

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“LIXIVIACIÓN ALCALINA DE ARSÉNICO CONTENIDO EN EL
MINERAL COBRE GRIS PRESENTE EN CONCENTRADOS DE COBRE
DEL CENTRO DEL PERÚ”**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO**

ELBER VÍCTOR PUGA USUCACHI

Callao, Agosto 2014

PERÚ

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Elber Víctor Puga Usucachi", written over a horizontal line.

PRÓLOGO DEL JURADO

La presente Tesis fue Sustentada por el Bachiller **PUGA USUCACHI ELBER VICTOR** ante el **JURADO DE SUSTENTACIÓN DE TESIS** conformado por los siguientes Profesores Ordinarios :

ING° PABLO BELIZARIO DÍAZ BRAVO	PRESIDENTE
ING° ESTANISLAO BELLODAS ARBOLEDA	SECRETARIO
ING° ROBERTO LAZO CAMPOSANO	VOCAL
ING° JULIO CÉSAR CALDERÓN CRUZ	ASESOR

Tal como está asentado en el Libro de Actas de Sustentación de Tesis N° 02, Folio N° 64, Acta N° 247 de fecha **VEINTICINCO DE AGOSTO DE 2014**, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico de acuerdo al Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 082-2011-CU del 29 de abril de 2011 y Resolución N° 221-2012-CU del 19 de setiembre de 2012, Resolución N° 759-2013-R y Directiva N° 011-2013-OSG

LIBRO 2 FOLIO No.64 ACTA N° 247 DE SUSTENTACION DE TESIS SIN
CICLO DE TESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO

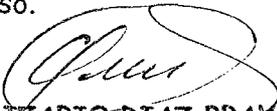
El día Veinticinco de Agosto Dos Mil Catorce, siendo las.....13,22..... horas, se reunió el JURADO DE SUSTENTACION DE TESIS de la Facultad de Ingeniería Química, conformado por los siguientes docentes ordinarios de la Universidad Nacional del Callao:

Ing. PABLO BELIZARIO DIAZ BRAVO	: Presidente
Ing. ESTANISLAO BELLODAS ARBOLEDA	: Secretario
Ing. ROBERTO LAZO CAMPOSANO	:Vocal
Ing. LEONARDO RUFINO CARLOS PERYRA	:Suplente
Ing. JULIO CESAR CALDERON CRUZ	:Asesor

con el fin de dar inicio al acto de sustentación de tesis del Señor Bachiller PUGA USUCACHI ELBER VICTOR, quien habiendo cumplido con los requisitos para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico, sustenta la tesis titulada "LIXIVIACIÓN ALCALINA DE ARSÉNICO CONTENIDO EN EL MINERAL COBRE GRIS PRESENTE EN CONCENTRADOS DE COBRE DEL CENTRO DEL PERÚ".

Con el quórum reglamentario de ley, se dio inicio a la exposición de conformidad con lo establecido por el Reglamento de Grados y Títulos vigente. Luego de la absolución de las preguntas formuladas por el Jurado y efectuadas las deliberaciones pertinentes, se acordó: Dar por ... *aprobado*..... con el calificativo *Muy Bueno* al expositor Señor Bachiller PUGA USUCACHI ELBER VICTOR.

Se dio por cerrada la Sesión a las.....14,30..... horas del día Veinticinco del mes y año en curso.

Ing. PABLO BELIZARIO DIAZ BRAVO

Presidente

Ing. ESTANISLAO BELLODAS ARBOLEDA

Secretario

AUSENTE
Ing. ROBERTO LAZO CAMPOSANO
Vocal

Ing. LEONARDO RUFINO CARLOS PEREYRA

Suplente

Ing. JULIO CESAR CALDERON CRUZ

Asesor

DEDICATORIA

A Dios por guiarme con su luz en el camino que elegí y con mucha gratitud a mis padres Herminio y Luzmila por el apoyo, esfuerzo y sacrificio que realizaron durante mi formación.

AGRADECIMIENTOS

Al Ing. Dr. Julio Calderón, por su dedicación de asesoría a la presente tesis, por su apoyo y por compartir sus ideas y experiencias durante el desarrollo de mi investigación. Gracias por la motivación brindada.

Agradezco al Ing. Cuba y al Ing. Pereyra, quienes durante su jefatura en el Área de Laboratorio de la FIQ - Universidad Nacional del Callao, me brindaron las facilidades con un área de trabajo y algunos equipos, permitiendo así desarrollar mi investigación.

A los Ingenieros Fernando Carranza y José Robles que depositaron su confianza en mi capacidad y habilidad, financiando el desarrollo de mi investigación.

A Fiorella Vásquez, Pamela Puga, Niels Mejía, Miguel Salas y a todas las personas que siempre me estuvieron alentando y motivando con la culminación de mi tesis.

Al Sr. Jorge Cornejo y Sra. Margarita por la confianza brindada y las facilidades para poder concluir con mis experiencias en laboratorio.

ÍNDICE

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN.....14

ABSTRACT.....16

INTRODUCCION.....17

CAPÍTULO I

I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.....19

1.1. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA.....19

1.1.1. Problema Principal.....20

1.1.2. Problemas Secundarios.....21

1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....21

1.2.1. Objetivo General.....21

1.2.2. Objetivos Específicos.....21

1.3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN.....22

1.4. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN.....23

1.5. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN.....24

1.5.1. Hipótesis General.....24

1.5.2. Hipótesis Específicas.....24

1.6. ANTECEDENTES VINCULADOS A LA INVESTIGACIÓN.....25

CAPÍTULO II

II. MARCO TEÓRICO.....	27
2.1. DEPÓSITOS COMPLEJOS DE CU – AG – PB – ZN EN EL PERÚ.....	27
2.2. MERCADO DE LOS MINERALES.....	30
2.2.1. Comercialización de minerales.....	31
2.2.2. Procesos y productos de los minerales para su Comercialización.....	31
a. Concentrados.....	32
b. Metales fundidos.....	32
2.2.3. El mercado del cobre.....	33
a. Oferta Mundial del cobre mina.....	34.
b. Demanda Mundial del Cobre Refinado.....	35
2.3. PROCESO DE LIXIVIACIÓN.....	39
2.4. MÉTODOS DE LIXIVIACIÓN DE SULFUROS.....	40
2.4.1. Lixiviación en ausencia de agentes oxidantes.....	40
a. Sulfuros solubles en medio ácido.....	40
b. Sulfuros solubles en medio alcalino.....	42
c. Sulfuros que forman complejos solubles.....	43
2.4.2. Lixiviación en presencia de agentes oxidantes.....	46
a. Mecanismo de tipo químico.....	47
b. Mecanismo de tipo electroquímico.....	49

2.5. AGENTES DE LIXIVIACIÓN.....	51
2.6. TERMODINÁMICA Y CINÉTICA QUÍMICA DE LA	
 LIXIVIACIÓN DEL As EN EL COBRE GRIS.....	52
2.6.1. Aspectos Termodinámicos.....	52
a. Diagrama de área de predominancia.....	54
b. Diagrama de Fases.....	55
c. Determinación de Equilibrio de Fases.....	55
2.6.2. Diagramas de área de predominancia del cobre gris.....	56
a. Diagrama de Estabilidad del Sistema Cu - S - H ₂ O.....	58
b. Diagrama de Estabilidad del Sistema S - H ₂ O.....	60
c. Diagrama de Estabilidad del As - S - H ₂ O.....	62
d. Diagrama de Estabilidad del Ag - S - N - H ₂ O.....	65
2.7. FACTIBILIDAD TERMODINÁMICA DE LA LIXIVIACIÓN DEL	
 As EN EL COBRE GRIS.....	66
2.8. ASPECTOS CINÉTICOS.....	67
2.9. PROCESOS HETEROGÉNEOS EN LA METALURGIA	
 EXTRACTIVA.....	67
2.10. CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN SISTEMAS	
 HETEROGÉNEOS.....	69
2.10.1. Dependencia de la velocidad de reacción.....	70
2.10.2. Velocidad de reacción y leyes experimentales.....	80
2.10.3. Efecto de la temperatura.....	84

2.11. PREPARACIÓN DE SÓLIDOS PARA LA LIXIVIACIÓN.....	84
2.12. ETAPAS CONTROLANTES.....	86
2.12.1. Transporte de materia a través de la capa de productos	
Sólidos.....	86
2.12.2. La reacción química.....	90
2.12.3. Control mixto en la capa de productos sólidos.....	91
2.13. MODELIZACIÓN EN SISTEMAS SÓLIDOS – LÍQUIDOS.....	93
2.13.1. Modelo para el control por transporte de materia en la	
película fluida.....	96
2.13.2. Modelo para control químico.....	97
2.13.3. Modelo para el control por transporte de materia en	
la capa de productos.....	100
2.14. METALES PESADOS.....	105
2.15. ARSÉNICO EN EL AMBIENTE.....	108
2.15.1. Impacto en la salud por contaminación de arsénico.....	110
2.16. TRATAMIENTO Y/O ESTABILIDAD DE METALES	
GENERADOS EN EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN.....	112
CAPÍTULO III	
III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	114
3.1. MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL.....	114
3.2. MUESTRA DE TRABAJO.....	115
3.2.1. Selección de muestra (Método de Gy (1982)).....	117

3.2.2. Método de cuarteo.....	120
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE CONCENTRADO DE COBRE.....	120
3.4. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE.....	121
3.5. PLAN EXPERIMENTAL.....	122
3.5.1. Pruebas cinéticas para determinar el efecto de las variables.....	122
 CAPÍTULO IV	
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	124
4.1. EFECTO DE LAS VARIABLES.....	124
4.1.1. Efecto de la temperatura.....	126
4.1.2. Efecto de la concentración de Na ₂ S.....	133
4.1.3. Efecto de la relación L/S.....	141
4.2. CARACTERIZACIÓN FINAL DEL CONCENTRADO DE COBRE GRIS.....	143
4.3. MODELO CINÉTICO DE LIXIVIACIÓN DEL COBRE GRIS....	144
4.4. DIAGRAMA DE BLOQUES.....	146
4.5. DIAGRAMA DE FLUJO.....	147
4.6. DIAGRAMA DE PROCESOS.....	147
 CAPÍTULO V	
V. EVALUACIÓN ECONÓMICA.....	148
5.1. CÁLCULO DEL COSTO DE LOS EQUIPOS – CAPEX.....	148

5.1.1. Evaluación de la depreciación.....	149
5.2. VALORIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE COBRE.....	150
5.3. COSTOS DE OPERACIÓN – OPEX.....	152
5.4. ESTADO FINANCIERO.....	155
VI. CONCLUSIONES.....	157
VII. RECOMENDACIONES.....	159
VIII. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.....	160
APÉNDICES.....	166
APÉNDICE A. Análisis de regresión para el Modelo Cinético.....	167
APÉNDICE B. Evaluación de una constante de Velocidad a diferentes concentraciones del agente lixivante.....	180
APÉNDICE C. Diseño de equipos.....	187
APÉNDICE D. Evaluación de los costos operativos.....	200
APÉNDICE E. Fotos de las pruebas experimentales.....	202
APÉNDICE F. Cuadro Resumen – Desarrollo de pruebas experimentales.....	204
ANEXOS.....	206
ANEXO 1. Matriz de consistencia.....	206
ANEXO 2. Hoja técnica - soda cáustica en escamas 98%.....	207
ANEXO 3. Hoja técnica - sulfuro de sodio 60%.....	208
ANEXO 4. Constante de disociación del sulfuro de hidrógeno.....	209

LISTA DE TABLAS

Tabla N° 2.1 Análisis significativos de Lazy.

Tabla N° 2.2 Resumen de los diferentes procesos propuestos para lixiviación de minerales sulfurados y concentrados sulfurados.

Tabla N° 2.3 Tipo de reacciones heterogéneas no catalizadas.

Tabla N° 2.4 Modelos propuestos para diferentes geometrías de partículas.

Tabla N° 2.5 Límites Máximos Permisibles y ECA's para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicos DS 010 – 2010 MINAM – Anexo 01.

Tabla N° 3.1 Análisis Químico del concentrado de cobre mix, empleado para las pruebas de lixiviación.

Tabla N° 3.2 Especies mineralógicas del cobre en el concentrado.

Tabla N° 3.3 Análisis químico de la muestra sin tratamiento.

Tabla N° 4.1 Nivel de remoción de arsénico a diferentes temperaturas.

Tabla N° 4.2 Constante de velocidad experimental a diferentes temperaturas – Control Químico.

Tabla N° 4.3 Evaluación de la energía de activación.

Tabla N° 4.4 Nivel de remoción de arsénico en función a la concentración del agente lixivante.

Tabla N° 4.5 Constantes de velocidad a diferentes concentraciones de Na_2S .

Tabla N° 4.6 Evaluación de la constante experimental y orden de reacción.

Tabla N° 4.7 Remoción de arsénico a diferentes densidades de pulpa.

Tabla N° 4.8 Comparativo del nivel de arsénico entre el concentrado de cobre gris inicial y final.

Tabla N° 5.1 Valorización de los concentrados de cobre.

Tabla N° A.1 Remoción de arsénico para temperaturas de 70 °C.

Tabla N° A.2 Regresión de ajuste lineal - temperatura 70 °C.

Tabla N° A.3 Remoción de arsénico para temperaturas de 80 °C.

Tabla N° A.4 Regresión de ajuste lineal - temperatura 80 °C.

Tabla N° A.5 Remoción de arsénico para temperaturas de 85 °C.

Tabla N° A.6 Regresión de ajuste lineal - temperatura 85 °C.

Tabla N° A.7 Remoción de arsénico para temperaturas de 90 °C.

Tabla N° A.8 Regresión de ajuste lineal - temperatura 90 °C.

Tabla N° A.9 Remoción de arsénico a diferentes temperaturas – Resumen Control Químico.

Tabla N° A.5 Remoción de arsénico para temperaturas de 85 °C

Tabla N° A.6 Regresión de ajuste lineal - temperatura 85 °C

Tabla N° A.7 Remoción de arsénico para temperaturas de 90 °C

Tabla N° A.8 Regresión de ajuste lineal - temperatura 90 °C

Tabla N° A.9 Remoción de arsénico a diferentes temperaturas – Resumen Control Químico.

Tabla N° A.10 Remoción de arsénico para temperaturas de 70 °C.

Tabla N° A.11 Regresión de ajuste lineal - temperatura 70 °C

Tabla N° A.12 Remoción de arsénico para temperaturas de 80 °C

Tabla N° A.13 Regresión de Ajuste lineal - temperatura 80 °C

Tabla N° A.14 Remoción de arsénico para temperaturas de 85 °C

Tabla N° A.15 Regresión de ajuste lineal - temperatura 85 °C

Tabla N° A.16 Remoción de arsénico para temperaturas de 90 °C

Tabla N° A.17 Regresión de ajuste lineal - temperatura 90 °C

Tabla N° A.18 Remoción de arsénico a diferentes temperaturas – Resumen Control Difusional.

Tabla N° B.1 Remoción de arsénico para concentraciones de Na₂S: 96 g/L y NaOH: 49.2 g/L.

Tabla N° B.2 Regresión de ajuste lineal para concentraciones de Na₂S: 96 g/L y NaOH: 49.2 g/L

Tabla N° B.3 Remoción de arsénico para concentraciones de Na₂S: 110 g/L y NaOH: 56.4 g/L

Tabla N° B.4 Regresión de ajuste lineal para concentraciones de Na₂S: 110 g/L y NaOH: 56.4 g/L

Tabla N° B.5 Remoción de arsénico para concentraciones de Na₂S: 140 g/L y NaOH: 71.8 g/L

Tabla N° B.6 Regresión de ajuste lineal para Concentraciones de Na₂S: 140 g/L y NaOH: 71.8 g/L

Tabla N° B.7 Remoción de Arsénico para concentraciones de Na₂S: 160 g/L y NaOH: 82.1 g/L

Tabla N° B.8 Regresión de ajuste lineal para concentraciones de Na_2S : 160 g/L y NaOH : 82.1 g/L

Tabla N° B.9 Remoción de arsénico a diferentes concentraciones Control Químico.

Tabla N° C.1 Dimensionamiento del espesador

Tabla N° C.2 Resumen de las potencias requeridas por las bombas

Tabla N° D.1 Requerimiento de combustible para el caldero.

Tabla D.2 Costo energético anual.

Tabla N° F.1 Resumen de las pruebas realizadas.

LISTA DE FIGURAS

Figura N° 2.1 Principales usos del Cobre a nivel mundial 2011.

Figura N° 2.2 Esquema de proceso heterogéneo fluido – sólido.

Figura N° 2.3 Evolución de una partícula de tamaño constante con núcleo sin reaccionar.

Figura N° 2.4 Cáncer de piel causada por la ingestión prolongada de aguas con arsénico.

Figura N° A.1 Desarrollo de pruebas experimentales – Lixiviación del concentrado de cobre gris.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico N° 2.1 Evolución mundial producción de Cobre Mina (1985 – 2011)

Gráfico N° 2.2 Evolución principal, Países consumidores de Cobre (1985 – 2011)

Gráfico N° 2.3 Tasa de crecimiento Largo Plazo Producción Industrial (2010 - 2025)

Gráfico N° 2.4 Cinéticas de disolución de diferentes especies minerales de Cobre con soluciones de cianuro.

Gráfico N° 2.5 Diagrama de equilibrio del sistema Cu – S – H₂O a 298.15 K, sin considerar el Cu(OH)₂.

Gráfico N° 2.6 Diagrama E_t[°]_H – pH del sistema S – H₂O a 298.15 K

Gráfico N° 2.7 Diagrama E_t[°]_H – pH del sistema As – S – H₂O a 298.15 K

Gráfico N° 2.8 Diagrama E_t[°]_H – pH del sistema Sb – S – H₂O a 298.15 K

Gráfico N° 2.9 Diagrama E_t[°]_H – pH del sistema Ag – S – N – H₂O a 298.15 K

Gráfico N° 2.10 Variación de la constante de la velocidad con la temperatura.

Gráfico N° 2.11 Perfil de reacción con y sin catalizador

Gráfico N° 2.12 El efecto del área superficial de la pirita sobre la velocidad de oxidación acuosa.

Gráfico N° 2.13 La velocidad de reacción en agua saturada con el CO₂, en el Fe α y el Fe γ

Gráfico N° 2.14 Perfil de concentraciones cuando el transporte de materia es la etapa controlante.

Gráfico N° 2.15 Perfil de concentraciones en regímenes de control mixto.

Gráfico N° 2.16 Especies predominantes del arsénico inorgánico.

Gráfico N° 4.1 Efecto de la temperatura en la lixiviación del arsénico.

Gráfico N° 4.2 Modelo cinético para control químico

Gráfico N° 4.3 Modelo cinético para control difusional en tetrahedrita reaccionada.

Gráfico N° 4.4 Relación entre la temperatura y la constante de reacción.

Gráfico N° 4.5 Efecto de la temperatura en la lixiviación del arsénico.

Gráfico N° 4.6 Efecto de la concentración del agente lixivante en la constante de velocidad.

Gráfico N° 4.7 Cálculo del orden de reacción y la constante de velocidad para el efecto de la concentración del lixivante.

Gráfico N° 4.8 Efecto de la relación (L/S) en la lixiviación del concentrado de cobre gris.

RESUMEN

El crecimiento en la demanda del cobre a nivel mundial ha exigido en la necesidad de explotar todos los recursos de cobre; incluso los que contienen alto arsénico y antimonio son indispensables. La lixiviación alcalina del arsénico contenido en concentrados complejos de cobre como la tetrahedrita/tenantita ha sido estudiada con el fin de obtener productos limpios de contaminantes de fácil comercialización ($\%As < 0.3$), esto sin alterar la composición de los elementos valiosos (Cu, Ag y Au) presentes en el concentrado, para esto es posible lixiviar el arsénico con una solución de sulfuro de sodio en medio alcalino.

Los resultados mostraron que el arsénico es lixiviado en la forma de thioarsenatos, arseniatos; obteniendo remociones hasta un 91.1% de As, y concentraciones finales de As, 0.25% en el mineral tratado. El tratamiento ha beneficiado con el incremento de la concentración de los metales pagables tales como el Cu en 0.39%, Au en 4.8% y una ligera disminución en el nivel de Ag igual a 0.79%, lo cual finalmente incrementa el valor comercial del concentrado de cobre final.

Las caracterización inicial del concentrado de cobre mostró un tamaño de partícula definido, 66 μm , y las condiciones óptimas de trabajo en las variables evaluadas durante el proceso de lixiviación de arsénico son:

Relación Líquido/ Sólido: 2, Temperatura de Lixiviación: 90 °C,
Concentración $[\text{Na}_2\text{S}] = 140 \text{ g/L}$ y $[\text{NaOH}] = 71.8 \text{ g/L}$ durante un periodo de
Lixiviación: 10 horas.

ABSTRACT

Growth in copper demand globally has demanded the need to exploit all the resources of copper; even those containing high arsenic and antimony are indispensable. The alkaline leaching of arsenic in copper concentrates complexes as tetrahedrite / tennantite has been studied in order to obtain clean products of contaminants easy commercialization (% As <0.3), without altering the composition of the valuable elements (Cu, Ag and Au) present in the concentrate, it is possible to leach the arsenic with a solution of sodium sulphide in alkaline medium.

The results showed that arsenic is leached in the form of thioarsenatos, arsenates; getting up to 91.1% removal of As, and final concentrations of As, 0.25% in the ore treated. The treatment has benefited from the increased concentration of the payable metals such as Cu 0.39%, 4.8% Au and a slight decrease in the level of Ag equal to 0.79%, which ultimately increases the market value of the concentrate Final copper.

The initial characterization of copper concentrate showed a defined particle size, 66 um, and best working conditions in the variables evaluated during leaching of arsenic are: Liquid / Solid Ratio: 2 Leaching Temperature: 90 ° C Concentration [Na₂S] = 140 g / L and [NaOH] = 71.8 g / L for a period of Leaching: 10 hours.

INTRODUCCIÓN

El cobre ha contribuido inmensamente en el desarrollo de la civilización humana y en los últimos tiempos factores económicos y tecnológicos han influenciado en la demanda y suministro de estos metales. La creciente demanda en todo el mundo ha incrementado su producción, por consiguiente nuevas minas y plantas metalúrgicas han sido expandidas. Desafortunadamente, en la zona central y norte del Perú existen nuevos depósitos de minerales sulfurados de cobre, siendo la calcopirita (CuFeS_2) la principal y más común mena de cobre, sin embargo existen otros minerales de cobre en los cuales además del cobre y el azufre contenidos en su molécula contienen elementos como el arsénico y antimonio, estos minerales denominados sulfosales, como la tetrahedrita/tennantita $[(\text{Cu,Fe,Ag})_{12}(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}]$ y enargita (Cu_3AsS_4), son procesados obteniendo concentrados no tan aptos como materias primas para las fundiciones, debido a la presencia de antimonio, arsénico y bismuto, los cuales generan serios problemas ambientales.

El cobre gris $(\text{Cu,Fe,Ag})_{12}(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$ del grupo de la tetrahedrita es con frecuencia descrita como los sulfosales por la variedad de elementos que son estables en su estructura. La extracción del mineral cobre gris ha sido económicamente más atractivo debido a la cantidad sustancial del cobre y

plata usualmente encontrados en el mineral. Como resultado del crecimiento en la demanda del cobre a nivel mundial, existe la necesidad de explotar todos los recursos de cobre, incluso los que contienen alto arsénico y antimonio son indispensables y por lo tanto las opciones de tratamientos más económicos y respetuosos para el medio ambiente son obligatorios.

CAPÍTULO I

I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Identificación del Problema

Yacimientos de cobre con presencia de arsénico y antimonio, constituyen un problema que la metalurgia no ha podido resolver. En el caso del arsénico (As), cuando está bajo la especie mineral de arsenopirita (FeAsS), es posible controlar o reducir el contaminante por flotación; sin embargo cuando esta como enargita, tetraedrita/tennantita (cobre gris), no es posible reducir las impurezas por flotación, siendo necesario realizar tratamientos pirometalúrgico o hidrometalúrgico.

El principal problema causado por el arsénico (As) y el antimonio (Sb), es generado al fundir los concentrados de cobre gris pues la mayor parte del As y Sb se volatilizan como As_2O_3 , Sb_2O_3 junto al dióxido de azufre (SO_2) y una proporción muy baja queda en la fase escoria. Cuando los gases de As y Sb se enfrían, se produce la condensación de estos, y el dióxido de azufre se transforma en ácido sulfúrico, su calidad depende directamente de la eficiencia en la eliminación previa del As.

El Perú al 2012, es el 2^{do} exportador de concentrados de cobre al mercado chino, y es afectado económicamente cuando los concentrados reportan contenidos de arsénico y antimonio superiores al 0.5%, recibiendo castigos económicos por cada 0.1% adicional, y si llegase al 3%, los castigos son más severos y es difícil colocarlo en el mercado. Casi todas las fundiciones consideran al arsénico un elemento con la mayor penalidad, por lo cual el precio de los concentrados es disminuido algunas veces al punto que las penalidades son tan grandes que pierden su valor comercial.

En la presente investigación, se plantea una lixiviación alcalina haciendo uso de los reactivos químicos como el sulfuro de sodio y la soda cáustica, que han demostrado su poder disolvente selectivo sobre el arsénico, generando concentrados con mayor valor agregado.

1.1.1. Problema Principal

¿Se podrá lixiviar en medio alcalino el arsénico contenido en las moléculas de cobre gris presente en los concentrados complejos de cobre, hasta obtener productos limpios de fácil comercialización (%As<0.3), sin alterar la composición de los elementos valiosos (Cu, Ag y Au)?



1.1.2. Problemas Secundarios

- ¿Cuáles son las condiciones óptimas de trabajo en las variables controladas: Temperatura de lixiviación, Tiempo de lixiviación, Concentración del lixivante, Relación Líquido/Sólido?.
- ¿Cuál es el modelo cinético que permitirá establecer la velocidad de lixiviación del arsénico en medio alcalino, contenido en el cobre gris?.
- ¿Será factible económicamente el proceso propuesto "Lixiviación alcalina del arsénico contenido en el mineral cobre gris, presente en concentrados de cobre"?

1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1. Objetivo General

Lixiviar en medio alcalino el arsénico contenido en las moléculas de cobre gris presentes en los concentrados complejos de cobre, hasta obtener productos de fácil comercialización cuyas concentraciones sean menores a 0.3%; esto sin alterar la composición de los elementos valiosos (Ag, Cu y Au) en los concentrados.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones óptimas de trabajo en las variables controladas:

- Temperatura de lixiviación
 - Tiempo de lixiviación
 - Concentración del lixivante
 - Relación L/S
- Determinar un modelo cinético que permita establecer la velocidad de lixiviación del arsénico en medio alcalino, contenido en el cobre gris.
 - Evaluar la factibilidad económica del proceso propuesto “Lixiviación alcalina del arsénico contenido en el mineral cobre gris, presente en concentrados de cobre”.

1.3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

Con el desarrollo de la tesis se pretende lograr lo siguiente:

- Evitar castigos económicos por alto contenido de arsénico presente en concentrados de cobre gris.
- Simular el comportamiento de la remoción de arsénico en concentrados de cobre gris, evaluando las variables a estudiar a fin de determinar su importancia e influencia en la cinética de lixiviación del arsénico.
- Obtención de datos estadísticos para pruebas en planta piloto.
- Alternativa a los tratamientos pirometalúrgicos.

1.4. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DEL ESTUDIO

Siendo Perú al 2012, el 2^{do} productor en concentrados de cobre a nivel mundial, surge la necesidad de realizar investigaciones por las mineras de la zona central del Perú, por presentar problemas en la comercialización de sus concentrados complejos que reciben castigos económicos por el contenido de arsénico y antimonio.

China el principal país demandante de concentrados de cobre, ha experimentado una leve desaceleración en su inversión y ha anunciado un menor crecimiento económico al esperado, esta economía junto con los países del bloque asiático, siguen importando significativas cantidades de estos metales y se prevé que la demanda mundial de concentrados de cobre se incrementará 4.5% hasta el 2017 y 5.3% para las próximas 2 décadas.

Hay antecedentes de remoción de antimonio en concentrados de cobre, pero en esta tesis se plantea hacer uso de los reactivos sulfuro de sodio y soda cáustica como agentes lixiviantes con la finalidad de remover el arsénico presente en el cobre gris, evaluando temperatura y nivel de concentraciones.

La importancia general radica principalmente en la obtención de concentrados limpios en contaminantes haciendo uso de métodos

alternativos amigables con el medio ambiente como los tratamientos hidrometalúrgicos, generando concentrados de fácil comercialización a un costo económico rentable, esto sin las alteraciones de los metales pagables como son: la plata y el cobre. Las razones expuestas justifican plenamente el desarrollo del trabajo de tesis.

1.5. Hipótesis de la Investigación

1.5.1. Hipótesis General

Mediante un tratamiento hidrometalúrgico con sulfuro de sodio y soda cáustica es posible solubilizar el arsénico ($\%As_{\text{final}} < 0.3$) formando compuestos solubles como los thioarsenitos y los thioarsenatos.

1.5.2. Hipótesis Específicas

- El porcentaje de remoción de arsénico aumentará con los incrementos de la temperatura de trabajo, la concentración del lixivante y el tiempo de reacción.
- El modelo cinético plantea que la velocidad de lixiviación del arsénico estará controlada por la cinética de reacción y la velocidad de transferencia de masa en medio alcalino.
- Es factible técnica y económicamente el proceso propuesto "Lixiviación alcalina del arsénico contenido en el mineral cobre gris, presente en concentrados de cobre".

1.6. Antecedentes vinculados a la Investigación

Hay investigaciones a nivel laboratorio como los tratamientos hidrometalúrgicos desarrollados para remover contenidos de arsénico y antimonio presentes en los concentrados de cobre (Enargita, Tetrahedrita).

