

21
29°



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE CARACTERIZACION Y DE CINETICA
DE LIXIVIACION PARA UN MINERAL OXIDADO
DE COBRE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

CARLOS JAVIER TEJEDA ZUÑIGA



C.U. MEXICO,

MAYO, 1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

- RESUMEN.....	1
- OBJETIVOS.....	2
- INTRODUCCION.....	3
CAPITULO 1: REVISION BIBLIOGRAFICA.....	5
- EL COBRE: MINERALES Y YACIMIENTOS.....	6
- EXTRACCION DE COBRE POR VIAS HIDROMETALURGICAS.....	12
- ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA LIXIVIACION.....	25
- CINETICA DE LOS PROCESOS DE LIXIVIACION.....	32
CAPITULO 2: TECNICA EXPERIMENTAL.....	43
- CARACTERIZACION MINERAL.....	44
- PRUEBAS DE LIXIVIACION.....	47
CAPITULO 3: RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION MINERAL.....	53
- ANALISIS QUIMICOS POR VIA HUMEDA.....	54
- MINERAGRAFIA.....	55
- PRUEBAS DE DUREZA (W _i).....	62
- ANALISIS DE CRIBAS.....	63
- DISTRIBUCION DE VALORES EN LOS PRODUCTOS DE TRITURACION.....	70
- PRUEBAS DE MOLIENDA.....	72

CAPITULO 4: ANALISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DEL MINERAL.....	75
CAPITULO 5: RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LIXIVIACION.....	81
- PRUEBAS PRELIMINARES DE LIXIVIACION.....	82
- PRUEBAS DE VELOCIDAD DE LIXIVIACION.....	87
CAPITULO 6: ANALISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LIXIVIACION.....	105
CAPITULO 7: CONCLUSIONES.....	126
- CONCLUSIONES.....	127
- COMENTARIOS.....	128
- BIBLIOGRAFIA.....	129

RESUMEN.

Se realizaron análisis minerográficos, químicos por vía húmeda, de trituración y molienda, y de cribas valorado para establecer la composición química y mineral, así como el comportamiento en la etapas de reducción de tamaño, de una mena proveniente del estado de Jalisco. Se encontraron altos valores de hierro y cobre (aproximadamente 5% de ambos) con una mineralización predominantemente oxidada. En la pruebas de trituración se observó la producción de una cantidad importante de finos (~20% en peso) con leyes superiores al 6% de cobre, mientras que los gruesos se empobrecen hasta 3% de Cu, aproximadamente. Se propuso un método hidrometalúrgico para la recuperación de los valores de cobre.

Un estudio de velocidad de lixiviación de los productos finos de trituración con ácido sulfúrico indicó que con tiempos de lixiviación de aproximadamente 90 minutos es posible extraer casi totalmente el cobre presente como mineral oxidado (~ 90%) a las condiciones de agitación y concentración usadas; se observó que temperaturas entre los 60 y 80°C son las más adecuadas para este fin.

OBJETIVOS.

El objetivo terminal de este trabajo es el siguiente:

- * Conocer la velocidad de lixiviación de los productos finos de trituración de un mineral oxidado de cobre.

Este se alcanzó cumpliendo los siguientes objetivos primarios:

- Identificar las especies minerales presentes, sus asociaciones así como la composición química del material en estudio.
- Conocer el comportamiento del material bajo pruebas de cominución; conocer la distribución de valores luego de estas etapas de proceso.
- Plantear una alternativa de proceso para la recuperación de los valores en el mineral.
- Conocer la velocidad de lixiviación de los finos de trituración en ácido sulfúrico en intervalos de tamaño definido a diferentes temperaturas.

INTRODUCCION.

Los yacimientos más importantes actualmente para la producción de cobre son del tipo porfírico: grandes volúmenes de material minado en comparación con el volumen de cobre extraído y en los cuales la mineralogía es básicamente especies hipogénicas de sulfuros de cobre y hierro. Usualmente este tipo de yacimientos son explotados usando procesos de flotación para la concentración de los valores, para posteriormente extraer el cobre por vías pirometalúrgicas.

Existen además yacimientos porfíricos que por su baja ley no son rentables para ser beneficiados por la ruta anterior. En muchos países estos yacimientos son tratados por vías hidrometalúrgicas para extraer el cobre presente por diversos métodos que van desde la lixiviación en terreros, la lixiviación "in situ" hasta el minado en solución.

Algunos depósitos hipogénicos presentan una zona que, por estar expuesta a diversas formas de interperismo, presenta mineralogías con características oxidadas; los procesos convencionales usados para la explotación del cobre no están adecuados para recuperar el cobre presente en dichas mineralogías, por lo que estos materiales son generalmente beneficiados por métodos hidrometalúrgicos. También existen yacimientos formados casi en su totalidad por especies supergénicas (óxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.) las cuales presentan la facilidad de disolverse en tiempos relativamente cortos en soluciones ácidas y amoniacales: varias minas africanas importantes y el depósito Chuquicamata, en Chile, son tratadas hidrometalúrgicamente para la extracción de sus valores de cobre.

Con todo lo anterior se ha querido enfatizar la importancia de las técnicas hidrometalúrgicas para la producción mundial de cobre, por ser adecuadas para tratar determinado tipo de yacimientos con características diferentes a las encontradas normalmente en yacimientos explotados por vías tradicionales.

En México, el uso de estas técnicas se empieza a generalizar sobre todo para el beneficio de despojos de minas con contenidos de cobre no tan importantes para costear un proceso de beneficio. Es de notar que este tipo de técnicas por no ser altamente selectivas sobre un determinado elemento, pueden ayudar a extraer otros metales también presentes en estos yacimientos, y que por medios convencionales de explotación eran desechados.

CAPITULO

UNO

REVISION BIBLIOGRAFICA

* EL COBRE: MINERALES Y YACIMIENTOS.*

Desde la antigüedad, el cobre como material metálico ha desempeñado una labor importante en la vida humana; en nuestros días su utilidad se ha incrementado impresionantemente dada la enorme variedad de usos que como material tiene. Sería tedioso tan sólo enumerar algunos, pero basta señalar que es el principal material comercial que puede usarse para transmisión de energía eléctrica, por lo que su importancia económica es muy grande.

Al referirse a la importancia económica del cobre, es necesario tomar en cuenta la disponibilidad de éste, ya sea como material reciclable o como mineral; es precisamente este concepto el que nos incumbe para el presente trabajo: en 1964, Taylor¹ estimó que la abundancia de cobre en la corteza terrestre era del orden de 0.0055 %, y en el agua de mar de entre 10^0 a 10^{10} toneladas, a pesar de la baja abundancia (p.e. para el Fe es de 5.6 y 10^{11} respectivamente), la producción de cobre en el mundo no ha cesado y se ha mantenido en un nivel más o menos constante.

El aspecto que ha incrementado el costo de producción del cobre, y por ende su importancia económica, es la disponibilidad de éste: en la actualidad los principales yacimientos explotados para la extracción de cobre son del tipo porfírico (por ejemplo, Cananea y Nacozari en México²), en los cuales el volumen de mineral minado y procesado es elevadísimo comparado con la cantidad de concentrado de cobre producido; en este tipo de yacimientos, llamados también diseminados, se presentan mineralogías formadas básicamente por especies hipogénicas: pirita, calcopirita, molibdenita y bornita, en cantidades grandes, en menores, magnetita, ilmenita, rutilo, energirita, casiterita y en ocasiones oro; especies supergénicas como hematita, covelita,

calcocita, cubanita y cobre nativo también pueden presentarse. La composición típica de un yacimiento porfírico de cobre es de 0.8% de Cu y 0.02% de Mo, mientras que un yacimiento porfírico explotado por molibdeno tiene la composición de 0.3% de Mo y 0.05% de Cu. La ganga asociada está constituida básicamente por cuarzo³.

De menor importancia para la producción mundial de cobre son los yacimientos hidrotermales, en los que el cobre se obtiene como subproducto en los concentrados de plata, plomo o zinc, (en México: Real de Angeles, Guanajuato, etc); estos metales se presentan como sulfuros y ocurren como venas hidrotermales y cuerpos de remplazamiento asociados con intrusiones ácidas a intermedias; la mineralogía la constituyen especies como pirita, esfalerita, galena, calcopirita, tetredrita, en mayor escala, mientras que la bornita, calcocita, energirita, argentita, oro, sulfosales de plomo, bismuto y antimonio se presentan en cantidades menores; ocasionalmente se pueden presentar algunos óxidos y carbonatos de los metales importantes como anglesita, smithsonita, azurita, malaquita, goethita, etc.. La ganga asociada esta constituida por cuarzo, calcita, dolomita, barita, fluorita, clorita, sericita, entre otras³.

Otro tipo de yacimiento de cobre son los sulfuros de cobre, hierro y zinc asociados con ambientes volcánicos; este tipo de yacimiento no es común en México. La mineralogía es la siguiente: pirita, esfalerita, calcopirita, y en algunos casos pirrotita o galena, presentes en cantidades mayores; bornita, tetrahedrita, electrum, arsenopirita y sulfosales de cobre, plomo, bismuto y plata se encuentran en menores cantidades. El yacimiento ocurre en forma masiva o diseminada de los sulfuros en secuencias vulcano sedimentarias limitado por intrusivos de tipo volcánico³.

Durante muchos años varios yacimientos de los tipos mencionados antes no fueron explotados, a pesar de conocerse, dada la baja ley que presentaban comparada con los depósitos superficiales: éstos por encontrarse a flor de tierra no

representaban costos importantes por el minado, y las características minerales hacían la explotación y extracción del metal muy sencilla. Este tipo de yacimientos suele presentarse en las zonas expuestas al interperismo de yacimientos disseminados e hidrotermales y su mineralogía está formada por minerales del tipo supergénico, o resultados de una alteración, y oxidado, que contienen aniones producto del interperismo, tales como sulfatos, óxidos, carbonatos, etc., no sólo en el metal de interés, sino también en la ganga y en los metales asociados al yacimiento primario.

Las tablas 1 y 2 contienen una descripción de las características de los principales minerales del cobre; la información que contienen fué tomada principalmente del Tratado de Mineralogía de Dana⁴.

En la tabla 2 aparece la antlerita que aunqueno es un mineral muy común adquiere importancia ya que en Chile es una mena importante⁵; algunos autores reportan su fórmula como $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es decir, como un sulfito hidratado.

La importancia del resto de las especies incluidas en ambas tablas depende del tipo de yacimiento y del proceso metalúrgico a seguir: mientras las menas hipogénicas son tratadas por vías pirometalúrgicas, principalmente, las supergénicas favorecen procesos hidrometalúrgicos para su beneficio.

TABLA 1

CARACTERISTICAS DE LAS PRINCIPALES MENAS PRIMARIAS DE COBRE ²				
MINERAL FORMULA SISTEMA CRISTALINO	PEGO ESP.	DUREZA (MOHS)	CARACT.OPTICAS TRANSPARENCIA COLOR LUSTRE	% Cu
CALCOPIRITA $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ TETRAHEDRICO	4.2	3.5-4	OPACO AMARILLO LATON METALICO	64.5
BORNITA $5Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ ISOMETRICO	5.2	3	OPACO PURPURA METALICO	63.3
CALCOCITA Cu_2S ORTOGONAL	5.6	2.7	OPACO GRIS PLOMO METALICO	79.8
COVELITA Cu_8S HEXAGONAL	4.6	1.8	OPACO AZUL INDIGO SUBMETALICO	66.4

TABLA 2

CARACTERISTICAS DE LAS PRINCIPALES MENAS OXIDADAS DE COBRE ²				
MINERAL FORMULA SISTEMA CRISTALINO	PESO ESP.	DUREZA (MOHS)	CARACT.OPTICAS TRANSPARENCIA COLOR LUSTRE	% Cu
CRISOCOLA <chem>CuSiO3 . 2H2O</chem> CRIOPTOCRISTALINO	2.2	2.4	TRANS-OPACO AZUL TURQUESA VITREO	36.2
MALAQUITA <chem>CuCO3 . Cu(OH)2</chem> MONOCLINICO	4.0	3.5-4	TRANS-OPACO VERDE BRILLANTE ADAMANTINO	57.5
AZURITA <chem>2CuCO3 . Cu(OH)2</chem> MONOCLINICO	3.8	3.5-4	SUBTRANSPARENTE AZUL INTENSO VITREO	55.3
CUPRITA <chem>Cu2O</chem> ISOMETRICO	6.1	3.5-4	SUBTRANSPARENTE ROJO INTENSO ADAMANTINO	88.8
Cu NATIVO Cu ISOMETRICO	8.9	2.5-3	OPACO ROJO COBRIZO METALICO	100.0

TABLA 2
(Continuacion)

CARACTERISTICAS DE LAS PRINCIPALES MENAS OXIDADAS DE COBRE ²				
MINERAL FORMULA SISTEMA CRISTALINO	PESO ESP.	DUREZA (MOHS)	CARACT.OPTICAS TRANSPARENCIA COLOR LUSTRE	% Cu
ANTLERITA $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ORTOGONAL	3.9	3	TRANS-OPACO VERDE CLARO VITREO	53.8
CALCANTITA $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ TRICLINICO	2.2	2.5	TRANSLUCIDO AZUL BERLIN VITREO	25.5

* EXTRACCION DE COBRE POR VIAS HIDROMETALURGICAS.*

Actualmente los procesos hidrometalúrgicos toman importancia no sólo para la extracción de metales de menas, sino también como una forma de recuperar materiales de desecho; Jackson^d resalta dicha importancia y detalla ampliamente las diversas operaciones hidrometalúrgicas como técnicas para producir materiales metálicos más puros a partir de fuentes diversas.

Estos métodos de producción pueden o no estar precedidos por procesos de beneficio, por ejemplo: la práctica de lixiviar concentrados de mineral, con o sin sistemas presurizados, se ha extendido ampliamente dada la calidad del producto final y la rapidez del proceso. Por otro lado, los procesos hidrometalúrgicos son seguidos, generalmente, de un tratamiento electrometalúrgico para la total obtención de un metal dado de alta pureza. Así por ejemplo, una ruta de producción de un metal dado puede incluir las siguientes etapas: un proceso de minado y de trituración del mineral, un proceso de concentración (flotación, métodos gravimétricos, separación magnética, etc.), un proceso de lixiviación o disolución de los metales de interés, un proceso de purificación y/o concentración de la solución obtenida y un proceso de reducción final por métodos electrometalúrgicos. Los factores que justifican una u otra etapa son básicamente la naturaleza y características de la materia prima y las condiciones que se requieran en el producto final: se puede obtener cobre cementado de una solución lixiviada o bien se puede tener cobre electrolítico a partir de la misma solución, lo que determina uno u otro proceso es la calidad del cobre que se deseé tener y los usos a los que se someterá.

El proceso unitario básico en hidrometalurgia es la lixiviación, dicho proceso es aquél en el cual los valores

minerales de una mena o concentrado son disueltos por medio de soluciones acuosas, ya sean ácidas o básicas; el término puede extenderse para el tratamiento de otros productos metalúrgicos como chatarras, calcinas, matas, lodos anódicos, etc.. Los productos de esta operación son una ganga suficientemente libre de valores minerales y una solución rica en dichos valores, la cual también recibe el nombre licor. Un proceso de lixiviación también puede usarse para aumentar la ley en un concentrado disolviendo algunos minerales de ganga aún presentes⁷; Jackson denomina a esta operación beneficio hidrometalúrgico⁸. Cabe señalar que en algunas ocasiones se requerirá de operaciones de conminución para dar a los minerales de interés una liberación que facilite su disolución.

Las variables para seleccionar un agente lixivante dado son las siguientes:

- Las características físicas y químicas del material a lixiviar.
- El costo del agente lixivante.
- El efecto corrosivo de dicho agente y por ende el material de construcción de los equipos; esto puede redituar en un alto costo de inversión.
- La selectividad por el constituyente deseado.
- La facilidad de regenerar el agente en cuestión.

Dentro de la industria hidrometalúrgica mundial los principales agentes lixiviantes usados son los siguientes:

- Agua, en la disolución de calcinas producto de tostaciones sulfatantes o clorurantes, óxido de renio y de algunos sulfuros bajo presión.
- Soluciones acuosas de sulfato férrico -para lixiviar minerales sulfurados-, de carbonato de sodio -lixiviación de menas de uranio-, de cianuro de sodio -lixiviación de oro y plata de sus menas-, cloruro de sodio -lixiviación de calcinas de plomo-, sulfuro de sodio -lixiviación de algunos sulfuros metálicos para formar polisulfuros solubles-, y de tiosulfato de sodio

-lixiviación del cloruro de plata formada en algunas calcinas-.

• **Acidos:** entre los que destaca el uso del sulfúrico dado su bajo costo, su habilidad de ser regenerado y los menores problemas de corrosión en contraste con su eficiencia; éste puede ser usado solo o mezclado con otros, por ejemplo ácido fluorhídrico en la disolución de minerales refractarios (TiO_2 , ZrO , etc); Otros ácidos como el clorhídrico o el nítrico son usados solo en casos limitados; el ácido sulfuroso encuentra aplicación en la lixiviación de menas de manganeso de bajo grado, mientras que el agua regia se usa en la lixiviación de menas de platino o en la refinación de oro y plata.

• **Bases:** como el hidróxido de sodio, extensamente usada en la lixiviación de bauxita o en la lixiviación de arena, para disolver monazita, y de menas de wolframita y schelita. El hidróxido de amonio también se usa para lixiviar, sobre todo en menas de metales que pueden formar complejos solubles (Cu, Ni) y que tienen gangas carbonatadas. Los procesos de lixiviación usando como agente lixiviante una base presentan pocos problemas por corrosión, alta eficiencia sobre menas que contengan ganga carbonatada y elevada selectividad ya que los óxidos de hierro presentes no son disueltos.

Por otro lado se debe señalar que la selectividad de un agente lixiviante dado sobre un mineral en particular se ve influenciada por varios factores como son: la concentración del agente, la temperatura y el tiempo de contacto. No siempre es válido decir que un incremento en estas variables reditua en una mejor calidad del licor obtenido ni en una mayor velocidad de disolución ya que se puede favorecer la disolución de especies no deseadas en cantidades importantes⁷.

Dependiendo del tipo de agente usado en la lixiviación y de acuerdo con las características químicas del mineral en cuestión se puede hablar de que existen dos tipos de procesos de lixiviación:

- Procesos no oxidantes.

- Procesos oxidantes.

Los primeros pueden ser reductivos o bien, sólo involucrar una reacción de disolución, química sin intercambio electrónico; la disolución de pirolusita con ácido sulfúrico es un ejemplo del primer caso, mientras que la lixiviación de menas oxidadas de cobre y la lixiviación de bauxita en el proceso Bayer son ejemplos del segundo caso. Los procesos oxidativos se presentan en una forma más común, en ellos el metal de interés pasa a un estado de oxidación mayor por pérdida de electrones; ejemplos de este tipo de procesos son la lixiviación de menas de oro con soluciones de cianuro, la lixiviación de chatarras de cobre y la lixiviación de menas sulfuradas; procesos de lixiviación usando microorganismos también caben dentro de este concepto.

Los métodos para llevar a cabo un proceso de lixiviación son los que se mencionan en seguida; la selección de uno u otro depende básicamente de los valores contenidos en el material a lixiviar y la facilidad de disolución de dichos valores, lo que resulta en mayores o menores costos de operación ya que algunos métodos involucran, como se verá, operaciones unitarias previas.

• LIXIVIACION IN-SITU O MINADO EN SOLUCION. Por este método la lixiviación de la mena ocurre en el mismo sitio donde esta se encuentra sin requerirse operaciones de minado; el agente lixivante es esparcido sobre el depósito y posteriormente recolectado para sucesivos tratamientos. Este método se utiliza sobre todo para recuperar valores de cobre en depósitos con leyes bajas o en secciones de minas donde las leyes de cobre están entre 0.1 y 0.3 %; los minerales pueden ser óxidos o más comúnmente sulfuros. Los tiempos de lixiviación son del orden de 1 a 2 años para tener un 50 % de extracción. Un ejemplo de este proceso es la operación de la mina abandonada Miami por la Miami Copper Co. en Arizona, la cual tiene una ley de 0.15% de Cu^d .

