadas por un modelo de núcleo sin reaccionar, suponiendo una geometría plana para el área superficial de los sulfuros.

En el caso de la calcosina se ha determinado que para un rango entre 30 - 50°C, el control de la cinética también es por reacción. Mientras que a temperaturas entre 50 - 70°C el control cambia a un control por transporte de iones férricos a través del film líquido que rodea al sulfuro.

Este mismo cambio de control en la cinética se presenta en la lixiviación del concentrado, obteniéndose una energía de activación de 26 kcal/mol para el rango entre 30-50°C y de 1.5 Kcal/mol para un rango entre 50 - 70°C.

- El efecto de la concentración de ión férrico en el proceso de lixiviación del concentrado es significativo. Por medio de un modelo fenomenológico del proceso es posible determinar que para una concentración de ión férrico de 0.6 gr/lit la velocidad de lixiviación se hace independiente de la concentración de este ión.

- La recuperación de cobre en el concentrado se puede predecir por medio de una ponderación de la suma de los niveles de recuperación de cada una de las especies sulfuradas que lo componen. Esta ponderación se debe a diferencias entre las áreas superficiales de los sulfuros puros y áreas superficiales de las especies sulfuradas que componen el concentrado y a efectos galvánicos. Dichos efectos se reflejan en un aumento de las cinéticas de lixiviación de las especies calcosina, covelina, enargita y calcopirita, mientras que se produce la pasivación de la pirita.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

En base al análisis de resultados de los experimentos de lixiviación de minerales y concentrados sulfurados de cobre con cloruro férrico es posible concluir lo siguiente:

1.- El efecto de la temperatura en la velocidad de disolución, tanto de las especies puras como del concentrado de Chuquicamata, es significativo.

Los valores de las energía de Activación son de 12.5 Kcal/mol para la bornita, 13.1 Kcal/mol para la Enargita, 20.5 Kcal/mol para la Calcopirita y 31 Kcal/mol para la Covelina.

El caso de la especie Calcosina resulta ser singular, debido a que existe un cambio en el control cinético de la reacción. Entre 30 - 50°C la energía de activación tiene un valor de 14.3 Kcal/mol, mientras que entre 50 - 70°C la energía de activación tiene un valor de 4.7 Kcal/mol. Este mismo cambio de control en la cinética se presenta en la lixiviación del concentrado, obteniéndose una energía de activación de 26 kcal/mol para el rango entre 30-50°C y de 1.5 Kcal/mol para un rango entre 50 - 70°C.

2.- Al analizar la influencia de la concentración del ión cloruro en la cinética de disolución de las especies sulfuradas, es posible determinar que para un rango entre 0 - 2M de ión cloruro, dicha concentración no afecta significativamente la cinética de recuperación de cobre.

3.- La cinética de recuperación del concentrado es independiente del pH de la solución en un rango entre pH = 1.0 y 1.5. Esto coincide con lo indicado por Dutrizac (1981).

4.- El efecto de la concentración inicial de ión férrico (a 30°C) en la cinética de lixiviación del concentrado, indica que para un rango entre 1.5 y 3 gr/l dicha cinética resulta ser independiente. Mientras que para valores inferiores a este rango se encuentra una dependencia lineal entre la cinética y la concentración de ión férrico, debido a que este agente oxidante es la especie limitante en esta reacción.

5.- Al comparar las cinéticas de lixiviación con cloruro férrico y sulfato férrico de las especies sulfuradas puras a 30°C, se obtienen mejores niveles de recuperación para las especies calcosina, bornita y calcopirita.

Al analizar las cinéticas de lixiviación del concentrado con cloruro y sulfato férrico a 30°C es posible apreciar que para una concentración ión férrico superior a 1.5 g/l, ambas curvas de recuperación resultan ser similares. En cambio a 50 y 70°C se obtienen mayores niveles de recuperación con cloruro férrico, debido a la mayor solubilidad que presenta tanto el agente oxidante como los productos generados en la lixiviación.

En base a la modelación de los resultados experimentales de la lixiviación de las especies sulfuradas puras y del concentrado de Chuquicamata presentadas en el Capítulo IV se puede concluir :

1.- Las cinéticas de recuperación de las especies bornita, covelina, enargita y calcopirita se encuentran controladas por reacción química, en un rango entre 30-70°C. Estas cinéticas pueden ser representadas por un modelo de núcleo sin reaccionar, suponiendo una geometría plana para el área superficial de los sulfuros.

En el caso de la calcosina se ha determinado que para un rango entre 30-50°C, el control de la cinética también es por reacción. Mientras que a temperaturas entre 50 -70°C el control cambia a un control por transporte de iones férricos a través del film líquido que rodea al sulfuro.

2.- - El efecto de la concentración de ión férrico en el proceso de lixiviación del concentrado es significativo. Por medio de un modelo fenomenológico del proceso es posible determinar que para una concentración de ión férrico de 0.6 gr/lit la velocidad de lixiviación se hace independiente de la concentración de este ión.

