

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



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL
EN METALURGIA EXTRACTIVA

**“Optimización Hidrometalúrgica a través de
sistemas de celdas EMEW[®]”**

Sebastián Badilla Contreras

Profesor Guía:
Alvaro Aracena Caipa

2013

Para Javiera

Lucha y esfuérzate por tus sueños

Resumen

El presente documento analiza la factibilidad de procesar descartes de EW con alto contenido de iones Fe^{+2} , Fe^{+3} y Cl^- a través de la tecnología de celdas EMEW[®], así como el impacto en el resto proceso hidrometalúrgico que conlleva la implementación de una planta EMEW[®], específicamente en la lixiviación.

El estudio comenzó con el levantamiento bibliográfico de información sobre el proceso de Electrowinning, el funcionamiento propio de la celda EMEW[®] y los parámetros de operación de una faena minera, específicamente sus descartes de Electrowinning. Luego se desarrolló el análisis experimental, a escala laboratorio de Electroobtención de cobre desde descartes de Electrowinning utilizando celdas EMEW[®] y pruebas de lixiviación en columnas para analizar la factibilidad de lixiviar minerales oxidados de cobre utilizando refino acidificado con spent producido por las celdas EMEW[®].

Los resultados avalaron que la celda EMEW[®] es capaz de procesar soluciones con mayores concentraciones de contaminantes que el ElectroWinning convencional, manteniendo eficiencias de corriente sobre el 94% al procesar descartes de naves de EW conteniendo Fe^{+2} , Fe^{+3} y 120 [mg/L] de Cl^- , produciendo cátodos de buen depósito. En cuanto a la Lixiviación en columnas utilizando refinados mezclados con soluciones de descarte procesadas y no procesadas por sistemas EMEW[®], los resultados demostraron que la cantidad de cobre presente en la solución de riego puede afectar la recuperación global, ya que se obtuvieron recuperaciones de 71,3% para la columna regada con una solución de 1,22 [g/L] de Cu y un 80,2% para la columna regada con una solución de 1,02 [g/L] de cobre. Efecto que tendría su explicación en la Ley de Fick sobre sistemas difusionales.

Finalmente se lleva a cabo la evaluación económica, la cual demostró que a pesar de requerir una alta inversión inicial de US\$ 5.000.000 esta se recupera en un período menor a un año.

Agradecimientos

El presente documento representa no tan sólo mi esfuerzo, sino también el de muchas personas que me acompañaron durante mi proceso universitario y lo seguirán haciendo toda la vida.

Primero quisiera agradecer a mis padres: René y Carmen, quienes siempre me dieron todo su amor y apoyo frente a toda situación, muchas gracias papá y mamá. Agradecer a mi hermana mayor Jocelyn, quien marcó la senda para guiarme y siempre ha sido mi mejor ejemplo en la vida. También agradecer a mi hermana Javiera, quien resultó una fuente inagotable de motivación y fuerza para sacar esto adelante.

Agradecer a mi novia Valentina, quien siempre supo animarme en los momentos difíciles, me brindó vital apoyo y compañía durante este período y mi vida.

Quisiera agradecer a mi profesor guía Alvaro Aracena, con quien siempre pude contar para apoyo académico para este estudio y otros ramos, incluso brindó buena guía y consejos durante mis últimos años en la Universidad.

Agradecer al personal de BLUMOS, Francisco Haussmann, Jorge Ulloa, Andrés Encina y María Elena Cabezas, quienes me recibieron con muy buena disposición y siempre me brindaron toda su ayuda y apoyo durante estos cinco meses, transformándose en grandes amigos y compañeros de labores.

Finalmente agradecer a mis compañeros de carrera, Ingeniería Civil en Metalurgia Extractiva PUCV 2006, con quienes formamos un sólido grupo de amistad durante nuestra educación universitaria, en el que compartí grandes momentos de mi vida. Quiero agradecer especialmente a Rodrigo, Cristian, Juan, Miguel, Daniel, Felipe y Jesús, con quienes compartí el día a día y se convirtieron en gran parte de este proceso.

Muchas gracias a todos.

Nomenclatura

- (Ac): medio acuoso
- (O): medio orgánico
- A: Ampere
- E° : potencial rédox
- δ : espesor de la capa límite
- ρ : densidad
- EMEW[®]: celda de Electroobtención desarrollada por ElectroMetals Technologies, LTD.
- EP: electrolito pobre
- ER: electrolito rico
- EW: Electrowinning o Electroobtención
- [g/L]: gramos por litro
- g: gramos
- h: hora
- **K**: Constante de reacción
- LX: Lixiviación
- m: metro
- mol: mol
- mm: milímetro
- PLC: Programable Logic Controller
- PLS: Pregnant Leach Solution (solución cargada)
- ILS: Intermediate Leach Solution (solución intermedia)
- P_{80} : tamaño de la abertura de malla por donde pasa el 80% de la masa mineral
- s: segundo
- Spent: solución pobre en cobre que abandona un proceso de Electrowinning
- SX: extracción por solventes
- Stripping: Etapa de re-extracción

- t: tonelada
- tpa: toneladas por año
- tpd: toneladas por día
- W: watts

Índice

Contenido	Página
1. Antecedentes	1
1.1 Introducción	2
1.2 Problemática.....	3
1.3 Objetivo General	10
1.4 Objetivos Específicos.....	10
1.5 BLUMOS S.A.....	11
2. Marco Teórico	13
2.1 Obtención de cobre.....	14
2.2 Obtención Vía Hidrometalurgia	15
2.3 Tecnología celdas EMEW [®]	23
2.3.1 Aplicación de celdas EMEW [®]	27
2.3.2 Disposición de las celdas	28
2.4 Teoría de Lixiviación de minerales.....	30
2.4.1 Ley de Fick.....	32
2.4.2 Velocidad de lixiviación controlada por Difusión	33
2.4.3 Velocidad de lixiviación controlada por reacción química	37
2.4.4 Lixiviación de minerales de interés.....	39
3. Trabajo Experimental	42
3.1 Pruebas de EW con tecnología de celdas EMEW [®]	42
3.1.1 Procedimiento	43
3.2 Experiencia 1 de Electrowinning con celda EMEW [®]	45
3.2.1 Trabajo Experimental	46
3.3 Experiencia 2 de Electrowinning con celda EMEW [®]	49
3.3.1 Trabajo Experimental	50
3.4 Experiencia 3 de Electrowinning con celdas EMEW [®]	52
3.4.1 Trabajo Experimental	52
3.5 Pruebas de Lixiviación en columnas	54
3.5.1 Procedimiento	56
3.5.2 Trabajo Experimental	57
4. Resultados y Discusiones	68

4.1 Resultados Experiencia 1	68
4.2 Resultados Experiencia 2	73
4.3 Resultados Experiencia 3	77
4.4 Análisis y Discusiones Experiencias con celda EMEW®	81
4.5 Resultados Prueba Lixiviación en columnas	85
4.6 Análisis y Discusiones Pruebas de Lixiviación en columnas	92
5. Evaluación Económica	99
5.1 Análisis de sensibilidad.....	105
6. Conclusiones.....	108
Bibliografía	110
Anexo 1: Medidas Celda EMEW® Laboratorio	113
Anexo 2: Estructura Celda EMEW® Industrial	115

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 Diagrama del proceso actual de LX-SX-EW</i>	4
<i>Figura 1.2: Esquema de una operación de LX</i>	5
<i>Figura 1.3: Diagrama proceso propuesto para disminuir $[Cu]^{+2}$ en descarte y obtener cobre catódico</i>	7
<i>Figura 2.1: Chancador giratorio y chancador de mandíbula</i>	15
<i>Figura 2.2: Esquema de un harnero vibratorio</i>	16
<i>Figura 2.3: Esquema de pila de Lixiviación</i>	17
<i>Figura 2.4: Esquema de Equipo de Extracción por Solventes</i>	18
<i>Figura 2.5: Esquema de proceso de extracción por solventes</i>	19
<i>Figura 2.6: Celda de Electrowinning</i>	20
<i>Figura 2.7: Celda industrial de Electrowinning de cobre</i>	21
<i>Figura 2.8: Esquema Planta LX-SX-EW</i>	21
<i>Figura 2.9: Celda EMEW®</i>	23
<i>Figura 2.10: Celda EMEW® para polvos y celda EMEW® para cátodos</i>	24
<i>Figura 2.11: Planta industrial de celdas EMEW®</i>	26
<i>Figura 2.12: Banco y marco de celdas EMEW®</i>	28
<i>Figura 2.13: módulo de celdas EMEW®</i>	29
<i>Figura 2.14: Planta de EW con celdas EMEW®</i>	29
<i>Figura 2.15: Difusión a través de capa límite</i>	30
<i>Figura 2.16: Proceso con control Difusional. Radio de partícula v/s Concentración de lixivante</i>	34
<i>Figura 2.17: Proceso con control por reacción química. Radio de partícula v/s Concentración de reactivo lixivante</i>	37
<i>Figura 2.18: Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-S-H₂O [Esteban Domic P.139]</i> ..	40
<i>Figura 3.1: celda EMEW de pruebas a escala laboratorio</i>	43
<i>Figura 3.2: circuito de EW con celda EMEW de laboratorio</i>	44
<i>Figura 3.3: Celda EMEW® de laboratorio ensamblada y conectada</i>	48
<i>Figura 3.4: Celda desmontada mostrando camisa y cátodo en su interior</i>	49
<i>Figura 3.5 Muestras de electrolito con su cátodo obtenido</i>	49

<i>Figura 3.6: Columna para pruebas de LX en laboratorio</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.7: Columna de Lixiviación diseñada.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4.1: backstripping en cátodo de Prueba 1.1.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.2: Muestras de electrolito y cátodos obtenidos Experiencia 2.....</i>	<i>73</i>
<i>Figuras 4.3 y 4.4: Cátodos obtenidos Prueba 2.1 y 2.2</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.5: Muestras de electrolito y cátodos obtenidos Experiencia 3.....</i>	<i>77</i>
<i>Figuras 4.6 y 4.7: Interior cátodos Prueba 3.1 y Prueba 3.2</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.8: Superficie interior de cátodo obtenido en Prueba 3.2</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.9: Columnas de Lixiviación instaladas</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.10: primeras gotas de PLS obtenidas</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.11: Muestra de soluciones de riego y PLS obtenidos. Refino más descarte Normal y Refino más descarte EMEW.....</i>	<i>87</i>

Índice de tablas

Tabla 1.1 Caracterización descarte de EW nave Chuquicamata	3
Tabla 2.1: Beneficios celda EMEW®	25
Tabla 3.1: Medidas celda EMEW® de laboratorio.....	45
Tabla 3.2: Caracterización descarte de EW nave Chuquicamata	45
Tabla 3.3: cantidades de reactivos para preparación de solución sintética	46
Tabla 3.4: Concentraciones mínimas, máximas y promedios descarte EW nave Chuquicamata	50
Tabla 3.5: Cantidades de reactivos utilizadas en preparación solución sintética	51
Tabla 3.6: Concentraciones especies de interés Descarte Electrolito nave Chuquicamata	52
Tabla 3.7: Cantidad de reactivos utilizados en preparación descarte EW Experiencia 3.....	53
Tabla 3.8: Caracterización mineral Mina Elena. Minera Anita Ltda.....	60
Tabla 3.9: granulometría mineral para LX en columnas.....	60
Tabla 3.10: Composición refino enviado a lixiviación mina Chuquicamata	62
Tabla 3.11: Composición solución spent de celda EMEW®	64
Tabla 3.12: concentración final soluciones de riego.....	65
Tabla 4.1: Resumen Experiencia 1 de EW realizadas con descarte sintético.....	69
Tabla 4.2: Resultados y datos obtenidos Experiencia 2.....	74
Tabla 4.3: Resultados Experiencia 3.....	79
Tabla 4.4: Resumen Experiencias celdas EMEW®	81
Tabla 4.5: Balance producción ácido Experiencias celdas EMEW®	84
Tabla 4.6: Humedad remanente de muestras de mineral	88
Tabla 4.7: cobre remanente en pilas por concepto de humedad	88
Tabla 4.8: cobre total en estanques de PLS	89
Tabla 4.9: Masa de cobre aportada por solución de riego al PLS.....	89
Tabla 4.10: Recuperación de cobre de Lixiviación en columnas.....	90
Tabla 5.1: Flujo de caja Proyecto de celdas EMEW® para el tratamiento de descartes de EW convencional	102

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Introducción

La Lixiviación de minerales de cobre no es un proceso selectivo, lo que resulta en la disolución de diversas especies. El sistema de SX puede generar una corriente de alta concentración de cobre, pero no es un proceso perfecto y finalmente algunos contaminantes son enviados hacia las naves de EW. Estos contaminantes corresponden principalmente a iones ferroso, férrico y cloruro los cuales pueden causar impactos negativos en el proceso de EW afectando la eficiencia de corriente, atacando los materiales de construcción de las celdas, a los electrodos y deterioran la calidad del cátodo producido. Estas especies son capaces de acumularse dentro de las naves, aumentando su concentración y llegando a niveles críticos donde la operación pierde su buena efectividad. Para evitar esta situación las empresas se ven en la necesidad de realizar un descarte (purga o bleed) desde las naves de EW, corriente que contiene sobre 35 [g/L] de cobre, un promedio de 30 [mg/L] de Cl^- y hasta unos 2 [g/L] de fierro total. Esta solución es enviada a las piscinas de refino, con las cuales se realiza el riego a las pilas de Lixiviación. Esta situación genera una carga de cobre circulante, el cual no se perderá ni recuperará en su totalidad, pero representa una especie innecesaria en la solución de riego.

La tecnología EMEW[®] es capaz de obtener cobre catódico de alta calidad desde soluciones contaminadas, se propone procesar la corriente de descarte a través de este sistema de celdas, para lo cual se requiere estudiar la eficiencia de este proceso y el impacto posterior que conllevaría enviar una corriente ahora agotada en cobre hacia el refino utilizado en las pilas de lixiviación. Esta situación se analizó mediante un estudio utilizando columnas de lixiviación, donde se representaron ambas situaciones: una lixiviación utilizando refino mezclado con descarte normal y una lixiviación utilizando refino mezclado con descarte tratado con celdas EMEW[®].

1.2 Problemática

En Lixiviación en pilas ocurre la disolución de minerales de interés como de gangas, dentro de las cuales se cuenta al fierro, carbonatos, etc. En cuanto a las especies indeseadas se destaca al ion cloruro, el cual ingresa a la solución como producto de la lixiviación de Atacamita. Luego de la respectiva SX, se envía el electrolito rico o solución advance a la nave de Electrowinning, esta posee un flujo laminar de solución, el que permite la acción negativa del ion cloruro, además el proceso tiene sólo como salida la producción de cátodos y la corriente de spent, la cual es una corriente circulante, por lo tanto se produce la acumulación de impurezas dentro de la nave, ya que los iones circulan por el proceso de SX-EW sin abandonarlo. La presencia en altas concentraciones del ion cloruro, causa fallas en la calidad del depósito de cobre sobre el cátodo. El volumen de electrolito descartado es reemplazado con agua, en otras palabras, básicamente se realiza una dilución del electrolito al interior de la nave. Esta corriente de descarte tiene un flujo equivalente a cerca del 2 a 4% del flujo de electrolito rico entrante a las celdas de Electroobtención.

Tabla 1.1 Caracterización descarte de EW nave Chuquicamata

Fecha	Cu	H ₂ SO ₄	FeT	Co	Cl ⁻	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Mn	Al	SiO ₂	Descarte Electrolito
	g/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	m3/h
03-01-2009	38,36	208,03	1103	171	35	12	1091	29	177	35	24,81
10-01-2009	37,04	195,77	1110	186	33	10	1100	28	153	22	23,78
17-01-2009	37,84	204,97	1126	196	38	23	1103	24	161	28	21,78
10-01-2010	37,91	197,27	1300	187	27	13	1287	15	205	18	21,40
16-01-2010	36,50	208,69	1240	181	30	4	1236	17	185	33	17,97
23-01-2010	37,51	208,34	1324	192	32	11	1313	16	195	37	19,70

Si no se realizara este descarte de electrolito, la concentración de contaminantes principalmente el ion cloruro aumentaría hasta niveles críticos. Sobre los 50 mg/L de ion cloruro el depósito de cobre es desordenado, presenta mayor tamaño de grano y posee cavidades en los límites de grano, lo que afecta directamente las propiedades mecánicas del cátodo. Además, sobre 50 mg/L ocurre la absorción deplorable de CuCl en el depósito, lo que disminuye la eficiencia de corriente. Otro efecto negativo de las altas concentraciones de cloro es el riesgo de emisiones de gases nocivos, lo que significa un alto peligro para los operadores de

celdas y la corrosión de los equipos [1]. Además los iones cloruro pueden atacar a los ánodos de Plomo, en altas concentraciones pueden llegar a corroer las planchas madres de acero inoxidable e incluso quedar atrapados en el depósito de cobre.

Por otro lado, el descarte es un flujo muy bajo en comparación a los grandes volúmenes manejados en la industria, pero no deja de llamar la atención su alta concentración de cobre, sobre los 35 [g/L] y añadiendo las condiciones actuales del mercado del cobre, este descarte se convierte en un potencial minero muy atractivo.

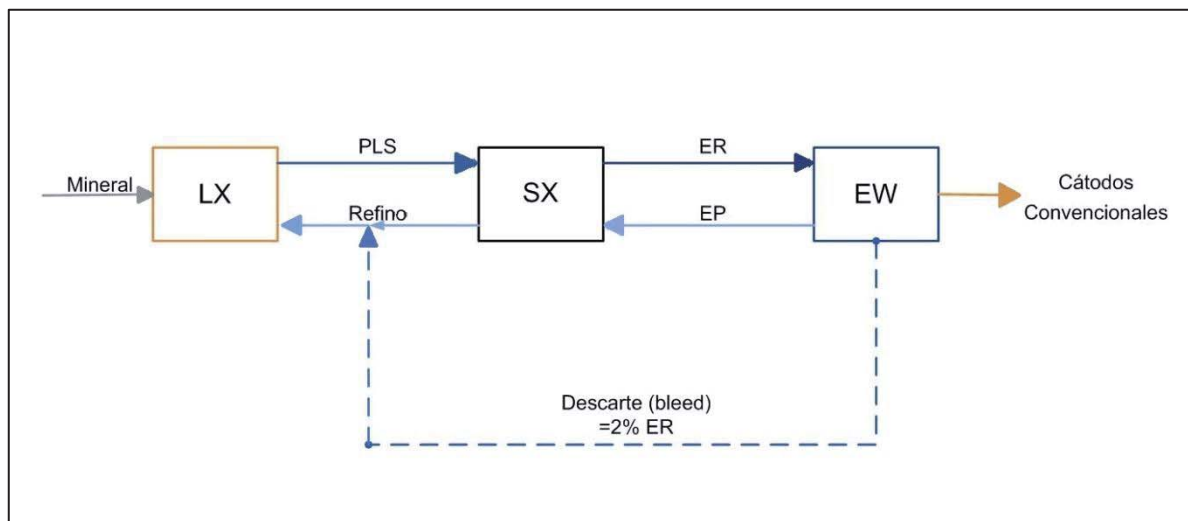


Figura 1.1 Diagrama del proceso actual de LX-SX-EW

Como se puede observar en la Fig. 1.1 a pesar de realizar este descarte, el cobre no se pierde, ya que esta purga es devuelta al sistema hacia Lixiviación. Como esta purga es alta en ácido no se envía directamente a las canchas de lixiviación, sino que es aprovechada para acidificar el refino proveniente de extracción por solventes, dado su contenido de ácido que generalmente supera los 180 [g/L].

Sin embargo, esta situación genera una carga de cobre circulante que no se pierde, pero tampoco se está recuperando, y como de todas formas se logra una recuperación favorable no se le ha prestado mucha atención.

La problemática de la recirculación de descarte es el aumento del cobre que se envía a las primeras etapas de proceso, específicamente a la lixiviación. Lixiviar con una solución con mayor contenido de cobre aumenta las posibilidades de

pérdidas por empape. Estas pérdidas corresponden al cobre que queda impregnado en la humedad remanente de las pilas agotadas.

En las canchas de lixiviación cuando se forman las pilas con material nuevo proveniente de la mina, generalmente no se riegan con la solución fresca de ácido diluido, sino que se riegan con una solución de lixiviado proveniente de una pila en lixiviación más antigua, en otras palabras, la solución de la pila más antigua es recirculada o almacenada en piscinas para posteriormente regar las nuevas pilas. Esta solución se denomina solución intermedia de lixiviación o ILS (intermediate leach solution). Cuando la pila más antigua alcanza el valor mínimo económico generalmente se procede a lavar el material y enviar la solución resultante a una piscina de material estéril para su posterior recirculación al sistema. Básicamente al momento de comenzar una operación de lixiviación se requiere de un mínimo de dos pilas.

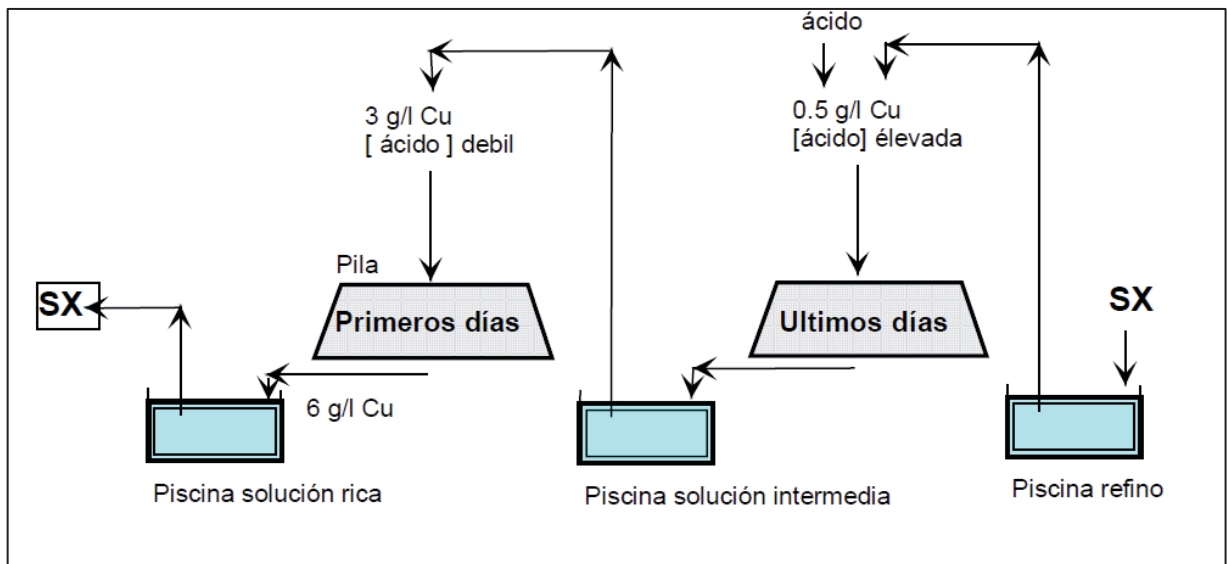


Figura 1.2: Esquema de una operación de LX

Este método de operación se emplea para disminuir el volumen de PLS pero aumentando su concentración, de esta manera se requiere una planta de SX más pequeña, disminuyendo los costos de inversión y operación. Luego del agotamiento de una pila y su posterior lavado, se procede a descartar el material remanente ahora

estéril y se envía a los botaderos. [2]

Retomando el tema de recirculación del descarte de Electrowinning, si esta solución se utiliza para acidificar el refino y luego el refino resultante se utiliza para lixiviar las pilas, se está enviando un cobre adicional al sistema. Como se mencionó anteriormente el descarte posee una concentración sobre los 35 [g/L] de cobre, se verá sometido a dilución, pero de igual manera la cantidad de cobre regado es notoria e **innecesaria**. Después que una pila se agota, se procede a lavar el material estéril para extraer la solución que no alcanzó a fluir y aún empapa este material, de todas formas se genera una humedad remanente en el estéril final que representa alrededor de un 10%. Esta humedad aún posee una concentración de alrededor de 1 [g/L] de cobre, por lo tanto, es bastante la cantidad de cobre que finalmente es enviada a botadero, considerando que los volúmenes de material tratado en una pila son del orden de miles de toneladas. En conclusión, ***mientras más cobre se recircule al sistema mayor es la probabilidad de perder más cobre por asunto de empape del material estéril.***

Si se va continuar recirculando el descarte de EW hacia el refino para regar las pilas, resulta conveniente disminuir el cobre recirculado y aumentar la cantidad de ácido, lo que podría generar resultados convenientes:

- Aumento producción de cobre
- Aumento de la concentración de ácido
- Disminución de pérdidas de cobre por empape
- Disminución de la compra de ácido para acidificación de refino

Dado estos atractivos resultados, se requiere un estudio sobre cómo lograr estos planteamientos y su real incidencia en el sistema actual.

Para entregar solución a la situación planteada, se propone utilizar tecnología de celdas EMEW[®]. Utilizando estas celdas es posible recuperar cobre desde soluciones diluidas o con concentraciones no lo suficientemente altas para un Electrowinning convencional. Además poseen cualidades que se detallan más

adelante que permiten su funcionamiento en condiciones de alta concentración de contaminantes y a un amplio rango de concentraciones del metal de interés.

Como el descarte se debe seguir realizando, se propone anexar a una planta de Electrowinning convencional actual, una planta de celdas EMEW[®], las cuales tratarán el descarte de Electrowinning, con el objetivo de disminuir la cantidad de cobre recirculado a lixiviación y obtener cobre catódico. De esta forma se espera disminuir la cantidad de cobre recirculado, obtener cobre catódico de grado A, aumentar la concentración de ácido presente en la corriente spent a la salida de la planta EMEW[®], para finalmente recircular esta corriente a lixiviación. Las celdas pueden lidiar y trabajar con altas eficiencias de corriente en condiciones de alta cantidad de Cloruro.

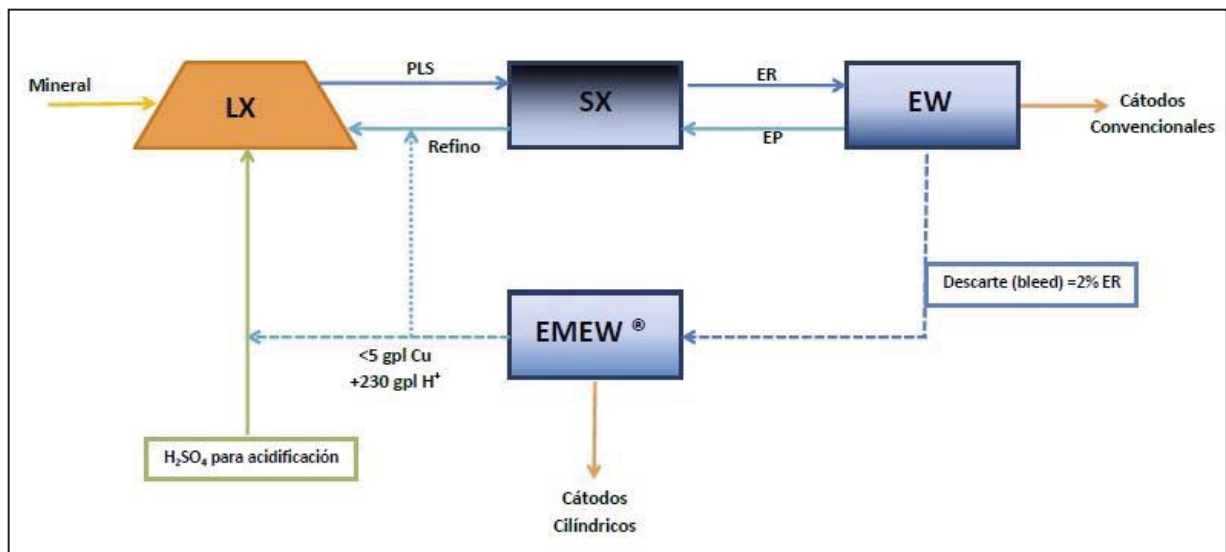


Figura 1.3: Diagrama proceso propuesto para disminuir $[Cu]^{+2}$ en descarte y obtener cobre catódico

Como lo indica el diagrama de la Fig. 1.3, se propone utilizar el spent resultante de las celdas EMEW[®] en las pilas de lixiviación. No de una manera directa ya que este tendrá una concentración en ácido mucho mayor a la requerida en Lixiviación, lo que significaría un desperdicio de ácido. Por lo tanto se plantea aprovecharlo para acidificar el refino proveniente de extracción por solventes, el cual es un flujo mucho mayor y esto causaría la dilución del ácido hasta las condiciones adecuadas para lixiviación, cercanas a $pH=1,5$. También este flujo de spent puede

utilizarse para acidificar la solución fresca de riego, es decir, diluirlo en la corriente que va directo a riego de pilas.

Los beneficios esperados con esta propuesta se resumen a continuación:

- Disminuir la cantidad de cobre recirculado al sistema
- Disminuir las pérdidas de cobre por empape
- Aumentar la cantidad de ácido en el descarte
- Disminuir gasto en ácido utilizado para acidificar el refino proveniente de extracción por solventes o la solución de riego utilizada en las pilas.
- Aumentar la recuperación de cobre
- Producir mayor cantidad de cobre catódico

Para analizar la real incidencia junto a los posibles beneficios de añadir una planta EMEW[®] al proceso, se requieren estudios avalados con experiencias reales o a escala laboratorio. La tecnología EMEW[®] ha demostrado ser efectiva en la obtención de cobre catódico desde soluciones contaminadas por cloruros, iones ferroso y férrico (no en muy altas concentraciones) y desde purgas de Electrowinning, un ejemplo es la planta El Salado de ENAMI y la planta de MOLYMET localizada en Nos. De cualquier modo se requiere analizar el Electrowinning con celda EMEW[®] con las condiciones propias de una faena convencional. Tomar nota sobre la eficiencia de corriente, calidad del cátodo producido, concentración de ácido, etc., resulta fundamental, ya que si el cátodo obtenido no es de óptimas condiciones (grado A) o la eficiencia de corriente es muy baja la propuesta no tendrá sentido técnica y económicamente. Como primera etapa del proceso propuesto se debe garantizar su eficacia y buenos resultados.

Cabe destacar que no se han realizado estudios en BLUMOS S.A. División Minería y Efluentes sobre el comportamiento de la lixiviación utilizando refino acidificado con spent de celda EMEW[®]. Parámetros como el grado de lixiviación, tiempo de lixiviación, cantidad de ácido ahorrado, variación de las pérdidas por empape, calidad del PLS generado y otros más, serán datos nuevos y entregarán indicios sobre el real beneficio del sistema propuesto. Factor clave será la calidad del

PLS producido, el cual debe cumplir con los requerimientos de [g/L] de cobre suficiente para ser sometido a extracción por solventes o utilizado como solución ILS. Básicamente se requiere estudiar la incidencia o cambios en el sistema que traerá la disminución del cobre recirculado, además del aumento de ácido disponible para acidificación y el comportamiento del proceso al lixiviar con la nueva solución de refino acidificado con spent de celdas EMEW®.

Luego del análisis enfocado a cada operación del proceso, se requiere un análisis global, para finalmente entregar veredicto con una evaluación técnico-económica completa.

1.3 Objetivo General

“Evaluar las posibles mejoras en la recuperación de cobre desde purgas de Electrowinning obtenidas mediante la aplicación de celdas EMEW[®]”

1.4 Objetivos Específicos

- Crear un circuito de obtención de cobre hidrometalúrgico adaptado a celdas EMEW[®]
- Analizar mediante pruebas metalúrgicas la incidencia del proceso propuesto con celdas EMEW[®] sobre el proceso hidrometalúrgico actual
- Obtener balance metalúrgico al proceso propuesto
- Obtener factibilidad económica del proceso.