• LIXIVIACION HEAP Y LIXIVIACION DUMP. Esencialmente ambos métodos son los mismos, salvo que difieren en la cantidad y tipo de material a procesar: en la lixiviación heap (montones) se utilizan materiales minados de baja ley y se apilan en montones de aproximadamente 100000 toneladas, mientras que en la lixiviación dump (depósitos) el mineral es básicamente despojos de mina y la operación es en tamaño mucho más grande que la lixiviación heap (millones de toneladas). Los materiales apilados son rociados con el agente lixivante por largos períodos de tiempo, y el licor es recogido mediante drenajes de los cuales están provistas las superficies donde se apila el material; tales superficies son áreas de aproximadamente 900 por 1200 metros, según el tamaño y tipo de operación, cubiertas con concreto y asfalto. Estos métodos de lixiviación son muy usados para la extracción de cobre en depósitos donde se presenta como mineral oxidado y se tiene una ley del orden de 0.2 a 0.5 % de Cu^{O} . El tiempo de lixiviación es del orden de meses para la lixiviación heap y de 2 a 3 años para la lixiviación dump. En Río Tinto, España, se utilizan estos métodos para la extracción de cobre y zinc de menas sulfuradas⁷.

• LIXIVIACION VAT. En este tipo de lixiviación, (fig. 1), el material es cargado dentro de tinas (vat) o tanques provistos de un fondo falso cubierto con un medio filtrante. El agente lixivante es introducido al tanque por la parte superior y la solución se precola a través del material, el cual tiene un tamaño aproximado de 1 cm, disolviendo el mineral de interés. Los tanques se colocan en secuencias de 6 o 7 operando a contracorriente: en el último tanque se carga material nuevo mientras que en el primero se adiciona agente lixivante fresco y licor rico del segundo y tercer tanque se usa para la extracción del metal. La capacidad de los tanques varía entre 3000 y 12000 toneladas dependiendo de su profundidad (generalmente son de 25 x 15 x 6 m). Los tanques generalmente son de concreto o acero recubiertos con plomo o materiales plásticos. Este método de lixiviación se usa ampliamente para la extracción de cobre, oro y uranio. En Chile, principalmente en Chuquibambilla, se utiliza este método para

lixiviar menas de antlerita o brocantita, con leyes entre 1 y 3 % de cobre con una capacidad de 41000 toneladas por día⁷; la Inspiration Copper Co. en Arizona procesa 10000 toneladas diarias y la Anaconda Copper Co. en Yertington, Nevada, 12500 toneladas por día⁷ usando éste método.

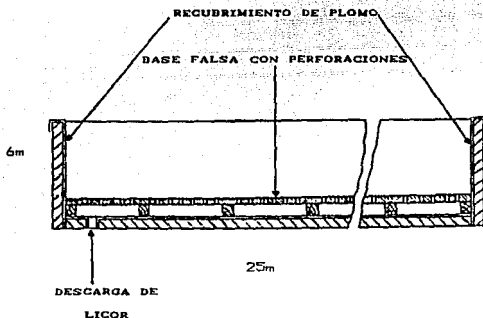


FIG. 1: ESQUEMA DE UN EQUIPO DE LIXIVIACION VAT

* LIXIVACION AGITADA. Esta es llevada a cabo sobre materiales con tamaño de partícula fino (desde 20 mallas o menores⁸ para mineral sin concentrar y hasta 200 mallas para concentrados) que mezclados con agua forman una pulpa la cual es lixiviada por un agente dado bajo condiciones de agitación ya sea mecánica (en pequeños tanques con propelas) o neumática (usando los llamados tanques Pachuca -fig.2.A-) o por combinación de ambas (para operación en gran escala con agitadores Dorr). Este tipo de lixiviación puede

realizarse bajo altas presiones para favorecer la disolución del mineral de interés en cuyo caso se usan autoclaves de diferentes diseños (fig.2-B) con temperaturas de operación entre los 100 y 120°C . La densidad de pulpa varia entre 10 y 70 % de sólidos y los tiempos de lixiviación van de 2 a 10 horas. Cuando se trabaja a presiones atmosféricas también se puede usar temperatura para favorecer la disolución de los valores, se reportan temperaturas de operación de 60 a 70°C para lixiviación con agitación neumática⁹. El inconveniente de este método es la posterior separación del licor y el material agotado debido al tamaño de los sólidos. Para la extracción de cobre, este método es utilizado en alguna plantas africanas¹⁰ de la Nchanga Consolidated Copper Mines Ltd.. sobre minerales o concentrados de alta ley (20 a 40 % de Cu) formados por óxidos (a presión atmosférica) y por sulfuros (mediante lixiviación a presión). Otro ejemplo de este método para la lixiviación, aunque no para el caso de cobre, es el proceso Bayer para la producción de alúmina.

• OTROS METODOS. Habashi⁷ reporta dos métodos poco usuales, la digestión en caliente y el curado ácido; en el primero se emplean altas concentraciones de agente lixivante aunadas a altas temperaturas y fuertes agitaciones usando diversos reactores que van desde un envase abierto hasta un molino de bolas, calentados externamente; el segundo involucra la formación de una pasta con el mineral y aproximadamente 10 % de agua, posteriormente se adiciona ácido sulfúrico concentrado y la pasta es secada por calentamiento; con la mezcla seca se forma una pulpa con agua y la solución se separa por filtración. Las menas de uranio algunas veces son tratadas por este método al igual que los lodos anódicos del electrobeneficio de cobre para la obtención de oro, plata y cobre presentes como seleniuros.

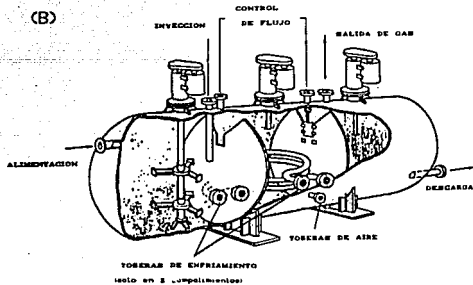
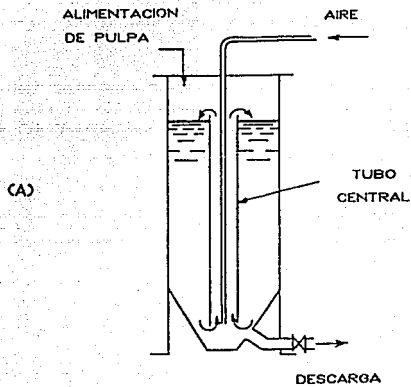
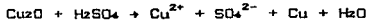


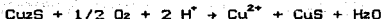
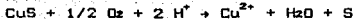
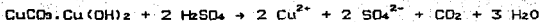
FIG. 2: (A) TANQUE PACHUCA PARA LIXIVIACION AGITADA;
 (B) EQUIPO DE LIXIVIACION AGITADA A PRESION.

Los métodos hidrometalúrgicos son extensamente usados para la producción mundial de cobre: se estima que 15 % de ésta es producida por dichos métodos (en 1974 esta fracción equivalió a 900 000 toneladas de cobre, de las cuales 550 000 fueron recuperadas por electrólisis y el resto por cementación)⁵. De tal magnitud es que los métodos utilizados son muy diversos en cuanto a los detalles de operación debido a las diferencias naturales de las menas. A pesar de ello se han definido agentes lixiviantes para determinados tipos de menas: las menas sulfuradas son tratadas con ácido sulfúrico (lixiviación in-situ y lixiviviación dump), soluciones de sulfato o cloruro férrico⁶ y por microorganismos^{5,6}; las menas oxidadas o mezcladas con sulfuros son tratadas también con ácido sulfúrico cuando la ganga es básicamente cuarzo (un ejemplo de ello es la operación de la Anamax Mining Company en Twin Buttes, Arizona, donde se practica lixiviviación agitada con ácido sulfúrico sobre menas que contienen malaquita, azurita y crisocola con contenidos de 0.9% de Cu en forma soluble⁶), mientras que para menas con ganga de calcita y dolomita el uso de bases es muy adecuado^{7,11} (como en el caso de la planta Kennecott, en Alaska^{7,8}, donde el mineral, -formado por óxidos, carbonatos y cobre nativo-, era lixiviado con soluciones amoniacales luego de separar los sulfuros por flotación, o en el proceso patentado por Horton en 1961 en el cual la lixiviviación se lleva a cabo mediante soluciones 7 N de NaOH formando cupratos de sodio⁷) aunque estos requieran de posteriores operaciones para tener al cobre en una solución tal que pueda ser recuperado por electrólisis; en la figura 3 se muestran dos diagramas de flujo para procesos de lixiviviación ácida y amoniacal, debe resaltarse la diferencia en el número de etapas que constituyen cada proceso y la naturaleza del producto final (Habashi⁷).

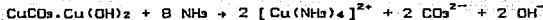
Las reacciones químicas posibles en cada uno de los procesos son las siguientes:

- En la lixiviviación ácida:





- En la lixiviación amoniacal:



Los detalles de operación y variables de proceso utilizados a nivel industrial son muy diversos; Biswas⁵ intenta resumir algunas variables, la tabla 3 presenta algunos detalles de los métodos de lixiviación para la extracción de cobre.

La lixiviación ácida es la mayormente realizada para la extracción de cobre, ya sea en forma Vat -como en Chuquicamata- o bien agitada -como en Katanga, donde se usan tanques Pachuca-; el agente lixivante tiene una concentración entre 50 y 100 g de ácido sulfúrico por litro de solución, dependiendo del método de lixiviación; algunas ocasiones la solución lixivante contiene cobre como sulfato (20 a 30 g/l), sobre todo cuando se opera en circuito cerrado con la planta de electrobeneficio; el licor rico generalmente tiene concentraciones de 50 a 60 g de cobre por litro de solución, aunque puede enriquecerse, cuando la concentración es menor, usando un procesos de extracción por solventes, ya que este es el intervalo de concentración requerido para la electrólisis del cobre. El consumo de ácido es del orden de 0.4 a 0.7 kg de ácido por kg de cobre lixiviado⁷; éste puede variar de acuerdo con la mineralogía y ganga de la mena: Theys¹⁰ reporta consumos de 0.06 y 0.07 kg de ácido por kilogramo de cobre lixiviado en dos plantas africanas de lixiviación agitada.

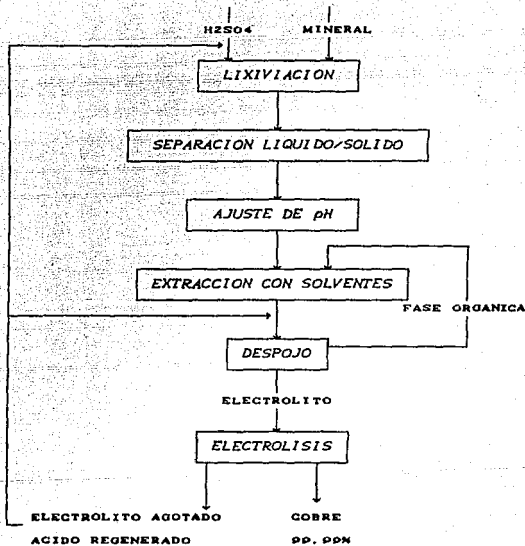


FIG. 3-A: DIAGRAMAS DE FLUJO PARA LIXIVIACION ACIDA DE MENAS OXIDADAS DE COBRE ⁷

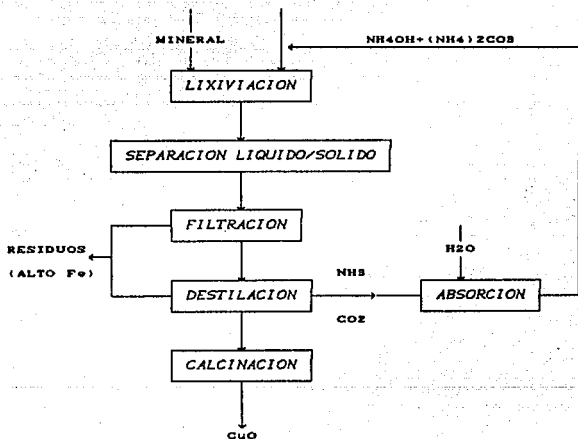


FIG. 3-B: DIAGRAMAS DE FLUJO PARA LIXIVIACION AMONICAL
DE MENAS OXIDADAS DE COBRE ⁷

TABLA 3

DETALLES DE OPERACION PARA LOS METODOS DE LIXIVIACION DE COBRE. ⁵					
METODO	MINERALIZACION	% Cu EN MENA	CONC. ACIDO LIXIVIANTE*	TIEMPO OPER.	CONC. Cu LICOR*
<i>IN-SITU</i>	OXIDOS/SULFUROS	0.5-1	1 - 5	5 - 25 AÑOS	1 - 2
DUMP	OXIDOS/SULFUROS	0.2-1	1 - 5	3 - 30 AÑOS	1 - 2
HEAP	OXIDOS	0.5-1	2- 10	3 - 6 MESES	2 - 5
VAT	OXIDOS	1 - 2	50-100	5 - 10 DIAS	30-40
AGITADA	CONCENTRADOS OXIDOS	20 -30	50-100	2 - 5 HORAS	30-50
	CALCINAS	30 -40	50-100	2 - 5 HORAS	30-50

* EN g Cu o ACIDO POR LITRO

* ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA LIXIVIACION.*

Los datos termodinámicos pueden utilizarse para predecir las condiciones que favorecen un proceso de lixiviación; la forma más apropiada de conjuntar dichos datos es un diagrama de pH contra diferencias de potencia respecto al electrodo de hidrógeno (pH-E o diagrama de Pourbaix), en el cual se pueden incluir datos no solo para reacciones de tipo electroquímico, sino también para puramente químicas.

Para un sistema Cu-H₂O-O₂ se puede construir un diagrama pH-E en el cual se pueden visualizar las zonas de estabilidad de las fases formadas. La fig 4 muestra dicho diagrama; en el se puede observar que el campo de estabilidad del cobre metálico (mineralmente cobre nativo) es muy amplio, por lo que se dice que este metal es muy noble. En la zona de ambientes ácidos se observa que el ión cúprico ocupa una zona de estabilidad muy amplia, mientras que el carácter anfótero del cobre no es muy importante a la temperatura indicada ya que la zona de estabilidad del ión cuprato es muy pequeña. En dicho diagrama solo se observan tres especies que pueden encontrarse como formas minerales. Si a dicho sistema se le adiciona azufre y bióxido de carbono se tendrá una visión más amplia de la reacción que guardan diferentes especies minerales, de cómo pudieron haberse formado y de cómo se comportan a diferentes condiciones de pH y potencial. La figura 5 muestra un diagrama pH-E para el sistema Cu-H₂O-O₂-S-CO₂ a 25°C; en el se observan diversas especies y la interacción entre ellas.

Comparando ambas figuras se observa que la malaquita ha ocupado el campo de estabilidad que tenía la tenorita, y para mayores presiones de CO₂ la malaquita puede reemplazar también a la cuprita. La adición de azufre causa la disminución en el área de estabilidad del cobre nativo formando las zonas de los

sulfuros; estas zonas son estables aún en ambientes ácidos pero en condiciones reductoras, por lo que para disolver estos se requerirán condiciones ácidas y oxidantes. En comparación con esto la malaquita y los óxidos pueden, al encontrarse en ambientes ácidos, disolverse para formar iones cúpricos sin necesidad de establecer además condiciones oxidantes.

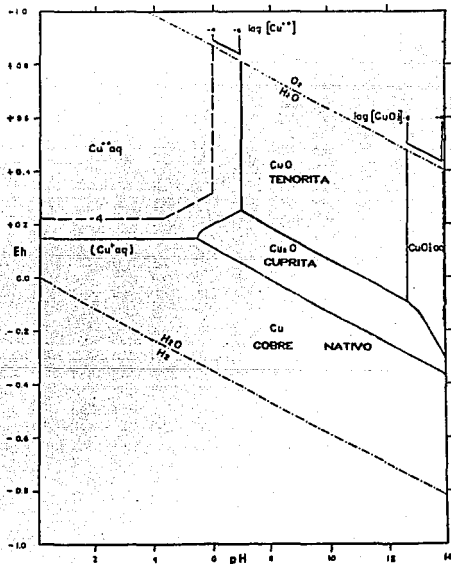


FIG. 4: DIAGRAMA pH-E PARA EL SISTEMA Cu-H₂O-O₂, A 25°C Y PRESION ATMOSFERICA ¹²

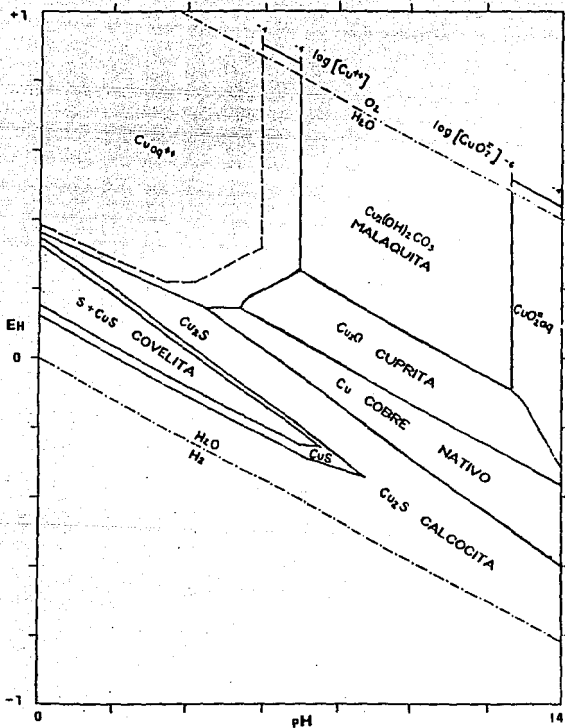


FIG 5: DIAGRAMA pH-E PARA EL SISTEMA
 Cu-H₂O-O₂-S-CO₂, A 25°C Y PRESION ATMOSFERICA;
 $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$, $[S^{2-}] = 10^{-1.12}$

La formación de minerales más complejos, y por ende su disolución, también puede visualizarse en un diagrama pH-E, como en el caso de los minerales sulfurados de hierro y cobre; dichos diagramas suelen ser muy complicados debido a la existencia de muchísimas fases para un sólo sistema y no siempre aportan amplia información ya que por su complejidad pueden dejar de ser objetivos. Sólo se mencionará que los sulfuros de hierro y cobre presentan comportamientos similares a los sulfuros de cobre: estables en ambientes ácidos bajo condiciones reductoras.

Las figuras 4 y 5 fueron elaboradas por James Anderson¹².

Para las reacciones de disolución que no involucran intercambio de electrones, es decir que son puramente químicas, se puede establecer la concentración de equilibrio para diferentes especies en función del pH a una temperatura dada; esto se logra usando los equilibrios entre especies formadas por una reacción de hidrólisis. La hidrólisis de una sustancia dada es función de una constante inherente a dicha sustancia llamada "producto de solubilidad" (Kps), y de protones en el medio. El Kps es la constante de equilibrio para la disolución de una sustancia dada, por ejemplo, para el hidróxido de hierro la reacción de hidrólisis es la siguiente:



La constante de reacción queda expresada de la siguiente manera:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{Fe(OH)}_3]} \quad (1)$$

y considerando que la actividad del sólido puro es unitaria, se tiene:

$$K = Kps = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \quad (1')$$

Se ha establecido el valor para dicha constante en condiciones termodinámicas estándar, y con ello es posible conocer la concentración de los iones férricos bajo determinadas condiciones de acidez. Si obtenemos logaritmos de la expresión (1'):

$$\log Kps = \log [\text{Fe}^{3+}] + 3 \log [\text{OH}^-] \quad (2)$$

y si $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$, por lo tanto, $\log K_w = 14$, la ecuación (2) puede escribirse como sigue:

$$\log K_{ps} = \log [Fe^{3+}] + 3 \log K_w - 3 \log [H^+] \quad (3)$$

o bien puede ponerse la concentración de iones férricos en función del pH como en la siguiente expresión:

$$\log [Fe^{3+}] = \log [K_{ps}/K_w^3] - 3 \text{ pH} \quad (4).$$

El producto de solubilidad puede calcularse también para otras temperaturas de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta G = - R T \ln K_{eq} \quad (5),$$

donde ΔG puede ser calculado mediante datos termodinámicos de C_p , y de ahí encontrar el valor de K_{eq} el cual en este caso corresponde con el valor de K_{ps} .