3.- La recuperación de cobre en el concentrado se puede predecir por medio de una ponderación de la suma de los niveles de recuperación de cada una de las especies sulfuradas que componen el concentrado. Esta ponderación se debe a diferencias entre las áreas superficiales de los sulfuros puros y áreas superficiales de

las especies sulfuradas que componen el concentrado y a efectos galvánicos.

Finalmente se puede señalar que este trabajo ha cumplido los objetivos establecidos en la profundización del conocimiento de la cinética del proceso de lixiviación de concentrados sulfurados de cobre con cloruro férrico.

Restan como temas propuestos para otras investigaciones:

- Realizar análisis de cola de las muestras lixiviadas, de tal manera de contrastarlos con los resultados entregados por los análisis de las soluciones de lixiviación.
- Analizar el efecto de la concentración de ión férrico en el proceso de lixiviación a temperaturas superiores a 30°C.
- Estudiar el efecto de la concentración de iones ferroso y otros iones en la solución lixivante.
- Determinar un agente oxidante apropiado para el sistema (bacterias, agentes oxidantes fuertes o métodos electroquímicos) que sea capaz de oxidar los iones ferrosos a iones férricos, permitiendo mantener el potencial apto para continuar el proceso de lixiviación del mineral.

NOMENCLATURA

A	:	Area superficial del sólido, (cm ²).
[Cu ⁺²]	:	Concentración de Ión Cúprico, (g/l).
D _{eff}	:	Difusividad Efectiva, (cm ² /hr).
[Fe ⁺²]	:	Concentración de Ión Ferroso, (g/l).
[Fe ⁺³]	:	Concentración de Ión Férrico, (g/l).
[Fe _{total}]	:	Concentración de Hierro Total, (g/l).
[Fe _{min+3}] _{sat}	:	Concentración de ión férrico mínima de saturación, (g/l).
k _{eff}	:	Coeficiente de transferencia de masa efectivo a través del film líquido, (1/hr)
k _L	:	Coeficiente de transferencia de masa a través del film líquido, (gmol/cm ² hr (gmol/l))
K _p	:	Constante Cinética de Precipitación, (1/hr).
K _s	:	Constante Cinética, (g/cm ² hr).
l	:	Longitud Característica media del sólido en el instante t, (cm).
L	:	Longitud Característica media del sólido en el instante inicia, (cm).
[Oxi]	:	Concentración de Oxígeno en solución, (g/l).
r	:	Radio medio de la partícula en el instante t, (cm).
L	:	Radio medio de la partícula en el instante inicia, (cm).
t	:	Tiempo, (hr).
V	:	Volumen de solución, (l).

LETRAS GRIEGAS

α	:	Conversión promedio de los sólidos o fracción de cobre extraído.
Δl	:	Espesor de la Interfase, (mm).
σ	:	Factor estequiométrico, (mol de cobre generado/mol de Férrico Reducido).
σ_1	:	Factor estequiométrico, (mol de ferroso producido/mol de cobre generado).
σ_0	:	Factor estequiométrico, (mol de férrico reducido/mol de cobre generado).
Σ	:	Sumatoria.
ϕ	:	Factor de forma.
τ	:	Constante Cinética, (1/hr).

SUBINDICE

cal	:	Valor calculado
o	:	Condición en t=0.
exp	:	Valor experimental.
i	:	Especie i-ésima.
interfase	:	Condiciones en la interfase líquido-sólido.
máx	:	Cantidad máxima en solución.
mod	:	Valor modelado.
sat	:	Condiciones de saturación.
seno	:	Condiciones en el seno de la solución.
superficial	:	Condiciones en la superficie del concentrado.
t	:	Condición en cualquier instante t.

REFERENCIAS

- Allen, E.S., and Kruesi, P.R., (1972). "Cymet Electrometallurgical Processes for Treating Base Metal Sulfide Concentrates", Joint Meeting MMIJ-AIME, Toyko, May, 1972.
- Arbiter, N., and Cooley, B.D., (1979), "Sulfate Precipitation During Oxidation Ammonium Leach of Copper, Nickel, Zinc Sulfide Ores", U.S. Patent 4,022,866, May 10, 1979.
- Bale C.W., Pelton A.D., and Thopson W.T (1986). "An efficient for computing isothermal predominance diagrams". Canadian Metallurgical Quartely, vol 25, nº2, pp 107-112, 1986.
- Berezowsky R.M., (1991). "Ammonia Oxidation Leaching of Copper Sulphides ". Copper Hydrometallurgy, pp 3.1-3.45, Professional Enhancement Short Course Notes, Ottawa, August 1991, ed: Bolton G.L. and Ozberk E.
- Berezowsky R.M., (1991). "Case B ". Copper Hydrometallurgy, pp 4.13-4.31, Professional Enhancement Short Course Notes, Ottawa, August 1991, ed: Bolton G.L. and Ozberk E.
- Bolton, G.L., (1991). "Case Studies A". Copper Hydrometallurgy, pp 4.1-4.12, Professional Enhancement Short Course Notes, Ottawa, August 1991, ed: Bolton G.L. and Ozberk E.
- Braun R.L., Lewis A.E., Wadsworth M.E. (1974), Solution Mining Symposium, pp 295. AIME, New York.
- Briceño H. y Rossi C. (1989), 'Lixiviación en reactor agitado a escala de laboratorio de concentrados de Cobre'. Boletín No 4, Proyecto de Lixiviación Bacteriana CHI/88/003, PNUD. Chile.
- Casas J. (1991), "Modelo para la lixiviación Bacteriana de un concentrado de cobre en Tanque Agitado ", Tesis para optar al Grado de Magister, Universidad de Chile, Santiago, 1991.
- Carberry (1967) "Ingeniería de las Reacciones Químicas y Catálisis", Mc Graw-Hill Book Company, Buenos Aires, 1967.
- Criss, C.M., and Cobble. J.M., (1964) " The Thermodynamic properties of high-temperature aqueous solution. IV Entropie of the ions up to 200 and the correspondence principle". J. Am. Chem. Soc., vol 86, 1964, pp 5385-5390.