Entre las fuentes tenemos:

Walter Rivera Huamán, tesis 2006, enfocó su tesis en la **“Lixiviación alcalina de un concentrado de enargita (Cu_3AsS_4) con hipoclorito de sodio (NaClO)”**. En este trabajo se efectuaron pruebas experimentales a fin de determinar las condiciones físicas y químicas en las cuales es posible lixiviar el arsénico contenido en la enargita con el agente lixivante el hipoclorito de sodio (NaClO) en medio alcalino con apoyo de la soda cáustica (NaOH) para evitar la descomposición del NaClO . Los resultados mostraron que el arsénico es rápidamente lixiviado en forma de arsenato (HAsO_4^{2-}). Uno de los parámetros críticos de control fue la temperatura y las concentraciones del NaClO y NaOH .

Policarpio Suero Iquiapaza, 2000, enfocó su investigación en el **“Estudio de eliminación de arsénico y antimonio en concentrados de plata por el método de lixiviación”**. En este trabajo se desarrollaron pruebas experimentales a un concentrado de plata donde el principal

componente es la tetrahedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) mediante la lixiviación solamente con soda cáustica (NaOH). Se evaluaron las variables como: la temperatura, presión, dilución, temperatura, concentración de soda cáustica y tiempo de lixiviación. Además se realizaron pruebas con ácido clorhídrico para mejorar la ley de concentrados de plata.

Baláz, Achimovicová, Ficeriová, Kammel y Sepelák 1998, estudiaron la **“Lixiviación de mercurio y antimonio en la tetrahedrita activada mecánicamente con soluciones alcalinas sulfuradas”**, sin embargo información detallada de la cinética de disolución de la tetrahedrita en soluciones sulfuradas no ha sido totalmente documentada. **Samuel A. Awe y Ake Sandstrom, 2009**, evaluaron el efecto de la temperatura de reacción, tamaño de partícula del mineral, las concentraciones del sulfuro de sodio (Na_2S) y soda cáustica (NaOH), investigados para estudiar la cinética de reacción de la tetrahedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) en soluciones alcalinas de sulfuradas.

CAPÍTULO II

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Depósitos complejos de Cu – Ag – Pb – Zn en el Perú

A lo largo de la cordillera occidental del Perú existen decenas de yacimientos. En la zona centro del Perú, Cerro de Pasco está situado en una de las pocas áreas donde la formación Excelsior del Paleozoico inferior alcanza una elevación de 4200 msnm o más. La falla longitudinal de cerro separa la formación Excelsior al oeste de las calizas pucará. Una completa chimenea de explosión atraviesa la formación excelsior, su sección horizontal es ligeramente oval. Tres tipos de rocas han sido distinguidas dentro de la chimenea:

- Aglomerado de Rumiallana
- Fragmental de Lourdes
- Pórfidos de cuarzo – monzonita

Las soluciones ascendieron principalmente a lo largo de los márgenes este y sur de la chimenea resultando en la formación de un gran macizo de pirita – sílice, cuerpos de plomo – zinc y cobre – plata.

Cuerpo de Pirita – Sílice, fue ocupado entre la zona de contacto de la falla longitudinal y la chimenea, el macizo de pirita – sílice tiene la forma de un cono asimétrico invertido. Los análisis químicos realizados en miles de muestras indican que la sílice es tan abundante como el hierro, por lo que

determinaron cuerpo de Pirita – Sílice. En efecto el cuarzo es el mineral no metálico más abundante de gangas y probablemente se formó simultáneamente con la pirita.

Lazy (1949), ha realizado un estudio microscópico detallado, concluyendo que hay por lo menos seis u ocho tipos posibles que pueden ser distinguidos por la base del color, anisotropismo, aspecto general, forma, etc. Estos están caracterizados de la manera siguiente, desde el más antiguo hasta el más joven.

TABLA N° 2.1
ANÁLISIS SIGNIFICATIVOS DE LAZY

Tipo	Anisotropismo	Tamaño de Grano	Otras Características	Nivel de Contaminantes
I	Medio a Fuerte	Medio a Grueso	Inclusiones orientadas de Pirrotita y Calcopirita	Contiene 0.01 – 1.0 % de As
II	Moderado	Fino	Amarillo, ligeramente mas oscuro que la pirita I, libre de inclusiones	Contiene 0.01 – 1.0 % de As
III	Débil a Moderado	Medio	Compacto amarillo claro	Contiene 0.01 – 1.0 % de As, Sb y Bi
IV	Moderado	Fino	Similar a la pirita II, amarillo mas oscuro que la pirita I o III.	Contiene 0.01 – 1.0 % de As, Sb y Bi
V	Moderado	Fino	Poroso, se oxida rápidamente	Contiene 1 – 10 % de As y entre 0.01 – 1.0 % de Sb
VI	Moderado	Fino	Amarillo claro	

(Fuente: Lazy, 1949)

Bowditch (1935), sugiere que el anisotropismo de la pirita puede ser debido a la presencia de arsénico. Este elemento se presenta en cantidades significativas de acuerdo a los análisis significativos de Lazy, mostrados en el cuadro superior.

El cuerpo de pirita – sílice probablemente debe su origen y forma a la interacción de varios factores. Los fluidos que depositaron este gran volumen de minerales (más de 100 millones de toneladas de sulfuros concentrados) se originaron presumiblemente de la misma cámara magmática que alimento el volcán original.

Vetas y cuerpos de cobre – plata, la mineralización de Cobre – Plata se extiende desde la superficie hasta una profundidad de 800 metros. La porción central más productivas de estas vetas de cobre – plata consiste principalmente de enargita – pirita. La Tenantita – tetraedrita es el mineral de cobre que más abunda después de la enargita, generalmente entrecrece con la calcopirita o esta bandeada con la esfalerita, galena o pirita V. Todos los otros minerales de cobre aparte de la enargita y tenantita, se presentan en cantidades subordinadas o solo localmente (calcopirita, bornita, bornita anaranjada, calcosita y covelita). La temperatura de formación parece haber sido lo suficientemente alta como para permitir un solución sólida significativa entre los minerales de cobre.

La calcopirita es común solo en un área de sistemas común de vetas cleopatra (nivel 2500) o chimenea tubular de cobre – plata donde está asociada con la calcosita, bornita, enargita, tenantita y pirita III.

2.2. Mercado de los minerales

La valorización de los productos minerales o metales constituye una parte esencial de cualquier estudio de viabilidad de un proyecto, el cual hablamos de los ingresos previstos para el desarrollo de su modelo de negocio. La venta de los productos mineros se da en un mercado determinado y especializado, es de ahí donde se obtienen los ingresos necesarios para cubrir los gastos de producción, amortizar las inversiones necesarias y devolver un retorno de capital invertido por los accionistas de la empresa. Los valores de los minerales dependen, de los acuerdos comerciales y volatilidad de las cotizaciones de los metales como consecuencia de la oferta y demanda en las principales bolsas internacionales donde se tranzan estos “commodities”. El balance entre la oferta y la demanda se contempla en el marco del mercado global, por lo que normalmente el comercio de los minerales se realiza mediante operaciones de comercio internacional.

Las formas o métodos para determinar el valor de un mineral o concentrado de mineral varían según su forma física y composición de los

elementos metálicos complementarios al metal principal contenido. **El precio del concentrado** se establece sobre la base del metal contenido más que sobre el propio peso bruto en sí mismo.

2.2.1. Comercialización de minerales

La comercialización de minerales comprende una visión general sobre los mercados de producción y consumo, de los minerales y metales en el mundo. Los productos metálicos básicos de mayor demanda y volumen de producción son: cobre, plomo, zinc, aluminio, níquel y estaño.

También tienen significado por su valor de mercado, los minerales y metales clasificados en el rubro de preciosos como es el caso del oro, la plata y el platino.

La comercialización de minerales permite definir la oferta y demanda de los productos mineros en un horizonte de tiempo, en función del cálculo del tipo y cantidades de productos minerales que producirán y consumirán en el futuro los diferentes actores de la industria.

2.2.2. Procesos y productos de los minerales para su comercialización

a. Concentrados

Es el producto mineral que ha sido sometido a diversos procesos (flotación, lixiviación, gravimetría, entre otros), para separar

la mayor parte de la ganga del mineral y recuperar los contenidos valiosos. Los concentrados llevan el nombre del mayor metal contenido, pudiendo ser concentrados de cobre, plomo, zinc y otros. Los concentrados que contienen el metal principal y está acompañado por otros elementos, además de materiales residuales, que en la negociación se convierten en elementos pagables y/o penalizables, dependiendo de las condiciones operativas del comprador o refinería que procesará el concentrado.

b. Metales Fundidos

Los concentrados se procesan en otros lugares y en otras infraestructuras bajo procesos totalmente diferentes de la concentración, en general son procesados por otras empresas en hornos de reverberos con la finalidad de eliminar las impurezas y el contenido de azufre, para obtener de ellos metales con un mayor nivel de pureza de modo que puedan ser utilizados en galvanizadoras, acerías, manufactureras, etc.

Se debe aclarar sin embargo, que los productores del concentrado no reciben el 100% del valor del metal fino recuperable, dada la aplicación de deducciones estándar que no son controlables por ninguna de las partes.

2.2.3. El mercado del cobre

a. Principales usos de cobre a nivel mundial

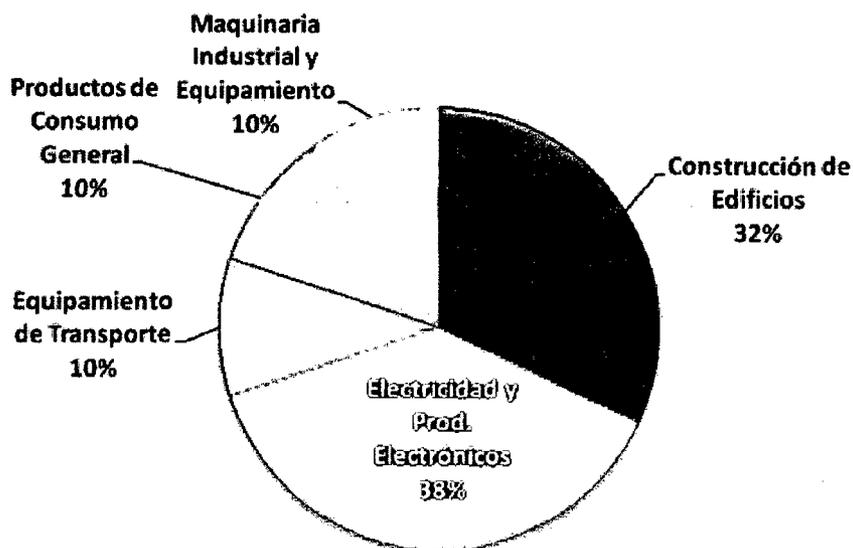
La perspectiva para el mercado de cobre a nivel internacional es positiva, independiente de los problemas coyunturales que se puedan presentar, derivados de la volatilidad internacional.

Hoy en día el mercado se encuentra en una situación de déficit, el fundamento para este déficit se sostiene en que la globalización ha permitido que países menos desarrollados mejoren sus condiciones materiales de vida.

Esto genera una tendencia de producción hacia bienes que satisfagan necesidades básicas, los que son altamente intensivos en el uso de cobre. El equipamiento propio de la vida urbana, el uso de autos o medio de transporte, entre otros permite tener buenas perspectivas para el consumo futuro del cobre. El destino principal de este producto es en electricidad y productos electrónicos con 38%, como lo muestra la figura N° 2.1. El 32% se usa en construcción de edificios, el 10% es ocupado en equipamiento de transportes, 10% para consumo general y un 10% es ocupado en maquinaria industrial.

FIGURA N° 2.1

PRINCIPALES USOS DE COBRE A NIVEL MUNDIAL 2011



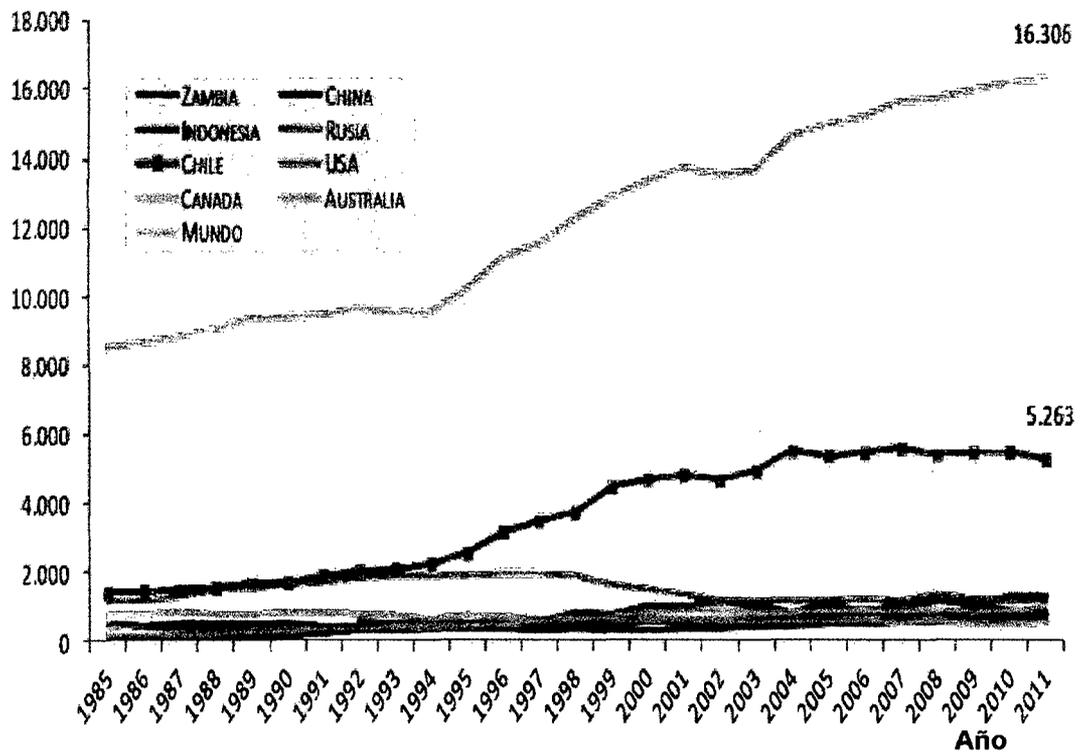
(Fuente: Wood Mackenzie)

b. Oferta mundial del cobre mina

En el periodo 1985 – 2011, la producción mundial de cobre mina aumento desde 8.5 a 16.3 millones de TM. Chile ha sido el país que registra la mayor tasa de crecimiento (5.1%) pasando desde una producción de 1.4 a 5.3 millones de TM. Chile mantiene esta producción desde el 2004, debido al deterioro en la ley del cobre para minerales concentrados y minerales lixiviables. Los países que siguen a Chile son Perú y China, con una producción en el 2011 de aproximadamente 1.2 millones de TM cada uno.

GRÁFICO N° 2.1
EVOLUCIÓN MUNDIAL PRODUCCIÓN DE COBRE MINA (1985 –
2011)

TM Cu Mina



(Fuente: Wood Mackenzie, Cochilco)

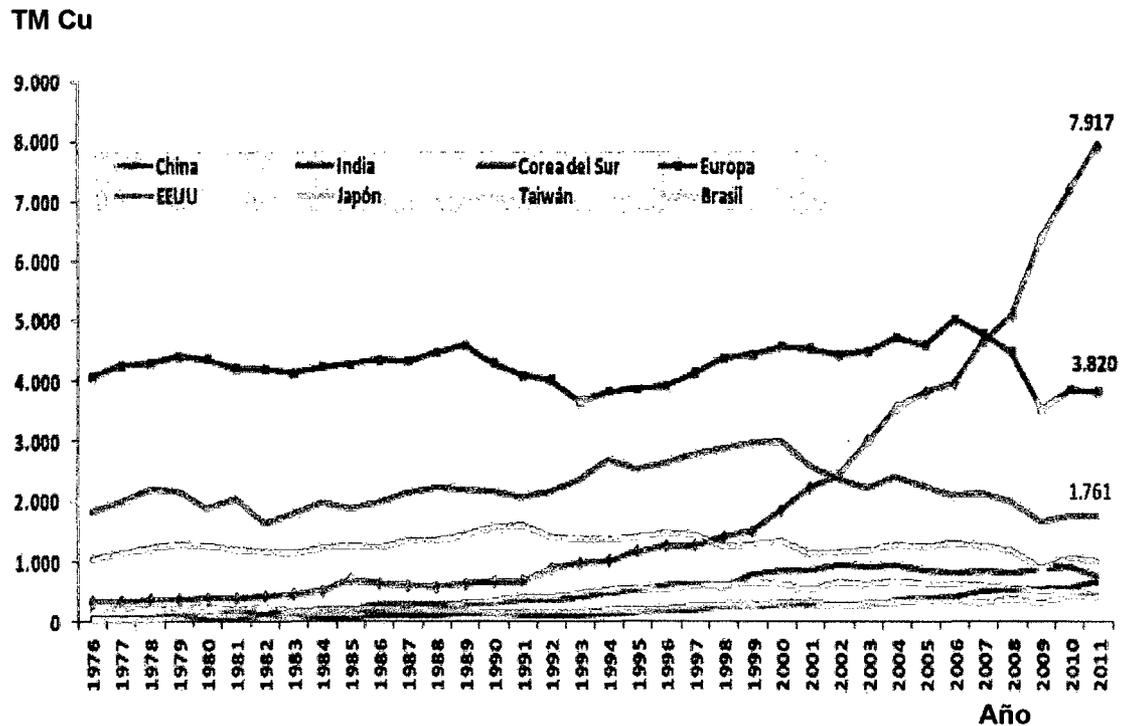
c. Demanda mundial del Cobre Refinado

Entre los mercados de consumo más importantes tenemos los siguientes:

- **China:** Es el mayor importador de minerales en el mundo, es autosuficiente en la producción de cobre.
- **EE.UU:** Debido a su estructura industrial altamente desarrollada; señala insuficiencia en su producción minera y de reciclaje.
- **Japón:** En las últimas 4 décadas, se ha convertido en importante comprador de minerales, manteniendo contratos de largo plazo para la compra de concentrados en especial de cobre y zinc.
- **La Comunidad Europea:** Muestra una producción de minerales de cobre, insuficientes para su requerimiento industrial. Este detalle, indica un importante mercado de importación de concentrados.

GRÁFICO N° 2.2

EVOLUCIÓN PRINCIPAL, PAÍSES CONSUMIDORES DE COBRE (1985 – 2011)



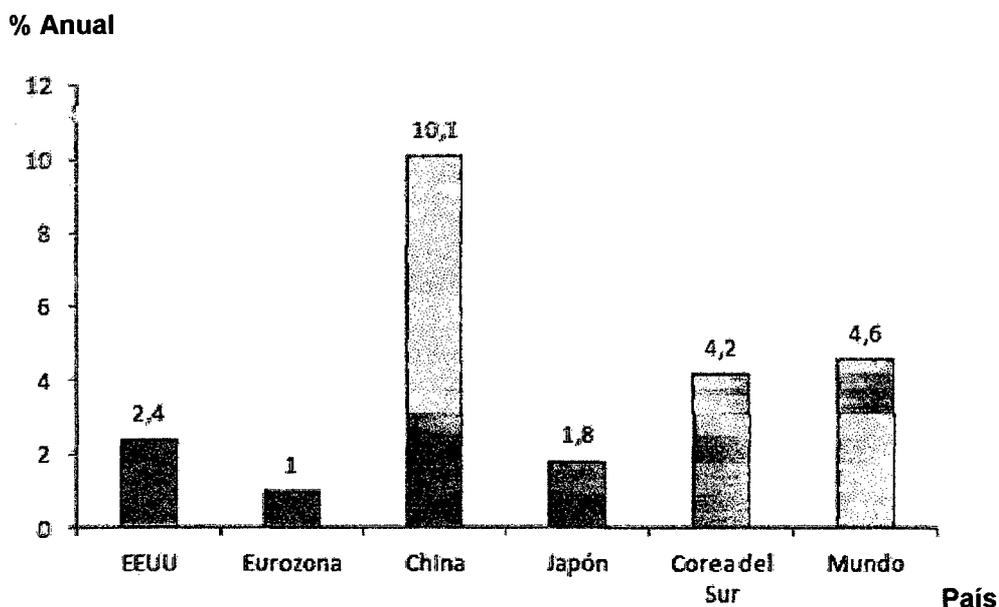
(Fuente: Wood Mackenzie, Cochilco)

Dada la perspectiva mundial, el consumo de cobre crecería a una tasa de 3.5% anual en el periodo 2010 – 2025, proyección basada en un crecimiento de la producción industrial de 4.6%.

GRÁFICO N° 2.3

TASA DE CRECIMIENTO LARGO PLAZO PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

(2010 - 2025)



Fuente: Wood Mackenzie (Junio 2012)

Para China se anticipa un crecimiento promedio anual de 5.7% para el periodo 2010 – 2025, asumiendo un crecimiento de la producción industrial del 10.1 % para el mismo periodo. Cabe hacer presente que la tasa proyectada de crecimiento del consumo en china en el periodo 2010 – 2025 es inferior a la registrada en el periodo 2000 – 2009 (14.7%).

2.3. Procesos de Lixiviación

Muchas sustancias biológicas, así como compuestos inorgánicos y orgánicos, se encuentran como mezclas de diferentes componentes en un sólido. Para separar el soluto deseado o eliminar el soluto indeseable de la fase sólida, esta se pone en contacto con una fase líquida. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o solutos se difunden desde el sólido a la fase líquida, lo que permite una separación de los componentes originales del sólido. Este proceso se llama lixiviación líquido - sólido o simplemente lixiviación.

La operación unitaria se puede considerar, como una extracción, aunque el término también se refiere a la extracción líquido - líquido. Cuando la lixiviación tiene por objeto eliminar con agua un componente indeseable de un sólido, el proceso recibe el nombre de lavado.

El proceso de lixiviación para materiales orgánicos e inorgánicos son de uso común en los procesos metalúrgicos. Los metales útiles suelen concentrarse en mezclas de grandes cantidades conteniendo metales indeseables; la lixiviación permite extraerlos en forma de sales solubles, por ejemplo: sales de cobre se lixivian de los minerales molidos que contienen otras sustancias por medio de soluciones de ácido sulfúrico; las sales de cobalto y níquel se lixivian de sus minerales con mezclas de ácido sulfúrico - amoníaco - oxígeno.

2.4. Métodos de lixiviación de sulfuros

Los métodos de lixiviación de especies sulfuradas pueden ser divididos en dos grupos:

- a. En ausencia de agentes oxidantes
- b. En presencia de agentes oxidantes

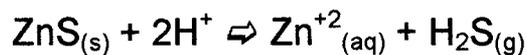
2.4.1. Lixiviación en ausencia de agentes oxidantes

Pocos sulfuros son lixiviables bajo condiciones de ausencia de oxidantes. No obstante, los casos conocidos pueden clasificarse de acuerdo a las siguientes tres alternativas de tratamiento posibles, las que se verán con más detalle en esta sección:

- a. Sulfuros solubles en medio ácido
- b. Sulfuros solubles en medio alcalino
- c. Sulfuros que forman complejos solubles.

a. Sulfuros solubles en medio ácido

A temperatura ambiente estas reacciones son lentas, por esta razón se usan temperaturas superiores a 100 °C, bajo presión de 4 a 10 atmósferas. El ácido sulfúrico diluido disuelve algunos sulfuros metálicos con liberación de H₂S por ejemplo:



El gas liberado puede ser oxidado y recuperado en forma de azufre elemental. **Pawlek y Pietsch (1957)** estudiaron el efecto de una solución al 10% H_2SO_4 a 120°C , sobre sulfuros, el H_2S formado fue impulsado por gas nitrógeno, extrayendo las siguientes conclusiones:

- Sulfuros Solubles: **ZnS, CoS, NiS, FeS**
- Sulfuros parcialmente solubles: **FeS₂**
- Sulfuros insolubles: **PbS, CuS, As₂S₃, Sb₂S₃, CdS.**

Cuando estos sulfuros son sometidos a la lixiviación con un ácido, se produce normalmente liberación de ácido sulfhídrico, según se aprecia en la reacción genérica:

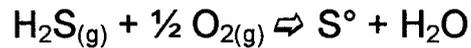


Donde:

Me: Metal

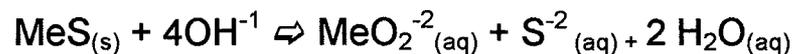
Este gas sulfhídrico puede fácilmente convertirse a azufre elemental, S^0 , mediante oxidación controlada, a 400°C , sobre un catalizador de alúmina, Al_2O_3 . Dicho proceso de conversión del H_2S a

S° elemental, es conocido como el proceso Claus y está representado por la reacción:

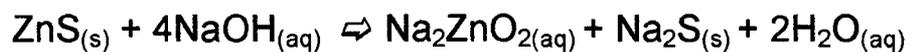


b. Sulfuros solubles en medio alcalino

También aquí se prefiere trabajar a temperaturas superiores a las del ambiente, sobre los 100°C y con una presión de 4 a 10 atmósferas, por lo que a temperatura ambiente estas reacciones son lentas, no siendo así a temperaturas superiores, como es el caso de la galena, **PbS** y la blenda (o esfalerita), **ZnS**. En estos casos, cuando se usa un medio alcalino, éste forma con el metal un anión estable, según se observa de la reacción general:



Por ejemplo el NaOH es sugerido para la lixiviación de PbS y ZnS, formando Plumbatos y Zincatos solubles respectivamente:



Este tipo de tratamiento con solvente alcalino no presenta aplicaciones industriales conocidas, en la actualidad, a menos que se trate del procesamiento para limpieza de residuos en procesos de limitada importancia.

Jangg (1963), Sugirió el tratamiento de menas piriticas complejas con solución de NaOH a 400 °C y bajo presión, por esta vía el sulfuro de hierro es cubierto por un oxido hidratado, los sulfuros de Cobre y Níquel no son afectados.



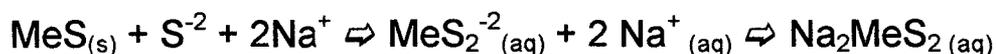
Luego es posible mediante la flotación, previo este tratamiento, separar concentrados de sulfuros no ferrosos.

c. Sulfuros que forman complejos solubles

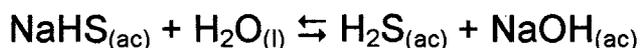
Los sulfuros que forman complejos solubles son dados con la aplicación del **sulfuro de sodio, Na₂S** y el **cianuro de sodio, NaCN**.

En el caso del **sulfuro de sodio**, los sulfuros que se adecuan para este proceso de acomplejamiento son: oropimente, **As₂S₃**, estibina, **Sb₂S₃**, bismutina, **Bi₂S₃**, los sulfuros de estaño, **SnS** y **Sn₂S₃**

y el cinabrio: **HgS**. La reacción general termina en la formación del tiocomplejo del metal correspondiente, y es la siguiente:



Por ejemplo, se suele agregar soda cáustica, NaOH, a la solución para evitar la hidrólisis del Na₂S:



Si bien no es muy divulgado, este es un proceso sumamente interesante en sus potencialidades para limpiar contaminantes de concentrados sulfurados, minerales indeseables, como puede ser cualquiera de los indicados más arriba.

Por ejemplo, los contenidos de mercurio, como cinabrio, en la mayor parte de los concentrados sulfurados (de cobre, níquel, etc.) que van a las fundiciones provocan fuertes penalizaciones en sus valores de compra, que incluso pueden llegar al rechazo de un embarque, por su grave riesgo ambiental. Este proceso proporciona una alternativa hidrometalúrgica muy sencilla para la limpieza del mercurio contenido en concentrados sulfurados, que además es

ambientalmente muy atractiva para retirar dicho contaminante. El cinabrio puede lixiviarse con una solución conteniendo 4% Na_2S y 1% NaOH . Después el mercurio, Hg^0 , se puede precipitar fácilmente, por ejemplo, por cementación con virutas o polvo de aluminio, Al^0 . De igual modo, los contenidos de antimonio, de bismuto o de arsénico, pueden ser reducidos o eliminados con este proceso que es muy simple. [9]

En el caso del **Cianuro de sodio**, ha sido también propuesto como agente disolvente acomplejante, particularmente para los sulfuros de cobre. En general, todos los sulfuros de cobre son solubles, en mayor o menor grado, en soluciones alcalinas de cianuro, excepto la calcopirita que es casi totalmente insoluble. La mayor diferencia se establece en las respectivas cinéticas de disolución.

Esto se aprecia en el Gráfico N° 2.4, donde además se incluyó la curva cinética de la malaquita (carbonato de cobre), que es altamente soluble en las soluciones de cianuro, como una referencia para comparar la facilidad de disolución de las distintas otras especies.

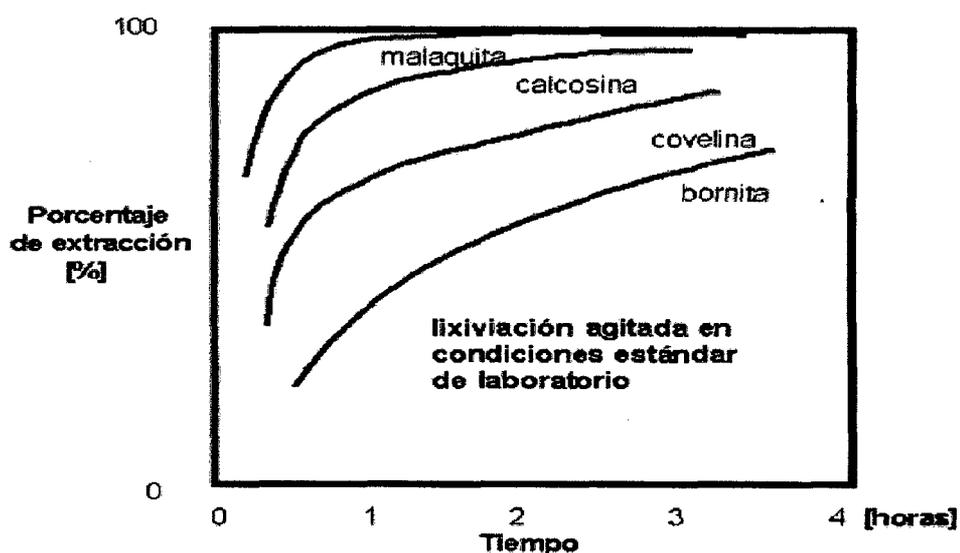
El cianuro de Sodio tiene acción solvente sobre los sulfuros y es sugerido para la lixiviación de menas de sulfuros de Cobre

(Especialmente, cobres secundarios, como la chalcocita, covellita, etc.):



GRÁFICO N° 2.4

CINÉTICAS DE DISOLUCIÓN DE DIFERENTES ESPECIES MINERALES DE COBRE, CON SOLUCIONES DE CIANURO.