1.5 BLUMOS S.A.

La empresa BLUMOS S.A. fue fundada en el año 1947 por los hermanos Guillermo y Rodolfo Blum Hochschild, bajo el nombre de Blumos Hermanos Limitada. Inicialmente sus oficinas se ubicaron en Bandera 140, y luego en Moneda 1140. En el año 1967 fallece Rodolfo Blum, quedando la empresa en manos de su hermano Guillermo hasta 1981, año en el que jubiló. A mediados de 1981, regresa a Chile Roberto Blum Beermann, hijo de Rodolfo Blum, tras haber realizado sus estudios universitarios en Estados Unidos, para aprender del negocio y hacerse cargo del negocio familiar. Actualmente BLUMOS S.A. es dirigida por Roberto Blum, con oficinas en Almirante Churrucá 3130 y Exposición 1316 en la comuna de Santiago, Región Metropolitana.

BLUMOS S.A. es una empresa dedicada a la manufactura y venta de productos químicos. Entre estos productos se cuenta con ingredientes para productos alimentarios, Enología, Farmacia y cosmética, Nutracéuticos y químicos industriales. En el sector minero BLUMOS S.A. es el único representante en Latinoamérica de una innovación única en el mundo: la tecnología de celdas EMEW[®] para la Electroobtención de metales, creada y patentada por Electrometals Technologies Limited. Entre sus clientes en Chile se encuentran CODELCO, MOLYMET, ENAMI, Yamana Golds, entre otros; clientes tanto de tecnología EMEW[®] como de ingeniería para faenas mineras.

Entre las empresas anexas al holding de BLUMOS S.A. se cuenta a SOLUTEC: empresa encargada de la manufactura de insumos para la industria alimentaria; SOLULOG: empresa dedicada a la logística de transporte abarcando trayectos entre Brasil, Perú, Argentina y Chile; SOLUNOVA: empresa dedicada a la invención de tecnologías electrónicas; SOLUMIN: empresa consultora de ingeniería metalúrgica y Minera Anita Limitada: empresa minera dedicada a la obtención de Sulfato de cobre desde sus propios yacimientos, ubicados en las afueras de Chañaral, 3ra región de Atacama.

Capítulo 2

Marco Teórico

2. Marco Teórico

El metal de interés de este estudio, el cobre, se presenta en forma natural como metal puro o cobre nativo y en compuestos químicos formados por la combinación de dos o más elementos, formando los denominados minerales. Mineral es un sólido homogéneo, de origen natural, inorgánico, con fórmula química definida y una estructura atómica ordenada. Dado que el cobre puro en la naturaleza se encuentra prácticamente agotado, es necesario recurrir a sus otras fuentes de origen, minerales de óxidos de cobre y sulfuros de cobre.

Para la explotación de un yacimiento de cobre es necesario que este elemento se encuentre en una concentración mayor a su abundancia cortical. Luego se requiere separar el cobre del resto de elementos que lo acompañan, para esto se desarrollan procesos selectivos de naturaleza física, química y electroquímica. Uno de los procesos de obtención de metales desde sus minerales es la Hidrometalurgia.

La Hidrometalurgia se relaciona a procesos de obtención de metales desde sus minerales a través de métodos físico-químicos acuosos, seguido de una selección del metal objetivo disuelto para finalizar con su obtención como metal utilizando procesos electroquímicos. No requiere una alta conminución de material y es más amigable ambientalmente.

La Hidrometalurgia se enfoca al tratamiento de minerales oxidados y sulfurados de cobre u otro metal.

2.1 Obtención de cobre

Para iniciar una explotación minera el primer paso a realizar es la prospección minera. En palabras simples corresponde a la búsqueda, localización y medición de yacimientos de minerales. Este yacimiento posee cualidades propias como profundidad, localización, ley del metal de interés, tipo de roca encajadora, alteración hidrotermal, etc. Las cuales permiten analizar la factibilidad y vía de extracción. Además es posible determinar el tipo de explotación: rajo abierto, explotación subterránea o ambas. Localizar el yacimiento para luego caracterizarlo es un trabajo encargado al geólogo, profesional que realiza la primera etapa en la cadena de producción de cobre metálico.

La siguiente etapa corresponde al trabajo realizado por el Ingeniero en Minas, profesional que utilizando la información obtenida por el Geólogo puede realizar el plan de explotación del yacimiento. Dentro de su labor se encuentra establecer el tipo de explotación, realizar el programa diario de explotación, la caracterización continua del yacimiento, etc. Básicamente el trabajo de este profesional es extraer el mineral desde el yacimiento hacia la planta de proceso.

Finalmente, el Ingeniero en Metalurgia Extractiva diseñando procesos físicos, químicos y/o electroquímicos es capaz de establecer el proceso global para la obtención del metal de interés desde su mineral. Dentro de su trabajo está la supervisión de este proceso, que comienza desde la recepción del mineral desde el lugar de explotación hasta la obtención del metal ya refinado.

2.2 Obtención Vía Hidrometalurgia

El proceso de obtención vía Hidrometalurgia comienza con la recepción del mineral desde la mina. Este mineral que ha sido extraído a través de tronaduras posee un tamaño o granulometría irregular que va desde pocos centímetros hasta un metro de diámetro. Como primer paso el material es sometido a un proceso de disminución de tamaño utilizando equipos llamados chancadores giratorios o de mandíbula, equipos indicados respectivamente en la Fig. 2.1, equipos capaces de disminuir el diámetro de partícula desde 1 [m] hasta un tamaño variado entre 8 y 0.5 pulgadas. El proceso de chancado puede incluir más de una etapa, según las exigencias del proceso posterior, obteniendo así etapas de chancado primario, secundario y hasta terciario según el requerimiento de lixiviación. El consumo energético de esta etapa es alrededor de 0.3-0.5 [kWh/ton] de mineral chancado, representando el mayor gasto energético en la mayoría de las faenas mineras.

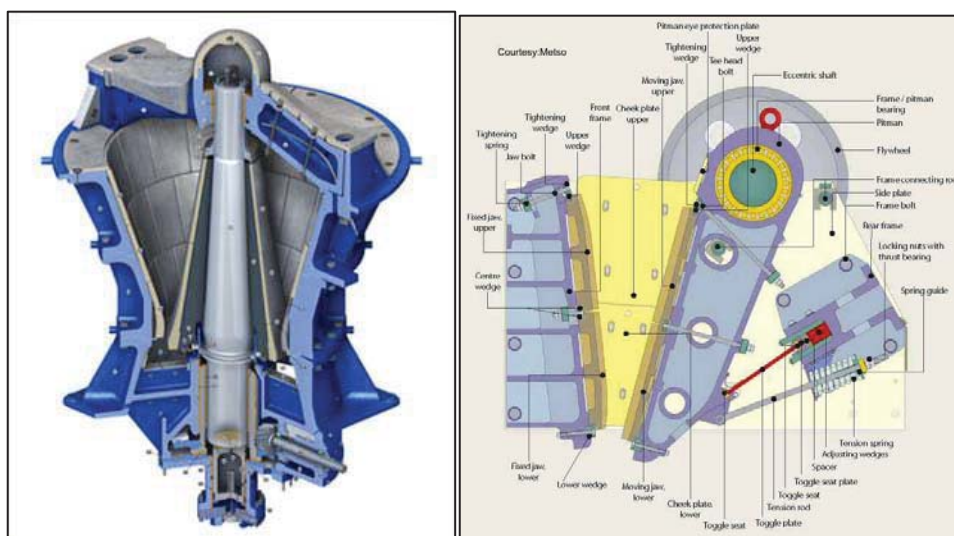


Figura 2.1: Chancador giratorio y chancador de mandíbula

Para homogenizar el mineral en tamaño, durante el proceso de chancado, se somete el mineral a una clasificación utilizando equipos llamados harneros vibratorios, como el observado en la Fig. 2.2, los cuales cuentan con una rejilla con una abertura de orificios determinada, las que al circular el mineral sobre ellas, logran separar el material sobretamaño del más fino, material útil y necesario para el siguiente proceso de Lixiviación. El material sobretamaño es retornado al equipo de

chancado primario o recirculado hacia chancado secundario, donde se puede repetir el circuito para conducirlo finalmente a un chancado terciario, hasta obtener el tamaño requerido.

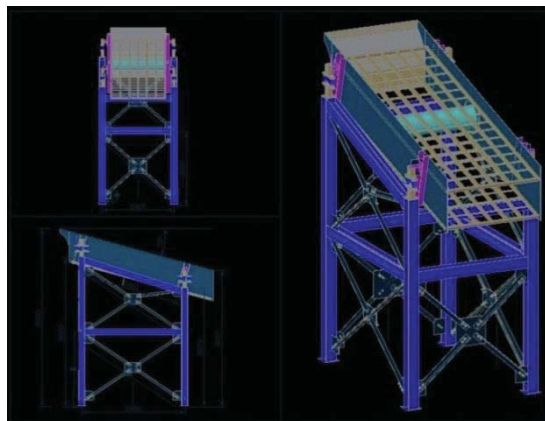


Figura 2.2: Esquema de un harnero vibratorio

Luego de la clasificación y disminución de tamaño, el material es transportado por correas hacia los patios para formar las pilas de lixiviación. En los patios o canchas de lixiviación, antes de la formación de la pila el material es aglomerado, para evitar que los finos disminuyan la permeabilidad de la futura pila. Como medida adicional al aglomerado se realiza un curado ácido, el cual tiene por objetivo acelerar la cinética de lixiviación, así como inhibir la lixiviación y consumo de ácido excesivo de especies indeseables como el Aluminio, Sílice y carbonatos. Existen faenas que realizan la aglomeración y el curado ácido sobre las mismas correas transportadoras, mientras que otras llevan a cabo esta tarea en tambores aglomeradores giratorios, logrando una aglomeración mayor de partículas finas y un curado ácido más distribuido. Luego de esto el mineral se deja reposar para que ocurran las reacciones de curado y la consolidación de los glómeros. La pila se forma con un ángulo de inclinación, indicado en la Fig. 2.3, utilizando equipos denominados apiladores, con alta capacidad de transporte, sobre las 8000 [ton/h]. Previamente se dispone una lona o carpeta impermeable de polietileno de alta densidad (HDPE) con un circuito de cañerías de drenaje perforadas junto a canalizaciones encargadas de recolectar la solución de lixiviado. Las pilas se forman sobre este material con alturas de entre 3 y 10 metros. Una vez formada la pila se instalan los medios encargados de rociar la

solución lixiviante, en el caso del cobre se utiliza ácido sulfúrico diluido, con una concentración alrededor de 3 a 10 [g/L]. Según la antigüedad de la pila se va variando esta concentración debido a la disminución del cobre disponible. Esta solución se recolecta a través de las cañerías y canalizaciones mencionadas anteriormente, para ser enviada a piscinas receptoras.

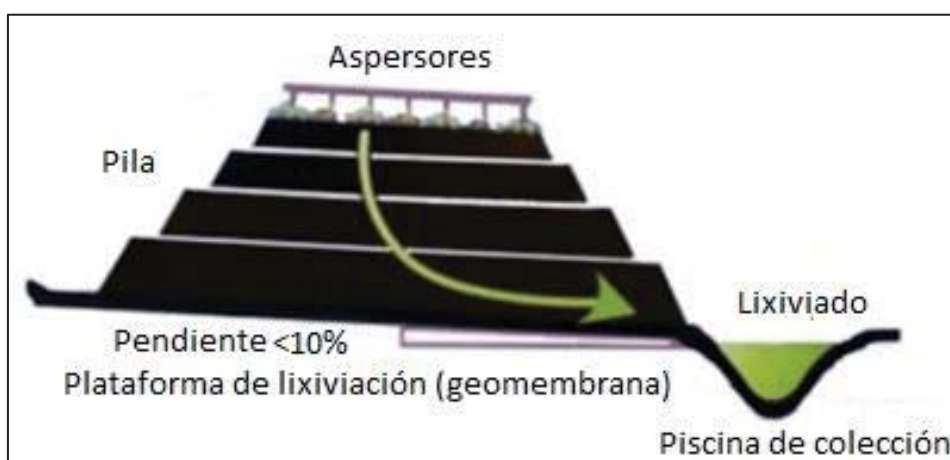


Figura 2.3: Esquema de pila de Lixiviación

Cuando se obtiene una solución con un contenido de cobre mayor a 6 [g/L], conocida como solución lixiviada cargada o PLS, esta se envía al proceso de SX el que consiste en la extracción selectiva del cobre contenido en las soluciones de lixiviación mediante un solvente orgánico y un extractante, para luego transferirlo a una solución de sulfato de cobre concentrada sobre los 35 [g/L], denominada electrolito rico, proceso llevado a cabo en equipos de mezcla y decantación indicado en la Fig. 2.4.

El objetivo del proceso SX es extraer selectivamente el cobre contenido en la solución PLS, mediante intercambio iónico entre esta fase acuosa y el extractante. Este reactivo se encuentra disuelto en una solución orgánica y es capaz de capturar el catión cúprico para luego descargarlo en una etapa posterior del proceso a una solución de alta pureza, con mayor concentración de cobre y ácido, formando así un electrolito apto para ser sometido a EW. El primer paso de la extracción por solventes consiste en contactar el PLS con la fase orgánica conteniendo el extractante a través de agitación, ya que ambas soluciones son inmiscibles, de esta

forma se extrae selectivamente al cobre de la solución y se deja decantar para la separación de fases, dejando así atrás impurezas como el Hierro.

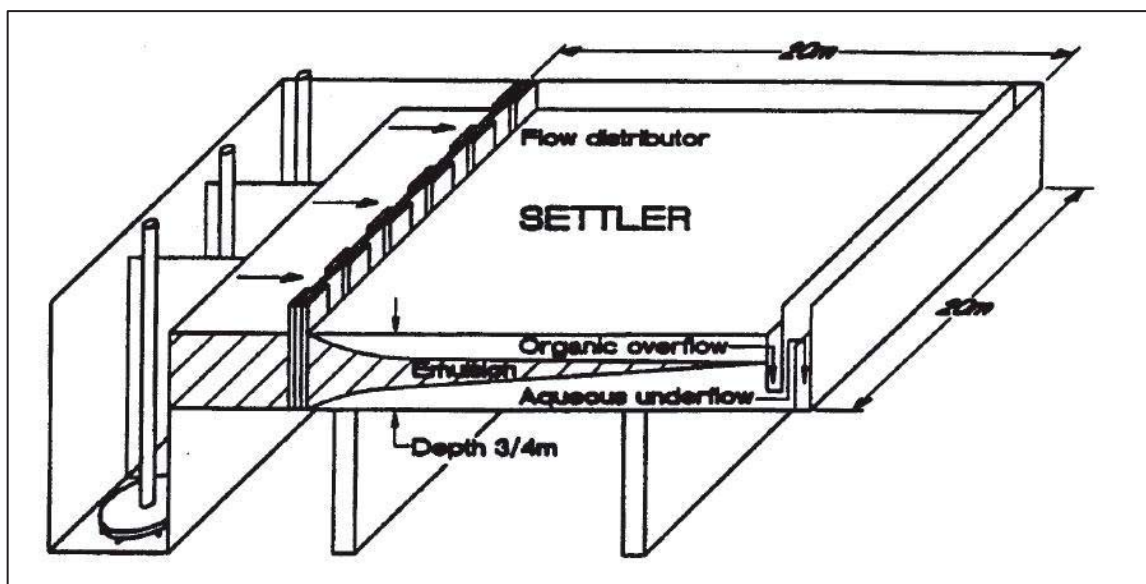
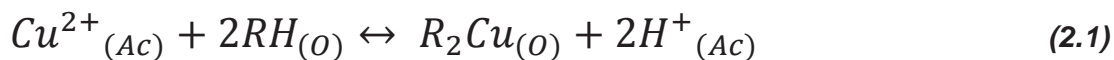


Figura 2.4: Esquema de Equipo de Extracción por Solventes

El PLS ahora descargado es llamado refino y es retornado a las pilas para continuar con el proceso de lixiviación.

Luego el orgánico ahora cargado es conducido al siguiente proceso de re-extracción o stripping de cobre, en el cual se contacta con el electrolito pobre o spent proveniente de Electroobtención, el cual es una solución con una alta concentración de ácido, entre 160 y 220 [g/L]. El cobre es intercambiado desde el orgánico a la fase acuosa, la cual una vez cargada en cobre se denomina electrolito rico y es enviada al proceso de Electro-obtención. El orgánico descargado restante es regresado a la etapa de extracción, para continuar el ciclo de extracción selectiva de cobre. La reacción que gobierna el proceso global corresponde a la Reacción 2.1.



La dirección de equilibrio de este mecanismo está determinada según la cantidad de ácido presente en el sistema, así durante la extracción la menor cantidad de ácido presente desplaza la reacción hacia los productos, formando el complejo

órgano-metálico; durante la re-extracción la mayor cantidad de ácido proveniente del electrolito pobre desplaza el equilibrio hacia la izquierda, liberando el cobre del orgánico. El proceso puede representarse por el esquema de la Fig 2.5.

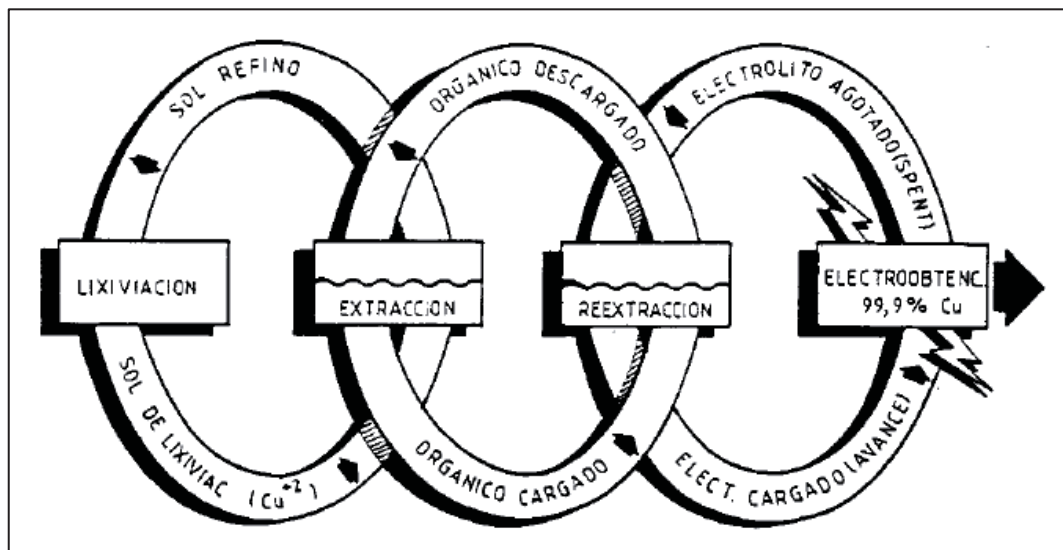


Figura 2.5: Esquema de proceso de extracción por solventes

Finalmente el electrolito rico también conocido como Advance es conducido a la planta de Electrowinning o Electroobtención, contiene alrededor de 40 a 50 [g/L] de Cu y de 130 a 160 [g/L] de H₂SO₄. Este proceso consiste en depositar el cobre disuelto para formar cobre metálico, con un mínimo de impurezas. Esto se lleva a cabo en celdas electroquímicas, las que constan de un cátodo, un ánodo y el electrolito conteniendo el cobre. Se hace circular una corriente eléctrica entre los electrodos para activar el mecanismo de reducción. En el ánodo generalmente hecho principalmente de plomo tiene lugar la reacción de descomposición del agua, mientras que en el cátodo, hecho de una lámina inicial de cobre o acero inoxidable, ocurre la reducción del cobre.

Reacción catódica:



Reacción anódica:



Reacción global:

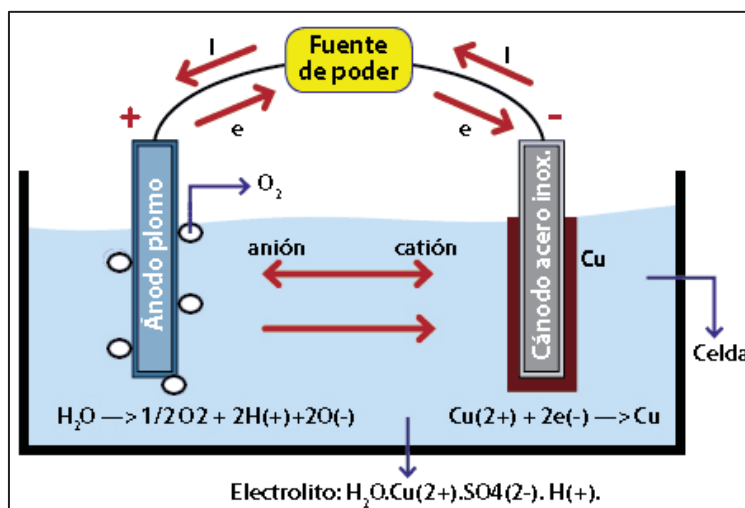
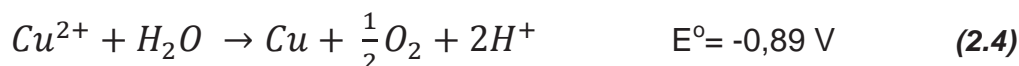


Figura 2.6: Celda de Electrowinning

El electrolito circula durante todo el proceso por la celda conteniendo el CuSO_4 y H_2SO_4 disueltos. Como se indica en la Fig. 2.6, en el ánodo ocurre una deficiencia de electrones lo que produce la descomposición del agua acompañada de la generación de oxígeno la que se puede denotar por un burbujeo alrededor del ánodo, mientras que el cátodo se provee de electrones mediante la corriente suministrada provocando la reducción del cobre sobre él, teniendo así el cátodo polaridad negativa. La densidad de corriente utilizada bordea los 220 a 300 [A/m^2], variando de acuerdo a la calidad del depósito obtenido, las impurezas presentes como iones ferrosos o férricos y la eficiencia de corriente obtenida.

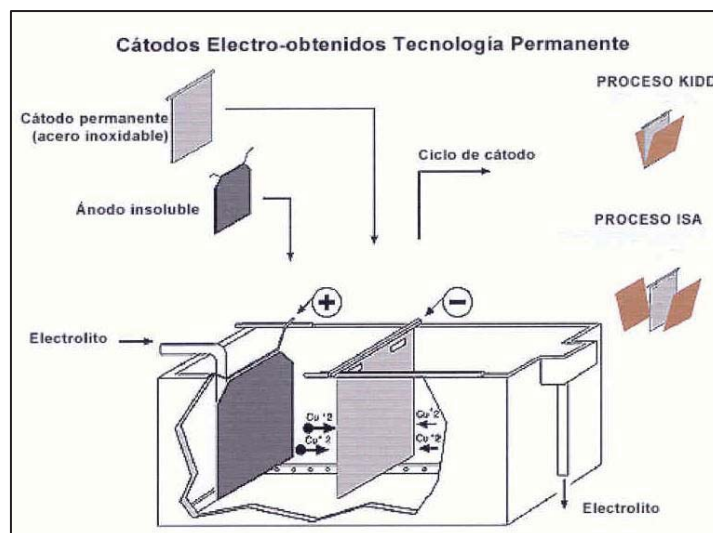


Figura 2.7: Celda industrial de Electrowinning de cobre

Las celdas se agrupan junto con otras formando así los bancos de celdas, en Electrowinning se posicionan dos ánodos por cada cátodo, para lograr el depósito de cobre en ambas caras del cátodo. Luego de 7 a 14 días se realiza la cosecha de cátodos de cobre, donde se retira el cátodo de acero y mediante pinzas se despegan los cátodos de cobre, como se ilustra en la Fig. 2.7, luego se lavan con agua caliente presurizada para eliminar exceso de azufre y finalmente se empaican [3]. El proceso global de LX-SX-EW se indica en la Fig. 2.8.

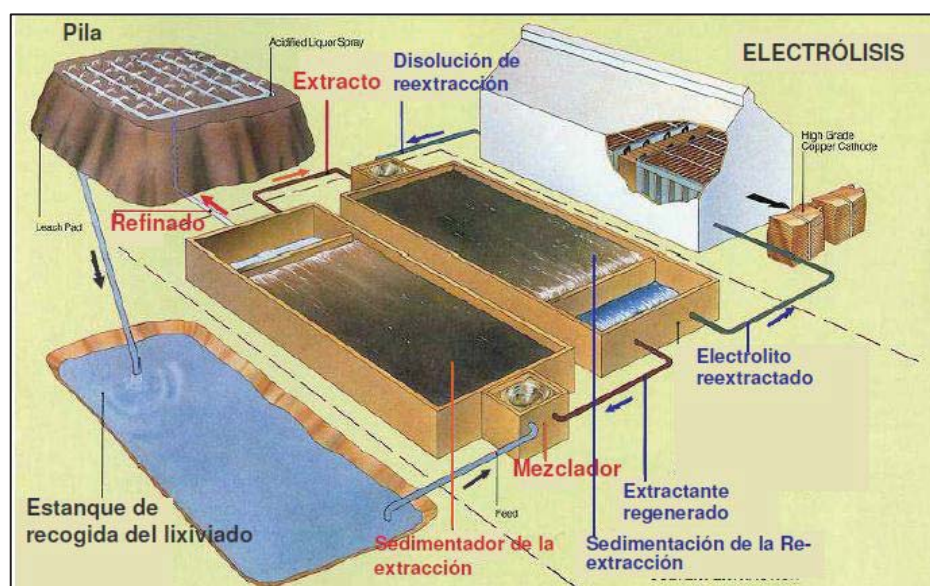


Figura 2.8: Esquema Planta LX-SX-EW

Para evitar la acumulación de impurezas dentro de la nave de ElectroWinning se genera un descarte o bleed de electrolito desde las celdas, el cual tiene por objetivo disminuir la cantidad de impurezas presentes, principalmente Hierro y cloruro, éste último es muy peligroso para la salud de los trabajadores y si se encuentra en exceso produce cátodos de baja calidad. Este descarte es enviado generalmente al refino, dada su alta concentración de cobre mayor a los 35 [g/L] y alto contenido de ácido, superior a los 180 [g/L]. Creando así una carga de cobre circulante en el sistema.

2.3 Tecnología celdas EMEW®

La celda EMEW® es una tecnología para Electroobtención de cobre y otros metales. Se diferencia bastante de las celdas convencionales, ya que está compuesta por dos electrodos cilíndricos, un cátodo externo y un ánodo interno. En sus extremos está sellada por piezas plásticas, formando una cámara cerrada por la que se hace circular el electrolito a un alto caudal. Dependiendo del tipo de solución tratada se puede obtener metal como cátodos o como polvos, obteniendo desde pocos kilogramos por día hasta varias toneladas de metal según la cantidad de celdas. La celda en su parte superior posee una cámara con una salida para la descarga de gases generados como reacciones anexas al depósito de cobre, los cuales son reenviados al estanque de electrolito, donde se descargan a la atmósfera lejos del personal. La dirección del flujo alimentado a la celda se indica en el esquema de la Fig. 2.9.

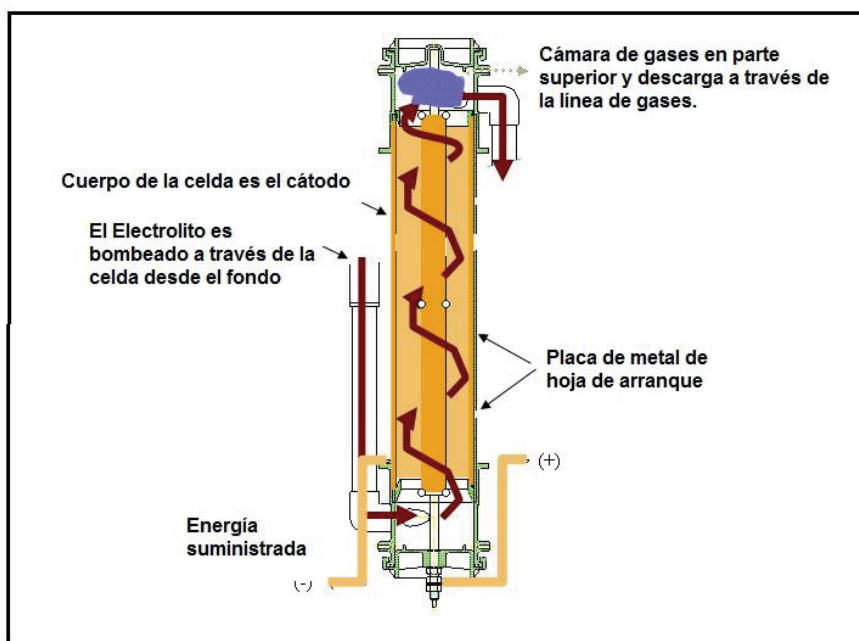


Figura 2.9: Celda EMEW®

➤ Características Celda EMEW® para Cátodos

La celda para producción de cátodos tiene 6 pulgadas de diámetro y 1,2 metros de alto. El ánodo está hecho de Titanio con un diámetro de 2 pulgadas, el

cual se recubre con una capa de óxido de Iridio, la que tiene una duración de entre 1 y 3 años, período durante el cual no hay daño al ánodo de Titanio.

El cátodo es un cilindro de acero inoxidable de 6 pulgadas de diámetro, dentro del cual se posiciona una lámina cilíndrica removible de 0,8 [mm] de espesor hecha de acero inoxidable, es sobre ésta lámina donde se deposita el cobre metálico, ya que posee un diámetro igual al diámetro interior del cátodo. Además permite cosechar los cátodos con mucha facilidad, requiriendo sólo unos pequeños golpes para su separación. Los cátodos se cosechan luego de 1 a 7 días de operación, pesan entre 15 a 35 kilogramos, para su cosecha se requiere aproximadamente 1 operario por cada 1000 toneladas al año, en un turno normal de lunes a viernes.

➤ Características Celda EMEW® para polvos

Para la producción de polvos metálicos la celda utilizada tiene 8 pulgadas de diámetro y 1,5 metros de alto. El ánodo está hecho de titanio de 7 pulgadas de diámetro y el cátodo de 8 pulgadas de diámetro está fabricado con acero inoxidable. A diferencia de la anterior no posee lámina removible ya que la cosecha se realiza automáticamente a través de un retrolavado de polvo controlado por un PLC, en ciclos de 1 a 3 horas de duración. Las diferencias entre las celdas se denotan en la Fig. 2.10.