- • Criss, C.M., and Cobble. J.M., (1964) " The Thermodynamic properties of high-temperature aqueous solution. V The calculation of Entropies and heat capacities up to 200 . Entropies and heat capacities above 200". J.Am. Chem. Soc., vol 86, 1964, pp 5390–5393.
- • Dalton R.F., Diaz G., Price R., and Zunkel A.D. (1991). " The Cuprex Metal Extraction Process recovering Copper from Sulfide Ores", JOM, August 1991, pp 50–53.
- • Dutrizac J.E. and MacDonald R.J.C., (1974). "Ferric Ion as a Leaching Medium". Minerals Sci. Engng. Vol. 6, No. 2, pp 59–96.
- • Dutrizac J.E., (1981). "The Dissolution of Chalcopyrite in Ferric Sulfate and Ferric Chloride Media". Metallurgical Transactions B. Vol. 12B, pp 371–378.
- • Dutrizac J.E., (1989). "Sulphate Control in Chloride Leaching Processes". Hydrometallurgy, 23:1–22.
- • Dutrizac J.E., (1990). "Elemental Sulphur formation during the Ferric Chloride Leaching of Chalcopyrite". Hydrometallurgy, 23:153–176.
- • Ermilov, V.V (1968). "Kinetics of dissolution of Chalcopyrite in ferric chloride". Tr.Ins.Metalls. Obogash.h., Akad Nauk Nazakh. SSR, Oct 30, 1968, pp 3–14.
- • Fletcher A.W., Sudderth R.B., and Olafson S.M. (1991). " Combination Sulfate Electrowinning with Chloride Leaching", JOM, August 1991, pp 50–53.
- • Forward, F.A., and Mackiw V.N. (1955). "Chemistry of the Ammonia Pressure Process for Leaching Ni, Cu, and Co from Gordon Sulphide Concentrates", Journal of Metals ,Mar. 1955, pp 457–463.
- • Garrels R.M and Christ C.L., (1965), " Solutions minerals and equilibria" New York, Harper and Row, 1965.
- • Herrera L., Ruíz P., Aguilón J.C. and Fehrmann A., (1989). "A New Spectrophotometric Method for the Determination of Ferrous Iron in the Presence of Ferric Iron." J. Chem. Tech. Biotechnol., 44, pp 171–181.
- • Herrera M., Wiertz J., Ruiz P., Neuburg H. and Badilla, R. (1989). "A Phenomenological Model of Bioleaching of complex Sulfides Ores". Hydrometallurgy, 22, pp 193–206.

- Hirato T., Hiai H., Awakura Y. and Majima H. (1989) " The Leaching of Sintered CuS Disk with Ferric Chloride", Metallurgical Transactions B, Vol 20B, August 1989, pp 485–491.
- Hiskey J.B. and Wadsworth M.E., (1981). "Electrochemical Processes in the Leaching of Metal Sulfides and Oxides". Electrochemical Reactions and Solution Chemistry, pp 304–324 Ed: Martin C. Kuhn , Society of Mining Engineers of American Inst. of Min., Met. and Petr. Eng. Inc. New York, U.S.A.
- Hiskey J.B. and Wadsworth M.E. (1981)." Electrochemical Processes in the Leaching of Metal Sulfides and Oxides". Electrochemical Reactions and Solution Chemistry, pp 304–324. Ed: Martin C. Kuhn, Society of Mining Engineers of American Inst. of Min. Met. and Petr. Eng. Inc., New York, USA. Journal of Metal, July
- Hiskey J.B. (1986)." Technical Developments in Hydrometallurgy". Journal of Metal, July 1986, pp 41–46.
- Hoffmann J.E., (1991). " Winning Copper via Chloride Chemistry– An Elusive Technology ", JOM, August 1991, pp 48–49.
- Huber H. and Stetter K.O., (1989) " *Thiobacillus prosperus* sp. nov., represents a new group of halotolerant metal–mobilizing bacteria isolated from marine geothermal field", Arch.Microbiol (1989) 151: 479–485.
- Ingledew W.J (1982) "Biochimica et Biophysica". Act, 683, pp 89–117, Elsevier Biomedical Press, 1982.
- Letowski F. et al., (1978). "A New Hydrometallurgical Method for the Processing of Copper Concentrates Using Ferric Sulphate". Hydrometallurgy, 4, pp 169–184.
- Levenspiel O., (1972). " Chemical Reaction Engineering". John Wiley & Sons.
- Liddell K.C. and Bautista R.G., (1981). " A Partial Equilibrium Chemical Model for the Dump Leaching of Chalcopyrite". Metallurgical Transactions B (AIME), volume 12B, pp 627–637.
- Lin H.L., Wu X.J., and Rao P.D., (1991). " The Electrowinning of Copper from a Cupric Chloride Solution", JOM, August 1991, pp 50–53.
- Linkson P.B., Phillips B.D., and Rowles C.D., (1979). " Computer Methods for Generation of Eh–pH Diagramas", Minerals Sci. Engng, vol 11, n^o 2, April 1979.
- Madsen B.W., Wadsworth M.E. and Groves R.D. (1975). Transactions SME/AIME, 25B :69–75.