(Fuente: EDWILDE YOPLAC, 2006)

2.4.2. Lixiviación en presencia de agentes oxidantes

Los agentes oxidantes más comunes usados para lixiviar especies minerales sulfuradas son:

- Oxígeno y agua oxigenada

- **El ión férrico**
- **El ácido nítrico**
- **El ácido sulfúrico concentrado**
- **El gas cloro disuelto**
- **El hipoclorito de sodio.**

Al elegir el oxidante más adecuado, debe tenerse presente que el oxígeno como agente oxidante tiene la gran ventaja que no necesita ser regenerado y que no introduce iones extraños en el sistema de lixiviación los que pueden contaminar el producto. Lo mismo ocurre con el agua oxigenada, aunque por su precio y disponibilidad puede no resultar tan conveniente. Por el contrario, por ejemplo, cuando se usa el FeCl_3 como agente lixivante, éste se reduce a ión ferroso y tiene que ser separado y re-oxidado antes de su recirculación al circuito.

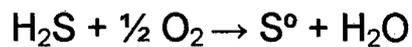
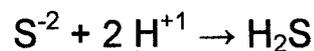
El mecanismo de lixiviación **en presencia de agentes oxidantes** puede ser: **tipo químico** o bien de **tipo electro-químico**:

a. Mecanismo de Tipo Químico

El **mecanismo de tipo químico** puede conducir a la formación de azufre elemental o bien de sulfatos.

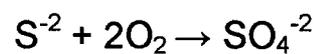
- **Mecanismo químico, con formación de azufre elemental, S⁰:**

Normalmente se trata del caso de los sulfuros que son solubles en ácido, por ejemplo, la pirrotina:



- **Mecanismo químico, con formación de sulfatos, SO₄⁻²**

Este caso ocurre en medio neutro. Son muy lentos en condiciones ambientales pero se aceleran a temperaturas altas. En general se pueden representar así:



b. Mecanismo de Tipo Electroquímico

En este caso se trata de procesos de disolución de sulfuros que son totalmente insolubles en ácido, estos conducen a la formación de azufre elemental, S⁰, el cual puede ser oxidado más aún

dependiendo de las condiciones de la lixiviación: **temperatura, pH de la solución y Eh del agente oxidante**. En general, el proceso electro-químico puede representarse diferenciando entre las reacciones de oxidación y de reducción:



Algunas reacciones típicas de reducción son las siguientes:

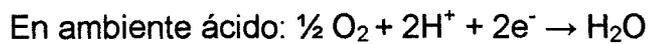
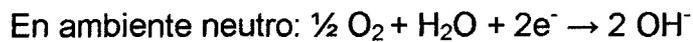


TABLA N° 2.2

**RESUMEN DE LOS DIFERENTES PROCESOS PROPUESTOS PARA
LIXIVIACIÓN DE MINERALES SULFURADOS Y CONCENTRADOS
SULFURADOS.**

Oxidante	Medio	Reacción	Ejemplos de Aplicación
Ausente	Ácido	$MeS + 2H^+ \rightarrow Me^{2+} + H_2S$	$Ni_3S_2 + 6HCl \rightarrow 3NiCl_2 + 2H_2S + H_2$
	Básico	$MeS + 4OH^- \rightarrow MeO_2^- + S^{2-} + 2H_2O$	$PbS + 4NaOH \rightarrow Na_2PbO_2 + Na_2S + 2H_2O$
			$ZnS + 4NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + Na_2S + 2H_2O$
	Sulfuro alcalino	$MeS + S^{2-} \rightarrow MeS_2^{2-}$	$HgS + Na_2S \rightarrow Na_2HgS_2$ $Sb_2S_3 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3Sb_2S_3$ $As_2S_3 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3As_2S_3$
Cianuro Alcalino	$MeS + 3CN^- \rightarrow Me(CN)_3^- + S^{2-}$	$Cu_2S + 6NaCN \rightarrow 2Na_2[Cu(CN)_2] + Na_2S$	
Presente	Agua	$MeS + 2O_2 \rightarrow Me^{2+} + SO_4^{2-}$	$ZnS + 2O_2 \rightarrow ZnSO_4$
	Ácido	$MeS + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Me^{2+} + S^0 + H_2O$	$ZnS + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnSO_4 + S^0 + H_2O$
	Básico	$MeS + 4OH^- + 2O_2 \rightarrow MeO_2^- + SO_4^{2-} + 2H_2O$	$MoS_2 + 6NaOH + 9/2 O_2 \rightarrow Na_2MoO_4 + Na_2SO_4 + 3H_2O$
			Amoniacal

(Fuente: EDWILDE YOPLAC, 2006)

2.5. Agentes de Lixiviación

Para que se lleve a cabo en forma eficiente el proceso de lixiviación debemos tomar en cuenta las siguientes proposiciones:

- Liberación de los minerales, concentrados o productos metalúrgicos para recuperar el elemento valioso. Factores económicos usualmente deciden el tamaño de partícula de la mena a ser procesado.
- Fácil lixiviación de constituyentes solubles en una mena o concentrado con un agente de lixiviación adecuado.

La elección de un agente de lixiviación depende de muchos factores:

- Las características físicas y químicas del material a ser lixiviado.
- Costo del agente lixivante y aspectos ambientales.
- Acción corrosiva de los agentes lixiviantes y consecuentemente los materiales de construcción.
- Selectividad para decidir el constituyente a ser lixiviado.
- Habilidad de ser regenerado, por ejemplo en la lixiviación de zinc por ácido sulfúrico, el ácido es regenerado durante la electrolisis.

2.6. Termodinámica y cinética química de la lixiviación del As presente en el cobre gris

2.6.1. Aspectos Termodinámicos

La termodinámica es la rama de la fisicoquímica que proporciona las herramientas conceptuales necesarias para enfocar la

respuesta a la posibilidad de ocurrencia de una transformación física o química. Sus resultados son determinantes en los casos en que indique negativamente la imposibilidad termodinámica de una determinada transformación.

Sin embargo, no ocurre lo mismo al contestar afirmativamente con una respuesta termodinámica favorable por lo que queda aún la posibilidad de que la cinética de esa transformación pueda ser tan lenta que, para los fines prácticos, resulte imposible lograrse el equilibrio termodinámico esperado en tiempos razonables. Así también puede ocurrir que sean posibles, durante tiempos razonablemente prolongados, la existencia de estados y/o compuestos intermedios transicionales – termodinámicamente menos favorables y de carácter metaestables pero cuyo carácter de transición se prolongue tanto que para los efectos prácticos, sean asimilables a una situación estable dentro de los pasos limitados en que ocurre un proceso.

De igual manera para un compuesto o estado que resulte termodinámicamente muy estable en situaciones de equilibrio, puede que esta situación no sea alcanzada nunca debido a una cinética muy lenta, pero siempre que se consideren tiempos finitos de observación de la respectiva transformación. [4]

Como es usual cuando se tratan de procesos químicos, la termodinámica aplicada a la hidrometalurgia es usada para calcular

las condiciones de equilibrio químico entre especies. Estas especies pueden ser sólidas, líquidas, gases o solutos. Diferentes tipos de información pueden ser requeridas en diferentes circunstancias y esto puede ser dispuesto en formas diferentes. Tres de los métodos más usados son: diagrama de área de predominancia, diagrama de especies y determinación de equilibrios de fases en soluciones concentradas.

a. Diagrama de área de predominancia

Los diagramas de área de predominancia muestran las condiciones en las cuales sólidos, líquidos, gases y solutos predominan dentro de un sistema lo cual es la mayoría de los casos de interés para la hidrometalurgia pues involucra al agua. Los sistemas pueden ser simples, por ejemplo Cu – H₂O, o más complejos como Cu – S – H₂O, o Cu – Fe – S – H₂O. Las variables usadas son pH y el potencial de oxidación (E°_h). Estos diagramas son análogos a los diagramas de Pourbaix usados particularmente en los estados de corrosión. Alternativamente si el sistema involucra un gas el cual reacciona y se disuelve en agua, por ejemplo CO₂, donde el pH y el logaritmo de la presión parcial del gas pueden ser usadas como las variables. Tales diagramas señalan la química del sistema a una temperatura particular y un conjunto de actividades de

las especies solutos, y donde la fugacidad es aplicable para reactantes gaseosos. [10]

Frecuentemente es necesario conocer la concentración o al menos la actividad de una especie en particular en la solución y como las proporciones de las diferentes especies presentes, las cuales pueden ser numerosas en soluciones multicomponentes, cambian con las condiciones químicas.

b. Diagrama de fases

Formas convenientes de los diagramas de fases muestran como la fracción de la cantidad total de un metal presente la cual existe como una especie particular cambia cuando las condiciones son alteradas, por ejemplo el pH, E_{ox}° . En soluciones multicomponentes, conteniendo un número de metales y aniones por ejemplo, si la actividad de cada una de las especies consideradas, simples o complejas, pueden ser graficadas.

c. Determinación de equilibrios de fases

Los equilibrios de fases en soluciones concentradas no son tratados de igual manera como para construir diagramas. En cambio un modelo de la energía de Gibbs (acuoso) es usado para calcular solubilidades en un sistema. En general de estos métodos para

visualizar la información concerniente a equilibrios, la energía de Gibbs es mínima cuando el equilibrio termodinámico es logrado. En sistemas reales, sin embargo, factores cinéticos pueden evitar que este sea alcanzado.

En un proceso hidrometalúrgico la lixiviación de un metal de una mena es llevado a cabo a una relativa baja temperatura, frecuentemente debajo de los 200 °C. La velocidad de reacción puede ser lenta y dependerá del mineral que contiene al metal. Por ejemplo en condiciones oxidantes ácidas el cobre es disuelto más rápido en la calcosita (Cu_2S) que en la calcopirita (CuFeS_2). Por tanto en un proceso hidrometalúrgico, la naturaleza de los minerales presentes es importante, lo cual no es el caso cuando un concentrado de sulfuros de cobre es alimentado a un horno. El tipo de proceso usado para recuperar un metal de una mena depende de la naturaleza química que contiene a dicho metal.

2.6.2. Diagrama de área de predominancia del cobre gris

La lixiviación puede ser llevada a cabo bajo ciertas condiciones. Esta puede ser desarrollada en soluciones básicas, bajo condiciones oxidantes. Las condiciones particulares escogidas para la lixiviación son gobernadas primero por la naturaleza del material presente y el grado de selectividad requerido en el proceso de lixiviación. En

condiciones apropiadas para la lixiviación, es posible disolver ciertos componentes metálicos o no metálicos de un material complejo y dejar otros no atacados, para convertirlos en especies sólidas insolubles, las cuales serán recogidas en los residuos de la lixiviación.

Una adaptación de considerable utilidad en hidrometalurgia es el diagrama potencial – pH ó diagrama de Pourbaix. Estos diagramas fueron desarrollados primero para estudios en el campo de la corrosión. Sin embargo se ha encontrado un amplio uso en tópicos concernientes con la termodinámica de los sistemas acuosos. Si el diagrama es dividido en cuatro cuadrantes imaginarios, las condiciones que prevalecen en cada cuadrante son respectivamente, izquierda superior, oxidante ácida; derecha superior, oxidante básica; izquierda inferior, reductora ácida; derecha inferior, reductora básica.

[5]

En el caso del cobre gris $(\text{Cu,Fe,Ag})_{12}(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$ del grupo de la tetrahedrita, para estudiar su lixiviación hemos definido el proceso hidrometalúrgico que debe seguirse para separar sus elementos componentes y en que fases (sólido, líquido o gas).

La estrategia de lixiviación a estudiar fue la de separar el As y otros contaminantes del cobre gris, en una fase líquida, quedando el cobre y la plata en fase sólida. Esto se logró en un medio alcalino exento de oxidantes, para ello se estudiaron los diagramas $E_h^\circ - \text{pH}$.

de los elementos de interés, componentes del cobre gris (Cu, Ag, As, S) y se analizó desde el punto de vista termodinámico los cambios fisicoquímicos que sufrió dicho mineral al ser sometido a las condiciones de lixiviación alcalina propuesta en esta investigación.

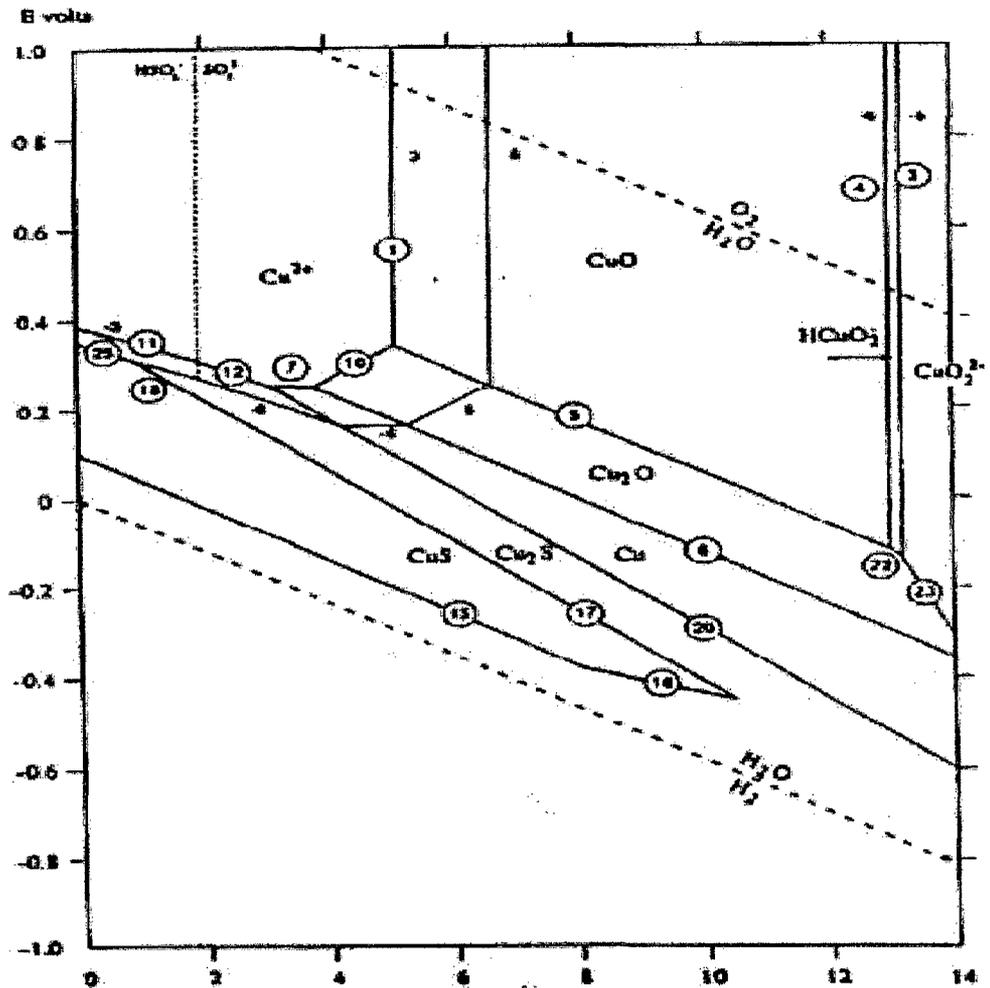
a. Diagrama de estabilidad del sistema Cu – S – H₂O

El diagrama de equilibrio del gráfico N° 2.5 representa al sistema Cu – S – H₂O a 25 °C. Las sustancias sólidas consideradas son Cu, CuO, Cu₂O, CuS y Cu₂S. El hidróxido cúprico Cu(OH)₂ es menos estable que el CuO y tiende a ser convertido a este último. Por tanto el diagrama de equilibrio considerando solo CuO representa el equilibrio estable, mientras si consideramos Cu(OH)₂ estaríamos considerando un equilibrio metaestable.

Al observar el diagrama de equilibrio, se aprecia que el cobre como elemento no es lixiviado (presenta inmunidad) por soluciones de carácter reductor en todo el rango de pH considerado; esto se da dentro del límite de estabilidad del agua.

GRÁFICO N° 2.5

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CU – S – H₂O A 298.15 K, SIN CONSIDERAR EL CU(OH)₂.



(Fuente: Burkin A., 2001)

Por otro lado, el cobre si presentará lixiviabilidad en soluciones ácidas ($\text{pH} < 5$) o soluciones fuertemente alcalinas ($\text{pH} > 13$) en condiciones oxidantes. No obstante soluciones de carácter neutro a ligeramente alcalinas oxidarán el cobre a CuO .

Esta observación permite predecir termodinámicamente que el cobre contenido en la tetrahedrita/tenantita (cobre gris) y calcopirita en ausencia de condiciones oxidantes permanecerá estable, en estado sólido, en soluciones neutras o alcalinas hasta valores de pH menores a 13.

b. Diagrama de estabilidad del sistema S – H₂O

El diagrama $E_{\text{h}}^{\circ} - \text{pH}$, para las condiciones donde las actividades de cada especie conteniendo azufre es 10^{-1} ó 10^{-4} es mostrado en el gráfico N° 2.6, bajo estas condiciones hay una región de estabilidad de azufre.

A un $\text{pH} < 3$ el equilibrio es entre HSO_4^{-1} y S. Si el potencial es reducido a valores más bajos el azufre producirá H_2S en solución a valores menores a 7.0 y HS^{-1} a valores de pH mayores a 7.0. Así también a valores de pH superiores a 7.0 hay una transformación directa entre SO_4^{-1} y HS^{-1} . [9]

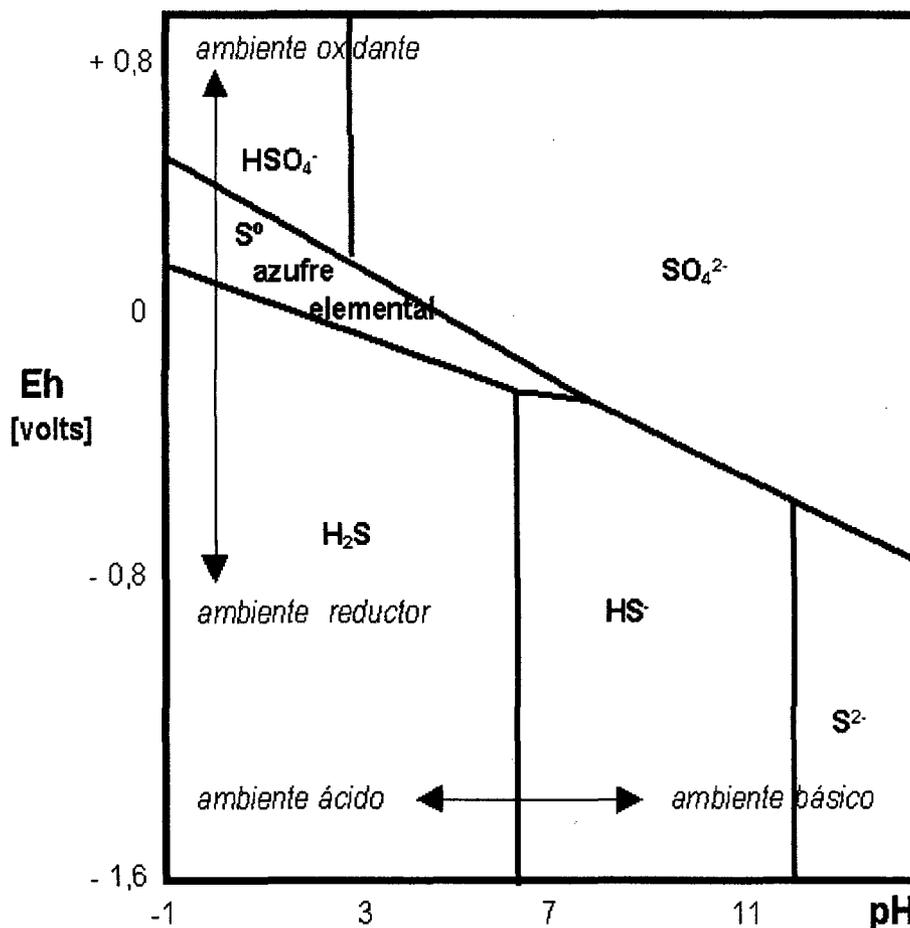
El diagrama de estabilidad del sistema S – H₂O, muestra que en soluciones acuosas ácidas o neutras el azufre es termodinámicamente estable porque este se encuentra dentro de los límites de estabilidad del agua. Además en regiones oxidantes del diagrama observamos la disolución del azufre a HSO_4^{-1} a valores de pH menores a 3. A valores de pH mayores, el azufre estable se

solubilizará como ión sulfato SO_4^{-2} . El sulfato (SO_4^{-2}) presenta estabilidad en soluciones acuosas ligeramente ácidas, neutras o alcalinas dependiendo del pH al que se encuentren, pues están dentro del límite de estabilidad del agua.

El azufre contenido en la tetrahedrita/tenantita (cobre gris) en presencia de soluciones alcalinas será solubilizado y presentará estabilidad termodinámica por encontrarse en la región de estabilidad del agua, formando complejos. Si el potencial es aumentado por medio de un agente oxidante, la estabilidad del ión sulfato no sería afectada, pero dependiendo del grado de alcalinidad del agua la evolución de oxígeno se haría presente.

GRÁFICO N° 2.6

DIAGRAMA E_h - PH DEL SISTEMA S - H₂O A 298.15 K



(Fuente: Edwilde Yoplac, 2006)

En conclusión a ello es posible predecir termodinámicamente que aún antes de sobrepasar el límite de estabilidad de agua, en condiciones alcalinas oxidantes, el azufre contenido en el cobre gris será solubilizado como ión sulfato el cual es termodinámicamente estable.

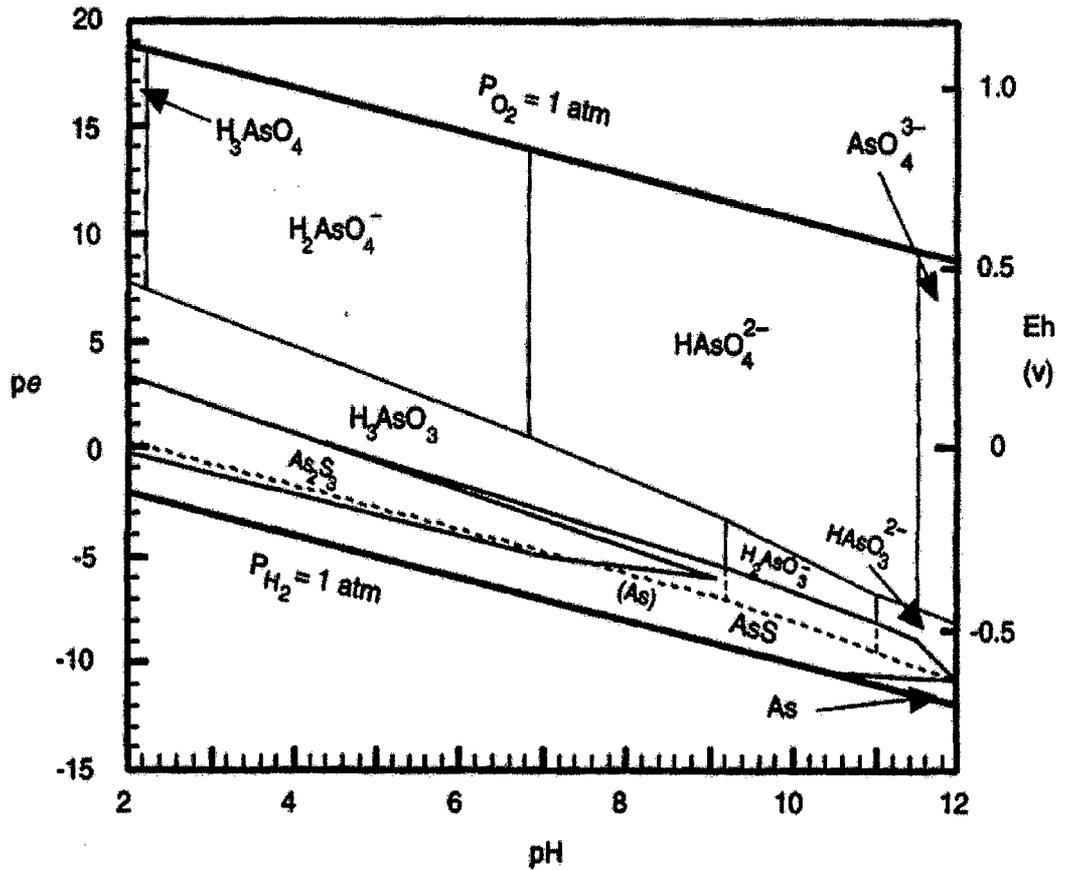
c. Diagrama de estabilidad del sistema As – S – H₂O

El diagrama de estabilidad del gráfico N° 2.7 es válido solo en ausencia de sustancias con las cuales el arsénico puede formar complejos o sales insolubles. El arsénico elemental es un elemento muy noble con una considerable porción de su dominio de estabilidad superpuesta sobre el rango de estabilidad del agua. Es por tanto un elemento estable en agua y soluciones acuosas a todos los pH, libres de agentes oxidantes.

Dependiendo del pH el arsénico puede ser oxidado a ácido arsenioso (H_3AsO_3), arsenitos ($\text{H}_2\text{AsO}_3^{-1}$, HAsO_3^{-2}); una mayor oxidación convertiría estos en ácido arsénico (H_3AsO_4) y arseniatos ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$, HAsO_4^{-2} , AsO_4^{-3}). Los arsenitos y arseniatos están dentro de la región de estabilidad del agua, por lo que termodinámicamente estas especies de arsénico se harán presentes en soluciones acuosas, solo dependerá del pH al cual se encuentra la solución.

GRÁFICO N° 2.7

DIAGRAMA E°_H - PH DEL SISTEMA AS - S - H₂O A 298.15 K



(Fuente: www.appliedspeciation.com/Arsenic-Diagrams.html)

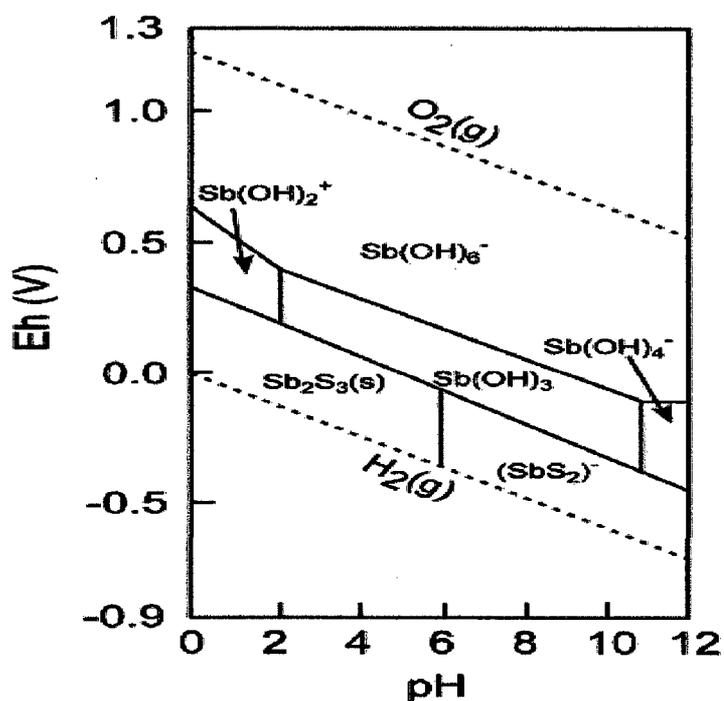
En conclusión, si agregamos algún agente oxidante a la solución, la presencia de estos iones se hará más notoria y la evolución del oxígeno empezará a darse al sobrepasar la zona de estabilidad del agua. Por tanto el arsénico con o sin agentes oxidantes, termodinámicamente hablando, será lixiviado (solubilizado) y formará los compuestos mencionados los cuales

dependerá del pH al que se encuentre la solución. En condiciones alcalinas oxidantes el arsénico contenido en el cobre gris será solubilizado a AsO_4^{3-} , separándolo del cobre, con lo cual la molécula de la tenantita sería dividida con la lixiviación del arsénico.

Un caso similar ocurrirá con el Antimonio (Sb), en condiciones fuertemente alcalinas será solubilizado, separándolo del cobre de la molécula de tetraedrita.

