

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL EN METALURGIA EXTRACTIVA

**OPTIMIZACION DEL PROCESO DE  
LIXIVIACIÓN – REGENERACIÓN EN PLANTA  
DE MOLIBDENITA CON ALTOS CONTENIDOS  
DE COBRE DIVISIÓN ANDINA CODELCO**

**Alvaro Djamil Zaied Méndez**

Profesor Guía:  
Dr. Robinson Constanzo Rojas

**Marzo de 2016**

*“Esta memoria se la dedico a mi abuelo, que desde algún lugar siempre me cuida”*

# **Agradecimientos**

Primero que todo agradecer a mi madre, Elizabeth Méndez, por entregarme todos los valores que me han convertido en un profesional, mi padre, Emilio Zaied, que me apoyo en cada minuto de mi carrera con una palabra de aliento y reflexión cuando fue necesario y por último a mis hermanos que siempre mostraron su amor incondicional.

También darle las gracias a cada uno de mis grandes amigos de la universidad, Cristian Araya, Francisco Tijoux, Javier Segura, Sergio Rojas y Marcela Raby, un grupo que se formó desde el primer año de universidad con los que pasamos momentos de penas y glorias, considerados hoy en día como parte de mi familia.

Agradecer además a mi profesor guía Robinson Constanzo, que desde investigación II me apoyó en los proyectos, entregando conocimiento, consejos y dedicación. Muchas gracias futuro colega.

Por último pero no menos importante agradecer a todo el equipo Andina, principalmente a Claudio Pizarro, Jose Vega, Nelson Borquez y Rodrigo Chandía, que durante toda mi estadía en planta estuvieron apoyando mis ideas y ayudando a concretarlas.

# Resumen

En el siguiente trabajo de memoria de título se busca establecer control en línea sobre los tiempos de lixiviación en los reactores Pfaudler y la concentración de cloruro férrico utilizado en el proceso, ubicados en la planta Lixiviación – Regeneración (L.R) de la división Andina de CODELCO, además de realizar una revisión del comportamiento del proceso desde Enero del 2015 hasta Octubre del año mencionado.

Los reactores utilizados procesan concentrado de molibdenita, proveniente de la planta de flotación selectiva de molibdeno, esta arrastra hasta un 5% de cobre, principalmente como calcopirita que debe ser extraída para obtener un producto con no más de un 0,3% de cobre, condición requerida por el cliente.

Distintos estudios han demostrado la factibilidad de lixiviar la calcopirita utilizando cloruro férrico y altas temperatura en reactores autoclave, logrando una recuperación hasta de un 95% de cobre.

Mediante pruebas experimentales desarrolladas en planta el año 1998 se logró determinar un tiempo estándar de 100 minutos de lixiviación.

Esta propuesta surge con dos objetivos principales:

- Eliminar el tiempo estándar de lixiviación mediante la lectura en línea del potencial de oxidación – reducción (o por sus siglas en inglés ORP) que asegure el consumo total del cloruro férrico.
- Establecer una relación entre la concentración de cloruro férrico y la lectura de ORP, con el fin de eliminar los métodos de valoración manual utilizados en la actualidad.

Esta relación entre potencial y concentración de cloruro férrico se relaciona directamente con la ecuación de Nernst, ya que el proceso se realiza a una temperatura constante.

Para iniciar el desarrollo de la propuesta, fue necesario realizar un estudio sobre el consumo de insumos y operación de los equipos, lo cual demostró tiempos excesivos de permanencia de la pulpa lixiviada en los reactores y un sobre consumo de cloruro férrico.

Posteriormente se realizaron pruebas de lixiviación a escala de laboratorio, si bien no se simularon las condiciones de temperatura y presión utilizada en operación (120 ° C y 2 atm) no influye con los resultados, ya que la reacción está sujeta a un control químico, afectando solamente la cinética de la reacción. Por su parte las pruebas de concentración de cloruro férrico se realizaron mediante muestreo en distintos días, analizando concentración de  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ , HCl mediante métodos de valoración y FRX, además de medir el ORP de cada muestra.

De las pruebas realizadas en esta investigación se lograron obtener los siguientes resultados:

- Las lecturas de ORP en las pruebas de lixiviación demuestran una baja de potencial a medida que el Cloruro férrico es consumido, desde un rango de 570 y 530 [mV] hasta 470 [mV] en un tiempo de 120 minutos en promedio.
- El análisis del proceso mostro un sobre consumo de un 30% de cloro en el proceso y un 60% de Chatarra de Fierro, los que llegan a sumar un gasto extra de 300.000 US\$/año.

# **Lista de Contenidos**

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	8
<b>1. CONTEXTO</b> .....	8
<b>1.2 OBJETIVOS</b> .....	10
1.2.1 Objetivo general .....	10
1.2.2 Objetivos Específicos.....	10
<b>1.3 HIPOTESIS</b> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>1.4 ALCANCES DE LA MEMORIA</b> .....	10
<b>CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES DE LA EMPRESA</b> .....	11
<b>CAPÍTULO 3: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
<b>3.1 YACIMIENTO DE MOLIBDENO Y PROCESO DE PURIFICACIÓN</b> .....	14
3.1.1 Yacimientos de cobre – molibdeno.....	14
3.1.2 Purificación de concentrado de molibdeno .....	14
3.1.3 Modelo de control por difusión a través de un sólido poroso.....	19
3.1.4 Energía de activación y reacciones de minerales sulfurados con cloruro férrico.	21
<b>3.2 DESCRIPCIÓN PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE LA CALCOPIRITA     PRESENTE EN EL CONCENTRADO DE MOLIBDENO Y REGENERACIÓN     DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE DE CLORURO FÉRRICO EN LA PLANTA     L.R. DIVISIÓN ANDINA CODELCO</b> .....	23
3.2.1 Preparación de la pulpa para lixiviación Mo - Cu.....	24
3.2.3 Filtrado y envasado de molibdeno con bajo contenido de cobre .....	27
3.2.3 Cementación del cobre presente como cloruro cúprico. ....	29
3.2.4 Regeneración de Cloruro férrico a partir de Cloruro Ferroso .....	32
<b>CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	35
<b>4.1 BALANCE DE MATERIA</b> .....	35
<b>4.2 RECOPIACION GENERAL DATOS DE PRODUCCIÓN</b> .....	43
4.2.1 Tiempo promedio de permanencia de la pulpa Mo - Cu en los reactores de lixiviación.....	43
<b>4.3 MONTAJE EXPERIMENTAL</b> .....	46
4.3.1 Procedimiento experimental.....	47

<b>4.4 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN</b> .....	50
4.4.1 Materiales y equipos utilizados en las pruebas de lixiviación de pulpa Mo – Cu a escala laboratorio.....	51
4.4.2 Condiciones experimentales.....	51
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	53
<b>5.1 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN</b> .....	53
<b>5.2 MEDICION DE ORP EN LAS MUESTRAS DE CLORURO FÉRRICO</b> .....	55
<b>5.3 ANÁLISIS DE LA OPERACIÓN DE LA PLANTA L.R DE LA DIVISIÓN ANDINA</b> .....	57
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES</b> .....	60
<b>CAPÍTULO 7: RECOMENDACIONES</b> .....	62
<b>CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFÍA</b> .....	63
<b>ANEXO A Especificación técnica equipos planta lixiviación – regeneración</b> .....	66
<b>A.1 ESTANQUE PREPARACIÓN TERCEROS</b> .....	67
A.1.1 descripción del proceso .....	67
A.1.2 descripción de válvulas y bombas .....	69
<b>A.2 REACTORES</b> .....	70
A.2.1 descripción del proceso .....	70
A.2.2 descripción de válvulas y bombas.....	72
<b>A.3 ENFRIADORES</b> .....	73
A.3.1 descripción del proceso .....	73
A.3.2 descripción de válvulas y bombas .....	75
<b>A.4 FILTRO SIEMENS 1500</b> .....	76
A.4.1 descripción del proceso .....	76
A.4.2 descripción de válvulas y bombas .....	78
<b>ANEXO B Análisis concentración cloruro férrico</b> .....	80
B.1 Procedimiento titulador DL-28.....	81
<b>ANEXO C Diagrama de pourbaix triclouro de arsénico y tetracloruro de plomo</b> ....	88
<b>ANEXO D Cálculo del volumen de <math>FeCl_3</math> necesario para lixiviar una cierta cantidad de concentrado de molibdeno alto cobre</b> .....	90
<b>D.1 CALCULO CLORURO FERRICO NECESARIO EN LAS LIXIVIACIONES DE LA PULPA Mo-Cu</b> .....	91

# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

---

## 1. CONTEXTO

En la minería del cobre se pueden encontrar distintos tipos de yacimientos mineros, el principal subproducto de su explotación es el molibdeno, el cual está presente como molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) y debe ser recuperado mediante una flotación selectiva. Según el dimensionamiento que tenga el circuito se lograra obtener un concentrado de alta calidad y con bajos niveles de Cu, los cuales son exigidos para la maquilación del producto, transformándolo en óxido de molibdeno comercial.

Para los concentrados de molibdeno producidos por la división Andina, la empresa maquiladora Molymet exige que el contenido de Cu sea menor a un 0,4%, con lo que sería necesario agregar una serie de etapas de limpieza al circuito, afectando a la recuperación global. Por esta razón se realiza un proceso de lixiviación en reactores autoclave llamado proceso LR (Lixiviación y Regeneración), este proceso utiliza como agente lixivante cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) que acompleja el Cu llevándolo a fase líquida sin afectar el Mo, para luego ser filtrado, lavado, envasado y enviado a la maquila.

Este proceso además de tener la producción de Mo con bajos contenidos de Cu consta de dos etapas adicionales, una cementación de Cu y posterior a esta una planta de cloro, en la cual se regenera el cloruro férrico utilizado en el proceso.

Las variables críticas que presenta este proceso son los tiempos de lixiviación en los reactores autoclave y la cantidad de cloruro férrico utilizado en el proceso.

Analizando las variables críticas esta memoria de título busca validar la medición de ORP en los reactores autoclave, con el fin de entregar un dato exacto de cuando la reacción de lixiviación está completa mediante la concentración de cloruro férrico, además realizar pruebas para determinar en línea la concentración de cloruro férrico utilizado en la preparación.



Para lo anterior se realizarán pruebas de lixiviación a escala de laboratorio utilizando sensores de potencial y ORP, con el fin de determinar si los sensores son capaces de medir variaciones de cobre cuando es menor a 0,3%. Además, se utilizarán los mismos sensores para medir concentraciones del ion  $\text{Fe}^{+3}$  en la solución lixivante y si existe alguna relación perceptible entre el potencial y la concentración del ion mencionado, esto con el fin de evitar un sobreconsumo del reactivo, lo que provoca efectos adversos en la cementación.

Por último, se realizará un análisis de los insumos para los meses comprendidos entre Enero del 2015 y Octubre del año mencionado, para determinar el sobreconsumo mensual, los efectos que conllevan estas prácticas y las medidas que deben ser tomadas para evitar esto.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo general**

Determinar la viabilidad de un sensor ORP en la cuantificación de la tasa de reacción del cloruro férrico en los reactores de lixiviación en la planta L.R. de la división Andina de CODELCO.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

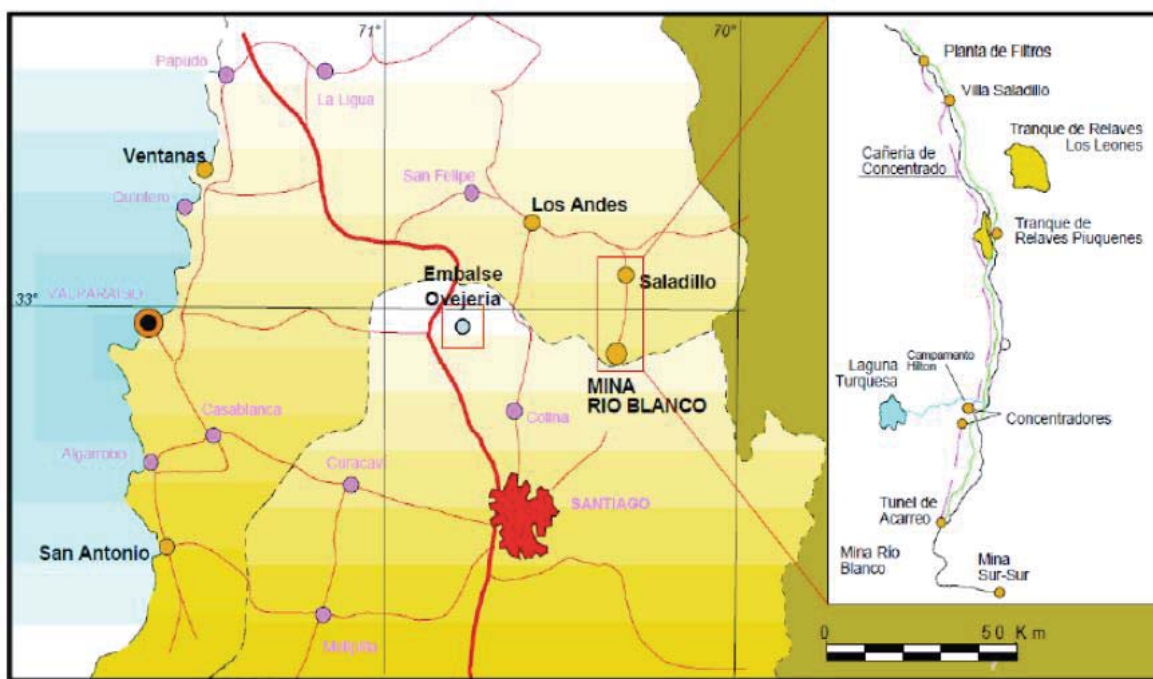
- Análisis del proceso de producción de molibdeno con bajo 0,3% de cobre, desde Enero del 2015 hasta Octubre del año mencionado.
- Realizar un montaje experimental que permita determinar la factibilidad de los sensores ORP en condiciones operacionales de planta.
- Analizar factibilidad de utilizar el sensor para determinar la concentración del ion  $Fe^{3+}$  en la solución lixiviante de cloruro férrico.
- Analizar los efectos del exceso de cloruro férrico en el proceso.

## **1.4 ALCANCES DE LA MEMORIA**

El alcance de este estudio se relaciona directamente con el ahorro de los principales insumos de la planta L.R. de la división Andina de CODELCO, Cloro en estado gaseoso y chatarra de hierro, los que representan gastos en la operación sobre los \$US 1.100.000 por año, controlar la producción de Molibdeno comercial con bajos contenidos de cobre.

## CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES DE LA EMPRESA

División Andina es una de las Divisiones de CODELCO Chile que opera en el yacimiento Río Blanco cuya explotación comenzó en 1970 con minería subterránea y en 1980 comienza con el desarrollo de la minería a rajo abierto, extrayendo concentrados de cobre y molibdeno de dos sectores: la mina subterránea río Blanco; y la mina a rajo abierto Sur-Sur y Don Luis. Se ubica en la alta cordillera andina de la quinta región de Valparaíso, entre los 3.700 y 4.200 (m) de altura sobre el nivel del mar, a 50 (km) al noroeste de Santiago, a unos 30 (km) de la carretera internacional a Mendoza (Argentina) desde el poblado de río Blanco y a 45 (km) al este de la ciudad de Los Andes, provincia de Aconcagua, como se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1:** Ubicación división Andina CODELCO

El programa 2015 contempla una producción de 219.075 [TMS] (toneladas métricas secas) de cobre fino, en donde 2.300 son por tratamiento de relave y 6.000 [TMS] de molibdeno,

de las cuales 1.178 son producidas de concentrado proveniente de la división Teniente de CODELCO.

El proceso utilizado en los minerales DAND es mediante concentración, comenzando con una molienda SAG y convencional, flotación rougher convencional, flotación de limpieza mediante columnas de flotación, separación de cobre y molibdeno por flotación selectiva, filtración y almacenamiento de cobre y molibdeno BC.

La planta de molibdeno y filtrado de cobre (SPMFC) recibe concentrado mixto desde la planta concentradora, el cual es sometido a una flotación selectiva para obtener concentrado de molibdeno con alta concentración de cobre (AC), el cual debe ser procesado para cumplir los parámetros pedidos por MolyMet, en donde el porcentaje de cobre no debe ser mayor a un 0,3% y el cloro que no debe sobrepasar las 3000 [ppm].

La producción por turno de la planta L.R. es aproximadamente 12 maxisacos de BC, contando en su línea dos TK (estanque) agitados de preparación de 30 [m<sup>3</sup>], 5 reactores autoclaves Pfaudler de 5 [m<sup>3</sup>], lavador de gases, 2 TK enfriadores de 5 [m<sup>3</sup>] y 1 de 30 [m<sup>3</sup>], TK de producción de 10 [m<sup>3</sup>], Filtro prensa SIEMENS 1500 y circuito de anillos de secado, el detalle de estos equipos se encuentra en el Anexo A.

La operación para bajar el porcentaje de cobre desde un 4% a 0,3% comienza desde el TK de preparación, donde se genera la mezcla de cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) y el concentrado de molibdeno AC que luego se carga a cada uno de los reactores de lixiviación. Una vez terminado el tiempo de lixiviación se descargan los reactores a los enfriadores 1 y 2 para luego pasar al enfriador 3, el cual una vez llegada la temperatura (máximo 70°C) puede pasar al TK de producción y alimentar al filtro SIEMENS 1500 y este a su vez descargar el producto a los discos secadores. La distribución general de la planta y la especificación de los equipos se muestra en la Figura 2.2:

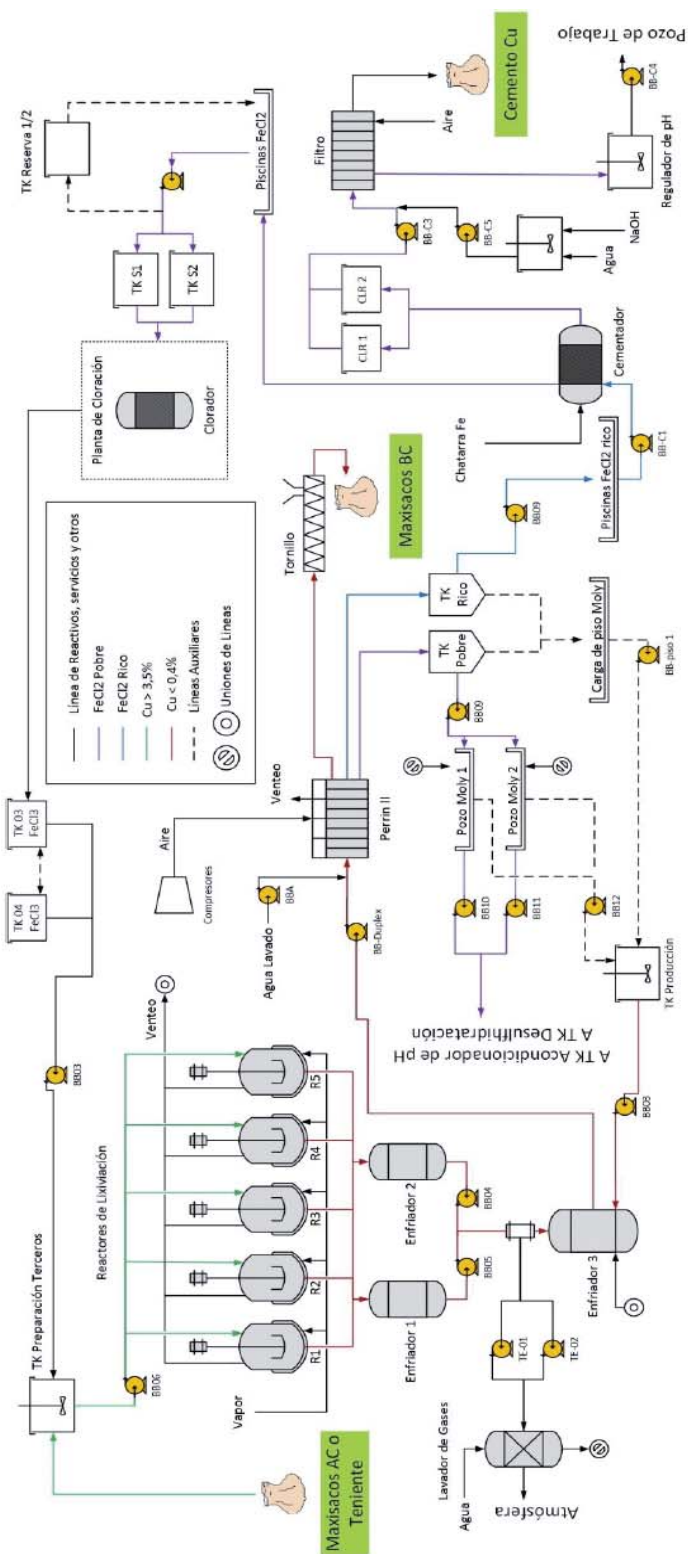


Figura 2.2: Lay-Out planta L.R. división Andina CODELCO.

# Capítulo 3:

## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

### 3.1 YACIMIENTO DE MOLIBDENO Y PROCESO DE PURIFICACIÓN.

#### 3.1.1 Yacimientos de cobre – molibdeno

Los yacimientos de calcopirita, en algunos casos, pueden ser pórfidos cupríferos, en donde la mena principal es cobre y el molibdeno está presente en menor concentración. Esto hace necesario tener procesos de recuperación colectiva de la mayor cantidad de cobre y molibdeno y una flotación selectiva, en donde se puedan separar estos dos productos.<sup>1</sup>

La manera tradicional de separarlos es mediante una flotación selectiva del molibdeno, en este proceso el cobre es depresado mediante sulfhidrato de sodio (NaSH) y procesado en circuitos de limpieza para disminuir la concentración de cobre.

#### 3.1.2 Purificación de concentrado de molibdeno

El concentrado de molibdeno, según el circuito de limpieza-concentración que tenga la planta de flotación selectiva, puede llevar entre un 1,5% a 6% de cobre presente como impureza, el cual puede ser entregado a la maquilador para procesarlo y llevarlo a trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) para ser comercializado, pero a mayor cantidad de cobre, mayor es el costo de proceso. En estos casos se recurre a una lixiviación oxidativa, con el fin de bajar la concentración de cobre.

Este procesos se realiza mediante sales férricas, principalmente sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) y cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) en un ambiente ácido.

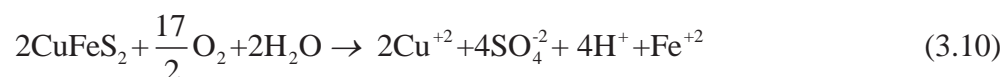
---

<sup>1</sup> Jorge Acosta, Humberto Chirif, 2013. “Modelos de Yacimientos y Metalogenia”.