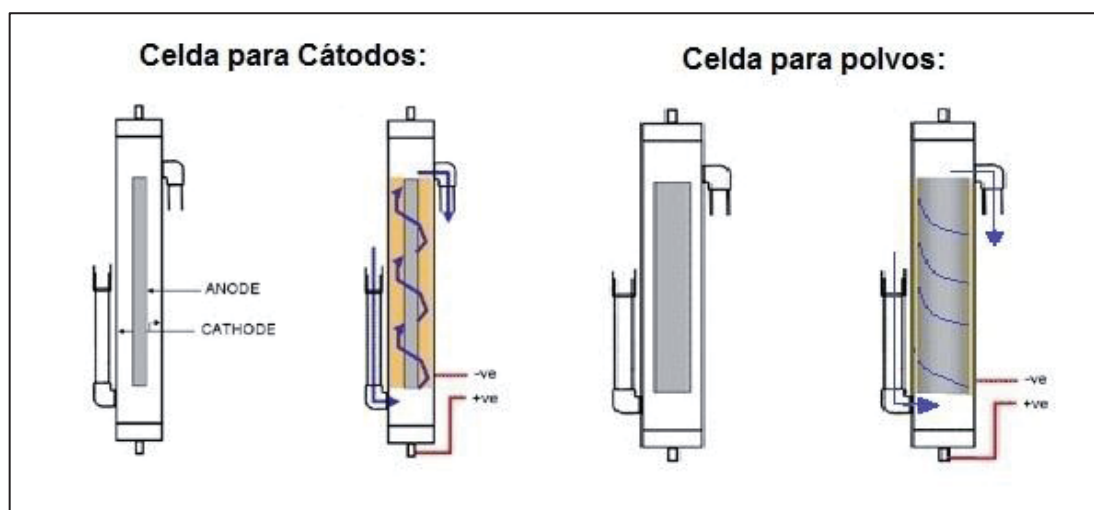


Figura 2.10: Celda EMEW® para polvos y celda EMEW® para cátodos

En el Anexo 2 se detallan las piezas y el ensamblaje de una celda, ambos tipos de celdas son idénticos y sólo varían en dimensiones y por el sistema de filtro de polvos. Los principales beneficios de la celda MEW[®] se resumen en la tabla 2.1:

Tabla 2.1: Beneficios celda EMEW[®]

Característica	Beneficio
Alta Capacidad de Transporte de Masa	Reducción de limitaciones a la concentración de metales para EW
	Reducción de limitaciones a la composición de soluciones sobre las que se puede realizar EW (contaminantes)
	Permite trabajar a mayores densidades de corriente sobre soluciones de EW con concentración habitual.
Simplicidad	Construcción modular, económica y compacta que permite su aplicación en proyectos grandes y pequeños sin implicar espacio y ampliación significativa.
	Poca mantención por no tener partes móviles
	Desarmable, lo que facilita su transporte a otro lugar de operación o proyecto.
Celda cerrada	No existe emanación y/o acumulación de gases y neblina ácida
	Baja cinética de corrosión de materiales de construcción dado que no existe interface aire-líquido.

Otras ventajas de la tecnología son:

- Simplicidad de operación: la celda no posee piezas móviles
- Ausencia de insumos: la operación de la celda no requiere ningún producto químico o insumo

- Productos de alta calidad desde soluciones diluidas y contaminadas
- Proceso cerrado: no genera neblina ácida o libera gases al ambiente
- No requiere calentamiento: capaz de operar a temperatura ambiente excepto en casos de soluciones diluidas de oro
- Capaz de obtener cátodos metálicos en un amplio rango de concentraciones de electrolito
- Construcción en módulos: las celdas individuales son pequeñas y portátiles
- Procesa soluciones de concentración baja: permite tratamiento de RILES
- Capaz de procesar soluciones más concentradas a mayor densidad de corriente sin estropear la calidad del depósito, ni disminuir la eficiencia de corriente
- Capaz de recuperar una amplia variedad de metales: Cu, Sn, Ni, Co, Sb, Au, Ag, Pb.
- Mayor tolerancia a operar con alta presencia de contaminantes como cloruros en comparación a tecnología EW convencional.

Su tamaño compacto puede observarse en la Fig. 2.11, donde se muestra la planta EMEW[®] de la empresa MOLYMET que cuenta con 1320 celdas.



Figura 2.11: Planta industrial de celdas EMEW[®]

Una de las características de la celda EMEW[®] que la diferencia completamente de la tecnología de celdas convencional es su flujo por área. Generalmente se trabaja con valores entre los 9, 12 y hasta 24 [m³/h] por celda. Considerando que una celda posee un área catódica de 0,5 [m²] y que el caudal normal es 9 [m³/h] se calcula un flujo por área de 18000 [l/h/m²], en otras palabras, cada una hora 18000 litros de electrolito circulan por 1[m²] de cátodo, lo que aumenta significativamente la probabilidad de contacto y difusión de iones cúpricos hacia el cátodo, causando la reducción y depósito de cobre. Comparado con un flujo de celdas convencional que posee un flujo por área de 0,18 [l/h/m²], es 100000 veces mayor, proporciona un flujo turbulento, evitando problemas de pasivación, ya que el alto flujo proporciona un lavado de la superficie catódica, evitando la acumulación de impurezas. Esto además permite la deposición de cobre desde electrolitos más diluidos, ya que los iones son empujados por una fuerza centrífuga (impulsión de la bomba por una celda circular), pasando mucho más cerca del cátodo, disminuyendo la capa límite. A pesar de que la probabilidad de difusión y contacto de otros iones metálicos como Fe⁺² también se aumenta, el potencial que se genera en la celda tiene mayor afinidad por el cobre, evitando el depósito de especies indeseadas. Los iones ferroso y férrico sólo logran actuar como interferentes de corriente, dado su continua reacción de óxido y reducción.

2.3.1 Aplicación de celdas EMEW[®]

La tecnología EMEW[®] ha visto crecer su aceptación e interés rápidamente, esto reflejo de nuevas investigaciones sobre su aplicación, adición de mayor tecnología, pilotajes en diversas localidades además de implementación comercial. Las operaciones que utilizan tecnología EMEW[®] ya establecidas incluyen:

- EW de cátodos de cobre desde soluciones directas de PLS sin SX
- EW a alta densidad de corriente [600 A/m²] a partir de soluciones concentradas
- Recuperación de cobre desde drenaje ácido de mina
- Tratamiento de Purgas de refinería

- Remoción de cobre y Níquel desde soluciones de lixiviación de Zinc
- EW directo de Plata desde soluciones cianuradas diluidas
- Producción de Níquel de alta calidad desde desechos de refinerías.

Actualmente se encuentran en investigación aplicaciones como la separación de Cobalto y cobre empleando intercambiadores iónicos.

2.3.2 Disposición de las celdas

Las celdas individuales se agrupan en filas de 15 a 20 celdas, se conectan hidráulicamente en paralelo y eléctricamente en serie. El grupo de 15 celdas recibe el nombre de banco de celdas. Un banco de celdas alimenta al siguiente banco de celdas, formando entre ambos bancos unidos un marco de celdas, como se detalla en la Fig. 2.12.

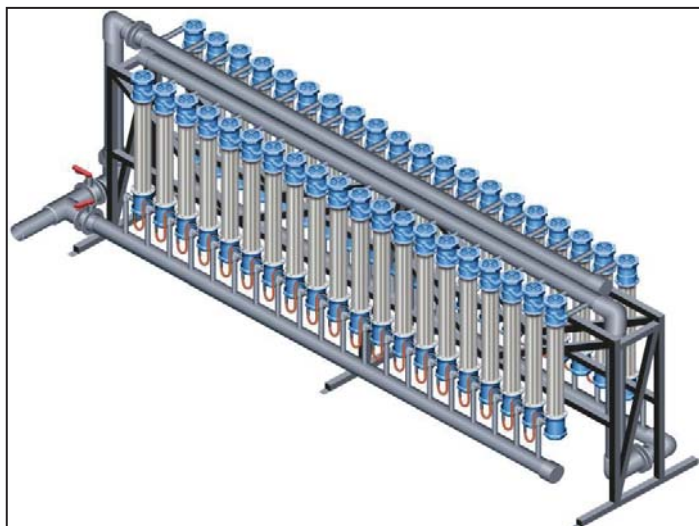


Figura 2.12: Banco y marco de celdas EMEW®

Con grupos de marcos de celdas se construyen módulos (Fig. 2.13), los que además cuentan con una bomba para la circulación de electrolito y un rectificador para el control del voltaje aplicado. La bomba alimenta al primer banco y luego el electrolito es enviado al siguiente banco y así sucesivamente para retornar al estanque de proceso. Se instalan válvulas que permiten aislar cada marco del módulo a través de un bypass, lo que permite cosechar un marco a la vez o realizar

mantención.

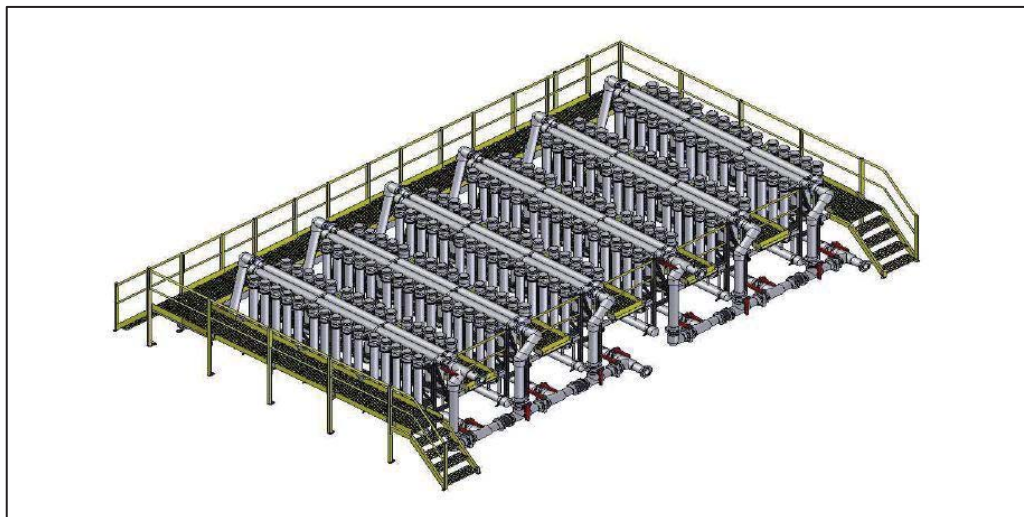


Figura 2.13: módulo de celdas EMEW®

En una planta de obtención de metales EMEW® el electrolito fluye sucesivamente desde el estanque de proceso hacia las celdas y de regreso al estanque, hasta que se logra el peso de cátodo deseado o hasta el agotamiento del electrolito ^[4]. En la Fig.2.14 puede apreciarse una planta completa de Celdas EMEW®.

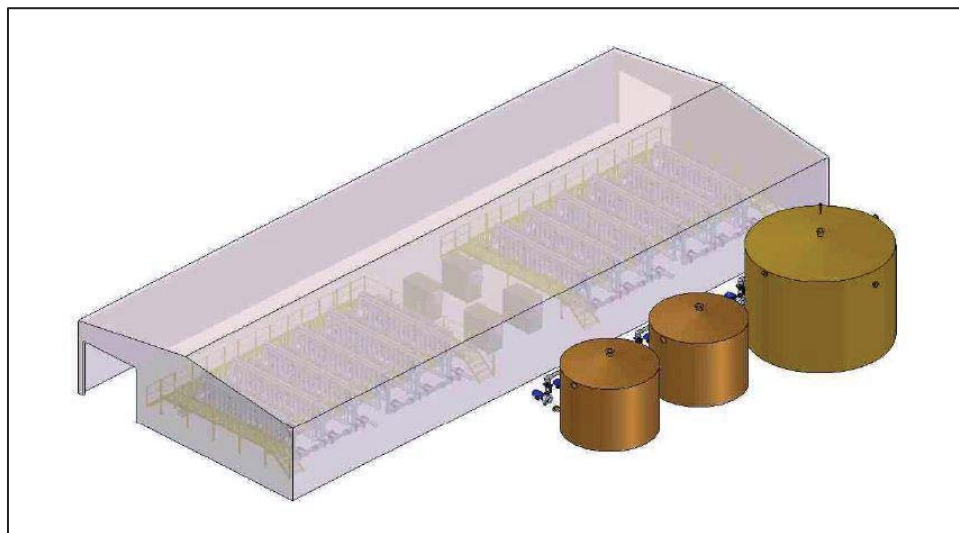


Figura 2.14: Planta de EW con celdas EMEW®

2.4 Teoría de Lixiviación de minerales

Como se mencionó anteriormente, la lixiviación es aquel proceso en el que se extrae el metal de interés desde su mineral a través de la adición de un líquido disolvente, el cual viaja por y a través del sólido que se encuentra pulverizado, ocurriendo así la disolución de uno o más componentes del mineral.

Estas reacciones de extracción ocurren entre la interface sólido-líquido. En el caso de obtención de cobre desde minerales oxidados, la reacción necesaria para extraer el cobre ocurre inicialmente en la superficie del mineral, que representa la fase sólida y sólo ocurre gracias a la adición de un solvente líquido que generalmente corresponde a ácido sulfúrico diluido. Al añadir el líquido disolvente se forma sobre la superficie del sólido una capa estática del mismo líquido de espesor δ , la que se denomina capa límite. Para que la reacción de disolución o extracción ocurra los reactantes presentes en el líquido deben difundir a través de esta capa límite y luego difundir hacia el mineral, de manera que logren interactuar con el sólido causando su disolución. Además luego de que tenga lugar la reacción, los productos de esta deben hacer el mismo recorrido pero en sentido contrario, hacia el líquido.

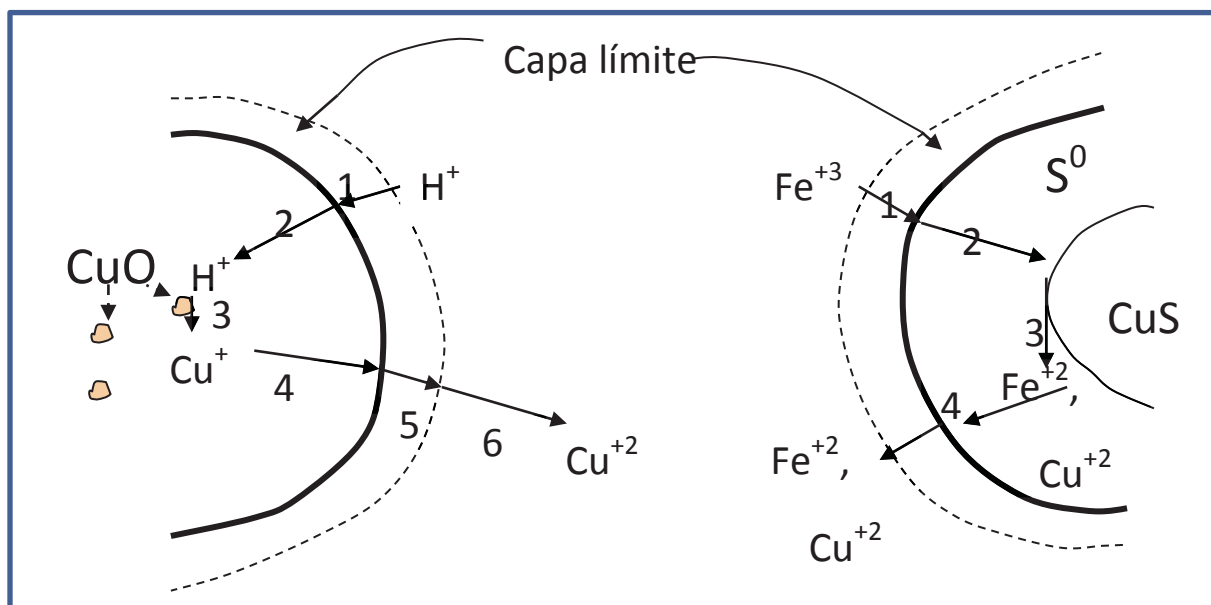


Figura 2.15: Difusión a través de capa límite

En la Fig.2.15 se puede denotar la lixiviación de dos sólidos, un mineral de Tenorita y un mineral de Covelina. La línea punteada que rodea a ambas partículas representa la capa límite ya formada; cabe destacar que las partículas de mineral de interés se encuentran incrustadas al interior de la roca, por lo tanto el líquido con los reactivos deben difundir en primera instancia a través de la capa límite y luego por los poros de la roca. El proceso puede resumirse en los pasos indicados por los números en la figura 2.15:

1. El reactivo lixivante, ya sea ácido o ion férrico, difunde por la capa límite hasta llegar a la superficie de la roca.
2. Luego el reactivo lixivante difunde al interior de la roca, hacia el mineral de interés.
3. Al entrar en contacto el reactivo lixivante y el mineral de interés ocurre la reacción química, formando los productos de reacción.
4. Los productos solubles de la reacción, Cu^{+2} y Fe^{+2} , difunden desde el interior de la partícula hacia su superficie.
5. Finalmente los productos de la reacción difunden desde la superficie de la partícula, a través de la capa límite hasta el seno de la solución. Proceso denominado desorción.

De estas cinco etapas la que sea más lenta determinará la velocidad de reacción del proceso hidrometalúrgico en cuestión. Cabe destacar que:

- Los pasos 1, 2, 4 y 5 generalmente son los determinantes de la velocidad de reacción, procesos con esta predominancia se denominan procesos hidrometalúrgicos con control difusional.
- Si la reacción química del paso 3 es muy lenta, es decir, una reacción química de baja cinética, será esta etapa la que determinará la velocidad del proceso. Tendrá lugar un proceso hidrometalúrgico con control químico.

El espesor de la capa límite se determina experimentalmente, se ha demostrado mediante estudios que su longitud varía de acuerdo al grado de

agitación. Los valores comunes de la capa límite corresponden al rango entre:

- δ máximo= 0,50 mm en sistemas en reposo
- δ mínimo= 0,01 mm en sistemas perfectamente agitados

Generalmente, en la lixiviación de minerales de cobre, la velocidad de lixiviación es alta al comienzo, dado que el agente lixivante ataca primero a los minerales de cobre que se encuentran en la superficie de la partícula. Luego del agotamiento de estos minerales superficiales, la velocidad de lixiviación decae, ya que el agente lixivante debe difundir al interior de la partícula para encontrarse con más mineral de cobre, además los productos formados también deben difundir al exterior de la partícula, estos procesos de difusión retardan la velocidad de extracción dándole un comportamiento parabólico. Más adelante se analizan los casos de velocidad de lixiviación controlada por difusión y velocidad de lixiviación controlada por reacción [5].

2.4.1 Ley de Fick

La ley de Fick tiene lugar en aquellos sistemas termodinámicos multicomponentes donde existe un gradiente de concentración de alguno de los reactivos o productos de reacción. Esto se debe a que se genera un movimiento o flujo de componentes desde los lugares de alta concentración a los de baja concentración. Este flujo corresponde al fenómeno de difusión. La difusión tiende a volver al sistema al estado de equilibrio, es decir, a aquel de concentración constante e uniforme. Fick plantea que el flujo difusivo que atraviesa una superficie, denominado J medido en $[\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}]$, es directamente proporcional al gradiente de concentración. Este gradiente de proporcionalidad se llama coeficiente de Difusión, se denomina D y se mide en $[\text{cm}^2/\text{s}]$.

Existen estudios donde se ha determinado experimentalmente el valor del coeficiente de Difusión de los iones de H^+ en minerales oxidados de cobre, entregando valores desde $1,2 \times 10^5$ a $2,2 \times 10^5$ $[\text{cm}^2 \text{min}^{-1}]$ [6], los que dependen de la concentración de ácido utilizada, los días de lixiviación y la distancia que logra penetrar la solución lixivante en la partícula. Finalmente la ley de Fick se expresa

según la ecuación i.

$$J = D \frac{\Delta c}{\delta} \quad (i)$$

Dónde:

- J : Flujo difusivo en $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
- D : coeficiente de difusión en $[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
- Δc : es la variación de concentración en moles
- δ : es el espesor de la capa límite en cm ^[7]

Una manera más directa de medir la Difusividad efectiva es realizando un balance de masa a la especie del sistema que difunde al interior del sólido, en el caso de la lixiviación de cobre podría ser el catión H^+ entregado por el ácido sulfúrico difundiendo hacia el interior del mineral o el ion cúprico Cu^{+2} difundiendo hacia el exterior de la partícula después de reaccionar con el ácido.

2.4.2 Velocidad de lixiviación controlada por Difusión

En el proceso de lixiviación tienen lugar dos fases, una fase sólida representada por la partícula conteniendo el mineral a lixiviar y una fase líquida que corresponde al ácido diluido agregado que lixiviará el mineral. La reacción que tiene lugar se puede expresar a través de la reacción 2.5:



La reacción 3.5 representa el caso de lixiviación de un mineral B con un reactivo de lixiviación A, la reacción produce un soluble C y un sólido D, que corresponderían en el caso del cobre al ion Cu^{+2} y al material estéril remanente.

Para configurar un modelo que represente la relación existente entre el radio del núcleo sin reaccionar y el tiempo de lixiviación se debe efectuar un análisis de dos etapas:

1. Considerar una partícula que ha reaccionado parcialmente escribiendo

las relaciones para el flujo de reactivo lixivante

- Usando la relación anterior para todos los valores del radio del núcleo, se integra entre el radio de partícula y el radio inicial del núcleo, y luego entre 0 y el valor final del radio del núcleo.

La Fig. 2.16 muestra un esquema de una partícula con núcleo sin reaccionar junto al perfil de concentración del reactivo lixivante.

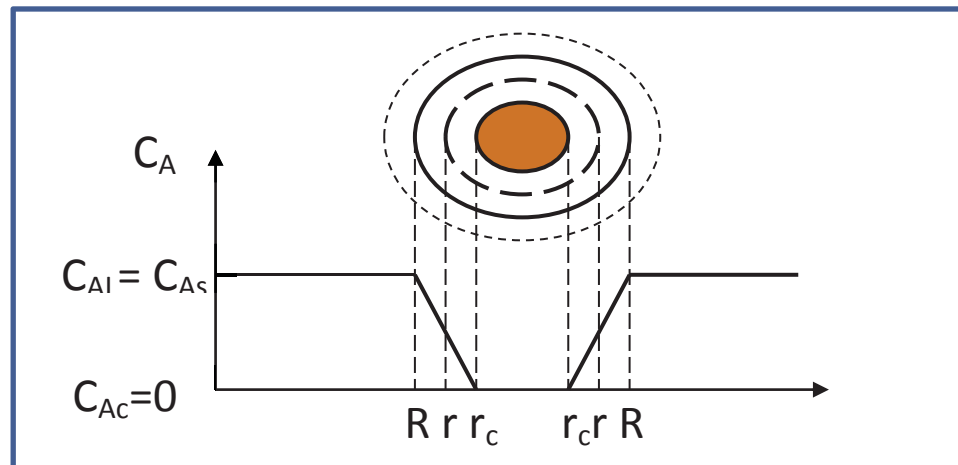


Figura 2.16: Proceso con control Difusional. Radio de partícula v/s Concentración de lixivante

➤ Etapa 1: Partícula que ha reaccionado parcialmente

Si se considera que la variación de la cantidad de reactante es equivalente a su consumo en el tiempo, obtendremos que éste consumo depende de la velocidad molar de difusión del reactivo, ya que estamos asumiendo que la reacción química es instantánea, por lo tanto el tiempo que demore en reaccionar al lixivante será equivalente al tiempo que le tome difundir hacia el núcleo y contactarse con el mineral. De acuerdo a esto la variación de reactivo lixivante estará dada por la cantidad de reactivo que logre atravesar la superficie de la partícula por unidad de tiempo, es decir, será el producto entre su coeficiente de difusión o flujo difusivo y el área a transitar.

$$-\frac{dN_A}{dt} = \left[\frac{Rr_c}{R-r_c} \right] 4\pi D_{eff} C_{A_s} \quad (ii)$$

En la ecuación (ii) puede denotarse la directa relación entre la velocidad de reacción, expresada por los moles de A, y el radio del núcleo r_c . La velocidad de la lixiviación disminuye a medida que el radio del núcleo disminuye. Dado que este último se ve consumido mientras avanza el tiempo en la lixiviación, se tendrá un comportamiento parabólico, en el que se observará una rápida lixiviación al comienzo y luego un decrecimiento paulatino, que indica la parte del proceso controlada por difusión.

➤ **Etap 2: Variación en el tiempo del tamaño del núcleo sin reaccionar**

Para un tamaño fijo del núcleo r_c la velocidad de difusión $-\frac{dN_A}{dt}$ puede considerarse constante, ya que la distancia por la que deben difundir los reactivos será la misma durante todo el tiempo de lixiviación. Pero a medida que el mismo núcleo va disminuyendo de tamaño mientras continúa la reacción, va aumentando la capa de sólido estéril remanente que rodea al núcleo y de esta manera la distancia que debe recorrer el lixivante A para llegar al núcleo es mayor. De esta forma la velocidad de difusión de A se ve disminuida.

Entonces, utilizando la razón estequiométrica y considerando que la partícula es una esfera, cuando se consuman dN_A moles de A se cumplirá lo planteado en la ecuación (iii).

$$-bdN_A = dN_B = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (iii)$$

De esta forma se encuentra una relación entre la variación del tamaño del núcleo y el consumo de reactivo lixivante A.

Utilizando la relación $-\frac{dN_A}{dt}$ encontrada en la ecuación (ii) y remplazando en la expresión dN_A de la ecuación (iii), se encuentra un término que muestra la variación del radio del núcleo r_c en el tiempo, luego integrando esa relación entre los radios

$r_c=R$ y $r_c =r_c$ y $t=0$ y $t=t$ resulta la ecuación (iv).

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{eff}C_{As}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (iv)$$

La que entrega la dependencia directa entre del tiempo de lixiviación respecto a la concentración del lixiviante y el coeficiente de difusión, lo que se demuestra ya que al disminuir el radio r_c del núcleo se disminuirá la velocidad de lixiviación al aumentar la distancia que deberán transitar los reactivos, lo que aumentará el tiempo de lixiviación. [8]

2.4.3 Velocidad de lixiviación controlada por reacción química

Cuando en un sistema heterogéneo como la lixiviación, la reacción entre el mineral de interés y el agente lixivante es muy lenta, la velocidad de reacción pasa a gobernar la cinética del sistema completo, asumiendo que la velocidad de difusión es más rápida que la de reacción y a diferencia de un proceso controlado por difusión se logra una concentración constante sobre la superficie del núcleo de partícula (Fig. 2.17). Con estas condiciones se tiene un proceso cuya velocidad de lixiviación es controlada por la reacción química.

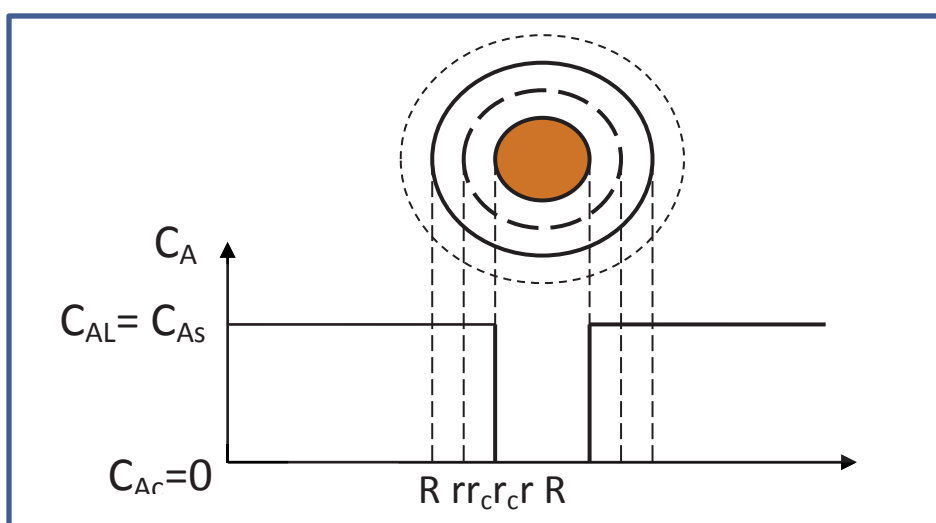


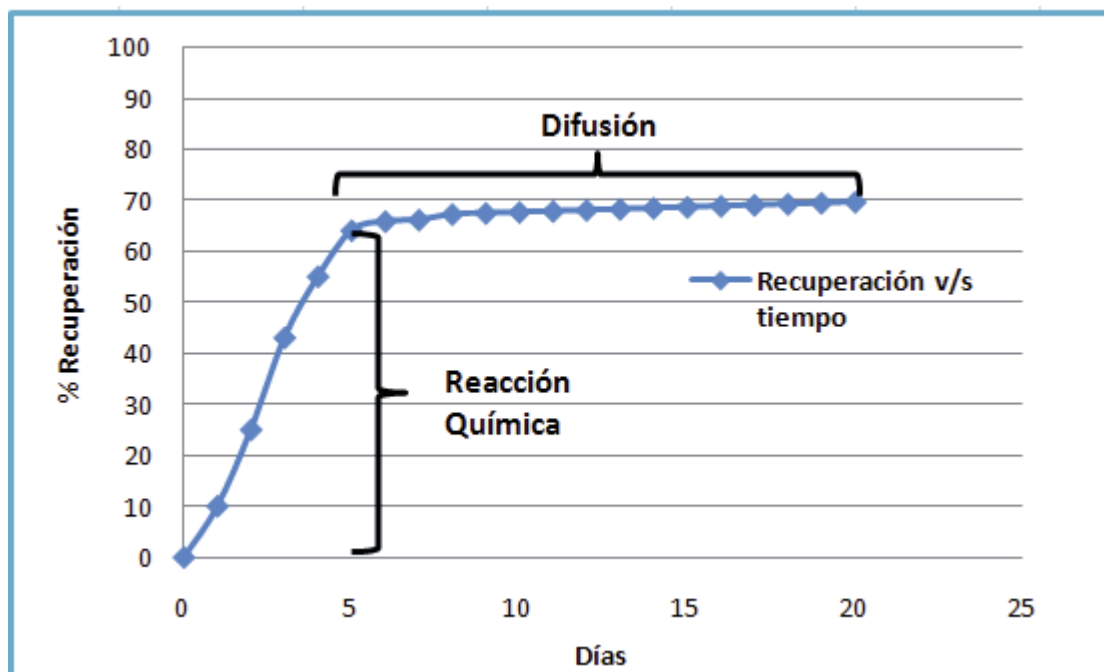
Figura 2.17: Proceso con control por reacción química. Radio de partícula v/s Concentración de reactivo lixivante

Como el proceso es controlado por la velocidad de reacción, tendrá directa relación con la constante cinética de reacción K_s y con el área del núcleo que aún no ha reaccionado.

Al igual que el caso anterior los moles de mineral B son iguales al producto entre la densidad del mineral y su volumen de partícula. Además el volumen irá variando de acuerdo al grado de consumo, modificando el radio. Utilizando la ecuación (iii) y además la equivalencia de los moles de mineral B resulta la igualdad de la ecuación v, la que resulta al integrar entre $r_c = R$ y $r_c = r_c$ y $t = 0$ y $t = t$.

$$t = \frac{\rho_B}{bK_S C_{AL}} (R - r_C) \quad (v)$$

La ecuación (v) demuestra que el tiempo de lixiviación depende de la constante cinética de reacción, como de la concentración de reactivo lixivante, en otras palabras no considera difusión. Como generalmente la velocidad de reacción es prácticamente instantánea y la velocidad de difusión de los reactivos en la partícula es menor, el comportamiento usual observado en experiencias de lixiviación corresponde al indicado en la Gráfica 2.1. [8]

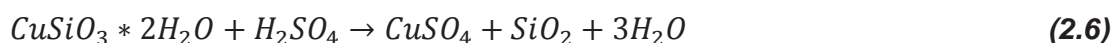


Gráfica 2.1: Curva de recuperación metal v/s tiempo mostrando proceso que controla la velocidad de lixiviación

2.4.4 Lixiviación de minerales de interés

En este estudio se lleva a cabo el análisis de la incidencia de anexar una planta de celdas EMEW[®] a una planta de Electrowinning convencional, considerando además su impacto sobre el proceso de lixiviación. Por lo tanto, se requiere el análisis de lixiviación de minerales de cobre oxidado, principalmente las especies Crisocola, Atacamita, Malaquita y Tenorita, minerales abundantes en el Norte de Chile. Estos minerales al ser contactados con agente lixivante, ácido sulfúrico diluido, presentan los siguientes mecanismos de reacción:

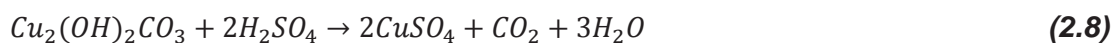
➤ Crisocola:



➤ Atacamita:



➤ Malaquita:



➤ Tenorita:



Estos óxidos de cobre presentan una cinética de disolución rápida, son altamente solubles y no necesitan agentes externos modificadores de Eh. Como indica la termodinámica, para que una reacción ocurra requiere una fuerza que la provoque, en el caso de la lixiviación de minerales oxidados, esta fuerza está dada por la presencia y cantidad de iones H^+ presentes. Basta el análisis de la energía libre de Gibbs de una de las reacciones de lixiviación, en este caso la crisocola:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^0 + 2,303 RT(\log[\text{Cu}^{+2}] - 2\log[\text{H}^+]) \quad (\text{vi})$$

ΔG^0 corresponde a una constante y la concentración de iones cúpricos en sistemas de lixiviación comerciales permanecen constantes o con pequeñas variaciones, por lo tanto, la energía necesaria para iniciar la reacción depende directamente del pH.