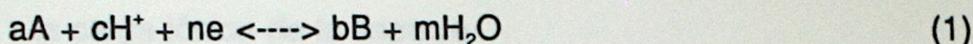
- Madsen B.W. and Wadsworth M.E., (1981). "A Mixed Kinetics Dump Leaching Model for Ores Containing a Variety of Copper Sulfide Minerals". U.S. Bureau of Mines Report of Investigations RI 8547, pp 1-44.
- Majima, H., and Peter, E., (1966) " Oxidation Rates of Minerals by Aqueous Oxidation at Elevated Temperatures", Trans. Metall. Soc. AIME, Vol 236, Oct 1966, pp 1409-1413.
- Majima H ., " How oxidation affects selective flotation of complex sulphide ores ", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 8, n° 3.
- McNamara, J.H., Ahrens, W.A. and Franek, J.G., (1980). "A Hydrometallurgical Process for Extraction of Copper ", CIM Bulletin, March 1980, pp 201-204.
- Muir, M.K. and Anderson, T., (1977). Metall. Trans., B, 8B, pp 517-518.
- Murr L.E., (1980) " Theory and Practice of Copper sulphide Leaching in Dumps and in-situ", Minerals Sci. Engng, vol 12, No.3.
- Neuburg H.J., Castillo J.A., Herrera M.N., Wiertz J.V., Vargas T., and Badilla-Ohlbaum R. (1990). " A model for bacterial leaching of copper sulfide ores in pilot-scale columns", Int. J. Miner. Process, 31: 247-264.
- Norris P. (1990) "Acidophilic Bacteria and their Activity in Mineral Sulfide Oxidation", pp 3-28, Microbial Mineral Recovery.
- Norris P. and Neal R.A. (1991) "Novel thermophilic mineral-oxidizing bacterial", pp.2.1, IX International Symposium Biohydrometallurgy'91. Ed. Cardoso J and Lawrence R, September 1991, Portugal.
- O'Malley M.L., and Liddell K.C., (1987) " A Leaching of CuFeS_2 , HCl and NaCl: Effects of Solution Composition and Limited Oxidant", Metallurgical Transactions B, Vol 18B, September 1987, pp 505-510.
- Pammenter R.V. and Haigh C.J., (1981). "Improved Metal Recovery with the Low Contaminant Jarosite Process". Extraction Metallurgy '81. pp 379-392. Institution of Mining and Metallurgy, England.
- Pesic B., and Olson F.A., (1983). "Leaching of Bornite in Acidified Ferric Chloride Solutions". Metallurgical Transactions B, vol 14B, December 1983, pp 577-588.
- Peters E., (1977). "Applications of Chloride Hydrometallurgy to treatment of Sulphide Minerals ". Chloride Hydrometallurgy, Brussels, September 1977, pp 1-32

- Peters E., (1984). "Electrochemical Mechanisms for Decomposing Sulphide Minerals". *Electrochemical in Mineral and Metal Processing*, pp 343–361 . Eds: P.E. Richardson, S. Srinivasan and R. Woods. The Electrochemical Society Inc.
- Pourbaix M. (1966) " Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solution". New York , Pergamon, 1966.
- Roman R.J. and Benner B.R., (1973). "The Dissolution of Copper Concentrates". *Minerals Sci. Engng*, vol 5, no.1, pp 3–24.
- Santoma L. (1973)" Applications of computers to the construction of Eh–Ph diagrams of mineralogical stability " *Bol. Geol. Minero.*, Vol 84, n^o2, 1973, pp156–161.
- Toro L., Paponetti B. and Cantalini C., (1988). "Precipitate Formation in the Oxidation of Ferrous Ions in the Presence of Thiobacillus ferrooxidans". *Hidrometallurgy*, 20, pp 1–9. Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands.
- Ugarte G. (1973) " Hidrometalurgía de Concentrados de Cobre", *Minerales*, Vol. XXVIII, N1 122, Junio, 1973, pp 21–26.
- Wadsworth M.E, (1972) " Advances in the Leaching of Sulphide Minerals", *Minerals Sci. Engng*, vol 4, n^o 4, October 1972.