GRÁFICO N° 2.8

DIAGRAMA E_h° - PH DEL SISTEMA Sb - S - H₂O A 298.15 K



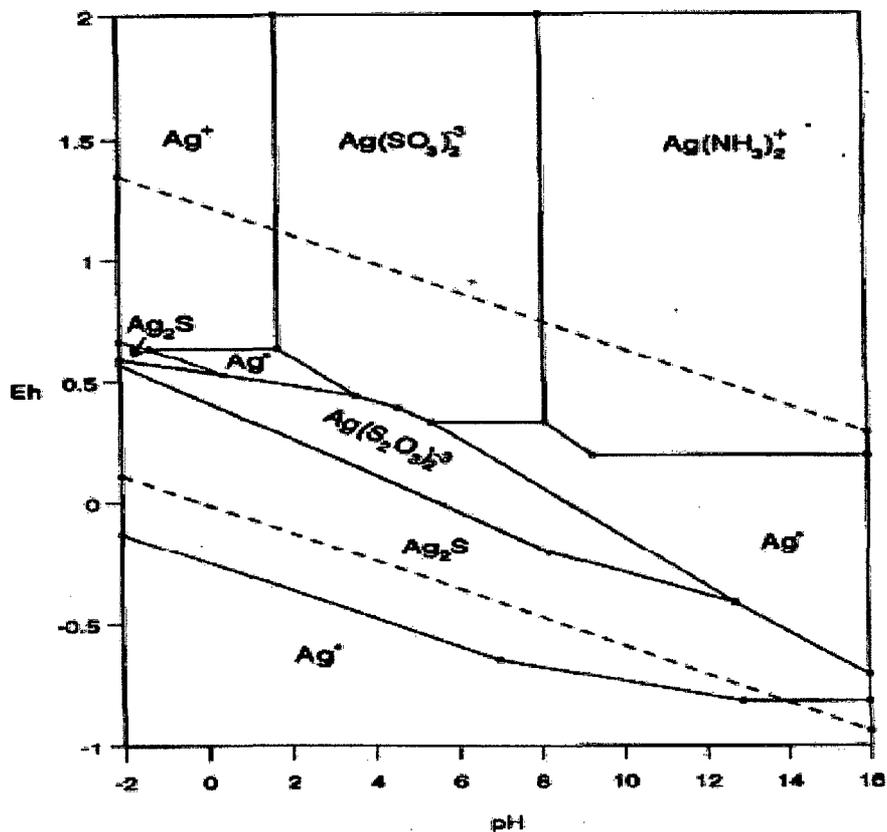
(Fuente: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825202000892)

d. Diagrama de estabilidad del sistema Ag – S – N – H₂O

El diagrama $E_{\text{h}}^{\circ} - \text{pH}$ del sistema, es mostrado en el gráfico 2.8, bajo estas condiciones hay una región de estabilidad de la plata (Ag), para cualquier condición de pH. En condiciones fuertemente oxidantes la plata es solubilizada (lixiviada) en todo rango del pH. En condiciones alcalinas las formas estables de la plata son Ag, y Ag₂S.

GRÁFICO N° 2.9

DIAGRAMA $E_{\text{h}}^{\circ} - \text{pH}$ DEL SISTEMA AG – S – N – H₂O A 298.15 K



(Fuente: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/7403/Capitulo3.pdf>)

2.7. Factibilidad Termodinámica de la Lixiviación

Al observar y discutir estos diagramas de estabilidad para cada componente elemento constituyente del concentrado de cobre gris, podemos establecer que la tenantita no es termodinámicamente estable en soluciones acuosas, pues dichos diagramas sugieren que esta sulfosal $(\text{Cu,Fe,Ag})_{12}(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$ se oxidará a sólidos como Cu_2S , CuS y en soluciones acuosas como SO_4^{2-} y AsOS^- , debido a que los diagramas de estabilidad de cada elemento analizado independientemente así lo predicen.

2.8. Aspectos cinéticos

Una vez que se dispone de las herramientas termodinámicas para predecir si un determinado proceso es posible, aún así no podrá realizar una aplicación industrial, debido a que se necesitará información adicional para saber cuánto tiempo demorará en reaccionar, es decir, saber su velocidad de reacción.

2.9. Procesos heterogéneos en la metalurgia extractiva

La información termodinámica permite la determinación de la posición de equilibrio, así como de las energías involucradas. Esta información suele ser suficiente para reacciones rápidas como muchas de las que se realizan a elevadas temperaturas. Sin embargo, muchos procesos de importancia,

sobre todo en hidrometalurgia, se verifican en condiciones de baja o moderada velocidad de reacción. En este caso, la información cinética es esencial para el diseño de los procesos.

La cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo. No solo es útil en diseño sino también en la investigación de los mecanismos de reacción. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tiene las condiciones para favorecerla o inhibirla. Las reacciones heterogéneas que transcurren en la inmensa mayoría de los procesos de la metalurgia extractiva son catalizadas.

Muchos conceptos de la cinética homogénea como son orden de reacción, energía de activación, complejo activado, etc., se mantienen en **cinética heterogénea**. No obstante existe una característica diferencial: la reacción tiene lugar a través de una interfase.

Toda reacción heterogénea en acción, cae dentro de 5 categorías, basadas sobre la naturaleza de la interface: **Sólido-gas, sólido-liquido, sólido-sólido, liquido-gas y liquido-liquido.**

En la siguiente tabla se da ejemplos de los diferentes tipos de reacciones heterogéneas. En todos estos casos, las moléculas reaccionantes tienden a ser transferidas de una fase a la otra

TABLA N° 2.3

TIPO DE REACCIONES HETEROGÉNEAS NO CATALIZADAS

Interfase	Tipo	Ejemplos
Sólido-gas		Físico: Adsorción
	$S_1 + G \rightarrow S_2$	Químico: Oxidación de metales
	$S_1 \rightarrow S_2 + G$	Descomposición de carbonatos y sulfatos
	$S_1 + G_1 \rightarrow S_2 + G_2$	Oxidación de sulfuros ó reducción gaseosa de óxidos
Sólido-Líquido	$S \rightarrow L$	Físico: Fundición
	$S_1 + L_1 \leftrightarrow L_2$	Disolución, cristalización
	$S_1 + L_1 \rightarrow S_2 + L_2$	Químico: lixiviación de sulfuros
	$S_1 + L_1 \rightarrow S_2 + L_2$	Cementación
Sólido-sólido	$S_1 \rightarrow S_2$	Físico: sinterización, transformación de fases
	$S_1 + S_2 \rightarrow S_3 + G$	Químico: Reducción de óxidos por carbón
	$S_1 + S_2 \rightarrow S_3 + S_4$	Reducción de óxidos ó haluros por metales
Líquido-gas	$L \leftrightarrow G$	Físico: Destilación, condensación y absorción
	$L_1 + G_1 \rightarrow L_2 + G_2$	Químico: Fabricación de aceros por el proceso neumático
	$L_1 + G \rightarrow L_2$	Absorción de gases en agua
Líquido-líquido		Extracción por solventes orgánicos
	$L_1 \leftrightarrow L_2$	Reacción escoria-metal
		Extracción metal líquido-de metal líquido

(Fuente: Edwilde Yoplac, 2006)

2.10. Cinética de las reacciones en sistemas heterogéneos

Una velocidad de reacción es una expresión cuantitativa del cambio de composición de un sistema en función del tiempo. Por lo tanto es conveniente examinar previamente las dependencias generales en la cinética heterogénea antes de plantear expresiones de velocidad y leyes experimentales. Para ello se analizará **las dependencias de la velocidad de reacción, la velocidad de reacción, el efecto de la temperatura y la teoría de la velocidad total de reacción.**

La expresión cinética global debe incorporarse los distintos procesos (v_i), que implican tanto etapas de transporte físico como de la reacción; si los caminos son paralelos e independientes: $v = \sum (v_i)$, mientras que si son sucesivos todas las etapas transcurrirán a la misma velocidad en estado estacionario $v = v_i$

2.10.1. Dependencia de la velocidad de reacción

La velocidad de reacción en sistemas heterogéneos depende fundamentalmente de:

- a. Naturaleza de las sustancias
- b. Concentración de reactantes fluidos
- c. Temperatura
- d. Catalizadores

- e. Área de interfase
- f. Geometría de interfase
- g. Naturaleza de interfase
- h. Presencia y naturaleza de productos de reacción en la interfase

a. La naturaleza de las sustancias

Determina la estructura y energía del complejo activado interfacial a través del cual progresará la reacción.

b. La concentración de los reactantes fluidos

Afecta tanto a los procesos químicos superficiales como a la velocidad de transporte. En la ecuación de velocidad se observa la influencia que tienen los reactivos o al menos alguno de ellos en la velocidad de la reacción.

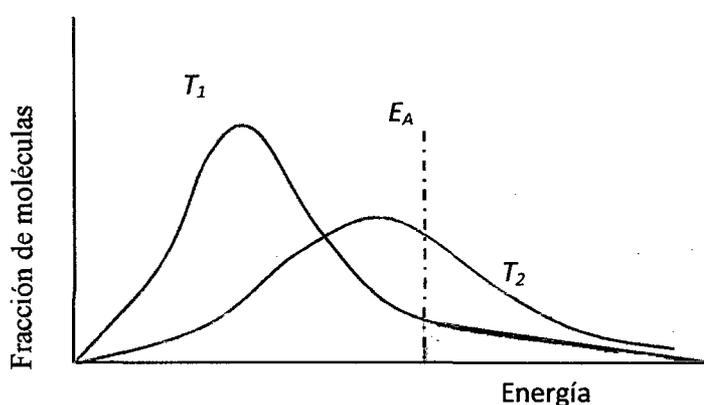
En general, al aumentar la concentración de éstos se produce con mayor facilidad el choque entre moléculas y aumenta la velocidad.

c. Aumento de la temperatura

Generaría un aumento de la constante de velocidad, y por tanto de la velocidad de una reacción, porque la fracción de moléculas que sobrepasan la energía de activación es mayor. Así, a T_2 hay un mayor

porcentaje de moléculas con energía suficiente para producir la reacción, que a T_1 .

GRÁFICO N° 2.10
VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE LA VELOCIDAD CON LA
TEMPERATURA



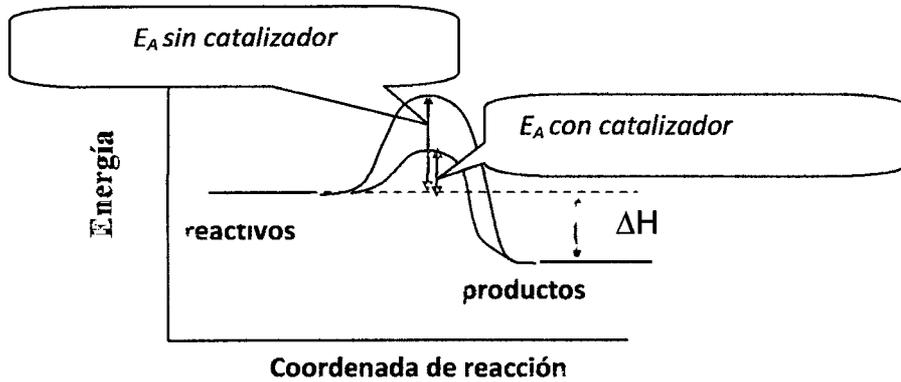
(Fuente: Edwilde Yoplac, 2006)

d. Catalizadores

Intervienen en alguna etapa de la reacción pero no se modifican, pues se recuperan al final y no aparecen en la ecuación global ajustada. Modifican el mecanismo y por tanto la E_a de la reacción. Sin embargo, no modifican las constantes de equilibrio.

GRÁFICO N° 2.11

PERFIL DE REACCIÓN CON Y SIN CATALIZADOR



(Fuente: Edwilde Yoplac, 2006)

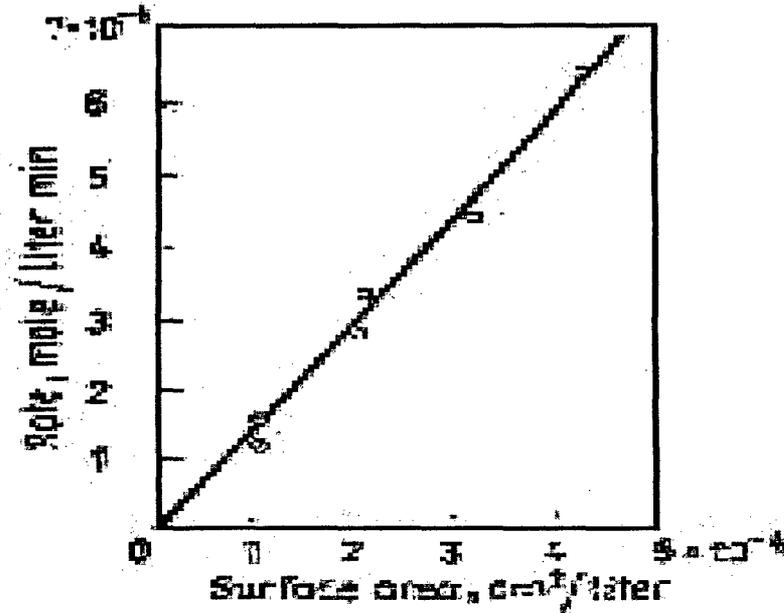
e. Área de la interfase

Desde que en las reacciones heterogéneas las moléculas reaccionantes son transferidas de una fase a la otra, la velocidad de transferencia depende del área superficial de la interface.

Por lo tanto, las reacciones que involucren sólidos, las partículas finas reaccionan mejor que las partículas gruesas, debido a la mayor área superficial formada, tal como se puede observar en la siguiente grafica

GRÁFICO N° 2.12

EL EFECTO DEL ÁREA SUPERFICIAL DE LA PIRITA SOBRE LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN ACUOSA



(Fuente: Edwilde Yoplac, 2006)

En las reacciones liquido-gas y liquido-liquido, las dos fases son usualmente mezcladas íntimamente a pequeñas burbujas de gas o pequeñas gotas de líquido, debido a que son formadas grandes áreas superficiales, trayendo como consecuencia el incremento de la velocidad.

f. Geometría de la interfase

La forma de un sólido en una reacción con un líquido ó un gas, juega un rol importante en la determinación de la velocidad de una reacción:

- Si es de la forma de una chapa ó disco, el área superficial es constante alrededor de la reacción, por lo tanto la velocidad es constante.
- Si los sólidos tienen la forma de una esfera o pellet, el área superficial cambia continuamente, como la reacción va procediendo y por lo tanto la velocidad también cambia.

Si estos cambios son tomados en consideración, es posible predecir la velocidad del proceso.

g. Naturaleza de la interfase

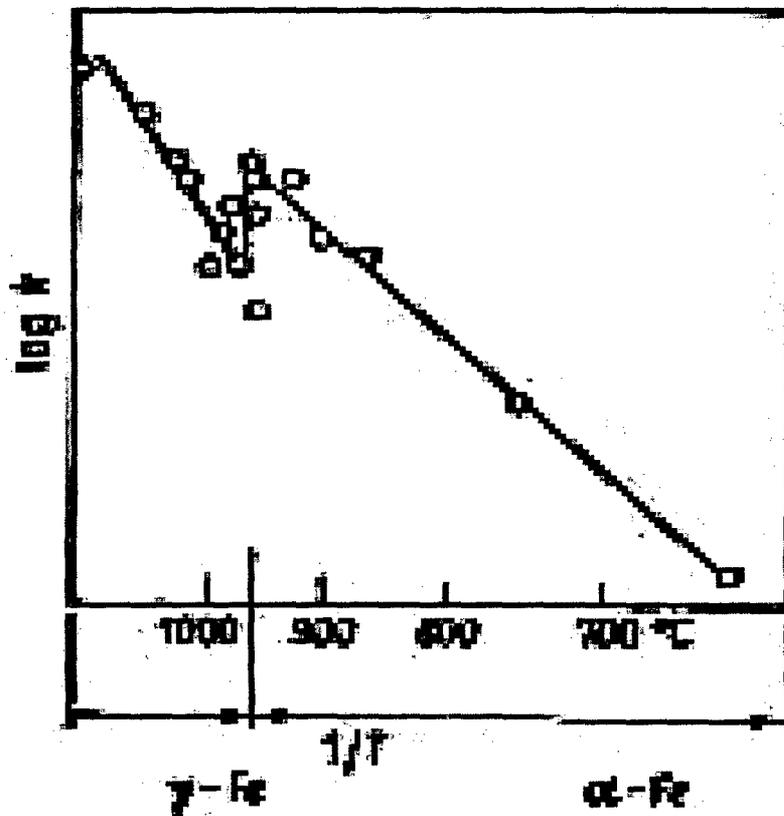
Para reacciones que involucran sólidos (sólido-gas, sólido-líquido y sólido-sólido), la naturaleza de la interface juega un rol importante en la determinación de la cinética de estos procesos.

Esto se debe a la presencia de defectos en la red y a vacancias. La red estructural de un sólido, también tiene influencia en la velocidad de reacción:

Por ejemplo: El $\text{Fe}\alpha$ que es cúbico de cuerpo centrado, tiene una velocidad de reacción diferente en agua saturada con CO_2 con respecto al $\text{Fe}\gamma$ que es cúbico de cara centrada tal como se puede apreciar en la siguiente grafica:

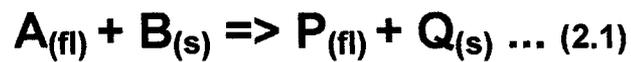
GRÁFICO N° 2.13

LA VELOCIDAD DE REACCIÓN EN AGUA SATURADA CON EL CO_2 , EN EL $\text{Fe}\alpha$ Y EL $\text{Fe}\gamma$.



(Fuente: Edwilde Yoplac, 2006)

La geometría, el área, la presencia y naturaleza de los productos en la interfase se comprende si se examinan las etapas que deben verificarse en un proceso heterogéneo. Un caso general de reacción sólido – fluido, del tipo:

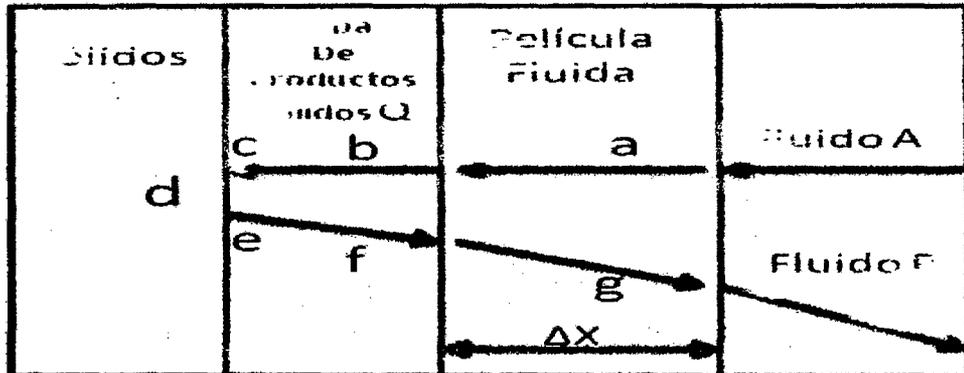


Las etapas son:

- a. Transporte de "A" a la superficie del sólido (difusión de A a través de una película fluida de espesor ΔX).
- b. Transporte de "A" a través de la capa de productos sólidos Q.
- c. Adsorción hacia la interfase
- d. Reacción química en la interfase
- e. Desorción de los productos de reacción
- f. Transporte de "P" a través de la capa Q de producto
- g. Transporte de "P" a través de la película fluida

FIGURA N° 2.2

ESQUEMA DE PROCESO HETEROGÉNEO FLUIDO - SÓLIDO



(Fuente: Elaboración propia)

El transporte a la interfase es el primer requisito para que se verifique la reacción. Generalmente una de las etapas presenta la mayor contribución a la resistencia global: etapa lenta o controlante, y puede considerarse como la única que influye sobre la velocidad (esto conduce a expresiones más sencillas). Debe tenerse muy en cuenta que en situaciones donde el factor limitante sea la transferencia de masa, las fuerzas conductoras son la difusión y el equilibrio de fases, mientras que cuando lo sea la velocidad de reacción, estas fuerzas son el equilibrio químico y su cinética. Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas c, d y e), la velocidad de reacción dependerá esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tendrá un control por transporte y por lo tanto las variables

hidrodinámicas (Velocidad de fluido, viscosidad, etc.) afectarán la velocidad de reacción. Por el contrario, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte, se tendrá un control químico. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectarán la velocidad de reacción. Para reacciones en las que se forma una capa de productos sólidos, la naturaleza de dicha capa puede afectar drásticamente a la velocidad de reacción.

A igualdad de otros factores, el área de la interfase afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de dicha área conlleva un aumento proporcional del número de puntos activos. Por ello en las reacciones en las que intervienen sólidos, una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción.

La geometría de la interfase es importante en los procesos en los que intervienen sólidos ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. A igualdad de otros factores, las partículas con geometría laminar reaccionarán rápidamente en contraste con otras formas geométricas.

La naturaleza de la interfase afecta a las etapas químicas de la reacción y es también especialmente importante en las reacciones en las que intervienen sólidos. La presencia de vacancias e impurezas

substitucionales o intersticiales modifica el número de puntos activos y también la estructura de los complejos activados.

2.10.2. Velocidad de reacción y leyes experimentales

Cuando se produce una reacción química, las concentraciones de cada uno de los reactivos y productos va variando con el tiempo, hasta que se produce el equilibrio químico, en el cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes

La velocidad de una reacción es la derivada de la concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo, tomada siempre como valor positivo.

Con objeto de que pueda ser combinada con la velocidad de transporte, la velocidad de reacción heterogénea se define a través de la unidad de superficie. Consideremos un proceso general de sólido – fluido:



La **velocidad de transporte** se define como el flujo de materia normal a la superficie unidad:

$$\text{Velocidad de transporte de A} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \dots (2.3)$$

Donde:

S: Área de la superficie del sólido

n_A : Número de moles de A

t: Tiempo

La velocidad de reacción respecto al fluido A, se define de la siguiente manera:

$$\text{Velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \dots \text{(2.4)}$$

Según la estequiometria de la reacción indica:

$$dn_B = b \cdot dn_A \dots \text{(2.5)}$$

La velocidad de reacción respecto al sólido B, se define de la siguiente manera:

$$\text{Velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) \dots \text{(2.6)}$$

Entonces, reemplazando la ecuación (2.5) en (2.6), resulta:

$$\text{Velocidad de reacción de B} = -b \cdot \frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \dots \text{(2.7)}$$

Donde:

S: Área de la superficie del sólido

n_A : Número de moles de A

t: Tiempo

b: coeficiente estequiométrico del sólido B

El signo negativo se introduce para obtener velocidades positivas ya que dn_A y dn_B son siempre negativas. Las unidades más usadas en la velocidad de reacción son: $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, aunque la unidad en SI es $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$.

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas en ciertos intervalos de condiciones, estas expresiones toman una forma general del tipo:

$$-\frac{1}{S}\left(\frac{dn_B}{dt}\right) = K \cdot \prod C_i^{n_i} \dots \quad (2.8)$$

Donde:

K: Constante de velocidad

$\prod C_i^{n_i}$: Producto de concentraciones de los reactantes fluidos (o presiones si se trata de gases) elevadas a las ordenes de reacción (n_i) respectivos.

En ciertos casos, se observan relaciones más complejas pero siempre con una estructura algebraica similar. Para una reacción en particular, la ecuación cinética puede cambiar al hacerlo las condiciones, lo que indica un cambio de mecanismo o del tipo de control. Debe tenerse en cuenta que en cinética heterogénea, una constante de velocidad puede ser:

- a. Una constante de transporte. En este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.
- b. Una constante química de velocidad. En este caso cuantifica el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase.
- c. Una constante mixta cuando el transporte y la reacción química tienen lugar a velocidades comparables.

En las ecuaciones cinéticas también pueden aparecer constantes de equilibrio cuando la concentración de la especie activa está determinada por un equilibrio.

2.10.3. Efecto de la temperatura

En la experiencia se observa que las constantes de velocidad dependen exponencialmente de la temperatura siguiendo la denominada ecuación de Arrhenius.

$$K = A * \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \dots (2.9)$$

Donde:

A: Factor pre-exponencial (denominado factor de frecuencia)

E_A : Energía de activación de la reacción.

En forma logarítmica la ecuación resulta:

$$\ln K = - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln A \dots (2.10)$$

Al representar los valores de $\ln K$ frente $1/T$ se obtiene una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es $(-E_A/R)$. Esto permite determinar la energía de activación del proceso si se conocen previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

Debe tenerse en cuenta que el valor de E_A es especialmente importante para deducir el tipo de control de una reacción heterogénea. En proceso sólido – fluido controlados por las reacciones químicas, la

energía de activación es superior a 30 KJ.mol^{-1} ($> 7.1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), mientras que en control por transporte se obtienen valores inferiores a 20 KJ.mol^{-1} ($< 5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). Energías de activación comprendidas entre 20 y 30 KJ.mol^{-1} señalan un control mixto.

Muchos procesos cambian el tipo de control al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas, las reacciones químicas son lentas y se tiene un control químico en muchos casos. Esto se manifiesta en una elevada energía de activación. Al aumentar la temperatura, se incrementa exponencialmente la velocidad de reacción y el proceso pasa a ser controlado por un transporte de materia, exhibiendo un cambio de energía de activación.

2.11. Preparación de los sólidos para la lixiviación

El método de preparación depende de muchos factores como la naturaleza del material del sólido a lixiviar por ejemplo la dureza, la porosidad etc.; del grado de proporción del constituyente soluble presente, de su distribución en el material sólido original, del contenido de insolubles, otros materiales insolubles y el tamaño de partícula original.

Si el material soluble está rodeado de una matriz de materia insoluble, el disolvente se debe difundir hacia el interior para ponerse en contacto y

disolver el material soluble, y después difundirse hacia afuera, esto ocurre en muchos procesos hidrometalúrgicos, en las que se lixivian sales metálicas de minerales metálicos. En estos casos se procede a una trituración y molienda previa de los materiales para aumentar la velocidad de lixiviación, pues de esta manera las proporciones solubles queda más accesible a la acción del disolvente. Si la sustancia soluble esta en solución sólida o ampliamente distribuida en su totalidad del sólido, la acción de lixiviación forma canales pequeños. La molienda de las partículas es innecesaria cuando el material soluble está disuelto en una solución adherida al sólido. Entonces se puede emplear un simple lavado similar al de precipitados químicos.

Cuando se trata de lixiviar concentrados de minerales, procedentes del proceso de flotación de sulfuros metálicos, que obviamente ya han pasado por reducción de tamaños de los sólidos y se encuentran como sólidos finos al igual que los relaves en este caso se proceden a lixiviar directamente, dando las condiciones que se requieren en cada caso, ya sea lixiviación ácida o alcalina en cualquiera de los casos es sugerente aplicar lixiviación por agitación tratándose de materiales finos.

2.12. Etapas Controlantes

Ahora nos ocuparemos de la formulación de los distintos controles determinados para un sistema heterogéneo enfocándonos en el caso de la formación de una capa de productos sólidos de la reacción. Considérese procesos del tipo:



Los tipos de control posible son el **control por transporte en la capa de productos sólidos, el control químico y el control mixto**. El control por difusión en la película fluida carece en general de sentido físico ya que, en caso de ser transporte el factor controlante, siempre es más lenta la difusión a través de una capa de productos sólidos que a través de una película fluida.

2.12.1. Transporte de materia a través de la capa de productos sólidos.

El perfil de concentración es mostrado en el grafico 2.13. En este caso se produce un gradiente de concentración de reactante fluidos en la capa de productos. La velocidad de la reacción química en la interface es mucho mayor que la velocidad de transporte de los reaccionantes a la interface, resultando:

$$C_{AS} = 0 \dots (2.12)$$

La difusión de "A" en la capa puede ser descrita por la ley de Fick:

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right) = D_f \cdot S \cdot \left(\frac{dC_A}{dx}\right) \dots (2.13)$$

$$J = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt}\right) = -D_f \left(\frac{dC_A}{dx}\right) = \frac{D_f}{\Delta l} (C_A - C_{AS}) \dots (2.14)$$

El coeficiente de difusión efectiva D_f , depende del coeficiente de difusión en fase fluida D , pero sobre todo de las características físicas de la capa (ε, τ)

$$D_f = \frac{D \cdot \varepsilon}{\tau} \dots (2.15)$$

Donde:

C_A : Concentración de A en la solución

C_{AS} : Concentración de A en la pared del sólido B

D_f : Coeficiente de difusión efectivo ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Δl : Espesor de la capa.

D: El coeficiente de difusión de la especie considerada en solución acuosa.

ε : Porosidad de la capa de producto (varía entre 0 y 1)

τ : Tortuosidad de la capa de producto con referencia al tipo de canales de la misma por donde el fluido difunde. (En general fluctúa entre 2 y 10).

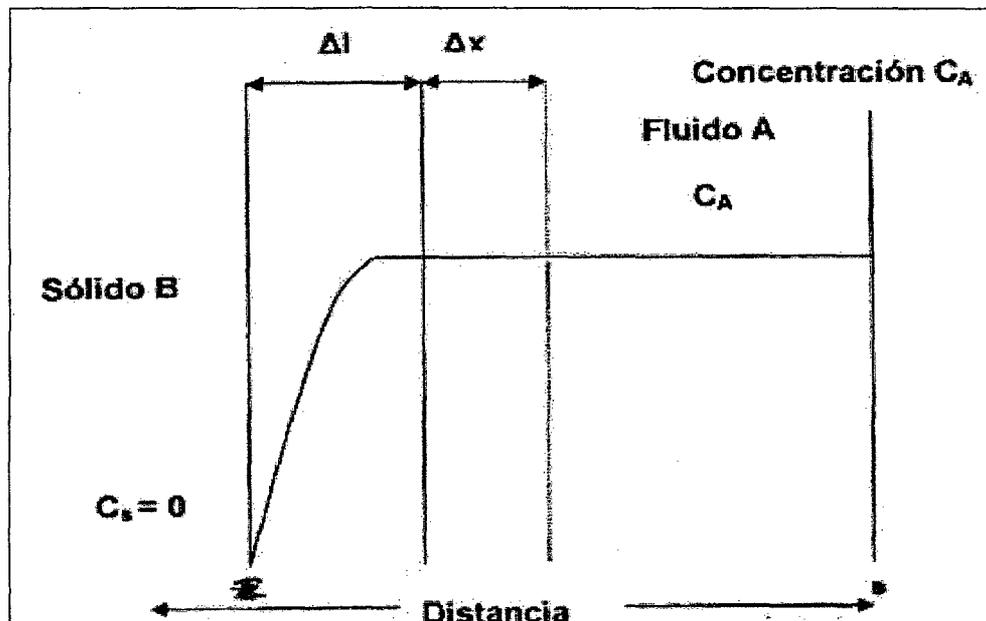
Normalmente τ se conoce, reemplazando (2.12) en (2.14) y en (2.7) la velocidad de transporte resulta:

$$-\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = b \frac{D_f}{\Delta l} (C_A) \dots \text{(2.16)}$$

Nótese que este caso no puede hablarse de constantes de transporte ya que cuando progresa la reacción aumenta Δl .