Además de los procesos nombrados anteriormente existen tecnologías alternativas para la purificación del concentrado, como se nombran a continuación:

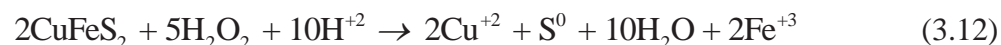
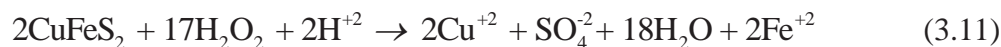
- **Lixiviación de cobre con O<sub>2</sub> en reactores autoclave y presión:**

El concentrado de Mo – Cu es lixiviado mediante el aumento de la temperatura y presión dentro de los reactores, lo cual aumenta la cinética de la reacción completando el proceso en horas. Las condiciones de operación deben ser en un ambiente ácido, con temperaturas y presiones de entre 200 – 220 [°C] y 100 [psi] respectivamente, en la Ecuación 3.10 se muestra la reacción de la calcopirita con el oxígeno:



- **Lixiviación de cobre con peróxido de hidrógeno:**

Esta lixiviación es catalizada mediante la formación indirecta de ácido caro o peroxosulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) el cual se genera mediante la mezcla entre H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En la Ecuación 3.11 se describe la reacción entre la calcopirita y el peróxido de hidrógeno, en el caso de la Ecuación 3.12 se muestra la formación de azufre elemental que puede ser producido a baja escala:<sup>2</sup>

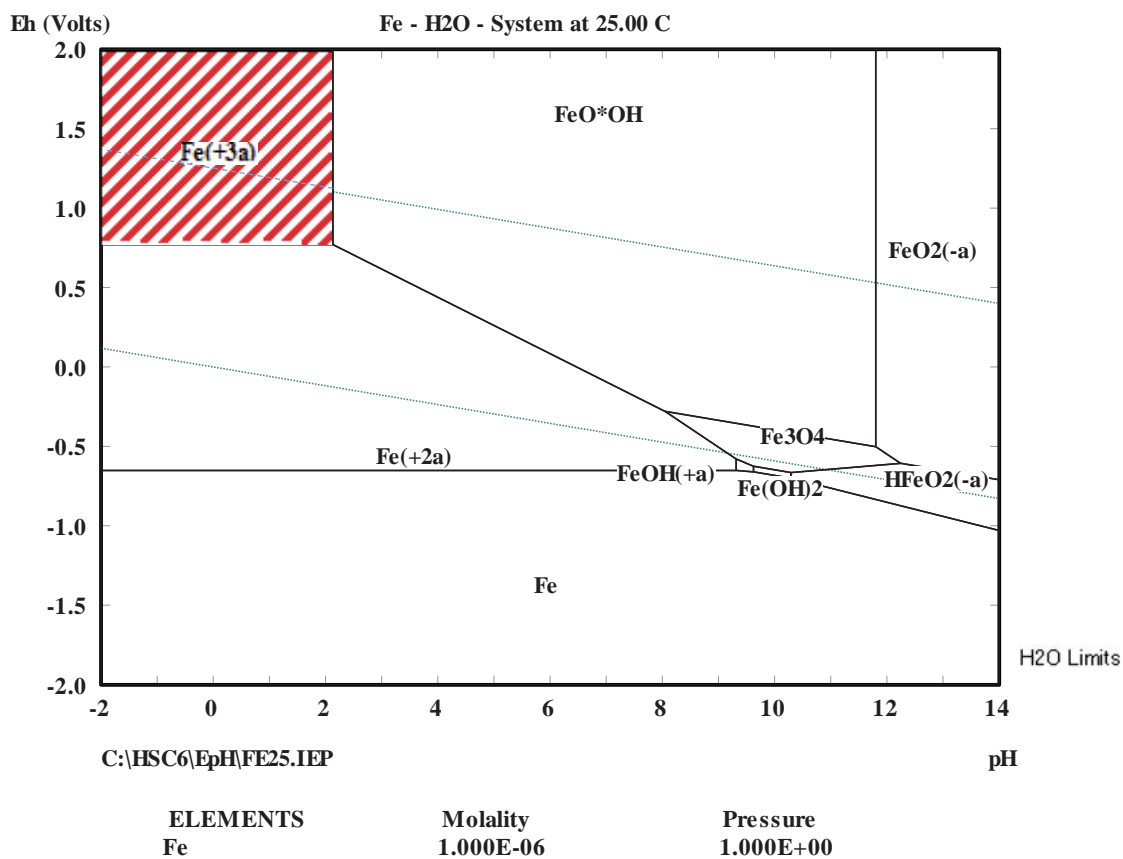


---

<sup>2</sup> Pandey, Prasad. 1998 “Alternative Processes for treatment of chalcopirite – A Review” *Minerals Engineering, Volumen 11, número 8 (Mayo 1998): Páginas 763 – 781.*

- **Lixiviación de cobre con cloruro férrico:**

La principal condición de este proceso es el ambiente ácido en el cual se debe trabajar para asegurar la estabilidad del ion  $Fe^{+3}$ , con pH menor a 2,0 y el potencial mayor a 780 [mV/ $E_{NH}$ ] como se muestra delimitado en el recuadro rojo en la Figura 3.1:



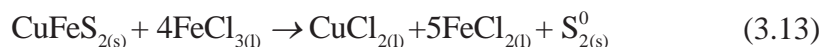
**Figura 3.1:** Diagrama  $E_{NH}$  – pH para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25 °C.<sup>3</sup>

Se han desarrollado numerosas investigaciones sobre la dilución de los sulfuros de cobre en medio ácido y cloruro en presencia del ion férrico (III) como agente oxidante (Dutrizac, 1978, 1981; Havlik, 1995).

<sup>3</sup> Software HSC Chemistry 6.11, Outokumpu Technology Engineering Research.

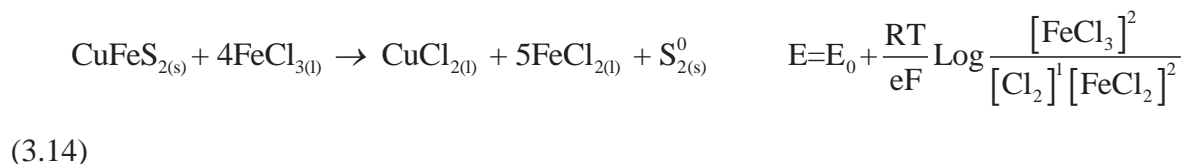


Dutrizac estableció la reacción entre la calcopirita y el cloruro férrico, como se muestra en la Ecuación 3.13:



Como se muestra en la Ecuación 3.13 el Cloruro férrico se encuentra disuelto en solución actuando como disolvente del cobre presente en la calcopirita, el cual acompleja el Cobre transformándolo en cloruro cúprico, el azufre a estado elemental y el cloruro férrico pasa a cloruro ferroso líquido.

El fundamento termodinámico de la reacción de la calcopirita en contacto con el cloruro férrico, a temperaturas cercanas a los 100°C, ha sido estudiado por diversos investigadores (Dutrizak, 1978, Havlik 1995, Arslan 2004), en donde se muestra por el  $\Delta G^0$  de la Ecuación 3.14 que esta ocurre:<sup>4</sup>



Si bien ocurre la reacción mostrada en la ecuación anterior los complejos de Cobre formados por la presencia del ion cloruro pueden ser variados, ya que puede existir el ion cuproso y cúprico en equilibrio por la formación de iones complejos de cloruro. Como ejemplo se pueden nombrar la existencia de los tres primeros cloruros cuprosos y cloruros cúpricos:

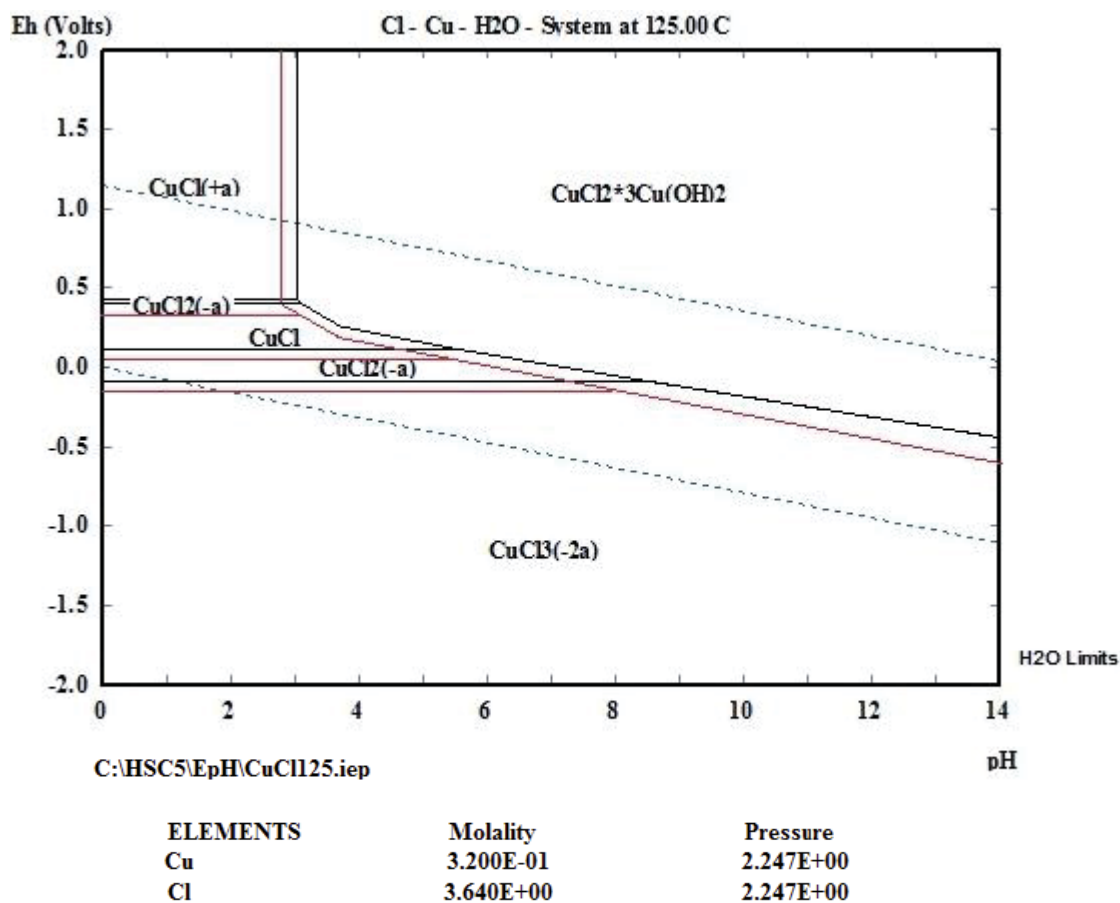



---

<sup>4</sup> Dutrizac, J.E. "The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media". *Metallurgical and Materials Transactions B. Volumen 12, número 2 (Junio 1981): Páginas 371 – 378.*



Pero en las condiciones que trabaja la planta L.R. de la división Andina (2 [atm], 125 [°C], pH <1 y Eh: 1.9 a 2.1 [V]) la principal especie predominante es el cloruro cúprico soluble, como se muestra en la Figura 3.2:



**Figura 3.2:** Diagrama E<sub>NH</sub> - pH para el sistema Cl-Cu-H<sub>2</sub>O a 125 °C.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> T.Ibañez, L. Velásquez., 2013. "Lixiviación de Calcopirita en medios clorurados" Revista Metalurgia 49 (2), Marzo 2013.

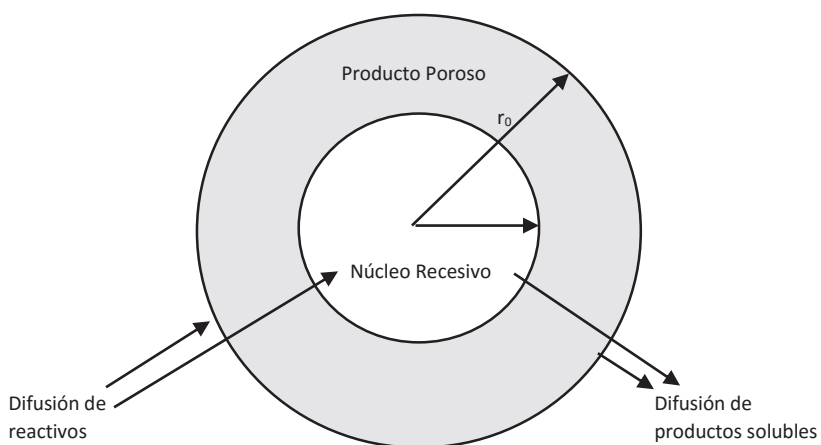
Como se puede observar en la Figura 3.2 las líneas delimitadas en color rojo corresponden a las especies formadas trabajando a una temperatura de 85 [°C].

### 3.1.3 Modelo de control por difusión a través de un sólido poroso.

Es necesario recalcar, al igual que las especies formadas durante el proceso, el modelo utilizado para estos procesos de lixiviación. El principal modelo utilizado es el de núcleo no reaccionado, en donde se considera la reacción general:

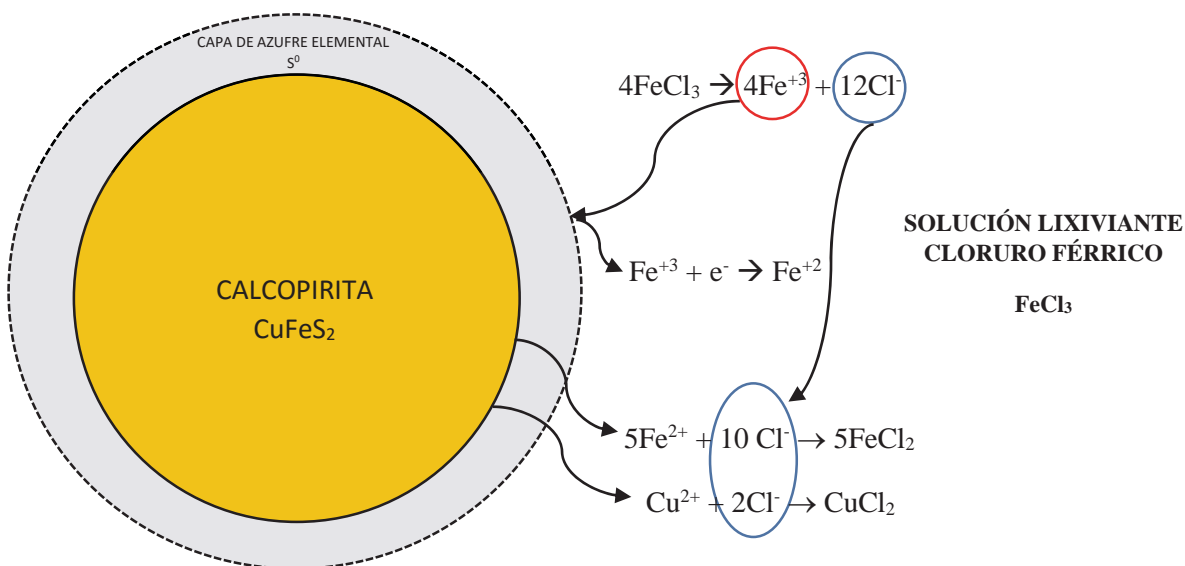


El modelo considera que el producto formado ocupa el mismo volumen que la fracción de sólido que ha reaccionado. En los procesos de lixiviación, esto significa que la porosidad en el producto compensaría por la masa neta removida durante la lixiviación. El resultado neto es un núcleo recesivo de sólido no reaccionado con una capa de material poroso alrededor, como se ilustra en la Figura 3.3:



**Figura 3.3:** Partícula esférica reaccionando con control por difusión a través de una capa de producto poroso.<sup>6</sup>

Ya mencionado el modelo controlador de la reacción, se presenta en la Figura 3.4 una ilustración del diagrama del proceso de lixiviación de la calcopirita mediante el cloruro férrico. El agente lixivante, en este caso cloruro férrico en solución, entra en contacto con la superficie de la calcopirita, provocando una ruptura en la capa pasivante de azufre elemental y la reducción del cloruro férrico a cloruro ferroso. Los iones de  $\text{Cl}^-$  liberados en la reducción provocan un acomplejamiento del cobre, formando cloruro cúprico soluble.<sup>7</sup>



**Figura 3.4:** Esquema lixiviación calcopirita mediante cloruro férrico.

<sup>6</sup> Velasquez Yevenes L., 2009. *The kinetics of the dissolution of chalcopirite in chloride media. Thesis presented for the degree of doctor of Philosophy, Murdoch Univer., Australia.*

<sup>7</sup> Esteban Domic 2001 “*Hidrometalurgia procesos, fundamentos y aplicaciones*” primera edición, Santiago de Chile (Agosto 2001). Páginas: 267 – 331.

### 3.1.4 Energía de activación y reacciones de minerales sulfurados con cloruro férrico.

Se ha estudio de la energía de activación en la lixiviación de calcopirita mediante cloruro férrico a distintas temperaturas como se muestra en la Tabla 3.1, en donde en los rangos de temperatura cercanos a 100°C son prácticamente los mismos:

**Tabla 3.1:** Energía de activación lixiviación de calcopirita con cloruro férrico.<sup>8</sup>

Rango de Temperatura, [°C]	Ea, [kJ/mol]	Referencia
25 - 75	38 ± 4	Ammou - Choroum et al, 1977
30 - 100	42 ± 4	Dutrizac, 1978
50 - 100	46 ± 4	Dutrizac, 1978
60 - 106	50	Ermilov et al, 1969
75 - 96	62	Paliner et al, 1981
82,5 - 96	83	Paliner et al, 1981
55 - 85	69	Majima et al, 1985
65 - 110	37,4	Ngoc et al, 1990
40- 90	73 ± 1,5	Buttinelli, 1993
3,5 - 80	55 ± 5	Havlik et al, 1995
3,5 - 45	1,1	Havlik and Kammel, 1995
45 - 80	69	Havlik and Kammel, 1995
45 -80	31,2	Havlik and Kammel, 1995
60 - 90	68	Maurice and Havlik, 1999
70 - 90	86,7 ± 10	Maurice and Havlik, 1999
52 - 85	69	Hirato et al, 1986
60 - 90	43,8	Arslan et al, 2004

<sup>8</sup> Hong Yong Sohn., Milton E. Wadsworth. 1979 "Rate process of extractive metallurgy" New York. Páginas: 99 – 111.

Actualmente el mineral que trata la planta SPMFC no solo contiene calcopirita, además vienen asociada a distintos sulfuros de cobre como se puede observar en la Tabla 3.2, estos al igual que la calcopirita reaccionan con el cloruro férrico, como se observa en el análisis de  $\Delta G^0$  de cada una de las reacciones, con excepción de la molibdenita que al tener un valor positivo, su reacción es termodinámicamente imposible.

**Tabla 3.2:**  $\Delta G^0$  Reacciones especies presentes en el concentrado de molibdenita.<sup>9</sup>

Especie	Reacciones	dG [Kcal/Kmol]	%máscico
<b>Tetrahedrita</b>	$1\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}(\text{s}) + 36\text{FeCl}_3(\text{l}) = 12\text{CuCl}_2(\text{l}) + 4\text{SbCl}_3(\text{l}) + 13\text{S} + 36\text{FeCl}_2(\text{l})$	<b>-539.10</b>	0.1%
<b>Tenantita</b>	$1\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}(\text{s}) + 36\text{FeCl}_3(\text{l}) = 12\text{CuCl}_2(\text{l}) + 4\text{AsCl}_3(\text{l}) + 13\text{S} + 36\text{FeCl}_2(\text{l})$	<b>-475.07</b>	0.8%
<b>Bornita</b>	$1\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s}) + 12\text{FeCl}_3(\text{l}) = 5\text{CuCl}_2(\text{l}) + 13\text{FeCl}_2(\text{l}) + 4\text{S}$	<b>-185.02</b>	2.1%
<b>Enargita</b>	$1\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 9\text{FeCl}_3(\text{l}) = 3\text{CuCl}_2(\text{l}) + 9\text{FeCl}_2(\text{l}) + 1\text{AsCl}_3(\text{l}) + 4\text{S}$	<b>-121.09</b>	0.4%
<b>Arsenopirita</b>	$\text{FeAsS}(\text{s}) + 5\text{FeCl}_3(\text{l}) = 6\text{FeCl}_2(\text{l}) + \text{AsCl}_3(\text{l}) + \text{S}$	<b>-94.56</b>	0.0%
<b>Calcopirita</b>	$4\text{FeCl}_3(\text{l}) + 1\text{CuFeS}_2(\text{s}) = 1\text{CuCl}_2(\text{l}) + 5\text{FeCl}_2(\text{l}) + 1\text{S}_2$	<b>-77.69</b>	73.1%
<b>Esfalerita</b>	$1\text{ZnS}(\text{s}) + 2\text{FeCl}_3(\text{l}) = 1\text{ZnCl}_2(\text{l}) + 2\text{FeCl}_2(\text{l}) + 1\text{S}$	<b>-75.16</b>	0.8%
<b>Galena</b>	$\text{PbS}(\text{s}) + 2\text{FeCl}_3(\text{l}) = \text{PbCl}_2(\text{l}) + 2\text{FeCl}_2(\text{l}) + \text{S}$	<b>-62.69</b>	0.1%
<b>Pirita</b>	$2\text{FeCl}_3(\text{l}) + 1\text{FeS}_2(\text{s}) = 3\text{FeCl}_2(\text{l}) + 1\text{S}_2$	<b>-53.96</b>	15.7%
<b>Calcosina</b>	$1\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 4\text{FeCl}_3(\text{l}) = 2\text{CuCl}_2(\text{l}) + 4\text{FeCl}_2(\text{l}) + 1\text{S}$	<b>-50.56</b>	0.0%
<b>Covelina</b>	$1\text{CuS}(\text{s}) + 2\text{FeCl}_3(\text{l}) = 1\text{CuCl}_2(\text{l}) + 2\text{FeCl}_2(\text{l}) + 1\text{S}$	<b>-26.83</b>	0.0%
<b>Molibdenita</b>	$1\text{MoS}_2(\text{s}) + 2\text{FeCl}_3(\text{l}) = 1\text{MoCl}_2(\text{l}) + 2\text{FeCl}_2(\text{l}) + 2\text{S}$	<b>31.24</b>	0.1%

<sup>9</sup> Software HSC Chemistry 6.11, Outokumpu Technology Engineering Research.

### **3.2 DESCRIPCIÓN PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE LA CALCOPIRITA PRESENTE EN EL CONCENTRADO DE MOLIBDENO Y REGENERACIÓN DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE DE CLORURO FÉRRICO EN LA PLANTA L.R. DIVISIÓN ANDINA CODELCO.**

El objetivo de este proceso es reducir la concentración de cobre presente en el concentrado de molibdeno producido en la planta de flotación selectiva, el cual bordea un 4,5% y lograr llevarlo hasta niveles bajo 0,3% mediante la adición del agente lixiviante cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) como se explicó anteriormente.

Este proceso se debe realizar en reactores vitrificados y agitados, con temperatura de 125 [°C] y a una presión de 15 [Psi] para asegurar que la reacción sea completada en un tiempo estimado de 100 minutos.

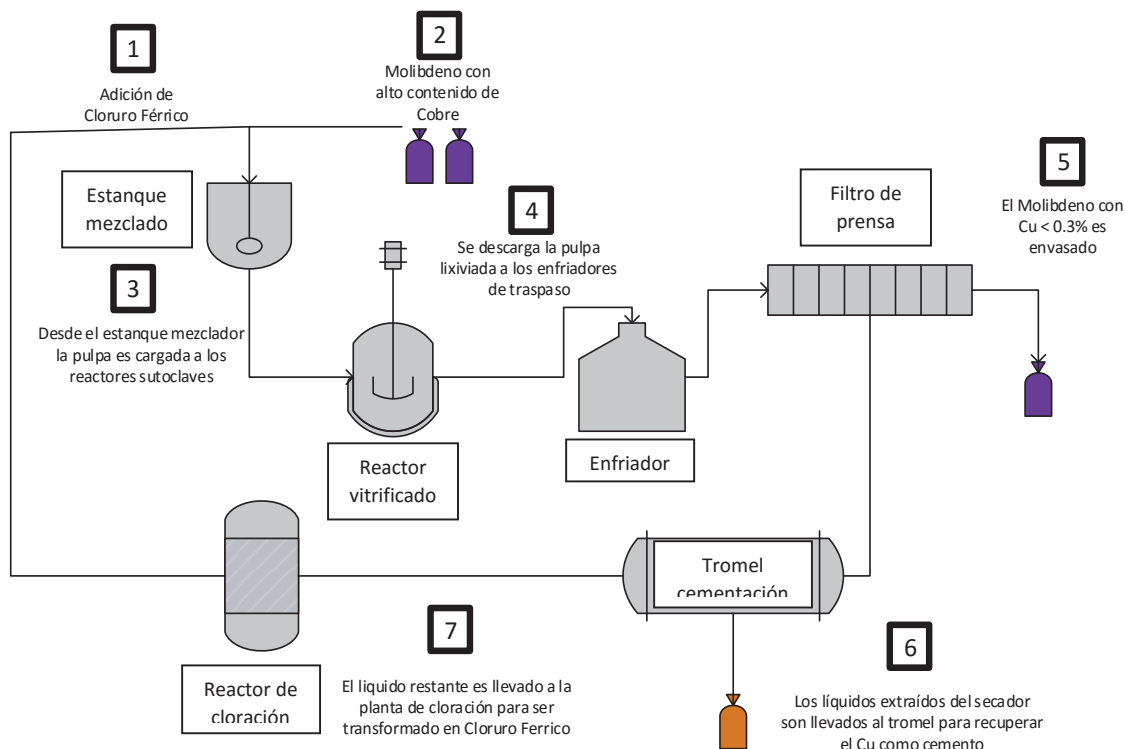
Luego de ser descargado a una serie de enfriadores de traspaso y procesado en un filtro de prensa.

Para el año 2015 la producción de molibdeno lixiviado será de 6.000 toneladas, de las cuales 5.500 son producción de la división Andina y las 500 restantes provienen de la división El Teniente.

El proceso de lixiviación en la planta L.R. de la división Andina cuenta con las siguientes etapas:

- Preparación de la pulpa para lixiviación Mo - Cu
- Lixiviación de Mo – Cu en reactores vidriados Pfaudler
- Filtrado y envasado de molibdeno con bajo contenido de cobre
- Cementación de cobre presente como cloruro cúprico
- Regeneración de cloruro férrico a partir de cloruro ferroso

En la Figura 3.5 se muestra un diagrama con el ciclo del proceso L.R de la división Andina, en donde los pasos son enumerados desde el 1 al 7, mostrando a gran escala el ciclo completo.