Como se ve, la ecuación (4) representa una línea recta que relaciona la concentración del ión con el pH. Partiendo de que el hidróxido férrico (goethita) tiene un K_{ps} de 6×10^{-38} a 25°C y la malaquita ($Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$) uno de 0.9259 a la misma temperatura y bajo las mismas condiciones de P_{CO_2} de la figura 5, se trazaron las rectas de ambos equilibrios para visualizar la máxima concentración de cada especie para determinadas condiciones de acidez. La figura 6 muestra las gráficas de ambos equilibrios a 25°C . Considerando que a esta temperatura no suceden reacciones paralelas a las de la disolución, en la gráfica se observa que la solubilidad del carbonato de cobre es mayor que la del hidróxido para un mismo valor de pH.

Esto repercute directamente sobre un proceso de lixiviación en el cual se introduzcan goethita y malaquita ya que la concentración (cantidad) de cobre disuelto siempre será mayor que la de hierro en los licores de lixiviación; con esto se tienen licores más puros respecto a las impurezas presentes, aunque dependiendo del agente lixiviante usado pueda favorecerse aún más la disolución de uno u otro ión: el ácido clorhídrico puede disolver en mayor cantidad al hierro que al cobre, mientras que el sulfúrico presenta un comportamiento inverso.

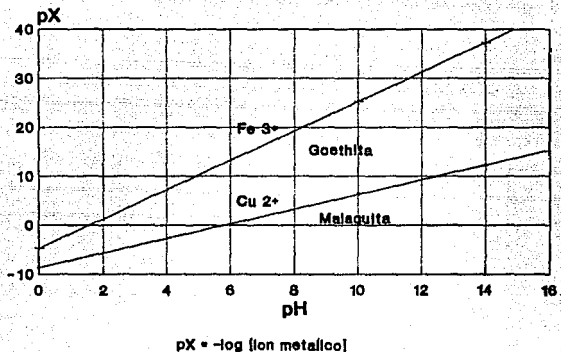


FIG 6: DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DE LA MALAQUITA Y LA GOETHITA COMO FUNCION DEL pH A 25°C .

Se ha visto que los datos termodinámicos ayudan a predecir adecuadamente reacciones, y que a partir de ellos se puede establecer si un proceso de lixiviación disuelve o no a un determinado mineral, pero no pueden predecir con que velocidad sucederán las reacciones involucradas en dicho proceso. Esto es importante ya que de ello dependerá la viabilidad de un proceso, pues puede ocurrir que la termodinámica indique la existencia de un equilibrio para determinada reacción que es favorable, pero si dicho equilibrio se alcanza solo al paso de muchos años, parecerá, al observar la reacción en tiempos cortos, que la reacción no ha avanzado.

Situaciones inversas también pueden ocurrir, el ejemplo más notable es el siguiente: termodinámicamente sabemos que el zinc no es estable como metal en un medio ácido, sin embargo, debido a las cinéticas de las reacciones de disolución y de reducción, es posible efectuar la electrolisis de zinc en soluciones ácidas para obtenerlo como metal, ya que la velocidad de reducción es mayor que la de disolución. La cinética de una reacción es pues tan importante como la termodinámica de ésta por lo que en seguida se revisarán algunos aspectos cinéticos para entender mejor los procesos de lixiviación.

* CINETICA DE LOS PROCESOS DE LIXIVIACION.*

Como se mencionó, la termodinámica sólo proporciona información acerca de las tendencias de ocurrir o no determinadas reacciones mas no sobre la velocidad y el mecanismo de estas. En las reacciones que ocurren en los procesos de lixiviación, por ser estos sistemas heterogéneos, la velocidad depende del mecanismo mismo del proceso global. En un contexto general se proponen cuatro etapas para un proceso de lixiviación^{6,11}:

- Una en la que un reactivo en fase gaseosa se transporta y disuelve en la solución o agente lixivante.
- La siguiente involucra el transporte del reactivo a través de la solución hasta la interfase líquido-sólido.
- La etapa consecuente es la reacción misma entre los reactivos y puede incluir varias subetapas o pasos como adsorción, desorción, intercambio electrónico a través de una doble capa eléctrica, etc.
- La última etapa es el transporte de los productos de la interfase hasta el seno de la solución. La figura 7 ilustra dichas etapas.

La velocidad de un proceso o de una reacción dada será definida o determinada por la etapa más lenta del proceso; las etapas que involucran difusión son generalmente las que determinan la velocidad del proceso, sin embargo en la mayoría de los sistemas heterogéneos existe más de una etapa controladora.

Los procesos que son controlados cinéticamente por la primera etapa son mínimos, al menos a nivel laboratorio: la disolución de la fase gaseosa en la solución depende directamente de la presión parcial del reactivo gaseoso (r):



la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = [r] / Pr \quad (6)$$

y por lo tanto

$$[r] = K \times Pr \quad (7)$$

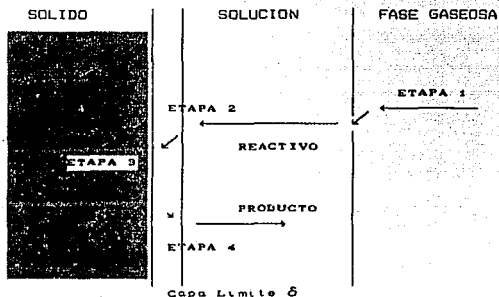


FIG. 7: ETAPAS CINÉTICAS DE UN PROCESO HETEROGÉNEO.⁶

Se ha observado que un incremento en la temperatura disminuye la cantidad de reactivo disuelto al igual que la presencia de otros iones⁶, mientras que una vigorosa agitación -que incrementa notablemente el área de contacto interfacial- favorece la disolución de reactivo. Altas presiones y vigorosa agitación reemplazan adecuadamente el reactivo consumido en la reacción evitando así que esta etapa controle el proceso. En la práctica industrial no siempre es posible mantener dichas condiciones y esta etapa puede pasar a influir directamente sobre la velocidad del proceso.

La segunda etapa involucra la difusión de los reactivos hasta la superficie de reacción a través de una capa de difusión; en dicha capa la concentración de reactivo disminuye cuanto más cerca se está de la superficie de reacción. La velocidad de esta etapa puede ser evaluada usando la primera ley de Fick, sólo que es necesario conocer como cambia la concentración con la distancia. El llamado modelo de Nernst asume que la concentración cambia linealmente con la distancia a través de la capa de difusión. La ley de Fick se escribe como sigue:

$$\partial n / \partial t = -D_B A (\partial C_B / \partial X) \quad (8),$$

donde n es el número de moles de la sustancia B fluyendo a través del área A en un tiempo t; D_B es el coeficiente de difusión y C_B es la concentración de B. En la figura B-A se muestra la variación de la concentración en la capa difusiva según el modelo de Nernst (línea punteada) y de acuerdo con las condiciones reales; debe notarse que el modelo involucra un error apreciable. Asumiendo dicho modelo y de la figura se observa que:

$$-(\partial C_B / \partial X) = (C_B - C_{B0}) / \delta \quad (9);$$

al sustituir en la ecuación (8) se tiene:

$$(\partial n / \partial t) = D_B A (C_B - C_{B0}) / \delta \quad (10).$$

En analogía, la etapa de difusión de los productos, 4a. etapa, puede ser descrita de manera similar; de la figura B-B se deduce que la expresión de la 1a. ley de Fick para esta etapa puede escribirse como sigue:

$$(\partial n / \partial t) = D_c A (C_{c0} - C_c) / \delta \quad (11),$$

donde el subíndice c se refiere al producto de reacción C; la concentración de C en la superficie, C_{c0} , puede estar dependiendo de etapas previas y su valor máximo estará limitado por el producto de solubilidad, mientras que la concentración en el seno de la solución C_c estará influenciada por la "frescura" de la solución lixiviante.

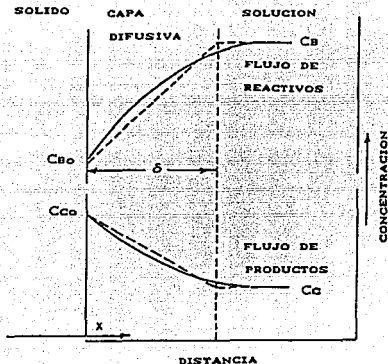


FIG. 8: VARIACION DE LA CONCENTRACION DE REACTIVOS (A) Y PRODUCTOS (B) A TRAVES DE LA CAPA LIMITE.¹²

De las ecuaciones 10 y 11 se observa que la velocidad de difusión es directamente proporcional a la concentración de las especies, al área interfacial y al coeficiente de difusión, e inversamente proporcional al espesor de la capa límite (δ). Bajo estas condiciones, maximizar la velocidad de un proceso de lixiviación puede alcanzarse mediante pequeños tamaños de partícula, para crear grandes áreas interfaciales, y bajo condiciones de fuerte agitación donde se minimice el espesor de la capa límite; en ausencia de agitación el espesor de la capa límite puede ser del orden de 0.5 mm pero bajo agitación vigorosa la capa disminuye hasta cerca de 0.01 mm lo que representa un aumento en la velocidad del orden de 50 veces y lo que enfatiza la

importancia de la agitación en la práctica de la lixiviación. Wadsworth¹⁸ menciona el hecho de que la velocidad de agitación puede ser eliminada como variable dentro de un estudio de cinética cuando las velocidades de agitación son grandes.

El coeficiente de difusión puede ser incrementado por ser dependiente de la temperatura, según la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp (E_A/RT) \quad (12)$$

- en la cual E_A es la energía de activación para el proceso difusional -, solo que la variación de D con la temperatura es mínima ya que la energía de activación asociada con este proceso es del orden de 20 kJ/mol o menos. Esta es una manera de identificar si un proceso está siendo cinéticamente controlado por la difusión: al graficar el logaritmo de la velocidad global de un proceso contra el inverso de la temperatura absoluta se encontrarán pendientes con estos valores, para procesos de este tipo. En contraste, una cinética controlada por la reacción misma tiene una energía de activación mayor a 40 kJ/mol.

La etapa de transporte de productos generalmente no es controladora de la cinética de un proceso, salvo en los casos en que un producto insoluble sea formado sobre la superficie no reaccionada; en este caso existirá, además de la otras, una parte del proceso que involucre difusión a través de un sólido, lo cual es mucho más lento que una difusión en capas límites, lo que llevará a que esta etapa controle la velocidad global del proceso.

El modelo de Nernst, al asumir que la variación de la concentración con la distancia en la capa límite es lineal y que la concentración en el seno de la solución es constante, limita su aplicación a casos donde la cantidad de solución es grande y cuando aparecen situaciones de flujo turbulento y estado inestable. La introducción de una constante llamada "coeficiente de transferencia de masa" (K_M) ayuda a cuantificar la velocidad de difusión al englobar parámetros que no son siempre fáciles de

medir. La expresión de la velocidad en términos de esta constante es:

$$(\partial n / \partial t) = K_w (C_b - C_s) \quad (13),$$

donde C_b es la concentración en el seno de la solución y C_s en la superficie de reacción. Ahora K_w puede escribirse en términos de las condiciones del proceso: por ejemplo, para partículas esféricas en grandes cantidades de solución se tiene:

$$K_w = Sh D / d_p \quad (14),$$

donde Sh es el número adimensional de Sherwood, D es el coeficiente de difusión y d_p es el diámetro de la partícula. Recordar que el número de Sherwood esta relacionado con el de Reynolds (Re) -que involucra condiciones de flujo- y con el de Schmidt (Sc) por la expresión:

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (15).$$

Más adelante se discutirán expresiones que involucran constantes de velocidad que no sólo dependen de las etapas difusivas sino también de la etapa de reacción. En seguida se describirá la etapa de reacción misma.

Las reacciones pueden clasificarse en diferentes formas, la más simple es la que describe a las reacciones como químicas o electroquímicas; las electroquímicas involucran procesos de oxidación-reducción con transferencia de cargas y no serán comentadas aquí. La cinética de las reacciones químicas involucra el concepto de barreras energéticas y de formación de complejos intermedios, lo cual provee información sobre los niveles atomísticos de la reacción. El tipo más simple de reacción química en los procesos hidrometalúrgicos es aquella en la que un óxido metálico es disuelto en una solución ácida, muy diluída, no oxidante. La reacción en sí puede consistir en varios pasos; Warren y Devuyt¹⁴ proponen un modelo en el que se propone que el proceso de disolución esta ampliamente relacionado con la anisotropía del sólido y que existen ciertas zonas sobre la superficie con altas energías químicas por lo que la energía de

activación asociada a estas zonas es baja; la reacción sucede con la participación de un anión no complejante que promueve la formación de un catión soluble. La moléculas de agua actúan sobre las zonas más activas ocurriendo la hidratación superficial; posteriormente ocurren las etapas de protonación y de adsorción de aniones -etapas muy rápidas- a las cuales sigue una desorción de especies que contienen el metal; estas reaccionan con el agua produciendo el catión y liberando al mismo tiempo el anión. El proceso de desorción puede ser la etapa más lenta del proceso aún sobre la hidratación. Se debe mencionar que la participación de un ión complejo puede modificar alguna etapas del proceso pero básicamente termina con la formación de un ión complejo conteniendo el metal como producto soluble de la reacción. La figura 9 ilustra el modelo descrito.

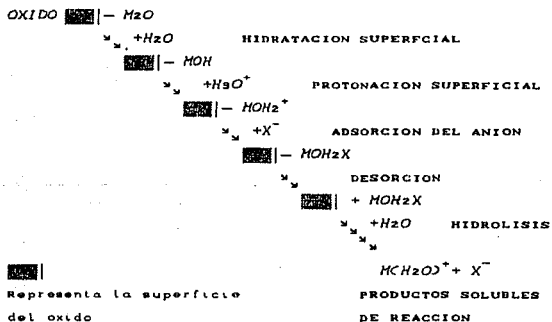


FIG. 9: MECANISMO DE DISOLUCION DE UN OXIDO METALICO EN UNA SOLUCION ACUOSA.⁴

La velocidad misma de la reacción puede ser descrita como sigue: para la reacción



se tiene las constantes K_f y K_i para la reacción directa e inversa; las velocidades en ambas direcciones son:

$$V_f = K_f [A]^a [B]^b \quad (16),$$

$$V_i = K_i [C]^c [D]^d \quad (17),$$

en el equilibrio $K_f/K_i = K$, donde K es la constante de equilibrio.

Considerando solo la reacción hacia el frente se tiene la siguiente expresión:

$$dC/dt = \pm K_f \prod C_i^{\nu_i} \quad (18),$$

donde C es la concentración de la especie que cambia con la reacción, C_i y ν_i son las concentraciones y coeficientes de cada especie involucrada. El signo (+) indica que la reacción está siendo seguida en términos de un producto el cual incrementa su concentración con el tiempo; el (-) indica el decremento de los reactivos.

El orden de reacción es $\nu = \sum \nu_i$, el cual generalmente es menor que 3. Reacciones con estequiometría compleja pueden envolver series de reacciones más simples de las cuales sólo alguna sea la controladora del proceso, aunque pueden existir reacciones paralelas y consecutivas donde más de una sea la controladora.

El orden de reacción puede ser tomado con respecto a uno de los reactivos: reacción de primer orden con respecto a A y de segundo respecto a B , si existen 1 mol de A y 2 de B .

Para una reacción de orden n respecto al reactante A , la ecuación diferencial para la velocidad de reacción es:

$$d[A]/dt = -K [A]^n \quad (19);$$

teniéndose para una reacción de primer orden la forma integrada siguiente:

$$\ln (C_0/C) = K t \quad (20),$$

donde C_0 y C son las concentraciones de A al tiempo igual a cero y

al tiempo t respectivamente. Para reacciones de orden diferente de uno se tiene:

$$\ln (C_0/C) = 1/(\nu-1) \ln [1 + (\nu-1)C_0^{\nu-1} t K] \quad (21).$$

Si x es la cantidad reaccionada y a la cantidad presente inicialmente de la especie A, la ecuación de velocidad puede escribirse así:

$$dx/dt = (a-x) K \quad (22),$$

y su forma integrada será:

$$\ln [a/(a-x)] = K t \quad (23),$$

para $x=0$ con $t=0$. Una reacción de 2o. grado puede ser:



donde su velocidad puede ser descrita por :

$$d[A]/dt = d[B]/dt = - K [A][B] \quad (24),$$

y la fracción reaccionada será:

$$dx/dt = K (a-x) (b-x) \quad (25),$$

que integrada es:

$$1/(a-b) \ln [(a-x)/(b-x)] + 1/(a-b) \ln (b/a) = K t \quad (26).$$

Una gráfica de t vs $\ln [(a-x)/(b-x)]$ dará una recta de pendiente $1/K(a-b)$ donde K puede ser evaluada.

La ecuación para reacciones de tercer orden también puede ser integrada, salvo que las condiciones dependerán de las relaciones entre las molecularidades de los reactantes. Wasworth¹⁸ detalla esas condiciones y describe ese tipo de ecuaciones.

Wasworth y Sohn mencionan que los procesos heterogéneos generalmente tiene ordenes de reacción cercanos a uno¹⁹.

Por otro lado se desarrollaron expresiones que relacionan el tamaño de partícula y la geometría de estas con la fracción reaccionada (α)¹⁹. En estos casos se dice que la velocidad de reacción esta siendo controlada por la superficie donde ocurre la misma. Para el caso de partículas esféricas de radio inicial r_0 , se tiene la siguiente expresión:

$$d\alpha/dt = 3 \sqrt{r_0 S} (1-\alpha)^{2/3} K \quad (27),$$

donde V es el volumen molecular y S la sección transversal de la molécula reaccionando. Al integrar se tiene:

$$[1 - (1-\alpha)^{1/3}] = K_o' t \quad (28),$$

donde K_o' es $V/r_o S$. Al graficar t contra el lado izquierdo se tendrá una recta con pendiente igual a K_o' . La ecuación 28 no es aplicable para compósitos de amplias distribuciones de tamaño, sólo para compósitos de un mismo tamaño. Para partículas con forma de discos (donde $r_o \gg h_o$) se tiene la expresión integrada:

$$\alpha = (2V/h_o S) K_o' t \quad (29);$$

y para cilindros delgados (con $r_o \ll h_o$) se tiene:

$$[1 - (1-\alpha)^{1/2}] = (V/r_o S) K_o' t \quad (30).$$

Quando la cinética cumple con la ecuación 27 se dice que el límite de la reacción se mueve a velocidad constante (cinética lineal) donde la constante de velocidad es K_o' (min^{-1}) y en la cual los productos de reacción no limitan a la misma. Se puede establecer un constante de velocidad lineal:

$$K_L = K_o' r_o \quad (31),$$

ya que K_o' no es una constante específica ya que sólo permanece constante si la concentración lo hace. De la cinética misma no es posible determinar si K_L contiene la constante específica de velocidad para una reacción superficial; K_L puede relacionarse con la cantidad reaccionada por unidad de tiempo y de área (K_s) mediante la expresión:

$$K_s = \rho K_L \quad (32),$$

donde ρ es la densidad de la partícula reaccionando.