APENDICE A

Los diagramas de Eh-pH (Diagramas de Pourbaix) son un método bastante conveniente para presentar el equilibrio de soluciones heterogéneas, siendo necesarios en la interpretación de los procesos químicos involucrados en el campo del análisis químico, ciencias de la corrosión, metalurgia extractiva, etc. Para la construcción de estos diagramas, a diferentes temperaturas, se ha seguido el algoritmo presentado por Linkson *et al.* (1979), el cuál consta de las siguientes etapas:

- 1.- Buscar todos los ΔG° , ΔS° y ΔC_p° de las especies consideradas.
- 2.- Establecer todas las reacciones química, presentándolas de la forma:



- 3.- Se calculan los ΔG° para cada reacción según:

$$\Delta G^\circ = \sum \gamma_i \mu_i - \sum \gamma_{ref} \mu_{ref} \quad (2)$$

ΔG° : Energía Libre de Gibbs, cal/mol

γ_i : Coeficiente Estequiométrico de la especie i, siendo positivo para los productos y negativo para los reactantes

μ_i : Potencial químico de la especie i

μ_{ref} : Potencial químico de la especie de referencia

- 4.- Se determina la relación Eh-pH para cada reacción de acuerdo con la ecuación:

$$Eh = -\Delta G^\circ/nF - (RT/nF) \ln(a_B^b/a_A^a) - 2.303 \cdot (RT/nF) c \cdot pH - (RT/nF) m \cdot \ln a_{H_2O} \quad (3)$$

Siendo F : Constante de Faraday, 23606 cal volt

R : Constante de los gases, 1.987 cal/mol²

- 5.- En el caso de variar la temperatura, se utiliza considerando caso ideal:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T \quad (4)$$

siendo

$$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p^\circ \Rightarrow \Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S^\circ}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p^\circ}{T} \Rightarrow \Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ d \ln T$$

Integrando estas ecuaciones se obtiene:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta G^{\circ}_{298} - (T-298) \Delta S^{\circ}_{298} + (T-298) \Delta C_p^{\circ T}_{298} - T \Delta C_p^{\circ T}_{298} \ln T/298 \quad (6)$$

La entropía iónica se puede estimar según los principios correspondientes:

$$S^{\circ}_{T,abs} = a + b S^{\circ}_{25,abs} \quad (7)$$

En el caso de estimar a altas temperaturas, se utiliza:

$$S^{\circ}_{T,abs} = S^{\circ}_{T,conv} + z S^{\circ}H^+_{T,abs} \quad (8)$$

siendo z : la carga iónica de la especie

$S^{\circ}H^+_{T,abs}$: la entropía referida al ión H^+

La capacidad calórica también se calcula según el principio correspondiente:

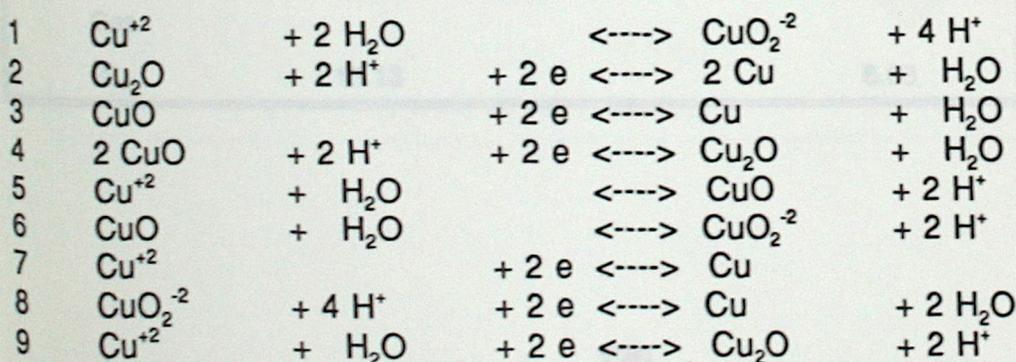
$$C_p^{\circ T}_{298} = \alpha + \beta S^{\circ}_{25,abs} \quad (9)$$

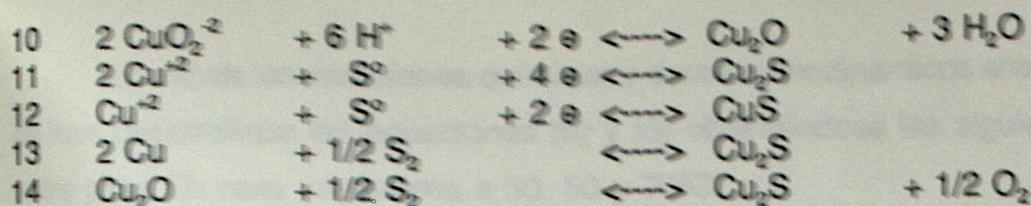
siendo α y β constantes que depende de la temperatura.