**Figura 3.5: Esquema general del proceso L.R. división Andina.**

### 3.2.1 Preparación de la pulpa para lixiviación Mo - Cu

En esta etapa el concentrado con altos contenidos de cobre (llamado “molibdeno AC”) obtenidos de la flotación selectiva o proveniente de la división El Teniente se mezclado junto a la solución lixivante de cloruro férrico. Para comenzar el proceso se deben tener la concentración del ión férrico y el peso, la ley de cobre y humedad que contienen el concentrado a preparar. La disposición en la que se encuentra este material es en maxisacos de 2000 kilos, los cuales antes de ser preparados son muestreados y analizados químicamente para determinar la humedad y ley de cobre, para posteriormente ser pesado y utilizados en la preparación.

El estanque de preparación es de 30 [m<sup>3</sup>] llamado “Tk Terceros”, el cual dispone de un agitador. Para la preparación el operario ingresa en una planilla Excel los datos de cada bolsa y la concentración del ión ferrico, esta le entrega la cantidad de lixivante que debe agregar, si supera el nivel máximo de llenada del estanque , que es 28 [m<sup>3</sup>], y el porcentaje



de sólidos que no debe sobrepasar un 42%, en este caso la planilla indicara la cantidad de agua necesaria para llegar a este porcentaje, ya que al ser mayor se corre el riesgo de embancar el estanque preparador y que las bombas no puedan desplazar esa cantidad de sólidos.

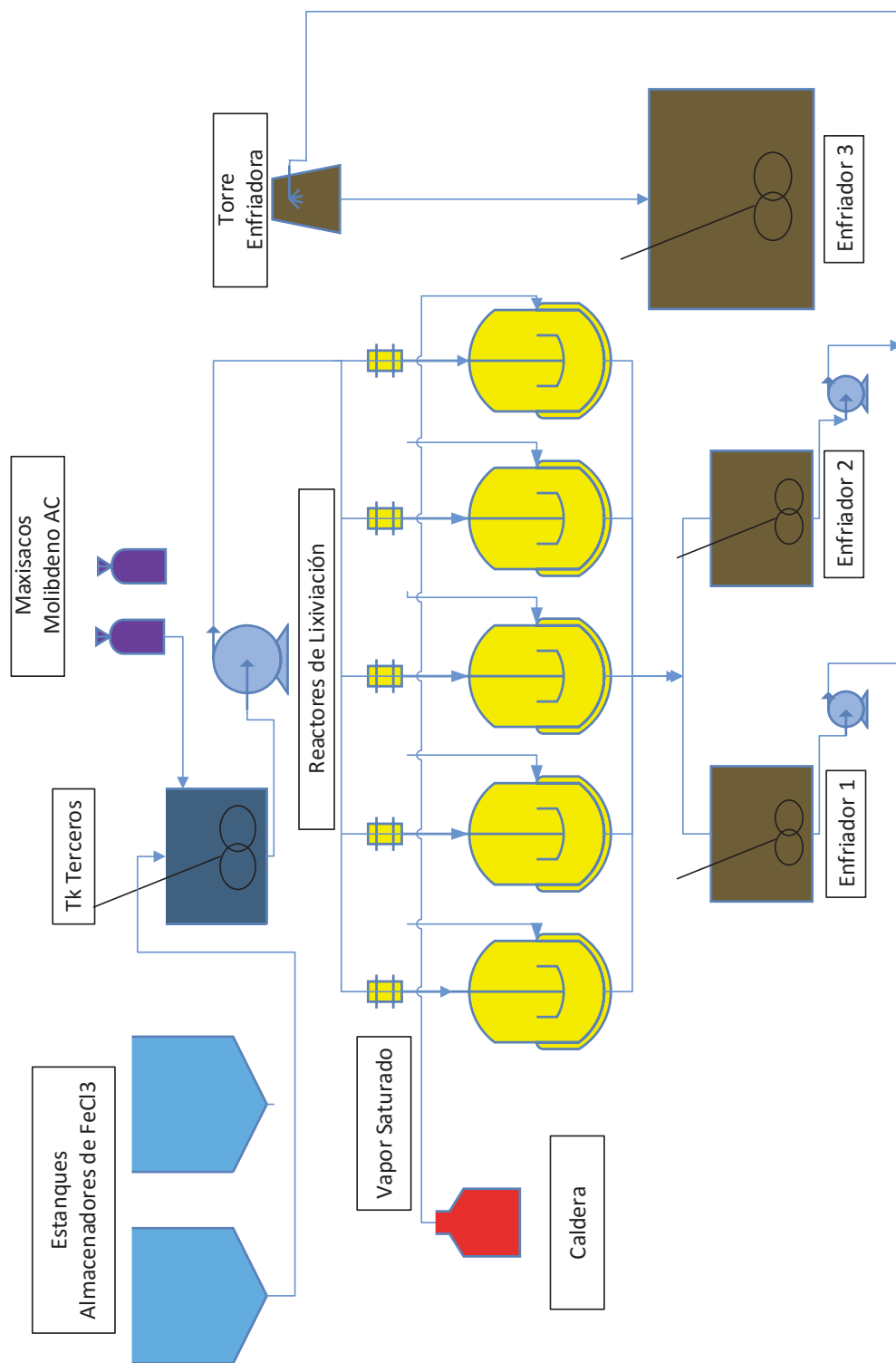
### **3.2.2 Lixiviación de Mo – Cu en reactores vidriados Pfaudler**

Este proceso cuenta con 5 reactores Pfaudler de 5 [m<sup>3</sup>] útiles, los cuales son vidriados interiormente y poseen una chaqueta externa calefactora por donde el vapor ingresa y permite llegar a la temperatura de operación.

Los reactores deben ser cargados uno a uno, luego se les inyecta vapor hasta alcanzar una temperatura de 90 [°C] en donde la reacción alcanza su cinética óptima y se vuelve exotérmica, producto de esto la temperatura se eleva hasta los 125 [°C] y la presión llega a 15 [Psi]. Según estudios empíricos realizados en la planta, la reacción se completa a los 100 minutos.

Cada reactor es descargado por gravedad a los enfriadores 1 y 2 que cuentan con 5 [m<sup>3</sup>] cada uno de capacidad, al realizar esta operación se produce una descompresión térmica bajando solo en la descarga de 125 a 80 [°C] para luego pasar a una torre de enfriamiento a contra corriente, en donde por unos dispersores cae la pulpa al enfriador 3, que cuenta con una capacidad de 30 [m<sup>3</sup>] y lleva a la pulpa a una temperatura de 65 [°C].

En la Figura 3.6 se muestra un diagrama completo desde la preparación de la pulpa de Mo – Cu a lixiviar hasta la descarga al enfriador 3:



**Figura 3.6:** Diagrama de proceso preparación y lixiviación de la pulpa Mo – Cu.

### 3.2.3 Filtrado y envasado de molibdeno con bajo contenido de cobre

Desde el enfriador 3 se carga directamente el filtro de prensa SIEMENS 1500, el cual cuenta con 42 placas de 1,5 x 1,5 [mts], con un tiempo de proceso de aproximadamente 110 minutos produciendo aproximadamente 5000 [kg] de concentrado de molibdeno con bajos contenidos de cobre (llamado Molibdeno BC), menos a 0,3% y una humedad de aproximadamente 15%.

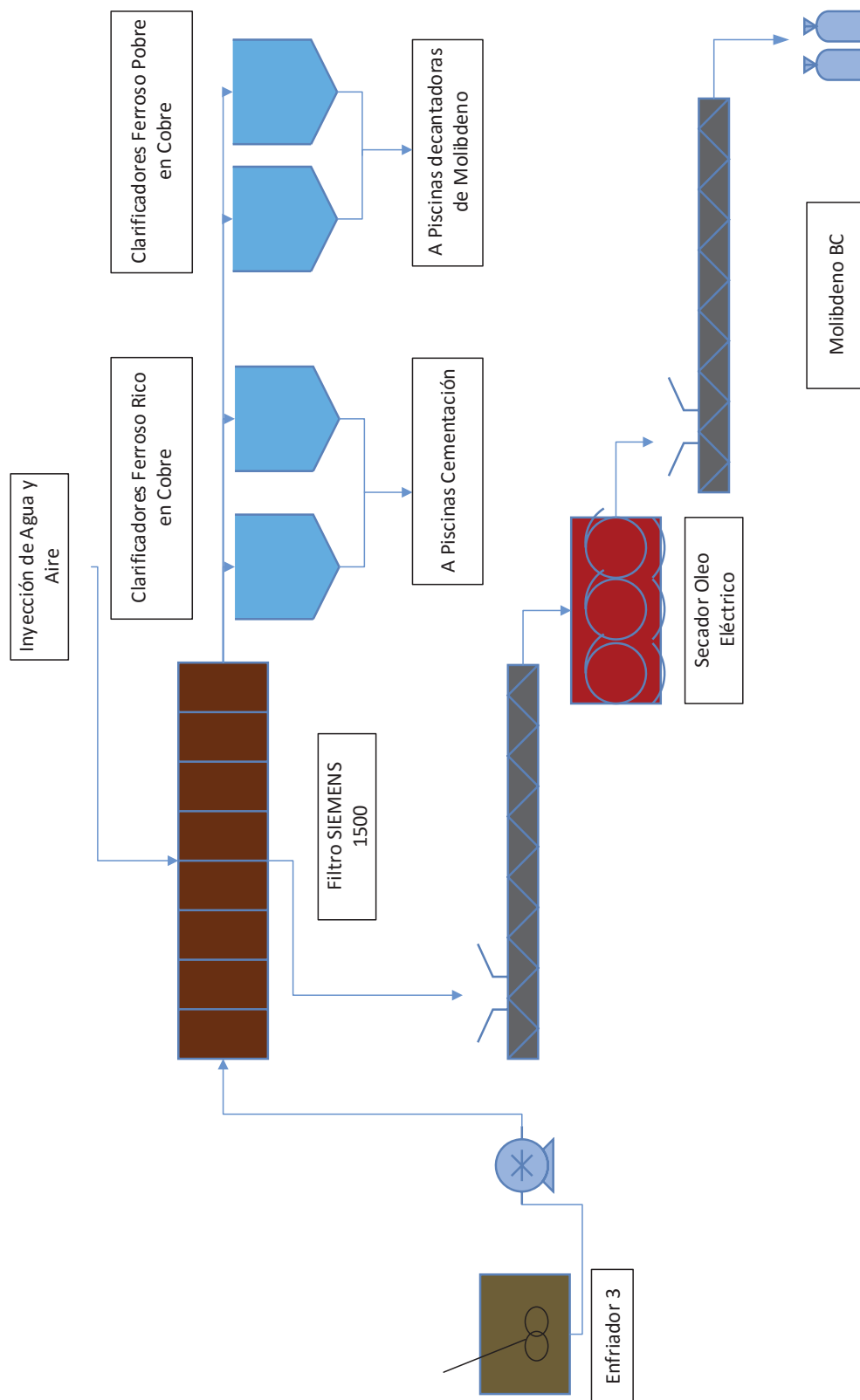
Las etapas que posee el filtro comienzan con una alimentación forzada a llegar a una presión de 70 [psi], con lo cual se asegura una carga uniforme del filtro, además desde esta etapa se retiran el líquido con una alta concentración de cobre que se utilizaran en la etapa de cementación, llamado ferroso rico en cobre. Luego se somete a dos etapas de lavado, donde la solución obtenida contiene bajas concentraciones de cobre y es llamada ferrosos pobre en cobre, se envía a dos estanques clarificadores de 30 [m3] los que descargan por rebose a dos piscinas decantadoras de molibdeno.

La descarga completa del filtro esa través de un tornillo ubicado en la parte inferior del chute, el cual alimenta al sistema oleo eléctrico de secado, el cual entrega un producto con un 11% de humedad promedio dispuesto en maxisacos de polietileno de 2000 [Kg], los cuales son enviados a la empresa maquilador Molymet. El producto que se envía debe cumplir las siguientes características mínimas:

- Contenido de cobre máximo 0,4%
- Humedad máxima 15%
- Cloruro menor a 5000 ppm
- Molibdeno mayor a 50%

De no cumplir alguna de las condiciones se arriesgan multas por parte de la empresa maquiladora.

En la Figura 3.7 se muestra el proceso completo del filtrado y envasado del molibdeno con bajo contenido de cobre.



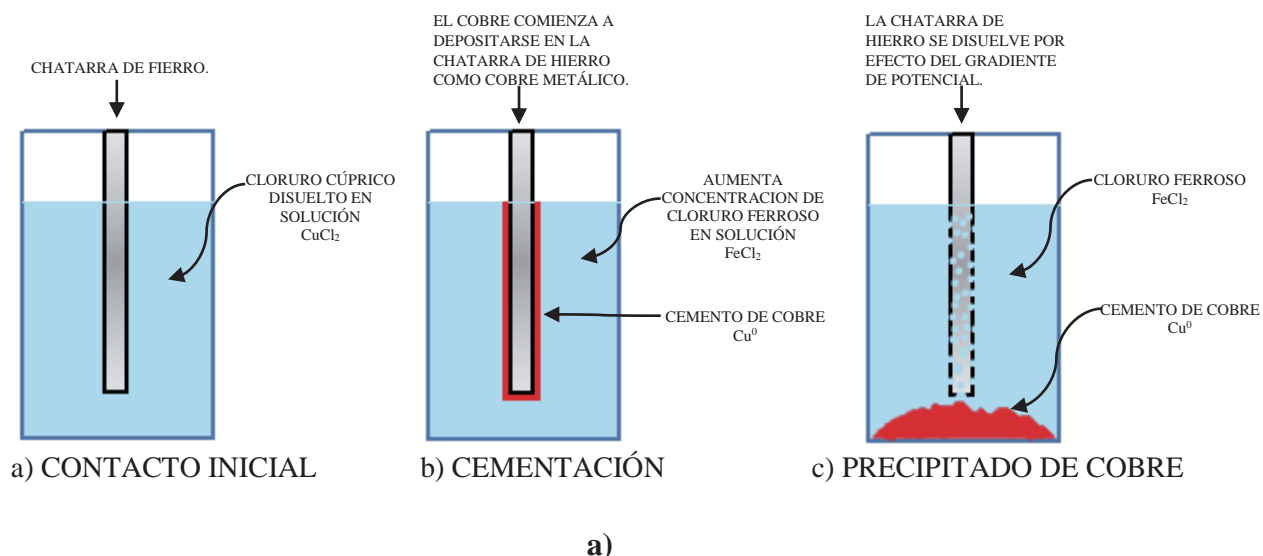
**Figura 3.7:** Diagrama de proceso filtrado y envasado de molibdeno con bajo contenido de cobre.

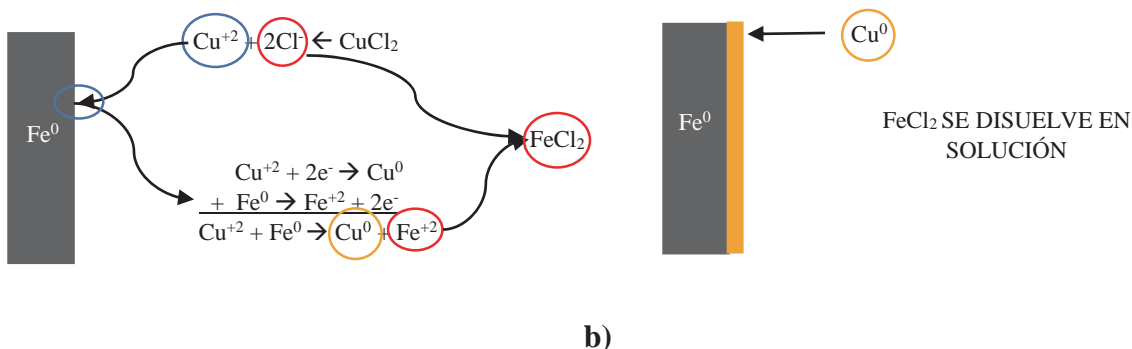
### 3.2.3 Cementación del cobre presente como cloruro cúprico.

Antes de que el cloruro ferroso pase a la etapa de cloración es necesario retirar una serie de elementos de interés (Cu, Ag, Au, etc.) para lo cual existe el proceso de cementación, el que consiste en retirar estos elementos y llevarlos a un estado sólido conocido como cemento. Para el caso específico de soluciones acuosas que contienen cobre, el agente más utilizado (económica rentable) que permitirá la precipitación del cobre es el hierro en la forma de chatarra de hierro dulce (aleación con un 98,8% de Fe, 0,2% de C y 1% otros elementos de aleación). La reacción química global para el caso particular de la cementación del cloruro cúprico queda descrita en la Ecuación 3.23:



En las Figura 3.8 a) y 3.8 b) se muestra los pasos de la reacción de cementación, desde el contacto de la solución de cloruro cúprico, hasta el depósito del cobre sobre la chatarra.





**Figura 3.8 a) y 3.8 b):** Esquema de cementación de cobre con chatarra de hierro.

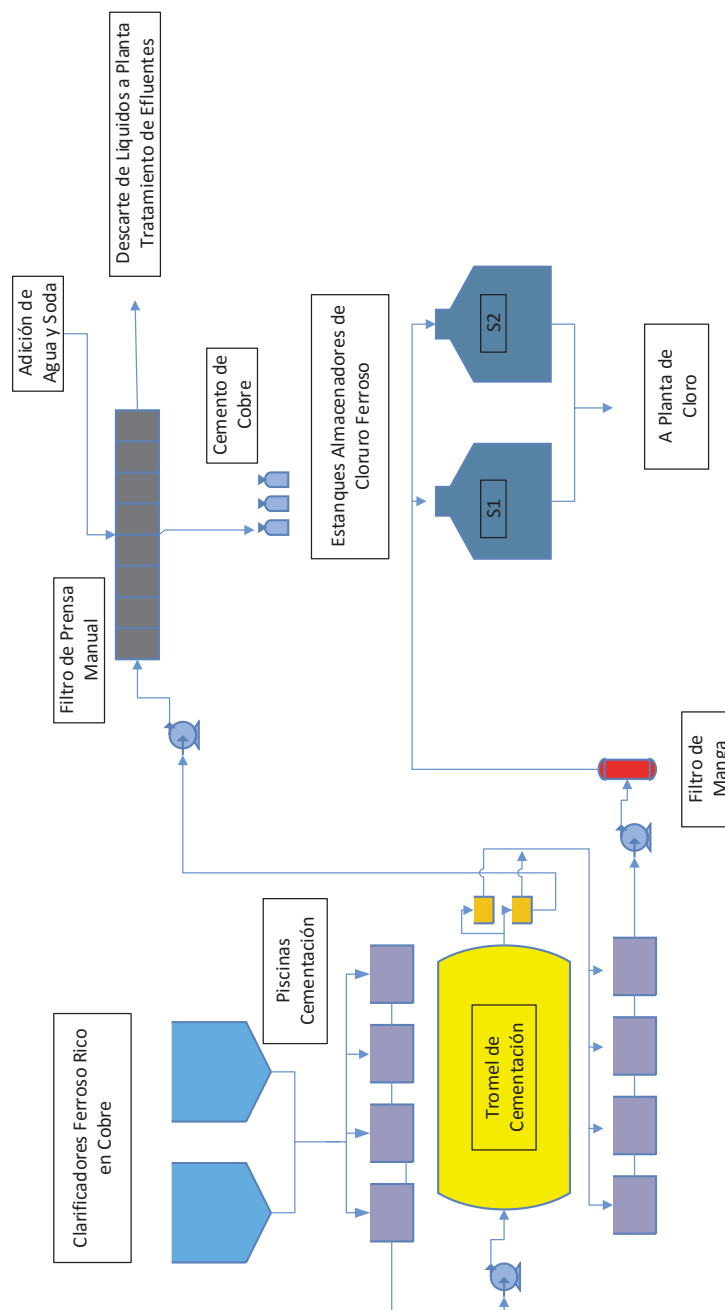
El reactor utilizado en el proceso se llama Tromel, de 2 [mts] de diámetro y 3 [mts] de largo, con una velocidad de giro de 1,5 [rpm], con un consumo aproximado de 1,23 [Ton/día] de chatarra de hierro y una producción de 0,88 [Ton/día] de cemento de cobre.

La solución alimentada al proceso proviene de dos estanques de clarificadores vaso-comunicados de 30 [m<sup>3</sup>] cada uno, en donde se decanta el molibdeno arrastrado en la etapa de filtrado, para luego alimentar por rebose 4 piscinas de 10 [m<sup>3</sup>], en donde mediante una bomba peristáltica se carga el Tromel continuamente. La solución obtenida se recolecta en dos piscinas decantadoras a la salida del reactor, en donde el rebose pasa a 4 piscinas de 10 [m<sup>3</sup>] cada una, desde estas piscinas la solución es pasada por un filtro de manga de 1,5 [mts] de altura y 0,5 [mts] de diámetro para ser llevada a dos estanques de almacenamiento de Cloruro Ferroso (S1 y S2), los cuales alimentan a la planta de Cloro.

Por su parte la pulpa de solido decantado se retira mediante una bomba peristáltica y alimentado a un filtro de prensa manual que descarga aproximadamente 400 [kg] de cemento por ciclo, este cuenta con etapa de prensado en donde la solución obtenida se devuelve a las piscinas decantadoras y luego es lavado con una solución de Soda Caustica al 10%, con el fin de reducir la concentración de cloro bajo las 1500 [ppm], estas aguas de lavado son descartadas a la planta de tratamiento de efluentes de la planta y el cemento guardado en maxisacos de 1000 [kg].

El cemento producido contiene aproximadamente un 92% de cobre y su humedad es de 15%.

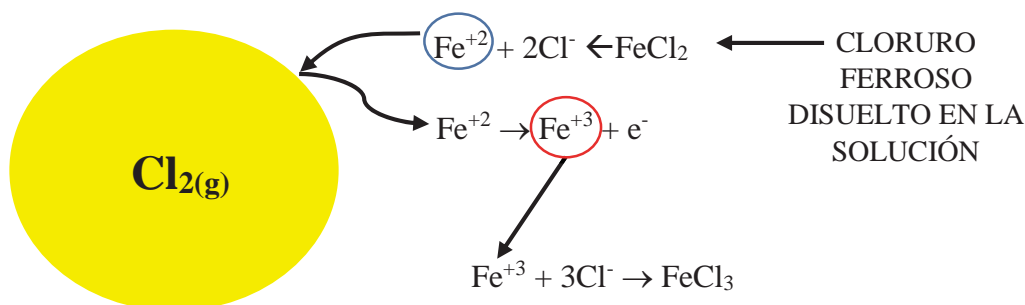
En la Figura 3.9 se muestra el proceso completo de cementación, desde la recolección de los líquidos de la etapa de filtrado, hasta envasado de los maxisacos de cemento de cobre:



**Figura 3.9:** Diagrama proceso de cementación del cobre presente como cloruro cúprico.

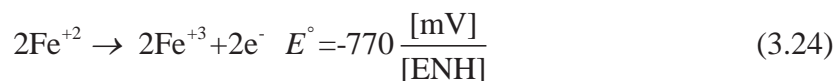
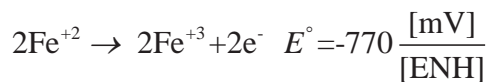
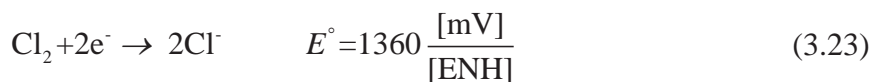
### 3.2.4 Regeneración de Cloruro férrico a partir de Cloruro Ferroso

Como se ha hablado durante toda esta investigación el agente lixivante utilizado es el Cloruro férrico mediante el cual se purificar el concentrado de Molibdenita producido en la SPMFC, principalmente por que cuenta con una etapa de regeneración de reactivo, en donde el Cloruro Ferroso luego de pasar por una etapa de cementación, para retirar el Cloruro de Cobre, ingresa a la planta de Cloro, en esta el Cloro es burbujeado para regenerar el Cloruro férrico, como se muestra en la Figura 3.10.