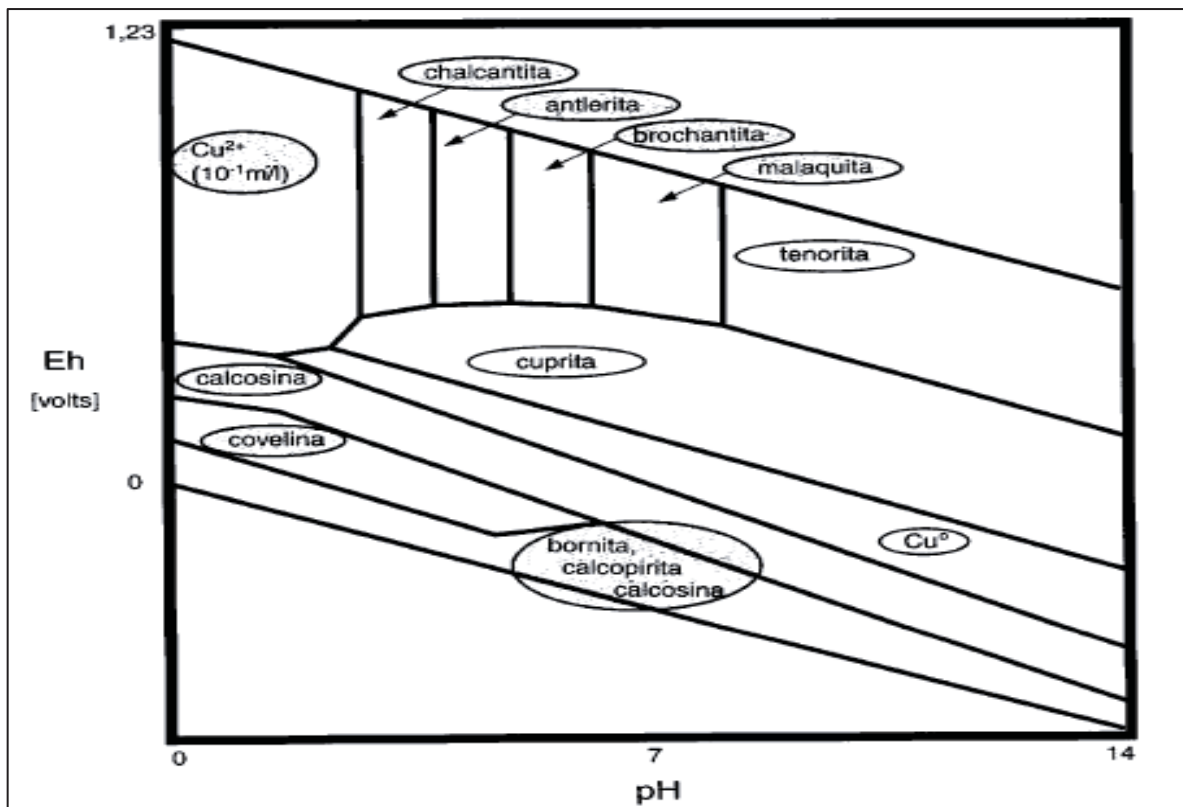


Figura 2.18: Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-S-H₂O [9]

Esto queda evidente en el diagrama de Pourbaix indicado en la Fig. 2.18, donde se observa que la estabilidad de los óxidos de cobre depende solo del pH, a diferencia de los sulfuros los que se afectan por potencial y pH.

Capítulo 3

Trabajo Experimental

3. Trabajo Experimental

Para entregar datos que avalen la factibilidad del proceso propuesto en el capítulo 5 se requiere realizar pruebas de laboratorio. Siguiendo el procedimiento o línea del proceso propuesto, como primera prueba se realizan pruebas de Electrowinning con celdas EMEW[®], utilizando un descarte de electrolito que posee las mismas características de concentración que las naves de Electrowinning convencionales. Además de esta manera se podrá obtener el spent a utilizar para las pruebas de lixiviación posteriores que se detallan más adelante.

3.1 Pruebas de EW con tecnología de celdas EMEW[®]

La prueba de EW con celdas EMEW[®] es realizada para estudiar el comportamiento de la Electroobtención al someter a electrólisis un descarte de electrolito. Hallar datos como la eficiencia de corriente, calidad y tiempo del depósito, flujo de electrolito y densidad de corriente óptimos, así como las características del electrolito pobre resultante es fundamental para emitir juicio sobre la propuesta. La prueba es realizada a escala laboratorio. Un pilotaje será posible luego de la realización de este estudio. Los objetivos de esta prueba se detallan a continuación:

- Obtener cobre catódico
- Obtener datos sobre:
 - cobre depositado
 - Eficiencia de corriente
 - Tiempo de obtención de cátodo de cobre
 - Consumo energía
- Obtener electrolito spent de EMEW[®] para utilizar en pruebas de lixiviación en columnas
 - Cantidad de $[H^+]$ en spent
 - Delta de $[Cu^{+2}]$ entre la purga de Electrowinning y el spent de EMEW[®]
- Obtener curva de extracción de cobre v/s tiempo desde purgas
- Con los datos obtenidos generar parámetros de operación
- Realizar análisis de factibilidad y evaluación económica de la implementación

de la celda EMEW[®]

De cualquier modo, para esta prueba lo prioritario es analizar la factibilidad de obtener un depósito de cobre de excelentes condiciones mecánicas y catódicas, que no se vea afectado por el grado de contaminantes presentes y operando con parámetros de operación favorables.

La prueba es de tipo batch, comienza con el ensamblaje de la celda, indicada en a Fig. 3.1, se debe contar con el electrolito ya preparado en su respectivo estanque, una bomba para la circulación de electrolito, un rectificador con sus respectivas conexiones, recipientes para la toma de muestras del electrolito y todos los implementos y reactivos para la valoración de Cu y medición de cantidad de ácido.

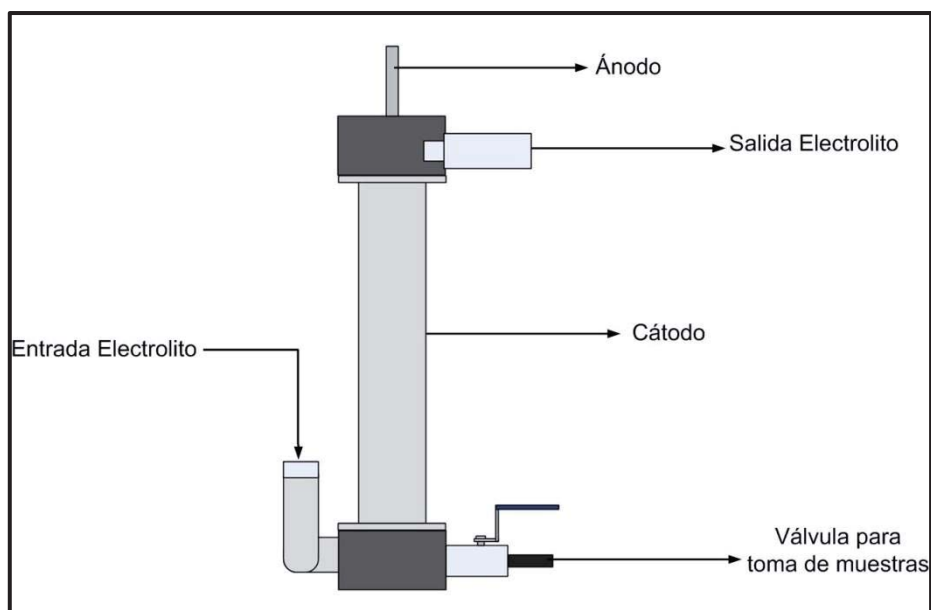


Figura 3.1: celda EMEW de pruebas a escala laboratorio

3.1.1 Procedimiento

Al contar con los materiales e insumos se fijan las condiciones de trabajo, densidad de corriente, voltaje, flujo, etc.

El procedimiento es el siguiente:

1. Ensamblaje de la celda: para facilitar su transporte y lavado la celda es desmontable. En el Anexo 1 se detallan sus piezas y medidas.

2. Preparación del electrolito. Cálculo de masa a depositar en tiempo t utilizando la corriente a alimentar y la Ley de Faraday.
3. Preparación de circuito eléctrico e hidráulico: se conectan las mangueras que transportan el electrolito. La parte inferior corresponde a la entrada de electrolito y la superior a la descarga. Se posiciona el estanque contenedor de electrolito y se conecta la bomba recirculadora. Se conectan los electrodos al rectificador. (Fig. 3.2)
4. Iniciar la circulación de electrolito con el encendido de la bomba.
5. Calibrado y encendido del rectificador. Se establecen las condiciones de voltaje y densidad de corriente propuestas en paso 2.
6. Inicio de la prueba. Nota del tiempo para posterior toma de muestras.

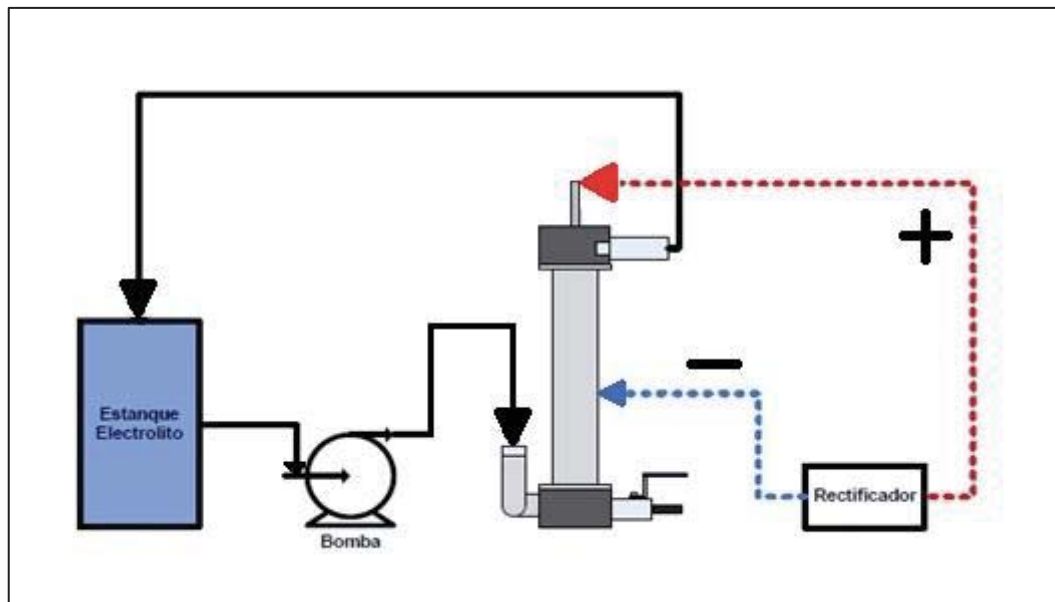


Figura 3.2: circuito de EW con celda EMEW de laboratorio

La prueba se debe finalizar al cumplirse el tiempo t establecido en el paso 2. El muestreo de electrolito se realiza para crear la curva de extracción, los tiempos de muestreo se establecen según la masa a depositar en el tiempo t , para obtener una curva bien representativa. Se pesa el cátodo obtenido para calcular la eficiencia de corriente. El electrolito pobre obtenido se almacena para su posterior utilización en las pruebas de lixiviación en columnas.

Tabla 3.1: Medidas celda EMEW® de laboratorio

Medidas	Cátodo	Ánodo	Tapas
Alto	26,4 cm	26,4 cm	4,4 cm
Diámetro	5,2 cm	2,5 cm	8,3 cm

3.2 Experiencia 1 de Electrowinning con celda EMEW®

La corriente de descarte de la celda de Electrowinning posee las mismas características que el spent, ya que el descarte es realizado luego de la Electroobtención. Respecto a las concentraciones de las especies de interés de estas corrientes, se cuenta con la información otorgada por la División Codelco Norte, de su nave de EW de Chuquicamata.

Tabla 3.2: Caracterización descarte de EW nave Chuquicamata

Especie	Cu	H ₂ SO ₄	FeT	Co	Cl ⁻	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Mn	Al	SiO ₂
	g/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
mín	34,72	133,32	788,00	137,00	20,00	2,00	778,00	11,00	106,00	22,00
máx	44,45	213,92	1620,00	248,00	52,33	130,00	1586,00	40,00	330,00	49,00
Prom	38,10	201,15	1143,34	185,75	34,36	30,92	1111,48	20,06	192,97	35,19

Como se indica en la tabla 3.2 una solución de spent contiene alrededor de 38 [g/L] de Cu⁺² y unos 200 [g/L] de H₂SO₄. Si bien se observa una concentración mínima de ácido de 133 [g/L], esto corresponde a un suceso poco frecuente, lo que queda demostrado con el promedio. Respecto al funcionamiento de la celda EMEW®, la tecnología resiste altas concentraciones de cloruro, característica que se estudiará al realizar pruebas de Electroobtención de cobre con presencia de iones de cloruro. En cuanto a los iones férrico y ferroso estos sólo llegan a actuar disminuyendo la eficiencia de corriente, debido a su continua reacción de óxido-reducción que consume electrones, su influencia en el proceso también se analizará mediante

experiencias.

3.2.1 Trabajo Experimental

El principal objetivo de la Prueba 1 fue servir de capacitación en la utilización de la celda EMEW[®]. Se realizó con una solución simple conteniendo sólo ácido sulfúrico y cobre.

El procedimiento llevado a cabo se especifica a continuación.

1. Se preparó una solución sintética de 12 litros conteniendo 40 [g/L] de Cu^{+2} y 200 [g/L] de H_2SO_4 con las cantidades especificadas en la tabla 3.3. Solución que corresponde al descarte de Electrowinning convencional.

Tabla 3.3: cantidades de reactivos para preparación de solución sintética

Reactivo	Cantidad (g)	% Especie interés (p/p)	Concentración final Especie Interés (g/L)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1885,31	25,46	40,17
H_2SO_4	2436,54	98,50	203,45

Los 12 litros de solución contienen en total 480 gramos de cobre disponibles para electro-depositar, generalmente un cátodo de escala laboratorio pesa entre 60 a 90 gramos. Se decide obtener cátodos de 80 gramos, masa suficiente para entregar un cátodo rígido que permita retirarlo de la camisa de acero inoxidable con facilidad.

2. Cálculo de número de cátodos a obtener y tiempo de obtención. Con las cantidades indicadas en la tabla 4.2 se puede obtener el cobre total disponible para depositar. Generalmente una celda EMEW[®] puede agotar una solución hasta los 5 [g/L] de Cu^{+2} en la producción de cátodos, manteniendo una alta eficiencia a altas densidades de corriente de 500 a 600 [A/m^2]. Bajo esta concentración es recomendable obtener cobre en forma de polvos, utilizando la celda EMEW[®] correspondiente. Utilizando estos datos de concentración se calcula el cobre disponible a depositar.

$$Cu^{+2} \text{ Disponible} = \left(40,17 \frac{g}{L} - 5 \frac{g}{L}\right) * 12 L = 422,05 g \quad (vii)$$

Con este dato se decide realizar unas 5 pruebas de Electroobtención, es decir, obtener 5 cátodos de 84 gramos aproximadamente para agotar la solución hasta los 5 [g/L].

Utilizando la Ley de Faraday es posible estimar el tiempo de cada prueba, además se puede comprobar la cantidad depositada con una caracterización de cada muestra extraída del proceso y un posterior balance de masa al cobre remanente en solución. El rectificador utilizado puede entregar como máximo 20 [A], lo que llevado al área de celda que corresponde a 0,04 [m²] entrega una densidad de corriente de 500 [A/m²].

$$t = \frac{(84,4 g) * 2 (eq) * 96500 (A*s)}{63,45 \left(\frac{g}{mol}\right) * 20 A} * \frac{1 h}{3600 s} = 3,56 h \quad (viii)$$

3. Ensamblaje de la celda y conexión de circuito eléctrico e hidráulico. La celda consta de los siguientes elementos:

- Estanque con solución
- Bomba impulsora
- Medidor de flujo
- Válvula para regulación del flujo
- Celda con cátodo, ánodo, tapas y camisa de acero inoxidable removible, sobre la cual se deposita el cobre.
- Rectificador
- Base para celda y bomba
- Conexiones eléctricas e hidráulicas

Luego de ensamblar la celda se procede a pesar la camisa removible de acero inoxidable, sobre la cual se depositará el cobre y luego se inserta en el cátodo, luego se ensambla el resto de la celda en la base. Se conecta hidráulicamente el estanque de solución, la bomba y la celda y se realiza una prueba hidráulica para verificar la ausencia de filtraciones. Se conectan los

cables del rectificador a cada electrodo, polo negativo al cátodo y polo positivo al ánodo. Una vez que se enciende la bomba y por la celda circula solución se inicia la prueba encendiendo el rectificador. Se toman muestras cada 20 minutos, las cuales son almacenadas y valoradas por volumetría. El equipo montado se representa en la Fig. 3.3.



Figura 3.3: Celda EMEW® de laboratorio ensamblada y conectada

4. Una vez transcurrido el tiempo de 3 horas y 31 minutos se corrobora la cantidad depositada valorando las muestras extraídas. Si se ha agotado la solución hasta los 5 [g/L] y se ha obtenido un cátodo sólido, se apaga y desconecta el rectificador, se detiene la bomba y se vacía la celda. Se desmonta el equipo, se lava y se extrae el cátodo obtenido en la camisa. Una vez secos se pesan para obtener la eficiencia de corriente exacta, luego se separan.



Figuras 3.4 y 3.5: Celda desmontada mostrando camisa y cátodo en su interior y muestras de electrolito con su cátodo obtenido

5. Una vez obtenido y retirado un cátodo, se procede a continuar con más pruebas procesando la misma solución, hasta agotarla hasta los 5 [g/L], siempre cuando que sea factible obtener un cátodo sólido y consistente (masa mayor a los 80 gramos estipulados anteriormente). En total se obtuvieron 5 cátodos correspondientes a la realización de 5 pruebas continuas de Electroobtención.

Debido a que la concentración de cobre disminuye en el tiempo, es recomendable disminuir la densidad de corriente, para mantener una alta eficiencia y un depósito regular y uniforme, dado que el cobre disponible para depositar es menor.

3.3 Experiencia 2 de Electrowinning con celda EMEW[®]

La Experiencia 2 con celda EMEW[®] fue llevada a cabo con solución sintética de descarte de Electrowinning, con las mismas concentraciones de cobre y Ácido que su predecesora, con la diferencia de la recreación de las concentraciones de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} . Se realizaron 2 pruebas que procesaron la misma solución hasta agotar su concentración de cobre disponible.

3.3.1 Trabajo Experimental

Esta prueba fue llevada a cabo para analizar la incidencia de contaminantes de iones de hierro sobre la eficiencia de corriente y el depósito de cobre. La forma en la que estas especies interactúan en la solución aumentando el consume eléctrico corresponde al mecanismo indicado en la reacción 3.1 y 3.2.



La reacción 3.1 posee una constante cinética de equilibrio mayor que su homóloga 3.2, lo que implica que el mayor consumidor de corriente en el sistema es el ion férrico, ya que esta reacción predomina sobre la oxidación de ion ferroso. El ion férrico representa un problema en toda Electroobtención de cobre, en el caso de las celdas EMEW[®] es causante de backstripping en el cátodo, el cual ocurre generalmente al trabajar con un alto caudal, lo que junto al ion ferroso causa la re-disolución del cobre, provocando una destrucción del cátodo o empeorando la calidad del depósito. El procedimiento llevado a cabo se describe a continuación.

1. Se preparó una solución sintética conteniendo cobre, Iones férrico y ferroso y ácido Sulfúrico, con la cual se pretende realizar dos pruebas de Electrowinning.

Tabla 3.4: Concentraciones mínimas, máximas y promedios descarte EW nave Chuquicamata

Especie	cobre (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)	Fe ⁺² (mg/L)	Fe ⁺³ (mg/L)
Mínimo	34,72	133,32	2,00	778,00
Máximo	44,45	213,92	130,00	1588,00
Promedio	38,10	201,15	30,90	1111,48

Se recrea una solución conteniendo 40 [g/L] de cobre y 200 [g/L] de ácido sulfúrico. Respecto a los iones ferroso y férrico se decide trabajar con sus máximas concentraciones registradas en la nave de Electrowinning de Chuquicamata, para así estudiar el comportamiento del depósito de cobre en

condiciones de alta presencia de contaminantes. Tal como la Prueba 1 de Electrowinning se requiere una masa mínima de cobre disponible para depositar, masa que por experiencia bordea los 80 gramos. Para realizar las dos pruebas se sintetiza una solución de 5 litros, lo que entrega una masa total de 200 gramos, suficiente para recrear las 2 pruebas estipuladas. El cobre se añadió mediante la disolución de Sulfato de cobre, los iones de Hierro se añadieron mediante la adición de sulfato ferroso y sulfato férrico. Las cantidades utilizadas de cada reactivo se detallan en la tabla 4.5.

Tabla 3.5: Cantidades de reactivos utilizadas en preparación solución sintética

Reactivo	Cantidad (g)	% Especie interés (% p/p)	Concentración final Especie Interés
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	872,83	25,46	41,22 [g/L]
H_2SO_4	1038,01	98,50	203,45 [g/L]
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28,70	27,93	1586,00 mg/L
FeSO_4	3,30	20,09	130,00 mg/L

2. Cálculo de masa y tiempo de obtención. Tal como la Prueba 1 se calcula la masa de cobre disponible a depositar, así como el tiempo de operación, en base a la concentración inicial y a la concentración remanente recomendada.

$$\text{Cu Disponible: } (40,17 - 5)\text{g/L} * 5 \text{ L} = 175,85 \text{ g Cu} \quad (\text{ix})$$

Masa suficiente para realizar dos pruebas y obtener cátodos lo bastante sólidos y rígidos sobre 80 gramos. Con esta masa disponible se podrían obtener cátodos de 87 gramos, con esta información es posible calcular el tiempo de operación.

$$t = \frac{(87,925\text{g}) * 2 \text{ (eq)} * 96500 \text{ (A*s)}}{63,45 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * 20 \text{ A}} * \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 3,71 \text{ h} \quad (\text{x})$$

Lo que equivale a 3 horas y 42 minutos de operación.

3. Ensamblaje de la celda. El procedimiento de ensamblaje es exactamente el mismo de la Prueba 1.

4. Detención de la prueba. Una vez transcurridas las 3 horas y 40 minutos estipulados en el punto 2 se apaga el rectificador y la bomba.
5. Una vez obtenido y retirado el cátodo, se continúa la prueba hasta agotar la solución u obtener los dos cátodos estipulados. Tal como la prueba 1 se disminuye la densidad de corriente según disminuye la concentración de cobre en el electrolito, esto para beneficiar la eficiencia de corriente, sobre todo en soluciones contaminadas con iones de Hierro.

3.4 Experiencia 3 de Electrowinning con celdas EMEW[®]

La Experiencia 3 con celda EMEW[®] al igual que sus predecesoras fue llevada a cabo con solución sintética de descarte de Electrowinning, con las mismas concentraciones de cobre, ácido sulfúrico e iones Fe^{+2} y Fe^{+3} que su predecesora, con la diferencia de la recreación de la concentración del ion cloruro.

3.4.1 Trabajo Experimental

El procedimiento llevado a cabo en la Experiencia 3 es exactamente el mismo a las experiencias predecesoras, con la diferencia de la recreación de la concentración de cloruro en el descarte de Electrowinning.

Tabla 3.6: Concentraciones especies de interés Descarte Electrolito nave Chuquicamata

Especie	cobre (g/L)	H_2SO_4 (g/L)	Fe^{+2} (mg/L)	Fe^{+3} (mg/L)	Cl^- (mg/L)
Mínimo	34,72	133,32	2,00	778,00	20,00
Máximo	44,45	213,92	130,00	1588,00	52,33
Promedio	38,10	201,15	30,90	1111,48	34,36

Como se menciona anteriormente en la sección 2, la presencia de los iones de cloruro causa desperfectos físicos y mecánicos en los cátodos. Aumento en el tamaño de granos, baja resistencia a esfuerzos, absorción de CuCl en el depósito por sólo nombrar algunos. El procedimiento desarrollado se detalla a continuación:

1. Para esta experiencia se utilizó el mismo sulfato de cobre pentahidratado, sulfato ferroso y sulfato férrico, ácido sulfúrico y para aportar los iones de

cloruro se añadió cloruro de Sodio. Se recreó un nuevo batch de 5 litros de electrolito, simulando el descarte de Electrowinning.

Tabla 3.7: Cantidad de reactivos utilizados en preparación descarte EW Experiencia 3

Reactivo	Cantidad (g)	% Especie interés (p/p)	Concentración final Especie Interés
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	872,83	25,46	41,30 (g/L)
H_2SO_4	1038,01	98,50	206,28 (g/L)
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28,70	27,93	1586,00 (mg/L)
FeSO_4	3,30	20,09	130,00 (mg/L)
NaCl	1,10	60,70	133,54 (mg/L)

Como puede denotarse, se usó un exceso de más del doble de concentración de iones cloruro, el máximo valor registrado en la nave de Electrowinning de Chuquicamata corresponde a 52,33 [mg/L], valor límite de la concentración de Cloruro en Electrowinning convencional para no causar impactos negativos en los cátodos.

2. Cálculo de la masa a depositar. Como se utilizó la misma cantidad de sulfato de cobre que la Experiencia 2, se espera producir la misma masa de cátodos que el caso anterior, así como producir en el mismo tiempo calculado. Se cuenta con 175,85 [g] de cobre disponibles para depositar, obviamente restando el remanente equivalente a la concentración final de 5 [g/L]. Se obtendrán dos cátodos de 87,92 gramos en un lapso de 3,71 horas.
3. Ensamblaje de la celda. Introducción de camisa de acero inoxidable, prueba hidráulica, comienzo de la prueba con el encendido del rectificador y toma de muestras cada 20 minutos.
4. Detención de la prueba. Se detiene una vez transcurridas las 3 horas y 40 minutos estipulados. Al igual que la experiencia anterior no se espera agotar completamente la solución, sino obtener cátodos de cobre y analizar la incidencia de los contaminantes de Hierro y Cloruros en combinación.
5. Continuación de la prueba hasta obtener los dos cátodos estipulados.

3.5 Pruebas de Lixiviación en columnas

La prueba de Lixiviación en columnas se realiza a escala laboratorio. Esta prueba tiene como finalidad analizar el impacto que tiene sobre la lixiviación regar una pila de mineral con una mezcla de refino y descarte de Electrowinning procesado con celdas EMEW[®]. Hallar parámetros como la curva de extracción, % extracción de cobre, humedad remanente y la concentración de cobre en esta humedad, permitirán dar juicio sobre la incidencia del proceso planteado en el sistema actual. Se realizarán dos pruebas en columnas, ambas con el mismo mineral, exacta cantidad de mineral e idéntico curado y aglomerado, sólo se diferenciarán por la solución de riego:

1. Prueba de LX con refino normal acidificado con descarte de Electrowinning
2. Prueba de LX con refino acidificado con descarte de Electrowinning previamente procesado con celdas EMEW[®]

Para la realización de las pruebas se requiere el diseño y posterior montaje del equipo a utilizar, este circuito es presentado en la figura 3.6.

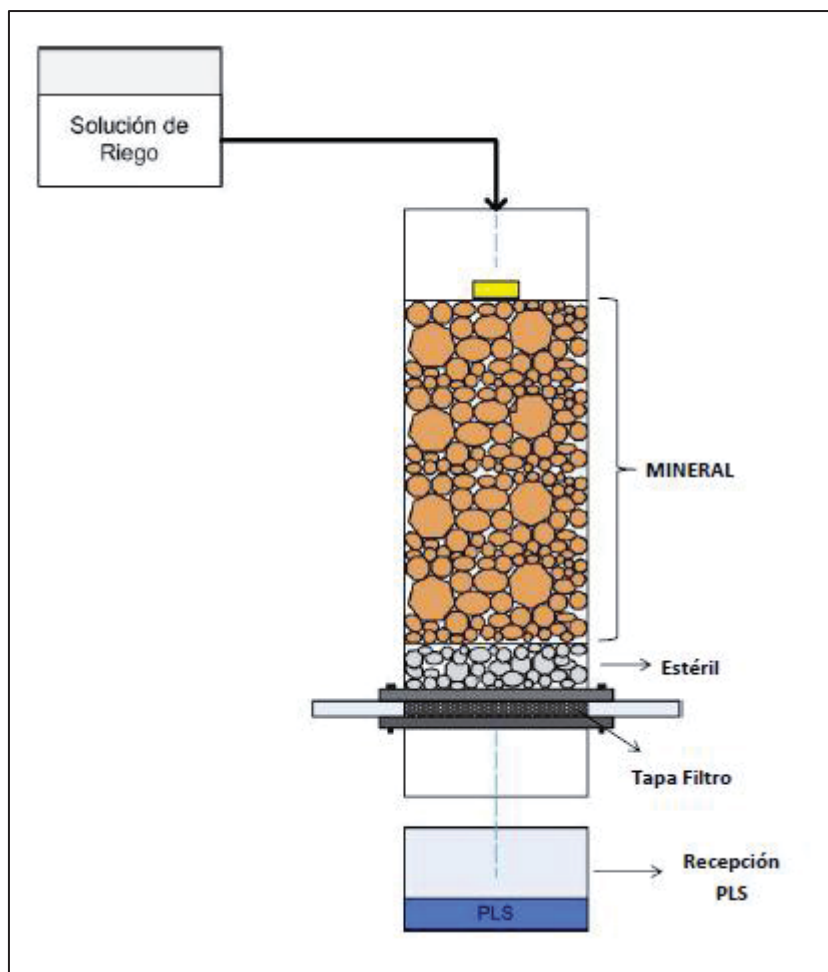


Figura 3.6: Columna para pruebas de LX en laboratorio

La columna a diseñar debe tener una altura bastante mayor al nivel de mineral a lixiviar, un diámetro equivalente a 5 o 6 veces el P_{80} , poseer una tapa perforada para la percolación y recepción del PLS en su parte inferior, y sobre esta tapa se debe agregar un manto de material estéril, ripio, el cual funciona como filtro y evita la pérdida del aglomerado en la base de la columna de mineral. Para realizar la prueba se agrega una masa determinada de mineral y sobre esta se posiciona una esponja, la que previene una caída erosiva sobre la superficie de mineral y además permite una distribución del riego más uniforme. Esta prueba tiene por objetivo obtener los siguientes datos de cada columna:

- Tiempo de lixiviación
- %Recuperación

- Humedad remanente en el mineral
- $[\text{Cu}^{+2}]$ del PLS
- Curva de extracción ($[\text{Cu}^{+2}]$ en PLS acumulado v/s tiempo)

A través de estos datos realizar los siguientes análisis:

- Tipo de control cinética de lixiviación (difusional o química)
- Tiempo hasta obtener un PLS para EW o ILS para LX
- Cantidad de cobre remanente en el mineral finalizada la prueba
- Efectividad de la acidificación del refino con Spent de EMEW[®]

La finalidad de esta prueba es lograr contrastar, a través de los datos obtenidos, la extracción de cobre utilizando distintos medios lixiviantes, así como cuantificar los cambios en las pérdidas por empape al disminuir la cantidad de cobre recirculado al sistema, de resultar efectivo medir la cantidad de ácido ahorrada para la acidificación del refino y de esta manera demostrar cualitativa y cuantitativamente el impacto de anexar una planta EMEW[®] a un sistema de LX-SX-EW convencional.