En los casos en que los productos de reacción forman una capa insoluble sobre la partícula que esta reaccionando se puede asumir el llamado modelo Topoquímico y utilizar la expresión:

$$d\alpha/dt = (3VDC/r_o^2) (1-\alpha)^{1/3} / [1 - (1-\alpha)^{1/3}] \quad (33),$$

la cual integrada da:

$$1 - (2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3} = (2VDC/r_o^2) t \quad (34).$$

Para cinéticas que involucran transporte y reacción química se tiene la siguiente expresión:

$$dn/dt = - C A / (\delta/D + 1/K_s) = C A K_o' = V dC/dt \quad (35),$$

donde ahora K_o' es la suma de las resistencias de difusión y de reacción.

CAPITULO

TECNICA EXPERIMENTAL

DOS

El mineral utilizado en este trabajo, proviene del Estado de Jalisco e inicialmente se encontraba en piezas de tamaño superior a 25 cm, por lo que se requirió de una reducción de tamaño de manera que el material pudiera ser muestreado por el método de cuarteo. Se utilizó un marro y posteriormente, el mineral fué pasado a través de una trituradora primaria y secundaria de laboratorio (con sets de descarga de 1.5 y 0.75 cm, respectivamente), ambas de quijadas; durante estas etapas no sólo se obtuvo una muestra representativa para el análisis de la cabeza, sino también se realizaron otras pruebas a fin de conocer la naturaleza del mineral y su comportamiento ante las etapas de reducción de tamaño.

ANÁLISIS QUÍMICOS POR VIA HUMEDA.

Una vez obtenida una muestra representativa (aprox. 0.5 kg) del total del mineral (aprox. 17 kg), se procedió a realizar una molienda con el fin de llevar el material hasta un tamaño de partícula adecuado para ser analizado químicamente por vía húmeda.

Dicha molienda se realizó en un molino de guijarros, para evitar contaminación de la muestra al ser reducida de tamaño en un molino de bolas, hasta obtener el 90% del material a menos 200 mallas.

La técnica de disolución empleada para el análisis químico de la cabeza del mineral es la siguiente:

- se toma una muestra de aproximadamente 0.5 g, se pesa y se coloca en un vaso de precipitados de 250 ml y se humedece ligeramente;
- se adicionan 10 ml de ácido perclórico y se calienta hasta llevar casi a sequedad, eliminando los vapores mediante una campana

extractora;posteriormente se adicionan 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y nuevamente se calienta casi a sequedad;

- el residuo se recupera con agua destilada caliente y la solución así obtenida se filtra, de tal manera que en el filtro se retengan todos los insolubles de la muestra (en su mayoría sílice);

- el filtrado se enfria y se afora a 100 ml para de esta solución realizar las determinaciones de cobre, hierro, zinc, plomo y otros por los medios convenientes. En este caso las determinaciones se realizarón por vía instrumental mediante absorción atómica en un equipo Perkin-Elmer 3100.

ANALISIS MINERAGRAFICO.

Para conocer las especies minerales, tanto de mena como de ganga, se realizarón estudios de mineragrafia tanto a niveles macro como microscópicos.

Al realizar la primera reducción de tamaño de la muestra mineral se recolectarón ejemplares de mano para una inspección vía microscópico; el tamaño de las muestras obtenidas fué de aproximadamente 15 cm. En estas se identificaron primeramente el tipo de roca que formaba la muestra y los minerales principales que presentaba, todo esto utilizando un microscópio estereográfico y apoyándose en la escala de dureza de Mohs para identificar los minerales presentes.

Durante las etapas posteriores de trituración se tomaron muestras a diferentes tamaños de partícula; éstas se montaron en baquelita preparándolas para un análisis en el microscópio mineragráfico. Ahí se analizaron los minerales presentes en proporciones menores y en tamaños más pequeños.

PRUEBAS DE DUREZA (W₁).

Para determinar la cantidad de energía necesaria para reducir de tamaño a este mineral se realizaron pruebas de índice de trabajo.

Estas pruebas se realizaron durante la etapa de trituración primaria; se alimentó a la trituradora aproximadamente 1 kg de mineral con tamaño entre 3 y 5 cm . Se midió el voltaje suministrado por la red eléctrica y la corriente consumida por la trituradora al operar en vacío y con carga de mineral, también se observaron las características del motor de la trituradora, todo esto para determinar el índice de trabajo en trituración mediante el método de directo. En total se realizaron tres determinaciones, en las cuales a cada producto se realizó un análisis granulométrico para aplicar la ecuación de Bond¹⁵.

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICOS VALORADOS.

Después de cada una de las etapas de trituración se realizaron análisis granulométricos para conocer el comportamiento del mineral en estas etapas de procesamiento; en cada análisis de cribas se tomaron muestras del mineral retenido en cada malla para analizarlas químicamente y conocer la distribución de valores en el mineral triturado.

Una porción (aprox. 2g) de las muestras obtenidas en los análisis de cribas fué molida mediante mortero hasta menos 200 mallas para posteriormente realizar la misma marcha de disolución usada para el análisis químico de la cabeza del mineral, y así conocer la composición del mineral en cada tamaño producido durante las etapas de trituración,

PRUEBAS DE MOLIENDA.

Se analizaron los productos finos de trituración en un microscopio petrográfico a fin de encontrar el tamaño de liberación apropiado para un proceso de concentración dado (se pensó en flotación). Encontrado dicho tamaño se realizaron pruebas de molienda a fin de encontrar el tiempo óptimo para la liberación de valores.

En un molino de bolas de laboratorio (25 cm ϕ * 30 cm) se alimentó el intervalo de tamaño de -6 a +60 mallas, esto con el objetivo de evitar la producción excesiva de finos. Las pruebas se realizaron moliendo el mineral en tiempos acumulativos y haciendo análisis granulométricos después de cada periodo de tiempo de molienda; dichos periodos de tiempo fueron de un minuto. La molienda se detuvo cuando se obtuvo el 80% o más de acumulado negativo en el tamaño de partícula deseado.

Luego de analizar la información obtenida de todas las pruebas realizadas anteriormente, se pensó en una ruta hidrometalúrgica para extraer los valores de este mineral. La siguiente parte de este trabajo consistió en pruebas de lixiviación para los productos de tamaño fino de la trituración.

PRUEBAS PRELIMINARES DE LIXIVIACION.

Se realizaron pruebas de lixiviación sobre los productos finos de trituración, específicamente sobre el tamaño -100 mallas. Se observó el comportamiento del mineral bajo diferentes concentraciones de agente lixivante (se usaron soluciones de ácido sulfúrico y de ácido sulfúrico con sulfato de cobre, para

simular las condiciones usadas en la práctica); también se probó el uso de cal a fin de reducir la concentración de hierro en el licor final . En todas las pruebas anteriores se utilizó una misma velocidad de agitación, una misma temperatura y una misma relación de sólidos/solución para determinar la composición base para la lixiviación. Todos los licores obtenidos se analizaron químicamente para la evaluación de cada prueba.

En base a la información obtenida, se realizaron pruebas de lixiviación variando la relación sólido/solución con el fin de encontrar la densidad de pulpa más adecuada para el seguimiento de la lixiviación y su cinética. Todas estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente usando un vaso de precipitados de 1000 ml, como contenedor, y un agitador mecánico de velocidad variable, para favorecer el contacto entre el mineral y la solución.

PRUEBAS DE VELOCIDAD DE LIXIVIACION.

A partir del análisis de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares se encontró la concentración adecuada del lixivante para realizar un seguimiento de la velocidad de lixiviación del mineral según el tamaño de partícula lixiviado y la temperatura del sistema . El material usado fué el producto de trituración con tamaño menor a 40 mallas y mayor a 400 ; este intervalo de tamaño se dividió en tres partes: una con tamaño de partícula de (-40, +80) mallas, otra de (-80, +150) y otra de (-150, +400) mallas; en todos estos intervalos se conservó la relación de tamaños que se produjo en la trituración.

Se utilizó la relación sólido/solución más adecuada encontrada a partir de las pruebas preliminares, usando un volumen de solución de 250 ml. Fué utilizado como reactor un matraz bola con cinco bocas , en una de ellas se colocó un tubo refrigerante

para minimizar -por condensación- las pérdidas de solución que pudiera evaporarse ya que el sistema no fué totalmente hermético; en otra de las bocas se colocó un termómetro como indicador de temperatura, mientras que las restantes alojaron un electródo para determinación del pH, el agitador y el muestreador. Este último para obtener muestras de la solución conforme avanzaba el tiempo de cada prueba.

El reactor se sumergía en un baño térmico (Colora Messtechnik GMBH, con ajuste automático de temperatura y nujol como medio de calentamiento) para mantener la temperatura dentro del sistema de lixiviación constante. La figura 10 ilustra la disposición del equipo utilizado en estas pruebas.

El volumen de solución a utilizar se medía con un matraz volumétrico y se adicionaba dentro del reactor; éste se colocaba dentro del baño térmico hasta obtener en todo el sistema la temperatura a la que se trabajaría. Luego, la cantidad de mineral a utilizar (pesada y homogenizada previamente) se cargaba dentro del reactor.

Se tomaron muestras de la solución a los 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 170 minutos de iniciada cada prueba usando una pipeta de 5 ml; al tiempo indicado, se detenía la agitación y se esperaba a que la mayor parte de los sólidos sedimentaran en el reactor; luego se tomaban 5 ml de la solución la cual contenía todavía algunas partículas finas, por lo cual se esperaba un tiempo determinado para que los sólidos restantes sedimentaran en el fondo de la pipeta; posteriormente se devolvía la solución contenida en la parte inferior de la pipeta, eliminando los sólidos y ajustando el volumen de muestra en la pipeta a 4 ml, de manera que ésta fuera casi transparente.

A continuación la muestra se pasaba por un filtro de papel #2 cualitativo de tal manera que la solución obtenida fuera completamente transparente. De la solución ya filtrada se tomaban

con una micropipeta 0.1 ml de solución y se aforaban en matraces volumétricos de 100 ml, es decir, la muestra se diluía 1000 veces para poder cuantificar el hierro y el cobre presentes mediante absorción atómica. Con todo lo anterior se conocía la concentración de hierro y cobre en la solución a medida que avanzaba el tiempo de lixiviación para con ello encontrar los parámetros cinéticos que rigen la disolución del cobre en este mineral.

Todos los experimentos de velocidad se realizaron a cuatro temperaturas: a temperatura ambiente, 25, 40, 60, y 80°C. esto para obtener la curva de Arrhenius del proceso en cada intervalo de tamaño probado.

En todas las pruebas se realizó un monitoreo del pH mediante un medidor Cole-Parmer 6071, con electrodo combinado y en cual era posible corregir los valores de pH como función de la temperatura. Se tomaron mediciones en intervalos de 5 minutos durante cada una de las pruebas.

Luego de analizar la información de las pruebas anteriores y conocer la temperatura óptima de operación en cada uno de los intervalos, se lixivaron, a dicha temperatura, tres compósitos a fin de conocer la influencia de la distribución de tamaño y grado de liberación sobre la cinética de lixiviación. Estos compósitos fueron: el intervalo completo de -40 a +400 mallas; el intervalo de -6 a +400 mallas; y una mezcla de el intervalo -40 a +400 mallas con los productos de molienda obtenidos al tiempo óptimo determinado. En estas pruebas se conservaron las proporciones de peso entre todos los productos de trituración.

Finalmente se realizó una última prueba lixiviando una muestra de malaquita concentrada manualmente y molida a -150 mallas; esto con el fin de conocer la velocidad de lixiviación de este mineral minimizando la influencia de otros presentes en la cabeza. La prueba se desarrolló a la temperatura óptima de operación; el peso de la muestra fue de 5 g.

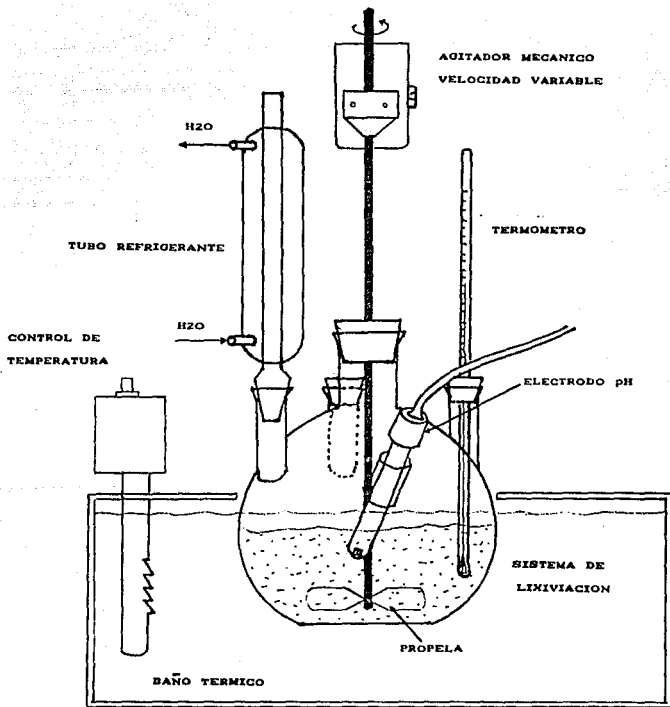


FIG. 10: EQUIPO EXPERIMENTAL PARA
PUREBAS DE VELOCIDAD DE LIXIVIACION.

En todos los experimentos de velocidad se conservaron fijas las variables velocidad de agitación y relación líquido-sólidos, así como la técnica de muestreo.

CAPITULO

TRES

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION MINERAL

ANALISIS QUIMICOS VIA HUMEDA.

Se obtuvieron los porcentajes de cada metal en la cabeza del mineral apartir de los análisis químicos, realizados por absorción atómica, usando para la determinación longitudes de onda de 324.8, 248.3, 213.9 y 283 nm para cobre, hierro, zinc y plomo respectivamente.

También se determinó la cantidad de sílice, de carbono y azufre, de calcio, magnesio y aluminio para tener una visión completa de la composición en el mineral.

TABLA 4

ANALISIS QUIMICOS DE LA CABEZA MINERAL	
COBRE	4.184 %
HIERRO	4.974 %
PLOMO	0.011 %
ZINC	0.031 %
SiO ₂	68.223 %
CaO	0.035 %
MgO	0.686 %
CARBONO	0.399 %
AZUFRE	1.898 %

La cantidad reportada de carbono equivale a 1.993 % de carbonatos, suponiendo que todo se presentara en este anión. También se puede suponer una cantidad equivalente de sulfuros al porcentaje de azufre en la muestra.

MINERAGRAFIA.

Se observó que la matriz de la muestra estaba formada por dos tipos distintos de roca: uno de cristales finos de cuarzo, difíciles de apreciar dada la gran cantidad de fracturas y alteraciones que se presentaban; otro constituido por fenocristales de plagioclasa y con una amplia cantidad de vasiculillas y porosidades,

Los minerales de interés se identificaron fácilmente en el microscopio petrográfico; cuarzo, óxidos de hierro, identificados por su dureza, consistencia y color, y carbonatos de cobre, estos identificados primero por el color más claro que el que presentaría la calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), además de la ausencia de sabor agrio característico de esta, luego por la dureza ligeramente mayor a la que tendría la crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

En el primer tipo de roca, todos los minerales se encuentran ocluidos en la roca misma, pero en el segundo, los carbonatos se depositan en las vasiculillas y cavidades de la roca y en la superficie en general por lo que la coloración de la roca toma tonos verdosos, indicativo de la presencia de malaquita. Volviendo al primer tipo de roca, esta sí incluye algunos cristales más o menos definidos de cuarzo, mientras que el óxido de hierro se distribuye en forma de aglomerados rodeando al cuarzo y a los pseudocristales de carbonatos (mayormente se encuentra malaquita, la azurita sólo en cantidades menores); en esta roca es fácil observar una elevada cantidad de fracturas por las cuales las soluciones mineralizantes se percolaron para formar el depósito. Estas características se pueden observar en la figura 11.

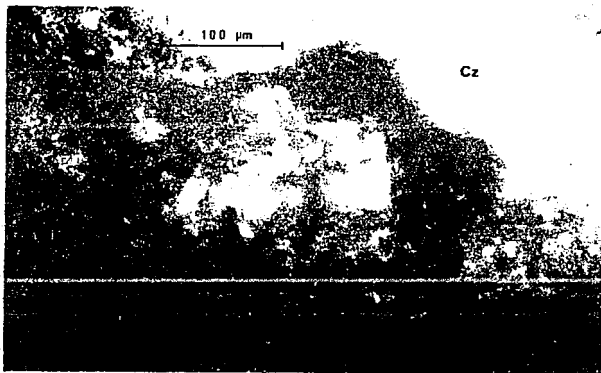


FIG. 11: FOTOMICROGRAFIA DE MINERAL Cu-Fe; 75 X. CZ-CUARZO, MG-MALAGUITA, GT-HEMETITA-GOETHITA.



FIG. 12: FOTOMICROGRAFIA DEL MINERAL DE Cu-Fe, 300X; CZ-CUARZO, GT-GOETHITA, BN-BORNITA, CV-COVELITA, CS-CALCOSITA.

Se observó la presencia de sulfuros de Cu-Fe, el tamaño de dichos sulfuros es de apenas unas cuantas micrómetros; principalmente son productos de alteración, por ejemplo: el mineral hipogénico más abundante es la bornita (Cu_5FeS_4) -tonos rosados brillantes-, con algunas inclusiones de pirita (Fe_2S) y calcopirita ($CuFeS_2$) -coloraciones amarillo brillante-, la cual al ser observada con nícoles cruzados presentaba estructuras aciculares de color rojo hacia sus bordes, lo cual indica la presencia de covelita (CuS), en ausencia de nícoles los límites de grano se observan azules (covelita) y en algunos casos grises, evidenciando la presencia de calcocita (Cu_2S). En todos los casos observados, los granos de bornita son de forma irregular y se encuentran rodeados de óxido de hierro y carbonatos (fig. 12); las piezas de bornita fueron observadas solo en 3 muestras de un total de 15, y solo una de ellas tenía un tamaño de aproximadamente 1 cm.

La mayoría de las muestras contiene una enorme cantidad de cristales subedrales de cuarzo; existen abundantes fracturas entre ellos (fig. 12) y se puede hablar de que, en forma general, la textura es coloforme: los minerales secundarios (goethita, malaquita y azurita) se depositan adaptándose a huecos y fracturas entre los cristales de cuarzo, es decir, sin cristalografía propia (fig.13).

En resumen, se tienen texturas de remplazamiento y de isla y mar en los minerales primarios (fig. 14), mientras que los secundarios presentan texturas coloformes, todo ello ocasionado por una alteración supergénica.



FIG. 13: FOTOMICROGRAFIA DE MINERAL Cu-Fe. 150X; CZ-CUARZO,
MO-MALAQUITA, GI-GOETHITA-HEMATITA. NOTESE LA TEXTURA
COLOFORME.

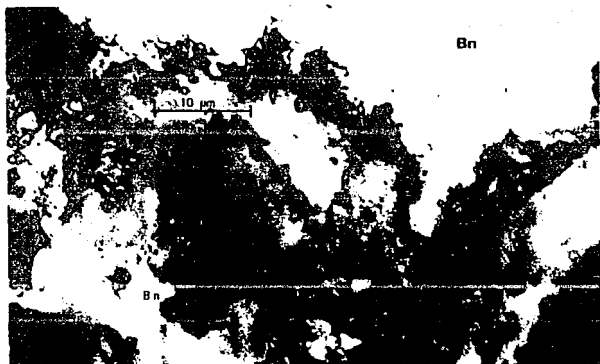


FIG. 14: FOTOMICROGRAFIA DE MINERAL CU-Fe, 600x; CZ-CUARZO,
Bn-BORNITA, CS-CALCOPRITA, CV-COVELITA, GT-COETHITA.
OBSERVESE LA TEXTURA DE REMPLAZAMIENTO PRESENTE.