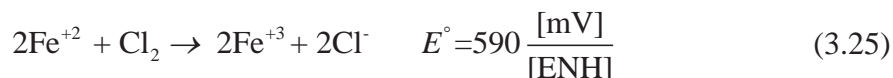


**Figura 3.10:** Esquema de la formación de cloruro férrico a partir de cloruro ferroso.

La Ecuación general del proceso proviene de la oxidación del Cloro (3.24) y la reducción del Hierro (3.25):



La suma de las Ecuaciones 3.24 y 3.25 entrega la Ecuación 3.26, la que es general del proceso de regeneración del reactivo:



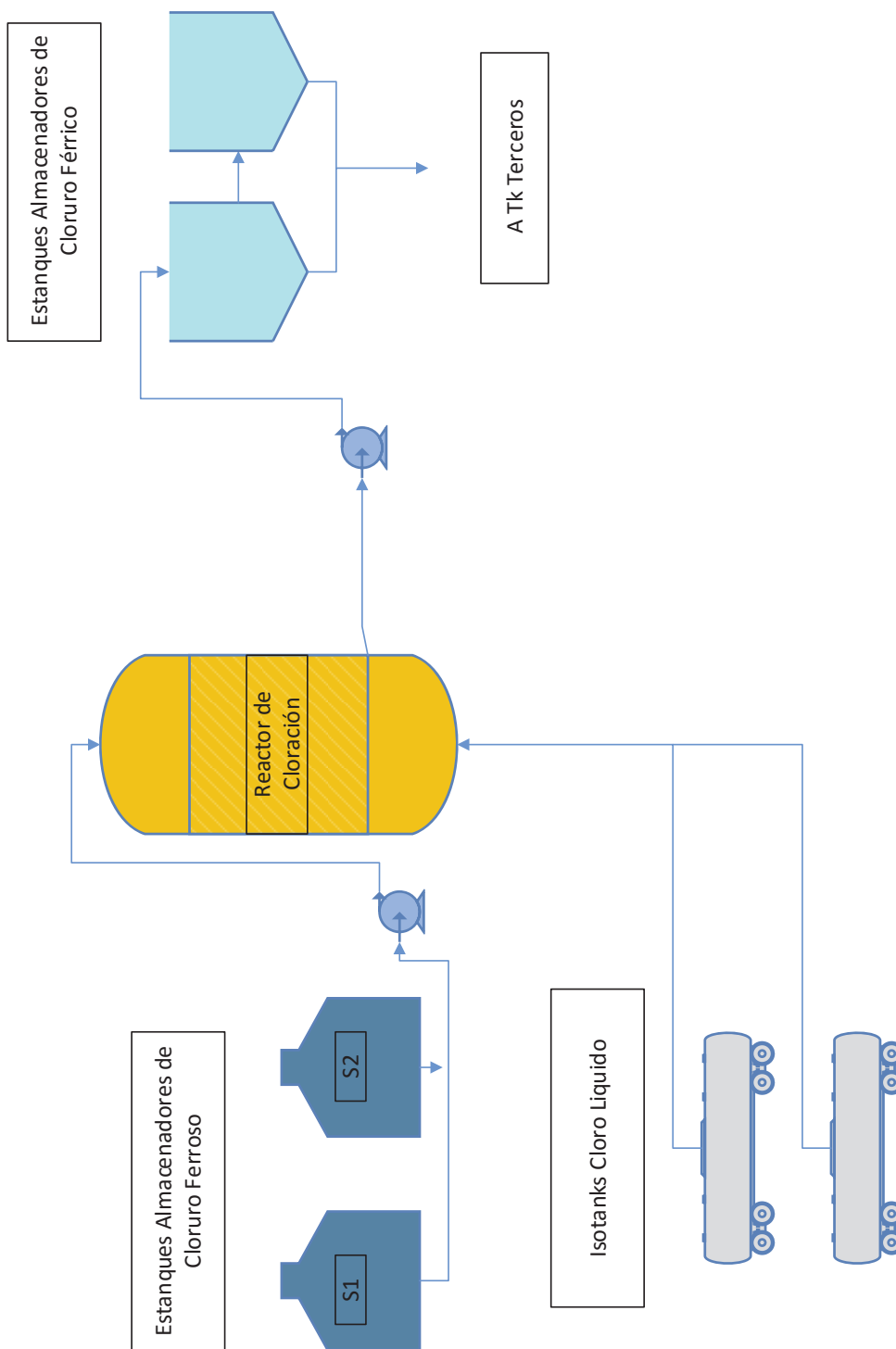


La Ecuación 3.26 describe la reacción del proceso de Cloración como también da cuenta del potencial REDOX necesario para transformar el 100% del Ferroso a Férrico. No obstante, en todo proceso industrial existen desviaciones de la idealidad. En las soluciones no tan solo existe el Ferroso y el Férrico, sino que hay otros iones ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.) que de una u otra forma interactúan con el Cloro gaseoso y restan eficiencia al proceso de Cloración. Por lo tanto, con el potencial de trabajo de 570 [mV] idealmente se debería tener un 96% de transformación a Férrico aproximadamente. Sin embargo, estudios han determinado que empíricamente esta cantidad es sólo un 90%, lo que estaría demostrando la presencia de reacciones parásitas que están consumiendo Cloro.

En esta etapa el Cloruro férrico es regenerado en base a la solución obtenida del proceso de Cementación mediante la adición de Cloro gas.

El Cloruro Ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) almacenado en los estanques S1 y S2, se alimenta al reactor de cloración, el cual está recubierto interiormente de ebonita con el fin de evitar su corrosión. El Cloro inyectado en el proceso proviene desde dos Isotanks, este se inyecta por la parte inferior del reactor con el fin de provocar la reacción. Como la reacción es exotérmica parte del Cloruro férrico generado se recircula luego de pasar por un intercambiador de calor de placas al reactor con el fin de regular la temperatura de la reacción y el resto se almacena en dos estanques de 30 [ $\text{m}^3$ ] que son utilizados en la preparación de pulpa para la lixiviación.

La operación de la planta de Cloro es automática desde el panel de control. La forma de controlar la transformación del ion  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  es mediante el potencial de oxidación, el cual se fija en 585 [mV] con lo cual se asegura un 92% de transformación, en caso de utilizar potenciales más altos se corre el riesgo de producir una sobre cloración. La Figura 3.11 ilustra el proceso de regeneración de Cloruro férrico a partir de Cloruro Ferroso.



**Figura 3.11:** Diagrama proceso de regeneración de cloruro férrico a partir de cloruro ferroso.

# Capítulo 4:

## MATERIALES Y MÉTODOS

---

El estudio se desarrolló en dos etapas, la primera constó de un balance de masa a las etapas de Lixiviación, Filtrado, Cementación y Cloración junto al montaje experimental y la recopilación general de datos sobre la producción de molibdeno con bajos contenidos de cobre (BC), las concentraciones del ion  $\text{Fe}^{3+}$  en las soluciones de preparación, entrada de la cementación y salida de esta, consumo de chatarra de la planta de Cementación y la producción de cemento de cobre y la segunda etapa realizar pruebas de lixiviación a escala de laboratorio midiendo ORP, realizar muestreos a la solución lixiviante de cloruro férrico y analizar ORP buscando un patrón de comportamiento según la concentración de ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 4.1 BALANCE DE MATERIA

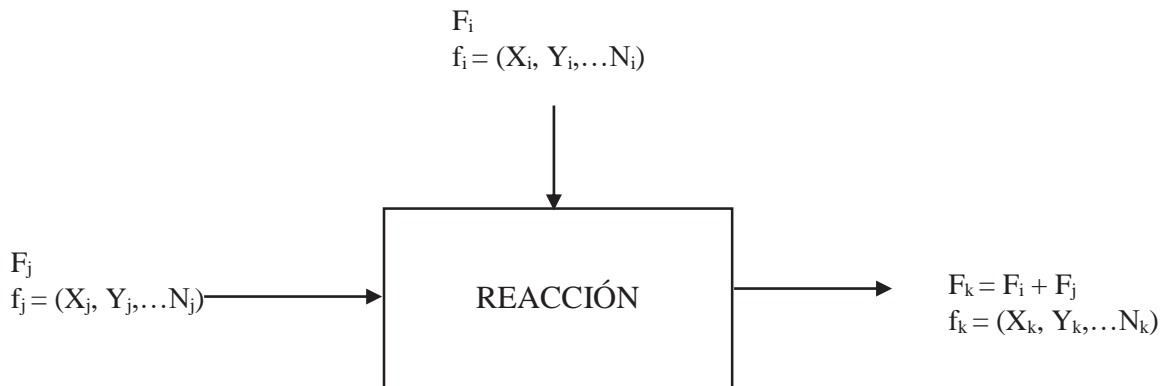
Las principales consideraciones para el balance de materia son:

- Estado estacionario.
- Se cumple el principio de conservación de la masa de Lavoisier.
- Propiedades físicas y químicas constantes a presión y temperatura ambiente.
- Todos los líquidos y pulpas se comportan como fluidos incompresibles a presión y temperatura ambiente.

Por lo tanto, en estado estacionario se tiene:

$$[MASA EN LA ENTRADA] = [MASA EN LA SALIDA] \quad (4.1)$$

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama general utilizado para el balance de materia, en donde “ $F_n$ ” representa los flujos máscicos y “ $f_n$ ” la composición del flujo.



**Figura 4.1:** Esquema balance de masa.

Con la finalidad de tener un conocimiento del funcionamiento del circuito de la planta se desarrolló un balance de masa utilizando los datos desde los meses de Enero a Octubre del año 2015.

Para llevarlo a cabo se tomaron las siguientes consideraciones:

- Producción de Molibdeno: **5109,04 [Ton Fina]**.
- % Mo en concentrado con alto contenido de Cobre: 46,8%
- % Cu Molibdeno con alto contenido de Cobre: 4,01%
- % Humedad: 14%
- % Cu como solido no lixiviado: 0,23%

El porcentaje de Cobre considerado como no lixiviado se considera en base al porcentaje de este en el Molibdeno con bajos contenidos de Cobre producido.

Para iniciar los cálculos se consideró el Molibdeno fino producido dividido por el porcentaje de Cobre en el Molibdeno que ingresa al proceso con el fin de calcular la masa total a tratar en planta, como se muestra en la Ecuación 4.2:

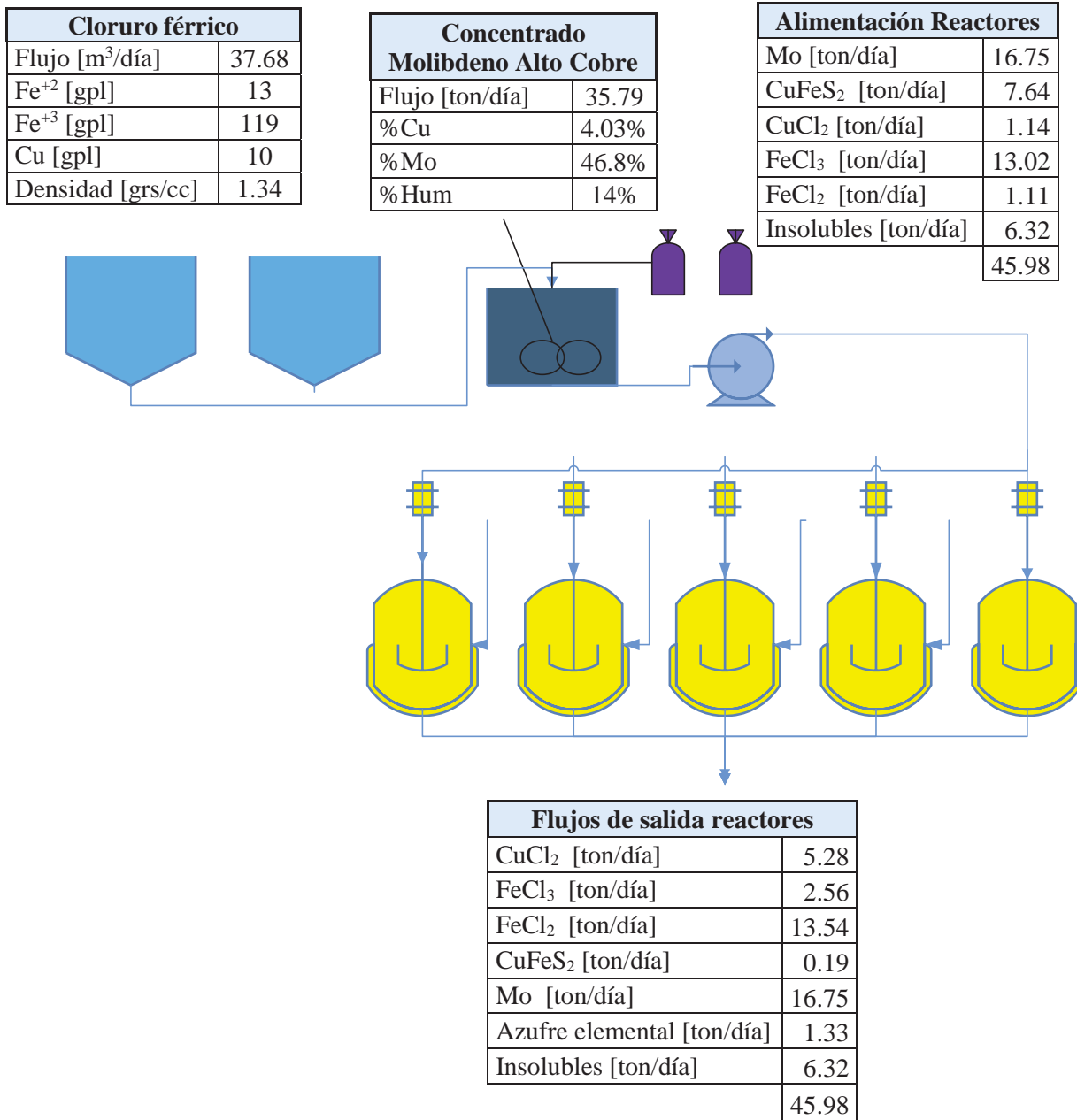
$$\text{Molibdeno con alto contenido de Cobre} = \frac{\text{Molibdeno producido}}{\% \text{ Cu en Molibdeno con alto contenido de Cobre}} \quad (4.2)$$

A partir de este dato dividido los 10 meses de operación (se consideraron 305 días) se calculó la producción diaria de la planta, además de la necesidad de cloruro férrico para el proceso. Las concentraciones utilizadas para este cálculo fueron obtenidas de los muestreos mensuales de la planta, los cuales son analizados en el laboratorio químico de la empresa Araya, ubicado en las dependencias de la planta de molibdeno y filtrado de cobre de la división Andina y sus resultados mostrados en la Tabla 4.1:

**Tabla 4.1: Análisis químico mensual del cloruro férrico.**

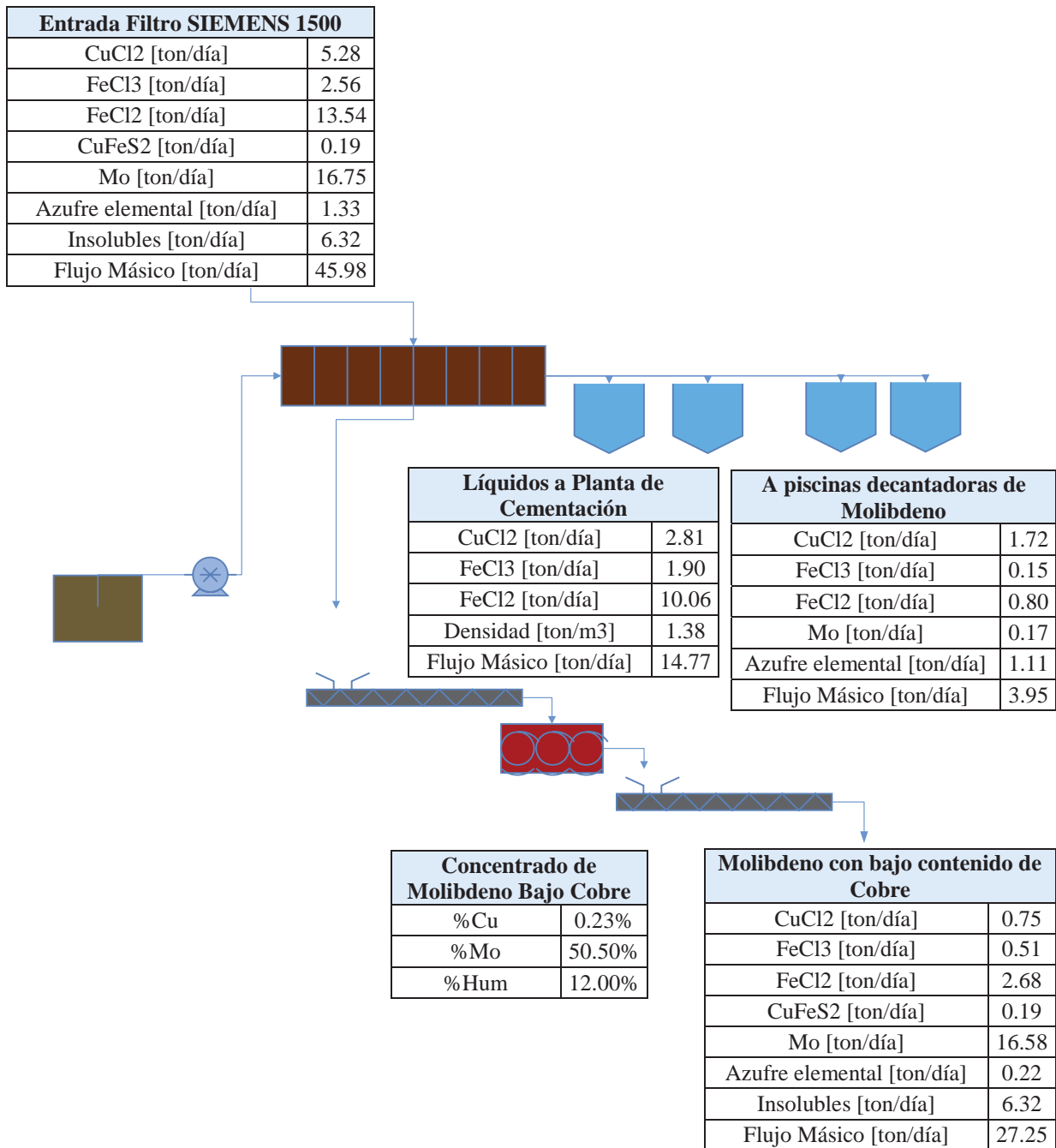
Solución Lixivante				
Mes	Cu [gpl]	FeT [gpl]	Fe <sup>+3</sup> [gpl]	Fe <sup>+2</sup> [gpl]
Enero	10.7	140.9	128.3	12.5
Febrero	12.5	131.4	118.7	12.8
Marzo	16.2	131.0	119.0	18.0
Abril	12.9	127.5	114.9	14.8
Mayo	7.8	127.9	113.5	12.0
Junio	8.1	127.2	112.8	12.0
Julio	2.6	129.8	119.7	12.9
Agosto	10.7	140.9	128.3	12.5
Septiembre	11.7	127.4	116.0	11.7
Octubre	10.3	135.0	121.8	13.2
	10.3	131.9	119.3	13.2

En la Figura 4.2 se muestra el balance completo del proceso de preparación de pulpa junto a la etapa de lixiviación del concentrado de molibdeno con altos contenidos de cobre.



**Figura 4.2:** Balance de masa preparación y lixiviación de Molibdeno con alto contenido de Cobre.

La pulpa proveniente de la etapa de lixiviación ingresa al filtro SIEMENS 1500, en donde se determina un 1% de pérdida para el Molibdeno producto del filtrado, el cual es retirado en la solución que alimenta las piscinas decantadoras de Molibdeno. Los resultados y flujos máxicos de cada especie se encuentran especificados en la Figura 4.3:



**Figura 4.3:** Balance de masa filtro SIEMENS 1500.

Además se realizó un balance a la planta de cementación con el fin de obtener los datos de producción de cemento de cobre y el consumo de chatarra de hierro. Los parámetros de la solución utilizada en el balance se muestran en la Tabla 4.2:

**Tabla 4.2:** Análisis químico mensual de solución inicial en la etapa de cementación.

Entrada Cementador				
Mes	Cu [gpl]	FeT [gpl]	Fe <sup>+3</sup> [gpl]	Fe <sup>+2</sup> [gpl]
Enero	32.1	109.8	16.3	102.6
Febrero	32.5	130.8	21.5	109.7
Marzo	34.5	126.3	18.4	110.5
Abril	33.4	111.5	16.8	95.6
Mayo	29.3	108.5	17.5	91.0
Junio	29.8	116.9	16.8	100.1
Julio	22.9	124.2	24.0	99.5
Agosto	32.1	118.8	16.3	102.6
Septiembre	30.6	134.0	35.5	98.6
Octubre	33.1	135.7	30.6	105.0
	31	118	24	96

Las consideraciones más importantes para el balance de masa de la etapa de cementación con el promedio de la producción de cobre reportada de los meses de Enero a Octubre del 2015 y consumo de chatarra de hierro, los que se llevaron a producción diaria como se muestra en las Ecuaciones 4.3 y 4.4:

$$\text{Producción cemento de cobre} = \frac{297.6 \text{ [ton]}}{305 \text{ [días]}} = 0.976 \frac{\text{[ton]}}{\text{[día]}} \quad (4.3)$$

$$\text{Consumo de chatarra de hierro} = \frac{363.8 \text{ [ton]}}{305 \text{ [días]}} = 1.19 \frac{\text{[ton]}}{\text{[día]}} \quad (4.4)$$



En la Figura 4.4 se observa el balance completo de la etapa de cementación:

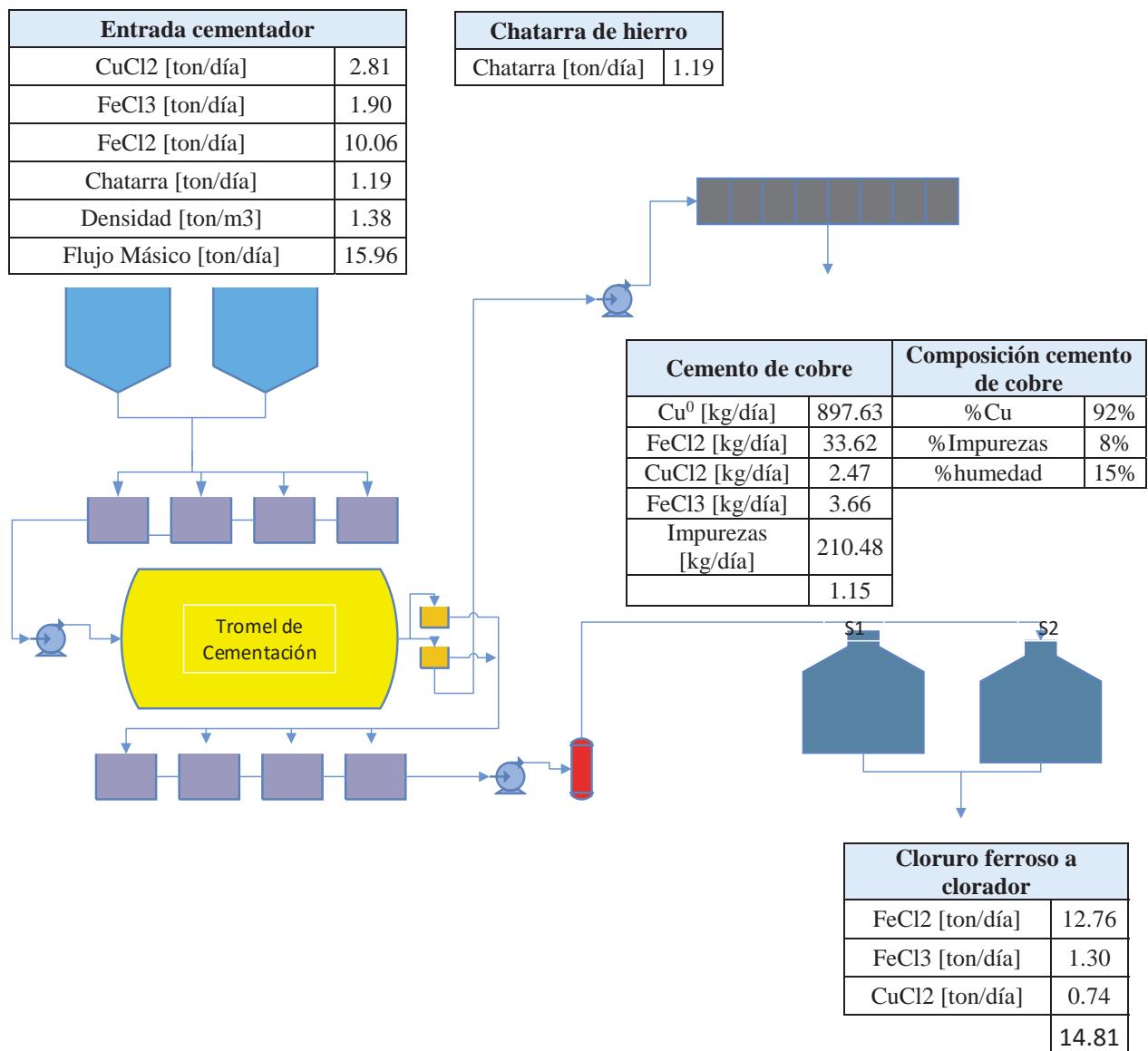


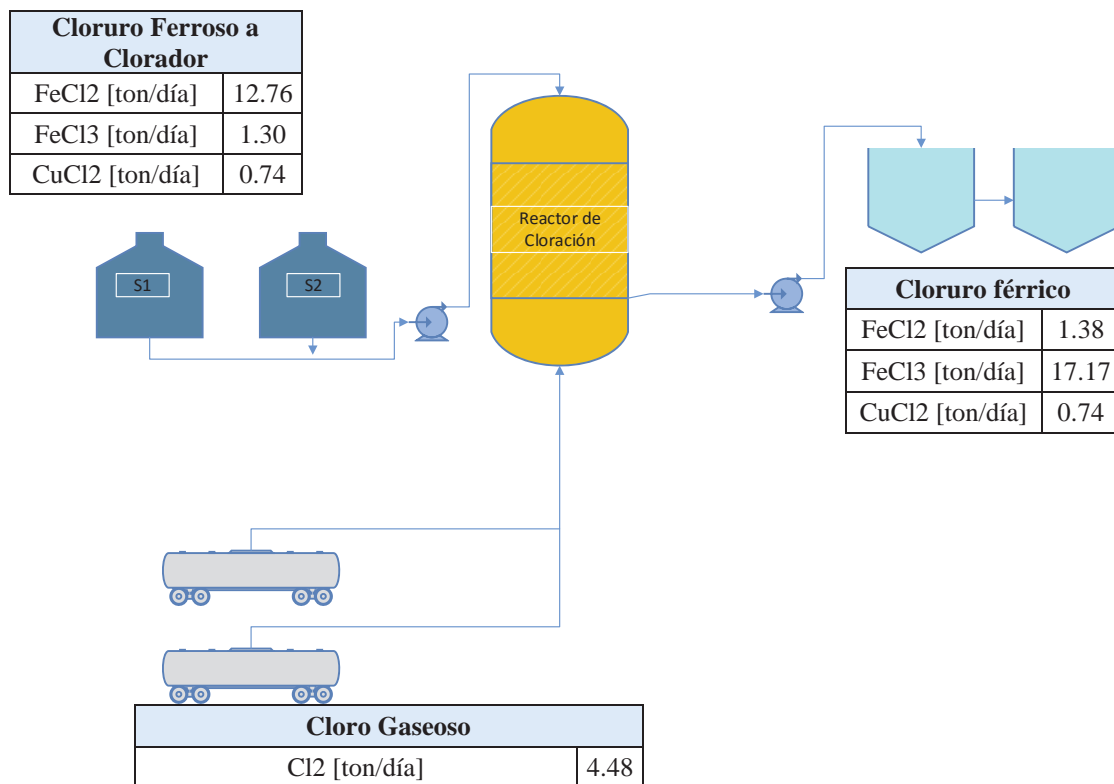
Figura 4.4: Balance de masa etapa de cementación.