GRÁFICO N° 2.14

PERFIL DE CONCENTRACIONES CUANDO EL TRANSPORTE DE MATERIA ES LA ETAPA CONTROLANTE.



(Fuente: Walter Rivera, 2006)

Las principales características de este control son:

- Orden de reacción
- Poca dependencia con temperatura ($5 - 15 \text{ KJ.mol}^{-1}$) a no ser que la temperatura altere las características de la capa.
- Velocidad de reacción por unidad de superficie no constante.
- Se ajusta a una ley parabólica.

El control por transporte de materia en la capa de productos se presenta frecuentemente en piro metalurgia, sobre todo en los procesos de oxidación (tostación) de sulfuros y en la oxidación de metales, es decir, en reacciones que progresan en a través de capas más o menos porosas de óxidos. En hidrometalurgia este control es típico de la lixiviación de sulfuros (calcopirita, galena, esfalerita etc.) con agentes oxidantes (Fe^{3+} , Cu^{2+} , etc.) cuando estos originan capas más o menos porosas de azufre elemental.

2.12.2. El control químico

Cuando el transporte a través de la capa de productos es rápido comparado con la reacción química, no se forma ningún gradiente de concentración ($C_A = C_{AS}$) y la velocidad de reacción es independiente de la presencia de dicha capa. En este caso, para la velocidad de reacción del sólido B, se tiene:

$$-\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = bK_q C_A^n = bK_q C_{AS}^n \dots \text{(2.17)}$$

Donde " K_q " es la constante de reacción química de velocidad y n el orden químico de la reacción. Nótese que " K_q " será independiente de la hidrodinámica, muy sensible a la temperatura y "n" podrá tener

valores distintos de la unidad dependiendo del mecanismo de la reacción.

En hidrometalurgia, es típico de la lixiviación ácida de óxidos, de elevada energía reticular (ferritas, ilmenita, etc.), como las halogenaciones acuosas del oro, también se da en la oxidación de metales y de sulfuros cuando dan capas de óxidos muy porosos puede presentar un control de este tipo. Del mismo modo, la lixiviación de sulfuros en ciertas condiciones conduce a capas de azufre poroso y por tanto un control químico.

2.12.3. Control mixto en la capa de productos sólidos.

Cuando ambos procesos ocurren a velocidades comparables, se observa un perfil de concentraciones como el que se muestra en el gráfico 2.14. En condiciones estacionarias **ambas velocidades son del mismo orden de magnitud, la de reacción química y la de transporte de materia a través de la capa de productos**, en este caso un gradiente de concentración es formado a través de la capa límite, pero $C_{AS} \neq 0$, por lo que se requerirá determinar la concentración de A en la superficie.

Igualando las ecuaciones (2.14) y (2.17), Siendo $n = 1$, se tiene:

$$\frac{D_f}{\Delta l}(C_A - C_{AS}) = K_q C_{AS} \dots (2.18)$$

Despejando C_{AS} obtenemos:

$$C_{AS} = \frac{\frac{D_f}{\Delta l}}{K_q + \frac{D_f}{\Delta l}}(C_A) \dots (2.19)$$

Reemplazando (2.17) en (2.15) la velocidad de reacción del sólido B, resultará:

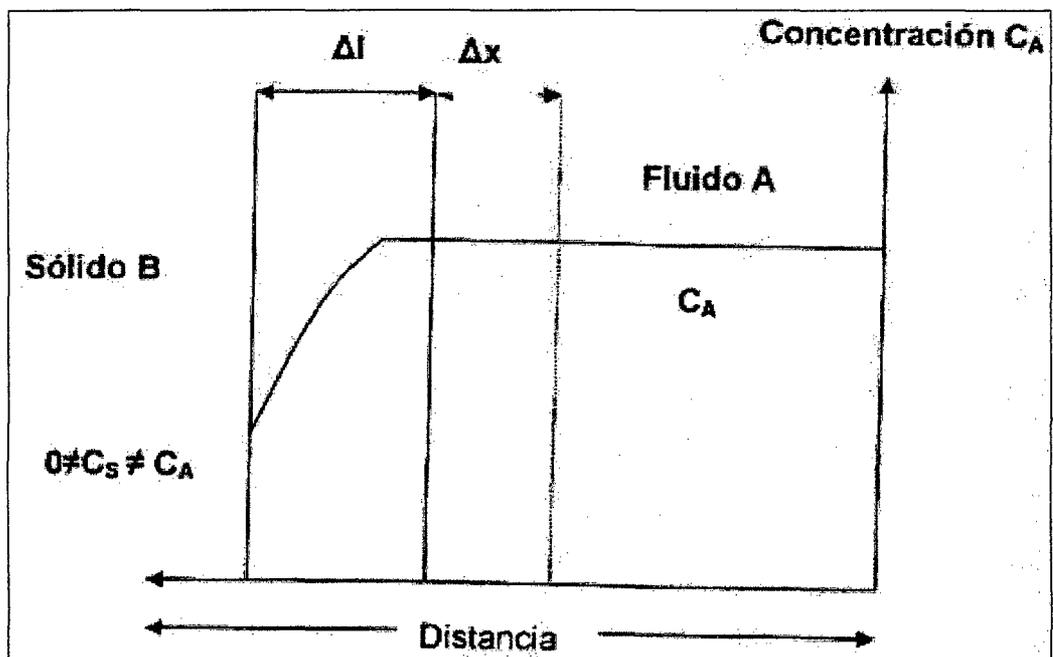
$$-\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = b \cdot \frac{K_q D_f}{D_f + K_q \Delta l} C_A \dots (2.20)$$

En este caso no puede hablarse de una constante mixta ya que $\Delta l \neq \text{cte.}$, debido a que aumenta progresivamente durante la reacción. Normalmente la variable que posibilita estos regímenes mixtos es el tamaño de partícula. Para partículas muy pequeñas, la capa de productos necesariamente tendrá pequeños espesores. En estas condiciones $D_f \gg K_q \Delta l$, por lo tanto el proceso estará controlado por la reacción química. Para partículas muy grandes sucede lo contrario: la capa alcanza grandes espesores incluso a bajas conversiones de sólidos. En este caso Si $K_q \Delta l \gg D_f$, el proceso estará controlado por el

transporte de materia. Para partículas intermedias suele manifestarse un control al final de la misma.

GRÁFICO N° 2.15

PERFIL DE CONCENTRACIONES EN REGÍMENES DE CONTROL MIXTO.



(Fuente: Walter Rivera, 2006)

2.13. Modelización en sistemas sólido – líquido

Hasta ahora se han visto las expresiones de velocidad para diferentes tipos de control. Estas expresiones resultan conceptuales pero no informan directamente de cómo evolucionaría la reacción en una partícula sólida en fusión de las variables cinéticas.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión, X , que es un número adimensional y se identifica con la fracción de sustancias reaccionada:

$$X = \frac{\text{Masa.reaccionada}}{\text{Masa.inicial}} = \frac{\text{Volumen.reaccionado}}{\text{Volumen.inicial}} \dots (2.21)$$

La conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo "t" al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido. Un modelo cinético es realmente una hipótesis de cómo funcionará una reacción, la cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En el sistema sólido - fluido, en general, el modelo cinético se describe por la conversión:

X= f (Variables cinéticas)

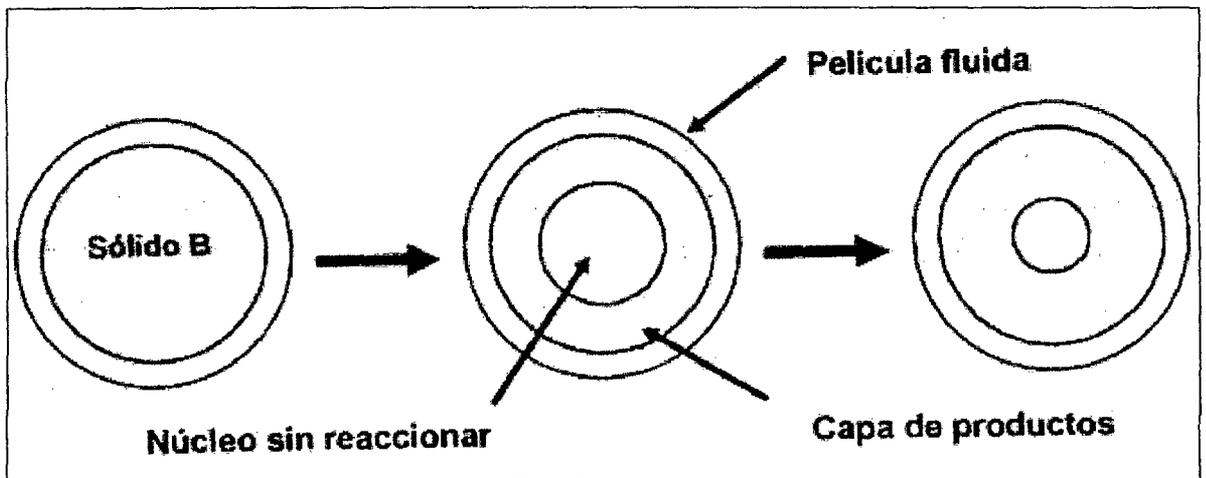
A cada modelo le corresponde una representación matemática. Si el modelo se ajusta al comportamiento real, predecirá el proceso real. Si el modelo difiere mucho de la realidad, su expresión matemática no describirá el modelo real. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo son que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación. Resulta inútil seleccionar un modelo muy aproximado a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable.

Los modelos más utilizados son aquellos para partículas esféricas de tamaño decreciente y los modelos para partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar mostrado en el gráfico 2.15. El examen de los sistemas reales indica que en la inmensa mayoría de los casos, las reacciones sólido – fluido progresan a través del desplazamiento del frente de reacción. Si no se forma una capa de productos, la partícula se va reduciendo de tamaño hasta desaparecer. Si se forma capa de productos, es el núcleo sin reaccionar el que se reduce progresivamente hasta también desaparecer.

Si las partículas difieren mucho de la geometría esférica, es decir son de formas laminares o filiformes, pueden deducirse, sin dificultad, modelos sencillos para capas planas o cilindros de la misma manera a la aquí utilizada para modelar esferas.

FIGURA N° 2.3

**EVOLUCIÓN DE UNA PARTÍCULA DE TAMAÑO CONSTANTE CON
NÚCLEO SIN REACCIONAR.**



(Fuente: Walter Rivera, 2006)

**2.13.1. Modelo para el control por transporte de materia en la
película fluida.**

El control por transporte en la película fluida solo tiene sentido físico para partículas de tamaño decreciente. Por lo cual su aplicación y su fundamento físico quedan fuera del alcance de esta tesis, debido a que estamos trabajando con partículas de tamaño constante.

2.13.2. Modelo para el control químico

Si la reacción química es la etapa lenta $C_s = C_A$ y por lo tanto la velocidad de reacción es independiente de la presencia o no de capas de productos y la ecuación de la velocidad de reacción es la ecuación 2.17

$$-\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = bK_q C_A^n = bK_q C_{AS}^n$$

Para partículas esféricas:

$$S = 4\pi r^2 \dots (2.22)$$

$$n_B = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_B}{M_B} \dots (2.23)$$

Donde:

r: Radio de la partícula

ρ_B : Densidad de la partícula

M_B : Peso molecular de la partícula

Derivando n_B :

$$dn_B = \frac{4\Pi\rho_B}{M_B} r^2 dr \dots (2.24)$$

Reemplazando la ecuación (2.24) en (2.17), e integrando para las siguientes condiciones:

$$r = R, \quad t = 0$$

$$r = r, \quad t = t$$

Se tiene:

$$-\left(\frac{\rho_B}{M_B}\right) \int_R^r dr = bK_q \int_0^t C_A dt \dots (2.25)$$

Si C_A no es constante debe conocerse la función $C_A = f(t)$ y resolver la integración. Sin embargo, la mayoría de las reacciones sólido – fluido se opera a $C_A = \text{Cte}$. Integrando resulta lo siguiente:

$$R - r = \frac{bK_q M_B C_A^n}{\rho_B} t \dots (2.26)$$

Dividiendo la ecuación (2.26) entre R

$$1 - \frac{r}{R} = \frac{bK_q M_B C_A^n}{R\rho_B} t \dots (2.27)$$

Además:

$$X = \frac{\text{Volumen.reaccionado}}{\text{Volumen.inicial}} = \frac{\frac{4\Pi}{3}(R^3 - r^3)}{\frac{4\Pi}{3}R^3} = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3 \dots (2.28)$$

$$\frac{r}{R} = (1 - X)^{1/3} \dots (2.29)$$

Reemplazando la ecuación (2.29) en (2.27)

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bK_q M_B C_A^n}{R\rho_B} t \dots (2.30)$$

$$K \text{ exp} = \frac{bK_q M_B C_A^n}{R\rho_B} \dots (2.31)$$

Para una reacción completa $X= 1$ y $t= T$, obtenemos:

$$T = \frac{R\rho_B}{bK_q M_B C_A^n} \dots (2.32)$$

Por lo tanto:

$$X = 1 - \left(1 - \frac{t}{T}\right)^3 \dots (2.33)$$

2.13.3. Modelo para el control por transporte de materia en la capa de productos.

En este control se asumirá que la concentración de A en la superficie del núcleo sin reaccionar es cero ($C_{AS} = 0$).

La velocidad de transporte de materia a través de la capa de productos puede escribirse:

$$-\frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt}\right) = D_f \cdot \left(\frac{dC_A}{dr}\right) \dots (2.34)$$

Donde:

D_f = Coeficiente de difusión efectiva a través de dicha capa de productos.

Para partículas esféricas:

Reemplazando (2.22) en la ecuación (2.33)

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right) = 4\pi r^2 D_f \cdot \left(\frac{dC_A}{dr}\right) \dots (2.35)$$

En condiciones estacionarias para la difusión de A, en cualquier instante y para cualquier radio "r" del núcleo sin reaccionar se tiene:

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_r = cte \dots (2.36)$$

Integrando para las siguientes condiciones:

$$r = R, \quad C_A = C_A$$

$$r = r, \quad C_{AS} = 0$$

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right) \int_R^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_f \int_{C_A}^{C_{AS}=0} dC_A \dots (2.37)$$

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) = 4\pi D_f C_A \dots (2.38)$$

Además, teniendo en cuenta las expresiones (2.5) y (2.24), se obtiene:

$$dn_B = b dn_A$$

$$dn_B = \frac{4\pi \rho_B}{M_B} r^2 dr$$

$$dn_A = \frac{4\Pi\rho_B}{bM_B} r^2 dr \dots (2.39)$$

Reemplazando la ecuación (2.39) en (2.38)

$$-\frac{\rho_B}{bM_B} \cdot \frac{r^2 dr}{dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) = D_f C_A \dots (2.40)$$

Considerando C_A constante e integrando para las siguientes condiciones:

$$r = R, \quad t = 0$$

$$r = r, \quad t = t$$

$$-\int_R^r \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) r^2 dr = \frac{bM_B D_f C_A}{\rho_B} \int_{t=0}^{t=t} dt \dots (2.41)$$

$$2\left(\frac{r}{R}\right)^3 - 3\left(\frac{r}{R}\right)^2 + 1 = 6 \frac{bM_B D_f C_A}{\rho_B R^2} t \dots (2.42)$$

Finalmente, de la ecuación (2.30) reemplazamos en (2.42)

$$1 + 2(1 - X) - 3(1 - X)^{2/3} = 6 \frac{bM_B D_f C_A}{\rho_B R^2} t \dots (2.43)$$

Para una reacción completa $X= 1$ y $t= T$, obtenemos:

$$T = \frac{R^2 \rho_B}{6bD_f M_B C_A} \dots (2.44)$$

Por lo tanto:

$$X = 1 - 3\left[\frac{1}{2} \cos\left(\frac{\theta + 4\Pi}{3}\right)\right]^3 \dots (2.45)$$

Donde:

$$\theta = \arccos\left(\frac{2t}{T} - 1\right) \dots (2.46)$$

Este modelo también ha sido extensamente aplicado en investigaciones cinéticas. La comprobación del modelo puede hacerse determinando experimentalmente curvas conversión/tiempo, obtenidas a R , T y C_A constantes. De acuerdo con la ecuación (2.43) puede escribirse:

$$1 + 2(1 - X) - 3(1 - X)^{2/3} = K_{ex} t \dots (2.47)$$

Donde:

$$K_{ex} = 6 \frac{bM_B D_f C_A}{\rho_B R^2} \dots (2.48)$$

La determinación del orden de reacción y de la energía de activación se haría de forma análoga a la descrita en la ecuación (2.10).

TABLA N° 2.4
MODELOS PROPUESTOS PARA DIFERENTES GEOMETRÍAS DE
PARTÍCULAS.

	Controlada por la difusión en la película	Controlada por la difusión en las cenizas	Controlada por la reacción	
Partículas de tamaño constante	Placas planas $X_B = 1 - \frac{t}{L}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2b\phi_c C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{A0}}$
	Cilindro $X_B = 1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_s C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4b\phi_c C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{A0}}$
	Esfera $X_B = 1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ (12-11) $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_s C_{A0}}$ (12-10)	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ (12-18) $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b\phi_c C_{A0}}$ (12-17)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ (12-23) $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{A0}}$ (12-22)
Esferas decrecientes	Partícula pequeña	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ (12-30)	No aplicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
	Régimen de Stokes	$\tau = \frac{\rho_B \nu R_0^2}{2k_s \phi_c C_{A0}}$ (12-29)		$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{A0}}$
	Partícula grande ($\mu = \text{constante}$)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ (12-31) $\tau = (\text{const}) \frac{R_0^2}{C_{A0}}$	No aplicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{A0}}$

(Fuente: <http://ocw.upm.es/ingenieria-quimica/ingenieria-de-la-reaccion-quimica/contenidos/OCW/LO/cap5.pdf>)

2.14. Metales pesados

El término metal pesado no está bien definido, si bien suele referirse a elementos considerados químicamente como metales, y con peso atómico elevado, también se consideran otros parámetros, como la densidad o peso específico del metal, o incluso su toxicidad. En esta categoría y de acuerdo con cualquiera de las definiciones, entran prácticamente todos los elementos metálicos de interés económico, y por tanto, de interés minero.

Los metales pesados pueden ser tóxicos, como cualquier otro elemento o compuesto. Además lo que hace tóxicos a los metales pesados no son por lo general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, y más importante aún el tipo de especie en que se presentan en un determinado medio o momento.

Cabe recordar que los seres vivos necesitan (en pequeñas concentraciones) a muchos de estos elementos para funcionar adecuadamente (elementos esenciales).

Todos los metales pesados se encuentran presentes en los medios acuáticos, aunque sus concentraciones en ausencia de contaminantes son muy bajas. Estos metales pueden encontrarse en aguas como coloides (suspensión coloidal), partículas minerales (sólidos en suspensión), o fases disueltas (cationes o iones complejos).

Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales, mientras que las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos.

TABLA N° 2.5

**LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES Y ECA'S PARA LA DESCARGA DE
EFLUENTES LÍQUIDOS DE ACTIVIDADES MINERO METALÚRGICOS DS
010 – 2010 MINAM – ANEXO 01**

Parámetro	LMP cualquier momento	LMP promedio anual	ECA 3
ID	-	-	-
Certificado ALS	-	-	-
pH	6 - 9	6 - 9	6.5 - 8.4
Conductividad (uS/cm)	-	-	< 2000
SDT (mg/L)	-	-	-
SST (mg/L)	50.0	25.0	-
Calcio total (mg/L)	-	-	200.0
Calcio disuelto (mg/L)	-	-	-
Sodio total (mg/L)	-	-	200.0
Sodio disuelto (mg/L)	-	-	-
Aluminio total (mg/L)	-	-	5.0
Aluminio disuelto (mg/L)	-	-	-
Bario total (mg/L)	-	-	0.7000
Bario disuelto (mg/L)	-	-	-
Berilio total (mg/L)	-	-	0.1000
Berilio disuelto (mg/L)	-	-	-
Boro total (mg/L)	-	-	0.5 - 6
Boro disuelto (mg/L)	-	-	-
Cobalto total (mg/L)	-	-	0.0500
Cobalto disuelto (mg/L)	-	-	-
Litio total (mg/L)	-	-	2.5000
Litio disuelto (mg/L)	-	-	-
Magnesio total (mg/L)	-	-	150.0
Magnesio disuelto (mg/L)	-	-	-
Manganeso total (mg/L)	-	-	0.20
Manganeso disuelto (mg/L)	-	-	-
Niquel total (mg/L)	-	-	0.2000
Niquel disuelto (mg/L)	-	-	-
Plata total (mg/L)	-	-	0.0500
Plata disuelto (mg/L)	-	-	-
Selenio total (mg/L)	-	-	0.0500
Selenio disuelto (mg/L)	-	-	-
Cianuro total (mg/L)	1.00	0.80	-
Arsénico total (mg/L)	0.10	0.08	0.05
Arsénico disuelto (mg/L)	-	-	-
Cadmio total (mg/L)	0.050	0.040	0.005
Cadmio disuelto (mg/L)	-	-	-
Cobre total (mg/L)	0.50	0.40	0.20
Cobre disuelto (mg/L)	-	-	-
Hierro total (mg/L)	-	-	1.00
Hierro disuelto (mg/L)	2.00	1.60	-
Piomo total (mg/L)	0.20	0.16	0.05
Piomo disuelto (mg/L)	-	-	-
Mercurio total (mg/L)	0.0020	0.0016	0.0010
Zinc total (mg/L)	1.50	1.20	2.00
Zinc disuelto (mg/L)	-	-	-
Cromo hexavalente (mg/L)	0.1000	0.0800	0.1000
Sulfato (mg/L)	-	-	300.00

(Fuente: Ministerio del Medio Ambiente)

2.15. Arsénico en el ambiente

El arsénico es un elemento ampliamente distribuido en el ambiente y suele ser detectable en casi todos sus compartimentos y generalmente aparece en la litosfera en concentraciones entre 1,5 y 2 ppm, ocupando el puesto 52 en abundancia.

Forma parte de más de 245 minerales en forma de arseniatos (60%), sulfuros y sulfosales (20%) y otras formas como arseniuros, arsenitos, óxidos y silicatos (20%). Los mayores depósitos de As de la corteza terrestre se encuentran en forma de pirita, galena, calcopirita, y esfalerita.

Existen altas concentraciones en depósitos de azufre como por ejemplo As_2S_3 , AsS , FeAsS , FeAs_2 , razón por la que la arsenopirita (FeAsS) ha sido utilizada para la obtención de arsénico a lo largo de la historia, al ser el mineral de "As" más abundante en la naturaleza, seguida de la enargita (Cu_3AsS_4) y tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) las más comunes.

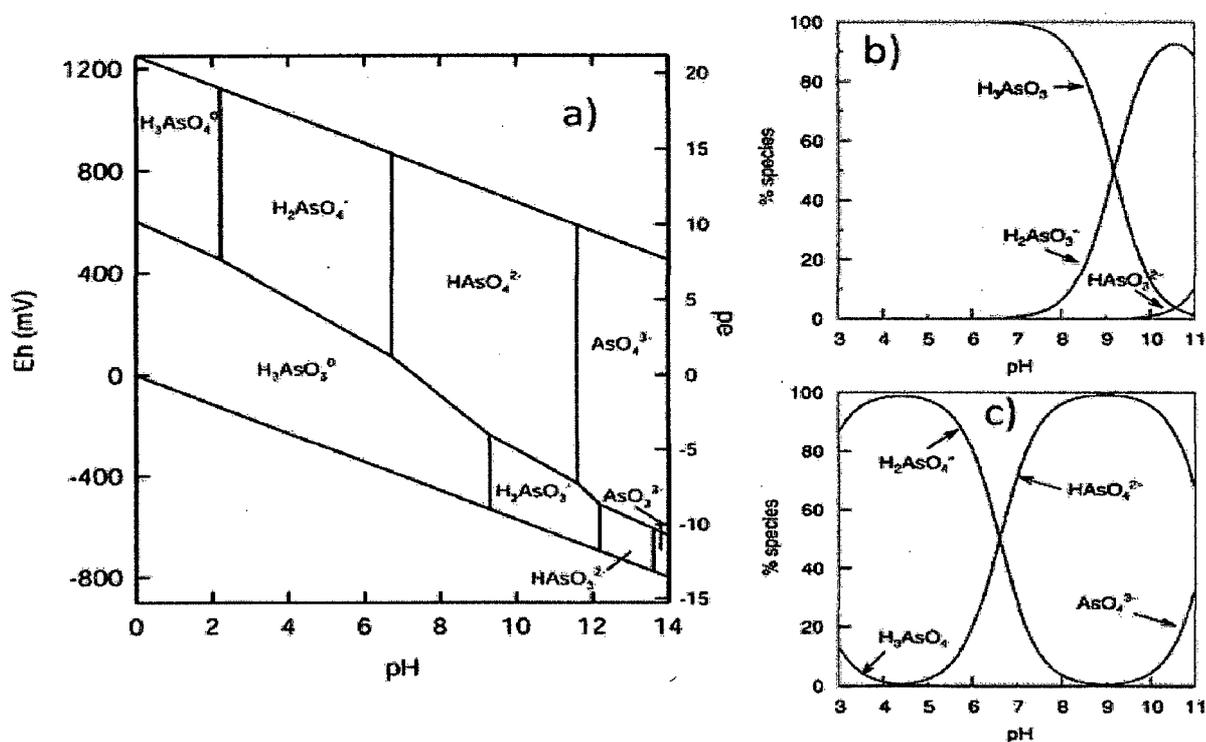
(Eduardo Moreno, 2010).

El arsénico es un contaminante que se origina de rocas que contienen arsénico y es transportada a aguas naturales a través de la erosión y disolución. El arsénico presente en aguas se encuentra en las formas orgánicas e inorgánicas, sin embargo el arsénico inorgánico es predominante en aguas naturales. La especie y valencias de arsénicos inorgánicos dependen de las condiciones de oxidación – reducción y el pH del agua. Como una regla general el arsénico trivalente As^{+3} , normalmente

es encontrada en aguas subterráneas (asumiendo condiciones anaerobias) y el arsénico pentavalente As^{+5} normalmente es encontrado en aguas superficiales (condiciones aerobias), sin embargo esto no es siempre cierto para aguas subterráneas, donde ambas formas han sido encontradas juntas en el mismo agua. El arsenato existe en 4 formas en soluciones acuosas basadas en función al pH, similarmente el arsenito existe en 5 formas:

GRÁFICO N° 2.16

ESPECIES PREDOMINANTES DEL ARSÉNICO INORGÁNICO



(Fuente: http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/emjimene/Publicaciones/PhD_Thesis_EMorenoHQ.pdf)

2.15.1. Contaminación del arsénico y su impacto en la salud

El arsénico una vez en el medio ambiente, por ejemplo presente en los suelos puede ser disuelto y adsorbido por las arcillas o la materia orgánica. Muchos de estos procesos son mediados por la materia orgánica, la cual puede producir transformaciones del tipo:

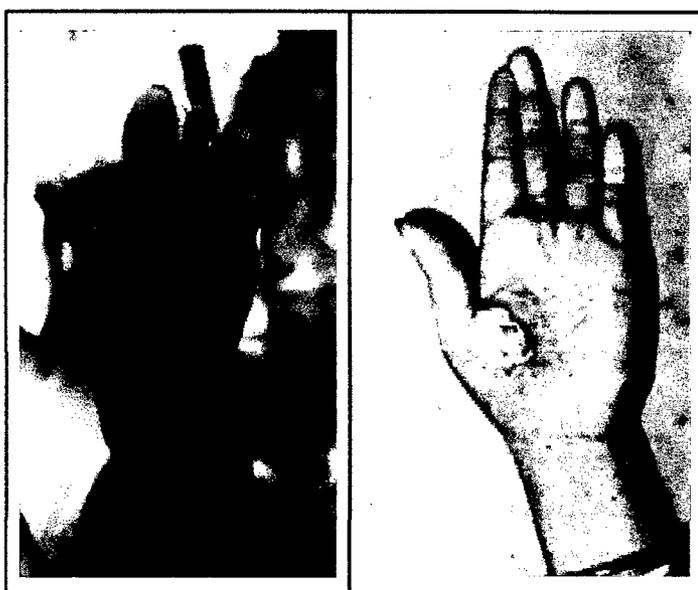
- Cambios de las condiciones de oxidación – reducción que inducen la transformación arsenito – arsenato.
- La reducción y metilación del arsénico.
- La biosíntesis de compuestos de arsénico.

Las formas solubles del arsénico como los ácidos metil arsónico y dimetil arsínico son fuertemente tóxicas. Intoxicación aguda, producida por la ingestión de grandes dosis, lleva a problemas gastrointestinales, cardiovasculares, disfunciones del aparato nervioso, y finalmente a la muerte. La intoxicación crónica, producto de dosis bajas pero sostenidas, superiores a 0.75 mg/m^3 por año, pueden llevar al desarrollo de varios tipos de cáncer, de piel, pulmón, vejiga, riñon e hígado. En general las formas inorgánicas son más tóxicas que las orgánicas y el arsenito más peligroso que el arsenato.

Por eso, el arsénico en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye una gran amenaza para la salud. Ello es así,

que ha llevado a organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), a establecer la reducción del límite del contenido de arsénico en agua de consumo de 50 a 10 $\mu\text{g/l}$.

FIGURA N° 2.4
CANCER DE PIEL CAUSADA POR LA INGESTIÓN PROLONGADA
DE AGUAS CON ARSÉNICO



(Fuente:www.aulados.net/Temas_ambientales/Peligros_geoquimicos_As/Peligros_As_2.pdf)

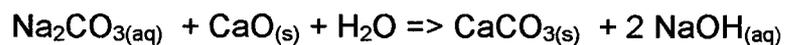
2.16. Tratamiento y/o estabilidad del arsénico en el proceso de lixiviación.

La solución generada en el proceso de lixiviación del arsénico (As) y antimonio (Sb) presentó altas concentraciones de dichos metales en solución, lo cual, la mejor solución para evitar un impacto ambiental es, estabilizarlo para su fácil manipulación.