Dada la mineralogía encontrada y la asociación de los minerales se puede describir la siguiente paragénesis:

MINERALES HIPOGENICOS

CUARZO	-----
PIRITA	---
BORNITA	-----
CALCOPIRITA	- - - - -

MINERALES SUPERGENICOS

COVELITA	-----
CALCOCITA	---
HEMATITA/GOETHITA	-----
AZURITA	-----
MALAQUITA	-----
*CALCITA	-----

La calcita no fue observada directamente, pero se supone su presencia por estar siempre asociada a este tipo de yacimientos; se puede comprobar su presencia con un análisis por difracción de rayos X o bien por medios químicos.

PRUEBAS DE DUREZA (Wi)

Los resultados obtenidos de estas pruebas se presentan en la siguiente tabla:

TABLA 5

PRUEBAS DE INDICE DE TRABAJO (Wi)			
MOTOR DE 3 FASES, 60 CICLOS, 2 HP. VOLTAJE DE LA RED = 215 V. CORRIENTE CONSUMIDA AL OPERAR SIN CARGA = 1.2 A.			
VARIABLES	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
PESO (g)	933.1	1026.0	1048.3
I c/CARGA (A)	2.7	2.6	2.8
TIEMPO OP. (s)	8.32	9.82	11.63
TAMANO ALIM. (μm)	47625.0	34925.0	44450.0
TAMANO DESC. BO%Ac (-) (μm)	12607.3	13343.6	11168.6
Wi kW hr/TON	30.99	38.02	35.29
Wi PROMEDIO = 35 kW hr/ TON			

ANÁLISIS DE CRIBAS.

Durante las etapas de trituración se realizaron análisis de cribas a todos los productos, en seguida se tabulan los análisis de cribas para cada caso; para la trituración primaria se considera una distribución similar a la obtenida en la pruebas de Wi.

La tabla 6 muestra la distribución de tamaño en trituración primaria:

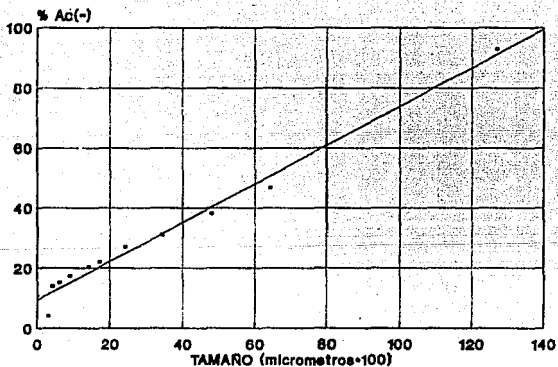
TABLA 6

ANÁLISIS DE CRIBAS TRITURACION PRIMARIA				
MALLA	TAMAÑO (μm)	%RET	%Ac(+)	%Ac(-)
+1/2	12700	7.01	7.01	92.99
-1/2,+1/4	6350	46.14	53.15	46.85
-1/4,+4	4750	8.73	61.88	38.12
-4,+6	3353	7.07	68.95	31.05
-6,+8	2380	4.03	72.94	27.02
-8,+12	1690	5.17	78.15	21.85
-12,+14	1410	1.53	79.68	20.32
-14,+20	840	2.95	82.63	17.37
-20,+30	590	2.17	84.80	15.20
-30,+40	419	1.33	86.13	13.87
-40,+60	250	9.78	95.92	4.08
-60		4.08	100.00	0.00

La ecuación que representa esta distribución de tamaño es la siguiente:

$$\log \%Ac(-) = -0.668 + 0.627 \log X$$

con X representando el tamaño de partícula; el coeficiente de regresión es de 0.99529. La gráfica 1 muestra esta distribución de tamaño de partículas. El tamaño al 80 %Ac(-) es de 0.44 in.



GRAFICA 1: DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DE LOS PRODUCTOS DE TRITURACION PRIMARIA

Dada la elevada cantidad de finos (-20 mallas), estos se separaron cribando el producto de la trituración primaria, la fracción +20 mallas fue reducida de tamaño nuevamente en una trituradora secundaria de quijadas. La tabla 7 muestra un análisis granulométrico para el producto de esta etapa, y la grafica 2 muestra la distribución de tamaño para este producto.

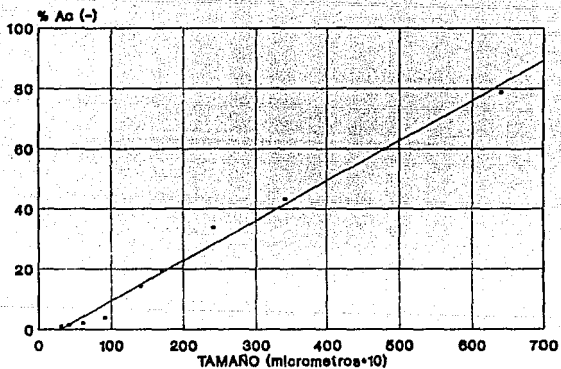
TABLA 7

ANALISIS DE CRIBAS TRITURACION SECUNDARIA				
MALLA	TAMANO(μ m)	%RET	%Ac(+)	%Ac(-)
+1/4	6350	21.29	21.29	78.71
-1/4,+4	4750	18.70	39.99	60.01
-4,+6	3353	16.86	56.85	43.15
-6,+8	2380	9.31	66.16	33.84
-8,+12	1690	14.33	80.49	19.51
-12,+14	1410	5.31	85.80	14.20
-14,+20	840	10.44	96.24	3.76
-20,+30	590	1.65	97.89	2.11
-30,+40	419	0.61	98.50	1.50
-40,+60	250	0.42	98.92	1.08
-60		1.08	100.00	0.00

La ecuación que representa esta distribución de tamaño es la siguiente:

$$\%Ac(-) = - 3.6915 + 0.01338 X$$

con un coeficiente de regresión igual a 0.99517, y tamaño al 80%Ac(-) igual a 6255.03 μ m.



GRAFICA 2: DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DE LOS PRODUCTOS DE TRITURACION SECUNDARIA

La fracción -20 mallas fue cribada para obtener su distribución de tamaño; la tabla 8 muestra los datos obtenidos y la gráfica 3 ilustra dicha distribución.

TABLA 8

ANALISIS DE CRIBAS FRACCION -20 MALLAS TRITURADORA PRIMARIA				
MALLA	TAMARO (μm)	% RET	%Ac (+)	%Ac (-)
-20,+30	590	27.99	27.99	72.01
-30,+40	419	16.07	44.06	55.94
-40,+60	250	16.33	60.39	39.61
-60,+80	180	6.28	66.67	33.33
-80,+100	150	7.54	74.21	25.79
-100		25.79	100.00	0.00

La ecuación que representa esta distribución de tamaño es la siguiente:

$$\%Ac(-) = 13.4426 + 0.100356 X$$

la cual tiene un coeficiente de correlación de 0.995498, y para la cual el tamaño al 80%Ac(-) es de 663.2 μm .

Si todo el material se junta en un solo compuesto se tendría una distribución granulométrica como la que muestra la tabla 9; el material fué cribado para discrestizar más la distribución y se almacenó separando los productos del cribado, de tal forma que estuvieran disponibles en intervalos discretos para las siguientes etapas de experimentación.

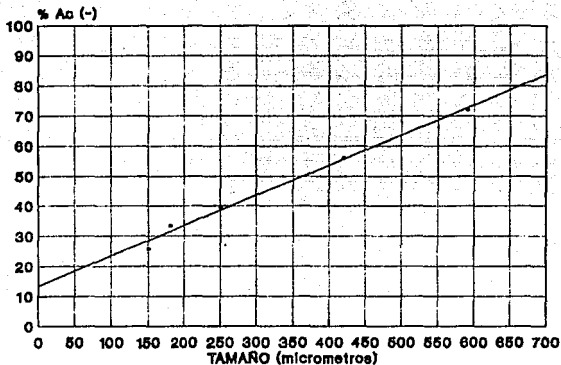
La gráfica 4 muestra la distribución de tamaño final hasta esta etapa de procesamiento. La ecuación de dicha distribución es la siguiente:

$$\%Ac(-) = 5.3857 + 0.01301 X$$

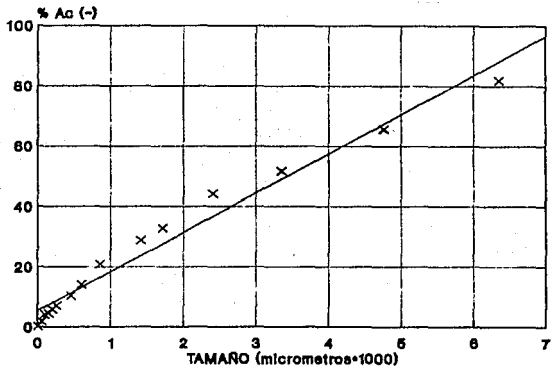
dicha ecuación tiene un coeficiente de correlación de 0.98623, para la cual el tamaño al 80%Ac(-) es de 5736.5 μm .

TABLA 9

ANALISIS DE CRIBAS PRODUCTO FINAL DE TRITURACION				
MALLA	TAMANO (μ M)	%RET	%Ac (+)	%Ac (-)
+ 1/4	6350	18.15	18.15	81.85
+ 4	4750	16.18	34.33	65.64
+ 6	3353	13.97	48.30	51.70
+ 8	2380	7.68	55.98	44.02
+ 12	1690	11.30	67.28	32.72
+ 14	1410	3.69	71.17	28.83
+ 20	840	7.91	79.08	20.92
+ 30	590	6.89	85.97	14.07
+ 40	419	3.74	89.71	10.29
+ 60	250	3.20	92.91	7.09
+ 80	180	1.33	94.24	5.76
+ 100	150	1.32	95.56	4.44
+ 150	105	0.40	95.96	4.04
+ 250	24	2.09	98.05	1.95
+ 400	15	1.75	99.80	0.20
- 400		0.20	100.00	0.00



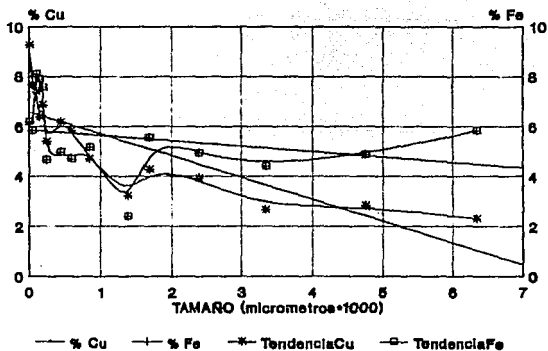
GRAFICA 3: DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DE LA FRACCION -20 MALLAS DE TRITURACION PRIMARIA.



GRAFICA 4: DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DEL COMPOSITO FINAL DE LA ETAPA DE TRITURACION.

DISTRIBUCION DE VALORES EN LOS PRODUCTOS DE TRITURACION.

Se realizaron análisis químicos a muestras tomadas en los análisis de cribas y con ello se encontró la distribución de valores de hierro y cobre en los productos de trituration; además de los análisis de cribas anteriormente mostrados, se discretizaron los intervalos menores de tamaño para conocer también la distribución en las partes finas. La tabla 10 muestra la distribución de valores en todo el intervalo de tamaños; La gráfica 5 ilustra dicha distribución.



GRAFICA 5: DISTRIBUCION DE VALORES DE Cu Y Fe EN EL COMPOSITO FINAL DE LA ETAPA DE TRITURACION.

TABLA 10

DISTRIBUCION DE VALORES SEGUN TAMANO DE PARTICULA			
MALLA	%Ac (-)	% Cu	% Fe
+1/4	81.85	2.32	5.82
+4	65.64	2.84	4.87
+6	51.70	2.66	4.39
+8	44.02	3.94	4.94
+12	32.72	4.27	5.55
+14	28.83	3.22	2.41
+20	20.92	4.71	5.16
+30	14.03	5.84	4.71
+40	10.29	6.17	4.97
+60	7.09	5.39	4.68
+80	5.76	6.86	7.56
+100	4.44	6.38	7.89
+150	4.04	7.39	8.10
+250	1.95	7.67	5.83
+400	0.20	9.28	6.19
-400	0.00	6.73	13.86

PRUEBAS DE MOLIENDA.

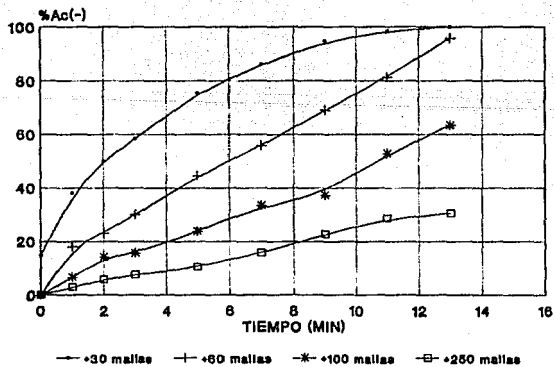
Se analizaron los productos de trituración y se encontró que existe una liberación de valores muy buena en todos los intervalos de tamaño menores a 20 mallas, encontrándose la más adecuada en -80 mallas, siendo además este tamaño propicio y adecuado para un proceso de concentración dado: se realizó una prueba de flotación y se observó una adecuada concentración en este tamaño, pero también se observó que tamaños menores a 150 mallas presentan una sedimentación muy lenta lo cual impurificaría los concentrados, por lo que tamaños menores a este no deberían ser alimentados a un proceso de concentración; se debe observar que en dichos tamaños de partícula la ley de cobre es alta por lo que se debe encontrar una alternativa para la extracción de valores.

Se realizaron pruebas de molienda para encontrar el tiempo adecuado para alcanzar un 80% de acumulado negativo a menos 80 mallas tomando en cuenta que los tamaños gruesos tienen baja ley de cobre y que el índice de trabajo en trituración es muy alto, por lo que la alimentación a molienda consistió de partículas entre -6 y + 60 mallas. La tabla 11 indica la distribución de tamaños alimentados a molienda.

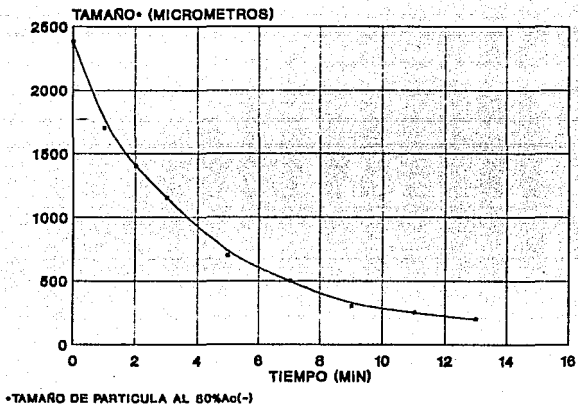
La gráfica 6 muestra la variación de diferentes tamaños producidos a diferentes tiempos de molienda; en ella es más fácil visualizar la producción de tamaños menores que en una tabla de análisis granulométrico a diferentes tiempos. La gráfica 7 muestra la variación del 80 %Ac(-) con el tiempo.

TABLA 11

ANALISIS DE CRIAS DE LA ALIMENTACION AMOLIENDA				
MALLA	TAMANO (μm)	%RT	%Ac (+)	%Ac (-)
-6. +8	2380	2022	20.22	79.77
+12	1690	2549	45.71	54.28
+14	1410	866	54.37	45.62
+20	840	1654	70.91	29.08
+30	590	1422	85.13	14.86
+40	419	845	93.58	6.42
+60	250	642	100.00	0.00



GRAFICA 6: PRODUCCION DE FINOS COMO FUNCION DEL TIEMPO DE MOLIENDA.



GRAFICA 7: VARIACION DEL TAMANO AL 80 %Ac(-)
 COMO FUNCION DEL TIEMPO DE MOLIENDA.

CAPITULO

CUATRO

**ANALISIS DE RESULTADOS DE
LA CARACTERIZACION MINERAL**

***ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA
CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL.***

Todas las pruebas realizadas aportan información importante no sólo para conocer la naturaleza del mineral, sino también para establecer criterios metalúrgicos sobre las alternativas que pueden contemplarse para el beneficio de este mineral y la extracción de sus valores.

Dichos valores, establecidos luego de conocer la naturaleza química del mineral, son principalmente cobre e hierro los cuales se presentan en cantidades muy importantes, aproximadamente 5%, en comparación con leyes de algunos yacimientos actualmente explotados.

Se observó además que estos valores se presentan, sobre todo el cobre, de un forma bastante inusual: los principales yacimientos explotados actualmente en México están formados por minerales primarios, básicamente sulfuros, mientras que en el mineral en estudio el cobre se presenta bajo la forma mineral de carbonatos. De inmediato esto sugiere formas de extracción no convencionales.

En el análisis minerográfico se observó que los minerales supergénicos de hierro se encuentran, generalmente, sobre los minerales de cobre; por los tipos de texturas observadas, sobre todo en la colofome que presentan los supergénicos, la liberación de los valores es sencilla.

Al seguir observando las características mineralógicas del mineral se observa que la ganga más importante es el cuarzo lo que provoca una elevada dureza en el material, lo cual fué comprobado en la pruebas de índice de trabajo en trituración ($W_i = 35 \text{ kW hr / TON}$)

Los análisis de cribas realizados en las etapas de trituración y el análisis químico del material cribado ofrecen información importante desde el punto de vista metalúrgico: las etapas de trituración producen cantidades importantes de producto con tamaños finos (~ 20% Ac(-) a 20 mallas) y cantidades aún más importantes de tamaños gruesos (~ 62 % Ac(+) a 4 mallas).

Si se observa en la tabla 10, se establece que los tamaños gruesos se empobrecen en cobre y se enriquecen ligeramente (comparándolos con la ley promedio de la cabeza) en hierro; mientras que los tamaños finos incrementan su contenido de cobre al disminuir el tamaño de partícula. Esta tendencia puede visualizarse en la gráfica 5.

Estas observaciones concuerdan adecuadamente con el diagrama paragenético propuesto y con las asociaciones minerales observadas:

- dada la fragilidad de los minerales de interés y por estar estos asociados bajo una textura de fácil liberación, un primer proceso de trituración libera a la mayoría los pseudocristales de valores de la roca que los contiene, pero la dureza y el elevado número de tensiones que la roca contiene dificulta el proceso (elevado W_i), mientras que origina una cantidad apreciable de material fino;
- un segundo proceso de trituración no genera tantos finos ya que la mayoría de valores (presentes como el mineral más suave) han sido liberados;
- los finos producidos en la trituración secundaria tienen menores leyes de cobre e hierro que los obtenidos en la trituración primaria, esto se debe a que en esta etapa se ha empezado a fracturar una mayor parte de cristales de ganga, lo cual tiene como resultado un incremento en el consumo de energía para realizar esta operación en comparación con la etapa anterior.
- los valores que aún se encuentren presentes en los gruesos deben estar constituidos por minerales hipogénicos ocluidos en la roca o bien por algunos supergénicos que se encuentren sobre superficies y que no tengan un tamaño grueso tal que pudieran haber sido

molidos en las etapas de trituración (recordar que se observaron dos tipos de rocas y que en una de ellas los valores se distribuían en la superficie de la roca).

Se observa que la liberación de los valores ocurre a tamaños no tan finos, lo que facilita el beneficio de este material por no requerirse etapas de molienda extensas: con la alimentación a molienda propuesta se obtuvo un tiempo de 11 minutos para llegar a una liberación total de los valores de los finos de trituración.

Por otro lado es interesante observar que tamaños muy finos, a pesar de tener una buena ley, no favorecen procesos de concentración por lo que se debe buscar una alternativa para recuperar los valores ahí contenidos.

Con todo lo anterior se pueden establecer los siguientes puntos:

- El material en cuestión es el resultado de una alteración supergénica, en el cual los valores están presentes como minerales secundarios (óxidos en el caso del hierro y carbonatos en el caso del cobre) teniéndose una ganga formada por cuarzo principalmente. Con estas características geoquímicas el material puede ser tratado por vías hidrometalúrgicas para la extracción de valores.