Al igual que las etapas anteriores se realizó el balance de masa para la planta de cloración, utilizando el promedio de consumo de cloro de Enero al mes de Octubre y calculando el consumo diario, como se muestra en la Ecuación 4.5:

$$\text{Consumo de cloro} = \frac{127.52 \text{ [ton]}}{305 \text{ [días]}} = 0.448 \frac{\text{[ton]}}{\text{[día]}} \quad (4.5)$$

Además se calculó una eficiencia del 91% en la reducción del ion  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ , utilizando los muestreos de la solución lixivante mostrados en la Tabla 4.1.

En la Figura 4.5 se muestran los resultados del balance de masa realizado a la planta de Cloro:



**Figura 4.5:** Balance de masa etapa de Cloración.

## 4.2 RECOPIACION GENERAL DATOS DE PRODUCCIÓN

### 4.2.1 Tiempo promedio de permanencia de la pulpa Mo - Cu en los reactores de lixiviación

Los datos obtenidos de los tiempos promedios de permanencia provienen de la base de datos del programa “PI ProcessBook” que registra el conteo de tiempo de cada uno de los reactores operativos. En la Tabla 4.2 se muestran los tiempos promedios de trabajo en cada reactor, desde el 01 de Enero del 2015 hasta el 31 de Octubre del mismo año.

**Tabla 4.2:** Tiempo promedio de permanencia de la pulpa Mo- Cu en los reactores de lixiviación.

	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 5
Tiempo Promedio de permanencia [min]	147	159	142	144

Como se explicó al inicio de esta investigación una de las variables en la operación es el tiempo de permanencia de la pulpa Mo – Cu en los reactores de lixiviación, en donde la reacción está completa transcurrido 100 minutos desde que el vapor inyectado al reactor es cerrado.

Además se realizó el análisis de la concentración del cloruro férrico presente en la entrada y salida del cementador, en la solución utilizada en la lixiviación y el porcentaje de conversión del reactor de cloración mostrado en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3:** Concentración mensual de cloruro férrico en la solución lixiviante, entrada y salida de la cementación y porcentaje

	Fe <sup>3+</sup>			FeT	Conversión Clorador (%)
	Entrada Cementador [gpl]	Salida Cementador [gpl]	Solución Lix [gpl]	Solución [gpl]	
<b>Enero</b>	16.3	5.4	128.3	140.9	<b>91.20%</b>
<b>Febrero</b>	21.5	12.8	118.7	131.4	<b>89.20%</b>
<b>Marzo</b>	18.5	10.7	118.9	131	<b>90.80%</b>
<b>Abril</b>	16.8	10.5	114.2	126.9	<b>90.20%</b>
<b>Mayo</b>	11.8	7.5	128.8	142.4	<b>90.50%</b>
<b>Junio</b>	17	12	113	127	<b>89.00%</b>
<b>Julio</b>	24	14	120	130	<b>92.30%</b>
<b>Agosto</b>	16	5	128	141	<b>90.80%</b>
<b>Septiembre</b>	35	6	116	127	<b>91.30%</b>
<b>Octubre</b>	31	7	122	135	<b>90.40%</b>

Como se observa las concentraciones de cloruro férrico en la entrada del cementador es demasiado alta y afecta al proceso como una reacción parasitaria entre el cloruro férrico y la chatarra de hierro, como se muestra en la Ecuación 4.5:



Por su parte, se realizó una recopilación del cemento de cobre producido, chatarra de acero utilizada en los últimos meses y porcentaje de conversión del ion Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> como se muestra en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4:** Consumo de chatarra de hierro y producción de cemento de cobre.

	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre
<b>Cu Cementación [kg]</b>	26283	34398	28781	28197	32215	37033	21988	35198	23948	29542
<b>Chatarra Consumida Real [kg]</b>	38400	37612	29180	37200	38900	39850	34830	34360	41540	31977

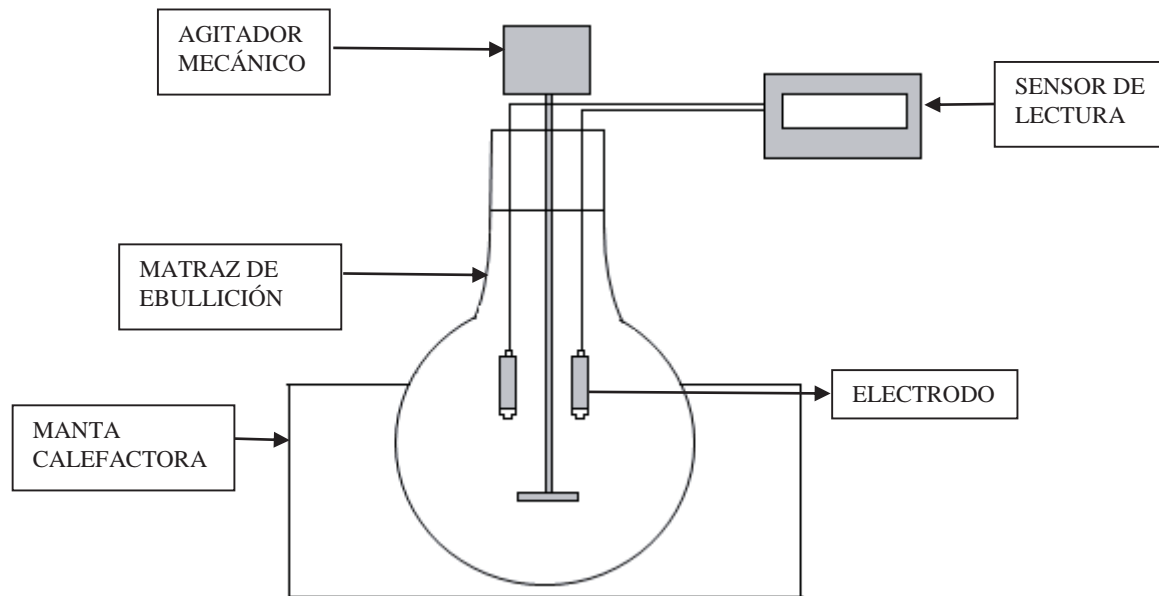
Y por último la producción de molibdeno bajo cobre (BC), en donde se muestra el porcentaje de Cobre antes y después del proceso de lixiviación, el molibdeno tratado proveniente desde la División El Teniente y la cantidad de cloro utilizada, como se muestra en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5:** Producción molibdeno bajo cobre y consumo de cloro.

	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre
<b>Ton Moly</b>	473.1	510.0	614.0	494.5	493.9	580.6	508.0	443.5	476.8	514.6
<b>Ton Mo TTE</b>	35.6	48.0	61.0	60.4	36.6	60.0	86.4	83.0	58.7	86.7
<b>% Cu TTE</b>	2.2%	2.2%	2.0%	2.5%	2.7%	2.6%	2.6%	2.3%	2.6%	2.3%
<b>% Moly TTE</b>	50.2%	50.6%	51.7%	49.0%	49.7%	50.2%	50.1%	49.5%	49.3%	49.5%
<b>Ton Mo AND</b>	437.5	461.9	553.0	434.1	457.3	520.6	421.7	360.5	418.1	427.9
<b>%Cu AC AND</b>	4.05	4.01	3.64	4.57	4.67	4.13	4.35	4.28	4.49	4.31
<b>%Moly AND</b>	50.3%	50.3%	50.6%	50.7%	50.5%	50.9%	51.1%	50.9%	50.8%	50.6%
<b>Ton Cu a Retirar</b>	36.87	38.90	42.15	42.17	44.25	45.37	40.33	34.22	40.01	40.45
<b>%Cu BC</b>	0.27%	0.24%	0.22%	0.25%	0.27%	0.19%	0.22%	0.22%	0.18%	0.21%
<b>Ton Cl Utilizado</b>	111.0	129.5	129.5	129.5	148.0	129.5	129.5	111.0	129.5	133.2

### 4.3 MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje experimental para las pruebas de lixiviación de molibdenita con altos contenido de cobre, presente como calcopirita, se describe en la Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Montaje experimental reactor de lixiviación de molibdenita con altos contenidos de cobre a escala de laboratorio.

Como se observa en la Figura 4.6 la pulpa de molibdenita con altos contenidos de cobre es depositada en el matraz de ebullición, en donde la temperatura incrementa hasta llegar a los valores determinados por cada prueba con una agitación constante de 100 [RPM]. Durante toda la prueba los electrodos de pH y potencial permanecen en contacto con la pulpa, enviando las lecturas de potencial al sensor.

A continuación se explica el proceso experimental detallado para desarrollar las pruebas de lixiviación de molibdenita con altos contenidos de cobre.

### 4.3.1 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental inicia desde la toma de muestra del molibdeno con alto contenido de Cobre (AC) el cual fue roleado y cuarteado, para luego ser dividida en 5 muestras de 1 [kg] cada una y selladas para evitar un cambio en su humedad o contaminación.

En el caso de la solución lixiviante fue tomada desde los estanques almacenadores de cloruro férrico y enviadas al análisis químico, el procedimiento para realizar el análisis se explica en el Anexo B.

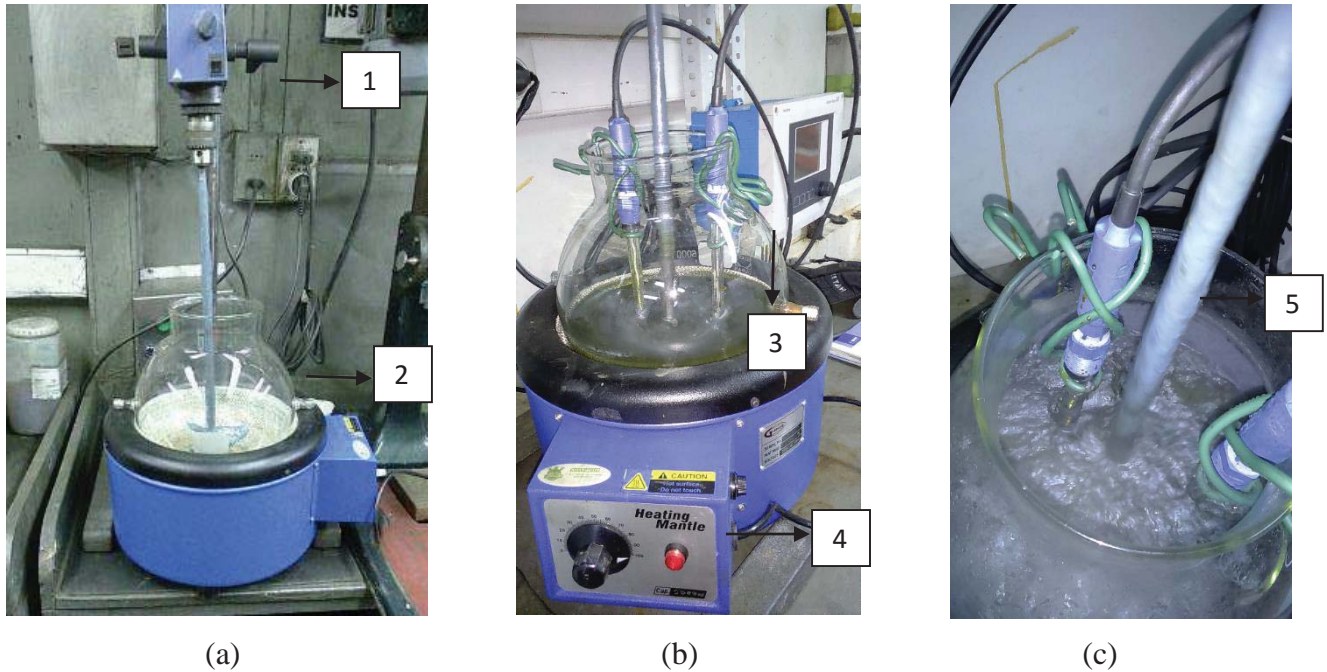
A continuación se describe el procedimiento seguido para el desarrollo de las pruebas de lixiviación a escala de laboratorio, desde el montaje de los equipos hasta la preparación de las muestras para su análisis:

1. Se inicia con el montaje de la manta calefactora GLASSCO 3000 junto al soporte del agitador IKA RW 20 Digital bajo la campana de extracción de gases.
2. Una vez instalado el agitador en el soporte se coloca el matraz de ebullición de 5000 [cc] en la manta calefactora, procurando que los tapones internos estén colocados correctamente para evitar algún derrame.
3. La preparación de la muestra comienza con el equipamiento de los Epp indicados: ropa antiácido, máscara con filtro de gases N95, zapatos de seguridad, gafas de seguridad selladas.
4. Se corta una muestra de Cloruro férrico desde el TK Almacenador de  $\text{FeCl}_3$  con el fin de cuantificar la concentración del ion  $\text{Fe}^{+3}$  mediante volumetría y análisis FRX, además de medir pH y ORP.

5. Luego utilizando la Tabla de preparación de pulpa Mo – Cu a lixiviar se ingresan los valores de Cu, humedad, peso de la muestra de Molibdeno AC y concentración de  $Fe^{+3}$  de la muestra de Cloruro férrico a utilizar, con esto la tabla entrega el volumen necesario para preparar la muestra. El cálculo paso a paso de como calcular el volumen de Cloruro férrico necesario se muestra en el Anexo C además de tabla de cálculo nombrada anteriormente.
6. Con la preparación dispuesta en el matraz se inicia la homogenización de la muestra durante 5 minutos a 100 [rpm] sin temperatura, con el fin de simular las condiciones presentes en el estanque de preparación de la pulpa, al terminar el acondicionamiento se mide el pH y ORP de la pulpa.
7. Luego de acondicionar la pulpa se incrementa la temperatura según la prueba y se deja lixiviar durante 180 minutos o hasta que no se observen variaciones de ORP.
8. Terminada la prueba la muestra es lavada con abundante agua con el fin de retirar la mayor parte de Cloruro Ferroso y Cúprico remanente que están presente como solución, para luego ser filtrada, secada y enviada al análisis químico.



En la Figura 4.6 se muestra el reactor a escala de laboratorio montado (a), cargado con la pulpa de Mo – Cu a lixiviar (b) y durante la lixiviación (c), además se enumeran sus principales componentes, nombrados en la Tabla 4.10:



**Figura 4.6 a), b) y c):** Reactor a escala laboratorio para lixiviación de pulpa Mo - Cu.

**Tabla 4.6:** Principales componentes del reactor de lixiviación a escala de laboratorio.

N°	Nombre del equipo
1	Agitador IKA RW 20 Digital
2	Matraz de ebullición de 5000 [cc]
3	Sensor de lectura de pH/ORP Endress+Hauser
4	Manta Calefactora GLASSCO 3000
5	Electrodo pH KCl y sensor Redox Au

#### 4.4 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

Para iniciar las pruebas de lixiviación se tomó una muestra de 10 [Kg] de Molibdeno con alto contenido de Cobre (AC) desde la planta, luego se procedió a realizar un roleo y cuarteo para enviar una muestra al análisis químico, con el fin de obtener el contenido de Molibdeno, Cobre, Hierro, Arsénico y Plomo, además de un análisis granulométrico y de fluorescencia de rayos X (FRX) de las distintas granulometrías.

Además se enviaron 5 Muestras de solución lixivante de Cloruro férrico para determinar la concentración de los iones  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Acides y Cobre.

En las Tablas 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los resultados obtenidos de cada uno de los análisis realizados:

**Tabla 4.7:** Análisis químico molibdeno con alto contenido de cobre.

	Cu%	Mo%	Fe%	As%	Pb%	%Hum
<b>Concentrado</b>	4.6	46.7	1.2	0.063	0.09	12.5

**Tabla 4.8:** Análisis granulométrico y FRX.

Malla	Tamaño	Peso [grs]	% Parcial	% Acumulado	% Pasante	Cu %	Fe %	Mo %	As %	Ca %	Sio2 %
200	75	13.8	4.6	4.6	95.4	4.63	4.81	41.9	***	***	0.76
270	53	27.4	9.13	13.73	86.27	3.37	4.05	45.8	***	***	1.8
325	45	18.8	6.27	20	80	2.89	3.79	47.8	***	***	1.67
400	38	6.3	2.1	22.1	77.9	3.11	3.93	47.3	***	***	2.09
500	25	68.3	22.77	44.87	55.13	2.55	3.56	49.3	***	***	1.33
635	20	19.4	6.47	51.33	48.67	2.41	3.43	50.8	***	***	0.78
-600	-20	146	48.67	100	0	2.94	3.46	49.3	***	***	0.2

**Tabla 4.9:** Análisis químico solución de cloruro férrico usada para las lixiviaciones de pulpa Mo – Cu a escala de laboratorio.

Muestra de Cloruro férrico	FeT [gpl]	Fe+3 [gpl]	Fe+2 [gpl]	HCl [gpl]	Cu [gpl]
Férrico Prueba 1	135	129	6	3,6	4,5
Férrico Prueba 2	134	120	14	5,4	4,2
Férrico Prueba 3	126	112	14	5,4	4,2
Férrico Prueba 4	121	111	10	4,3	5
Férrico Prueba 5	123	113	10	3,6	13

#### 4.4.1 Materiales y equipos utilizados en las pruebas de lixiviación de pulpa Mo – Cu a escala laboratorio.

En la Tabla 4.9 se detallan los equipos y materiales necesarios para desarrollar las pruebas de lixiviación de la pulpa Mo – Cu a escala laboratorio:

**Tabla 4.10:** Equipos y materiales utilizados.

Equipos/Materiales	Utilización
Matraz de Ebullición de 5 [lts]	Contenedor de la pulpa para lixiviar
Agitador Mecánico con Soporte	Promover una mezcla homogénea durante la prueba
Chaqueta Calefactora	Aporte de temperatura necesaria para la reacción
Medidores de pH y ORP	Registro de datos de ORP durante la prueba
Filtro de Laboratorio	Filtrado de la solución obtenida y lavado de Molibdeno lixiviado

#### 4.4.2 Condiciones experimentales

La Tabla 4.10 detalla las condiciones en las que se desarrollaron las pruebas de lixiviación de la pulpa Mo – Cu a escala laboratorio:

**Tabla 4.11:** Tabla Condiciones experimentales.

Variable	Condición Experimental
Alimentación	1 [kg] Molibdeno con Alto contenido de Cobre
Tiempo de acondicionamiento	5 [min]
Volumen de Cloruro férrico	Calculado con un 2,5% de exceso según la planilla de preparación
Tiempo de Lixiviación	180 [min]
Temperatura	Se fijaron pruebas con 70, 75 y 85 [°C]
Agitación	100 [rpm]

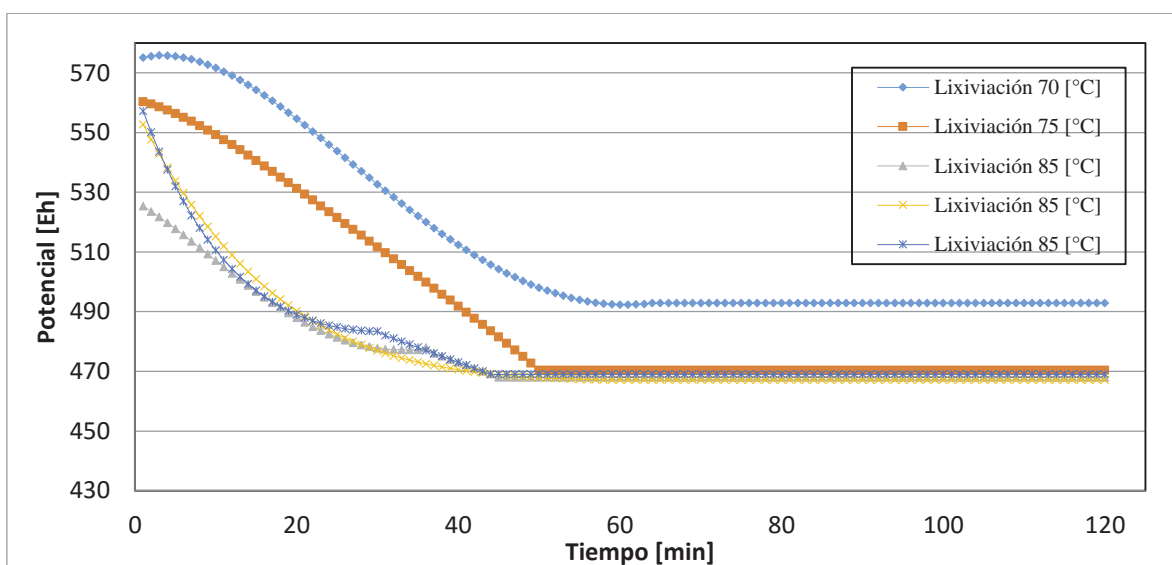
Con respecto a las condiciones experimentales utilizadas en las pruebas de laboratorio y las de planta, la presión del proceso no pudo ser emulada, debido a los materiales utilizados, además es importante destacar la geometría interna de los reactores, la cual permite una reacción homogénea de la pulpa.

# Capítulo 5:

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

En la Figura 5.1 se muestran los resultados obtenidos en cada una de las pruebas de lixiviación desarrolladas a escala de laboratorio, utilizando los parámetros especificados anteriormente en la Tabla 4.9.



**Figura 5.1:** Resultado pruebas de lixiviación pulpa Mo - Cu. A temperaturas de 70, 75 y 85 [°C], agitación 100 [rpm].

Como se puede observar la disminución del potencial está ligada directamente con el aumento de la temperatura, esto se puede relacionar directamente al consumo de ion  $Fe^{+3}$  explicado con la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{eF} \text{Log} \frac{[FeCl_3]^2}{[Cl_2]^1 [FeCl_2]^2}$$

Al disminuir la concentración del ion  $Fe^{+3}$  y por consiguiente el aumento del ion  $Fe^{+2}$ , el potencial de la solución cae, lo que puede ser medido por los instrumentos. Además, la reacción se rige por un control químico, por lo que el aumento de la temperatura provoca un incremento en la cinética de la reacción, en este caso una mayor disminución del potencial en un menor periodo de tiempo.

De los resultados mostrados en la Figura 5.1 también se puede observar que todas las pruebas convergen a un valor de 470 [mV], diferenciándose solo por el tiempo, ya que las pruebas a 85 [°C] llegan a una estabilidad 20 minutos más rápido.