3.5.1 Procedimiento

Luego de contar con el mineral, soluciones de riego respectivas y el material necesario, el protocolo a seguir es el siguiente:

1. Caracterización del mineral. Ley de Cuy P_{80}
2. Diseño y montaje de los equipos
3. Curado y aglomerado del mineral
4. Preparación material inerte
5. Adición del mineral
6. Conectar estanque de solución de riego con canalizaciones hacia las columnas, cuidando que el goteo sea sobre la esponja antes mencionada
7. Toma del tiempo desde la primera gota que entra al sistema hasta la primera gota que sale del sistema.
8. Toma de muestras y caracterización del PLS cada 24 horas

9. Realizar curvas de extracción
10. Medir humedad remanente, medir concentración de cobre remanente en el agua de lavado.

Finalizada la prueba se realiza el análisis global con las dos columnas de lixiviación recreadas. La relevancia estará dada por el cambio generado al utilizar como solución de riego un refino al que se adiciona descarte de electrolito procesado con celdas EMEW[®], y contrastarlo con el proceso actual que envía directamente el descarte de Electrowinning hacia el refino. También será clave el tiempo de lixiviación, % de recuperación y la disminución de las pérdidas de cobre por empape, si se llega a probar esta suposición. Además de la demostración del posible ahorro de ácido.

La prueba fue llevada a cabo utilizando soluciones sintetizadas bajo equivalentes condiciones químicas que las soluciones utilizadas en lixiviación de pilas dinámicas, refinos y descartes de Electrowinning. El mineral utilizado proviene de la empresa minera Anita Ltda., que tiene sus faenas ubicadas en las afueras de Chañaral, específicamente de su yacimiento Mina Elena. La planta procesa minerales oxidados de cobre, sus yacimientos están en explotación en la zona primaria, no se aprecia aún la presencia de sulfuros debido a que aún no se descende bajo el nivel freático y las excavaciones tienen lugar a poca profundidad.

Con esta prueba se obtendrán parámetros de proceso al simular dos operaciones de lixiviación, una que utilice solución de riego hecha de refino y descarte de EW convencional para contrastarla con otra que utilice como solución de riego refino y descarte de EW convencional tratado con celdas EMEW[®].

3.5.2 Trabajo Experimental

a) Diseño y manufactura de Columnas para lixiviación

El primer paso para realizar a prueba fue el diseño y confección de las columnas de lixiviación. Generalmente están construidas con tubos de PVC, los que impiden poder observar cómo se realiza la lixiviación en el interior, los cambios en el

mineral, las canalizaciones generadas por la irrigación de la solución lixiviante y denotar su efectividad, es decir, si logra llegar y empapar a todo el mineral. Por este motivo se prefirió trabajar con acrílico, material liviano, transparente y muy resistente que si permitiría observar el fenómeno en detalle. Además para proteger al acrílico de ralladuras se aplicó una capa de resina epóxica en su interior. El diseño de la columna es realizado de acuerdo al tamaño de partícula del mineral ya que el diámetro de la columna debe ser equivalente a mínimo 6 veces el diámetro de mineral. Utilizando una densidad aparente del mineral y un pequeño factor que considere el volumen de espacio vacío, se puede estimar la cantidad de mineral a someter a proceso, así como la altura que éste tendría según el diámetro de la columna. De todas formas se procede a diseñar una columna alta, que sea capaz de contener hasta un máximo de 20 kg de mineral y permita que la solución de riego no escape fuera de la columna. En la ecuación 7.4 se indica el cálculo realizado para la altura de mineral.

$$20000 \text{ g} : 1,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 13333,3 \text{ cm}^3 : (\pi * (10 \text{ cm})^2) = 42,44 \text{ cm} \quad (\text{xi})$$

El valor de 1,5 [g/cm³] corresponde a la densidad aparente del mineral de mina Elena, mientras que los 10 [cm] corresponden al radio establecido para la columna, ya que el P₈₀ del mineral chancado es -1" y + 3/4", logrando 7,8 veces el diámetro de partícula. Por lo tanto se tendrían 42,44 [cm] de altura, obviamente que se debe considerar que el mineral no ocupará todo el espacio de la columna dada su granulometría. Se establece entonces que la columna tendrá 80 cm de altura, suficiente para unos 20 kg de mineral y un excedente para evitar derrames de solución al exterior. Las dimensiones del equipo diseñado se indican en la Fig. 3.7.

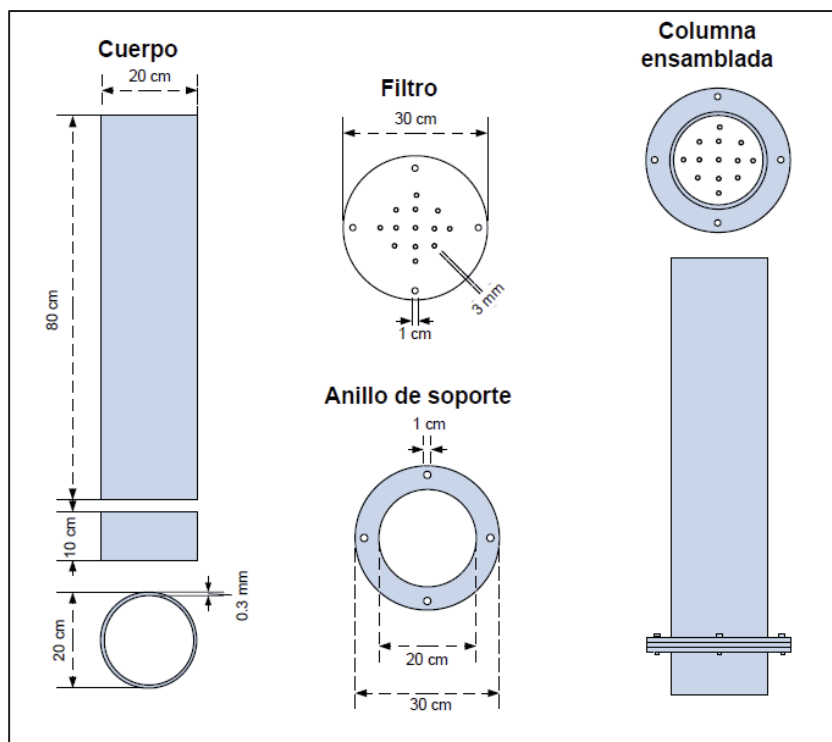


Figura 3.7: Columna de Lixiviación diseñada

Básicamente el filtro es la pieza encargada de sostener el peso del mineral, como también evitar que partículas de mineral abandonen la columna. Los anillos de soporte sostienen la parte superior e inferior de la columna, además son la pieza de ensamble de todo el equipo. Para evitar filtraciones se utiliza una goma para sellar las piezas entre anillos y filtro, además de silicona. Finalmente se enviaron a confeccionar dos columnas a la empresa Arteactril.

b) Preparación de Mineral

Como se menciona anteriormente, el mineral utilizado para esta prueba proviene de Minera Anita Ltda. Este mineral contiene óxidos de cobre, fierro, silicatos, carbonatos más estéril, ya que la explotación del yacimiento recién se encuentra en la zona de oxidación, sin siquiera llegar al nivel freático. Minera Anita cambió de administración recientemente, además trabaja en el rango de producción de la pequeña y mediana minería, razones por las que el mineral no se encuentra caracterizado exhaustivamente.

Tabla 3.8: Caracterización mineral Mina Elena. Minera Anita Ltda.

Elemento	%
Cu	0,7

En total, se cuenta con unos 50 kilos de mineral, el que fue seleccionado con sólo rocas conteniendo una alta ley de cobre. Luego este material se somete a clasificación de tamaño con mallas, obteniendo material sobre $\frac{3}{4}$ " y $-\frac{3}{4}$ " $+\frac{1}{4}$ ". Esta cantidad de mineral se somete a roleo, cono y cuarteo hasta obtener una muestra representativa de 1 [kg] aproximadamente. Luego el resto del mineral es nuevamente roleadado y cuarteado, obteniendo dos muestras de 10 [kg] aproximadamente. En forma adicional se tamiza el mineral remanente de la muestra inicial para obtener material fino: -40 ASTM +60 ASTM y -60 ASTM. Este material se selecciona para realizar el aglomerado con el mineral de mayor tamaño, representando un porcentaje de los 10 [kg] de material en total. Además se extrae una muestra de 1 [kg] de este mineral fino. Las muestras de 1 [kg] del material grueso de $\frac{3}{4}$ " y $-\frac{3}{4}$ " $+\frac{1}{4}$ ", junto a la muestra del mineral de -40 ASTM +60 ASTM y -60 ASTM fueron sometidas a análisis de ley de cobre, en dependencias de la Escuela de Ingeniería Química de la PUCV.

Las cantidades de mineral utilizadas en el proceso de aglomeración de cada una de las muestras de mineral más su respectivo tamaño de partícula y ley de cobre se especifican en la tabla 3.9.

Tabla 3.9: granulometría mineral para LX en columnas

Tamaño de Partícula	Cantidad	Porcentaje	Ley de cobre
$-1''+\frac{3}{4}''$ y $-\frac{3}{4}'' + \frac{1}{4}''$	10,0 kg	87,0%	1,70%
$-\frac{1}{3}'' +40$ ASTM	1,0 kg	8,7%	1,01%
-40 ASTM +60 ASTM	0,5 kg	4,3%	1,01%
Total	11,5 kg	100%	1,61%

c) Aglomerado y Curado

La aglomeración y curado del mineral se realizó sobre unas lonas de HDPE de

4 [m²] cada una. Para este paso se ocupó la misma tasa de humedad y ácido de escala industrial. Generalmente se humidifica el mineral, dentro del tambor rotatorio, añadiendo un 4% de H₂O al mineral ^[10] o solución de refino, en cuanto a la cantidad de ácido añadido se utiliza la misma tasa que la faena de CODELCO Norte Hidro Sur Óxidos, la que corresponde a 45 [kg] de ácido por tonelada de mineral ^[11]. El agua y el ácido se añadieron con un aspersor, luego se realizó la agitación del mineral.

El cálculo de la cantidad de agua y ácido añadida se especifica a continuación.

$$\frac{45 \text{ g}}{\text{kg mineral}} * 11,5 \text{ kg} = 517,5 \text{ g} \div \frac{1,84 \text{ g}}{\text{cm}^3} = 281 \text{ cm}^3 \text{ ácido} \quad (\text{xii})$$

$$11,5 \text{ kg} * 4\% = 0,46 \text{ kg H}_2\text{O} \approx 460 \text{ ml H}_2\text{O} \quad (\text{xiii})$$

Finalmente se tomaron las muestras de mineral de 11,5 [kg] cada una, con la granulometría ya especificada, y se esparcieron sobre las lonas. Se roció con un aspersor una cantidad inicial de agua y ácido, se agita el mineral con el movimiento de la lona y se repite hasta añadir los 281 [cm³] de ácido y los 460 [ml] de agua, luego se dejó reposar por 24 horas, período en el que tendrán lugar las reacciones de curado. Cabe mencionar que este proceso fue individual pero a la vez simultáneo para cada muestra de 11,5 [kg].

d) Preparación de soluciones

Una vez que el mineral se encuentra aglomerado y en proceso de curado, se procede a preparar las soluciones de riego. Como se menciona anteriormente se llevan a cabo dos pruebas simultáneas, con el objetivo de obtener datos y parámetros sobre la lixiviación de minerales con una mezcla de refino más descarte de Electrowinning convencional y otra lixiviación con mezcla de refino más solución spent de celda EMEW[®] obtenida al tratar un descarte de Electrowinning. Para hacer la prueba lo más representativa de una real se considera las concentraciones del refino de la planta de Electrowinning de División Chuquicamata, en la cual se realiza

el descarte de electrolito para evitar la acumulación de impurezas, principalmente cloruro. Este flujo de descarte corresponde a unos 150 [m³/día]. Además, como se utilizará el descarte tratado con celda EMEW[®] de la prueba anterior, se prepara una solución sintética de descarte original idéntica a la inicial de tal prueba, conteniendo 40 [g/L] de Cu⁺² y 200 [g/L] de H₂SO₄. Volviendo a la solución de refinado enviado hacia las pilas de lixiviación, su flujo bordea los 1100 [m³/h] y su composición se indica en la tabla 3.10.

Tabla 3.10: Composición refinado enviado a lixiviación mina Chuquicamata

Elemento	Gramos por litro
Cu	1
Co	0,06
Fe ⁺²	3,3
Fe ⁺³	2,1
H ₂ SO ₄	18,89

De estas especies se recrea el cobre añadiendo sulfato de cobre pentahidratado, el que contiene 25,46% de cobre y un 10% de humedad. Se añade ácido sulfúrico al 98,5% y el ion ferroso es recreado utilizando sulfato ferroso heptahidratado que contiene 20,09% de hierro. Se preparan dos soluciones de riego iniciales de 25 litros cada una, cuya preparación y composición se detallan a continuación.

➤ Soluciones de Refino.

Como se explicó anteriormente se recrean dos soluciones para riego de columnas: una corre una mezcla entre refinado más descarte de Electrowinning tratado y refinado más descarte no tratado, sólo difiriendo en eso, los refinados en sí deben ser idénticos. La relación existente entre el refinado y el descarte, se establece según los flujos actuales en el proceso de la nave de EW de Chuquicamata, faena considerada como objetivo. Actualmente el refinado enviado para el riego de pilas alcanza un promedio de 1100 [m³/h], mientras que el descarte realizado en Electrowinning alcanza los 6,25 [m³/h]. La relación entre ambos componentes en la

solución total se establece en la ecuación xvi.

$$\text{Refino} = \frac{1100 \frac{m^3}{h}}{1100 \frac{m^3}{h} + 6,25 \frac{m^3}{h}} = 99,44 \% \rightarrow \text{Descarte} = 0,56\% \quad (\text{xiv})$$

Por lo tanto, de los 25 litros de solución de riego, 24,86 litros deben corresponder a refino y 0,14 litros a descarte de electrolito.

Los cálculos para refino utilizando las composiciones indicadas en la tabla 3.10 más los porcentajes de especie de interés y humedad respectivos se entregan en las ecuaciones xvii a xix.

$$\text{Para } Cu^{+2}: 24,86 L * 1 \frac{g}{L} = 24,86 g * \frac{1}{0,2546} * \frac{1}{0,9} = 108,40 g CuSO_4 \quad (\text{xv})$$

$$\text{Para } Fe^{+2}: 24,86 L * 3,3 \frac{g}{L} = 82,03 g * \frac{1}{0,2009} = 408,35 g FeSO_4 \quad (\text{xvi})$$

$$\text{Para } H_2SO_4: 24,86 L * 18,89 \frac{g}{L} = 469,6 g * \frac{1}{0,985} = 476,75 g H_2SO_4 \quad (\text{xvii})$$

Se adiciona una cantidad de agua inicial, se agregan los sólidos y se disuelven, luego se adiciona lentamente el ácido para evitar riesgos de quemaduras y salpicaduras, para finalmente aforar con el resto de agua hasta los 24,86 litros aproximados.

➤ Solución de Descarte Electrowinning convencional

Para esta prueba se recrea una solución idéntica a la sometida a pruebas de EW con celda EMEW[®], conteniendo 40 [g/L] de cobre, 210 [g/L] de ácido sulfúrico y 130 [mg] de Fe⁺².

Las cantidades y su cálculo correspondiente se entregan en las ecuaciones (xviii) a (xx).

$$\text{Para } Cu^{+2}: 0,14 L * 40 \frac{g}{L} = 5,6 g * \frac{1}{0,2546} * \frac{1}{0,9} = 24,44 g CuSO_4 \quad (\text{xviii})$$

$$\text{Para } H_2SO_4: 0,14 L * 210 \frac{g}{L} = 29,4 g * \frac{1}{0,985} = 29,84 g H_2SO_4 \quad (\text{xix})$$

$$\text{Para } Fe^{+2}: 130 \frac{mg}{L} * 0,14 L = 18,2 mg * \frac{1}{0,2009} = 0,09 g FeSO_4 \quad (\text{xx})$$

Se procede igual que la preparación anterior, agua inicial, disolución de sólidos y adición del ácido para finalizar con aforo con agua. Se adicionó esta solución a una de las muestras de refinado preparadas anteriormente, mientras que a su homóloga se le adiciona 0,14 litros del spent residual de la prueba de EW inicial. La composición de esta solución de spent residual se entrega en la tabla 3.11.

Tabla 3.11: Composición solución spent de celda EMEW®

Elemento	g/L
Cu^{+2}	5,40
H_2SO_4	279,72

El balance global de la concentración de cada solución se entrega en la tabla 3.12.

Tabla 3.12: concentración final soluciones de riego

Especie	Solución	(g/L)	Volumen (l)	Masa Total (g)	Concentración Final (g/L) Refino + Descarte Normal	Concentración Final (g/L) Refino + Descarte Tratado
cobre	Refino	1	24,86	24,86	1,22	1,02
	Descarte Normal	40	0,14	5,6		
	Descarte EMEW [®]	5,4	0,14	0,756		
H ₂ SO ₄	Refino	18,89	24,86	469,6	19,96	20,35
	Descarte Normal	210	0,14	29,4		
	Descarte EMEW [®]	279,72	0,14	39,16		
Fe ⁺²	Refino	3,3	24,86	82,04	3,28	3,28
	Descarte Normal	0,13	0,14	0,02		
	Descarte EMEW [®]	0,13	0,14	0,02		

e) Tasa de riego

La tasa de riego corresponde al flujo de solución lixiviante irrigada por unidad de tiempo en una respectiva área de mineral. En este caso el área corresponde a la entregada por la columna, ya que el mineral se dispone con el objetivo de lograr una superficie plana en su parte superior.

$$\text{Área} = \pi * \left(\frac{20 \text{ cm}}{2}\right)^2 = 314,16 \text{ cm}^2 = 0,0314 \text{ m}^2 \quad (\text{xxi})$$

La tasa de riego utilizada en lixiviación en pilas bordea entre 10 a 20 [l/hm²], el valor se selecciona de acuerdo a parámetros propios de cada faena, contando entre

otros a:

- Ley de mineral
- Presencia de finos
- Climatología
- Consumo de ácido
- Disponibilidad de recursos hídricos
- Dimensión de la pila
- Permeabilidad de la pila

La tasa de riego establecida para la prueba fue de 10 [l/hm²], valor que está en el promedio de las tasas utilizadas en faenas como Escondida, Codelco Norte Hidro Norte, El Tesoro incluyendo a la faena originaria del mineral, Minera Anita Ltda. La tasa de riego escalada a la columna se expresa en la ecuación xxiv.

$$\frac{10 \frac{l}{h}}{m^2} = \frac{x}{0,0314 m^2} \rightarrow x = 0,314 \frac{l}{h} = 5,2 \frac{ml}{min} \quad \text{(xxii)}$$

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4. Resultados y Discusiones

Como se indicó en el capítulo anterior, se realizaron pruebas de Electrowinning con celda EMEW[®] de laboratorio y lixiviación en columnas. A continuación se analiza en detalle la realización de cada prueba junto a los resultados obtenidos.

Estas pruebas fueron llevadas a cabo con soluciones sintéticas, preparadas en laboratorio con una composición exacta a las soluciones reales.

Las soluciones tratadas fueron preparadas para asemejarse a un descarte habitual, en su concentración de cobre, ácido sulfúrico, ion férrico, ion ferroso y cloruro. Para recrear esta solución se utilizó sulfato de cobre pentahidratado conteniendo un 10% de humedad, fabricado por Minera Anita Ltda., sulfato ferroso y sulfato férrico, además de cloruro de sodio. El ácido utilizado correspondía a un ácido sulfúrico de grado técnico de un 98,5% de pureza.

4.1 Resultados Experiencia 1

Terminadas las pruebas y recopiladas las caracterizaciones se analizan los resultados obtenidos. En la Experiencias se realizaron 5 pruebas en total, identificadas por 1.1, 1.2 y sucesivamente. La prueba 1.1 procesó la solución inicial fresca, mientras que las siguientes procesaron la solución remanente de la prueba anterior. Los datos registrados de cada prueba además de los parámetros de operación se entregan en la tabla 4.1. Los datos en detalle se entregan en el Anexo 3. Durante cada prueba se retiran aproximadamente 500 a 700 [ml] de solución por tema de muestreo y caracterización.

Tabla 4.1: Resumen Experiencia 1 de EW realizadas con descarte sintético

Prueba	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Densidad de corriente(A/m ²)	503,08	502,375	502,21	376,67	339,8
Flujo (l/h)	600	500	500	500	500
Voltaje promedio (V)	1,84	1,67	1,67	1,91	1,65
cobre inicial (g/L)	39,7125	32,0877	24,1452	17,7912	12,708
cobre final (g/L)	32,0877	24,1452	17,7912	12,708	5,4009
H ₂ SO ₄ inicial (g/L)	205,2	222,4	231,08	255,3	264,97
H ₂ SO ₄ final (g/L)	222,4	231,08	255,3	264,97	279,72
Tiempo duración (h)	3,67	3,67	3,67	3	4,33
Peso cátodo (g)	86,2	86,6	86,2	83,1	68,9
Eficiencia de corriente (%)	98,47	99,07	98,64	97,9	98,61
Consumo de energía estimado (KWh/kg Cu)	1,57	1,42	1,42	1,64	1,41

Como se mencionó anteriormente, la densidad de corriente se disminuye a medida que la concentración de cobre en la solución también lo hace. Primero al iniciar la cuarta prueba al bajar de los 20 [g/L] de cobre se disminuyó la densidad de corriente de 500 a 400 [A/m²], luego al disminuir a 15 [g/L] se bajó a 350 [A/m²], valor con el que se finalizó la prueba. En la quinta prueba se mantuvo los 350 [A/m²]. Respecto al flujo puede denotarse que es alto, se disminuyó de 600 a 500 litros por hora debido a que el primer cátodo obtenido con 600 litros por hora presentó backstripping, fenómeno observado en la Fig. 4.1, un depósito irregular con franjas que van en la misma dirección del flujo entrante en la celda. Este alto flujo además causó que el depósito en el primer cátodo en su parte inferior, por donde ingresa la solución, fuera más delgado y débil respecto al centro y parte superior del cátodo.

Debido a esto se decide disminuir el flujo a 500 litros por hora, valor que entregó cátodos de buena calidad con un depósito fino y parejo.

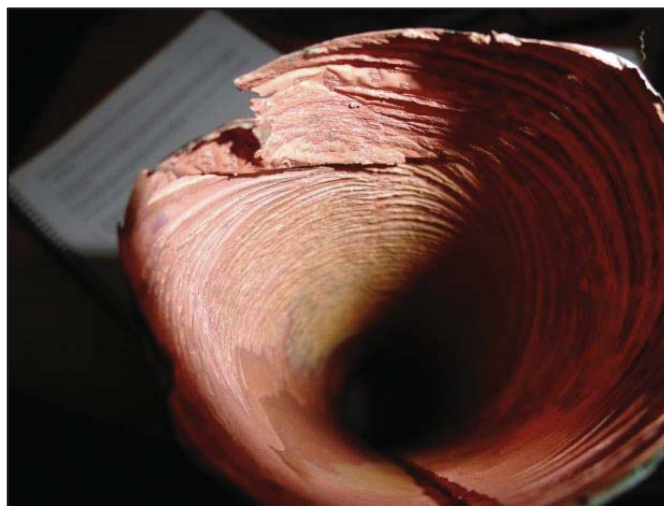


Figura 4.1: Backstripping en cátodo de Prueba 1.1

Era de esperar un valor tan alto de eficiencia de corriente, ya que se trata de una solución sintética sin interferentes de corriente, la pérdida de corriente se debe solamente a las pérdidas por resistencia de electrodos, conectores y cables. Este mismo factor se evidencia en el bajo consumo eléctrico que también se indica en la tabla 4.1, además la ausencia de iones férricos y ferrosos permite que la energía suministrada sólo sufra pequeñas pérdidas por resistencia, y no por reacciones redox parásitas consumidoras de corriente. De esta forma toda la energía que se suministra a la solución es aprovechada para sólo depositar cobre.

Se observa un alza en la concentración de ácido sulfúrico, **74 gramos por litro** mayor a la inicial. Este es un parámetro clave, ya que si esta solución fuera reutilizada para la lixiviación de minerales mezclándola con refino, causaría una acidificación de la solución lixivante, favoreciendo la disolución de cobre e incluso significando un ahorro en términos de ácido.

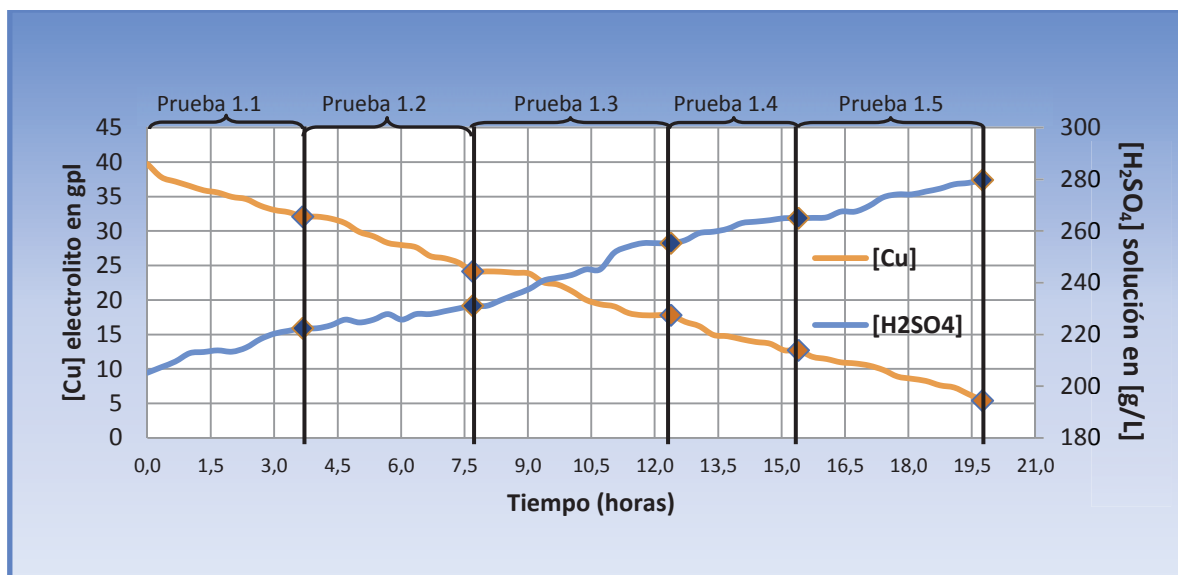
En cuanto a la concentración de cobre, se puede realizar un balance a la primera prueba para confirmar la correcta realización de la prueba. Balance que entrega una muy buena aproximación del cátodo obtenido.

$$\Delta [Cu^{+2}] = (39,7125 - 32,0877) \frac{g}{L} * 11,35 L = 86,5 g Cu retirado \quad (xxiii)$$

La pequeña diferencia entre el cobre retirado y el peso del cátodo se debe a que ocurre un depósito no deseado en la entrada y salida de la celda, por fuera de la camisa, el cual no es posible remover en su totalidad con facilidad. Es de mencionar que esto sólo ocurre en la celda de laboratorio, no en la celda de planta, ya que la camisa de la primera es muy delgada debido al escalamiento, y permite el paso de flujo por sus bordes inferior y superior. La celda real posee piezas como o'rings, adaptadores y Masking ring que permiten un correcto flujo de electrolito en su interior, como se detalla en el Anexo 2.

El voltaje promedio indicado en la tabla 4.3 corresponde al valor obtenido utilizando un multítester, instrumento que permite la lectura precisa y exacta de la cantidad de voltaje presente en la celda. Este valor usualmente presentó una diferencia de entre 1 y 0,5 volts menor al valor indicado por el rectificador. El comportamiento corresponde a lo esperado, debido a las diferencias de potencial producidas por las reacciones de oxidación y reducción que ocurren durante el proceso, además de las pérdidas generadas por resistencias como se mencionó anteriormente.

En la gráfica 4.1 se presentan los valores de la variación de concentración de cobre y ácido sulfúrico en el tiempo. Los marcadores indican el inicio y término de cada prueba.



Gráfica 4.1: Caracterización residual de Cu y producción de H₂SO₄ en función del tiempo para Experiencia 1.

Como indica la gráfica 4.1 es posible agotar la solución hasta los 5 [g/L] de cobre en un lapso de tiempo sumado de 19 horas. En total se obtuvieron 411 gramos de cobre, valor que corresponde a un 85,6% de recuperación. Cabe destacar que la solución podría haberse agotado aún más, pero un objetivo de esta prueba era obtener un spent de celda EMEW[®] con 5 [g/L], similar a un spent obtenido luego de tratar un descarte de Electrowinning convencional con tecnología EMEW[®]. La tecnología EMEW[®] es capaz de obtener metales desde soluciones diluidas, pero en tales situaciones se trabaja con celdas para la obtención de polvos de metal. Ambas curvas demuestran un correcto funcionamiento de la celda y un proceso eficiente.

Se logró simular la operación de EW utilizando celdas EMEW[®] obteniendo cobre catódico, se obtuvo la solución de spent de descarte tratado necesaria para pruebas de Lixiviación en columnas y se logró operar correctamente la celda de laboratorio, para el desarrollo de las pruebas posteriores.

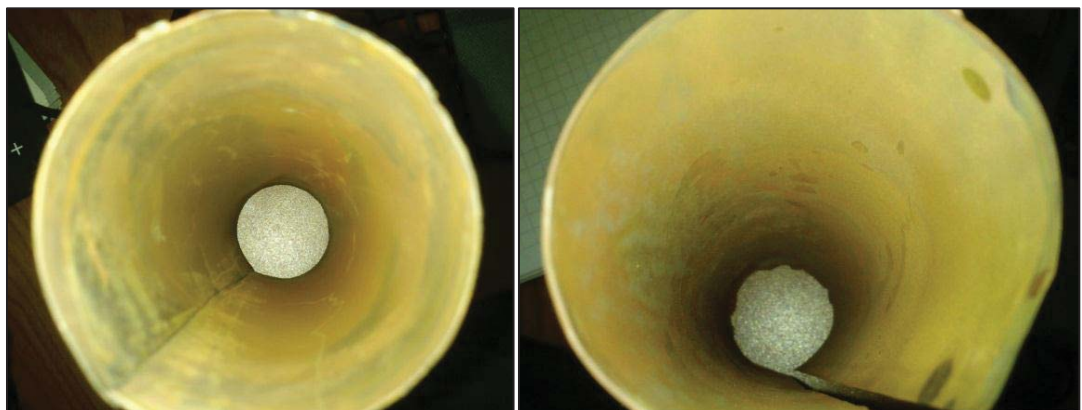
4.2 Resultados Experiencia 2

En la Experiencia 2 se realizaron dos pruebas, identificadas como 2.1 la que procesó solución de descarte sintético fresca y como 2.2 la que utilizó la solución ya procesada en la Prueba 2.1, con las cuales se obtuvieron dos cátodos. Se logró el agotamiento de la solución desde los 39,4 [g/L] de Cu iniciales hasta 8,89 [g/L] de cobre en un lapso global de 7,3 horas. En total se recuperó un 92,38% del cobre disponible para depositar.



Figura 4.2: Muestras de electrolito y cátodos obtenidos Experiencia 2

En la figura 4.2 puede observarse el cambio de tonalidad que ocurre en las muestras de electrolito, lo que demuestra el agotamiento en cobre de la solución.