Se ha realizado el desarrollo de Diagramas de Pourbaix a diferentes temperaturas para dos distintos sistemas Cu-H₂O-O₂ y Fe-H₂O, el desarrollo de ellos se presenta a continuación :

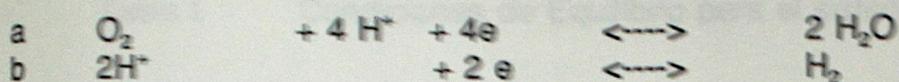
1.- SISTEMA Cu-H₂O-O₂

Reacciones entre especies para el sistema Cu-H₂O-O₂





Estabilidad de agua



Datos Termodinámicos del Sistema Cu-H₂O-O₂

Especie	μ_{298}^0 Kcal/mol	S_{298}^0 cal/mol°K	Cp^{0-343}_{298} cal/mol°K
Sólidas			
Cu	0	7.96	5.91
Cu ₂ S	-20.6	28.9	19.5
CuS	-11.7	15.9	11.5
Cu ₂ O	-34.98	24.1	15.21
CuO	-30.4	10.4	10.11
S	0.023	7.78	5.7
Solubles			
Cu ⁺²	15.53	-23.6	49
CuO ₂ ⁻²	-43.3	-44	60.36
H ⁺	0	-5	35
H ₂ O	-56.683	16.71	18.1
Gas			
S ₂	19.13		8.63

A partir de las reacciones químicas y datos termodinámicos antes mencionados se han desarrollado las ecuaciones (6) y (3) obteniéndose las siguientes relaciones entre pH y Eh para un sistema a 30, 50 y 70°C.

Tabla I Condiciones de Equilibrio para el sistema Cu-H₂O-O₂ a 30°C

$$A \text{ Eh} = B + C \text{ pH} + D \log R$$

Reacción	A	B	C	D	R
1	0	-38.84	4	-1	CuO ₂ ⁻² / Cu ⁺²
2	2	0.47	-0.06		
3	2	0.57	-0.06		
4	2	0.67	-0.06		
5	0	-13.69	2	0.029	Cu ²⁺
6	0	-31.73	2	0.029	CuO ₂ ⁻²
7	2	0.34	0	0.029	Cu ⁺²
8	2	1.50	-0.12	0.029	CuO ₂ ⁻²
9	2	0.20	0.06	0.060	Cu ⁺²
10	2	2.54	-0.25	0.060	CuO ₂ ⁻²
11	4	0.40	-0.06	0.029	Cu ⁺²
12	2	0.50	-0.08	0.029	Cu ⁺²
13	4	0.38	-0.08		
14	2	0.15	-0.06		
a	1	1.22	-0.06	0.015252	O ₂
b	1	0	-0.06	-0.03050	H ₂

Tabla II Condiciones de Equilibrio para el sistema Cu-H₂O-O₂ a 50°C

$$A \text{ Eh} = B + C \text{ pH} + D \log R$$

Reacción	A	B	C	D	R
1	0	-35.10	4	-1	CuO ₂ ⁻² / Cu ⁺²
2	2	0.48	-0.064		
3	2	0.58	-0.064		
4	2	0.67	-0.064		
5	0	-13.2	2	0.032	Cu ²⁺
6	0	-30.79	2	0.032	CuO ₂ ⁻²
7	2	0.336	0	0.032	Cu ²⁺
8	2	1.50	-0.128	0.032	CuO ₂ ⁻²
9	2	0.20	0.064	0.064	Cu ⁺²
10	2	2.45	-0.192	0.064	CuO ₂ ⁻²
11	4	0.397	-0.056	0.032	Cu ⁺²
12	2	0.50	-0.085	0.032	Cu ⁺²
13	4	0.349	-0.083		
14	2	0.15	-0.065		
a	1	1.23	-0.064	0.016258	O ₂
b	1	0	-0.064	-0.03252	H ₂

Tabla III Condiciones de Equilibrio para el sistema Cu-H₂O-O₂ a 70°C
 $A \text{ Eh} = B + C \text{ pH} + D \log R$

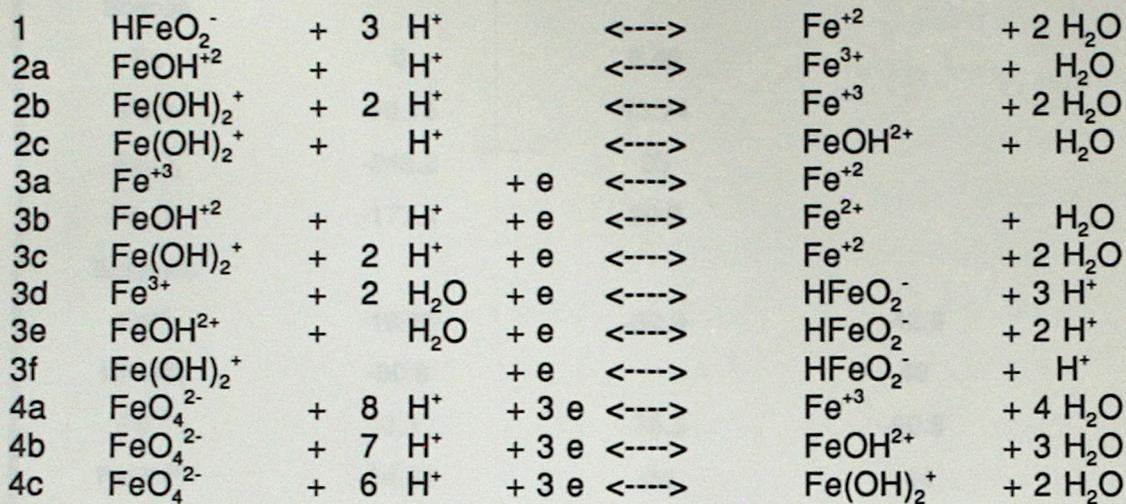
Reacción	A	B	C	D	R
1	0	-31.94	4	-1	CuO ₂ ⁻² / Cu ⁺²
2	2	0.49	-0.068		
3	2	0.59	-0.068		
4	2	0.67	-0.068		
5	0	-13	2	0.034	Cu ²⁺
6	0	-29.91	2	0.034	CuO ₂ ⁻²
7	2	0.344	0	0.034	Cu ²⁺
8	2	1.46	-0.136	0.034	CuO ₂ ⁻²
9	2	0.197	0.068	0.068	Cu ⁺²
10	2	2.4	-0.204	0.068	CuO ₂ ⁻²
11	4	0.395	-0.065	0.034	Cu ⁺²
12	2	0.50	-0.090	0.034	Cu ⁺²
13	4	0.348	-0.088		
14	2	0.15	-0.069		
a	1	1.19	-0.068	0.0172	O ₂
b	1	0	-0.068	-0.03453	H ₂