La primera etapa consiste en la precipitación del antimonio y arsénico. A partir de la solución el antimonio se precipita acidificando desde un pH 5 usando el CO₂ y la reacción que ocurre es:



Separando el precipitado de los sulfuros metálicos, mediante la filtración para regenerar los reactivos de lixiviación, se añade CaO con un pequeño exceso, a la solución rica en carbonato de sodio y cuya reacción verificada es:



El proceso de regeneración del reactivo de lixiviación se puede regenerar a una temperatura entre los 40 a 90 °C, llegando al equilibrio al cabo de aproximadamente una hora, siendo el rendimiento de transformación alrededor de 90% recuperándose el 95% del hidróxido total,

que es recirculado en la lixiviación alcalina. Las trazas de arsénico que puede presentar el efluente final son tratadas con previa oxidación, para llevar de As^{+3} a As^{+5} y una posterior dosificación de coagulantes químicos como el cloruro férrico o sulfato férrico para la precipitación de arseniato férrico y otros metales que pudiese haber contenido el efluente, garantizando un efluente apto para descargas minero metalúrgico, según tabla N° 2.5.

CAPÍTULO III

III. MATERIALES Y METODOS

3.1. Materiales y equipo experimental

3.1.1. Materiales

- Vasos de precipitado 1000 mL.
- Vasos de precipitado de 500 mL
- Vasos de precipitado 250mL.
- 1 Caja de papel filtro N° 40
- Recipientes de Acero inoxidable - Ollas (para baño maría)
- Probeta de 1000 mL.
- Cucharon para muestreo
- Recipientes de acero inoxidable (para pesar concentrado)
- Caja de Guantes latex
- Bagueta
- Piscetas

3.1.2. Equipo Experimental

- Balanza Analítica
- Equipos de calentamiento con resistencia y agitación.
- Soportes Universales
- Ganchos de Soporte

- Equipo para determinar Humedad Relativa
- Equipo de filtración al vacío.
- Pastillas de agitación magnética
- Termómetros
- pH-metro digital.

3.2. Muestra de trabajo

La muestra inicial del concentrado de cobre gris empleado para llevar a cabo las pruebas de lixiviación, es un mix de concentrados de cobre, resultado de una flotación bulk Pb – Ag – Cu, proveniente de plantas concentradoras ubicadas en la zona central del Perú (Cerro de Pasco, Junín, Huancavelica). Por acuerdos de confidencialidad no se mencionará el nombre de la minera que donó los concentrados para el estudio.

La muestra total del concentrado de cobre es **250 Kg** y presenta una mineralogía cuyas especies minerales son calcopirita 64% en peso, cobres grises 21% y el total de los sulfuros de hierro alcanza un 11% en peso del concentrado total. Según las pruebas granulométricas, presenta un tamaño de partículas de **66 micrones** y posee un peso específico de **4.42**.

TABLA N° 3.1

**ANÁLISIS QUÍMICO DEL CONCENTRADO DE COBRE MIX, EMPLEADO
PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN**

Elemento	Unidad	Valor	Elemento	Unidad	Valor
Ag	OZ/TM	78.43	Li	ppm	< 6
Al	%	0.04	Mg	%	0.04
As	%	2.82	Mn	%	0.13
Au	OZ/TM	0.62	Mo	ppm	12.2
B	ppm	46.9	Na	%	< 0.01
Ba	ppm	110.3	Ni	ppm	11.7
Be	ppm	< 0.5	P	%	< 0.01
Bi	%	0.923	Pb	%	3.2
Ca	%	0.11	Sb	%	1.04
Cd	ppm	217.7	S	%	30.3
Ce	ppm	< 0.5	Se	ppm	10
Co	ppm	< 0.1	Sn	ppm	117.8
Cr	ppm	27.9	Sr	ppm	6.2
Cu	%	25.45	Ti	%	< 0.01
Fe	%	23.42	Tl	ppm	5.9
Hg	ppm	21	V	ppm	30.9
K	%	0.01	Zn	%	5.6

Fuente: Elaboración Propia

El análisis químico practicado a la muestra de trabajo fue realizado con un analizador químico de plasma inducido (ICP), por el laboratorio de mi empresa laboral y el desarrollo de las pruebas de lixiviación fueron desarrolladas en el laboratorio de química de la Facultad de Ingeniería Química en la Universidad Nacional del Callao.

3.2.1. Selección de muestra (Método de Gy (1982))

Este método de toma de muestra es aplicada a minerales de metales base como **(Cu, Pb, Sn, Zn y Fe)**, y para usar este método se necesitará información de lo siguiente:

- Ley de Cu en el concentrado
- Forma general de la partícula
- Peso específico de las especies valiosas
- Distribución del tamaño de partícula
- Grado de liberación

La cantidad de muestra mínima a tomar está determinada por la siguiente ecuación:

$$M_s = \frac{f \cdot g \cdot l \cdot d_n^3}{\sigma^2} \dots (3.1)$$

Donde:

f : Factor de forma (plana, circular, cúbica) $0.2 < f < 0.5$. **(f= 0.5)**

g : factor granulométrico (se toma la malla la cual se retiene el 5% y pase el 95%) **(g= 0.75)**

l : grado de liberación de partículas no liberadas. **(l= 0.968)**

d_n : tamaño promedio de partícula representativo de la muestra.

(106 μm = 0.0106 cm)

c : factor composición mineralógica. ($c= 1.915$)

$$c = [(1-a)/a] \cdot [(1-a)\rho_m + a\rho_g] \dots (3.2)$$

a : parte decimal de la mena valiosa

ρ_m : peso específico de la mena

ρ_g : peso específico de la ganga

σ : Desviación estándar (0.02%)

$$a = \frac{PM_{\text{mineral}} \% \text{Peso}_{\text{mena}}}{100 \cdot \# \text{moles} \cdot PA_{\text{metal.valioso}}} \dots (3.3)$$

$$\rho_m = \frac{\sum (\% \text{ peso de las especies})}{\sum \left(\frac{\% \text{ peso de las especies}}{\text{peso específico}} \right)} \dots (3.4)$$

$$\rho_{\text{mineral}} = \left[\frac{\sum \% \text{ peso mena}}{100} \rho_{\text{mena}} + \frac{\sum \% \text{ peso ganga}}{100} \rho_{\text{ganga}} \right] \dots (3.5)$$

El concentrado de cobre presenta la composición mineralógica siguiente:

TABLA N° 3.2
ESPECIES MINERALÓGICAS DEL COBRE EN EL CONCENTRADO

Especie	%Peso	%Cu total
Calcopirita	64	22.16
Cobres Grises	21	3.18
Ganga	15	-
Total	100	25.34

(Fuente: Elaboración Propia)

Mineral de Cu equivalente, consideramos todo el cobre como calcopirita



Concentración fraccional:

$$\text{Cu total: } 0.2216 + 0.0318 = 0.2534$$

$$\text{PA}_{\text{Cu}}: 63.54$$

$$\text{PM}_{\text{mineral}}: 183.51$$

$$\text{Peso específico mineral: } 4.41$$

$$\text{Peso específico calcopirita: } 4.2$$

$$\text{Peso específico cobres grises: } 4.2$$

Reemplazando en las ecuaciones (3.2, 3.3 y 3.4), obtenemos:

$$a = 0.7318... \text{ (3.5)}$$

$$p_m = 4.20 ... \text{ (3.6)}$$

$$p_g = 5.60 ... \text{ (3.7)}$$

$$C = 1.915 ... \text{ (3.8)}$$

Por lo tanto, reemplazando en la ecuación 3.1, obtenemos:

$$M_s = 20.7 \text{ gramos.}$$

Esta masa es una cantidad representativa de su caracterización y composición para el desarrollo de las pruebas metalúrgicas posteriores.

3.2.2. Método de cuarteo

El método de cuarteo que se seleccionó es **Partición con Manta**, es un método más rápido y flexible, siendo susceptible al error humano. Siendo la población 250 Kg de concentrado de cobre, se cogieron 5 muestras de 10 Kg, para la etapa del cuarteo y se fue mezclando juntando puntos opuestos de la manta (Manteadado), seleccionando 50 muestras de 500 gramos para el desarrollo de las pruebas metalúrgicas.

3.3. Caracterización de la muestra concentrado de cobre

Una vez seleccionada y codificada las 50 muestras de concentrado de cobre, se procede a realizar una caracterización de la muestra inicial con la

finalidad de conocer sus parámetros como humedad, tamaño de partícula, concentración de metales pagables y metales perjudiciales para el concentrado.

TABLA N° 3.3
ANÁLISIS QUÍMICO DE LA MUESTRA SIN TRATAMIENTO

ENSAYE QUÍMICO									
%Cu	Oz/Tm Ag	oz/Tm Au	%S	%Zn	%Pb	%As	%Sb	%Bi	Hg (ppm)
25.34	78.43	0.59	30.34	5.6	3.2	2.82	1.04	0.923	21

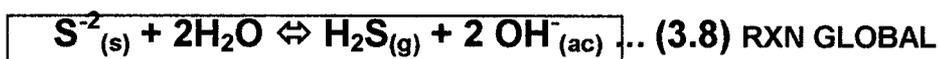
Fuente: Elaboración Propia

% Humedad: 2.1

Tamaño de partícula: 66 μm

3.4. Preparación de la solución lixiviante

La solución lixiviante es un sulfuro de sodio, y la presentación comercial es en estado sólido. La preparación en solución de este sulfuro, por su propiedad de hidrólisis implica la formación del gas sulfuro de hidrogeno (H_2S), siendo este un gas muy tóxico. Para evitar la hidrólisis del sulfuro, nos apoyaremos en el principio de Equilibrio Químico de la ley de Lechatelier, donde con un incremento en la concentración del hidróxido (OH^{-1}), se logra invertir el sentido de la reacción (desplazamiento de reacción de productos a reactantes).



Por lo tanto para la preparación del sulfuro en solución, según los cálculos estequiométricos se determinó que por 1 mol de $\text{S}^{-2}_{(s)}$ se requiere como mínimo 1 mol de OH^{-} , o podemos expresar que por **1 gramo** de S^{-2} se requiere **0.53 gramos** de OH^{-1} (**Base Seca**).

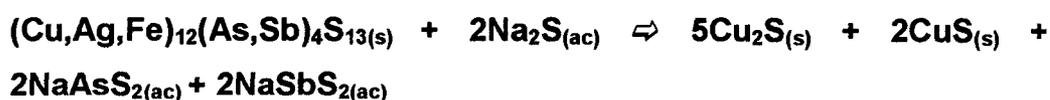
3.5. Plan experimental

3.5.1. Pruebas cinéticas para determinar el efecto de las variables.

Las pruebas de lixiviación a nivel laboratorio se realizaron en batch, preparando mezclas (concentrado de cobre + Agua) a diferentes densidades de pulpa (variando la relación Líquido/Sólido); el peso del concentrado de cobre seco (Excento de humedad), 130 gramos, fue constante en todas las pruebas, variando el volumen de la solución. En un reactor de lixiviación se adicionó diferentes dosis de la solución lixivante (Sulfuro de Sodio + Soda cáustica). Dicho reactor es agitado a

500 RPM, con apoyo de 1 pastilla de agitación magnética de 2^{1/2"}, la temperatura constante del sistema es controlado con apoyo de un termómetro, el cual es colocado en la zona intermedia del reactor. Fijadas las condiciones para las pruebas cinéticas, se controla el tiempo de reacción (Horas). Culminado el tiempo de reacción, la pulpa es llevado a un sistema de filtración al vacío, vertido sobre un papel filtro con un grado de porosidad muy pequeño, a fin de evitar que parte de la solución lixiviada permanezca en el concentrado se realizó un lavado repetidas veces con agua destilada. El concentrado final obtenido tiene una humedad de 3%, las muestras posteriormente fueron analizadas por ICP metales, para evaluar la calidad final del concentrado.

La reacción química durante el proceso de lixiviación es:



CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE VARIABLES

A partir de los resultados experimentales se conocerá el efecto de cada una de las variables evaluadas.

4.1. Efecto de las variables

Para determinar el modelo cinético de la reacción isotérmica fluido – sólido que represente la etapa controlante de la lixiviación en el concentrado de cobre gris, será determinado por la razón, arsénico en solución y el total del arsénico contenido inicialmente en el concentrado. El grado de reacción o fracción del arsénico lixiviado “X” será empleado frecuentemente en las ecuaciones de los modelos cinéticos.

Un buen procedimiento de comparar la ecuación del modelo que se está evaluando, es cambiando la ecuación a una forma lineal y luego reemplazar en el modelo las fracciones del material lixiviado “X” en el tiempo. Si establecemos que los puntos caen sobre línea recta entonces el modelo es consistente con los datos y su posición relativa ha sido establecida. Sin embargo debe considerarse que estos análisis son hechos considerando o asignando una forma a la partícula mineral. En nuestro caso, la búsqueda del modelo de la etapa controlante fue hecha considerando esférica la forma de la partícula. Los resultados mostraron

que los modelos establecidos para partículas de forma esférica son los más consistentes con los datos obtenidos durante las pruebas cinéticas para la fracción de arsénico reaccionada "X". Por lo tanto, estos modelos para partículas esféricas fueron considerados para la determinación del modelo final. Establecida la forma de la partícula a considerar, es posible determinar cuál de las etapas es la que controla el proceso de lixiviación.

La velocidad de reacción en un sistema fluido – sólido puede ser determinado por un modelo heterogéneo no catalítico. La data experimental obtenida a diferentes temperaturas en este estudio, ha sido evaluada usando un modelo para el control difusional por transporte de materia en la capa de productos (Ecuación 2.42) y un modelo para el control de reacción química superficial (Ecuación 2.30).

$$1 + 2(1 - X) - 3(1 - X)^{2/3} = 6 \frac{bM_B D_f C_A}{\rho_B R^2} t \dots \text{(Según ec. 2.42)}$$

$$K_{\text{exp}} = 6 \frac{bM_B D_f C_A}{\rho_B R^2} \dots \text{(Según ec. 2.48)}$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bK_q M_B C_A^n}{R \rho_B} t \dots \text{(Según ec. 2.30)}$$

$$K_{\text{exp}} = \frac{bK_q M_B C_A^n}{R\rho_B} \dots \text{(Según ec. 2.31)}$$

4.1.1. Efecto de la Temperatura

La influencia de la temperatura de reacción en la disolución del arsénico fue investigada experimentalmente con valores de temperatura (°C) [70, 80, 85, 90], manteniendo constante la Relación L/S (Densidad de la pulpa), Concentración del agente lixivante Sulfuro de Sodio + Soda Cáustica. El gráfico 4.1 revela que para 9 horas de lixiviación y con temperaturas del orden de los 90 ° C, el 83% del arsénico logra ser lixiviado, pero si trabajamos con temperaturas del orden del orden de los 70°C, el 60% del arsénico es lixiviado, esto evidencia la fuerte dependencia de la velocidad de lixiviación frente al incremento de temperatura. Además hay un incremento de 29.8% en remoción de arsénico con el aumento de la temperatura en 20°C (T= 90°C), para un tiempo de 10 horas. El nivel mínimo de trabajo es un tiempo de 9 horas a una temperatura de 90 °C, garantizando que el nivel de arsénico final debe ser menor al 0.5%.

Las condiciones mantenidas durante las pruebas cinéticas de lixiviación fueron establecidas según:

Velocidad de Agitación: **500 RPM**

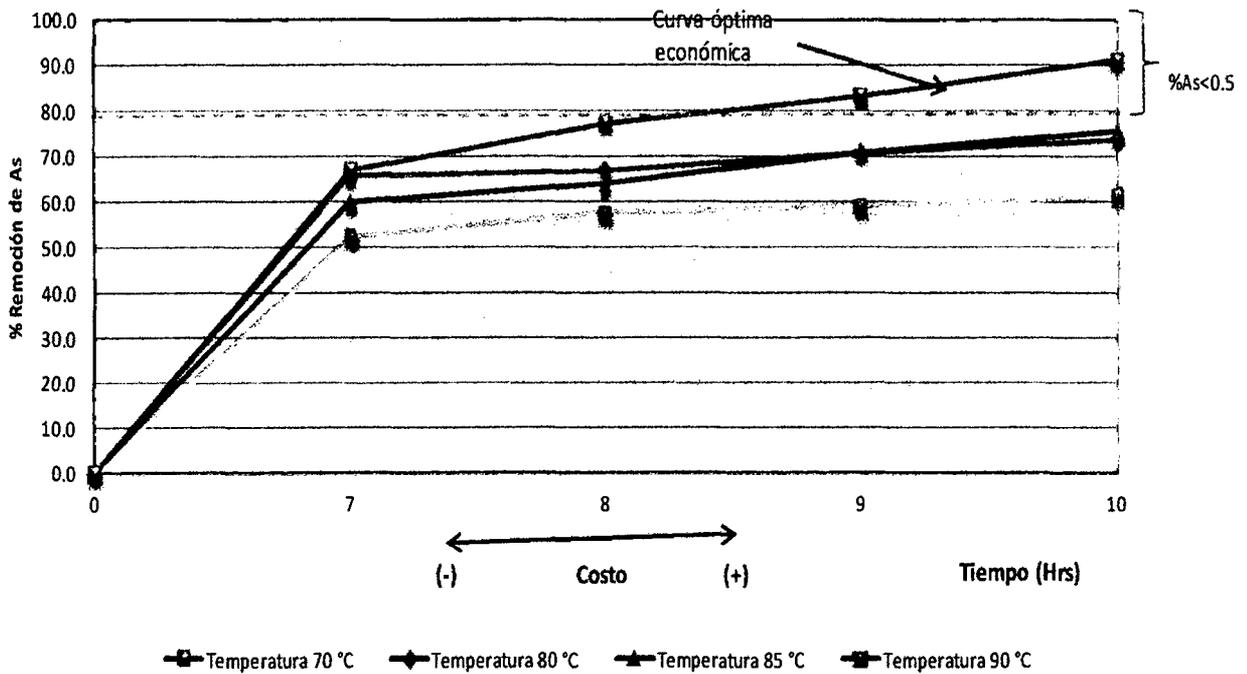
Concentración de Lixivante: **Na₂S: 140 g/L - NaOH: 71.8 g/L**

Relación Líquido/Sólido: **2**

GRÁFICO N° 4.1

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA LIXIVIACIÓN DEL ARSÉNICO.

%Remoción de As Vs. Tiempo (Hrs) a diferentes temperaturas



(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° 4.1

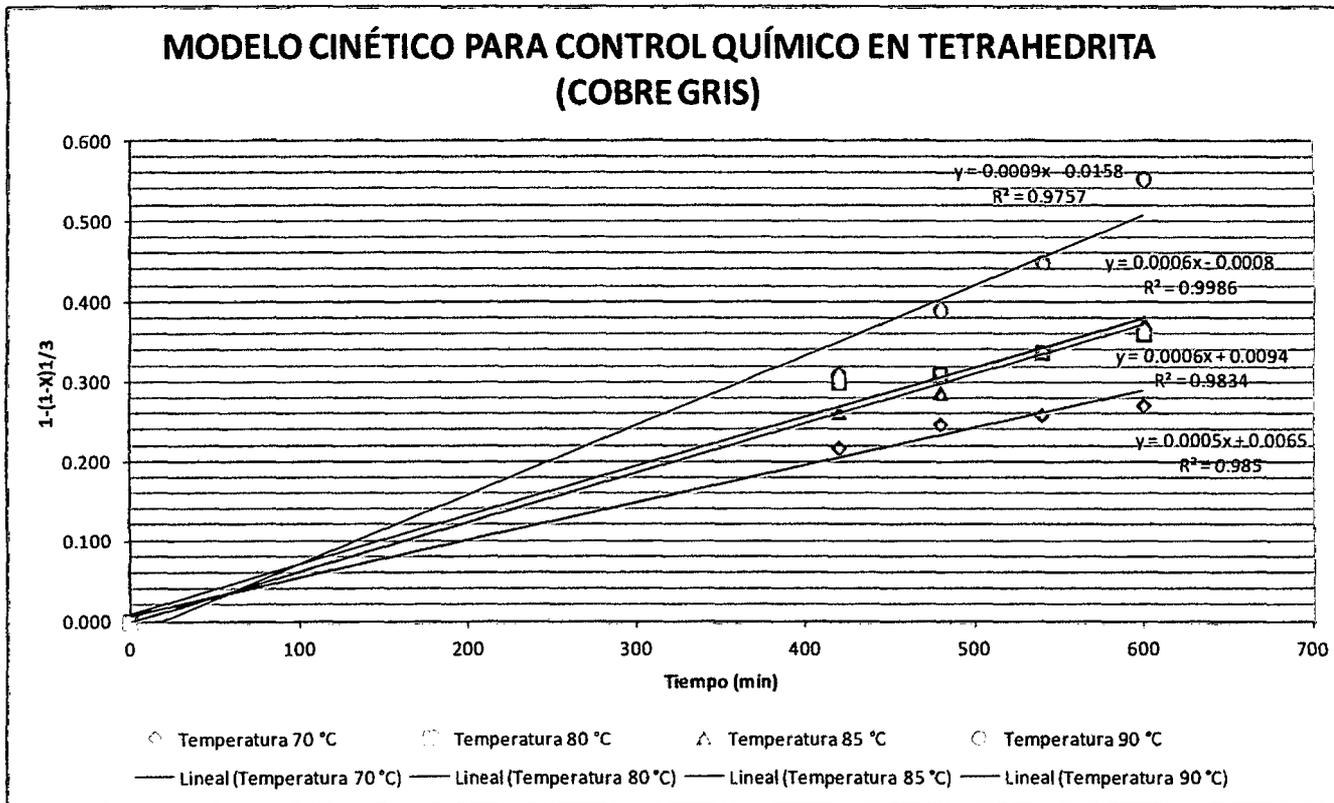
NIVEL DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Tiempo	Temperatura 70 °C		Temperatura 80 °C		Temperatura 85 °C		Temperatura 90 °C	
	%As Final	%Remoción						
0	2.82	0.0	2.82	0.0	2.82	0.0	2.82	0.0
7	1.35	52.1	0.97	65.6	1.13	59.9	0.93	67.0
8	1.2	57.4	0.93	67.0	1.02	63.8	0.64	77.3
9	1.15	59.2	0.82	70.9	0.82	70.9	0.47	83.3
10	1.09	61.3	0.74	73.8	0.69	75.5	0.25	91.1

(Fuente: Elaboración Propia)

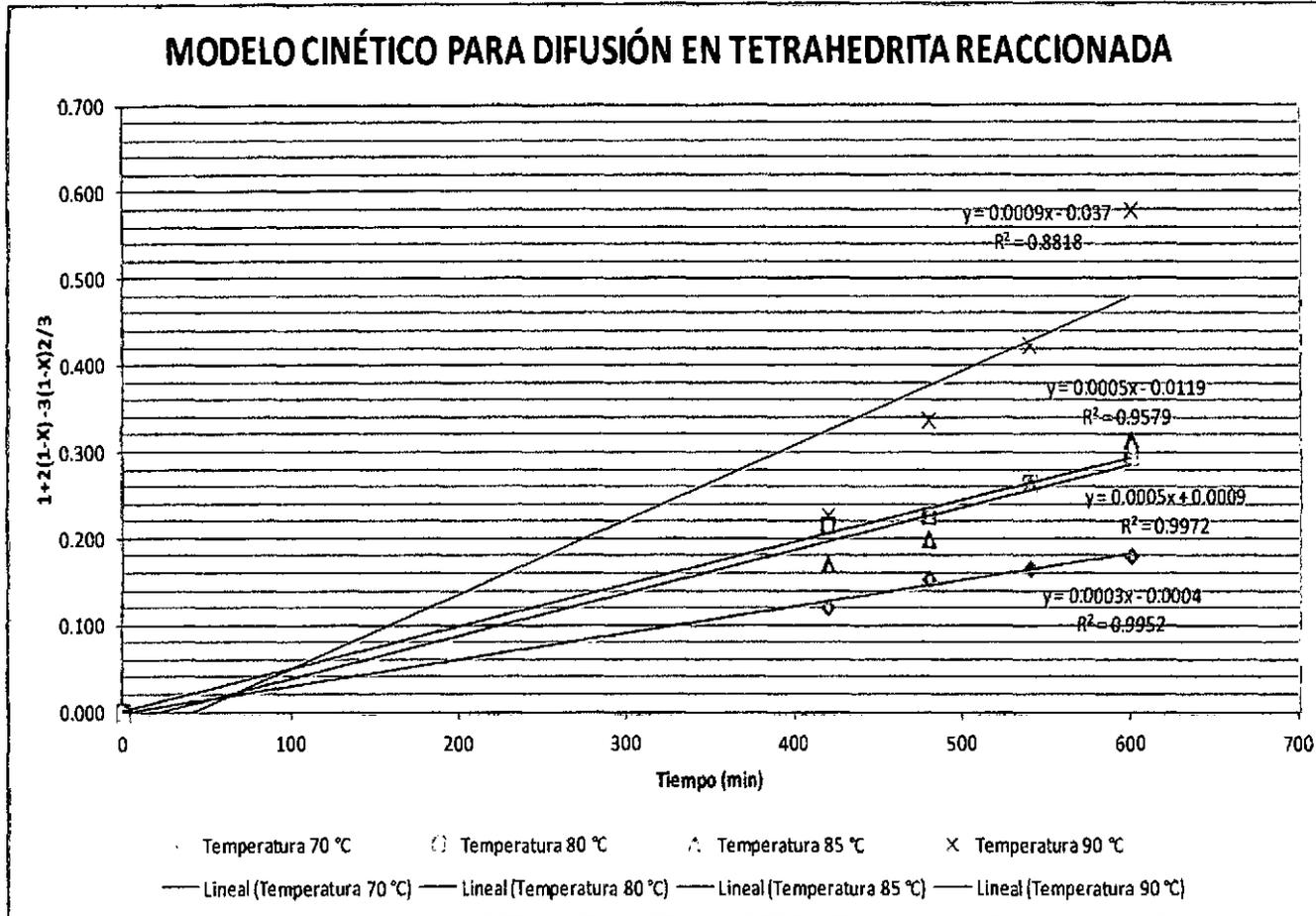
GRÁFICO N° 4.2

MODELO CINÉTICO PARA CONTROL QUÍMICO



(Fuente: Elaboración Propia, VER APENDICE A)

GRÁFICO N° 4.3
MODELO CINÉTICO PARA CONTROL DIFUSIONAL EN
TETRAHEDRITA REACCIONADA



(Fuente: Elaboración Propia, VER APENDICE A)

Los gráficos N° 4.2 y N° 4.3 muestran los valores de las constantes de velocidad (pendientes para cada temperatura

considerada, así como el valor R^2 nos indica el grado de certeza en el ajuste lineal.

De los gráficos observamos que **el modelo cinético que representa la etapa controlante de reacción química es el que mejor ajuste lineal ofrece** para las distintas temperaturas evaluadas.

Del modelo cinético para el control químico, obtenemos los K_{exp} en las diferentes temperaturas evaluadas.

TABLA N° 4.2
CONSTANTE DE VELOCIDAD EXPERIMENTAL A DIFERENTES
TEMPERATURAS – CONTROL QUÍMICO

T (°C)	$K_{exp} = b$
70	$4.715 \cdot 10^{-4}$
80	$6.1701 \cdot 10^{-4}$
85	$6.2016 \cdot 10^{-4}$
90	$8.7296 \cdot 10^{-4}$

(Fuente: Elaboración Propia)

Para calcular la energía de activación, debemos utilizar la ecuación de Arrhenius, mostrado en la ecuación 2.9:

$$K_{\text{exp}} = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Donde:

A: Factor pre-exponencial (denominado factor de frecuencia)

E_a : Energía de activación de la reacción.

Expresado en forma logarítmica, según la ecuación 2.10:

$$\ln K_{\text{exp.}} = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

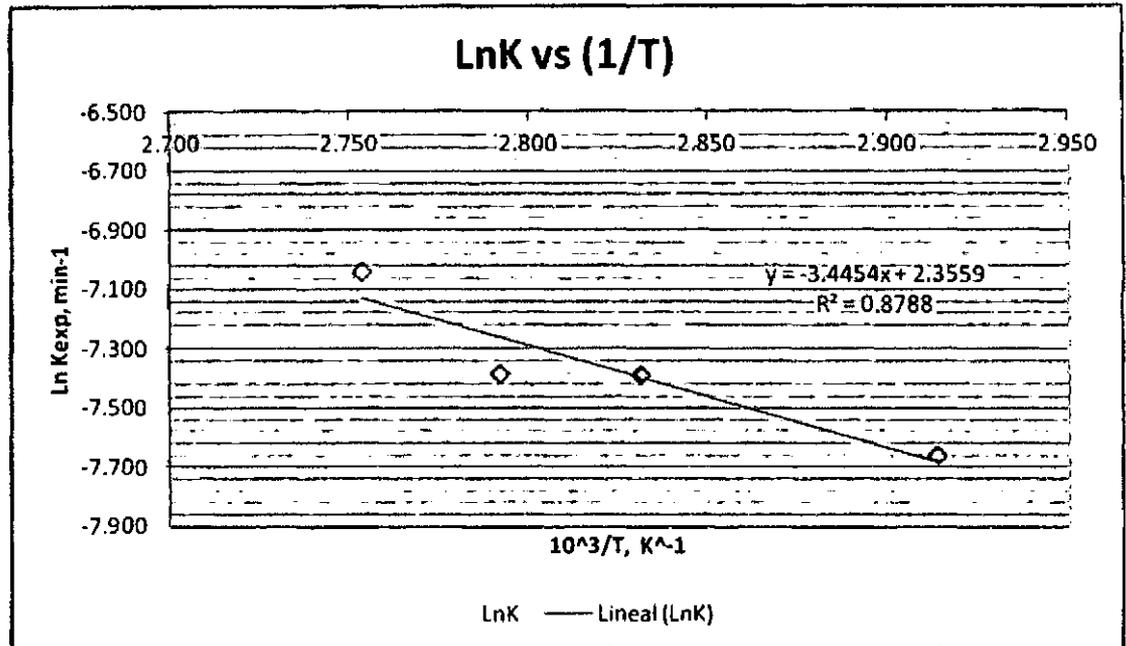
La Tabla N° 4.3 resume los valores considerados para obtener la energía de activación aparente y la constante experimental

TABLA N° 4.3
EVALUACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

T (°C)	T (K)	1/T	K_{exp} (min ⁻¹)	LnK
70	343.15	2.9141*10 ⁻³	4.715*10 ⁻⁴	-7.65959
80	353.15	2.8316*10 ⁻³	6.1701*10 ⁻⁴	-7.3906
85	358.15	2.7921*10 ⁻³	6.2016*10 ⁻⁴	-7.3855
90	363.15	2.7536*10 ⁻³	8.7296*10 ⁻⁴	-7.0436

(Fuente: Elaboración Propia)

GRÁFICO N° 4.4
RELACIÓN ENTRE LA TEMPERATURA Y LA CONSTANTE DE REACCIÓN



(Fuente: Elaboración Propia)

La pendiente "m" de la recta es **-3.4454**, y está representado por la siguiente expresión ($-E_a/R$), por lo tanto el valor de la energía de activación E_a es **32.64 KJ/mol** (7.77 Kcal/mol), el cual es consistente con el modelo del control químico. El valor de la constante experimental A es **10.547 min⁻¹**.