Figuras 4.3 y 4.4: Cátodos obtenidos Prueba 2.1 y 2.2

En las figuras 4.3 y 4.4 se observa el depósito al interior de los cátodos obtenidos, además se aprecia la ausencia de backstripping y el depósito de grano

fino. Las distintas tonalidades se deben a la falta de lavado a presión. En cuanto a los cátodos obtenidos estos resultaron de gran calidad, con un depósito fino y parejo, sin ocurrencia de depósitos granulares, rígidos, con completa ausencia de backstripping, tampoco se observaron dendritas, muy similares a los obtenidos en la Prueba 1 con electrolito conteniendo sólo ácido sulfúrico y cobre. Nuevamente ocurrió depósito de cobre por fuera de la camisa de acero inoxidable, pero esta masa no es representativa cuantitativamente comparada al cátodo obtenido. Como se menciona anteriormente estos depósitos no se generan en la celda industrial.

Los datos y resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.2

Tabla 4.2: Resultados y datos obtenidos Experiencia 2

Prueba	2.1	2.2
Densidad de corriente(A/m ²)	502,5	451,59
Flujo (l/h)	500	500
Voltaje promedio (V)	1,71	1,68
cobre inicial (g/L)	39,4	23,82
cobre final (g/L)	23,82	8,89
H ₂ SO ₄ inicial (g/L)	218,7	246,24
H ₂ SO ₄ final (g/L)	246,24	271,08
Tiempo duración (h)	3,7	3,7
Peso cátodo (g)	85	73,9
Eficiencia de corriente (%)	97,21	94,03
Consumo de energía estimado (KWh/kg Cu)	1,49	1,52

Analizando los resultados, la justificación de la menor densidad de corriente promedio de la Prueba 2.2 está en la disminución intencional de la corriente

alimentada a la celda realizada cuando la concentración de cobre también disminuye. La corriente se disminuyó al alcanzar los 20 [g/L] de cobre de 500 [A/m²] a [400 A/m²]. A pesar de no realizar una nueva disminución de corriente el cátodo obtenido no presentó deficiencias físicas y/o mecánicas.

El flujo utilizado corresponde a los 500 l/h, valor al cual según la experiencia 1, se obtienen cátodos de buena calidad sin presencia de backstripping. Si en algún cátodo hubiera ocurrido este fenómeno, el responsable sería el ion ferroso, el cual puede llegar a depositarse y re-disolverse durante el proceso, dejando huellas o marcas en el sitio donde el depósito parásito ocurrió. De todas formas como se menciona anteriormente y denota en las figuras los cátodos obtenidos no presentaron este defecto.

El voltaje promedio fluctúa en rangos esperados. Este valor corresponde al voltaje efectivo en la celda, el cual varió entre 0,5 y 1 volts con el valor entregado por el rectificador.

Utilizando las concentraciones de cobre iniciales y finales se puede obtener la masa total de cobre depositado. Tomando como ejemplo la Prueba 2.1 se realiza en cálculo de esta masa.

$$\text{Cu Depositado: } (41,11 - 23,82) \frac{\text{g}}{\text{L}} * 5 \text{ L} = 86,5 \text{ g} \quad (\text{xiv})$$

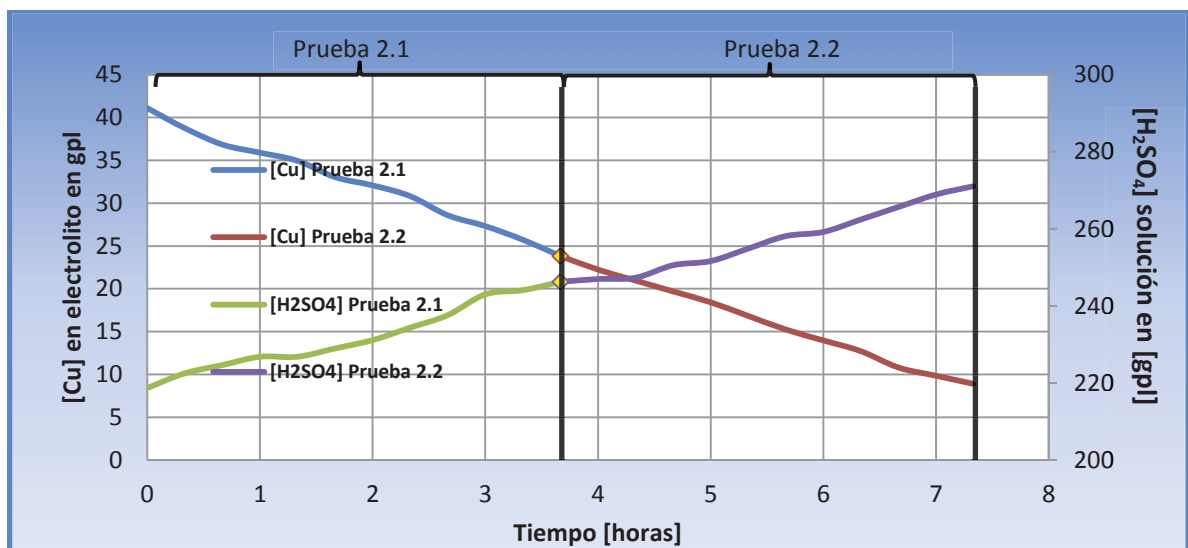
El cátodo obtenido en tal prueba pesó 85 gramos, por lo que los 1,5 gramos restantes se depositaron en el exterior de la camisa o fueron removidos durante la extracción del cátodo desde la celda. De todas formas la congruencia de estos datos avala el buen desarrollo de la prueba.

En cuanto a la concentración de ácido sulfúrico, este parámetro desarrolla un incremento de 52,38 [g/L], lo que para temas de este estudio resulta destacable.

Las eficiencias de corrientes de cada proceso resultaron muy altas, 97,21% para la Prueba 2.1 y 94,03% para la Prueba 2.2. El valor más alto de la prueba inicial se debe a la gran cantidad de cobre presente en solución, además de la alta cantidad

de corriente alimentada, la que a pesar de la presencia de iones férricos y ferrosos no resultó muy afectada. La disminución de este valor en la Prueba 2.2 puede atribuirse a que la mayoría de los iones férricos fueron reducidos a ferrosos, los que pueden llegar a competir con el cobre en los intersticios donde ocurre el depósito. De todas formas los valores obtenidos son notables, demostrando la capacidad de la celda EMEW[®] para obtener cobre desde soluciones contaminadas a altas eficiencias de corriente. Además estas altas eficiencias son evidencia del bajo consumo eléctrico observado, 1,49 y 1,52 [kWh/kg] Cu depositado para la Prueba 2.1 y 2.2 respectivamente.

El comportamiento de las concentraciones de cobre y ácido sulfúrico se presentan en la gráfica 4.2



Gráfica 4.2: Caracterización residual de Cu y producción de H₂SO₄ en función del tiempo para Experiencia 2

Puede observarse el efectivo agotamiento del cobre en solución, además del incremento de la concentración de ácido sulfúrico. Si la prueba se hubiese continuado podría haberse agotado aún más la solución hasta los 5 [g/L] de cobre, siempre cuando se redujera la corriente aplicada para favorecer la eficiencia de corriente. Con estos resultados se dan por cumplidos los objetivos de la Experiencia 2. La celda EMEW[®] es capaz de obtener cobre de alta calidad desde soluciones

contaminadas con iones férricos y ferrosos, a altas eficiencias de corriente.

4.3 Resultados Experiencia 3

En la Experiencia 3 se realizaron dos pruebas, denominada 3.1 y 3.2, en la primera se procesó la solución fresca sintetizada obteniendo el primer cátodo, luego la segunda prueba procesó la misma solución que su predecesora hasta agotarla y obtener un segundo cátodo. Se logró el agotamiento de la solución desde los 41,3 [g/L] a los 8,89 [g/L] de cobre. Se recuperó un 94,96% del Cu disponible para depositar y un 80,87% del cobre total.



Figura 4.5: Muestras de electrolito y cátodos obtenidos Experiencia 3

En la figura 4.5 puede denotarse el descoloramiento de las muestras de solución a través del tiempo, lo que avalaba el agotamiento de la solución mientras se desarrollaba la prueba. Respecto a los cátodos obtenidos estos presentaron óptimas cualidades que se detallan a continuación de las Fig. 4.6 y 4.7.



Figuras 4.6 y 4.7: Interior cátodos Prueba 3.1 y Prueba 3.2

El cátodo de la Prueba 3.1 presentó un depósito muy parejo y fino, no presenta nodulaciones, backstripping, presencia de granos de mayor tamaño llegando a ser equivalente a los obtenidos en la Experiencia 1, donde la solución contenía solo cobre y ácido sulfúrico. Además el depósito parejo y fino de este cátodo permitió que la abertura causada por la camisa se sellara con depósito de cobre. El depósito en las bocas de la celda fue prácticamente inexistente, su extracción desde el interior de la celda y posteriormente a la camisa fue una operación fácil de realizar.

En cuanto al cátodo de la Prueba 3.2 este si presento ciertas nodulaciones, en su sección superior, correspondiente a la salida del electrolito del interior de la celda. En esta área presento una evolución de granos de mayor tamaño, localizándose los mayores en el área expuesta a la salida de la celda.

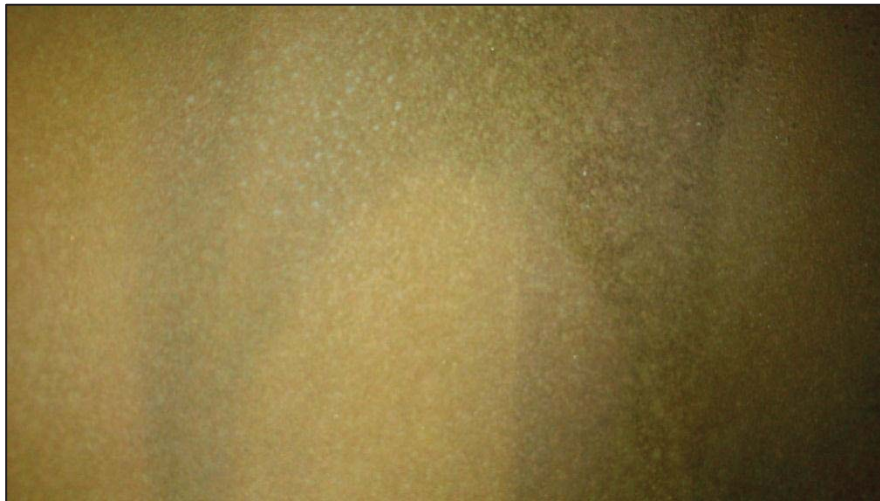


Figura 4.8: Superficie interior de cátodo obtenido en Prueba 3.2

Cabe mencionar que estos nódulos no presentan un tamaño excesivo. Aquellos granos de mayor tamaño alcanzan sólo 0,2 a 0,4 [mm] de diámetro, lo que en la práctica operacional no representa un tema de rechazo de cátodos. En cuanto a las cualidades físicas, el cátodo de la Prueba 3.2 presentó rigidez y resistencia mecánica. A pesar de la presencia de granos de mayor tamaño, estos no se presentan en la mayoría de la superficie del cátodo, abarcando un área equivalente al 10 o 15% del total. Incluso considerando estas nodulaciones, el depósito aún es

fino y parejo en su mayoría, tampoco se observa backstripping.

Los datos y resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Resultados Experiencia 3

Prueba	3.1	3.2
Densidad de corriente(A/m ²)	502,31	502,21
Flujo (l/h)	500	500
Voltaje promedio (V)	1,67	1,74
cobre inicial (g/L)	41,3	27,32
cobre final (g/L)	27,32	8,89
H ₂ SO ₄ inicial (g/L)	206,28	227,88
H ₂ SO ₄ final (g/L)	227,88	264,88
Tiempo duración (h)	3,7	3,7
Peso cátodo (g)	84	83
Eficiencia de corriente (%)	96,1	94,98
Consumo de energía estimado (KWh/kg Cu)	1,47	1,56

A diferencia de la Experiencia anterior, en esta experiencia se trabajó a la misma densidad de corriente en ambas pruebas, 500 [A/m²]. La finalidad era analizar si existía un incremento en la eficiencia de corriente. Nuevamente el flujo se estableció en 500 [l/h], ya que al presentar la misma concentración de iones ferrosos y férricos que la Experiencia 2, podía asumirse la ausencia de backstripping trabajando al mismo alto flujo.

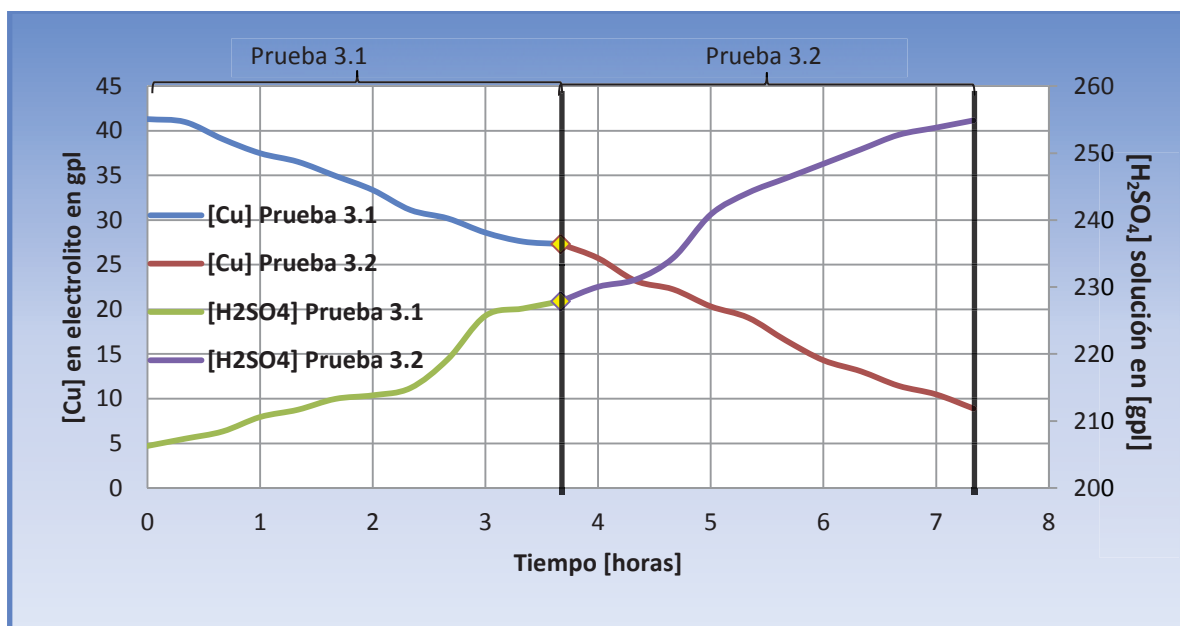
El voltaje a diferencia de la Experiencia 2, disminuyó en la segunda prueba. De igual forma los valores leídos se encuentran en el rango esperado. En cuanto a la concentración de cobre, se logró el agotamiento de la solución. No hasta el nivel

estipulado inicialmente, pero al igual que los casos anteriores, la prueba puede continuarse si la finalidad es agotar completamente la solución, manteniendo una alta eficiencia de corriente.

La concentración de ácido presentó un incremento de 48,6 [g/L], 4 unidades por debajo de la Experiencia 2.

El resultado más llamativo corresponde a la eficiencia de corriente de cada prueba. Nuevamente a pesar de la presencia de iones ferrosos y férricos se lograron eficiencias muy altas con valores de 96,1 y 94,98% respectivamente. Reflejo de estas eficiencias resultan los bajos consumos eléctricos.

Analizando el agotamiento en cobre de la solución en el tiempo y el aumento de la concentración de ácido sulfúrico resulta la gráfica 4.3.



Gráfica 4.3: Caracterización residual de Cu y producción de H_2SO_4 en función del tiempo para Experiencia 3

Los resultados obtenidos junto a la gráfica 4.3, avalan la correcta realización de la Experiencia. Se logra agotar el cobre en la solución, incrementar la concentración de ácido sulfúrico y obtener los datos necesarios para el análisis final de las Experiencias con celdas EMEW[®].

4.4 Análisis y Discusiones Experiencias con celda EMEW[®]

El resumen de los resultados más decisivos de las pruebas de Electroobtención de cobre utilizando tecnología de celdas EMEW[®], se presenta a continuación en la tabla 4.4, para posteriormente realizar el análisis de los resultados obtenidos.

Tabla 4.4: Resumen Experiencias celdas EMEW[®]

Prueba	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	3.1	3.2
Densidad de corriente (A/m ²)	503,08	502,375	502,21	376,67	339,8	502,5	451,59	502,31	502,21
Voltaje promedio(V)	1,84	1,67	1,67	1,91	1,65	1,71	1,68	1,67	1,74
Delta Cu (g/L)	-7,625	-7,9425	-6,354	-5,0832	-7,307	-15,58	-14,93	-13,98	-18,43
Delta H ₂ SO ₄ (g/L)	+17,2	+8,68	+24,22	+9,67	+14,75	+27,54	+24,84	+21,6	+27
Eficiencia de corriente (%)	98,47	99,07	98,64	97,9	98,61	97,21	94,03	96,1	94,98
Consumo de energía estimado (KWh/kg Cu)	1,57	1,42	1,42	1,64	1,41	1,49	1,52	1,47	1,56

Con la realización de las nueve pruebas totales se comprobó la capacidad de las celdas EMEW[®] de obtener cobre electrolítico a altas densidades de corriente. Además se pudo corroborar el impacto directo que tiene la manipulación de la corriente aplicada sobre la eficiencia, conforme a la disminución de la concentración de cobre en el electrolito. En las Pruebas 1.3 a 1.5 se logró mantener una altísima eficiencia al disminuir la cantidad de corriente aplicada. Si se alimenta una corriente alta constante durante todo un procedimiento no se logra mantener una alta eficiencia, esto quedó demostrado en las Pruebas 3.1 y 3.2, donde se trabajó en ambas pruebas a alta densidad de 500 [A/m²] pero aun así esto no significó que se mantuviera la eficiencia alcanzada en la Prueba 3.1.

El voltaje es obtenido utilizando un multítester conectado a ambos electrodos de la celda, por lo tanto representa un valor real. Este voltaje es una medida directa

de la conductividad del equipo en total, esto se refiere a la resistencia que opone la celda y la solución fluyendo en su interior a la transferencia de corriente. Es de conocimiento en Hidrometalurgia, que la corriente hace ingreso a la solución a través del ánodo, se transmite a la solución y finalmente sale por el cátodo. Además se sabe que el ácido sulfúrico es un buen conductor de electricidad e incluso cuando se encuentra diluido en agua se ioniza completamente, mejorando su propiedad conductora. Por lo tanto al aumentar la concentración de ácido sulfúrico mejora la conductividad, disminuyendo la resistencia y por ende el voltaje de la celda. Como se aprecia en la tabla 4.4 existen experiencias donde esto no ocurrió de esta forma, en aquellos casos puede deberse al calentamiento de los electrodos de la celda así como las conexiones con el rectificador.

En cuanto a la concentración de cobre, con la realización de la Experiencia 1 se demostró la factibilidad de agotar una solución hasta valores muy bajos como 5 [g/L] de cobre en solución, obteniendo altas eficiencias de corriente. Las experiencias 2 y 3 fueron desarrolladas con el fin de demostrar el impacto de los contaminantes más influyentes en la Electroobtención. La experiencia 2 demostró que la celda EMEW[®] es capaz de trabajar a altas densidades de corriente en presencia de iones interferentes de corriente como lo son el ion ferroso y férrico, obteniendo cobre catódico con altas eficiencias de corriente, con valores muy cercanos a los obtenidos en la Experiencia 1, donde el electrolito estaba compuesto sólo por cobre y ácido sulfúrico. Por otra parte, estos iones son capaces de afectar la calidad del depósito, principalmente el ion ferroso el cual puede llegar a codepositarse junto al cobre y luego disolverse nuevamente a la solución, causando backstripping sobre el cátodo, aumentando esta probabilidad al trabajar a altos flujos de electrolito. A pesar de esto, los cátodos obtenidos en las Experiencias 2 y 3 presentaron total ausencia de backstripping, logrando un depósito fino y parejo como se denota en las fotografías enseñadas anteriormente. La Experiencia 3 se llevó a cabo para estudiar el efecto de la presencia de iones cloruro en el electrolito a procesar, sobre la calidad del cátodo en presencia además de iones férrico y ferroso. A modo de repaso, la presencia de ion cloruro y su concentración en solución, son factores muy influyentes en el tamaño

de grano del cobre depositado [1].

El rango límite sobre los efectos negativos o positivos de la concentración de cloruro bordea los 40 a 50 [mg/L], causando concentraciones bajo estos valores un depósito fino y de tamaño parejo. Valores sobre estas concentraciones causan un tamaño de grano mayor, llegando a ser excesivo dado que las operaciones de Electroobtención abarcan períodos de días de proceso. Puede ocurrir la presencia de dendritas además de mencionar los riesgos de la neblina ácida sobre los operarios y los equipos. Como se denotó en la tabla 4.8 la concentración máxima registrada de cloruro llega a los 52,33 [mg/L] y promedia los 34,36 [mg/L]. La carga de impurezas en solución es la causa principal de la realización de descartes de Electrowinning. En la Experiencia 3 se usó una concentración de 133,54 [mg/L], más del doble de la concentración máxima registrada. A pesar de esto, el cátodo obtenido en la prueba 3.1 resultó de óptimas condiciones, de una gran calidad, con un depósito fino y regular. Completa ausencia de backstripping y nuevamente se obtuvo una alta eficiencia de corriente, sólo 2% menor que las pruebas de la Experiencia 1. El tamaño de grano y depósito del cátodo obtenido, resultó inclusive más fino que el de los cátodos obtenidos en la Experiencia 1, donde sólo se trabajó con cobre y ácido sulfúrico en la solución. En cuanto al cátodo de la prueba 3.2, este sí presentó irregularidades en su tamaño de grano, el depósito resultó fino, pero existieron pequeñas nodulaciones. Aún así el mayor de los granos observados sobre el depósito no supera los 0,3 mm, tamaño aceptable a escala industrial. Por ende se demostró la capacidad de la celda EMEW[®] de obtener cobre catódico de gran calidad a altas densidades y eficiencias de corriente inclusive en presencia de contaminantes ferroso, férrico y cloruro.

Otro resultado importante de las Experiencias fue el aumento de la concentración de ácido sulfúrico. En la Experiencia 1 se alcanzó un aumento en la concentración de 70 [g/L], mientras que en la 2 y 3 este incremento abarca los 50 [g/L]. Este factor resulta muy importante, ya que uno de los objetivos de esta memoria es analizar el impacto de anexar a una planta Hidrometalúrgica convencional una planta de celdas EMEW[®] que procese sus descartes de

Electrowinning y luego regrese esta corriente ya tratada al resto del proceso. Este incremento en la concentración de ácido sulfúrico puede convertirse en un ahorro en la compra de ácido fresco, usado para la acidificación del refino enviado a lixiviación. Al hablar de un incremento de 50 [g/L] en las experiencias 2 y 3, que resultan más representativas de la realidad, y de los altos flujos manejados en la industria, esta cantidad de ácido es muy apreciable. La cuantificación del ahorro se analizará más adelante. Según la reacción 4.1 es posible realizar un balance estequiométrico al ácido producido en base al cobre depositado.



Dado que la relación molar entre el cobre depositado y el ácido producido es 1:1 utilizando sus pesos moleculares respectivos resulta en una relación en que la masa de ácido producido equivaldrá a 1,54 veces la masa de cobre depositado, ya que por cada 63,54 gramos de cobre obtenidos se producirán 98 gramos de ácido sulfúrico. Llevando este factor a las experiencias se obtienen los resultados indicados en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Balance producción ácido Experiencias celdas EMEW®

Prueba	Cobre depositado	Masa teórica H ₂ SO ₄ producido	Δ[H ₂ SO ₄]	Volumen	Aumento real masa H ₂ SO ₄	Diferencia real - teórico
1	411,0 g	632,940 g	+74,52 [g/L]	9 litros	670,68 g	37,74 g
2	158,9 g	244,706 g	+52,38 [g/L]	4,7 litros	246,186 g	1,48 g
3	167,0 g	257,180 g	58,6 [g/L]	4,7 litros	275,42 g	18,24 g

La diferencia en los volúmenes indicados en la tabla 4.5 se debe a la toma de muestras en las pruebas. Se observa una diferencia en la Pruebas de máximo un 6% de error, valor que correspondería al error experimental por valoración por volumetría. Al obtenerse un error tan bajo se puede concluir que el aumento medido es representativo al proceso teórico y la experiencia real.

Las altas eficiencias de corriente se traducen en bajos consumos eléctricos, con valores muy cercanos a los obtenidos con una solución ideal como la

correspondiente a la Experiencia 1.

Finalmente como se discutió anteriormente, las altas eficiencias de corriente alcanzadas avalan la capacidad y efectividad de la celda EMEW[®] para Electroobtener cátodos de cobre de gran calidad desde soluciones contaminadas.

4.5 Resultados Prueba Lixiviación en columnas

El equipo ensamblado para la prueba consistió en:

- 2 columnas de acrílico
- 2 estanques de 25 litros para solución de riego
- 2 canalizaciones desde válvulas de estanque hasta boca de las columnas
- 2 válvulas para alimentación de riego en columnas
- 2 receptáculos de 45 litros para PLS obtenido
- Marco para las columnas
- Bidones de 25 y 30 litros para almacenamiento PLS

Una vez realizado el aglomerado y el curado, además de la preparación de las soluciones de riego, se procede a agregar la capa de inerte a las columnas, en este caso ripio, para luego agregar sobre este ripio el mineral a lixiviar. Una vez agregado todos los componentes al interior de las columnas, se posicionan en el marco, se instalan las canalizaciones de riego y se da inicio a la prueba con el equipo mostrado en la Fig. 4.9.



Figura 4.9: Columnas de Lixiviación instaladas

Con la tasa de riego establecida en las válvulas, se comienza la prueba el día 25 de febrero de 2013. Una vez iniciado el riego, se mide el tiempo transcurrido entre que ingresa la primera gota hasta la primera gota que abandona las columnas, cayendo a los receptáculos. Este tiempo puede interpretarse como una medida directa de la permeabilidad del lecho de mineral. La columna de la izquierda, la columna 1, fue regada con solución de refino y descarte de Electrowinning convencional tratado con celda EMEW[®], mientras que su homóloga la columna 2 fue regada con refino y descarte normal. De acuerdo a la tasa de riego los estanques necesitan ser recargados cada 4 días. Cada día se toman muestras del PLS obtenido de cada columna, además se almacena el PLS total obtenido. Las muestras iniciales avalan la lixiviación debido al cambio de tonalidad entre la solución de riego y el PLS

obtenido.

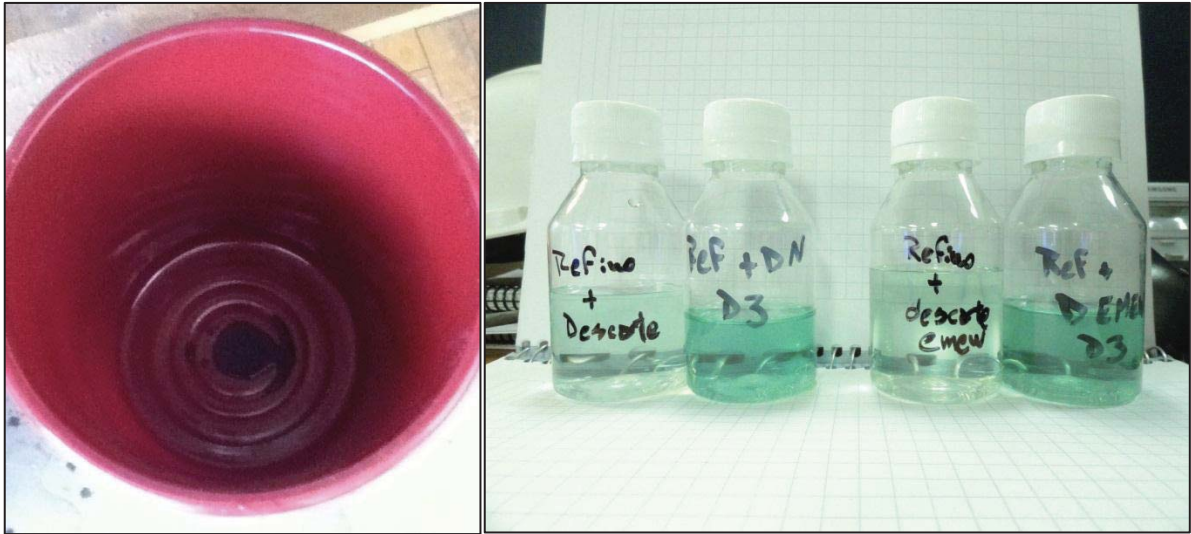


Figura 4.10: primeras gotas de PLS obtenidas

Figura 4.11: Muestra de soluciones de riego y PLS obtenidos. Refino más descarte Normal y Refino más descarte EMEW.

En cuanto a los tiempos que tardo en percolar el lecho la solución estos correspondieron a:

- **Columna 1, Refino + Descarte tratado: 42 minutos**
- **Columna 2, Refino + Descarte Normal: 53 minutos**

Cada día se realizó el muestreo y la medición del volumen del PLS obtenido. Además se realiza el ajuste necesario de las válvulas para mantener la velocidad de riego de 5,2 [ml/min], junto a la recarga de estanques con soluciones frescas.

La prueba se realizó desde el 25 de Febrero hasta el 25 de Marzo de 2013, totalizando 28 días de lixiviación. Una vez cumplidos los 28 días de lixiviación se detuvo la Prueba, se extrajo la última muestra de PLS respectiva y se dejó estilar las columnas por un 24 horas más, hasta que se detuviera la obtención de solución desde ellas. Una vez realizado esto se procedió a vaciar las columnas, para extraer muestras representativas del mineral ahora agotado, para someterlo a pruebas de lectura de humedad remanente.

Los primeros resultados obtenidos fueron los volúmenes de PLS de cada Prueba junto a la humedad remanente del mineral agotado. Las muestras obtenidas se pesaron y se ingresaron a un horno eléctrico durante 12 horas a 80°C para el secado completo del mineral. Los resultados se detallan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Humedad remanente de muestras de mineral

Muestra	Peso húmedo	Peso seco	% Humedad	PLS Obtenido
Mineral Refino+ Descarte Normal	706,3 g	657,5 g	6,9	144,3 L
Mineral Refino+ Descarte EMEW®	531,2 g	493,5	7,1	146,6 L

También se midió la densidad de las soluciones de riego, indicadas en la tabla 4.7. Con estos valores de densidad de cada solución de riego más la humedad de cada muestra y la concentración del PLS obtenido el último día de Lixiviación, es posible calcular al cobre que queda atrapado en el mineral por conceptos de humedad remanente.

Tabla 4.7: cobre remanente en pilas por concepto de humedad

Muestra	Peso Total (kg)	Humedad Remanente (%)	Densidad (g/ml)	Concentración (g/L)	Masa cobre (g)	Kg Cu/Ton Botadero
Mineral Refino + Descarte Normal	11,5	6,9	1,02	1,37	1,065	0,092
Mineral Refino + Descarte EMEW®	11,5	7,1	1,01	1,23	0,994	0,086

Otro dato a obtener es la Recuperación Global de cada Prueba, la que se obtiene haciendo un balance con los valores de los volúmenes de PLS obtenidos diariamente junto a su concentración de cobre. El cobre presente en las soluciones finales de PLS se indica en la tabla 4.8.