A partir de los valores presentados en las Tabla I, II y III, se obtuvieron los diagramas presentados en la Figura N° 1.5.

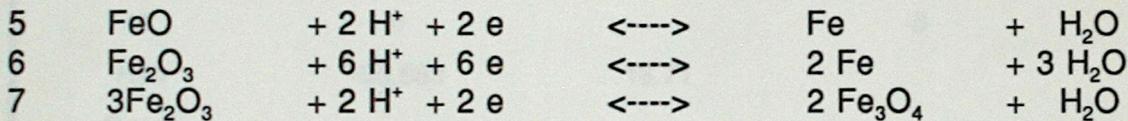
2.- SISTEMA Fe-H₂O

Reacciones entre especies para el sistema Fe-H₂O

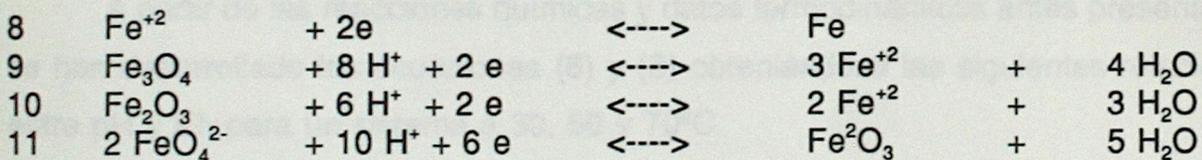
Reacciones Homogéneas



Reacciones Heterogéneas entre especies sólidas



Reacciones Heterogéneas entre una especie sólida y otra disolvente



Datos Termodinámicos del Sistema Fe-H₂O

Especie	μ°_{298} Kcal/mol	S°_{298} cal/mol ^o K	$S^{\circ}_{298, \text{abs}}$ cal/mol ^o K	Cp^{o473}_{298} cal/mol ^o K
Sólidas				
Fe	0	6.49		6.4
FeO	-58.75	13.74		12.0
Fe ₃ O ₄	-243.2	35		40.5
Fe ₂ O ₃	-177.4	20.9		28.1
Solubles				
Fe ⁺²	-18.85	-32.9	-42.9	77
HFeO ₂ ⁻	-90.6		40	18
Fe ⁺³	-1.1	-75.5	-90.5	105
FeOH ²⁺	-54.83	-34	-44	72
Fe(OH) ₂ ⁺	-104.7		-17.1	61
FeO ₄ ²⁻	-111.7		20	-94
H ⁺	0		-5	35
H ₂ O	-56.683	16.71		18.1
Gases				
O ₂	0	49		7.1
H ₂	0	31.2		6.8

A partir de las reacciones químicas y datos termodinámicos antes presentados se han desarrollado las ecuaciones (6) y (3) obteniéndose las siguientes relaciones entre pH y Eh para un sistema a 30, 50 y 70°C.

Tabla IV Condiciones de Equilibrio para el sistema Fe-H₂O a 30°C
 $A \text{ Eh} = B + C \text{ pH} + D \log R$

Reacción	A	B	C	D	R
1	0	29.76	-3	-1	Fe ²⁺ /HFeO ₂ ⁻
2a	0	2.05	-1	-1	Fe ³⁺ /FeOH ²⁺
2b	0		-2	-1	Fe ³⁺ /Fe(OH) ⁺ ₂
2c	0	4.9	-1	-1	FeOH ₊ /Fe(OH) ⁺ ₂
3a	1	0.775	0	0.05999	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
3b	1	0.898	-0.059	0.05999	FeOH ²⁺ /Fe ²⁺
3c	1	1.192	-0.119	0.05999	Fe(OH) ⁺ ₂ /Fe ²⁺
3d	1	-1.022	0.179	0.05999	Fe ³⁺ /HFeO ₂ ⁻
3e	1	0.899	0.119	0.05999	FeOH ²⁺ /HFeO ₂ ⁻
3f	1	-0.605	0.059	0.05999	Fe(OH) ₂ ⁻ /HFeO ₂ ⁻
4a	1	1.673	-0.160	0.020336	FeO ₄ ²⁻ /Fe ³⁺
4b	1	1.633	-0.140	0.020336	FeO ₄ ²⁻ /FeOH ²⁺
4c	1	1.535	-0.119	0.020336	FeO ₄ ²⁻ /Fe(OH) ⁺ ₂
5	1	-0.048	-0.059	0	
6	1	-0.029	-0.059	0	
7	1	0.240	-0.059	0	
8	1	-0.400	0.000	0.030503	Fe ²⁺
9	1	0.858	-0.239	-0.09049	Fe ²⁺
10	1	0.650	-0.179	-0.05999	Fe ²⁺
11	1	1.720	-0.100	0.020336	FeO ₄ ²⁻
a	1	1.220	-0.06	0.015252	O ₂
b	1	0	-0.06	-0.03050	H ₂