- Dada la elevada dureza del mineral y la distribución de valores así como la liberación de los mismos en tamaños no tan finos, se sugiere la siguiente ruta, luego de la etapa de trituración, para la extracción del cobre contenido en el mineral:

*Los materiales gruesos (+6 mallas) con leyes de cobre de ~ 2.5% pueden ser tratados por una lixiviación tipo VAT o percolación con Ácido sulfúrico;

*Los materiales con tamaño intermedio (-6, +60 mallas) y ley de ~ 4% de cobre, enviarse a molienda, no siendo el fin principal la liberación de valores sino la reducción de tamaño para ser alimentados a un proceso de lixiviación agitada junto con el material fino (-60 mallas, ~ 6% de cobre).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

La figura 15 muestra un diagrama de flujo para el proceso propuesto, ahí también se indican las leyes de alimentación a cada etapa del proceso. De aquí surge la interrogante de que tan fina conviene que sea la alimentación a la etapa de lixiviación agitada y como influye la distribución de tamaño de la alimentación sobre la rapidéz con la que se extraerá el cobre. Con este proceso se obtendrían licores ácidos de cobre los cuales luego de ser enriquecidos y/o purificados pueden ser tratados por electrometalurgia para obtener cobre de alta pureza.

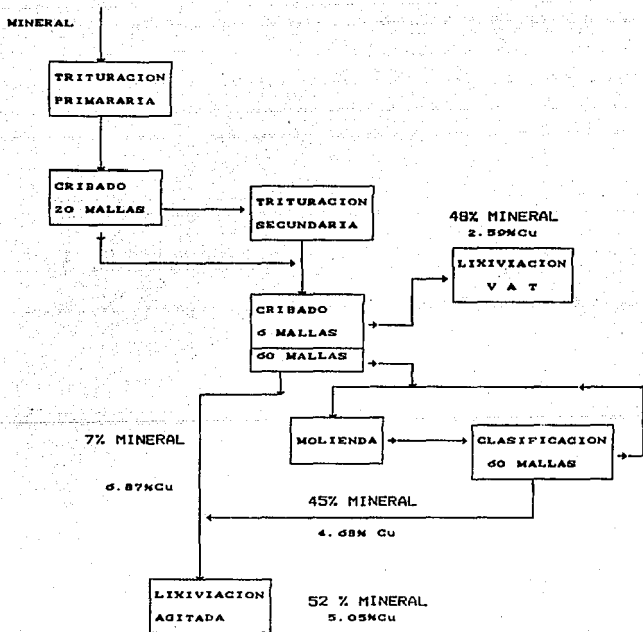


FIG. 15: DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL PROCESO PROPUESTO PARA LA EXTRACCION DE COBRE DEL MINERAL ESTUDIADO.

CAPITULO

CINCO

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LIXIVIACION

Como se estableció en el capítulo anterior, el material en cuestión será tratado por vías hidrometalúrgicas; la siguiente parte de este trabajo se avoca a estudiar la cinética de disolución de los minerales de cobre en los productos finos de trituración, observando no solo el efecto de la temperatura, sino también el del tamaño de partícula para establecer el tamaño de alimentación más adecuado para esta etapa del proceso. La forma de lixiviar y las condiciones de operación para los productos gruesos de trituración se plantean como un tema de estudio aparte, debido a lo extenso de dicho tema.

PRUEBAS PRELIMINARES DE LIXIVIACION.

El agente lixivante seleccionado para este trabajo fué ácido sulfúrico, y la concentración base usada fué de 75 g/l, concentración promedio de las encontradas en la bibliografía para este tipo de operaciones en la industria.

El primer ciclo de pruebas tuvo por objeto conocer el efecto de un depresor sobre la disolución del hierro y el comportamiento del mineral al ser tratado con ácido sulfúrico. En ellas se usaron 10 g de mineral -100 mallas procedente de la fracción -20 mallas de la trituración primaria (9.96% de Cu y 1.15% de Fe), y 50 ml de solución de H_2SO_4 (75 g/l); las pruebas 2 y 3 se realizaron con agitación mecánica y adicionando CaO y $Ca(OH)_2$ respectivamente como depresores. La tabla 12 indica las condiciones de cada prueba y los resultados obtenidos; los porcentajes de extracción se calcularon tomando como base la cantidad de hierro y cobre en la alimentación.

Como se estableció en el capítulo anterior, el material en cuestión será tratado por vías hidrometalúrgicas; la siguiente parte de este trabajo se avoca a estudiar la cinética de disolución de los minerales de cobre en los productos finos de trituración, observando no solo el efecto de la temperatura, sino también el del tamaño de partícula para establecer el tamaño de alimentación más adecuado para esta etapa del proceso. La forma de lixiviar y las condiciones de operación para los productos gruesos de trituración se plantean como un tema de estudio aparte, debido a lo extenso de dicho tema.

PRUEBAS PRELIMINARES DE LIXIVIACION.

El agente lixivante seleccionado para este trabajo fué ácido sulfúrico, y la concentración base usada fué de 75 g/l, concentración promedio de las encontradas en la bibliografía para este tipo de operaciones en la industria.

El primer ciclo de pruebas tuvo por objeto conocer el efecto de un depresor sobre la disolución del hierro y el comportamiento del mineral al ser tratado con ácido sulfúrico. En ellas se usaron 10 g de mineral -100 mallas procedente de la fracción -20 mallas de la trituración primaria (9.96% de Cu y 1.15% de Fe), y 50 ml de solución de H_2SO_4 (75 g/l); las pruebas 2 y 3 se realizaron con agitación mecánica y adicionando CaO y $Ca(OH)_2$ respectivamente como depresores. La tabla 12 indica las condiciones de cada prueba y los resultados obtenidos; los porcentajes de extracción se calcularon tomando como base la cantidad de hierro y cobre en la alimentación.

TABLA 12

1º CICLO PRUEBAS PRELIMINARES					
TIEMPO DE LIXIVIACION: 0.5 hrs					
PRUEBA	DEPRESOR	AGITACION	pH	% Ext Cu	% Ext Fe
1	No hubo	No hubo	0.30	4.52	2.20
2	CaO	Si hubo	2.00	4.11	1.26
3	CaOH	Si hubo	2.00	4.24	1.08

TABLA 13

2º CICLO DE PRUEBAS PRELIMINARES				
TIEMPO: 0.5 hrs.			%SOLIDOS = 16.66	
PRUEBA	CONC.ACIDO	pH	% Ext Cu	% Ext Fe
4	75.0 g/l	0.30	50.73	9.31
5	7.50 "	1.30	7.99	0.89
6	0.75 "	2.30	2.08	0.08

El segundo ciclo consistió en evaluar el efecto de diferentes concentraciones de ácido diluyendo la concentración propuesta; cada prueba se efectuó con 10 g de mineral con tamaño de -30,+40 mallas del compuesto final (6.17 % de Cu y 4.97 % de Fe), y con 50 ml de solución. Se usó como medio de agitación un agitador mecánico de propela con una velocidad de 550 rpm. La tabla 13 muestra los resultados de este ciclo.

En el tercer ciclo de pruebas se observó el efecto del tiempo de lixiviación con diferentes concentraciones de ácido y comparándolo con el ciclo anterior: se mantuvieron fijas las variables salvo que el tiempo de cada prueba fué de 2 horas. Los resultados se presentan en la tabla 14.

La columna marcada en la tabla como C.Cu indica la concentración de cobre en el licor final; este parámetro es importante como información base para etapas posteriores de proceso.

TABLA 14

3° CICLO DE PRUEBAS PRELIMINARES				
TIEMPO: 2.0 hrs.			%SOLIDOS = 16.66	
PRUEBA	CONC.ACIDO	pH	% Ext Cu	% Ext Fe
7	75.0 g/l	0.30	53.65	12.07
8	7.50 "	1.30	21.07	2.77
9	0.75 "	2.30	2.61	0.71

Se observó el efecto de la variación en la relación solución-sólidos en el cuarto ciclo de pruebas. Los resultados están mostrados en la tabla 15.

TABLA 15

4º CICLO DE PRUEBAS PRELIMINARES				
TIEMPO: 2.0 hrs.			CONC. ACIDO 75 g/l	
PRUEBA	X _S /W	CONC. Cu	%Ext Cu	% Ext Fe
10	6.25	2.3 g/l	54.58	15.29
11	9.09	3.4 g/l	55.62	17.35
7	16.66	2.6 g/l	21.07	12.07

En el quinto ciclo se observó el efecto de un incremento en la concentración del lixivante, y ,finalmente, en el sexto ciclo se realizó una comparación entre dos soluciones lixiviantes diferentes: una solución de ácido sulfúrico con la concentración más adecuada según los ciclos anteriores, y otra de la misma concentración del mismo ácido, pero con iones cúpricos disueltos para simular condiciones de circuito cerrado con una planta de electrobeneficio. Los resultados de ambas pruebas se presentan en las tablas 16 y 17 respectivamente.

TABLA 16

5 ^o CICLO DE PRUEBAS PRELIMINARES				
TIEMPO: 2.0 hrs.			% SOLIDOS = 9.09	
PRUEBA	CONC. ACIDO	C. Cu	% Ext Cu	% Ext Fe
11	75.0 g/l	3.4 g/l	54.62	17.35
12	100.0 "	3.4 "	54.90	19.64
pH 75g/l = 0.30			pH 100g/l = 0.18	

TABLA 17

6 ^o CICLO DE PRUEBAS PRELIMINARES			
TIEMPO: 0.5 hrs.		% SOLIDOS: 16.66	
PRUEBA	SOLUCION	C. Cu	% Ext Cu
13	75 g/l H ₂ SO ₄	6.62 g/l	54.17
14	75 g/l H ₂ SO ₄ , 25 g/l Cu	30.76 "	48.22
pH 75g/l = 0.30		pH sol/cu = 0.75	

PRUEBAS DE VELOCIDAD DE LIXIVIACION.

De las pruebas anteriores se fijaron los parámetros para realizar el seguimiento de la velocidad de lixiviación : se usó una solución con 75 g/l de H_2SO_4 , con una relación de líquidos-sólidos de 9.09 % y una velocidad de agitación fija, la usada en las pruebas anteriores -550 rpm-; para el seguimiento se usaron tres intervalos de tamaño, la tabla 18 indica los intervalos de tamaño y la ley en cada cabeza . Se realizaron las pruebas a diferentes temperaturas: 25, 40, 60 y 80 °C. La información obtenida de cada prueba se presenta en las tablas 19 a 30.

TABLA 18

CONTENIDOS DE Cu Y Fe POR INTERVALOS DE TAMAÑO PARA PRUEBAS DE LIXIVIACION.			
INTERVALO	TAMAÑO MALLAS	% COBRE	% HIERRO
1	-40, +80	5.82	5.53
2	-80, +150	6.61	5.71
3	-150, +400	8.40	5.99

Los porcentajes de extracción de cobre e hierro se calculan en base a la información de la tabla 18 y en base al algoritmo siguiente:

$$g_i = C_i V_i + 0.004(C_{i-1} + C_{i-2} + \dots + C_{i-n}),$$

donde g son los gramos de cobre o hierro en solución para un tiempo dado, C es la concentración y V el volumen de solución para un tiempo dado, 0.004 es el tamaño en litros de las muestras y el factor $(C_{i-1} + \dots)$ es la cantidad extraída en las etapas anteriores de muestreo; los porcentajes de extracción serán :

$$\%E_i = (g_i / H) * 100,$$

donde H son los gramos de cobre o hierro en la muestra a lixiviar.

Los denominados licores finales (LF) es la solución obtenida de cada experimento luego de ser filtrada; el tiempo consumido en dicha operación es de aproximadamente 10 minutos, es decir, se puede considerar como una medición mas dentro del experimento.

Los experimentos 13, 14 y 15 aportan información sobre la influencia de la distribución de tamaños en la cabeza de lixiviación. Los resultados de estas pruebas se presentan en las tablas 31, 32 y 33.

El experimento 16 se realizó para observar el comportamiento de un concentrado de malaquita frente al agente lixivante y a las condiciones usadas. El concentrado se obtuvo manualmente seleccionando pequeñas muestras de mineral de malaquita, posteriormente se molió en un mortero hasta -200 mallas, tomando una muestra para su análisis químico. Dado el tamaño de la muestra colectada se usaron solo 5 g de concentrado, conservando la relación líquido-sólido de las pruebas anteriores. El análisis de la cabeza dió 19.05 % de Cu y 0.97 % de Fe.

TABLA 19 : EXPERIMENTO CINETICA 1						
- 40 + 80 MALLAS				TEMPERATURA 25° C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C.Cu (g/l)	% Cu EXT	C.Fe (g/l)	% Fe EXT
0	25	0.31	0.000	00.00	0.000	00.00
5	25	0.34	2.870	49.31	0.160	2.89
15	25	0.35	3.560	60.98	0.230	4.14
30	25	0.37	3.970	67.79	0.270	4.84
60	25	0.38	4.050	69.11	0.310	5.53
90	25	0.37	4.070	69.43	0.400	7.06
120	25	0.38	4.060	69.27	0.350	6.22
150	25	0.37	4.070	69.43	0.440	7.69
170	25	0.38	4.060	69.27	0.450	7.86
LF	25	0.36	4.050	69.12	0.410	8.02

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
COBRE = 1.455 g ; HIERRO = 1.381 g

TABLA 20 : EXPERIMENTO CINETICA 2						
- 80 + 150 MALLAS			TEMPERATURA 25°C			
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C. Cu (g/l)	% Cu EXT	C. Fe (g/l)	% Fe EXT
0	26	0.31	0.000	00.00	0.000	00.00
5	27	0.34	3.500	53.03	0.190	3.33
15	27	0.35	3.900	58.99	0.330	5.75
30	27	0.37	4.120	62.22	0.380	6.59
60	27	0.38	4.470	65.25	0.510	8.76
90	28	0.37	4.480	67.38	0.590	10.08
120	29	0.38	4.470	67.24	0.890	14.92
150	29	0.37	4.490	67.51	0.830	13.97
170	27	0.38	4.480	67.38	0.980	16.30
LF	--	0.36	4.470	67.25	1.130	18.59

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
COBRE = 1.650 g ; HIERRO = 1.426

TABLA 21 : EXPERIMENTO CINETICA 3

- 150 + 400 MALLAS		TEMPERATURA 25°C				
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C. Cu (g/l)	% Cu.EXT	C. Fe (g/l)	% Fe EXT
0	22	0.31	0.000	00.00	0.000	00.00
10	22	0.49	4.230	50.36	0.270	4.50
20	22	0.43	4.690	55.75	0.310	5.16
30	22	0.47	4.770	56.68	0.340	5.64
60	22	0.43	4.880	57.91	0.300	5.00
90	22	0.49	4.890	58.03	0.330	5.94
120	22	0.49	5.020	59.45	0.390	6.41
150	22	0.46	5.020	59.45	0.310	6.71
170	25	0.49	4.970	59.13	0.220	6.85
LF	25	0.49	4.950	58.82	0.420	8.02

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
COBRE = 2.100 g ; HIERRO = 1.499 g

TABLA 22 : EXPERIMENTO CINETICA 4						
- 40 + 80 MALLAS				TEMPERATURA 40°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C.Cu (g/l)	% Cu.EXT	C.Fe (g/l)	% Fe EXT
0	41	0.37	0.000	00.00	0.000	00.00
5	41	0.39	3.010	51.72	0.188	3.44
15	41	0.47	3.870	66.26	0.230	4.15
30	41	0.46	4.090	69.92	0.360	6.43
60	41	0.48	4.170	71.23	0.450	7.98
90	41	0.46	4.180	71.39	0.640	11.20
120	40	0.45	4.170	71.23	0.710	12.19
140	41	0.50	4.170	71.23	0.890	15.31
160	40	0.48	4.170	71.23	0.970	16.59
LF	—	0.40	4.160	71.08	1.115	18.96

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
COBRE = 1.455 g ; HIERRO = 1.381 g

TABLA 23 : EXPERIMENTO CINETICA 5						
- 80 + 150 MALLAS			TEMPERATURA 40°C			
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C.Cu (g/l)	% Cu.EXT	C.Fe (g/l)	% Fe EXT
0	41	0.36	0.000	00.00	0.000	00.00
5	41	0.46	3.610	54.70	0.850	14.90
15	41	0.60	4.590	69.31	0.880	15.42
30	42	0.52	4.970	74.88	0.970	16.95
60	41	0.50	5.060	76.18	1.040	18.12
90	41	0.45	5.070	76.32	1.080	18.77
120	41	0.48	5.060	76.18	1.120	19.42
150	42	0.46	5.060	76.18	1.140	19.73
165	42	0.44	5.070	76.32	1.150	19.89
LF	--	0.42	5.060	76.18	1.350	23.10

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
COBRE = 1.650 g ; HIERRO = 1.426 g

TABLA 24 : EXPERIMENTO CINETICA 6

- 150 + 400 MALLAS				TEMPERATURA 40°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C. Cu (g/l)	% Cu. EXT	C. Fe (g/l)	% Fe EXT
0	41	0.34	0.000	00.00	0.000	00.00
5	41	0.46	4.340	51.67	0.330	5.51
15	40	0.48	4.960	58.93	0.300	5.01
30	41	0.49	5.220	61.93	0.410	6.78
60	40	0.52	5.560	65.78	0.600	9.80
90	41	0.57	5.600	66.22	0.750	12.15
120	41	0.56	5.600	66.22	0.940	15.06
150	41	0.63	5.580	66.01	0.990	15.81
170	41	0.57	5.600	66.22	1.010	16.11
LF	--	0.48	5.560	65.81	1.400	21.78

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
 COBRE = 2.100 g ; HIERRO = 1.499 g

TABLA 25 : EXPERIMENTO CINETICA 7						
- 40 + 80 MALLAS				TEMPERATURA 60°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C.Cu (g/l)	% Cu.EXT	C.Fe (g/l)	% Fe EXT
0	61	0.35	0.000	00.00	0.000	00.00
5	61	0.49	3.960	68.04	0.500	9.05
15	61	0.43	4.670	80.04	0.870	15.64
30	61	0.48	4.960	83.21	1.230	21.95
60	61	0.53	5.020	85.22	1.810	31.95
90	60	0.57	5.030	85.98	1.810	31.95
120	61	0.74	5.030	85.98	1.580	28.12
150	61	0.62	5.030	85.98	1.860	32.70
165	61	0.65	5.030	85.98	1.920	33.66
LF	---	0.64	5.020	85.83	1.710	34.45
CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA COBRE = 1.455 g ; HIERRO = 1.381 g						

TABLA 26 : EXPERIMENTO CINETICA 8						
- 80 + 150 MALLAS				TEMPERATURA 60° C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C.Cu (g/l)	% Cu.EXT	C.Fe (g/l)	% Fe EXT
0	61	0.41	0.000	00.00	0.000	00.00
5	61	0.44	4.380	66.36	1.100	19.28
15	61	0.44	5.170	78.14	1.870	32.57
30	61	0.46	5.290	79.90	2.140	37.15
60	61	0.55	5.550	83.65	2.400	41.49
90	61	0.58	5.560	83.79	2.490	42.97
120	61	0.57	5.560	83.79	2.590	44.58
150	61	0.67	5.560	83.79	2.970	50.60
170	61	0.69	5.570	83.93	2.830	48.42
LF	--	0.66	5.560	83.79	3.290	55.45

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
COBRE = 1.650 g ; HIERRO = 1.426 g

TABLA 27 : EXPERIMENTO CINETICA 9

- 150 + 400 MALLAS			TEMPERATURA 60°C			
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C. Cu (g/l)	% Cu.EXT	C. Fe (g/l)	% Fe EXT
0	61	0.36	0.000	00.00	0.000	00.00
5	61	0.45	4.970	59.17	0.650	10.84
15	61	0.39	5.990	71.12	0.890	14.78
25	61	0.46	6.460	76.53	1.120	18.50
60	61	0.50	6.590	78.00	1.580	25.80
90	61	0.56	6.620	78.33	1.840	29.85
120	61	0.57	6.610	78.23	1.890	30.62
150	60	0.59	6.620	78.34	1.590	26.10
165	60	0.62	6.620	78.34	1.920	30.99
LF	--	0.54	6.590	78.06	2.480	39.13