Tabla 4.8: cobre total en estanques de PLS

Prueba	[Cu ⁺²]	Volumen (L)	Cu Total (g)
Mineral Refino + Descarte Normal	2,07	144,3	299,45
Mineral Refino + Descarte EMEW	2,05	146,6	300,2

Para obtener la recuperación global total se debe descartar el cobre entregado al sistema por motivos de riego, ya que como se especifica anteriormente cada solución de riego tiene su respectiva concentración de cobre, la que no corresponde al cobre realmente lixiviado desde el mineral. El cálculo de esta cantidad de cobre utilizando los datos de concentración mencionados en la tabla 3.12 se detalla a continuación en la tabla 4.9.

Tabla 4.9: Masa de cobre aportada por solución de riego al PLS

Prueba	[Cu ⁺²] Solución Riego	Volumen	Cu Total (g)
Mineral Refino + Descarte Normal	1,22	144,3	176,05
Mineral Refino + Descarte EMEW	1,02	146,6	148,98

Luego realizando la operación de restar al cobre total el cobre aportado por riego es posible dilucidar el cobre real lixiviado del mineral:

$$Cu \text{ LX Refino + Descarte Normal} = 297,45 (g) - 176,05 (g) = 121,4 (g) \quad (xxv)$$

$$Cu \text{ LX Refino + Descarte EMEW}^{\text{®}} = 300,2 (g) - 148,98 (g) = 151,22 (g) \quad (xxvi)$$

Las masas de mineral ingresadas en cada columna correspondieron a:

- Mineral Refino + Descarte Normal: 173,2 [g] de cobre totales
 - 9,5 [kg] Gruesos
 - 2 [kg] finos
- Mineral Refino + Descarte EMEW[®]: 185,15 [g] de cobre totales
 - 10 [kg] Gruesos

- 1,5 [kg] finos

La razón de la pequeña diferencia de las masas usadas es el estudio del impacto sobre la permeabilidad de la pila según el porcentaje de finos usado.

Finalmente haciendo uso de la masa de mineral utilizada en cada prueba y las leyes obtenidas por análisis químico de cada fracción de mineral (tabla 3.9), es posible obtener el cobre total presente en cada muestra y de esta forma obtener la recuperación. Obviamente este cálculo es realizado respetando la cantidad de mineral usada en cada Prueba junto a la ley de su respectiva granulometría.

Los resultados finales con la masa total de cobre y el cobre real lixiviado más la recuperación global de cada experimento se detallan en la tabla 4.10.

Tabla 4.10: Recuperación de cobre de Lixiviación en columnas

Muestra	cobre total (g)	Cu Lixiviado (g)	Recuperación (%)
Mineral Refino + Descarte Normal	173,2	121,4	71,3
Mineral Refino + Descarte EMEW	185,15	151,22	80,2

Valores que concuerdan con la ley remanente del mineral lixiviado, la cual se obtuvo al extraer una muestra representativa de cada columna de lixiviación. Las leyes de cada muestra obtenidas por absorción atómica se presentan a continuación:

- Ley Mineral lixiviado con Refino + descarte normal: 0,50% Cu
- Ley Mineral lixiviado con Refino + descarte procesado con EMEW[®]: 0,28% Cu

Leyes muy cercanas a las obtenidas por balance de masa de cobre según la recuperación obtenida. Valores cuyo cálculo se indica a continuación.

- Ley Mineral lixiviado con Refino + descarte normal:

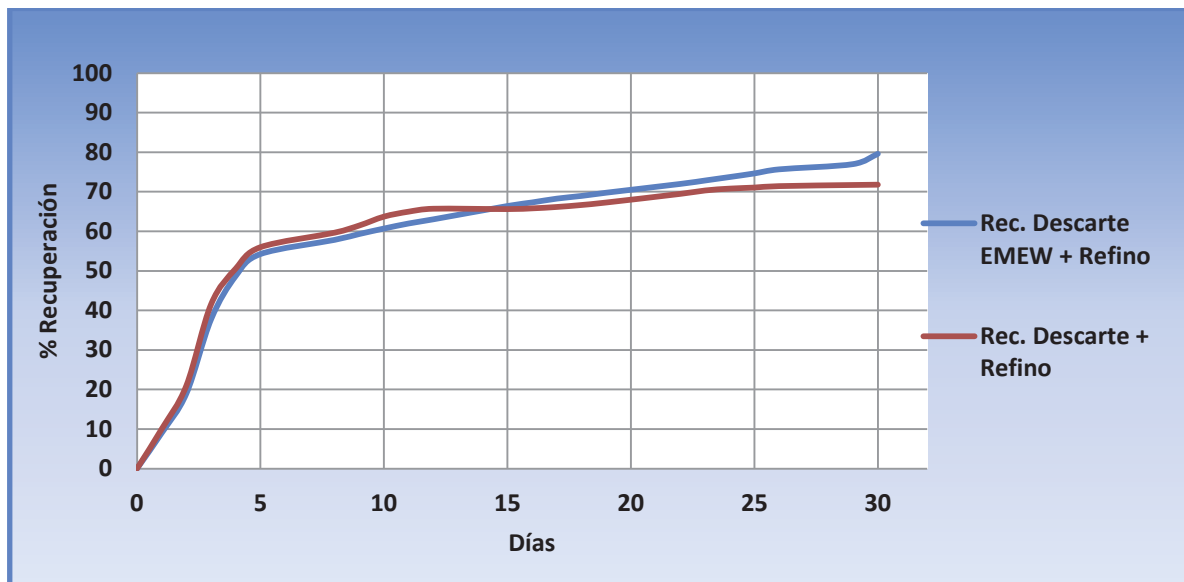
Recuperación: 71,3% → 51,8 g Cu remanentes = 0,45% Cu

(xxvii)

- Ley Mineral lixiviado con Refino + Descarte procesado con EMEW[®]:

Recuperación: 80,2% → 33,93 g Cu remanentes = 0,29% Cu (xxviii)

Respecto a las muestras extraídas diariamente sus análisis se realizaron por absorción atómica en los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química de la PUCV. La recuperación a través del tiempo utilizando las concentraciones otorgadas por estos análisis y los volúmenes diarios obtenidos se detalla en la gráfica 4.4.



Gráfica 4.4: Recuperación Global de cada Lixiviación en columnas v/s tiempo

Con todos estos resultados obtenidos se dan por cumplidos los objetivos planteados para la realización de la Prueba, se logró simular una operación de lixiviación y se obtuvieron datos suficientes para desarrollar un análisis del comportamiento de la lixiviación, así como la interpretación cuantitativa de estos resultados.

4.6 Análisis y Discusiones Pruebas de Lixiviación en columnas

Se obtuvieron bastantes datos que permiten dilucidar el comportamiento de la lixiviación en columnas desarrollada. Se llevaron a cabo dos Pruebas, cuya nomenclatura para términos del análisis se indica a continuación.

- Prueba 1: Ref. EMEW: Prueba de lixiviación utilizando como solución de riego refino sintético al que se añade solución spent de celda EMEW[®], esta última se obtuvo al procesar un descarte de Electrowinning convencional sintético.
- Prueba 2: Ref. Normal: Prueba de lixiviación utilizando como solución de riego refino sintético al que se añade descarte sintético de Electrowinning convencional sin procesar.

El primer dato obtenido correspondió al tiempo en que la solución de riego atravesó el lecho de mineral y se obtuvo la primera gota de PLS, se encontró una diferencia de alrededor de 10 minutos al inicio de las pruebas.

- **Columna 1, Ref. EMEW: 42 minutos**
- **Columna 2, Ref. Normal: 53 minutos**

Esta diferencia de tiempo puede explicarse debido a que la columna normal poseía 500 gramos extra de finos, lo que posiblemente afectó en la mecánica de la columna, implicando una baja en la permeabilidad del lecho. Para un mejor detalle de este parámetro se requiere un estudio que analice profundamente las propiedades mecánicas del lecho de mineral.

En la tabla 4.5 se entrega el segundo análisis al cual se sometió el mineral una vez finalizada la lixiviación. Se puede aseverar que la diferencia en las soluciones de riego no causa un impacto significativo sobre la humedad remanente en el mineral. Se obtuvo un 7,1% de humedad en la columna de la Prueba Ref. EMEW y un 6,9% en su homóloga, esta pequeña diferencia permite dilucidar que la humedad final atrapada en el mineral es independiente de la solución de riego utilizada.

La cantidad de PLS obtenido en cada prueba varió en solamente 2,3 litros, diferencia que puede atribuirse a que aunque la presión del flujo era controlada, ocurrían pequeñas diferencias en la evolución de los riegos durante el tiempo. La tasa de riego no sólo dependía de la abertura de la válvula, la cual se modificaba diariamente, sino que también de la cantidad de solución en los estanques. De todas formas la diferencia obtenida no influye directamente en los resultados.

Uno de los datos importantes a obtener es la cantidad de cobre que queda atrapado en la humedad remanente del mineral una vez que se finaliza el riego. Para evitar que estas pérdidas sean excesivas, algunas faenas mineras realizan un lavado a la pila agotada para extraer este cobre en solución, pero debido a la escasez del recurso hídrico realizar esta tarea resulta inviable. De esta forma una vez que se detiene el riego la pila es descartada y el material ahora estéril es enviado directamente a los botaderos. En las pruebas llevadas a cabo se obtuvo esta información utilizando los datos de la humedad remanente, la densidad de la solución de riego respectiva de cada prueba y la concentración de la última muestra de PLS obtenida. El resultado indicado en la tabla 4.6 muestra que existe una sutil diferencia en el cobre remanente por conceptos de humedad. En la Prueba Ref. Normal teóricamente se perderían 1,065 gramos de cobre, lo que equivale a una tasa de 92 gramos de cobre por tonelada de material estéril, en la prueba Ref. EMEW esta cantidad es menor, en la columna queda un remanente de 0,994 gramos de cobre, lo que llevado a la misma tasa equivale a 86 gramos de cobre por tonelada de material estéril. Esta cantidad puede llegar a ser significativa si se lleva a la gran escala de mineral lixiviado por pila en la industria minera, como también en el caso que la pila descartada contenga aún más cobre en solución atrapado por humedad.

La recuperación Global de cobre se calculó con los datos indicados en las tablas 4.7 y 4.8, para obtener la cantidad real de cobre lixiviada se debe descartar la cantidad entregada al sistema por la solución de riego, ambas soluciones poseen cobre en sus concentraciones y obviamente este no tiene no corresponde al extraído desde el mineral. Esta cantidad se obtiene con el producto entre los volúmenes totales de PLS obtenidos y la concentración de cobre respectiva de cada solución de

riego. Contando con el cobre total en solución en los estanques y el otorgado por conceptos de riego se obtiene la cantidad de cobre lixiviado desde el mineral. Se obtuvo un 71,3% de recuperación en la Prueba Ref. Normal y un 80,2% en la Prueba Ref. EMEW. Estos valores quedan avalados por tres cálculos:

1. La recuperación calculada por el volumen y concentración de cobre en los estanques según las leyes del mineral en cada columna.
2. La recuperación obtenida por el muestreo diario y las curvas resultantes de recuperación en el tiempo.
3. La ley de mineral remanente después de la lixiviación obtenida por absorción atómica concordante con el cálculo de esta misma ley por balance de masa al cobre.

En cuanto a la diferencia obtenida en las recuperaciones de cada columna, este fenómeno encuentra su explicación a través de la Ley de Fick y el modelo de Velocidad de lixiviación controlada por difusión. Según la ley de Fick el flujo del componente lixiviado depende directamente de la diferencia de su concentración en el medio donde se encuentra.

$$Q_A = D_{eff} \frac{dC_A}{dr} \quad (xxix)$$

Dónde: Q_A = Flujo efectivo de reactivo lixivante

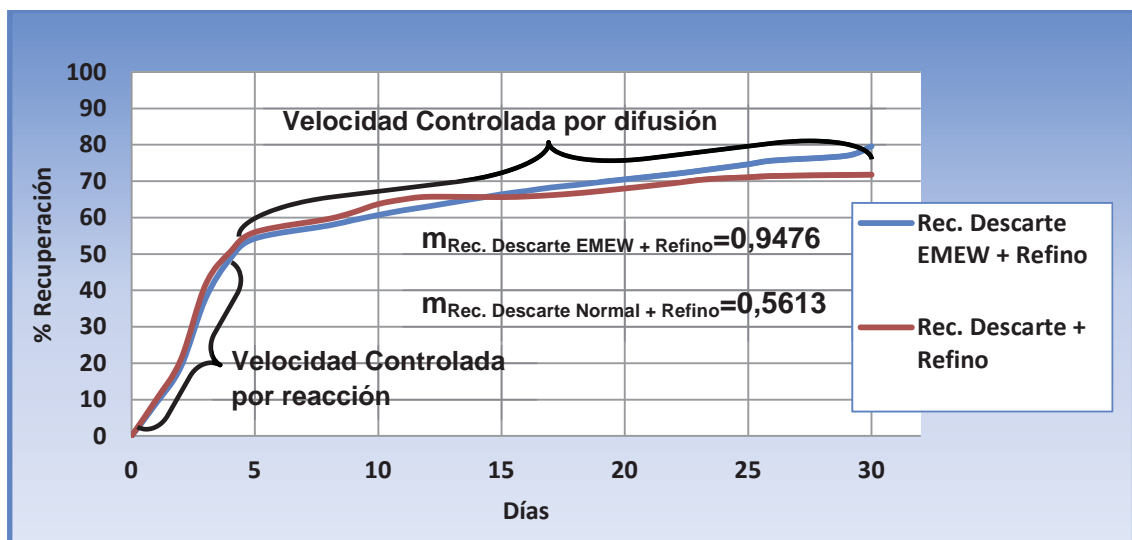
D_{eff} = Coeficiente de difusión

dr = variación del radio de partícula

Haciendo uso de la ecuación xxix, se puede establecer que mientras mayor esta diferencia mayor será el flujo de cobre lixiviado. En el caso de la Prueba Ref. Normal se estaba agregando al sistema una cantidad mayor de cobre que ya se encontraba en solución, es decir, la diferencia entre la concentración de cobre en el medio lixivante y la concentración en la solución que abandona la partícula ya lixiviada es menor. Esto finalmente disminuye el flujo difusivo y la velocidad de lixiviación y por ende afecta negativamente la recuperación. En el caso de la Prueba Ref. EMEW el sistema era alimentado con una solución conteniendo menor cantidad

de cobre que su prueba homóloga, lo que causó una carga mayor de iones entre medio lixivante y partícula, de esta forma se generó un mayor flujo difusivo y una mayor cantidad de cobre lixiviado difundiéndose desde la partícula de mineral. Lo que finalmente jugó a favor de la recuperación.

Todo esto puede avalarse en el comportamiento exhibido por la gráfica 4.5, donde queda demostrado que en el inicio del proceso la velocidad de lixiviación es mayor ya que es gobernada por la reacción entre medio lixivante y el cobre mineralizado presente en la superficie del mineral, una vez que este cobre comienza a agotarse el medio lixivante debe difundir al interior de las partículas, disminuyendo la velocidad de lixiviación. Lo que se refleja según la pendiente de las curvas de recuperación v/s tiempo.



Gráfica 4.5: Recuperación Global de Cu y control de Velocidad de Lixiviación

En la gráfica 4.5 es posible apreciar que la velocidad de lixiviación es controlada por reacción en ambas curvas al inicio de las Pruebas, siendo prácticamente idénticas. Luego del agotamiento del cobre superficial se observa una corta superioridad de la columna de la Prueba Ref. Normal, esto puede deberse a que en aquellos instantes aún el radio de partícula reaccionada era menor y por ende la distancia que debe atravesar el flujo también lo es, pero una vez que este radio comienza a incrementar a partir del día 15, la difusión es mayor en la Prueba Ref.

EMEW, debido a su solución de riego menor en concentración de cobre, logrando una diferencia de 8,9% en la recuperación global. Gráficamente esto se denota calculando la pendiente de las curvas de recuperación de cada prueba desde el instante en que la velocidad de la lixiviación es gobernada por el control difusional, valores que se indican en el recuadro en la gráfica 4.5 y entregan valores de 0,9476 para la recuperación de la Prueba Ref. EMEW y 0,5613 para la prueba Ref. Normal.

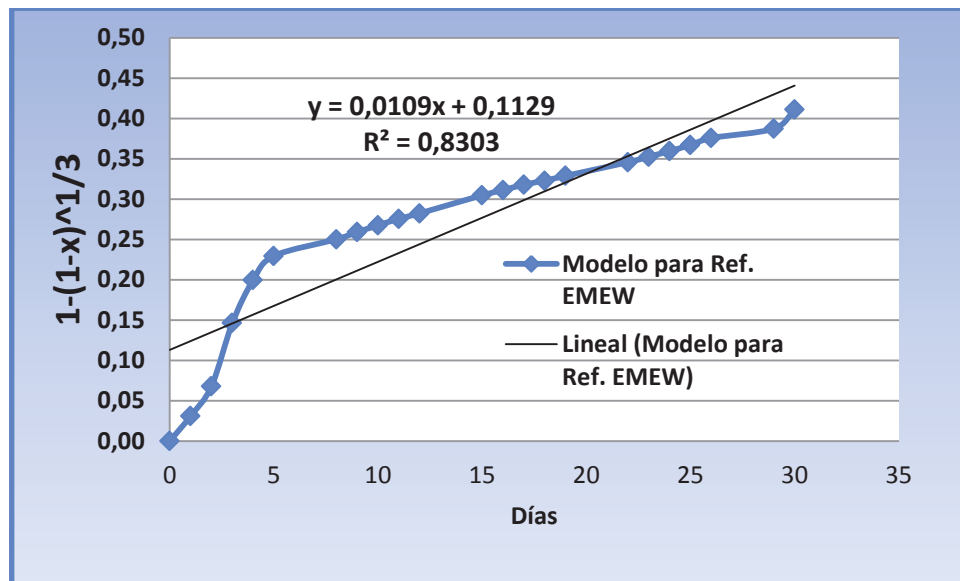
Es de mencionar que esta diferencia puede avalarse a través de estudios que también demuestran el comportamiento del modelo de Lixiviación controlada por difusión en minerales oxidados de cobre, donde además se demuestra que la recuperación no se ve directamente afectada por diferencias en la concentración de ácido de la solución de riego en los rangos de 15 a 30 [g/L] de H₂SO₄ [12] dejando fuera como causa directa en la diferencia de recuperación, la leve diferencia en la cantidad de ácido de cada solución de riego ($\Delta=0,39$ [g/L]).

El mismo estudio avala a través de resultados experimentales que la carga iónica de la solución de riego afecta directamente la recuperación de cobre, resultando estos valores inversamente proporcionales, mientras mayor sea la carga iónica de la solución de riego, en este caso el refino, menor será la recuperación, comportamiento que a pesar de poseer una leve diferencia logra observarse en los resultados de la lixiviación en columnas. Finalmente, la diferencia en la concentración de cobre así como la leve diferencia en la concentración de ácido juegan rol fundamental en los resultados observados. Con las curvas de recuperación es posible obtener un modelo de lixiviación, el que consiste en calcular la fracción de mineral que se ha lixiviado en el tiempo. Este modelo utiliza la siguiente relación:

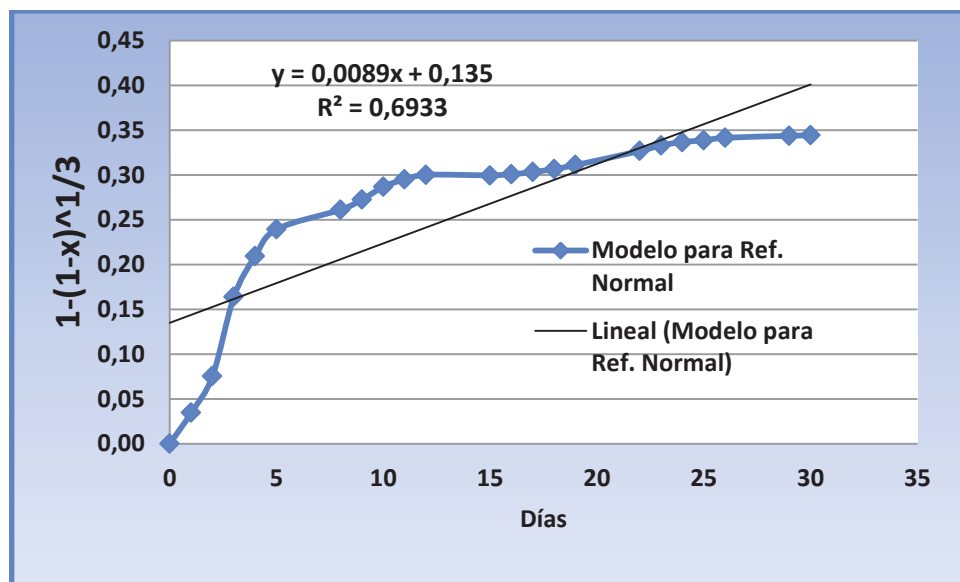
$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \quad (xxx)$$

Donde x representa a la fracción de cobre en el mineral que se ha lixiviado, para modelar esto se debe asumir que todo el mineral corresponde a solo una especie, en este caso se consideró la Tenorita. Calculando esta fracción según la recuperación en el tiempo y reemplazándola en la ecuación (xxx) resulta la gráfica

4.6 y 4.7, que analizan cada caso de lixiviación estudiado.



Gráfica 4.6: Modelo para lixiviación en Prueba Ref. EMEW[®]



Gráfica 4.7: Modelo para lixiviación en Prueba Ref. Normal

Puede observarse según los ajustes de error R^2 , que el modelo se ajusta a los datos obtenidos en la Prueba Ref. EMEW, con un valor de 0,8303, valor considerado aceptable en escala industrial. Respecto a la prueba homóloga Ref. Normal el modelo no resulta representativo del proceso, dado el bajo coeficiente de error en la linealidad de la curva obtenida.

Capítulo 5

Evaluación Económica

5. Evaluación Económica

Frente al proceso propuesto, se requiere el análisis financiero que tendría la implementación de un sistema de celdas EMEW[®] a la planta de ElectroWinning Convencional. Este análisis no sólo considera el gasto energético, de personal y los ingresos por producción de cobre, sino que como se estudió en el trabajo experimental, existe un incremento en la producción de ácido sulfúrico en la corriente que es enviada al refino para lixiviación, ácido que puede representar un ahorro en el gasto de este vital insumo. El ácido sulfúrico utilizado para esta evaluación corresponde al ácido sulfúrico C, el que posee mayor cantidad de contaminantes y se encuentra en concentraciones del 50% o su equivalente a 650 a 700 [g/L] de ácido en solución. Existen otras clasificaciones del ácido, que son acordes a su grado de pureza, encontrándose el ácido A, ácido B y el mencionado ácido C.

Contando con los datos de flujo de descarte de Electrowinning y su respectiva concentración es posible obtener la cantidad de cobre disponible para depositar, como la obtención de cobre catódico se realiza en cada unidad de celda haciendo uso de la ley de Faraday es posible obtener la masa de cobre que se depositará por unidad de tiempo. Como se menciona en las Pruebas EMEW[®] realizadas, durante la operación de las celdas se realiza una disminución de la densidad de corriente aplicada, esto para favorecer la eficiencia de corriente a medida que se produce el agotamiento en cobre de la solución y la presencia de interferentes como iones Fe^{+2} y Fe^{+3} . Esta disminución en la corriente se realiza normalmente cuando la solución se agota hasta los 20 [g/L], se puede realizar una segunda disminución cuando la solución alcanza los 10 [g/L] de cobre, pero como se observó en los resultados de la Prueba 2.2 esto no tiene gran influencia en la eficiencia global.

Considerando las condiciones de operación entregadas por las Pruebas 3.1 y 3.2 se calcula cantidad de metal depositada por unidad de celda. Posteriormente utilizando los datos de caracterización entregados en la tabla 1.1 y la concentración residual de cobre de una solución agotada de celdas EMEW[®] se realiza el cálculo del cobre disponible para depositar.

Proceso de agotamiento de cobre en Solución: Flujo descarte 6,25 [m³/h]

1. Cantidad de cobre a depositar por celda: trabajando a 500 [A/m²] (0,5 m² área catódica) con un 96% de eficiencia de corriente.

$$Masa = \frac{63.54 \frac{g}{mol} * 250 [A] * 3600 s}{2 * 96500 [A*s] * h} * 0.96 = 284.45 \frac{g}{h * celda} \quad (\text{xxxix})$$

Primer Agotamiento desde 38,1 [g/L] a 18 [g/L] de cobre:

$$Cu \text{ Disponible: } 6.25 \frac{m^3}{h} * 20.1 \frac{kg}{m^3} = 125.625 \frac{kg}{h} \quad (\text{xxxixii})$$

Número de celdas requeridas:

$$\frac{Cu \text{ Disponible}}{Cu \text{ por celda}} = \frac{125.625 \left[\frac{kg}{h} \right]}{0.28445 \left[\frac{kg}{h * celda} \right]} = 441.64 \approx 442 \text{ celdas} \quad (\text{xxxixiii})$$

2. Cantidad de cobre a depositar por celda: trabajando a 400 A/m² con un 94% de eficiencia de corriente.

$$Masa = \frac{63.54 \frac{g}{mol} * 200 [A] * 3600 \text{ seg}}{2 * 96500 [A*s] * h} * 0.94 = 222.82 \frac{g}{h * celda} \quad (\text{xxxixiv})$$

Segundo Agotamiento desde 18 [g/L] a 5 [g/L]:

$$Cu \text{ Disponible: } 6.25 \frac{m^3}{h} * 13 \frac{kg}{m^3} = 81.25 \frac{kg}{h} \quad (\text{xxxixv})$$

Número de celdas requeridas:

$$\frac{Cu \text{ Disponible}}{Cu \text{ por celda}} = \frac{81.25 \left[\frac{kg}{h} \right]}{0.22282 \left[\frac{kg}{h * celda} \right]} = 364.64 \approx 365 \text{ celdas} \quad (\text{xxxixvi})$$

Lo que finalmente otorga un total de 807 celdas para cátodos de cobre.

Además durante el desarrollo del trabajo experimental de Pruebas EMEW[®] se encontraron los siguientes incrementos de la concentración de ácido sulfúrico:

- Prueba 1: +74.52 [g/L] de H₂SO₄

- Prueba 2: +52.38 [g/L] de H₂SO₄
- Prueba 3: +48.6 [g/L] de H₂SO₄

Considerando las Pruebas 2 y 3, las cuales fueron realizadas con soluciones más representativas a las reales, el promedio del incremento de [H₂SO₄] corresponde a 50 [g/L]. Esta concentración puede aplicarse al flujo de descarte procesado, ya que la cantidad de ácido producido depende de la duración del proceso de obtención, y su cantidad está dada por razón estequiométrica, ya que por cada mol de cobre depositado se libera 1 mol de H₂SO₄.

Una vez que la solución es agotada se recircula hacia el refino, logrando una leve acidificación de esta corriente. El refino posee un caudal de 1100 m³/h, mientras que el descarte 6.25 m³/h. La recirculación causa un incremento desde 18.89 [g/L] hasta 19.96 [g/L] de H₂SO₄, es decir, un total de 1,1 [g/L]. Utilizando estos datos más la concentración del ácido sulfúrico C se puede realizar el costo de este incremento sólo con ácido fresco, cálculo en base a una hora que se detalla en la ecuación (xxxiv), donde X representa el volumen de ácido sulfúrico C necesario para acidificar el refino en 1,1 [g/L], 700[kg/m³] es la cantidad de ácido en solución del ácido C, 1100 m³ es el flujo de refino enviado a LX desde SX con una concentración de ácido de 18,89 [kg/m³]. Finalmente 19,96 [kg/m³] es la concentración del refino acidificado con ácido C fresco y (1100 + X) m³ representa el volumen total de solución.

$$700 \left[\frac{kg}{m^3} \right] * X [m^3] + 18,89 \frac{kg}{m^3} * 1100 m^3 = 19,96 \left[\frac{kg}{m^3} \right] * (1100 + X)m^3 \quad (xxxvii)$$

Este balance de la ecuación (xxxvii) entrega un valor de 1,868 m³ por hora de ácido fresco, para lograr aumentar la concentración en los 1.1 [g/L] que lo incrementaría la solución de descarte tratada con celdas EMEW[®]. Utilizando un valor de 140 US\$/ton de ácido sulfúrico c al 50%, se realiza el flujo de caja. El que se detalla a continuación en la Tabla 5.1.

Escenario Descarte de EW		0	1	2	3	4	5	6
Producción 1591 Ton/año		Inversión	Año 2014	Año 2015	Año 2016	Año 2017	Año 2018	Año 2019
Precio del Cu, US\$/lb			3,3	3,0	2,8	3,0	2,82	2,7
Ingresos por venta de Cu, US\$			11.575.588	10.523.262	9.821.711	10.523.262	9.821.711	9.470.936
Ahorro en ácido, US\$			343.045	343.045	343.045	343.045	343.045	343.045
Inversión en Planta EMEW, US\$		-4.500.000						
Obras civiles, estanques e inversiones varias, US\$		-900.000						
Total Inversión, US\$		-5.400.000						
Mano de Obra EMEW, US\$			-38.880	-38.880	-38.880	-38.880	-38.880	-38.880
Mantenimiento, US\$			-344.579	-344.579	-344.579	-344.579	-344.579	-344.579
Energía, US\$			-1.127.147	-1.127.147	-1.127.147	-1.127.147	-1.127.147	-1.127.147
Costo EMEW, US\$			-1.510.606	-1.510.606	-1.510.606	-1.510.606	-1.510.606	-1.510.606
Resguardo para Imprevistos, US\$			-90.000	-90.000	-90.000	-90.000	-90.000	-90.000
Total Costos, US\$			1.600.606	1.600.606	1.600.606	1.600.606	1.600.606	1.600.606
Total Antes de Impuestos, US\$			9.974.982	8.922.656	8.221.105	8.922.656	8.221.105	7.870.330
Depreciación, US\$			-900.000	-900.000	-900.000	-900.000	-900.000	-900.000
Beneficio Total, US\$			9.074.982	8.022.656	7.321.105	8.022.656	7.321.105	6.970.330
Impuesto, US\$	20%		-1.814.996	-1.604.531	-1.464.221	-1.604.531	-1.464.221	-1.394.066
Flujo de Caja, US\$		-5.400.000	8.159.986	7.318.125	6.756.884	7.318.125	6.756.884	6.476.264

Tabla 5.1: Flujo de caja Proyecto de celdas EMEW® para el tratamiento de descartes de EW convencional

- **VAN al 15%: MUS\$19,14**
- **TIR nominal: 142,7%**
- **Costo operacional EMEW por lb de Cu: cUS\$45,6**

El primer dato ingresado corresponde a la Inversión de mUS\$ 4,5 indicada en la Tabla 5.1. Este dato fue consultado directamente con BLUMOS S.A., representantes en Latinoamérica de Electrometals Technologies Limited, dueños de la tecnología de celdas EMEW[®], calculado de acuerdo al número de celdas necesarias para la operación. Por ese precio Electrometals entrega las celdas instaladas en sus respectivos módulos, rectificadores de corriente y la máquina cosechadora de cátodos. Las obras civiles corresponden a un 20% de la inversión de la planta, dato entregado por curso de Ingeniería Económica EIQ-657. En este caso, las obras civiles corresponden a los estanques, edificaciones y circuitos eléctrico e hidráulico, estas obras corren por parte del comprador. La suma entre la Inversión de Planta EMEW[®] y la obras civiles entregan el total de inversión inicial requerida.

El precio del cobre de cada año fue establecido de acuerdo a proyecciones de COCHILCO en su informe de tendencias del mercado del Cobre mayo-Julio 2012, considerando el precio actual y la futura demanda del metal rojo.

Los ingresos por ventas corresponden al producto entre el precio del cobre del año respectivo y la producción anual establecida por las ecuaciones (xxxi) y (xxxiv), que corresponden a la producción por celdas en unidad de tiempo.