La estimación del modelo cinético considerado es corroborada y el modelo influenciado por la temperatura toma la siguiente forma:

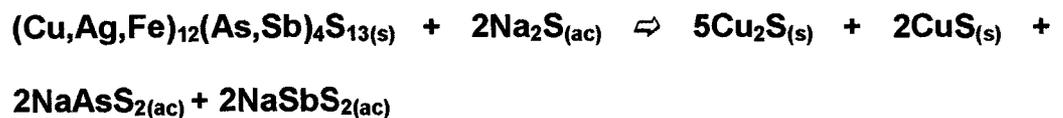
$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bK_q M_B C_A^n}{R\rho_B} t = K_{\text{exp.}} t = A.e^{(-E_A/RT)} t$$

Reemplazando:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 10.547 * e^{(-32.64/RT)} t \dots(4.1)$$

4.1.2. Efecto de la concentración del agente lixiviante

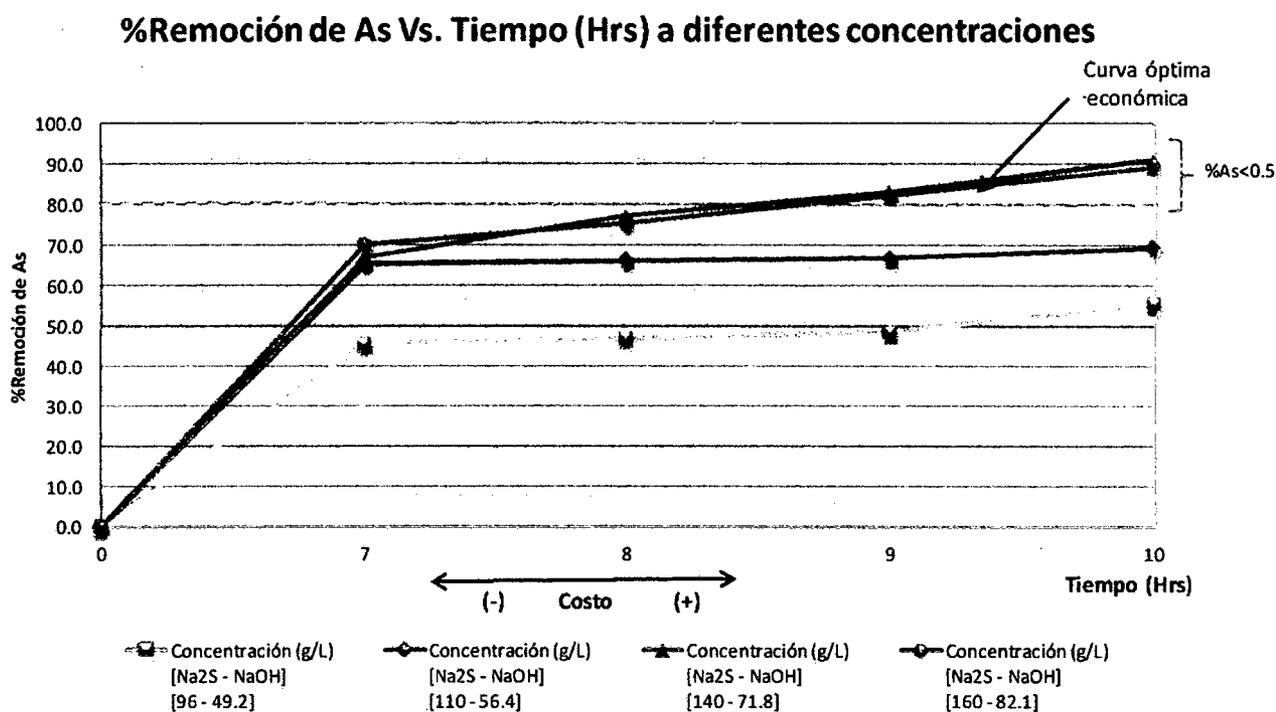
El arsénico y antimonio reaccionan con sulfuros formando iones complejos de estos componentes, sin embargo la lixiviación del cobre gris en solución alcalina de sulfuros genera una variedad de productos como la chalcosita (Cu_2S) y la covelita (CuS), mientras el antimonio y arsénico son disueltos como tioaniones: tioarsenito (AsS_3^{3-}), tioarsenato (AsS_4^{3-}), tioantimonito (SbS_3^{3-}), tioantimoniato (SbS_4^{3-}), etc. Esto depende de la composición del mineral alimentado y las condiciones de reacción. Por lo tanto la influencia de la concentración de sulfuro de sodio y soda cáustica en lixiviación de cobre gris es un importante parámetro para la investigación. Las reacciones de disolución del cobre gris en solución alcalina son expresadas a continuación:



Experimentalmente, la lixiviación se llevo a cabo para investigar el efecto del cambio en la concentración del sulfuro de sodio en el rango de [96 – 160] g/L y soda cáustica en el rango de [49.3 – 82.1] g/L, trabajando a temperatura constante de 90 °C, Relación L/S igual a 2 y velocidad de agitación constante igual a 500 RPM. La figura N° 2, muestra el incremento de la disolución del arsénico en el cobre gris, que se genera con el aumento de las concentraciones del sulfuro de sodio y soda cáustica.

GRÁFICO N° 4.5

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA LIXIVIACIÓN DEL ARSÉNICO.



(Fuente: Elaboración Propia)

En el gráfico 4.5, la curva de concentraciones del lixiviante $[\text{Na}_2\text{S} - \text{NaOH}]$: $[\mathbf{140 - 71.8}]$ g/L no muestra variaciones en el %remoción con el incremento de las concentraciones hasta $[\mathbf{160 - 82.1}]$ g/L. Concluimos que la **concentración óptima económica es Na_2S : 140g/L y NaOH : 71.8 g/L.**

TABLA N° 4.4
NIVEL DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN FUNCIÓN A LA
CONCENTRACIÓN DEL AGENTE LIXIVIANTE

Tiempo	Concentración (g/L) [Na ₂ S - NaOH] [96 - 49.2]		Concentración (g/L) [Na ₂ S - NaOH] [110 - 56.4]		Concentración (g/L) [Na ₂ S - NaOH] [140 - 71.8]		Concentración (g/L) [Na ₂ S - NaOH] [160 - 82.1]	
	%As Final	%Remoción	%As Final	%Remoción	%As Final	%Remoción	%As Final	%Remoción
0	2.82	0.0	2.82	0.0	2.82	0.0	2.82	0.0
7	1.53	45.7	0.97	65.6	0.93	67.0	0.84	70.2
8	1.49	47.2	0.95	66.3	0.64	77.3	0.69	75.5
9	1.44	48.9	0.93	67.0	0.47	83.3	0.50	82.3
10	1.25	55.7	0.86	69.5	0.25	91.1	0.3	89.4

(Fuente: Elaboración Propia)

En el modelo cinético planteado, se encontró la constante de velocidad de reacción experimental, considerando constante la concentración del agente lixiviante. Por tanto las constantes de velocidad de reacción fueron para cada variable considerada, obtenidas al graficar el modelo cinético de control químico versus el tiempo durante el cual se llevo a cabo las pruebas de lixiviación.

Para determinar las constantes experimentales para cada variable y sus órdenes de reacción se procedió de la siguiente manera.

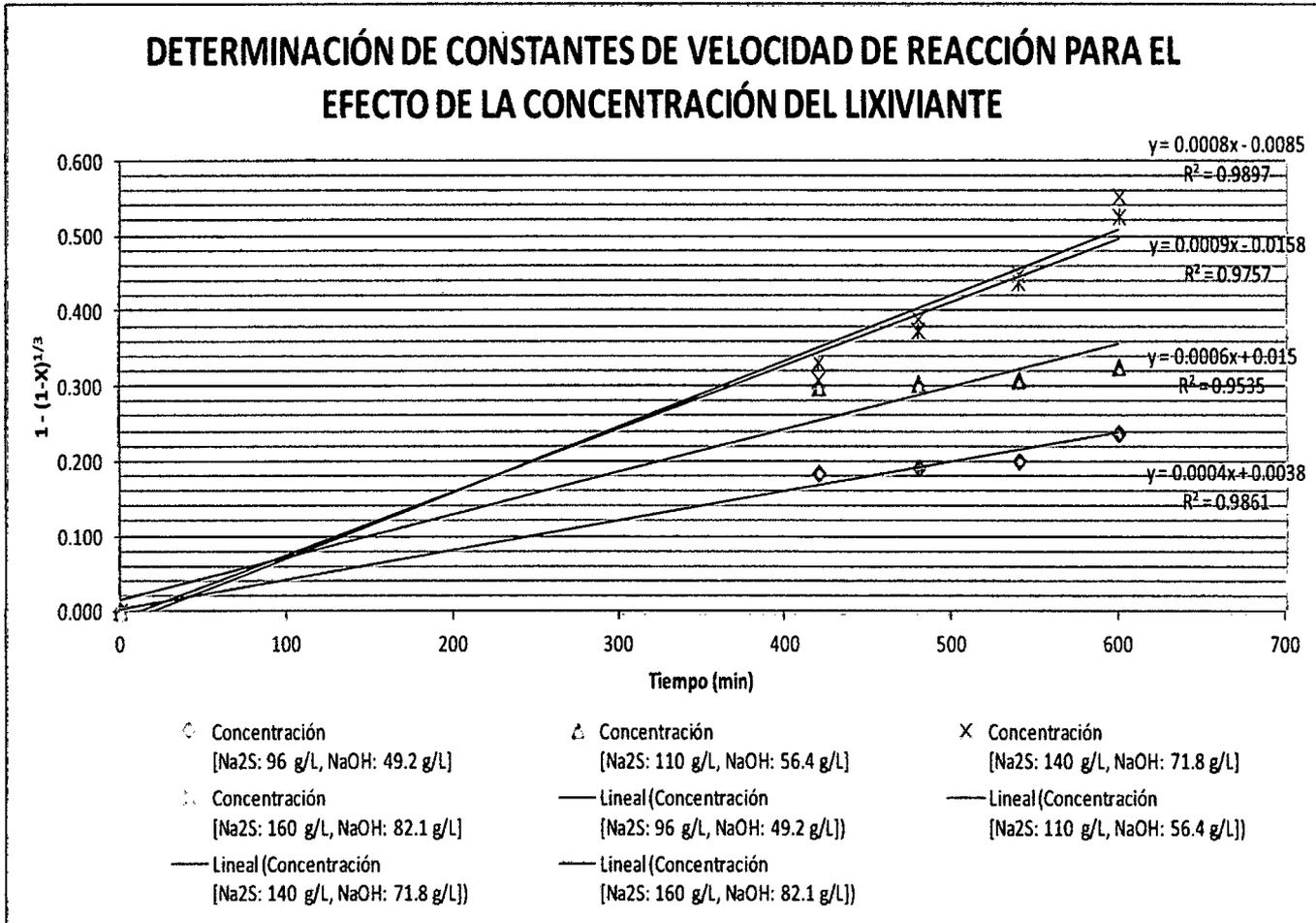
Al evaluar la concentración del lixiviante con el modelo de control químico, las distintas concentraciones del agente lixiviante $[C_A]_i$ evaluadas reportaron distintas constantes de velocidad de reacción K_i .

Se calculará una nueva constante de velocidad de reacción experimental para el efecto de variación en la concentración del agente lixiviante, planteado de la siguiente forma:

$$1-(1-X)^{1/3} = K_i [C_A]_i = K_{\text{exp}} [C_A]_i^n \dots \text{(4.2)}$$

GRÁFICO N° 4.6

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE LIXIVANTE EN LA CONSTANTE DE VELOCIDAD



(Fuente: Elaboración Propia, VER APÉNDICE B)

Del modelo cinético planteado, control químico, obtenemos los K_i a las diferentes concentraciones estudiadas.

TABLA N° 4.5
CONSTANTES DE VELOCIDAD A DIFERENTES

CONCENTRACIONES DE Na₂S

C_A (Na₂S g/L)	K_i = b
96	3.8976*10⁻⁴
110	5.7060*10⁻⁴
140	8.7290*10⁻⁴
160	8.4012*10⁻⁴

(Fuente: Elaboración propia)

De la ecuación 4.2

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_i [C_A]_i$$

Las constantes K_i determinadas para cada concentración evaluada (C_{Ai}, g/L) son proporcionales a la constante experimental K_{exp.} para las diferentes concentraciones (C_{Ai}) afectadas por su orden de reacción "n". Entonces tenemos:

$$K_i [C_A]_i = K_{\text{exp}} [C_A]_i^n \dots (4.3)$$

Tomado logaritmo natural tenemos:

$$\text{Ln}(K_i [C_A]_i) = \text{Ln}K_{\text{exp}} + n \cdot \text{Ln}[C_A]_i \dots (4.4)$$

Estableciéndose la ecuación de una recta, la cual permitirá determinar el orden de reacción “n” que afecta a la concentración del agente lixivante así como a la constante experimental K_{exp} .

TABLA N° 4.6
EVALUACIÓN DE LA CONSTANTE EXPERIMENTAL Y ORDEN DE REACCIÓN

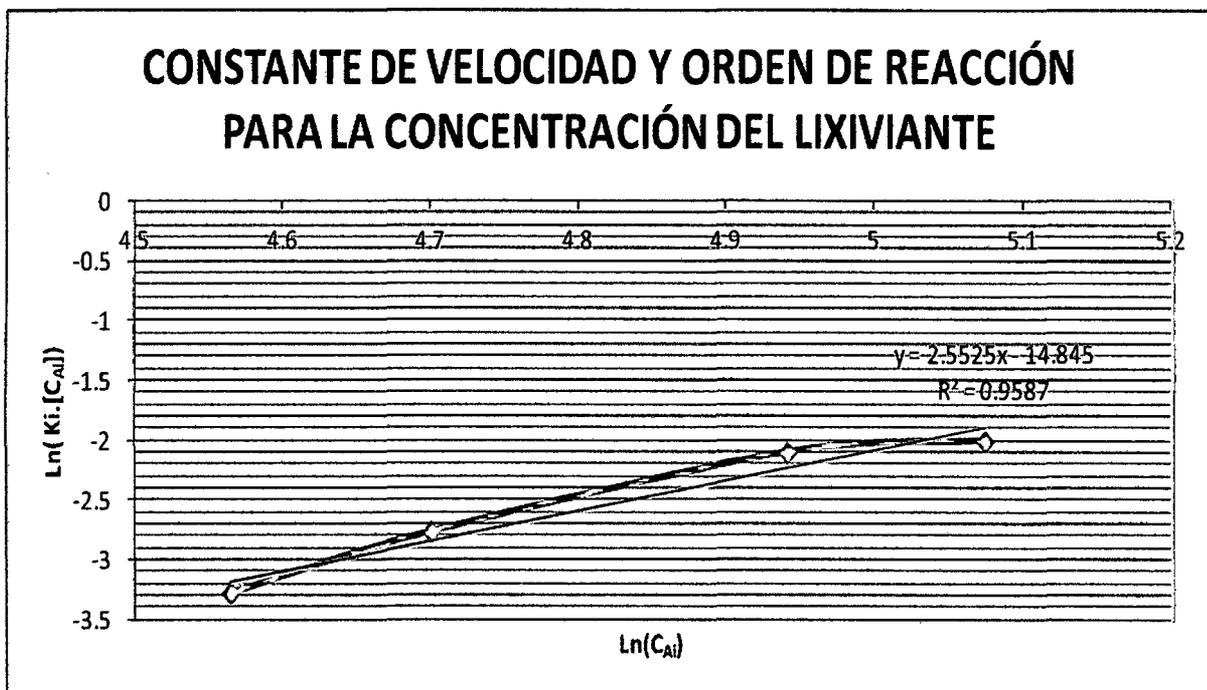
C_A (Na ₂ S g/L)	K_i	$K_i \cdot [C_{Ai}]$	$\ln(K_i \cdot [C_{Ai}])$	$\ln(C_{Ai})$
96	$3.8976 \cdot 10^{-4}$	0.037416	-3.285656	4.5643
110	$5.7060 \cdot 10^{-4}$	0.062766	-2.768341	4.7004
140	$8.7290 \cdot 10^{-4}$	0.122206	-2.102047	4.9416
160	$8.4012 \cdot 10^{-4}$	0.134419	-2.006793	5.0751

(Fuente: Elaboración propia)

Al graficar el logaritmo natural del producto de las constantes y las concentraciones versus el logaritmo natural de estas mismas concentraciones del lixivante, grafico 4.7, se obtuvo el valor de la constante experimental “ K_{exp} ” y el orden de reacción “n” para el efecto de la concentración.

GRÁFICO N° 4.7

CÁLCULO DEL ORDEN DE REACCIÓN Y LA CONSTANTE DE VELOCIDAD PARA EL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL LIXIVIANTE.



(Fuente: Elaboración propia)

El orden de la reacción y la constante experimental determinado para la influencia de la concentración del agente lixiviante (Na_2S) son $n = 2.5525$ y constante de reacción determinada $K_{exp.}$, tiene un valor de $0.00357 \cdot 10^{-4}$. Entonces la ecuación cinética estará determinada como:

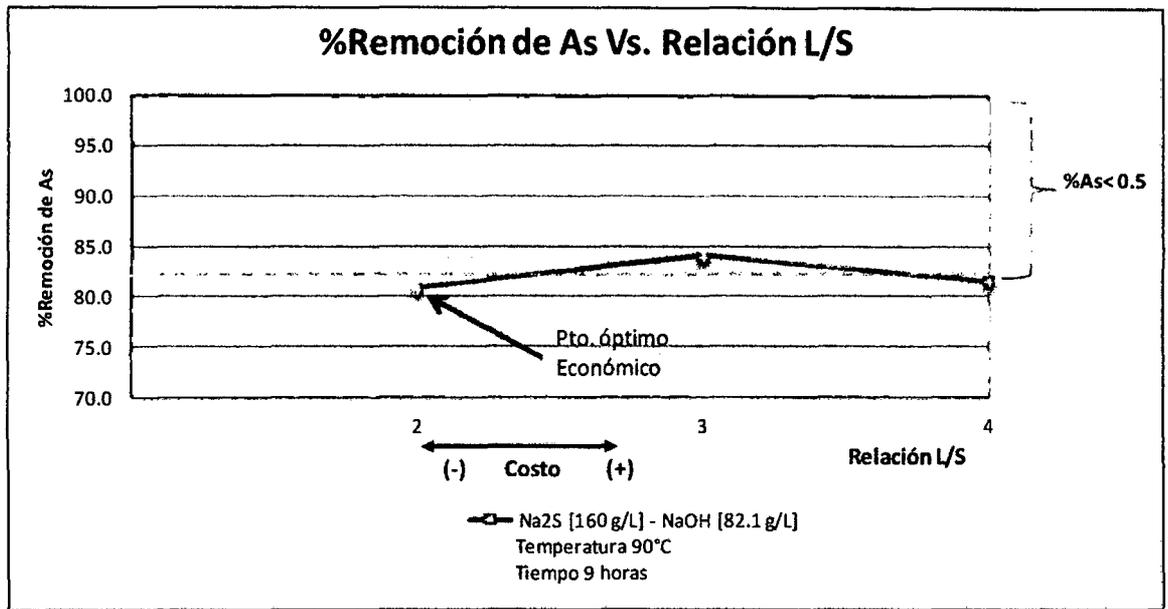
$$1 - (1 - X)^{1/3} = 0.00357 * 10^{-4} [C_A]^{2.5525} \dots (4.5)$$

Debe tenerse en cuenta que el hidróxido de sodio participa en la lixiviación de la tetrahedrita (Disolución de Arsénico) como un agente generador del medio alcalino, necesario para que la tetrahedrita pueda ser oxidada, mas no participa directamente como un agente oxidante. Esta es la razón por la cual su efecto no ha sido considerado al establecer el modelo cinético de lixiviación, sin embargo es claro que su concentración manifestada por el pH de la solución de lixiviación ejerce influencia en la cinética.

4.1.3. Efecto de la relación Líquido/Sólido (Densidad de Pulpa)

La influencia de la relación líquido/sólido o densidad de pulpa, en la disolución del arsénico fue investigada por las pruebas experimentales de lixiviación en el rango [2 – 4], manteniendo constante la **temperatura de reacción en 90°C**, el **tiempo de lixiviación de 9 horas** y la **concentración del reactivo lixivante igual a 160 g/L sulfuro de sodio (Na₂S) y 82.1 g/L soda cáustica (NaOH)**. Los resultados obtenidos son representados en el gráfico 4.8.

GRÁFICO N° 4.8
EFFECTO DE LA RELACIÓN (L/S) EN LA LIXIVIACIÓN DEL
CONCENTRADO DE COBRE GRIS



(Fuente: Elaboración propia)

TABLA N° 4.7
REMOCIÓN DE ARSÉNICO A DIFERENTES DENSIDADES DE PULPA

Na ₂ S [160 g/L] - NaOH [82.1 g/L] Temperatura 90°C Tiempo 9 horas %As inicial: 2.82		
Relación L/S	%As Final	%Remoción
2	0.54	80.9
3	0.45	84.0
4	0.52	81.6

(Fuente: Elaboración Propia)

El efecto de la relación L/S en la velocidad de disolución del arsénico no es significativo en el rango de 2 a 4. Se optó por trabajar con la relación L/S igual a 2, optimizando el consumo de reactivos y el dimensionamiento de los equipos.

4.2. CARACTERIZACIÓN FINAL DEL CONCENTRADO DE COBRE GRIS

El código de la muestra óptima tratada es Lix. P -15, el cual muestra los mejores resultados en la remoción de arsénico y antimonio.

TABLA N° 4.8
COMPARATIVO DEL NIVEL DE ARSÉNICO ENTRE EL
CONCENTRADO DE COBRE GRIS INICIAL Y FINAL

ENSAYES QUÍMICOS - INICIO VS. TRATADO										
	%As	%Sb	Hg (ppm)	%Bi	%Cu	Oz/TM Ag	Oz/TM Au	%Zn	%Pb	%S
Inicio	2.82	1.04	21	0.923	25.45	78.43	0.62	5.6	3.2	30.34
Lix. P-15	0.25	0.12	6.57	0.83	25.55	77.81	0.69	4.29	3.2	30.09
Δ	2.57	0.92	14.43	0.093	-0.1	0.62	-0.07	1.31	0	0.25
%Δ	91.13	88.46	68.71	10.08	-0.39	0.79	-11.29	23.39	0.00	0.82

(Fuente: Elaboración Propia)

Las condiciones óptimas de trabajo encontradas para el tratamiento de concentrados de cobre gris para las características iniciales de la muestra en estudio son:

- Relación Líquido/ Sólido: 2
- Temperatura de Lixiviación: 90 °C
- Concentración [Na₂S]= 140 g/L y [NaOH]= 71.8 g/L
- Tiempo de Lixiviación: 10 horas

4.3. MODELO CINÉTICO DE LIXIVIACIÓN DEL COBRE GRIS

El modelo cinético obtenido que describe la velocidad de lixiviación del concentrado de cobre gris en soluciones de sulfuro de sodio en medio alcalino.

De las ecuaciones 4.4 y 4.5 obtenemos la siguiente expresión:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_{\text{exp.}} \cdot t$$

$$K_{\text{exp.}} = 3.7652 * 10^{-6} \cdot [C_A]^{2.5525} \cdot \exp^{(-32.64/RT)}$$

Donde:

X = Fracción de Arsénico Lixiviado

K_{exp} = Constante de Velocidad de Lixiviación

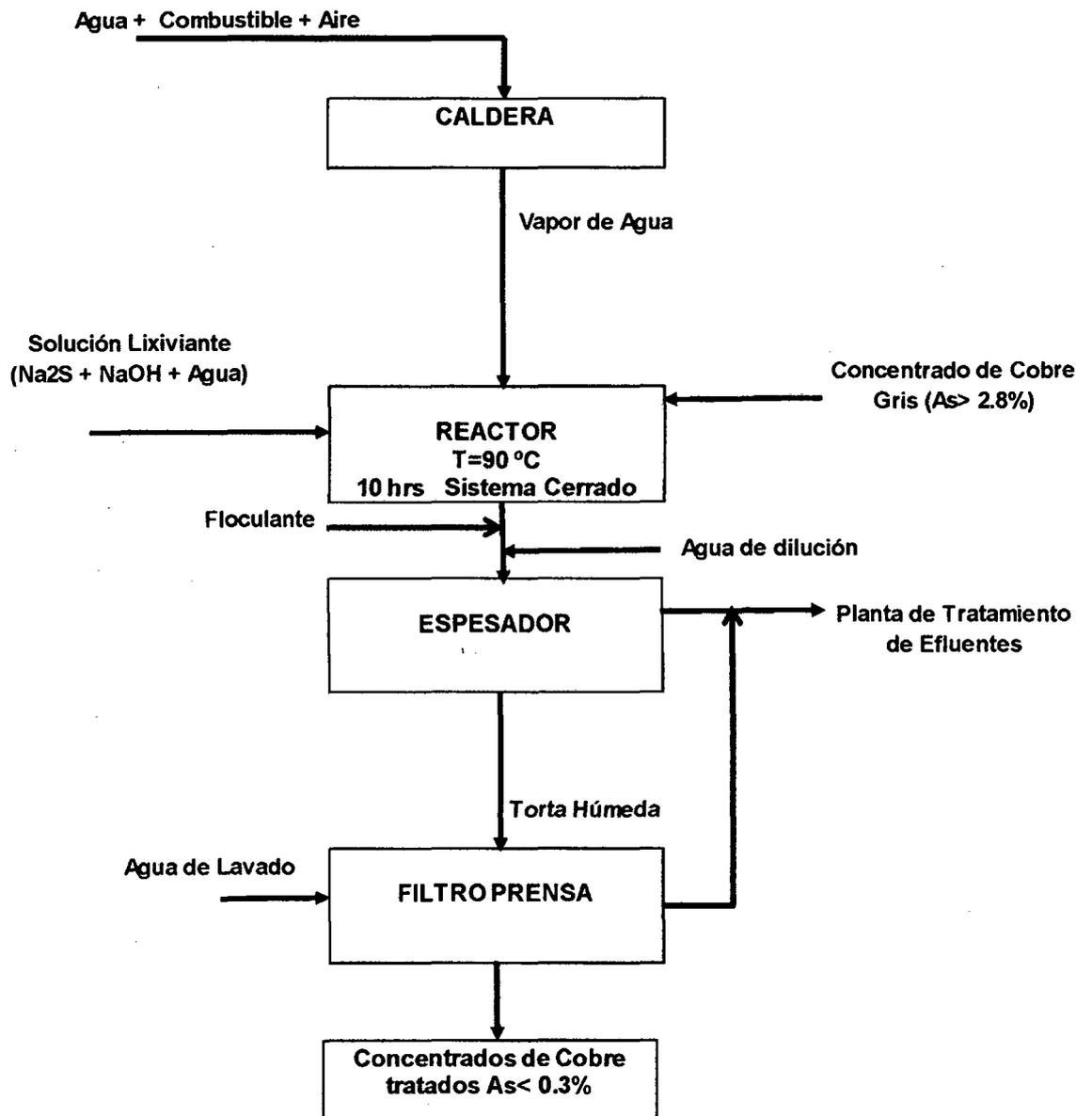
$[C_A]$ = Concentración del agente lixivante, sulfuro de sodio (g/L)

R = Constante Universal en $KJ. Mol^{-1}.^{\circ}K^{-1}$

T = Temperatura de Reacción en $^{\circ}K$

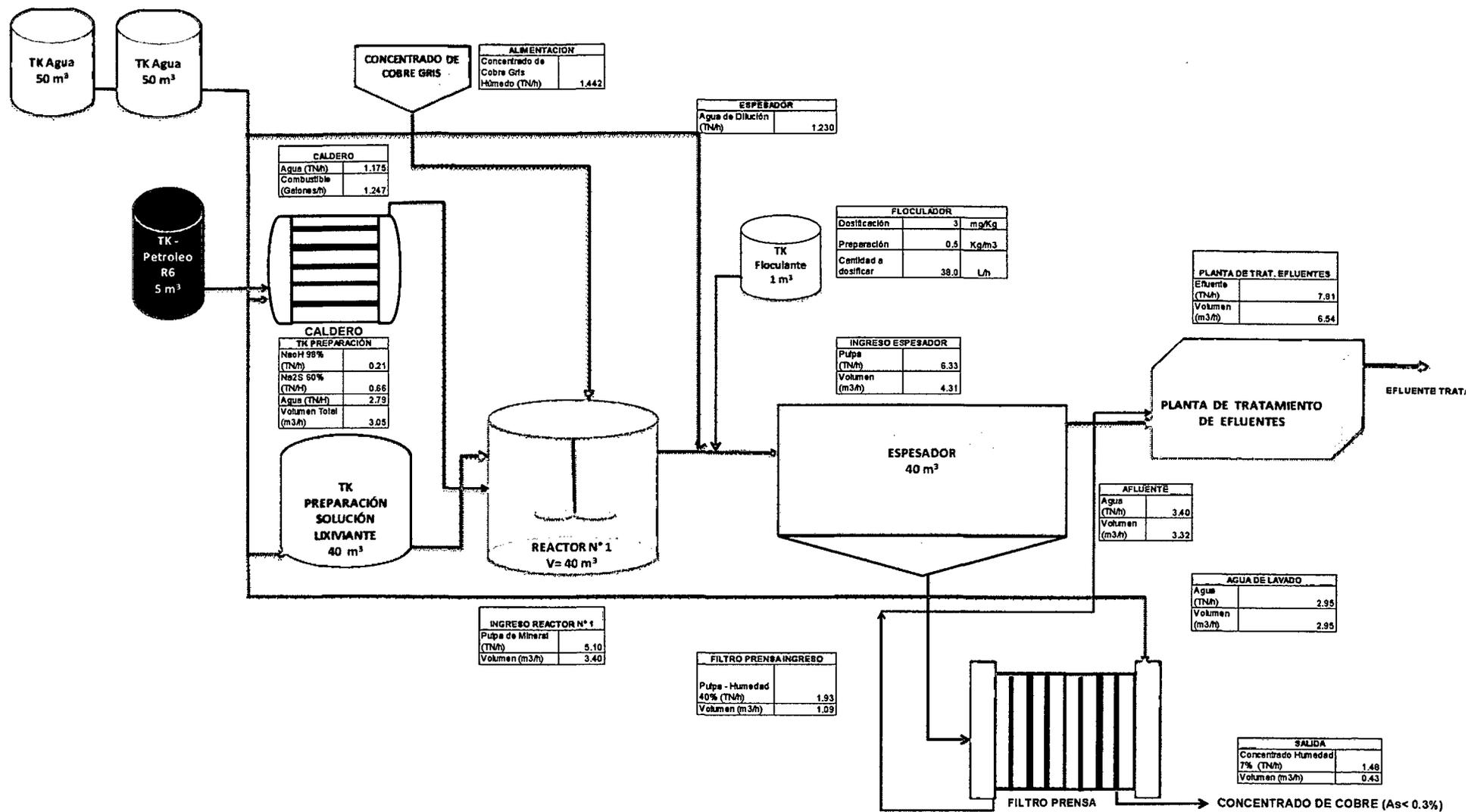
Para este modelo cinético no se evaluó la variación del tamaño de partícula, debido a obtener una muestra con una granulometría determinada, la velocidad de agitación se consideró constante en todo el estudio desarrollado.