Tabla V Condiciones de Equilibrio para el sistema Fe-H₂O a 50°C
 $A \text{ Eh} = B + C \text{ pH} + D \log R$

Reacción	A	B	C	D	R
1	0	26.92	-3	-1	Fe ²⁺ /HFeO ₂ ⁻
2a	0	1.59	-1	-1	Fe ³⁺ /FeOH ²⁺
2b	0		-2	-1	Fe ³⁺ /Fe(OH) ₂ ⁺
2c	0	4.51	-1	-1	FeOH ₂ ⁻ /Fe(OH) ₂ ⁺
3a	1	0.799	0	0.06395	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
3b	1	0.901	-0.06395	0.06395	FeOH ²⁺ /Fe ²⁺
3c	1	1.20	-0.1279	0.06395	Fe(OH) ₂ ⁺ /Fe ²⁺
3d	1	-0.9683	0.19185	0.06395	Fe ³⁺ /HFeO ₂ ⁻
3e	1	-0.8661	0.127899	0.06395	FeOH ²⁺ /HFeO ₂ ⁻
3f	1	-0.58	0.06395	0.06395	Fe(OH) ₂ ⁻ /HFeO ₂ ⁻
4a	1	1.65	-0.17126	0.021678	FeO ₄ ²⁻ /Fe ³⁺
4b	1	1.622	-0.14958	0.021678	FeO ₄ ²⁻ /FeOH ²⁺
4c	1	1.526	-0.1279	0.021678	FeO ₄ ²⁻ /Fe(OH) ₂ ⁺
5	1	-0.056	-0.06395	0	
6	1	-0.04	-0.06395	0	
7	1	0.24	-0.06395	0	
8	1	-0.40	0	0.32517	Fe ²⁺
9	1	0.817	-0.2558	-0.09647	Fe ²⁺
10	1	0.620	-0.19185	-0.06395	Fe ²⁺
11	1	1.720	-0.10731	0.021678	FeO ₄ ²⁻
a	1	1.208	-0.06395	0.016258	O ₂
b	1	0	-0.06395	-0.03252	H ₂

Tabla VI Condiciones de Equilibrio para el sistema Fe-H₂O a 70°C

$$A \text{ Eh} = B + C \text{ pH} + D \log R$$



Reacción	A	B	C	D	R
1	0	24.49	-3	-1	Fe ²⁺ /HFeO ₂ ⁻
2a	0	1.21	-1	-1	Fe ³⁺ /FeOH ²⁺
2b	0		-2	-1	Fe ³⁺ /Fe(OH) ₂
2c	0	4.16	-1	-1	FeOH ₄ ⁻ /Fe(OH) ₂ ⁺
3a	1	0.082289	0	0.067909	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
3b	1	0.905	-0.06791	0.067909	FeOH ²⁺ /Fe ²⁺
3c	1	1.208	-0.13582	0.067909	Fe(OH) ₂ ⁺ /Fe ²⁺
3d	1	-0.9137	0.20373	0.067909	Fe ³⁺ /HFeO ₂ ⁻
3e	1	-0.8314	0.13582	0.067909	FeOH ²⁺ /HFeO ₂ ⁻
3f	1	-0.551	0.06791	0.067909	Fe(OH) ₂ ⁻ /HFeO ₂ ⁻
4a	1	1.63	-0.18186	0.02302	FeO ₄ ²⁻ /Fe ³⁺
4b	1	1.613	-0.15884	0.02302	FeO ₄ ²⁻ /FeOH ²⁺
4c	1	1.518	-0.13582	0.02302	FeO ₄ ²⁻ /Fe(OH) ₂ ⁺
5	1	0.065	-0.06791	0	
6	1	-0.0508	-0.6791	0	
7	1	0.24	-0.06791	0	
8	1	-0.4	0	0.03453	Fe ²⁺
9	1	0.777	-0.27164	-0.10244	Fe ²⁺
10	1	0.595	-0.20373	-0.06791	Fe ²⁺
11	1	1.72	-0.11395	0.02302	FeO ₄ ²⁻
a	1	1.1916	-0.06791	0.017265	O ₂
b	1	0	-0.06791	-0.03453	H ₂

A partir de los valores presentados en las Tabla IV, V y VI, se obtuvieron los diagramas presentados en la Figura N° 1.6.