El ahorro en ácido se especifica según la cantidad de masa de cobre producido en toneladas, la que se relaciona con el ácido producido en una relación de 1:1,54 respectivamente, valor obtenido teóricamente. Multiplicando la producción de cobre por este factor, y el precio del ácido extraído de fuentes de COCHILCO (140 US\$/ton) es posible calcular el ahorro en compras de ácido C fresco.

El costo de mano de obra se obtiene por el producto entre el costo de la hora hombre (9 US\$/HH) por el número de operarios y las horas trabajadas en un turno normal de lunes a viernes (180 h/mes). El número de operarios se especifica en la

sección 2.3 de este documento, un operario cada 1000 [ton/año], como la producción alcanza 1591 [ton/año] se requiere un total de 2 operarios.

El mantenimiento y reposición corresponde a la suma entre el 2% de la inversión inicial y un factor establecido según la cantidad producida de cobre, ya que este ítem determina directamente el desgaste del equipo. En este análisis este factor corresponde a US\$160/ton cobre producido al año.

El gasto energético se obtiene según la siguiente ecuación:

$$\text{Energía} = \text{Producción de Cu (kg)} * \frac{\text{kWh}}{\text{kg Cu}} * \text{Precio kWh} + 15\% \quad (\text{xxxviii})$$

En donde el factor [kWh/kg Cu] se establece según pruebas de laboratorio, en este caso se utilizó un valor de 2,2 [kWh/kg Cu], mayor al calculado por pruebas debido a que en este análisis se trabajó con soluciones sintéticas. El precio del kWh utilizado para esta evaluación equivale a 0,28 [US\$/kWh]. El 15% indicado en la ecuación (xxxviii) corresponde a los gastos por bombeo de soluciones.

El costo EMEW indicado en la tabla 5.1 corresponde a la suma de los costos por operación de las celdas, es decir, la mano de obra, el mantenimiento y la energía utilizada en el proceso.

El costo de imprevisto corresponde al 2% de la inversión inicial, dato entregado por el curso de Ingeniería Económica EIQ 657.

El valor de antes de impuestos corresponde a la suma entre los ingresos por producción de cobre y los costos de operación.

Se utiliza depreciación completa lineal, dividiendo la inversión por el total de años de operación. Datos especificados en la tabla 5.1.

Restando la depreciación a la utilidad antes de impuestos se obtiene el beneficio total, al cual se le descuenta el 20% de impuesto correspondiente resultando el flujo de caja neto total.

Finalmente en la Tabla 5.1 se observa que se requiere una gran cantidad de inversión inicial, esto debido al material en que están construidas las celdas y la alta automatización que requiere. A pesar de esto su competitividad es muy alta debido al corto período de recuperación de la inversión, el cual resulta menor a un año, y observando las utilidades producidas se convierte en un proceso muy rentable. Esto está influenciado además por el bajo costo de operación por lb de cobre producida es muy bajo, tan sólo 45,6 centavos. Su alta productividad se debe a la capacidad de la tecnología EMEW[®] de agotar soluciones de cobre hasta niveles muy bajos de 5 [g/L], la producción de ácido sulfúrico que representa una posible disminución en costos de acidificación de refino y su bajo costo por mano de obra, ya que la planta en si está automatizada en su funcionamiento. No se requieren reactivos adicionales y las mantenciones son cortas, representando unos 3 a 5 días por año.

5.1 Análisis de sensibilidad

Los factores que más afectan la evaluación económica de la implementación de esta planta EMEW son el precio del cobre y el costo de la energía. En esta evaluación se utilizó un precio de 0,28 [US\$/kWh], valor por sobre el precio actual 0,180 [US\$/kWh] y por sobre el precio proyectado por la consultora Systep^[13] para el resto del año 2013, 0,186 [US\$/kWh]. La razón de utilizar un valor tan alto se justifica para analizar la viabilidad del proyecto sobre precios de energía que actualmente en Chile van al alza. Se demuestra por los valores del VAN y el TIR que el proyecto resulta rentable frente a un escenario desfavorable.

Utilizando otros valores de energía se obtienen los siguientes valores de VAN y TIR para el proyecto.

- Precio= 0,2 [US\$/kWh]
 - VAN: US\$19.991.616
 - TIR: 147,7%
- Precio= 0,32 [US\$/kWh]
 - VAN: US\$18.719.864
 - TIR: 140,2%

Nuevamente se demuestra que frente al valor más cercano a la realidad de 0,2 [US\$/kWh] el proyecto resulta aún más rentable. Frente a un valor excesivo de 0,32 [US\$/kWh] el proyecto disminuye su rentabilidad en una baja magnitud.

Como se varía el precio del cobre según los datos proyectados por COCHILCO y el proyecto resulta rentable con esta variación, el análisis de sensibilidad del precio del cobre resulta trivial.

Capítulo 6

Conclusiones

6. Conclusiones

Durante el estudio se logró recrear y analizar el impacto que conllevaría anexar una planta de celdas EMEW[®] a una planta de Electrowinning convencional.

A través de los trabajos experimentales realizados se logró obtener información suficiente para avalar el comportamiento y rendimiento de la celda EMEW[®]. La operación del equipo resulta bastante simple, segura y eficiente, siendo capaz de entregar cátodos de cobre de gran calidad desde soluciones con mayor concentración de contaminantes que el ElectroWinning convencional.

Durante las pruebas se demostró que los iones férrico y ferroso no causan gran impacto sobre la eficiencia de corriente, sólo pueden llegar a afectar la obtención de cobre provocando backstripping, situación que se puede mantener ajena al proceso controlando el caudal de solución que entra a las celdas.

Al tratar una solución de cobre y ácido pura se lograron eficiencias de corriente sobre 97%, en pruebas donde se adicionó los iones ferroso y férrico en las mismas concentraciones que un descarte convencional las eficiencias alcanzaron valores de 94 a 96%, bastante cercanas al proceso ideal.

Respecto al análisis del proceso de obtención de cobre en presencia de iones de Hierro y iones cloruro, se demostró que la celda es capaz de lidiar con concentraciones de más del doble que las naves de ElectroWinning convencionales, encontrando factores positivos como la disminución del tamaño de grano del depósito y una mayor uniformidad que los cátodos obtenidos desde soluciones simples conteniendo sólo cobre y ácido sulfúrico.

El material de la celda no mostró señales de deterioración, demostrando que la tecnología ofrece solución para el tratamiento de soluciones contaminadas imposibles de procesar por vía convencional.

Luego de este estudio, se analizó el impacto que conlleva la recirculación del descarte de ElectroWinning con y sin tratamiento con celdas EMEW[®] hacia las

piscinas de refino. Este estudio llevado a cabo en dos columnas de lixiviación de óxidos de cobre tuvo una duración de 29 días. Los resultados fueron muy llamativos, encontrándose que la disminución en la concentración de cobre del refino regado al mineral afecta positivamente la recuperación global. La prueba donde se utilizó un refino con 1,02 [g/L] de Cu en solución recupero un 9,1% más que una prueba de iguales condiciones de operación pero regada con un refino conteniendo 1,22 [g/L] de Cu.

A través de la curva de recuperación v/s tiempo se logra demostrar que el proceso de lixiviación corresponde a un modelo de velocidad controlada por reacción en los primeros 5 días, para luego pasar a ser un proceso gobernado por la velocidad de difusión del cobre en las partículas.

Es en este ámbito donde la menor cantidad de cobre presente en el medio lixivante permite un flujo mayor desde las partículas hacia el seno de la solución. Las curvas de la gráfica 4.5 muestran una separación desde el día 15 en adelante, comportamiento que permite aseverar el beneficio en la lixiviación.

Como recomendación se plantea realizar nuevas experiencias que permitan afianzar aún más este fenómeno en el tiempo, ya que aunque las curvas reflejan cierta tendencia a seguir separándose, un estudio a mayor escala daría mayor respaldo al estudio realizado en este trabajo.

El análisis sobre el porcentaje de finos en el mineral demostró un leve impacto negativo en el tiempo que la solución percoló completamente el lecho. El resultado demostró que la columna con 1000 gramos de finos aglomerados tardó 9 minutos más que su homóloga conteniendo 500 gramos de finos.

Finalmente el análisis económico demuestra que para la implementación de una planta de celdas EMEW[®] a una EW convencional se requiere una alta inversión inicial. Es de destacar que la inversión se recupera en muy poco tiempo, inferior a un año, debido a la gran capacidad de extraer cobre desde soluciones hasta niveles imposibles para la tecnología convencional, produciendo una gran cantidad de metal.

Bibliografía

[1] Juan Argón M. y Juan Camus A. Efecto de la concentración de ion cloruro en la estructura de electrodepositos de cobre. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): Pp128-133.

[2] Universidad de Atacama. Apuntes de Hidrometalurgia. Cap. 3.3.3 Operación de Pilas Pp 48. Disponible online:
<<http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>> [consulta: 8 de enero de 2013]

[3] Universidad de Atacama. Apuntes de Hidrometalurgia. Pp 44-128 Disponible Online:
<<http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>> [consulta: 10 de enero de 2013]

[4] Información Celdas EMEW® para la Recuperación de Cobre y otros Metales. Electrometals Technologies Ltd., Queensland, Australia y Blumos S.A., Santiago, Chile. Octubre 2011

Electrometals Technologies Limited. EMEW®, La mejor práctica a nivel mundial para la recuperación de Plata de Alta Pureza. [en línea] <<http://www.merril-crowe.com/how-emew-works.php>> [consulta: 07 de diciembre de 2012]

Electrometals Technologies Limited. [en línea] <<http://www.electrometals.com.au/emew-technology.html>> [consulta: 07 de diciembre de 2012]

[5] Domic Mihovilovic, Esteban. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. En su: Cap. 6.6 Reacciones Heterogéneas y su Etapa Controlante. 1° Edición. Andros Impresores Ltda. 2001. Pp 112-116

[6] Blair R Benner y Ronald J. Roman. Determination of the effective

Diffusivity of H⁺ Ions in a Copper Ore. Society of Mining Engineers, AIME. Junio 1974

[7] Universidad Complutense de Madrid. Termodinámica. [en línea] <<http://www.ucm.es/info/termo/PDFS/practica7.pdf>> [consulta: 12 de diciembre de 2012]

[8] [en línea] <http://www.u-cursos.cl/ingenieria/2011/1/MI51G/1/material_docente/objeto/349055>

[Consulta: 12 de diciembre de 2012]

[9] Domic Mihovilovic, Esteban. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. En su: Cap. 6.6 Reacciones Heterogéneas y su Etapa Controlante. 1° Edición. Andros Impresores Ltda. 2001. Pp 139

[10] Universidad de Atacama. Apuntes de Hidrometalurgia. Cap. 3.3.5.3 Proceso de Aglomeración Pp 53. Disponible online: <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>

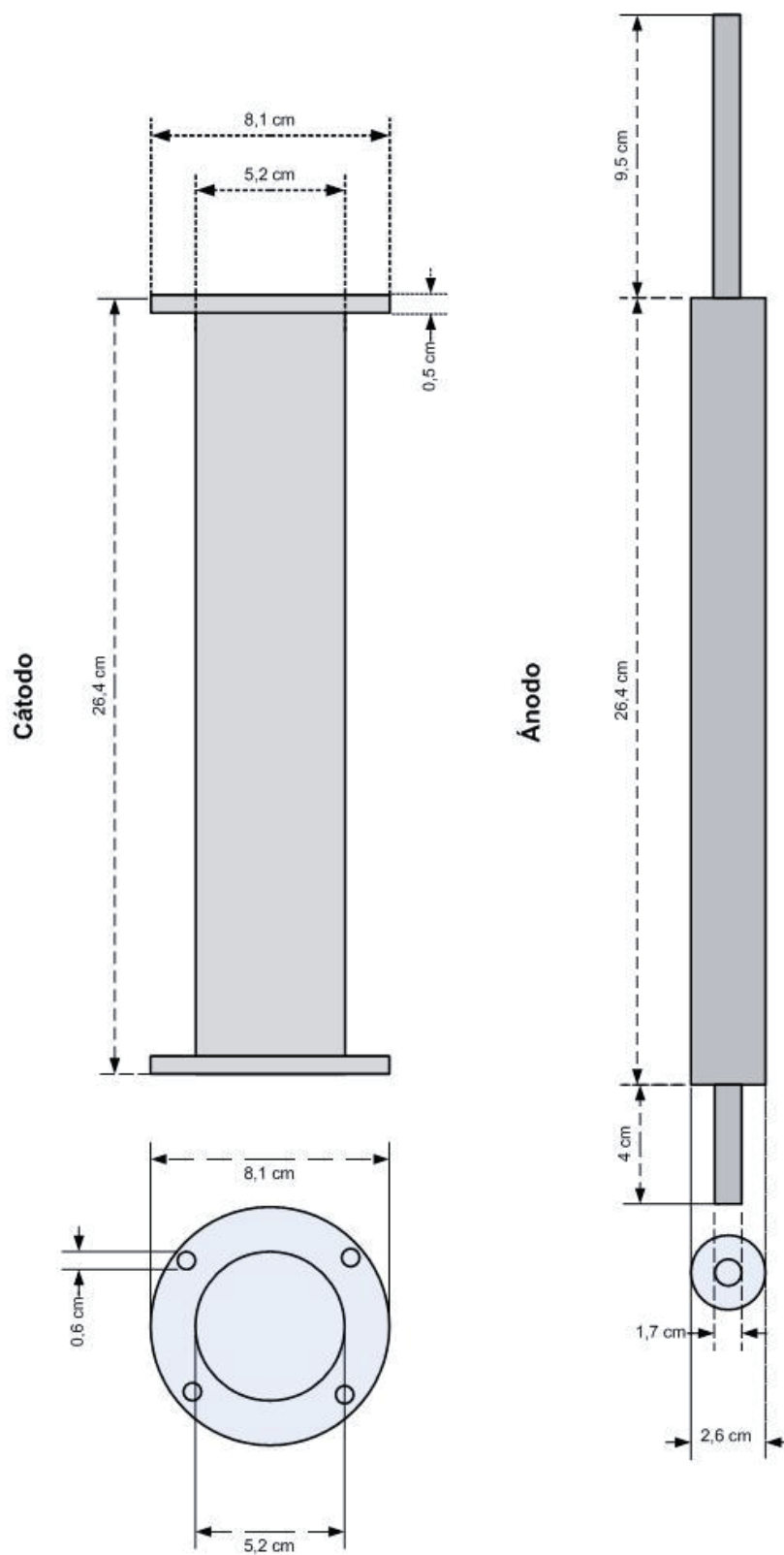
[11] Plantas Hidrometalúrgicas en Chile. Revista Minería Chilena. Santiago, Chile. N°279 (66). Septiembre 2004

[12] Jorge S. Aguad, Héctor D. Jordan, Tomás Vargas. Lixiviación de minerales oxidados de Cobre con soluciones acidas de alta carga iónica. Universidad de Chile. Centro de Estudios Avanzados en Hidrometalurgia – Electrometalurgia. Departamentos de Ingeniería de Minas e Ingeniería Química. Disponible online: <<http://mineriaonline.blogspot.com/2009/08/lixiviacion-de-minerales-oxidados-de.html>>

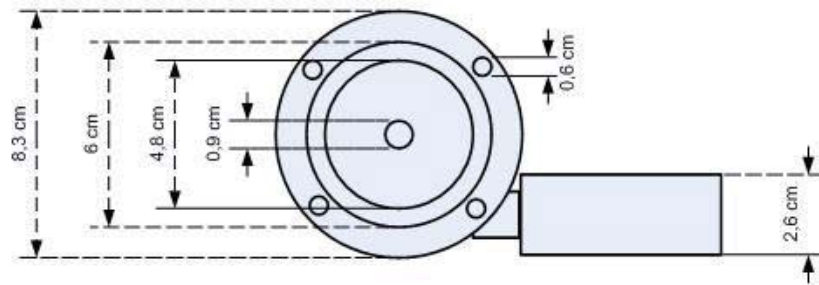
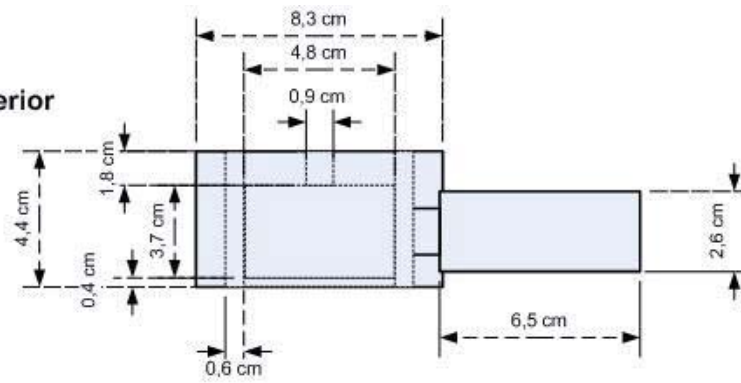
[13] Revista Minería Chilena. Disponible online: <http://www.mch.cl/noticias/index_neo.php?id=46637> [Consulta: 28 de mayo de 2013]

Anexos

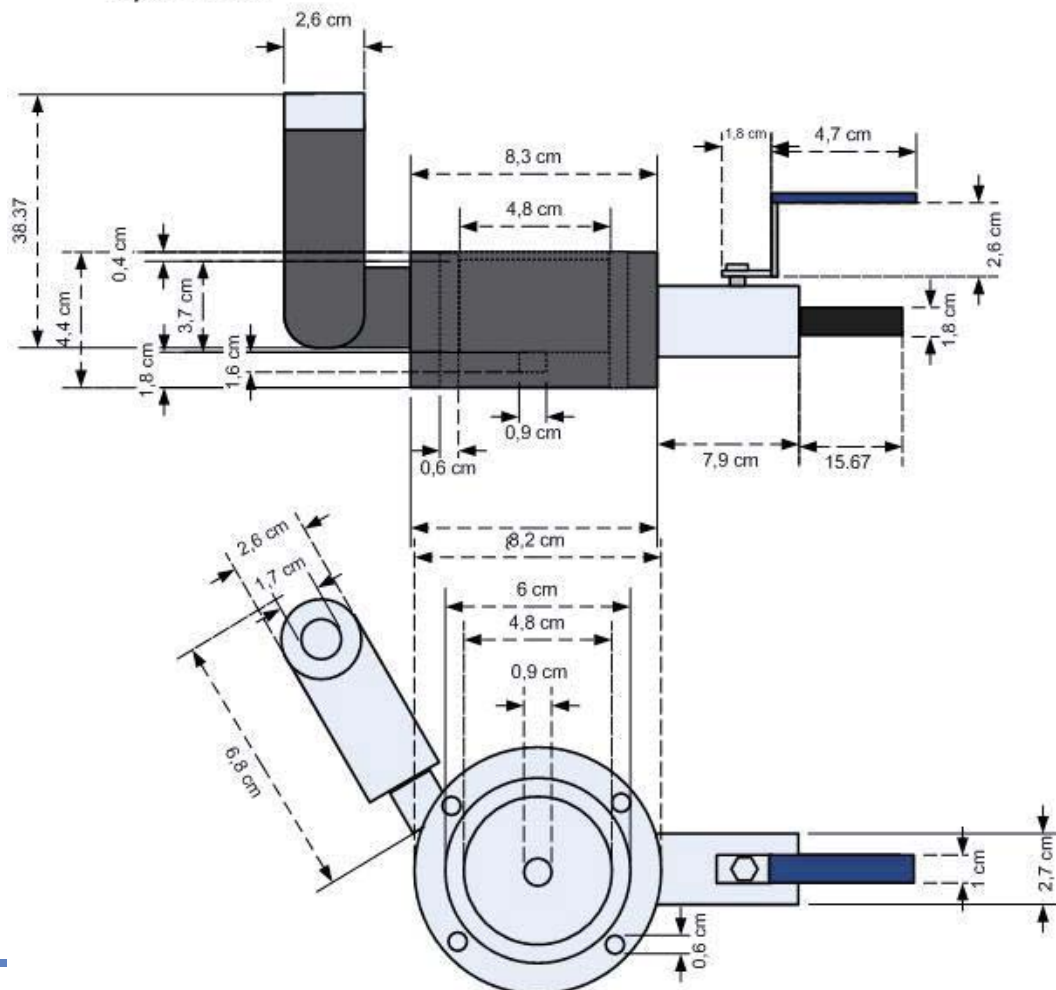
Anexo 1: Medidas Celda EMEW[®] Laboratorio



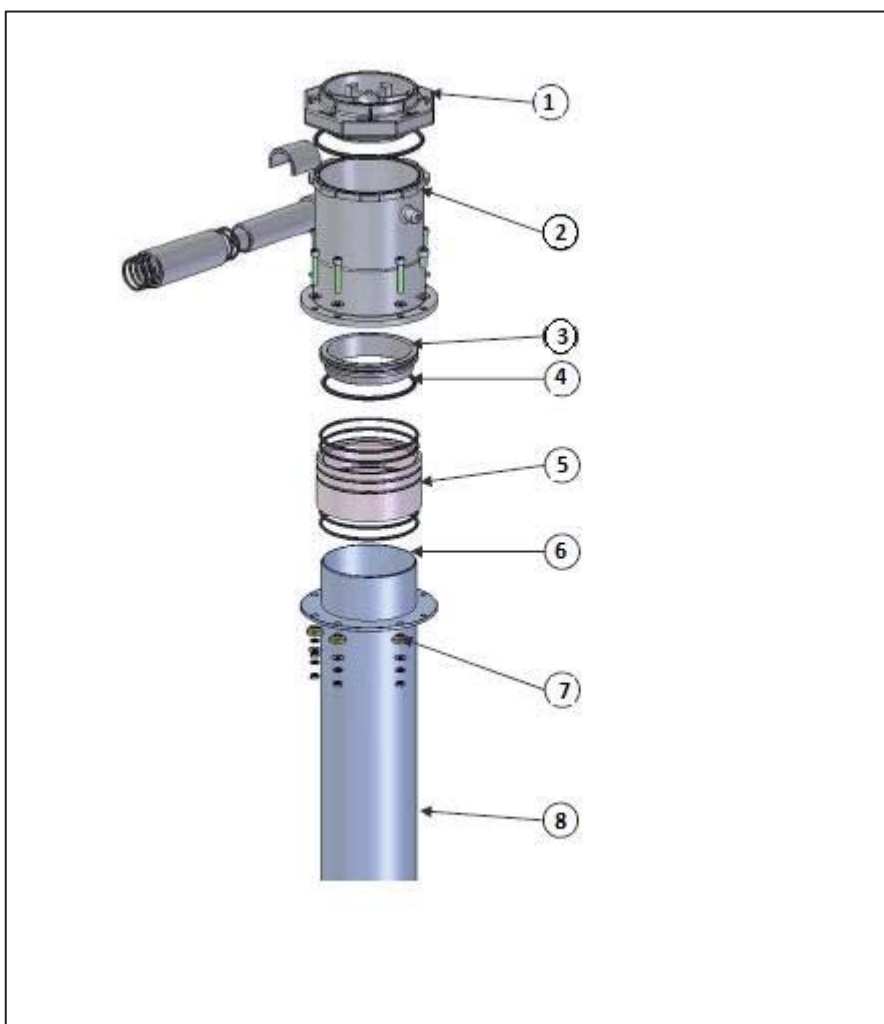
Tapa superior



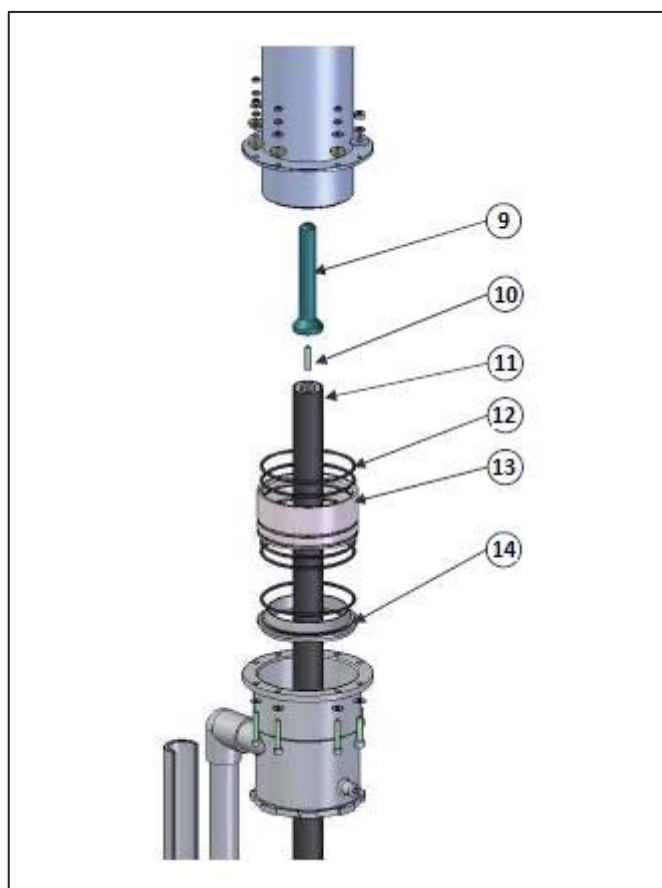
Tapa Inferior



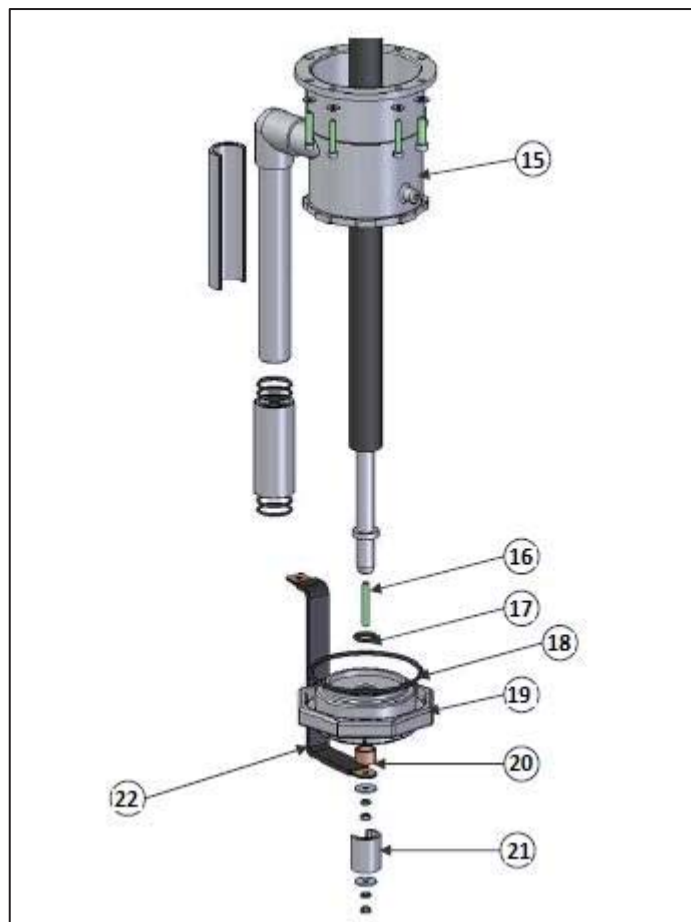
Anexo 2: Estructura Celda EMEW[®] Industrial



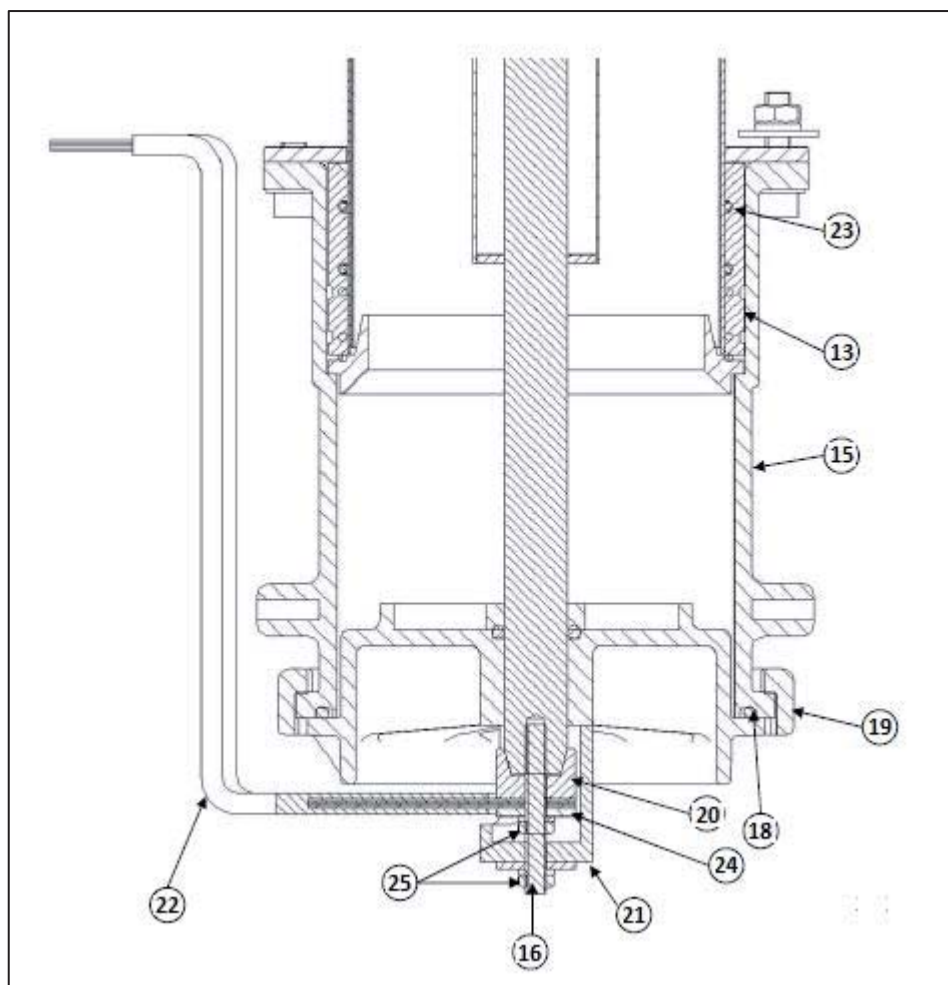
Número	Descripción	Cantidad por celda
1	Tapa Superior	1
2	Extremo superior	1
3	Enmascaramiento superior	1
4	O'Ring- Anillo de máscara superior	1
5	Adaptador de extremo superior	1
6	Manga de separación	1
7	Aislante de lavado-celda a marco	8
8	Tubo de cátodo	1



Número	Descripción	Cantidad por celda
9	Aislante superior del ánodo	1
10	Varilla enroscada – Titanio M8x40	1
11	Ánodo de Titanio	
12	O'Ring-Parte Inferior/Anillo de máscara inferior	8
13	Adaptador extremo inferior	1
14	Anillo de máscara inferior	1



Número	Descripción	Cantidad por celda
15	Extremo inferior	1
16	Vara enroscada S/S M8x60	1
17	O'Ring de ánodo	1
18	O'Ring de tapa	2
19	Tapa inferior	1
20	Conexión de cobre – Ánodo	1
21	Cubierta de conexión – Ánodo	1
22	Correa eléctrica cátodo/ánodo	1



Número	Descripción	Cantidad por celdas
23	O'Ring extremo inferior/Anillo de máscara	8
13	Adaptador extremo inferior	1
15	Extremo inferior	1
19	Tapa Inferior	1
18	O'Ring de tapa	2
20	Conexión de cobre – Ánodo	1
24	Conexión para lavado	2
21	Cubierta de conexión – Ánodo	1
16	Vara enroscada S/S M8x60	1
25	Tuercas M8 S/S 316	2
22	Correa eléctrica cátodo/ánodo	1