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
 COBRE = 2.100 g ; HIERRO = 1.499 g

TABLA 28 : EXPERIMENTO CINETICA 10						
- 40 + 80 MALLAS				TEMPERATURA 80°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C. Cu (g/l)	% Cu.EXT	C. Fe (g/l)	% Fe EXT
0	81	0.40	0.000	00.00	0.000	00.00
5	80	0.46	4.470	76.80	0.870	15.75
15	81	0.49	4.920	84.41	1.450	26.08
30	80	0.53	4.990	85.58	1.640	29.41
60	81	0.56	5.100	87.38	2.060	36.65
90	80	0.57	5.120	87.69	2.180	38.68
120	80	0.64	5.140	88.01	2.390	42.18
150	81	0.66	5.140	88.01	2.110	38.25
170	81	0.70	5.150	88.17	2.150	42.43
LF	--	0.76	5.140	88.02	2.530	44.33
CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA COBRE = 1.455 g ; HIERRO = 1.381 g						

TABLA 29 : EXPERIMENTO CINETICA 11

- 80 + 150 MALLAS				TEMPERATURA 80°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C.Cu (g/l)	% Cu.EXT	C.Fe (g/l)	% Fe EXT
0	80	0.37	0.000	00.00	0.000	00.00
5	81	0.51	5.370	81.36	1.100	19.28
15	81	0.61	5.580	84.50	1.870	32.57
30	81	0.74	5.710	86.40	2.140	37.15
60	81	0.94	5.710	86.40	2.400	41.49
90	81	0.99	5.730	86.68	2.490	42.97
120	81	1.06	5.730	86.68	2.590	44.58
155	81	1.12	5.710	86.41	2.970	50.60
170	81	1.12	5.730	86.68	2.830	48.42
LF	--	1.04	5.700	86.28	3.290	55.45

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
COBRE = 1.650 g ; HIERRO = 1.426 g

TABLA 30 : EXPERIMENTO CINETICA 12

- 150 + 400 MALLAS				TEMPERATURA 80°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	pH	C.Cu (g/l)	% Cu.EXT	C.Fe (g/l)	% Fe EXT
0	80	0.35	0.000	00.00	0.000	00.00
5	80	0.48	5.650	67.26	1.080	18.01
15	81	0.55	6.670	79.21	1.590	26.38
30	81	0.59	7.090	84.05	1.970	32.84
60	80	0.61	7.190	85.18	2.320	38.08
90	81	0.66	7.200	85.29	2.370	38.86
120	80	0.70	7.210	85.40	2.510	41.01
155	80	0.77	7.220	85.51	2.690	43.72
170	80	0.81	7.220	85.41	2.610	42.54
LF	--	0.64	7.210	85.41	2.805	45.45

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA

COBRE = 2.100 g ; HIERRO = 1.499 g

TABLA 31 : EXPERIMENTO CINETICA 13					
80%Ac (-) = 3500 μ m			TEMPERATURA 60°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	C.Cu (g/l)	% Cu.EXT	C.Fe (g/l)	% Fe EXT
0	60	0.000	00.00	0.000	00.00
3	60	2.000	39.53	0.060	1.17
5	61	2.390	47.14	0.100	1.95
10	61	2.650	52.16	0.180	3.46
15	60	2.820	55.39	0.210	4.00
20	61	3.100	60.66	0.300	5.64
30	60	3.250	63.45	0.450	8.35
40	60	3.450	67.11	0.470	8.64
55	60	3.450	67.11	0.700	12.66
LF	--	3.450	67.11	0.880	15.73
CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA COBRE = 1.263 g ; HIERRO = 1.293 g					
COMPOSITO -6,+400 MALLAS					
pH inicial = 0.37			pH final = 0.72		

TABLA 32 : EXPERIMENTO CINETICA 14

100%Ac (-) = 250 μ m			TEMPERATURA 60° C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	C. Cu (g/l)	% Cu.EXT	C. Fe (g/l)	% Fe EXT
0	60	0.000	00.00	0.000	00.00
3	60	3.400	49.42	0.350	6.85
5	61	4.200	60.91	0.370	7.24
7	61	4.770	68.99	0.390	7.62
10	60	4.910	70.95	0.450	8.75
15	61	5.030	72.62	0.650	12.48
25	60	5.060	73.02	0.770	14.68
40	60	5.110	73.70	0.940	17.77
55	60	5.110	73.70	1.090	20.46
LF	--	5.110	73.70	1.490	27.54

CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA
COBRE = 1.720 g HIERRO = 1.529 g

COMPOSITO -40, + 400 MALLAS

pH inicial = 0.40 pH final = 0.67

TABLA 33 : EXPERIMENTO CINETICA 15					
BO%Ac (-) = 720 μ m			TEMPERATURA 60°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	C. Cu (g/l)	% Cu.EXT	C. Fe (g/l)	% Fe.EXT
0	60	0.000	00.00	0.000	00.00
3	60	2.550	50.32	0.250	4.89
5	60	3.120	61.60	0.280	5.47
10	61	3.370	66.42	0.310	6.04
15	60	3.560	70.04	0.380	7.37
20	61	3.980	77.94	0.510	9.79
30	60	4.070	79.61	0.770	14.57
40	60	4.090	79.98	1.030	19.29
55	60	4.090	79.98	1.300	24.13
LF	--	4.090	79.98	1.750	32.09
CONTENIDOS METALICOS EN 25 g DE CABEZA COBRE = 1.263 g ; HIERRO = 1.293 g					
COMPOSITO -6,+400 MALLAS; FRACCION -6,+60 MOLIDA					
pH inicial = 0.39			pH final = 0.75		

TABLA 34 : EXPERIMENTO CINETICA 16					
100%Ac (-) = - 75 μ m			TEMPERATURA 60°C		
TIEMPO (min)	TEMP (°C)	C. Cu (g/l)	% Cu.EXT	C. Fe (g/l)	% Fe EXT
0	62	00.00	00.00	0.000	00.00
3	63	10.62	55.75	0.200	20.62
5	63	15.37	80.65	0.220	22.68
10	62	16.24	85.22	0.230	23.70
15	62	16.71	87.67	0.250	25.75
20	62	17.08	89.59	0.260	26.78
30	62	17.25	90.48	0.290	29.84
40	63	17.45	91.52	0.320	32.89
55	63	17.46	91.57	0.350	35.94
LF	--	17.45	91.52	0.410	42.03
CONTENIDOS METALICOS EN 5 g DE CABEZA COBRE = 0.953 g ; HIERRO = 0.049 g					
CONCENTRADO DE MALAQUITA -200 MALLAS					
pH inicial = 0.37			pH final = 0.52		

CAPITULO

SEIS

**ANALISIS DE RESULTADOS DE
LAS PRUEBAS DE LIXIVIACION**

***ANALISIS DE RESULTADOS DE
LAS PRUEBAS DE LIXIVIACION.***

PRUEBAS PRELIMINARES

Al revisar las tablas de resultados de la pruebas preliminares se observa que:

- las cantidades de hierro y cobre extraídas son muy bajas cuando se adicionan agentes depresores, por lo que en este estudio no se utilizó alguno (tabla 12);
- en la misma tabla se observa que la ausencia de agitación tampoco beneficia la extracción de cobre en el mineral;
- la concentración usada en este estudio (75 g/l) es adecuada, ya al diluir la solución lixivante, disminuye notablemente la cantidad extraída, ya sea de cobre o bien de hierro, (tabla 13); un aumento en la concentración no reditua en un incremento notable en la cantidad extraída (tabla 16), ni tampoco la adición de iones cúpricos a la solución (tabla 17); Este tipo de información fué suficiente para realizar las pruebas de velocidad usando la concentración de 75 g/l de H_2SO_4 .

De los resultados registrados en las tablas 13 y 14 se observa que con la concentración de 75 g/l se tiene una velocidad de extracción mayor a la observada con las diluciones de ésta; se observa también que para esta concentración de lixivante tiempos mayores a 30 minutos no repercuten en aumentos importantes de la cantidad extraída: con 90 minutos más de lixiviación sólo se incrementó en un 3% la cantidad extraída. Para concentraciones menores, incrementos en el tiempo de lixiviación sí representan aumentos notables en la cantidad extraída, aunque dichas cantidades no son tan altas como la cantidad de hierro y cobre disueltos mediante la primera concentración.

En la tabla 15 se observa que porcentajes menores al 9.09% de sólidos en peso en la pulpa no influye sobre la cantidad de cobre extraída, pero se observa un comportamiento inverso cuando se aumenta la cantidad de sólidos; la cantidad de hierro disuelto no supera, para ninguna relación líquido/sólido analizada, el 20 % del hierro total presente en la muestra. Por esta razón se usó una relación liq./sól. de 10 a 1 (en peso) para las pruebas de cinética.

Se observa en las tablas 14 y 15 que para una concentración de lixiviante de 75 g/l y una relación liq/sól. de 9.09% se obtienen los mayores valores en cuanto a concentración de cobre en el licor final.

Con la velocidad de agitación utilizada (550 rpm) se observó que todos los sólidos se mantienen suspendidos y que no se promueve la formación de burbujas de aire dentro del reactor, eliminando así la presencia de aire como variable en los experimentos.

PRUEBAS DE VELOCIDAD DE LIXIVIACION

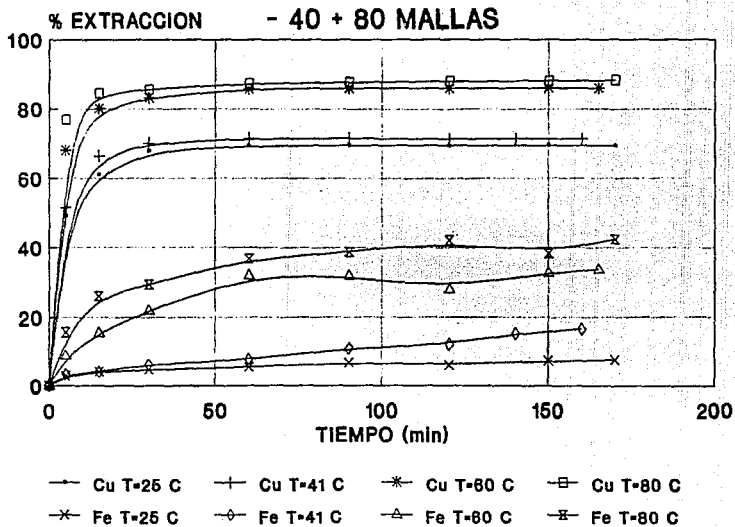
En los resultados de las pruebas de rapidez de lixiviación se observa que los cambios en el pH de la solución son mínimos y que sólo cuando se trabaja a temperaturas altas los cambios son más apreciables. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos, es posible evaluar, aunque de una manera aproximada, el consumo de ácido durante la lixiviación. La tabla 35 contiene los consumos estimados de ácido en cada experimento realizado. El cálculo se realizó tomando en cuenta el cambio en la concentración de H^+ respecto al incremento en la cantidad de cobre disuelto.

También se observa que la cantidad de Cu disuelto aumenta con el tiempo hasta un cierto momento, luego del cual la cantidad disuelta permanece constante.

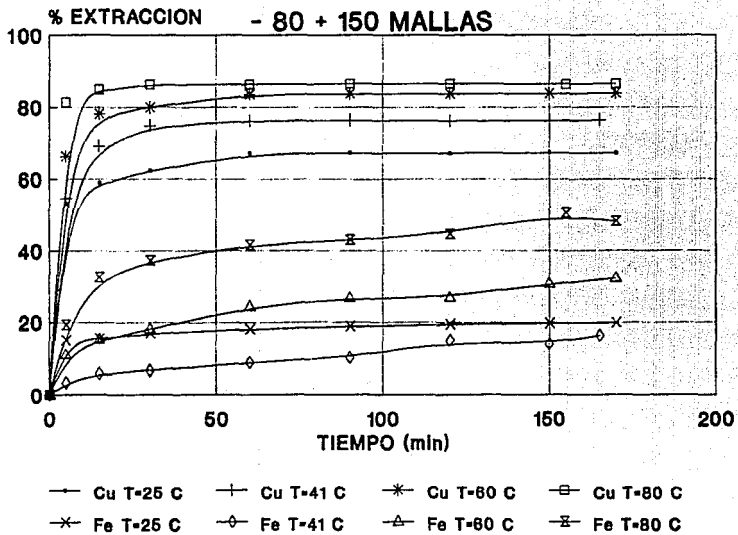
TABLA 35

CONSUMO ESTIMADO DE ACIDO		
EXPERIMETO	g H ⁺ / g Cu ²⁺	g H ₂ SO ₄ / g Cu ²⁺
1	0.0357	1.749
2	0.0284	1.392
3	0.0418	2.482
4	0.0333	1.632
5	0.0280	1.372
6	0.0399	1.955
7	0.0503	2.465
8	0.0381	1.867
9	0.0345	1.691
10	0.0481	2.048
11	0.0630	3.087
12	0.0434	2.127
13	0.0768	3.763
14	0.0421	2.063
15	0.0624	3.058
16	0.0067	0.328

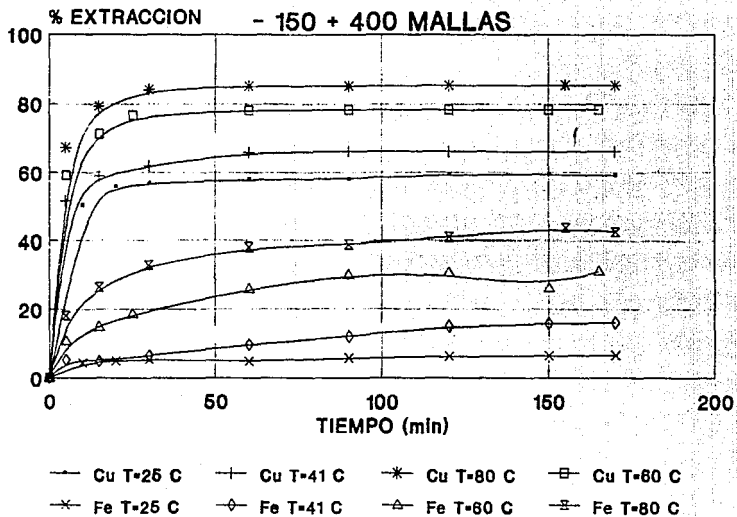
Con el objeto de representar gráficamente y visualizar este comportamiento, se graficaron los datos de % de Extracción contra tiempo de lixiviación, agrupándolos por tamaño de partícula para observar también la influencia de la temperatura. Las gráficas 8 a 10 muestran dichos datos.



GRAFICA B: VELOCIDAD DE LIXIVIACION DEL MINERAL Cu-Fe.
INTERVALO DE TAMARCO 1.



GRAFICA 9: VELOCIDAD DE LIXIVIACION DEL MINERAL Cu-Fe.
INTERVALO DE TAMARO 2.



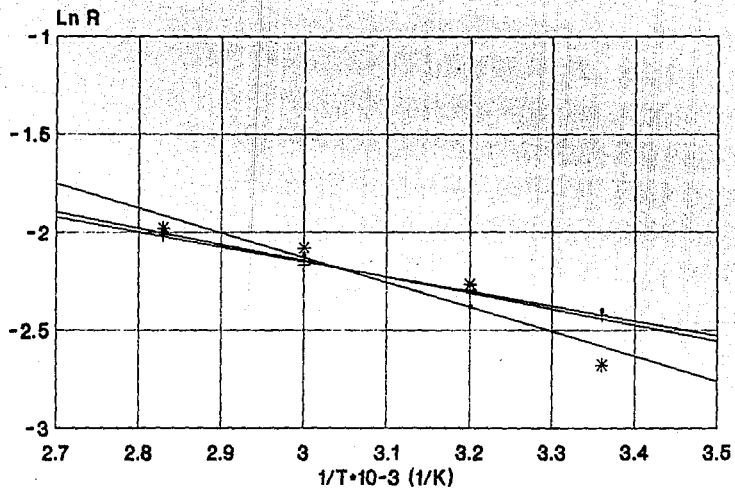
GRAFICA 10: CINETICA DE LIXIVIACION DEL MINERAL Cu-Fe.
INTERVALO DE TAMAÑO 3.

En ellas se observa que en los primeros minutos de lixiviación se disuelve la mayor parte del cobre, teniéndose una tendencia lineal que se vuelve asintótica con el tiempo. Se observa que a mayores temperaturas la pendiente de la parte lineal es mayor, así como el límite de extracción (parte asintótica). Al obtener las pendientes de la parte lineal se pueden conocer las velocidades específicas del proceso de lixiviación de cada tamaño analizado. La tabla 36 contiene las pendientes calculadas para cada experimento; con ellas se obtuvo la energía de activación para cada tamaño de partícula lixiviado.

TABALA 36

VELOCIDADES ESPECIFICAS DE REACCION (R) [■]			
TEMP (K)	TAMARO		
	-40, +80	-80, +150	-150, +400
298	0.0905	0.0888	0.0689
313	0.0925	0.1007	0.1035
333	0.1206	0.1145	0.1247
353	0.1318	0.1337	0.1379
■ En segundos ⁻¹			

Se graficó el logaritmo de estas velocidades contra el inverso de la temperatura para obtener la energía de activación en cada intervalo de tamaño (gráfica 11). Con un análisis de regresión lineal se calculó la pendiente de cada recta:
- el intervalo 1 tiene una energía de 1.6617 kcal/mol, con un



—+— -40,+80 Mallas —*— -80,+150 Mallas —*— -150,+400 Mallas

GRAFICA 11: CURVA DE ARRHENIUS PARA VELOCIDAD DE LIXIVIACION
POR INTERVALOS DE TAMAÑO .

coeficiente de regresión de 0.76521;

- el intervalo 2 tiene una energía de 1.5267 kcal/mol, con un coeficiente de regresión de 0.99813;

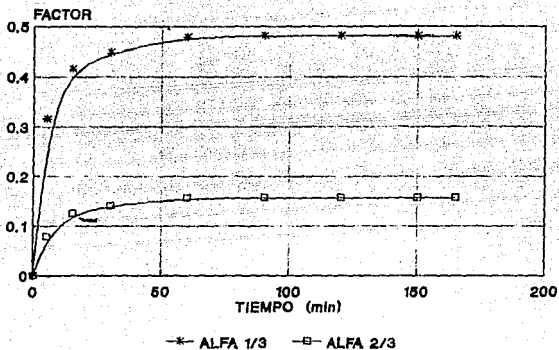
- el intervalo 3 tiene una energía de 2.5411 kcal/mol, con un coeficiente de regresión de 0.95081.

De acuerdo con los resultados anteriores es posible afirmar que el proceso de lixiviación es controlado cinéticamente por difusión, en cada uno de los experimentos realizados.

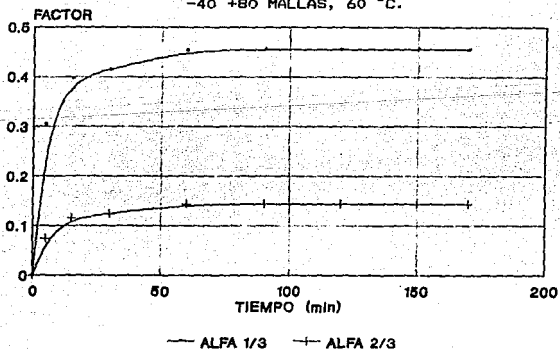
Para comprobarlo, se graficaron los factores correspondientes a los lados izquierdos de las ecuaciones 28 y 34, contra el tiempo de lixiviación (gráficas 12, 13 y 14) para los experimentos realizados a 60°C. El factor denotado como ALFA 1/3 corresponde con el modelo de disolución de partículas esféricas controlado por difusión a través de la superficie del sólido, mientras que el ALFA 2/3 corresponde a la misma geometría para el modelo topoquímico, suponiendo que los óxidos de hierro interfieran en la disolución del cobre al encontrarse en la superficie de los minerales de cobre.