Es necesario destacar que en las pruebas a menor temperatura los potenciales iniciales superan en 20 y 40 [mV] a las pruebas con temperatura de 85 [°C] respectivamente, esto se debe a la mayor concentración del ion  $Fe^{+3}$  utilizados en estas pruebas, como se muestra en la Tabla 4.7.

Una vez terminadas las pruebas la solución filtrada de la prueba de lixiviación fue enviada a los análisis químicos, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 5.1:

**Tabla 5.1:** Análisis químico solución filtrada después de las lixiviaciones de Mo – Cu y del concentrado de Molibdeno obtenido.

Sample ID	$Fe^{+3}$ [gpl]	Cu %	Mo %	Fe %	As %	Pb %	Temperatura [°C]
Lix 5	67	1	45.5	2.3	0.025	0.020	70
Lix 4	44	0.68	49	2.5	0.033	0.012	75
Lix 3	22	0.83	49.7	1.19	0.04	0.006	85
Lix 2	26	1.29	49.9	1.53	0.026	0.010	85
Lix 1	33	0.89	49.2	1.82	0.027	0.020	85

Como se muestra en la Tabla 5.1, se analizaron químicamente las soluciones obtenidas luego de cada lixiviación con el fin de relacionar la lectura de ORP y la concentración del ion  $Fe^{3+}$  además del concentrado de molibdeno obtenido. Como se observa en las pruebas a 85 [°C] las lecturas de la concentración de cloruro férrico tienen valores similares a diferencia de las otras pruebas, en cambio los porcentaje de Cobre remanente son similares en todas.

Analizando los resultados obtenidos entre la concentración del ion de  $Fe^{+3}$  y las lecturas obtenidas de cada una de las pruebas no se logra observar una relación apreciable entre las concentraciones del ion  $Fe^{+3}$  y el potencial leído ya que a una misma lectura, que fue 470 [mV], no se logra diferenciar las concentraciones obtenidas en los análisis químicos, un ejemplo son los resultados obtenidos entre la lixiviación 3 y 5, que arrojaron una lectura de 470 [mV] cada una, pero su concentración de ion  $Fe^{+3}$  fue 22 y 67 [gpl] respectivamente.

## 5.2 MEDICION DE ORP EN LAS MUESTRAS DE CLORURO FÉRRICO

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de los análisis químicos y de la medición ORP de 7 muestras de Cloruro férrico, con el fin de encontrar alguna relación entre el potencial de las lecturas y la concentración del ion  $Fe^{3+}$ .

**Tabla 5.2:** Análisis químico y medición de ORP solución Cloruro férrico.

Muestra de Cloruro férrico	Cu [gpl]	FeT [gpl]	$Fe^{+3}$ [gpl]	$Fe^{+2}$ [gpl]	HCl [gpl]	ORP
1	8	112	102	10	6.2	583
2	0	107	101	6	3.8	583
3	2	136	123	13	3.6	573
4	5.2	131	121	10	4.1	565
5	4.5	118	112	6	3.9	583
6	13	113	103	10	3.6	562
7	4.5	118	112	6	4.5	573

De la Tabla 5.2 se puede observar que las muestras 1, 2 y 6 su concentración de ion  $Fe^{3+}$  no varía en más de dos puntos, pero al momento de realizar las mediciones de ORP la lectura varia con respecto a la muestra número 6, el mismo caso ocurre para las muestras 3 y 4, además de las muestras 5 y 7.

Para comprobar estas diferencias se analizaron 4 muestras de Cloruro férrico con el fin de saber si otros elementos presentes en el Molibdeno con alto contenido de Cobre (AC) sufrían de acumulación en la solución lixivante. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3:** Análisis químico solución Cloruro férrico.

Muestra de Cloruro férrico	CuT [gpl]	FeT [gpl]	Cl [gpl]	Mo [gpl]	As [gpl]	Pb [gpl]
1	9	122	239690	5.3	0.26	49.6
2	6	103	177394	0.72	2.1	51.3
3	11	126	207733	8.3	1.3	72.8
4	7	134	140040	0.89	2.9	70.5

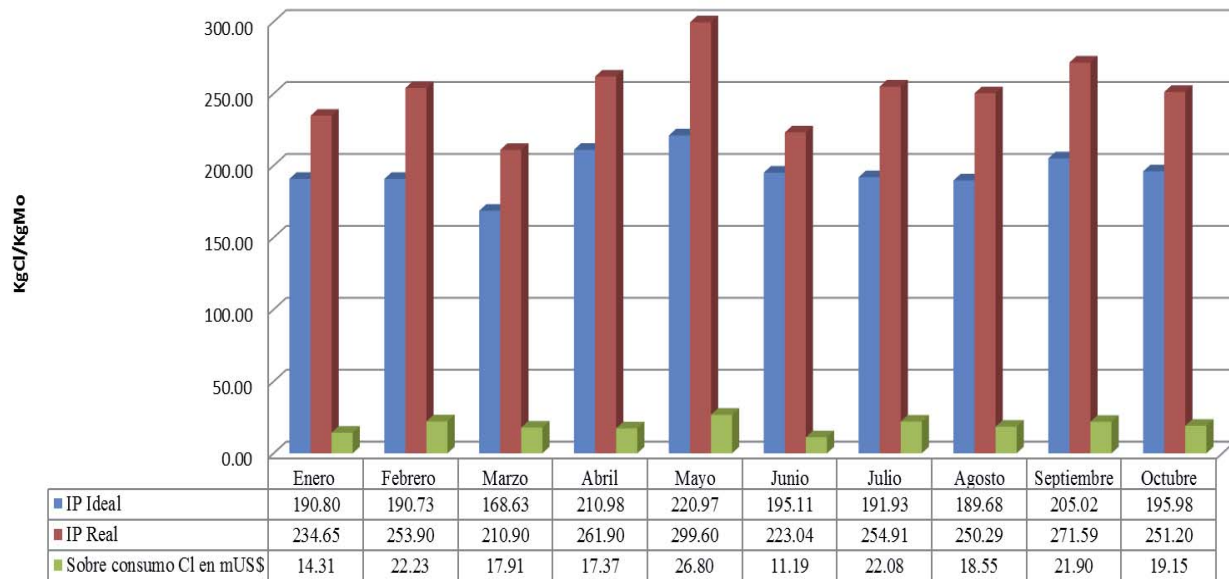
Como se puede observar en la Tabla 5.3 especies como el arsénico y plomo que provienen desde el molibdeno con alto contenido de cobre (AC) comienzan una acumulación en el sistema, elevando sus concentraciones, lo cual altera las lecturas y q provocan sobreconsumo de cloro por sobre lo estimado, formando tricloruro de arsénico ( $\text{AsCl}_3$ ) y tetracloruro de plomo ( $\text{PbCl}_4$ ) principalmente por las condiciones pH y Eh. Los diagramas de Pourbaix de cada uno de los casos se muestran en el Anexo D.

Por esta razón una lectura de ORP para lograr determinar la concentración del ion  $\text{Fe}^{3+}$  no entregaría una concentración precisa, lo cual provocaría errores en las preparaciones y posibles aumentos en la concentración de cobre en el molibdeno con bajos contenidos de cobre, provocando incumplimientos en los parámetros pedidos por la empresa maquiladora. Además se puede asociar estas especies a la imprecisión de las lecturas en las pruebas de lixiviación del concentrado de Mo – Cu.



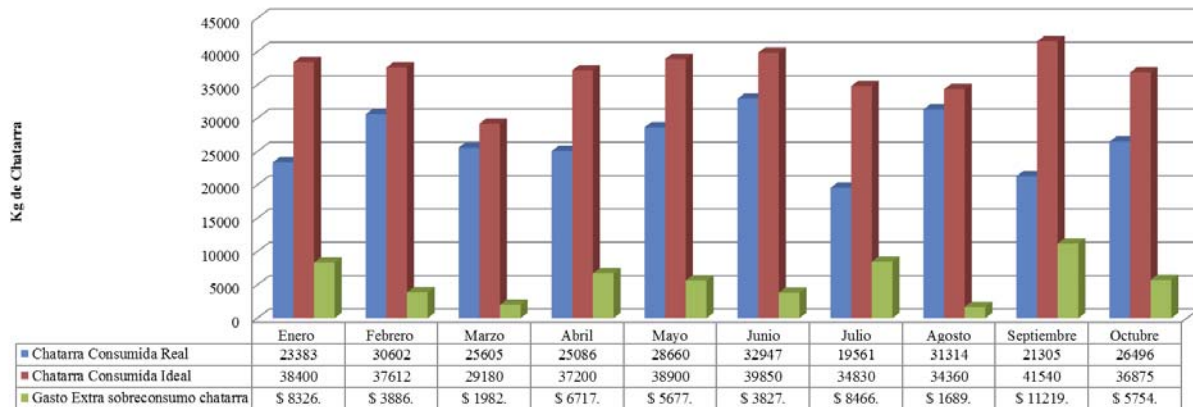
### 5.3 ANÁLISIS DE LA OPERACIÓN DE LA PLANTA L.R DE LA DIVISIÓN ANDINA

Utilizando el análisis realizado en las Tablas 4.4 y 4.5 sobre los consumos de cloro y chatarra de fierro, se realizó un estudio sobre el desvío con respecto a los consumos ideales y reales, además del gasto extra, como se muestra en las Figuras 5.2 y 5.3:



**Figura 5.2:** Consumo real v/s consumo ideal de cloro en la lixiviación de pulpa Mo – Cu.

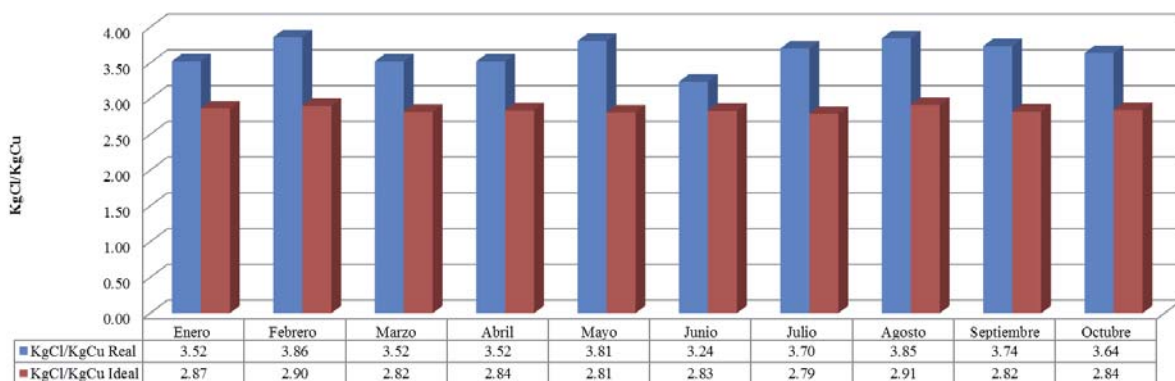
Los principales resultados sobre la Figura 5.2 es el sobreconsumo entre un 20 hasta un 32% sobre el indicador IP (insinuó sobre producto) ideal necesario para lixiviar el contenido de Cobre presente en la Molibdenita procesada durante los meses de Enero a Octubre, elevando los gastos en el mes de Mayo sobre los 26.000 \$USD y en promedio mensual sobre los 17.000 \$USD.



**Figura 5.3:** Consumo real v/s consumo ideal de chatarra de fierro en el proceso de cementación de cobre.

En el caso de los gastos de chatarra de Fierro mostrado en la Figura 5.3, está ligado directamente a los sobreconsumos de cloro, llevando el mayor gasto en el mes de Septiembre superando los 11.000 USD. Además se puede observar el gasto de chatarra excesivo que llega hasta un 78% sobre el ideal necesario en el mes de Julio al igual que en el mes de Septiembre.

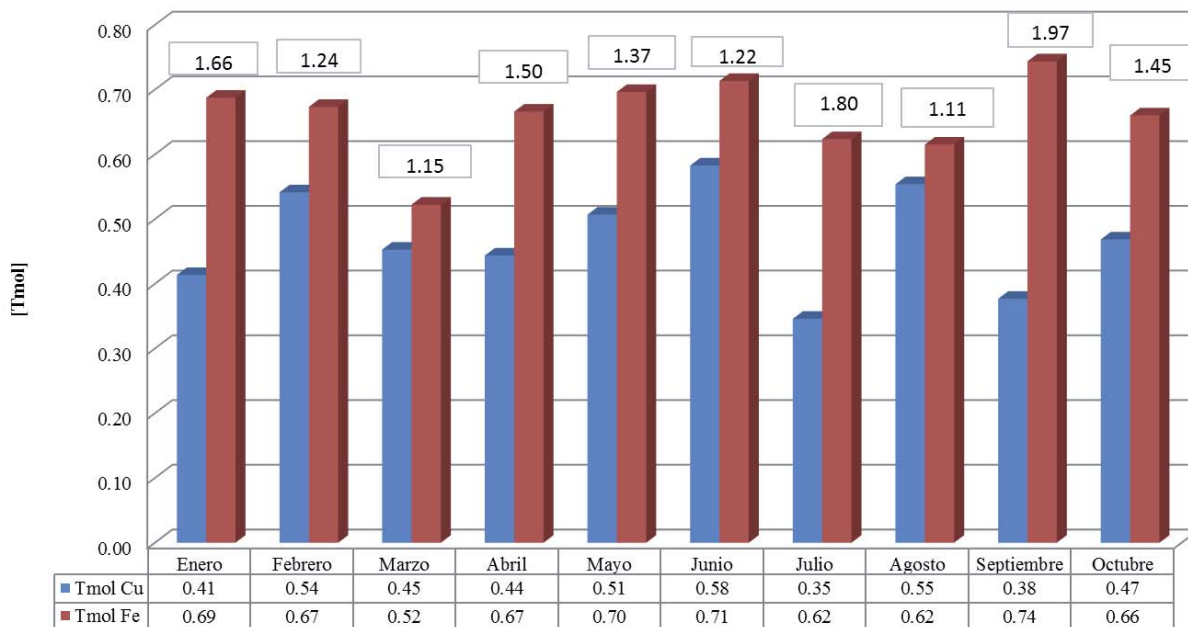
Por otra parte se realizó la razón entre el cloro necesario y utilizado para retirar el cobre presente en el molibdeno alto cobre procesado en los últimos meses como se muestra en la Figura 5.4:



**Figura 5.4:** Razón entre el cloro necesario y utilizado para retirar el cobre presente en el molibdeno alto cobre procesado.

Como queda demostrado en la Figura 5.4, la cantidad utilizada para retirar el cobre presente en el Molibdeno tratado sobrepasa casi en un 20% cada mes, demostrando el sobre consumo por un exceso de reactivo agregado en cada preparación, con excepción del mes de Junio, en donde por fallas mecánicas uno de los reactores quedo fuera de servicio, obligando a la operación restringir los consumo y optimizar el proceso, lo cual no se llevó a cabo los posteriores meses.

En el caso de la cementación se realizó una comparación molar entre el Fierro utilizado (considerando que la chatarra de fierro contiene un 98.9% de Fe) y el cemento de cobre producido (en donde se obtuvieron la composición de cada saco en cada uno de los meses), como se muestra en la Figura 5.5:



**Figura 5.5:** Razón Fe/Cu utilizado en el proceso de cementación de cobre.

Como se explicó anteriormente la razón molar entre el cobre y el hierro para la cementación debe ser 1, lo cual analizando la Figura 5.5 en los últimos meses no ocurrió debido al sobre consumo de chatarra, llegando casi al doble de lo necesario estequiometricamente, entre los meses de mayor demanda se encuentran Julio y Septiembre, ligados directamente al sobreconsumo de cloro ya explicado en la Figura 5.2.

# Capítulo 6:

## CONCLUSIONES

---

En base al estudio realizado se concluye que es factible relacionar la tasa de reacción del cloruro férrico mediante la medición de ORP durante la lixiviación de la pulpa Mo – Cu, mostrado en los resultados de la Figura 5.1. La ventaja más importante que otorga este instrumento es asegurar la reacción de lixiviación de la calcopirita en la pulpa Mo – Cu mientras se encuentra en los reactores autoclave, además de ser una medición instantánea y en línea.

El único inconveniente presente para las lecturas es la contaminación de la solución con especies que alteran la medición, como fue el caso del tetracloruro de plomo y el tricloruro de arsénico, especies que si bien en la mineralogía aparecen en concentraciones menores a 0,1%, explicado en la Tabla 4.5, aumentan su concentración en la solución utilizada en la lixiviación, provocado por la etapa de regeneración de la planta, la cual no cuenta con un punto de purga, debido a que el efluente producido en planta es descartado a los cauces de río Aconcagua, respetando las normas impuesta por el decreto Supremo 90, descrito en el Anexo E, provocando perturbaciones en la lectura.

Con respecto a la relación entre ORP y concentración del ion  $Fe^3$  en la solución de cloruro férrico se comprobó que no es factible, debido a que al disminuir las concentraciones de cloruro férrico bajo 40 [gpl] los sensores utilizados no son capaces de registrar la baja variabilidad, debido a esto no se logró modificar la metodología utilizada en el laboratorio de análisis (mediante volumetría indirecta), principalmente por las especies que comienzan a recircular en el proceso como se explicó anteriormente, llegando a elevar sus concentraciones de arsénico y plomo sobre 45 y 70 [gpl] respectivamente.

Del análisis desarrollado a los meses comprendidos entre Enero del 2015 y Octubre del mismo año de producción, se confirmó el exceso de Cloruro férrico utilizado en la

preparación de la pulpa Mo – Cu , principalmente por el cambio en la configuración de la preparación en donde se la adición de agua fue suprimida, esta medida provocó un incremento en la concentración del ion  $Fe^{+3}$  superando los 140 [gpl], debido a esto el volumen de solución necesario sería menor, provocando un aumento en el porcentaje de sólidos de la pulpa preparada sobre un 42%, límite en el cual las bombas no son capaces de transportarla. Para evitar llegar al límite de porcentaje de sólidos se propuso agregar cloruro férrico en reemplazo del agua calculada por el programa. La medida de suprimir el agua fue debido a la excesiva adición, afectando la acides de la pulpa en la lixiviación, por el desplazamiento del pH en el diagrama de Pourbaix hacia la derecha y perjudicando la lixiviación y posteriormente la cementación.

Producto de lo explicado los insumos de la planta de lixiviación – regeneración reportaron excesos sobre los US\$30.000 por mes.

En aspectos generales las principal contribución de este trabajo recaen en los tiempos de trabaja y mantención de los reactores de lixiviación de la planta y en las emisiones de la planta a los efluentes del río Aconcagua. Siendo los equipos críticos en la producción y al no tener una mantención programada ocurren eventualidades como daños en los revestimientos de apoyo, instrumentación y agitación, debido a fugas de cloruro férrico en las líneas de alimentación. En el caso del cloro no debe sobrepasar las 400 [ppm], según lo estipulado en el decreto supremo 90, teniendo como castigo la detención de las operaciones de la planta hasta determinar el impacto ambiental producido.

# Capítulo 7:

## RECOMENDACIONES

---

Debido a la inexistencia de un programa de registro de preparaciones de pulpa para el proceso de lixiviación se propuso el uso de una planilla en línea.

La principal diferencia con la planilla actualmente utilizada es que el operador solo ingresa el código del maxisaco de molibdeno con alto contenido de cobre y el sistema por si solo recopila los datos en línea de %Cu, peso y humedad. Esto evita que se ingrese algún valor equivocado, además de crear un registro de la operación de preparación que no está contemplado.

Realizando este cambio y procurando un control sobre las preparaciones, la concentraciones de cloruro férrico se estabilizaría, además la acides necesaria para los procesos de lixiviación y cementación no se verán afectados por una adición excesiva de agua, ya que al tener bajas concentraciones de  $Fe^{+3}$  el sistema de cálculo pedirá menos agua para llegar al solido permitido.

Además de lo planteado se puede determinar el porcentaje de recuperación del Molibdeno tratado en la planta L.R. de Andina, el consumo exacto de Cloruro férrico según las concentraciones utilizadas en cada preparación y la cantidad de Molibdeno Fino que queda en el proceso, todas variables que en el día de hoy no son controladas.

Una medida recomendada para regular la concentración el ion  $Fe^{+3}$  es la modificación del potencial en la planta de cloro, al bajar el set point de 580 [mV] esto provocara una disminución en la inyección de cloro gas al reactor y reduciendo la producción de cloruro férrico, siendo compensada con el remanente presente en la salida de la etapa de cementación que no fue consumido.

# Capítulo 8:

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Jorge Acosta, Humberto Chirif, 2013. “Modelos de Yacimientos y Metalogenia”.
- [2] Dutrizac, J.E. “The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media”. Metallurgical and Materials Transactions B. Volumen 12, número 2 (Junio 1981): Páginas 371 – 378.
- [3] Pandey, Prasad. 1998 “Alternative Processes for treatment of chalcopyrite – A Review” Minerals Engineering, Volumen 11, número 8 (Mayo 1998): Páginas 763 – 781.
- [4] Software HSC Chemistry 6.11, Outokumpu Technology Engineering Research.
- [5] T.Ibañez, L. Velásquez., 2013. “Lixiviación de Calcopirita en medios clorurados” Revista Metalurgia 49 (2), Marzo 2013.
- [6] Velasquez Yevenes L., 2009. The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. Thesis presented for the degree of doctor of Philosophy, Murdoch Univer., Australia.
- [7] Hong Yong Sohn., Milton E. Wadsworth. 1979 “Rate process of extractive metallurgy” New York. Páginas: 99 – 111.
- [8] Esteban Domic 2001 “Hidrometalurgia procesos, fundamentos y aplicaciones” primera edición, Santiago de Chile (Agosto 2001). Páginas: 267 – 331.

[9] Havlik Tomas, Skrobian Milan, Baláz Peter, Kammel Roland 1995 “Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride “International Journal Mineral Processing 43. Páginas: 61 – 72.

[10] CODELCO División Andina, 2008 “Manual de Operación Planta L.R.”



# **ANEXO A**

Especificación técnica equipos planta lixiviación – regeneración

## A.1 ESTANQUE PREPARACIÓN TERCEROS

### A.1.1 descripción del proceso

El propósito del Estanque de Preparación Terceros es preparar la mezcla de solución (Cloruro Férrico y/o agua) y concentrado de Molibdeno alto cobre (AC). Actualmente, la planta LR procesa concentrados de Molibdeno Alto Cobre de ANDINA y TENIENTE. Además, el cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) es producido en un reactor (clorador) en donde se oxida el cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) utilizando Cloro líquido. La Figura 1 muestra el Estanque de Preparación Terceros.



**Figura 1:** Estanque Preparación

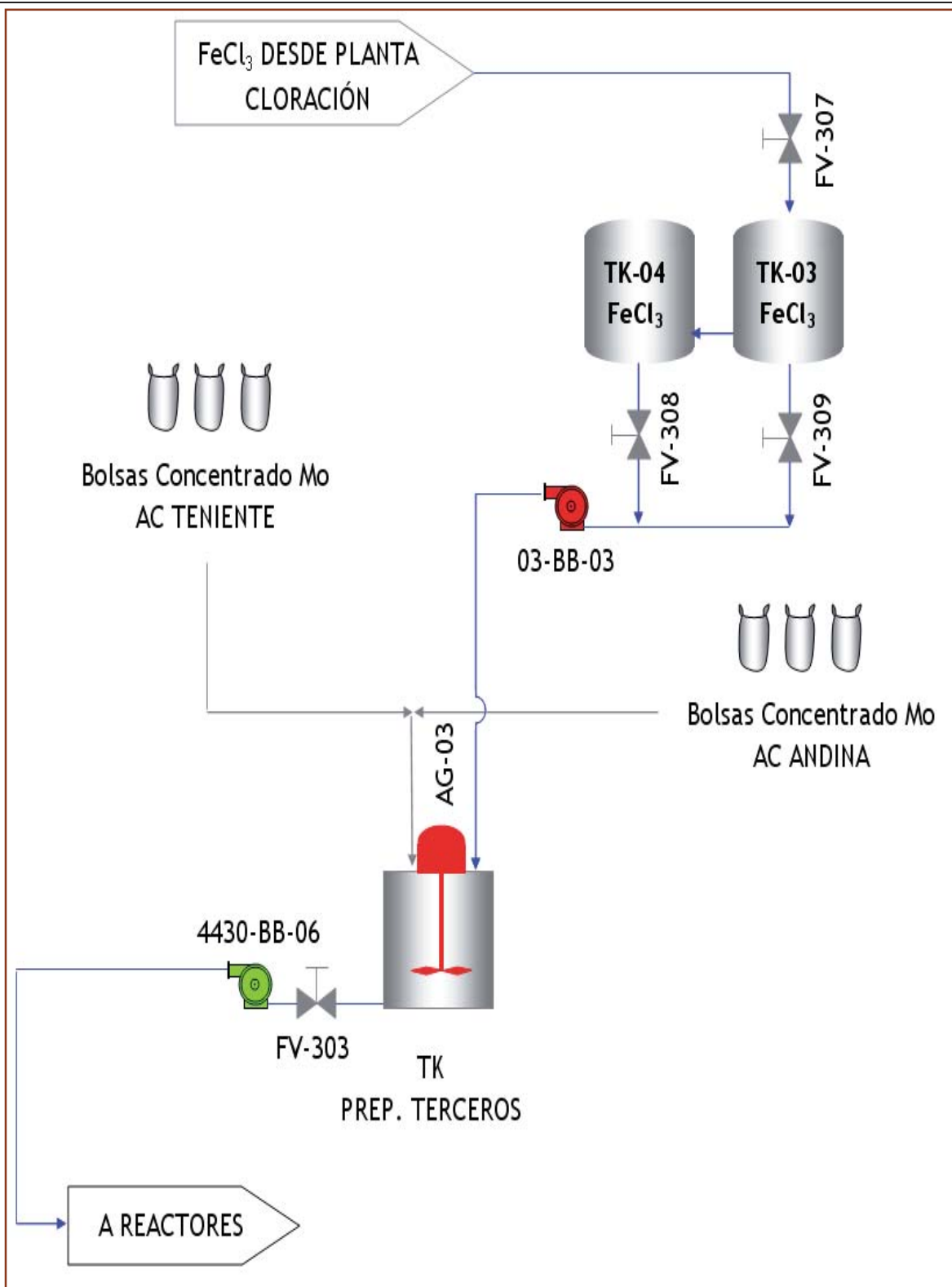


Figura 2: Lay-Out TK Preparación

En las Tabla ,

Tabla y Tabla se describen las válvulas, bombas y agitadores del área TK Preparación Terceros.

**Tabla 1:** Descripción de válvulas TK Preparación Terceros.

<b>Nº Válvula</b>	<b>Descripción</b>	<b>Tipo Válvula</b>
FV-303	Válvula descarga pulpa desde TK Preparación Terceros	Manual
FV-307	Válvula entrada de FeCl <sub>3</sub> a TK-03	Manual
FV-308	Válvula salida de FeCl <sub>3</sub> a TK-04	Manual
FV-309	Válvula salida FeCl <sub>3</sub> a TK-03	Manual

**Tabla 2:** Descripción de bombas TK Preparación Terceros.

<b>Nº BOMBA</b>	<b>Descripción</b>	<b>Tipo Bomba</b>	<b>Variador de frecuencia</b>
03-BB-03	Bomba alimentación de FeCl <sub>3</sub> a TK Preparación Terceros.	Peristáltica SP-100	NO
4430-BB-06	Bomba alimentación de pulpa a Reactores	Peristáltica SP-100	NO

**Tabla 3:** Descripción agitadores del TK Preparación Terceros.

<b>Nº AGITADOR</b>	<b>Descripción</b>
AG-03	Agitador TK Preparación Terceros.

## A.2 REACTORES

### A.2.1 descripción del proceso

El propósito de los reactores es lixiviar la pulpa (concentrado de Molibdeno AC y  $\text{FeCl}_3$ ) preparada en el TK de Preparación Terceros, controlando la presión y temperatura. El tiempo de lixiviación es 1,5 h. La Figura 3 muestra la parte superior de los reactores de lixiviación de concentrado de Molibdeno AC.



**Figura 3:** Reactores de Lixiviación.

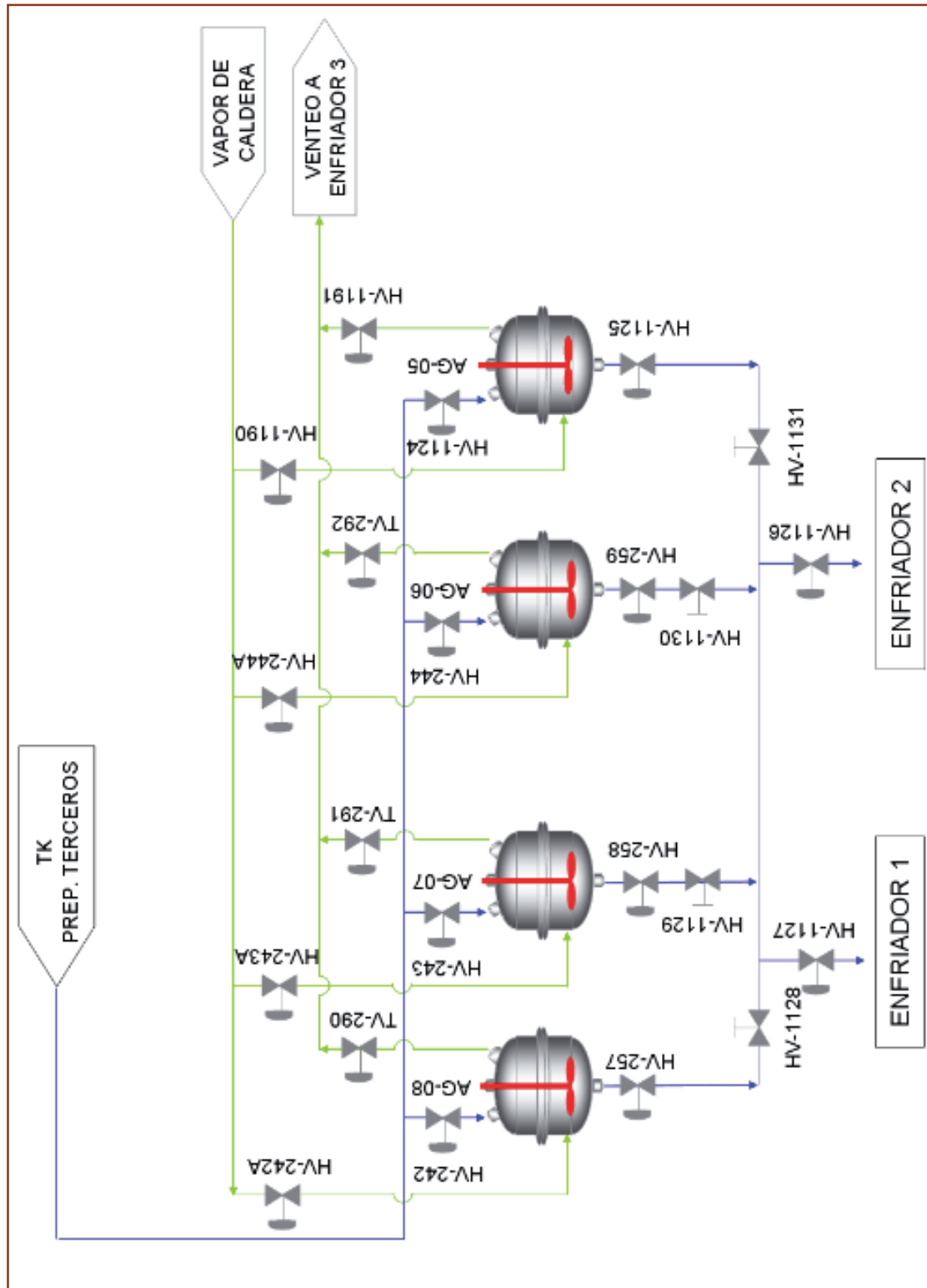


Figura 4: Lay-Out Reactores de lixiviación.

En las Tablas 4 y 5 se describen las válvulas y agitadores del área Reactores de lixiviación.

**Tabla 4:** Descripción de válvulas Reactores de lixiviación.

<b>Nº Válvula</b>	<b>Descripción</b>	<b>Tipo Válvula</b>
FV-301	Válvula alimentación pulpa a Reactores	Automática
HV-242	Válvula alimentación pulpa a Reactor 1	Automática
HV-243	Válvula alimentación pulpa a Reactor 2	Automática
HV-244	Válvula alimentación pulpa a Reactor 3	Automática
HV-1124	Válvula alimentación pulpa a Reactor 4	Automática
HV-242 A	Válvula alimentación vapor a Reactor 1	Automática
HV-243 A	Válvula alimentación vapor a Reactor 2	Automática
HV-244 A	Válvula alimentación vapor a Reactor 3	Automática
HV-1190	Válvula alimentación vapor a Reactor 4	Automática
TV-290	Válvula venteo de vapor del Reactor 1	Automática
TV-291	Válvula venteo de vapor del Reactor 2	Automática
TV-292	Válvula venteo de vapor del Reactor 3	Automática
HV-1191	Válvula venteo de vapor del Reactor 4	Automática
HV-257	Válvula descarga pulpa desde Reactor 1	Automática
HV-258	Válvula descarga pulpa desde Reactor 2	Automática
HV-259	Válvula descarga pulpa desde Reactor 3	Automática
HV-1124	Válvula descarga pulpa desde Reactor 4	Automática
HV-1126	Válvula descarga pulpa hacia Enfriador 2	Automática
HV-1127	Válvula descarga pulpa hacia Enfriador 1	Automática
HV-1128	Válvula de descarga pulpa Reactor 1	Manual
HV-1129	Válvula de descarga pulpa Reactor 2	Manual
HV-1130	Válvula de descarga pulpa Reactor 3	Manual
HV-1131	Válvula de descarga pulpa Reactor 4	Manual

**Tabla 5:** Descripción agitadores de los Reactores de lixiviación.

<b>Nº AGITADOR</b>	<b>Descripción</b>
AG-08	Agitador Reactor 1.
AG-07	Agitador Reactor 2.
AG-06	Agitador Reactor 3.
AG-05	Agitador Reactor 4.

### A.3 ENFRIADORES

#### A.3.1 descripción del proceso

El objetivo de los estanques enfriadores (1, 2 y 3) es disminuir la temperatura de la pulpa que fue lixiviada en los reactores a presión y temperatura de 1,5 [bar] y 110 [°C], respectivamente. Las Figura 5 y 6 muestran los Enfriadores 1 y 3, respectivamente. La pulpa lixiviada en los reactores es descargada hacia los Enfriadores 1 ó 2. De estos enfriadores se envía la pulpa al Enfriador 3 que posee una mayor capacidad.

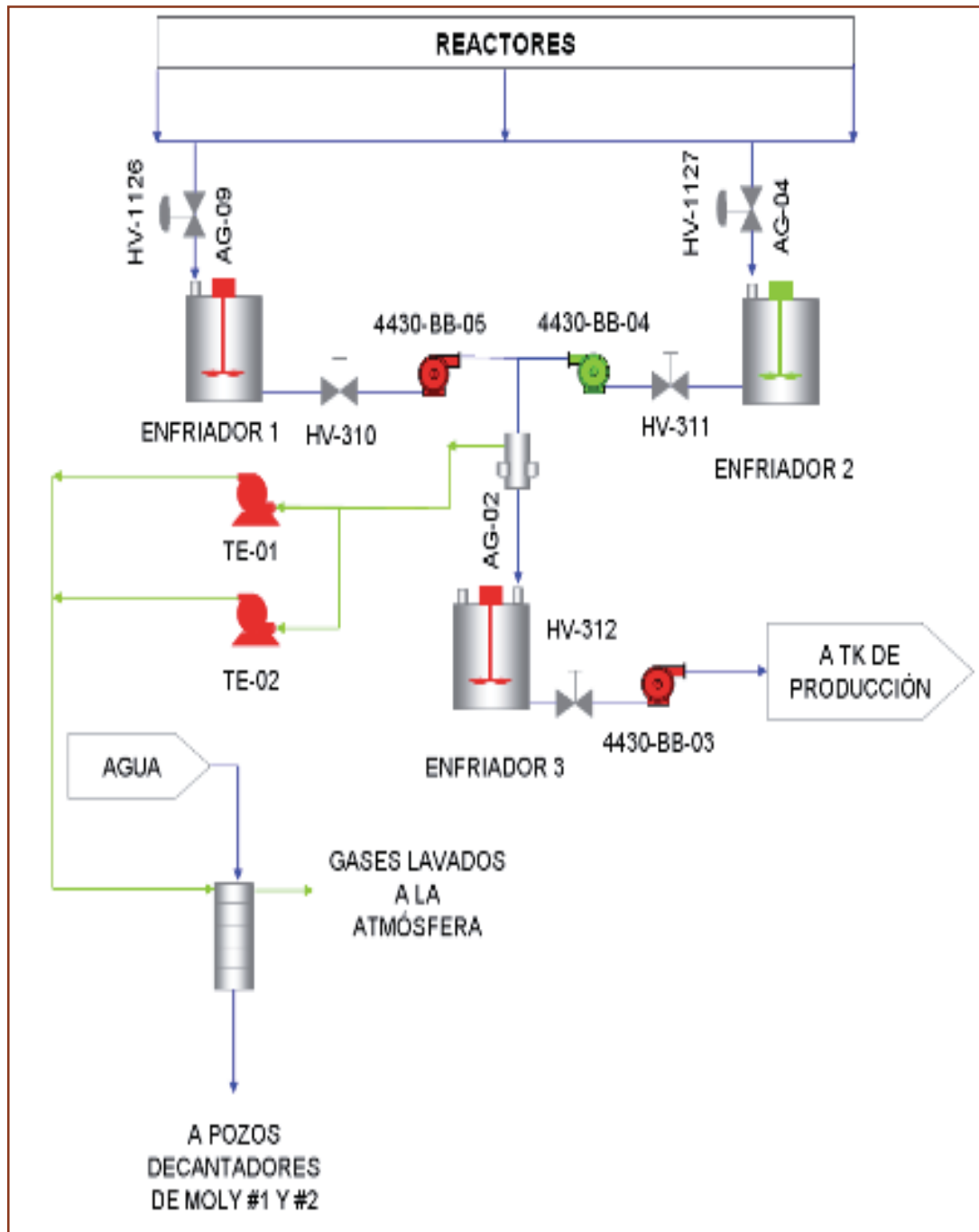


**Figura 5:** Enfriador 1.



**Figura 6:** Enfriador 3.





**Figura 7:** Lay-Out Enfriadores.

## A.3.2 descripción de válvulas y bombas

En las Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8 se describen las válvulas, bombas y agitadores del área de Enfriadores.

**Tabla 6:** Descripción de válvulas Enfriadores.

<b>Nº Válvula</b>	<b>Descripción</b>	<b>Tipo Válvula</b>
HV-1126	Válvula descarga pulpa hacia Enfriador 2	Automática
HV-1127	Válvula descarga pulpa hacia Enfriador 1	Automática
HV-310	Válvula descarga Enfriador 1	Manual
HV-311	Válvula descarga Enfriador 2	Manual
HV-312	Válvula descarga Enfriador 3	Manual

**Tabla 7:** Descripción de bombas Enfriadores.

<b>Nº BOMBA</b>	<b>Descripción</b>	<b>Tipo Bomba</b>	<b>Variador de frecuencia</b>
4430-BB-04	Bomba descarga Enfriador 2 a Enfriador 3.	Peristáltic a SP-100	NO
4430-BB-05	Bomba descarga Enfriador 1 a Enfriador 3.	Peristáltic a SP-100	NO
4430-BB-03	Bomba descarga Enfriador 3 a TK de Producción.	Peristáltic a SP-100	NO

**Tabla 8:** Descripción agitadores de los Enfriadores.

<b>Nº AGITADOR</b>	<b>Descripción</b>
AG-04	Agitador Enfriador 2.
AG-09	Agitador Enfriador 1.
AG-02	Agitador Enfriador 3.

## A.4 FILTRO SIEMENS 1500

### A.4.1 descripción del proceso

El objetivo del Filtro Perrín II es realizar la operación unitaria de separar el líquido (Salmuera rica y pobre) y el sólido (concentrado de Molibdeno BC). Este filtro posee 42 placas verticales y placa por medio poseen diafragmas. El diafragma le da la ventaja de aumentar la producción disminuyendo los tiempos de filtrado. Las etapas del filtrado de la pulpa lixiviada son: alimentación, pre-prensado, soplado de núcleos (barrido de canal), lavado, prensado, soplado, Drenaje, soplado de núcleos y descarga del queque. El tiempo total de filtrado es aproximadamente 70-90 minutos.



**Figura 8:** Filtro Siemens 1500

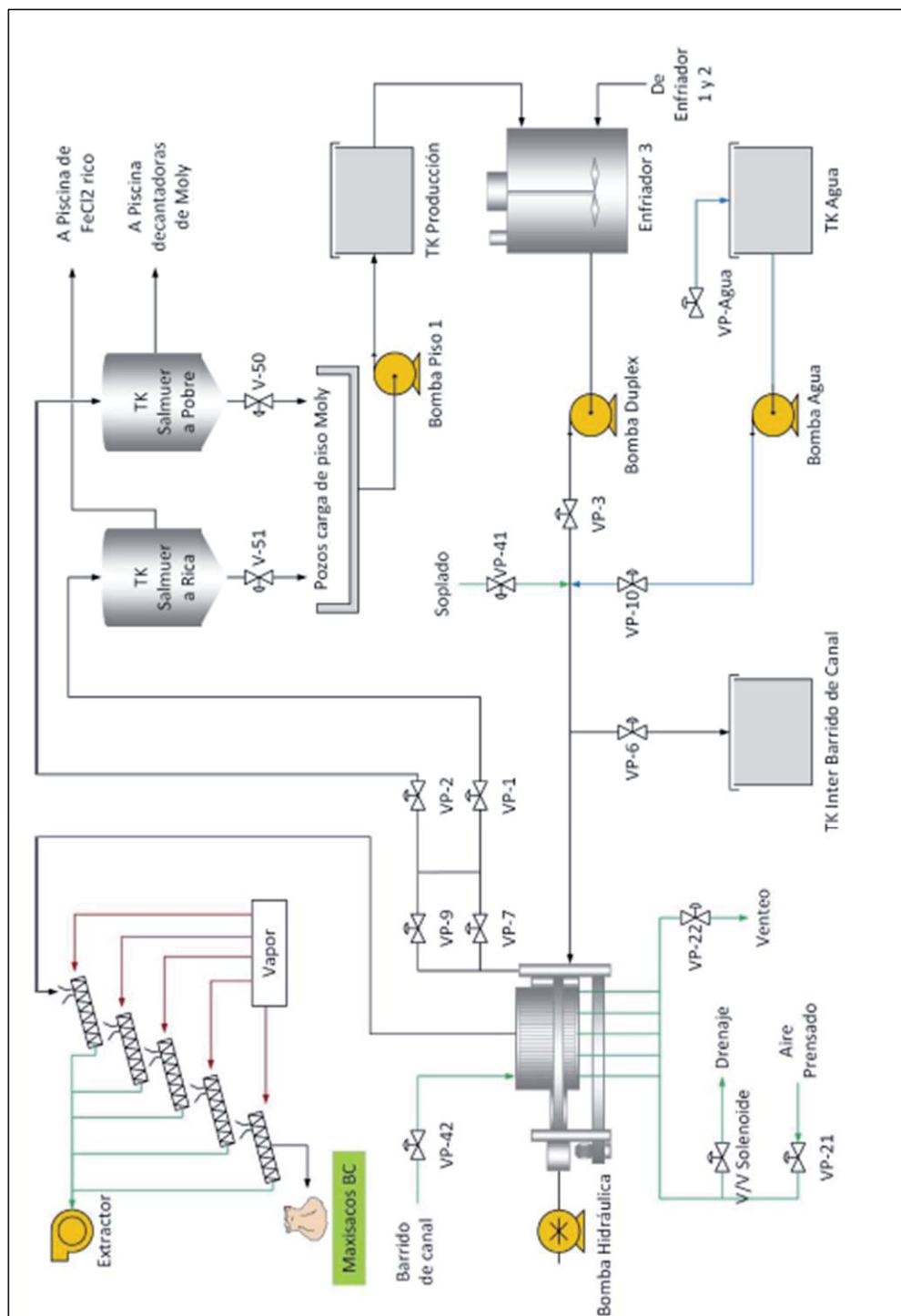


Figura 9: Lay – Out etapa filtrado

## A.4.2 descripción de válvulas y bombas

En las Tabla 9 y Tabla 10 se describen las válvulas y bombas del área de secado.

**Tabla 9:** Descripción de válvulas área de secado.

<b>N° Válvula</b>	<b>Descripción</b>	<b>Tipo Válvula</b>
VP-1	Válvula alimentación TK FeCl <sub>2</sub> rico	Automática
VP-2	Válvula alimentación TK FeCl <sub>2</sub> pobre	Automática
VP-3	Válvula alimentación pulpa a filtro	Automática
VP-6	Válvula descarga de remantes de barrido de canal	Automática
VP-7	Válvula descarga solución filtrada lado izquierdo	Automática
VP-9	Válvula descarga solución filtrada lado derecho	Automática
VP-10	Válvula alimentación agua para lavado	Automática
VP-21	Válvula de alimentación de aire a diafragmas	Automática
VP-22	Válvula de venteo de aire mainfold	Automática
VP-41	Válvula alimentación de aire para soplado	Automática
VP-42	Válvula de alimentación aire a placas para barrido de canal	Automática
VP-Agua	Válvula de alimentación de agua a TK de agua	Automática
VP-Solenoide	Válvula descarga drenaje	Automática
V-50	Válvula descarga a pozo moly desde TK FeCl <sub>2</sub> pobre	Manual
V-51	Válvula descarga a pozo moly desde TK FeCl <sub>2</sub> rico	Manual
VP-1	Válvula alimentación TK FeCl <sub>2</sub> rico	Automática
VP-2	Válvula alimentación TK FeCl <sub>2</sub> pobre	Automática
VP-3	Válvula alimentación pulpa a filtro	Automática
VP-6	Válvula descarga de remantes de barrido de canal	Automática
VP-7	Válvula descarga solución filtrada lado izquierdo	Automática
VP-9	Válvula descarga solución filtrada lado derecho	Automática
VP-10	Válvula alimentación agua para lavado	Automática
VP-21	Válvula de alimentación de aire a diafragmas	Automática
VP-22	Válvula de venteo de aire mainfold	Automática
VP-41	Válvula alimentación de aire para soplado	Automática
VP-42	Válvula de alimentación aire a placas para barrido de canal	Automática
VP-Agua	Válvula de alimentación de agua a TK de agua	Automática
VP-Solenoide	Válvula descarga drenaje	Automática
V-50	Válvula descarga a pozo moly desde TK FeCl <sub>2</sub> pobre	Manual
V-51	Válvula descarga a pozo moly desde TK FeCl <sub>2</sub> rico	Manual

**Tabla 10:** Descripción de bombas área de secado.

<b>N° BOMBA</b>	<b>Descripción</b>	<b>Tipo Bomba</b>	<b>Variador de frecuencia</b>
Bba. Hidraulica	Bomba sellado de filtro	Hidráulica	-
Bba. Duplex	Bomba alimentación pulpa a filtro	Diafragma	Si
Bba. Agua	Bomba alimentación agua a filtro	Centrifuga	-
Bba. Piso 1	Bomba alimentación TK producción (carga de piso)	Centrifuga	-

# **ANEXO B**

Análisis concentración cloruro férrico

## **B.1 Procedimiento titulador DL-28**

Para poder realizar la preparación correctamente se debe medir la concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  presente en la solución de cloruro férrico. El objetivo de la medición de esta concentración es asegurar una correcta adición de solución de cloruro férrico en la etapa de preparación.

### **B.1.1 Materiales, Equipos a Utilizar**

- Equipo Titulador DL 28
- 3 Vasos para muestras
- 1 Vaso para solución del electrodo
- 1 Recipiente para toma de muestra de cloruro férrico
- 1 Matraz de 100 ml
- 1 pipeta de 2 ml
- 1 pipeta de 5 ml
- 1 piceta
- 1 propipeta

### **B.1.2 Reactivos involucrados**

- Muestra de cloruro férrico [ $\text{FeCl}_3$ ]
- Ácido Clorhídrico al 10% [ $\text{HCl}$ ]
- Ácido Acético [ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ]
- Bifluoruro de Potasio [ $\text{KF}_2$ ]
- Yoduro de Potasio [ $\text{KI}$ ]
- Solución Tiosulfato de Sodio 0,020 – 0,025 Molar (Insumo equipo titulador)
- Agua Destilada [ $\text{H}_2\text{O}$ ]



### **B.1.3 Procedimiento general**

Para poder determinar el dato de la concentración  $Fe^{+3}$  en la solución férrica, se deben a su vez medir dos parámetros por separado, es decir se necesita hacer dos mediciones en el equipo por separado, una para medir el Fe total presente y la otra para medir el Cu disuelto, ambos datos serán usados para determinar la concentración de  $Fe^{+3}$ . Para comenzar a realizar las mediciones se debe preparar la muestra solución de cloruro férrico, para que a partir de ahí se obtengan las alícuotas necesarias para realizar las mediciones de Fe Total y Cu disuelto, cada uno por separado. De ahí que estén listas ambas muestras, se procederá a medir la concentración correspondiente en el equipo titulador.