Se observa que en todas las gráficas la tendencia lineal para la parte inicial del proceso es más marcada para los factores ALFA 1/3. Con ello se reafirma que el proceso de lixiviación de este material es controlado por difusión.

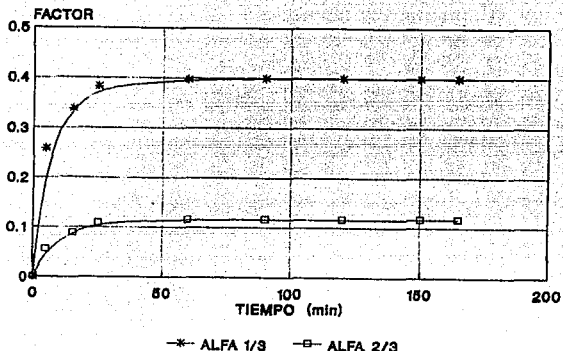
Debido a que los productos de reacción no limitan la velocidad de la extracción (por tratarse de un proceso difusional), la tendencia asintótica de la extracción de cobre puede deberse a características puramente químicas de la solución: a mayores temperaturas de lixiviación se observa que el límite de extracción aumenta, lo cual puede relacionarse con la actividad química del ácido, pero también debe notarse que los límites de extracción no son los mismos para todos los intervalos, y que las concentraciones de los licores finales para los tres intervalos de tamaño, a una misma temperatura, no son las mismas. Por lo tanto,



GRAFICA 12: FACTORES ALFA PARA EL EXPERIMENTO 7,
-40 +80 MALLAS, 60 °C.



GRAFICA 13: FACTORES ALFA PARA EL EXPERIMENTO B,
-80 +150 MALLAS, 60°C.



GRAFICA 14: FACTORES ALFA PARA EL EXPERIMENTO 9,
-150 +400 MALLAS, 60 °C.

los límites de extracción no sólo se relacionan con la actividad misma del lixiviante, sino también con la presencia del hierro y otras impurezas alimentadas al proceso que entran en solución, ya que en cada intervalo de tamaño la composición química de la cabeza es diferente.

En las gráficas 8, 9 y 10 se observa que la cantidad de hierro nunca es mayor a la cantidad de cobre en el intervalo de tiempo estudiado, pero ésta tiende a aumentar conforme aumenta el tiempo de lixiviación sin presentar comportamiento asintótico marcado; en general se puede decir que la velocidad de disolución del hierro en el agente lixiviante usado es siempre menor a la velocidad del cobre para cualquier tamaño de partícula y temperatura de lixiviación.

En las tablas 19 a 30 se observa que la concentración de hierro siempre es menor a la de cobre para cualquier intervalo de

tamaño y temperatura de lixiviación. La máxima concentración de hierro observada fué de 3.3 g/l a la temperatura de 80°C después de 170 minutos de lixiviación, mientras que para las mismas condiciones, la concentración de cobre fué de 5.7 g/l.

Con lo anterior es posible deducir que tiempos de lixiviación mayores a 1.5 horas no son recomendables, pues para cualquier intervalo de tamaño y a cualquier temperatura, las mayores cantidades posibles de extracción de cobre se alcanzan en tiempos menores a éste, y por el contrario, conforme aumenta el tiempo de lixiviación la cantidad de hierro que se extrae aumenta paulatinamente impurificando más a los licores obtenidos.

Se observa que, para cualquier intervalo de tamaño, la cantidad disuelta de cobre a temperaturas de lixiviación de 80 y 60 °C no difiere considerablemente, ni tampoco la concentración de cobre en la solución, no siendo el caso para el hierro, ya que este incremento en temperatura marca notablemente la diferencia entre las cantidades disueltas (gráficas 8, 9 y 10).

Es de notarse en dichas gráficas, que el intervalo donde se obtienen los mayores porcentajes de extracción es aquel con menores contenidos metálicos en la cabeza, tanto de cobre como de hierro.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores se realizaron los experimentos 13, 14 y 15; con ellos se estudió el comportamiento del sistema cuando se modificaba la distribución de tamaño en la alimentación. Se usó la temperatura de 60°C debido al comportamiento antes señalado.

En el experimento 13 se alimentó a lixiviar la fracción -6 mallas obtenida de la trituración secundaria; se observa en la gráfica 18 que esta distribución de tamaño no permite una adecuada disolución de los valores.

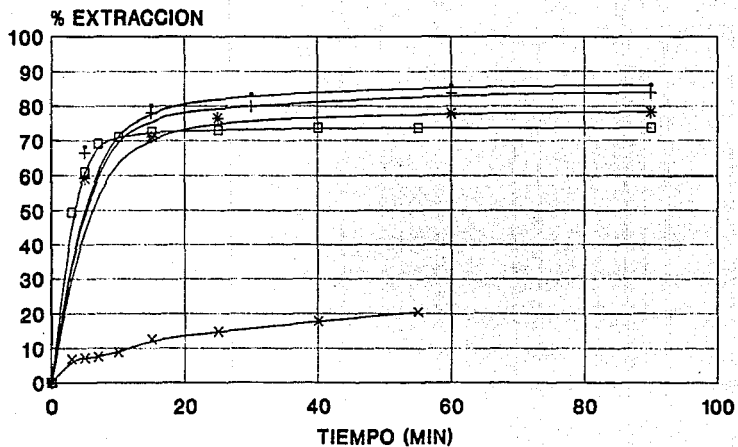
En los resultados obtenidos del experimento 14, se observó que la concentración obtenida al alimentar los tres intervalos de tamaño es menor a la obtenida con el tamaño más fino, pero mayor a la obtenida con el tamaño más grueso. En la gráfica 15 se muestran los resultados comparándolos con los obtenidos en los experimentos 7, 8 y 9. No se puede considerar a la cantidad extraída como un parámetro fuerte de comparación debido a que la cabeza de mineral alimentado difiere según el intervalo de tamaño.

En dicha gráfica se observa que la máxima extracción se tiene en el intervalo más grueso, mientras que la mínima corresponde al compuesto. Para los mismos experimentos se graficó la concentración obtenida como función del tiempo (gráfica 16); en ella se observa que la concentración se incrementa conforme disminuye el intervalo de partícula, y que la concentración obtenida en el compuesto es ligeramente mayor a la obtenida en el intervalo más grueso.

En ambas gráficas puede verse que la velocidad inicial de disolución del cobre en el compuesto es mayor que para cualquier intervalo, pero el valor máximo de extracción es menor a cualquier intervalo por separado.

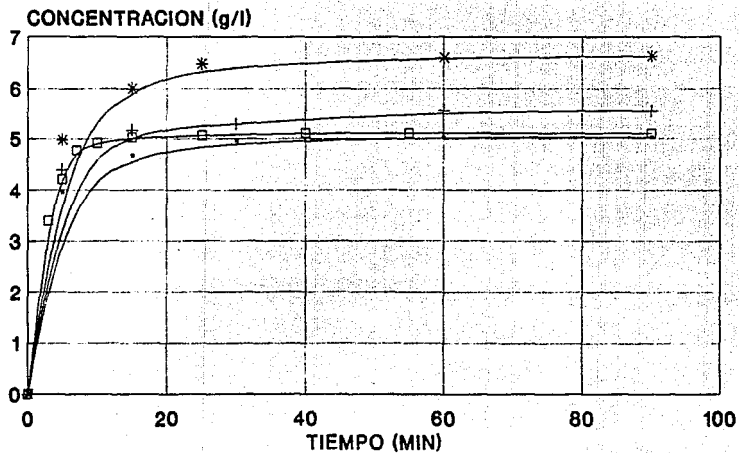
Al graficar los factores ALFA para el experimento 14 (gráfica 17), se observa la misma tendencia observada en los experimentos 7, 8 y 9 por lo que es posible afirmar que la disolución del compuesto también es cinéticamente controlada por difusión.

Con los experimentos 13 y 15 se comprueba que una mayor extracción es posible cuando se alimentan tamaños finos de partícula a la lixiviación. La gráfica 18 resalta este hecho; se observa que con una distribución como la obtenida en las pruebas de molienda (gráficas 6 y 7) alimentada junto con los finos de trituración al proceso, se pueden tener buenas recuperaciones de cobre (cerca del 80%).



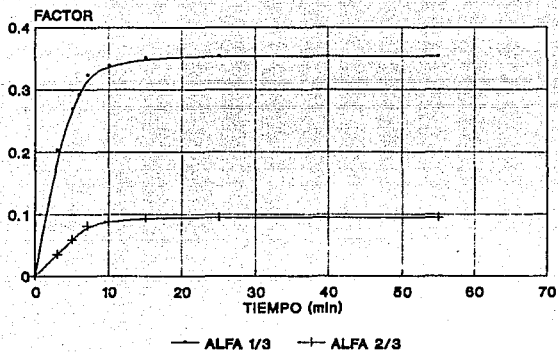
—+— Cu EXP 7 —+— Cu EXP 8 —*— Cu EXP 9
 —□— Cu EXP 14 —x— Fe EXP 14

GRAFICA 15: COMPARACION DE LA VELOCIDAD DE LIXIVIACION DEL
 COMPOSITO -40 +400 MALLAS A 60 °C.

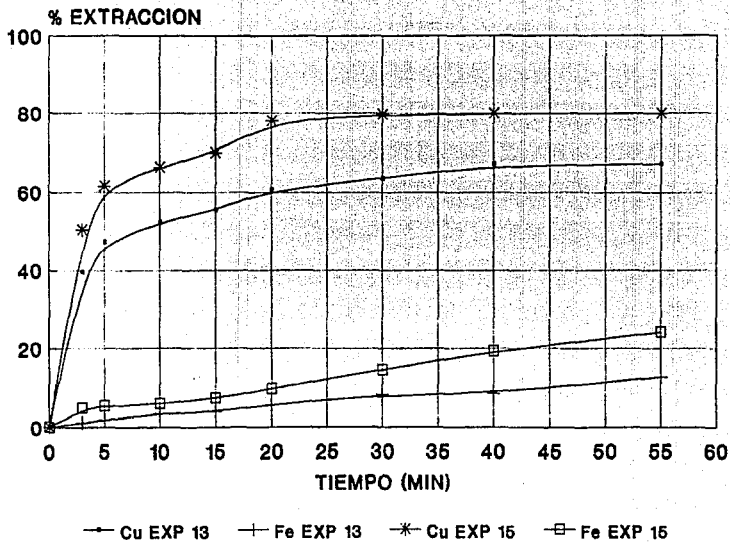


—•— -40+80 MALLAS —+— -80+160 MALLAS
 —*— -150+400 MALLAS —□— COMPOSITO

GRAFICA 16: COMPARACION DE LA VELOCIDAD DE LIXIVIACION DEL
 COMPOSITO -40 +400 MALLAS A 60 °C, EN FUNCION
 DE LA CONCENTRACION.

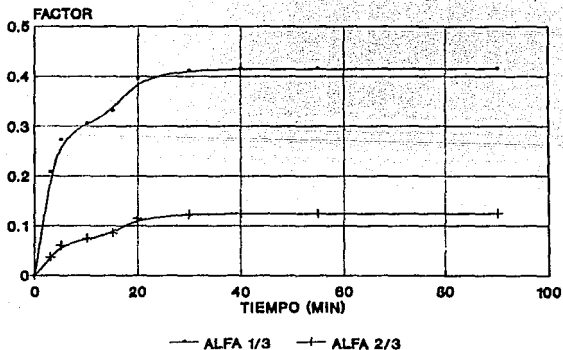


GRAFICA 17: FACTORES ALFA PARA EL EXPERIMENTO 14,
-40 +400 MALLAS, 60°C.



GRAFICA 18: COMPARACION DE LA VELOCIDAD DE LIXIVIACION DEL COMPOSITO -6 +400 CON EL OBTENIDO DEL MATERIAL MOLIDO Y EL INTERVALO -40 + 400; 60 °C.

Una gráfica de los factores ALFA contra el tiempo (gráfica 19) para el experimento 15 señala dos aspectos: al ampliarse la distribución de tamaños alimentados al proceso, éste presenta desviaciones respecto a ser cinéticamente controlado por difusión en los primeros tiempos, lo cual repercute en una disminución en la velocidad inicial del proceso, pero no por ello desaparece la tendencia asintótica de extracción.



GRAFICA 19: FACTORES ALFA PARA EL EXPERIMENTO 15,
60 °C.

Finalmente, en el experimento 16 se observó que con una cabeza con mayor contenido de cobre se obtienen licores con magnífica concentración; se confirmó la tendencia de disolución, ya que se tiene un comportamiento idéntico al observado en la pruebas por intervalos. En dicho experimento se observa que el porcentaje de hierro extraído es alto, pero las concentraciones son muy bajas, ya que la cabeza contenía poco hierro. La gráfica 20 presenta los resultados de este experimento.

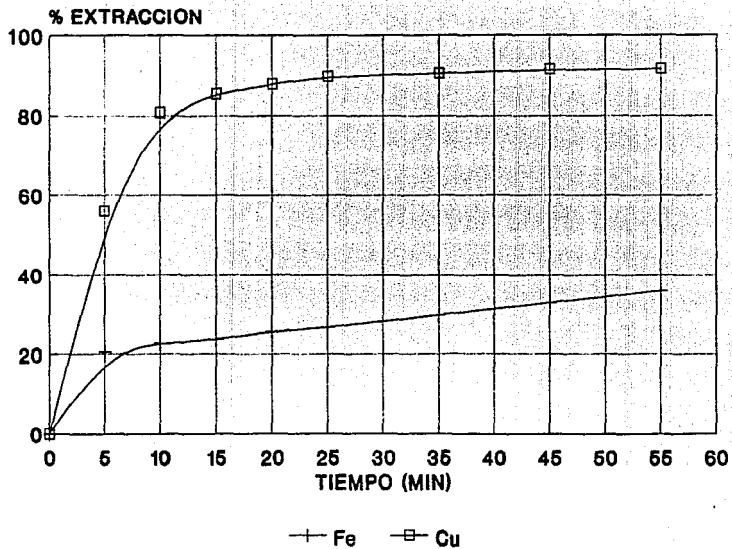
De la tabla 36 se observa que las velocidades de disolución para una misma temperatura tienen valores similares, excepto para el intervalo -150 +400, en el cual es ligeramente mayor.

Al calcular la pendiente en la parte lineal de la gráfica 20 se obtiene una velocidad específica de $0.13333s^{-1}$, valor muy similar al obtenido a $60^{\circ}C$ para cualquier intervalo de tamaño estudiado.

Es de notarse que el intervalo con mayor energía de activación asociada es el de -150 +400, posiblemente porque en una misma cantidad de material existe un mayor número de partículas y por lo tanto de capas de difusión, requiriéndose más energía para llevar a todos los iones cúpricos formados fuera de las capas. Se observa que los valores de energía de activación son muy similares entre los otros dos intervalos.

Por lo anterior, alimentar a este proceso una cantidad muy grande de finos podría tener como consecuencia una disminución en la velocidad de extracción, así como un menor límite de extracción. Lo mismo sucederá si se alimentan amplias distribuciones de tamaño (gráfica 19) ya que el proceso se desvía de su comportamiento cinético.

Con la información obtenida no es posible llegar a conocer el mecanismo que gobierna la disolución del cobre en este mineral.



GRAFICA 20: VELOCIDAD DE LIXIVIACION DEL CONCENTRADO DE MALAGUITA A 60°C. (EXP. 16).

CAPITULO

SIETE

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

El material estudiado es un mineral con elevadas leyes de Cu y Fe, resultado de una alteración supergénica que le dá características de fácil disolución. El cobre se encuentra presente como carbonatos, mientras que el hierro está como óxidos hidratados.

Los productos finos de trituración son lixiviados adecuadamente en ácido sulfúrico (75 g/l) obteniéndose extracciones superiores al 80 % durante 1.5 hrs de lixiviación a 60°C.

La velocidad de lixiviación se ve incrementada por el aumento de la temperatura de lixiviación y por la disminución del tamaño de partícula alimentado al proceso.

La disolución del cobre en este mineral es un proceso controlado cinéticamente por difusión, con energías de activación del orden de 2 kcal/mol.

Una amplia distribución de tamaños disminuye la velocidad de disolución y hace desviarse al material del comportamiento cinético observado para intervalos de tamaño discretos.

El consumo de ácido para la disolución del cobre en este mineral es del orden de 1.5 g de H₂SO₄ por gramo de cobre disuelto. La disminución de la cantidad de hierro en la cabeza alimentada reduce la cantidad de ácido consumido en la lixiviación.

COMENTARIOS.

Para corroborar las fases presentes en el mineral se recomienda analizar por difracción de rayos X a la cabeza mineral, esto con el fin de precisar los porcentajes de las fases presentes así como para cuantificar otras no detectadas y que pudieran interferir en la disolución del cobre en este mineral.

En las pruebas de velocidad de lixiviación se requerirá de un mayor número de muestras en los intervalos de tiempo entre los 0 40 minutos para poder contar con mas datos y reafirmar la tendencia de disolución en los primeros momentos de lixiviación, así como para poder establecer el orden de reacción del proceso.

También se sugiere proponer otra técnica experimental que pudiera ayudar a establecer el mecanismo de disolución del cobre en este material.

Realizar pruebas de velocidad de lixiviación para productos gruesos de trituración y de enriquecimiento de los licores extraídos en ambos estudios (extracción con solventes) dará un panorama más amplio para la viabilidad de la extracción del cobre presente en el mineral.

* BIBLIOGRAFIA.*

- 1.- TAYLOR, S.R.; Abundance of chemical elements in the continenetal crust; Geochi. Cosmochim. Acta 28, 1280 (1964).
- 2.- AIMPE; Minas mexicanas, Tomo 1. Jorge Ordoñez (Ed), México, (1986). pp. 39 - 54, 59 - 72, 95 - 119, 185 - 211.
- 3.- CRAIG & VAUGHAN; Ore Microscopy & Ore Petrography. John Wiley & Sons Inc., (1980). pp. 201 - 205, 207 - 210, 270 - 271.
- 4.- DANA & FORD; Tratado de Mineralogía. Cia. Editorial Continental, México. 1a. ed., (1969). pp. 446 - 474, 575, 809, 820, 826.
- 5.- BISWAS & DAVENPORT; Extractive Metallurgy of Copper. Pergamon Press, U.K.; 2nd. ed., (1980). pp. 254 - 270, 328, 329.
- 6.- JACKSON, E.; Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. Ellis Horwood Limited, U.K.. 1st. ed., (1986). pp. 20 - 24, 42 - 73.
- 7.- HABASHI, F.; Principles of Extractive Metallurgy, Vol. II. Gordon & Brech Press Inc., USA. 1st. ed. (1970). pp. 7 - 23, 67 - 71.
- 8.- NEWTON, J.; Extractive Metallurgy. John Wiley & Sons Inc. USA. 1st. ed. (1959). pp. 14 - 17, 422 - 427.

- 9.- EVANS & SHEFFER; Dump and Heap Leaching Practices in the West of USA. Mining Congress J. 54 (9), 96 - 100. (1968).
- 10.- THEYS, L.; Forty Years of Progress in Hydrometallurgy and Electrowinning of Copper - The Experience of Union Miniere. C.I.M. Bull. 63, 339 - 351. (1970).
- 11.- ROSENQVIST, T. Fundamentos de Metalurgia Extractiva. Limusa, México. 1a. ed., (1987). pp.467 - 468.
- 12.- GARRELS & CHRIST; Solutions, Minerals and Equilibra. Freeman, Cooper & Co., USA. 1st. ed., (1965). pp. 154 - 157, 239 -241.
- 13.- WASWORTH & SOHN (EDS); Rate Processes of Extractive Metallurgy. Plenum Press, USA. 1st ed., (1979). pp. 133 - 198.
- 14.- WARREN & DEVUYST; Leaching of Metal Oxides, in International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, (1973). Evans and Shoemaker (Eds.), AIME, pp. 229.
- 15.- WILLS, B.A.; Tecnología de Procesamiento de Minerales. Limusa S. A., México. 1a. ed., (1987). pp. 125 -133.