### **B.1.4 Preparación de la muestra en general**

Desde el recipiente que contiene la muestra de cloruro férrico, se toma una alícuota de 2 ml de la misma con una pipeta del mismo volumen, esta alícuota se coloca en un matraz de 100 ml y una vez allí se agrega agua destilada para aforar al volumen total. Desde este matraz se obtienen las alícuotas para realizar las mediciones del Fe total y el Cu disuelto.

### **B.1.5 Procedimiento para medición de Fe Total**

Desde el matraz de 100 ml (descrito en el punto B.1.4) se toma una alícuota de 5 ml con la pipeta del mismo volumen, la alícuota se lleva a un vaso. Al vaso se le agrega 10 ml de ácido clorhídrico al 10%, y luego se agrega agua destilada hasta completar  $\frac{3}{4}$  del volumen (Si se agrega más que este volumen, el vaso se rebalsará, ya que el equipo agrega un volumen de solución al vaso para poder realizar la titulación) Finalmente se agrega yoduro de potasio (la punta de una cuchara como medida). Una vez que han sido agregado todos los reactivos al vaso, se coloca en el titulador para poder comenzar a realizar la medición.

### **B.1.6 Procedimiento para medición de Cu disuelto**

- Desde el matraz de 100 ml (descrito en el punto B.1.4) se toma una alícuota de 5 ml con la pipeta del mismo volumen, la alícuota la llevamos a un vaso.
- Al vaso se agrega 7 ml de ácido acético, después se adiciona bifluoruro de potasio (la punta de una cuchara como medida) y luego se agrega agua destilada hasta completar 3/4 del volumen. Finalmente se agrega yoduro de potasio (la punta de una cuchara como medida).
- Una vez que han sido agregado todos los reactivos al vaso, se coloca en el titulador para poder comenzar a realizar la medición.

### **B.1.7 Procedimiento para realizar mediciones en equipo titulador**

- Las muestras ya preparadas de Fe total y Cu disuelto, deben ser colocadas en el equipo titulador por separado (una por vez), para medir la concentración de cada una. El procedimiento para realizar la medición mediante el equipo titulador es básicamente el siguiente:
- La muestra correspondiente debe ser colocada en el receptáculo del equipo donde previamente hay un vaso con una solución (solución que es utilizada para guardar el electrodo). El vaso con la Solución del electrodo debe ser retirado y en su lugar colocar el vaso correspondiente a la muestra que se va a medir.

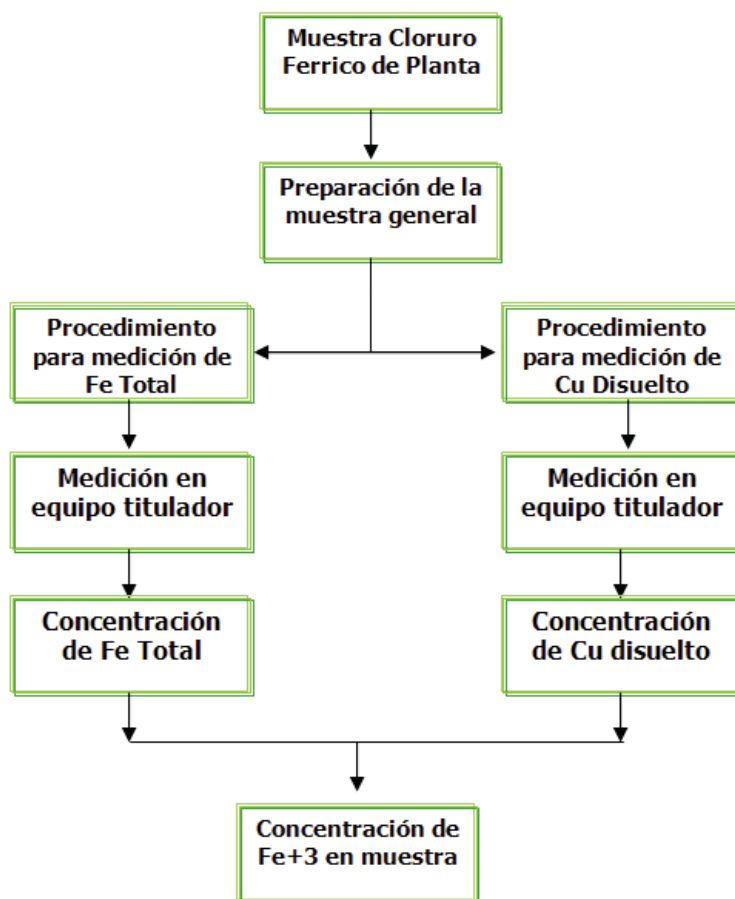
- Una vez colocado el vaso con la muestra, en el panel de control del equipo se presiona la tecla “RUN”, una vez que se presiona, la pantalla de inicio cambiará (indicando la rutina que se va a realizar), en el extremo inferior derecho aparecerá la palabra “empezar”, para acceder a esta opción se presiona la tecla “F3”.
- En la pantalla siguiente aparecerá la frase “agregar muestra” y en el extremo inferior derecho aparecerá la palabra “OK”, se presiona la tecla “F3”, con esto se comenzará a realizar la titulación en el equipo.
- La titulación en el equipo finalizará cuando se escuche un pitido y por pantalla sea entregada la información requerida. La información entregada por pantalla será un par de valores, el primer valor marcado como “R1” corresponderá a la concentración de la muestra ya sea de Fe Total o de Cu Disuelto según sea el caso. Este valor será anotado para cada caso y luego mediante un cálculo matemático se determinará la concentración de Fe+3 en la muestra de cloruro férrico.
- Una vez realizado el procedimiento de medición en el titulador se debe proceder a lavar con la piceta (que contiene agua destilada) las partes que han tenido contacto con la solución, estas partes corresponden al electrodo y al agitador del equipo. Después de lavar podemos realizar la siguiente medición o si hemos concluido con ambas debemos colocar el vaso que contiene la solución (solución para guardar el electrodo) en el receptáculo donde previamente colocamos el vaso con las muestras correspondientes.
- Este procedimiento debe ser realizado para ambos casos (Fe Total y Cu disuelto), es por ello que finalmente tendremos dos valores de concentración (Fe Total y Cu disuelto según corresponda) y con estos valores procederemos a calcular la concentración Fe+3 en la muestra mediante un cálculo matemático.

### B.1.8 Cálculo para determinar concentración de $Fe^{+3}$ en muestra.

El cálculo consiste básicamente en lo siguiente:

$$\text{Concentración } Fe^{+3} = (\text{Conc. } Fe \text{ Total} - \text{Conc. } Cu \text{ Disuelto}) * 0,879$$

De esta forma se obtiene la concentración de  $Fe^{+3}$  en la muestra de cloruro férrico. A continuación se muestra un diagrama de flujo a modo de resumen del procedimiento en general.



**Figura 10:** Diagrama flujo procedimiento titulador DL-28

### **B.1.9 Observaciones**

Los rangos en que se sitúan las concentraciones de Fe total y Cu disuelto (lectura de “R1” desde el equipo) se sitúan en los siguientes valores:

- Fe Total: 199 – 99 [gr/l]
- Cu disuelto: 60 – 10 [gr/l]

En caso de que el valor leído desde el equipo se situé fuera de este rango, se recomienda preparar la muestra nuevamente y realizar una nueva medición según corresponda al caso.

Si el lapso de tiempo en que el equipo está realizando la titulación resulta muy prolongado, sin que este entregue un resultado por pantalla y a su vez el equipo este gastando demasiado volumen en titular (el volumen que va gastando el equipo es entregado por pantalla en el momento de la titulación) se debe detener la titulación. Los parámetros a considerar en este aspecto son:

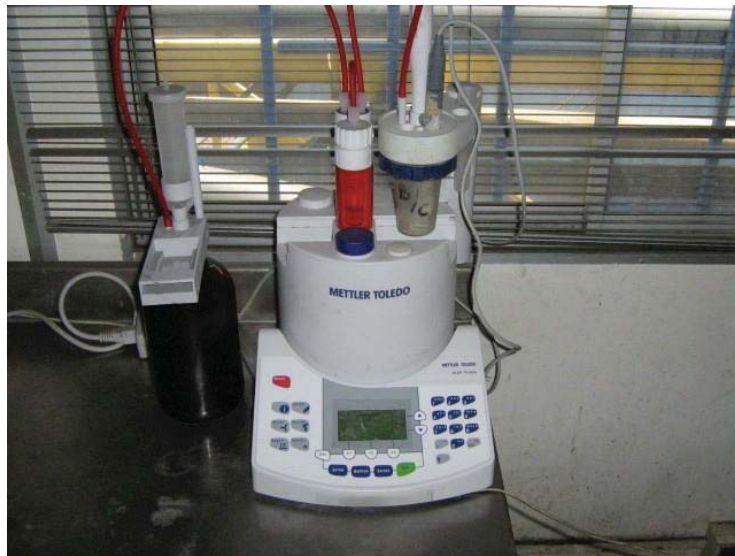
- Tiempo utilizado por el equipo para titular : 5 [min]
- Volumen gastado en la titulación: 50 [ml]

Si observamos un parámetro o ambos fuera del rango previamente dicho, la titulación debe detenerse, esto se logra presionando la tecla “RESET” en el panel de control del equipo. Luego de la detención procederemos a realizar una nueva medición según corresponda.

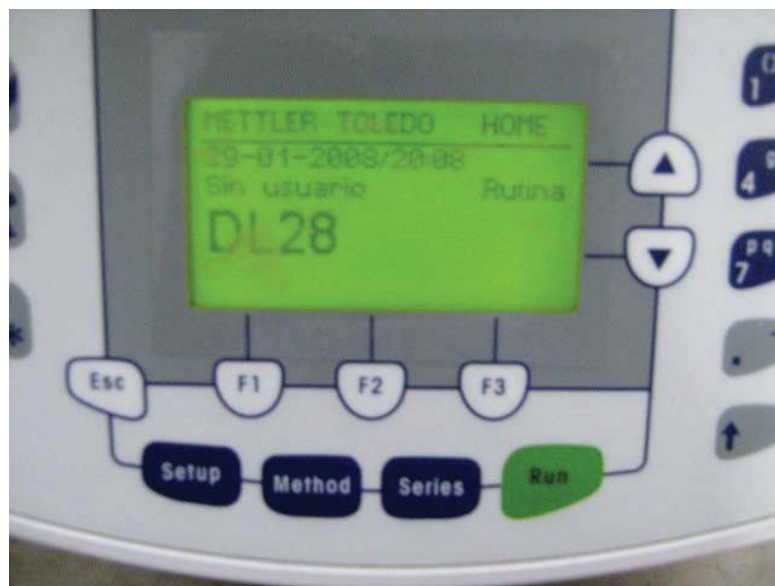
### **B.2.0 Cuidado del equipo y los materiales**

Una vez que hemos ocupado el equipo se debe proceder a lavar los materiales utilizados (vasos, pipetas y matraces) con agua destilada o en su defecto con agua potable. El equipo titulador quedará en modalidad “stand-by” hasta que se utilice nuevamente. Por ningún motivo debe apagarse o desenchufarse el equipo.

Con respecto al electrodo del equipo, se debe tener especial cuidado con este elemento. Una vez que finalice el proceso de titulación se debe lavar el electrodo con agua destilada y proceder a guardarlo en un vaso que contenga una solución de Ácido Clorhídrico [HCl] al 10%. **POR NINGÚN MOTIVO SE DEBE GUARDAR EN AGUA**, ya que el electrodo perderá sus características originales y habrá que reemplazarlo por uno nuevo.



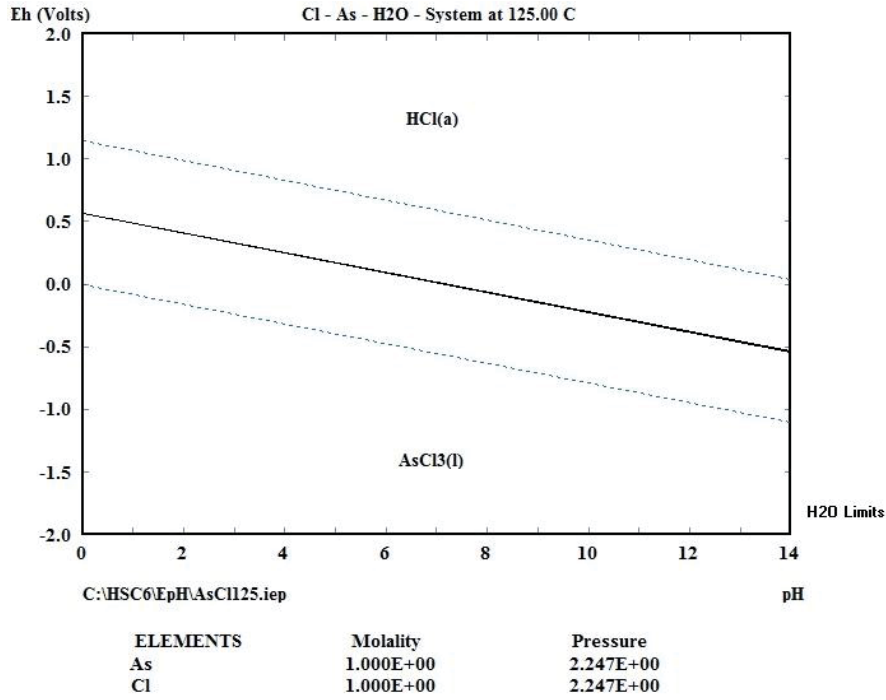
**Figura 11:** Vista General del equipo titulador DL-28



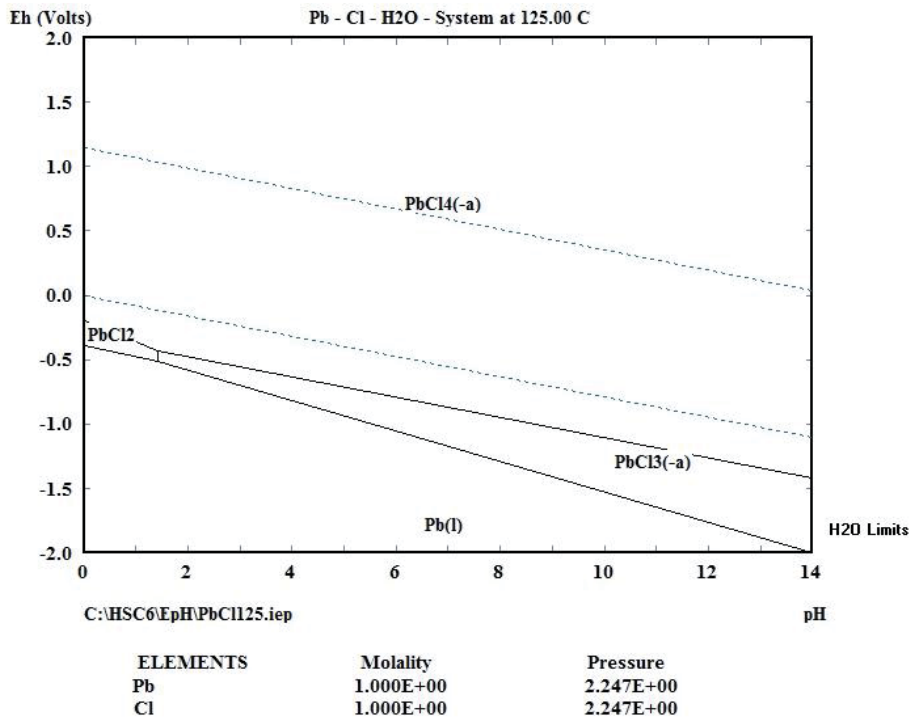
**Figura 12:** Panel de control equipo DL-28

## ANEXO C

Diagrama de pourbaix tricloruro de arsénico y tetracloruro de plomo



**Figura 13:** Diagrama Eh – pH del sistema As – Cl – H<sub>2</sub>O a 125 [°C]



**Figura 14:** Diagrama Eh – pH del sistema Pb – Cl – H<sub>2</sub>O a 125 [°C]



## **ANEXO D**

Cálculo del volumen de  $\text{FeCl}_3$  necesario para lixiviar una cierta cantidad de concentrado de molibdeno alto cobre

## D.1 CALCULO CLORURO FERRICO NECESARIO EN LAS LIXIVIACIONES DE LA PULPA Mo-Cu.

A continuación se realizará la secuencia del cálculo de un balance de materia para determinar la masa de concentrado, volumen de  $\text{FeCl}_3$  y agua que se deben agregar al reactor, de los cuales está basada la planilla EXCEL “Prep. Tercero 5 – Febrero - 03” utilizada en la planta L.R., la que se muestra en la Figura 15:

**PREPARACIÓN TERCEROS N°: 412**

**PROGRAMA ULTIMA VERSION FEBRERO 21 DEL 2003**

**FECHA:**  **TURNO:**

**CONCENTRACIÓN DE FÉRRICO:**  gpl

LOTEN°	N° BOLSA	PESO	LEY COBRE	HUMEDAD
1				
2		1633	9.20%	13.75%
3		1629	8.30%	14.11%
4		1826	6.40%	16.58%
5		1250	4.45%	12.50%
6		1250	4.45%	12.50%
7		1200	4.45%	12.50%
8		1200	4.45%	12.50%
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
<b>PROMEDIO</b>	<b>7</b>	<b>1427</b>	<b>6.20%</b>	<b>13.7%</b>

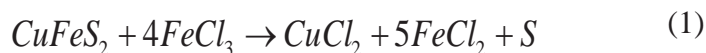
**BUENA PREPARACION**      % SOLIDOS

<b>VOLUMEN DE FERRICO A AGREGAR=</b>	<b>20942</b>
<b>VOLUMEN DE AGUA A AGREGAR=</b>	<b>0</b>
<b>VOLUMEN TOTAL=</b>	<b>24185</b>

<b>JEFE DE TURNO:</b>	<b>H. BARRERA</b>
-----------------------	-------------------

**Figura 15:** Planilla preparación pulpa para lixiviación Mo - Cu

Asumiendo que la especie mineralógica dominante asociada al Cobre en el concentrado de Mo AC es sólo la Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), y que el  $\text{FeCl}_3$  sólo reacciona con esta especie, la reacción química (general) de lixiviación es:



Por una relación estequiométrica (relación exacta de la cantidad de materia entre las especies que participan en la reacción), se puede obtener la razón entre el cobre a lixiviar y la cantidad de  $\text{FeCl}_3$  necesario para ello:

$$\frac{4 \cdot PA_{Fe}}{1 \cdot PA_{Cu}} = \frac{M_{Fe}}{M_{Cu}} \quad \rightarrow \quad M_{Fe} = M_{Cu} \times \frac{4 \cdot PA_{Fe}}{1 \cdot PA_{Cu}}$$

Donde  $PA_{Fe}$  y  $PA_{Cu}$  son los pesos atómicos del Hierro y Cobre, respectivamente.

$$M_{Fe^{3+}} = M_{Cu} \times \frac{4}{1} \times \frac{55,847}{63,546}$$

$$M_{Fe^{3+}} = M_{Cu} \times 3,5154 \quad (2)$$

Por lo tanto, teóricamente para lixiviar 100 [kg] de cobre (fino), se deben agregar 351,54 [kg] de Férrico.

La masa del concentrado seco y la humedad de éste se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$M_{H_2O(Humedad)} = \%Humedad \times M_{Concentrad} \quad (1)$$

$$M_{ConcentradSeco} = (100 - \%Humedad) \times M_{Concentrad} \quad (2)$$

La masa (fino) de Cobre se calcula por:

$$M_{Cu} = \left( \frac{100 - \% Humedad}{100} \right) \cdot M_{Concentrad} \cdot Ley de Cu \quad (3)$$

En las operaciones a escala industrial existen otras especies que pueden reaccionar con el  $FeCl_3$ , a lo cual se les llaman reacciones parásitas, puesto que van consumiendo reactivo lo aumenta los costos de producción. Por lo tanto, empíricamente (práctica y experiencia en terreno) se ha determinado que para asegurar la máxima lixiviación de Cobre es necesario adicionar un exceso del 2,5%  $((100+2,5)/100$ , tanto por uno) del valor teórico calculado. Por consiguiente, se tiene que la masa de  $FeCl_3$  necesaria para lixiviar  $M_{Cu}$  kg de Cobre es:

$$M_{Fe^{3+}} = M_{Cu} \times 3,5154 \times 1,025 \quad (4)$$

El volumen de Férrico a adicionar es:

$$V_{Fe^{3+}} = \frac{M_{Fe^{3+}}}{[Fe^{3+}]} \times 1000 \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones (3) y (4) se obtiene:

$$V_{Fe^{3+}} = \frac{3,5154 \times 1,025 \times 1000}{[Fe^{3+}]} \times M_{Cu} \quad (8)$$

Donde  $[Fe^{3+}]$  es la concentración de Férrico en [g/l],  $M_{Cu}$  está en [kg] y  $V_{Fe^{3+}}$  en [l].

## Anexo D

Una vez calculado el volumen necesario de  $\text{FeCl}_3$  para lixiviar una cierta cantidad de Cobre ( $M_{\text{Cu}}$ ), se debe realizar una comprobación lógica entre el porcentaje de sólidos que se tendrá utilizando la condición calculada ( $V_{\text{Fe}^{3+}}$  y  $M_{\text{Cu}}$ ), y la operacional definida como óptima, es decir con un porcentaje de sólidos inferior al 42% ( $C_p^{\text{Max}}$ ).

El porcentaje de sólidos ( $C_p$ ) está definido como:

$$C_p = \frac{M_{\text{Sólido}}}{M_{\text{Sólido}} + M_{\text{Líquido}}} \times 100 \quad (9)$$

Donde  $M_{\text{Sólido}}$  es la masa de concentrado en [kg] y  $M_{\text{Líquido}}$  es la masa total de líquido. En esta última deben ser consideradas las masas de agua en el concentrado (humedad) y la masa de  $\text{FeCl}_3$  en [kg]. Se asume que la densidad del agua es 1 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ], por lo que se cumple que  $M_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Como el volumen de Férrico calculado anteriormente tiene una concentración [ $\text{Fe}^{3+}$ ], se debe recalcular la masa de éste:

$$M_{\text{Fe}^{3+}} = V_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \rho_{\text{Fe}^{3+}} \quad (10)$$

Se puede deducir que la densidad del  $\text{Fe}^{3+}$  está dada por:

$$\rho_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{PM_{\text{FeCl}_3} [\text{Fe}^{3+}]}{PA_{\text{Fe}} 1000} + 1 \quad (11)$$

Donde [ $\text{Fe}^{3+}$ ] es la concentración de Férrico en [ $\text{g}/\text{l}$ ],  $PM_{\text{FeCl}_3}$  y  $PA_{\text{Fe}}$  son los pesos moleculares y atómicos del  $\text{FeCl}_3$  y Fe, respectivamente.

## Anexo D

Por lo tanto, la masa de Férrico en la pulpa queda descrita por la combinación de las ecuaciones (10) y (11):

$$M_{Fe^{3+}} = V_{Fe^{3+}} \times \left( \frac{PM_{FeCl_3}}{PA_{Fe}} \frac{[Fe^{3+}]}{1000} + 1 \right) \quad (12)$$

Reemplazando en la ecuación (9) se obtiene:

$$Cp^{(Real)} = \frac{M_{Concentrad\ Seco}}{M_{Concentrad\ Seco} + M_{H_2O(Humedad)} + V_{Fe^{3+}} \times \left( \frac{PM_{FeCl_3}}{PA_{Fe}} \frac{[Fe^{3+}]}{1000} + 1 \right)} \times 100 \quad (13)$$

Si el  $Cp^{(Real)}$  es menor o igual al  $Cp^{(Max)}$  (42%) entonces sólo se debe agregar el  $FeCl_3$  (sin adición de agua al TK). Si por el contrario, el  $Cp^{(Real)}$  es mayor a 42% se debe calcular la cantidad de agua a adicionar para operar con un 42% de sólidos en la pulpa.

De la ecuación (9) se puede deducir la cantidad de agua adicionada para trabajar con un Cp de 42%.

$$M_{H_2O(Agregada)} = M_{Concentrad\ Seco} \left( \frac{100\% - 42\%}{42\%} \right) - M_{H_2O(Humedad)} - V_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] \quad (14)$$

El volumen total de la pulpa queda dado por:

$$V_{Total\ Pulpa} = V_{Fe^{3+}} + V_{H_2O(Humedad)} + V_{H_2O(Agregada)} + V_{(Concentrad\ Seco)} \quad (15)$$

$$V_{Total\ Pulpa} = V_{Fe^{3+}} + M_{H_2O(Humedad)} + M_{H_2O(Agregada)} + \frac{M_{(Concentrad\ Seco)}}{\rho_{(Concentrad\ Seco)}} \quad (16)$$

La densidad del Concentrado Seco es 4,6 [kg/l].