4.4. DIAGRAMA DE BLOQUES

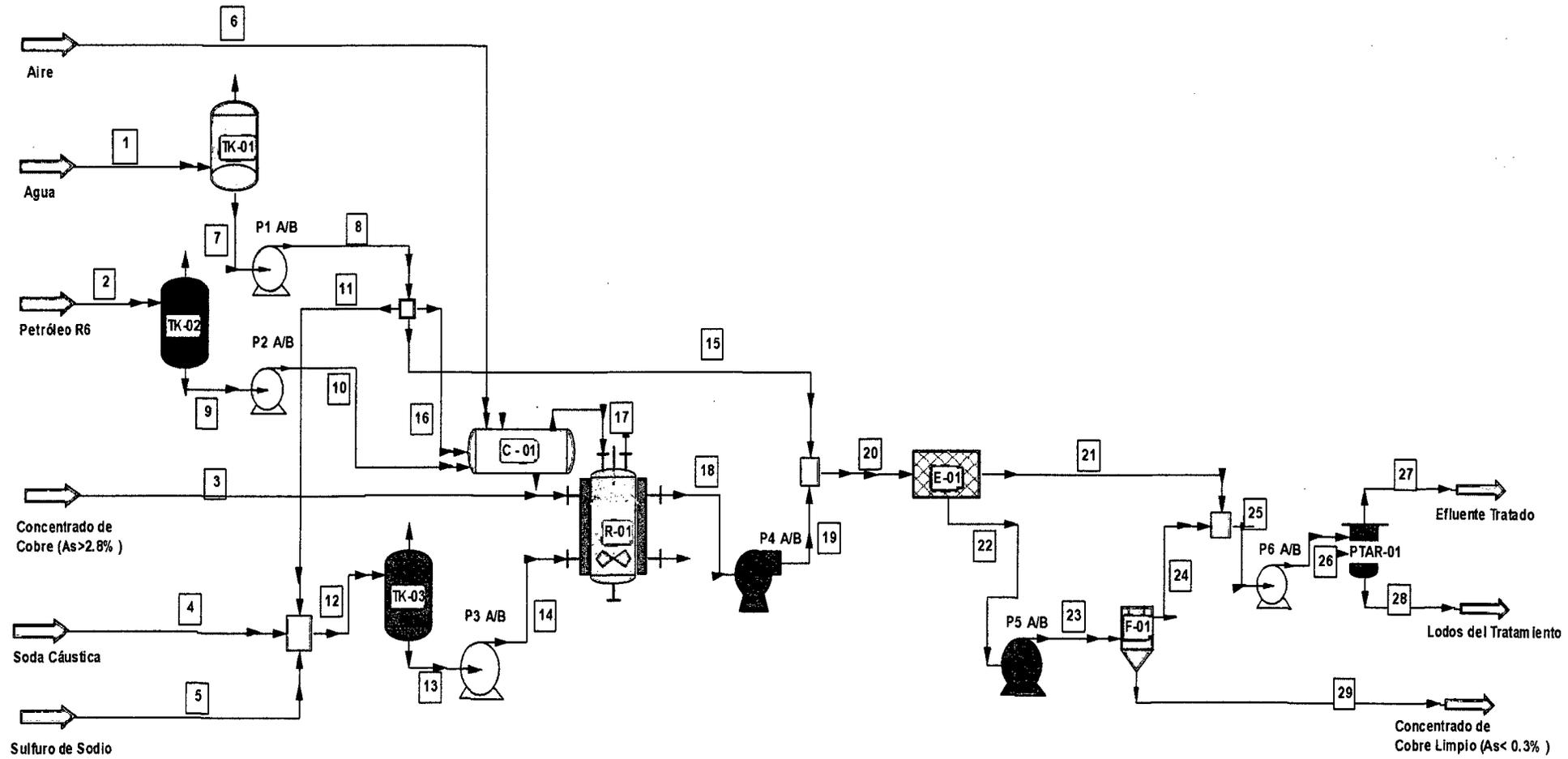


4.5. DIAGRAMA DE FLUJO

Este diagrama está basado para una capacidad de tratamiento anual igual 10800 TMH de concentrado.



4.6. DIAGRAMA DE PROCESO



CAPÍTULO V

V. EVALUACIÓN ECONÓMICA

5.1. CÁLCULO DEL COSTO DE INVERSIÓN (CAPEX)

CAPEX

MÁXIMA CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN DE CONCENTRADO DE COBRE LIMPIO

PLANTA DE REMOCION DE ARSENICO: ESTIMACION DE COSTO PLANTA
Ingeniería, Suministros, Fabricación, Montaje y Puesta en Marcha

DESCRIPCION	Cantidad	Costo (USD\$)	Total (USD\$)
-------------	----------	---------------	---------------

1.- PLANTA DE LIXIVIACIÓN DE ARSÉNICO EN CONCENTRADOS DE COBRE A CAPACIDAD MÁXIMA

ACTIVOS FIJOS

EQUIPOS

C-01	Caldera Piro tubular de 50 BHP y equipos complementarios (Compresora)	1	70,000	70,000
R-01	Reactor Enchaquetado (40 m ³)	1	300,000	300,000
E-01	Espesador + Mecanismo Espesador de Lodos + Floculador + agitador (40 m ³)	1	120,000	120,000
PTAR-01	Planta de Tratamiento de Efluentes (Bomba dosificadora + Decantador)	1	80,000	80,000
F-01	Filtro Prensa Automático	1	200,000	200,000
TK-01	Tanque para almacen de agua (50 m ³)	2	20,000	40,000
TK-02	Tanque de almacenamiento de Combustible Diesel (5 m ³)	1	7,000	7,000
TK-03	Tanque de Preparación (SODA + SULFURO + AGUA) + Motor + Agitador (40 m ³)	1	25,000	25,000
P1 A/B	Bomba centrífuga para impulsar agua	2	2,500	5,000
P2 A/B	Bomba para impulsar combustible a la caldera	2	3,000	6,000
P3 A/B	Bomba centrífuga para impulsar la solución lixiviante hacia el reactor	2	3,500	7,000
P4 A/B	Bomba de lodos en el ingreso al espesador	2	7,000	14,000
P5 A/B	Bomba de lodos (impulso hacia el filtro)	2	6,000	12,000
P6 A/B	Bomba para trasegar efluente del espesador hacia el PTAR 1	2	3,500	7,000
COSTO TOTAL DE EQUIPOS(20-40% Cf)		24% Cf		893,000

INSTALACIÓN Y MONTAJE (7.3 - 26% Cf)

14% Cf

535,800

CONTROL E INSTRUMENTACIÓN (2.5 - 7% Cf)

4% Cf

148,833

TUBERÍAS Y ACCESORIOS (3.5 - 15% Cf)

8% Cf

297,667

MATERIALES Y EQUIPO ELECTRICO (2.5 - 9 % Cf)

6% Cf

208,367

TERRENO (1 - 2% Cf)

1% Cf

44,650

COSTO DE EDIFICIOS Y ESTRUCTURAS (6 - 20% Cf)

12% Cf

446,500

TOTAL ACTIVO FIJO 2,574,817

INTANGIBLES

INGENIERIA Y SUPERVISIÓN (4 - 21% Cf)

10% Cf

357,200

GASTOS DE CONTRUCCIÓN (4.8 - 22% Cf)

11% Cf

416,733

UTILIDAD DEL CONSTRATISTA (1.5 - 5% Cf)

2.4% Cf

89,300

CONTINGENCIAS(6.8 - 18% Cf)

8% Cf

297,667

TOTAL INTANGIBLES 1,160,900

COSTO TOTAL DE INVERSIÓN FIJA (Cf) (USD\$)

3,735,717

5.1.1. Evaluación de las depreciaciones

EVALUACIÓN DE LAS DEPRECIACIONES - CAPEX				
Monto Total a depreciar (Activos Fijos - {Equipos} e Intangibles)			2,053,900	
Equipos	Descripción de Equipos	Vida Útil (Años)	Tasa de Depreciación (%)	Depreciación (USD/Año)
C-01	Caldera Piro tubular de 50 BHP y equipos complementarios	25	4%	9,240
R-01	Reactor Enchaquetado (40 m ³)	20	5%	49,500
E-01	Espesador + Mecanismo Espesador de Lodos + Flocculador + agitador (40 m ³)	20	5%	19,800
PTAR-01	Planta de Tratamiento de Efluentes (Bomba dosificadora + Decantador)	15	7%	17,600
F-01	Filtro Prensa Automático	15	7%	44,000
TK-01	Tanque para almacen de agua (50 m ³)	25	4%	5,280
TK-02	Tanque de almacenamiento de Combustible Diesel (5 m ³)	20	5%	1,155
TK-03	Tanque de Preparación (SODA + SULFURO + AGUA) + Motor + Agitador (40 m ³)	20	5%	4,125
P1 A/B	Bomba centrífuga para impulsar agua	8	13%	2,063
P2 A/B	Bomba para impulsar combustible a la caldera	8	13%	2,475
P3 A/B	Bomba centrífuga para impulsar la solución lixiviante hacia el reactor	8	13%	2,888
P4 A/B	Bomba de lodos en el ingreso al espesador	8	13%	5,775
P5 A/B	Bomba de lodos (impulso hacia el filtro)	8	13%	4,950
P6 A/B	Bomba para trasegar efluente del espesador hacia el PTAR 1	8	13%	2,888
DEPRECIACIÓN TOTAL DE EQUIPOS (USD\$/AÑO)				171,738

	Vida Útil (Años)	Depreciación (USD)	Depreciación (USD/Año)
EQUIPOS + INTANGIBLES	variable	—	171,738
EDIFICIOS Y ESTRUCTURAS	25	446,500	17,860
TOTAL DEPRECIACIÓN			189,598

Producción Demandada de Concentrado de Cobre	10,800	TMH/año
CAPEX - Depreciación USD\$/TM Concentrado producido	17.6	USD\$/TMH

5.2. VALORIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE COBRE

Conversiones

31.1035 g/oz
2,204.62 lb/TM

Cotizaciones(*)

Cu	LME Sett	6,968.00	US\$/Tm
Ag	Londo Spot	1,900.00	CT\$/Oz
Au	Lon V/F	1,257.21	US\$/Oz

(*) Cotizaciones al 30/05/2014

De la tabla N°4.8, se realizará las valoraciones de ambos concentrados.

Umpio		
Ensayos		
Cu (%)	25.55%	
Ag (g/tm)	2420.2	g/tm
Au (g/tm)	20.22	g/tm
As (%)	0.25%	
Sb (%)	0.12%	
Bi (ppm)	0.83%	
Pb (%)	3.20%	
Zn (%)	4.29%	
Hg (ppm)	6.57	ppm

Sucio		
Ensayos		
Cu (%)	25.45%	
Ag (g/tm)	2439.4	g/tm
Au (g/tm)	19.28	g/tm
As (%)	2.82%	
Sb (%)	1.04%	
Bi (ppm)	0.95%	
Pb (%)	3.20%	
Zn (%)	5.60%	
Hg (ppm)	21.00	ppm

Reducciones

Cu	dm	1.10%	
Ag	pag	90.00%	
	dm	30.00	g/tm
Au	pag	95.00%	
	dm	1.00	g/tm

Reducciones

Cu	dm	1.10%	
Ag	pag	86.00%	
	dm	50.00	g/tm
Au	pag	85.00%	
	dm	3.00	g/tm

Pagables

Cu (%)	24.45%	1,703.68	US\$/TN Conc.
Ag (g/tm)	2178.15	1,330.651	US\$/TN Conc.
Au (g/tm)	19.21	776.327	US\$/TN Conc.

Pagables

Cu (%)	24.35%	1,696.71	US\$/TN Conc.
Ag (g/tm)	2097.92	1,281.646	US\$/TN Conc.
Au (g/tm)	16.28	658.21	US\$/TN Conc.

Penalidades

As	pag	7.00	US\$	0.00
	x/c	0.10%		
	libre	0.50%		
Sb	pag	4.00	US\$	0.00
	x/c	0.10%		
	libre	0.50%		
Bi	pag	15.00	US\$	109.50
	x/c	0.10%		
	libre	0.10%		
Hg	pag	1.50	US\$	0.00
	x/c	10.00	ppm	
	libre	25.00	ppm	
Zn + Pb	pag	3.00	US\$	4.47
	x/c	1.00%		
	libre	6.00%		

Penalidades

As	pag	7.00	US\$	162.40
	x/c	0.10%		
	libre	0.50%		
Sb	pag	4.00	US\$	21.60
	x/c	0.10%		
	libre	0.50%		
Bi	pag	15.00	US\$	127.50
	x/c	0.10%		
	libre	0.10%		
Hg	pag	1.50	US\$	0.00
	x/c	10.00	ppm	
	libre	25.00	ppm	
Zn + Pb	pag	3.00	US\$	8.40
	x/c	1.00%		
	libre	6.00%		

Costo de Tratamiento		
CIP	US\$/TN	
		150.00

Costo de Tratamiento		
CIP	US\$/TN	
		347.00

Costo de Refinación			
Cu		US\$/lb	
0.15			80.85
Ag	0.70	US\$/oz	49.02
Au	7.00	US\$/oz	4.32

Costo de Refinación			
Cu		US\$/lb	
0.35			187.89
Ag	2.00	US\$/oz	134.90
Au	15.0	US\$/oz	7.85

Total pagables	3,810.55
Total penalidades	113.97
Total deducciones (Trat. + Refinación)	284.20
Total x Venta (US\$/TN)	3,412.39

Total pagables	3,636.46
Total penalidades	319.90
Total deducciones (Trat. + Refinación)	669.79
Total x Venta (US\$/TN)	2,646.78

TABLA N° 5.1

VALORIZACIÓN DE LOS CONCENTRADOS DE COBRE

	Bi (%)	As (%)	Hg (ppm)	Sb (%)	Cu (%)	Ag (gr/tm)	Au (gr/tm)	US\$/Tm
Concentrado de Cu (Inicial)	0.95	2.82	21.00	1.04	25.34	2439.45	19.28	2646.78
Concentrado de Cu (Lix)	0.83	0.25	6.57	0.12	25.55	2420.16	20.22	3412.39
Variación	-0.12	-2.57	-14.43	-0.92	0.21	-19.28	0.93	765.61

(Fuente: Elaboración propia)

5.3. CÁLCULO DEL COSTO DE OPERACIÓN (OPEX)

MATRIZ DE COSTOS

ÍTEM	Rubro	Dólares/Año	Dólares/Tonelada
1	Mano de Obra	54,000	5.00
2	Reactivos y Suministros	5,505,391	509.76
3	Energía Eléctrica	18,157	1.68
4	Agua	2,441	0.23
5	Tratamiento de Efluentes	73,474	6.80
6	Mantenimiento y Repuestos	186,786	17.29
7	Seguridad	12,000	1.11

Mano de Obra				
Sueldo Mensual Bruto (S/.)	Cantidad	Cargo	Costo Unitario (USD\$/Persona)	Costo Anual (USD\$/Año)
3000	2	Supervisor de Planta	1071	30,000
1200	4	Operarios	429	24,000
				54,000

Reactivos y Suministros				
Ítem	Cantidad (TN/año)	Reactivo	Costo Unitario (USD\$/TN)	Costo Anual (USD\$/Año)
1	4937	Sulfuro de Sodio 60%	890	4,393,815
2	1552	Soda escamas 98%	700	1,086,367
3*	9336.5 (Gal/Año)	Combustible R6	2.7 (USD\$/GALON)	25,208.55
				6,505,391

Energía Eléctrica				
Kw Consumidos	Cantidad (Kw-hr/año)	Descripción	Tarifa USD/kw-hr	Costo Anual (USD\$/Año)
8.000	59,904	20 Luminarias (400W / lumniaria)		
0.075	562	1 luminaria caseta (75W)		
2.739	20,508	12 Bombas		
8.000	59,904	Motores de Caldera		
0.200	1,498	Dosificador		
3.000	22,464	Motor de Agitación del Reactor		
11.000	82,368	Planta de Tratamiento de Efluentes		
4.000	29,952	Espesador		
3.400	25,459	Filtro Prensa		
1.000	7,488	Otros (PCs. Tomacorriente)		
40.414	302,618	Planta de Lixiviación de As	0.06	18,157

Agua				
Consumo (m3/mes)	Consumo Anual (m3/año)	Descripción	Costo Unitario (USD\$/m3)	Costo Anual (USD\$/Año)
5084.87	61,018	Planta de Lixiviación de As	0.04	2,441
				2,441

Tratamiento de Efluentes				
Caudal (m³/H)	Flujo Anual (m³/año)	Descripción	Costo Unitario (USD\$/m3)	Costo Anual (USD\$/Año)
6.54	48,983	Planta de Tratamiento de Efluentes	1.50	73,474
				73,474

Mantenimiento y Repuestos				
Item	Cantidad	Descripción	Costo (USD\$/TN)	Costo Anual (USD\$/Año)
1	1	5% Costo Total de Inversión Fija	-	186,786
				186,786

Seguridad				
Sueldo Mensual Bruto (S/.)	Cantidad	Descripción	Costo Unitario (USD\$/Persona)	Costo Anual (USD\$/Año)
1200	2	Agentes	429	12,000
				12,000

OPEX

MÁXIMA CAPACIDAD DE TRATAMIENTO DE CONCENTRADOS DE COBRE

COSTO DE OPERACIÓN PLANTA DE REMOCION DE ARSENICO

Producción Anual Concentrado de Cobre Gris	10,800 TMH / año
Costo de Inversión Fija del Total de Equipos y Edificios (Cf)	3,735,717 USD\$

PLANTA INTEGRAL	MUS\$/año	US\$/TMH Conc. Cu
COSTOS DE FABRICACIÓN		
DIRECTOS		
Insumos Químicos y Mano de Obra Directa(MOD)		
Sulfuro de Sodio 60% 4,937 TM/año (costo: 890 US\$/TN puesto en Junin)	4,393.8	406.8
Soda Escamas 98% 1,562 TM/año (costo: 700 US\$/TN puesto en Junin)	1,086.4	100.6
Combustible		
Petróleo 9,337 Galones/Año (Costo: 2.7 US\$/Galon puesto en Junin)	25.2	2.3
MOD (Ver matriz de costos)	54.0	5.0
Total Gastos Insumos Químicos y MO	6,534.2	514.8
Servicios		
Electricidad (Ver matriz de costos)	18.2	1.7
Agua (Ver Matriz de costos)	2.4	0.2
Tratamiento de Efluente (Ver matriz de costos)	73.5	6.8
Seguridad de la planta (Ver matriz de costos)	12.0	1.1
Total Gastos Servicios	106.1	9.8
Mantenimiento		
Mantenimiento y reparaciones (5% Cf)	186.8	17.3
Suministros de operación (13% Mantenimiento y Reparaciones)	24.3	2.2
Total Gastos Mantenimiento	211.1	19.5
TOTAL GASTO DIRECTO	6,861.3	644.1
INDIRECTOS		
Seguro (0,4% Cf)	14.9	1.4
TOTAL GASTOS INDIRECTOS	14.9	1.4
TOTAL GASTOS DIRECTOS + INDIRECTOS	6,876.2	645.5
DEPRECIACIÓN ANUAL (ver CAPEX)	171.7	15.9
COSTO TOTAL DE OPERACIÓN DE LIXIVIACION DE ARSENICO EN EL CONCENTRADO DE COBRE	7,047.9	661.4

Consideraciones:

Supervisión y mano de obra de oficina	10% Mano de obra de la operación
Mantenimiento y reparaciones	5% Costos Fijos, C _F
Suministros de operación	13% Mantenimiento y reparaciones
Cargos de laboratorio	15% Mano de obra de la operación
Seguro	0.4% Costos Fijos, C _F
Depreciación anual	10% Costos Fijos, C _F

5.4. CÁLCULO DEL ESTADO FINANCIERO

ESTADOS FINANCIEROS PROYECTADOS - CAPEX

CUADRO PxQ

AÑOS	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
VOLUMEN DE VENTAS ANUALES											
Concentrado de Cobre (TMH/Año)	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800
PRECIO SANCIONADO POR PRESENCIA DE ARSENICO y CONTAMINANTES											
Concentrado de Cobre (USD\$/TMH)	766	766	766	766	766	766	766	766	766	766	766
VALORES TOTALES											
Concentrado de Cobre (USD\$/Año)	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604
VENTA TOTAL PxQ	8,268,604										

CUADRO CxQ

AÑOS	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
VOLUMEN DE VENTAS ANUALES											
Concentrado de Cobre (TMH/Año)	10,800	10,800	10,800	10,800	10,800	10,800	10,800	10,800	10,800	10,800	10,800
COSTO DE OPERACIÓN											
Concentrado de Cobre (USD\$/TMH)	561	561	561	561	561	561	561	561	561	561	561
COSTO TOTAL CxQ	6,063,211										

UTILIDAD BRUTA

AÑOS	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
VENTA TOTAL PxQ	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604	8,268,604
COSTO TOTAL CxQ	6,063,211	6,063,211	6,063,211	6,063,211	6,063,211	6,063,211	6,063,211	6,063,211	6,063,211	6,063,211	6,063,211
UTILIDAD BRUTA	2,205,393										

UTILIDAD NETA

CONSIDERACIONES

% Comercialización	4% VENTA TOTAL PxQ
% Administrativos	4% VENTA TOTAL PxQ

AÑOS	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
GASTOS DE COMERCIALIZACIÓN	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744
GASTOS ADMINISTRATIVOS	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744	330,744
UTILIDAD OPERATIVA	1,543,904	1,543,904	1,543,904	1,543,904	1,543,904	1,543,904	1,543,904	1,543,904	1,543,904	1,543,904	1,543,904
DEPRECIACIÓN ANUAL	189,598	189,598	189,598	189,598	189,598	189,598	189,598	189,598	189,598	189,598	189,598
EBITDA (RENTA NETA)	1,733,502										
TAXES - Impuesto a la renta (37% EBITDA)	641,396										
Utilidad Neta	1,092,106										

CALCULO DEL CAPITAL DE TRABAJO

CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DEL CAPITAL DE TRABAJO

Fomulas: $WC=CC-CP+INV$

CC: CUENTAS POR COBRAR

$CC=\#días \times VENTA\ TOTAL / 360$

CP: CUENTAS POR PAGAR

$CP=\#días \times COSTO\ TOTAL / 360$

INV: INVENTARIO

$INV=\#días \times COSTO\ TOTAL / 360$

		US\$/año										
		2016	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
Días a considerar	CC	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	CP	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	INV	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	CC	1,378,101	1,378,101	1,378,101	1,378,101	1,378,101	1,378,101	1,378,101	1,378,101	1,378,101	1,378,101	1,378,101
	CP	757,901	757,901	757,901	757,901	757,901	757,901	757,901	757,901	757,901	757,901	757,901
	INV	505,268	505,268	505,268	505,268	505,268	505,268	505,268	505,268	505,268	505,268	505,268
	CAPITAL DE TRABAJO (WC)	1,125,467										
	VARIACIÓN CAPITAL DE TRABAJO (ΔWC)	1,125,467	0									

CALCULO DE FCF, TIR y VAN

AÑOS	2014	2016	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
EBITDA (Renta Neta)		1,733,602	1,733,602	1,733,602	1,733,602	1,733,602	1,733,602	1,733,602	1,733,602	1,733,602	1,733,602	1,733,602
Tasa de Impuestos		37.0%	37.0%	37.0%	37.0%	37.0%	37.0%	37.0%	37.0%	37.0%	37.0%	37.0%
TAXES		641,396	641,396	641,396	641,396	641,396	641,396	641,396	641,396	641,396	641,396	641,396
CAPEX	3,736,717								252,450			
FCF	-3,736,717	-33,361	1,092,106	1,092,106	1,092,106	1,092,106	1,092,106	1,092,106	839,656	1,092,106	1,092,106	1,092,106

TIR **20.0%**

Costo Capital **10%**

VAN **2,415,559 US\$**

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

- La lixiviación en medio alcalino del arsénico presente en los concentrados complejos de cobre (mineral tetrahedrita/tenantita) obtuvo una remoción de 91.1% de As, reportando una concentración final de 0.25%. Además este tratamiento ha incrementado la concentración de los metales pagables tales como el Cu en 0.39%, Au en 4.8% y una ligera disminución en el nivel de Ag igual a 0.79%, lo cual finalmente incrementa el valor comercial del concentrado de cobre final.
- Las condiciones óptimas de trabajo en las variables evaluadas durante el proceso de lixiviación de arsénico en concentrados de cobre gris de la muestra en estudio son:
 - Relación Líquido/ Sólido: 2
 - Temperatura de Lixiviación: 90 °C
 - Concentración $[\text{Na}_2\text{S}] = 140 \text{ g/L}$ y $[\text{NaOH}] = 71.8 \text{ g/L}$
 - Tiempo de Lixiviación: 10 horas
- El modelo cinético encontrado está controlado por la etapa química que describe la velocidad de lixiviación del arsénico presente en el concentrado de cobre gris con soluciones de sulfuro de sodio en medio alcalino es:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_{\text{exp.}} \cdot t$$

$$K_{\text{exp.}} = 3.7652 \cdot 10^{-6} \cdot [C_A]^{2.5525} \cdot \exp^{(-28.64 / RT)}$$

Donde:

X = Fracción de Arsénico Lixiviado

$K_{\text{exp.}}$ = Constante de Velocidad de Lixiviación

$[C_A]$ = Concentración del agente lixiviante, sulfuro de sodio (g/L)

R = Constante Universal en KJ. Mol⁻¹.°K⁻¹

T = Temperatura de Reacción en °K

- El proceso evaluado "Lixiviación alcalina del arsénico contenido en el mineral cobre gris" es factible técnicamente y económicamente, según las proyecciones para 10 años de trabajo, los indicadores económicos presentan una TIR del 20% y un VAN igual a USD 2'216'659.00.

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES

- La pruebas de lixiviación alcalina en concentrados de cobre gris fueron evaluadas con las siguientes variables: concentración de agente lixivante, densidad de pulpa, tiempo de lixiviación y temperatura de trabajo; por lo que se recomienda para futuras investigaciones no dejar de evaluar la variación del tamaño de partícula y la velocidad de agitación con la finalidad de evaluar el impacto y la variación al modelo encontrado.
- En el desarrollo de las pruebas a nivel laboratorio se trabajó a la Presión Atmosférica y a elevadas temperaturas, por lo que se recomienda la posibilidad de realizar pruebas en pequeños autoclaves con la finalidad de reducir el tiempo de lixiviación.
- La estabilización del arsénico en solución generado durante el proceso de lixiviación, debe ser estudiada para profundizar y asegurar el aspecto ambiental de este proceso. La precipitación del arsénico como As_2S_3 ofrecería buenas posibilidades para estabilizar el arsénico lixiviado, por lo cual investigaciones dirigidas a lograr su estabilización deberían realizarse. La estabilización y disposición del arsénico tienen que ser lograda de tal forma que se pueda disponer de un proceso ambientalmente seguro.

VIII. REFERENCIAS

1. ASTUCURI VENANCIO. **Principios de hidrometalurgia y algunas aplicaciones fundamentales.** Lima, Editorial Gol S.R. Ltda. Primera Edición. 1984.
2. RIVERA HUAMÁN, WALTER. **Lixiviación alcalina de un concentrado de enargita con hipoclorito de sodio.** Tesis Título Profesional. Lima - Perú. 2006
3. YOPLAC CASTROMONTE, EDWILDE. **Hidrometalurgia del Au, Ag y Cu.** Lima. 2009.
4. BURKIN A. R., **Chemical Hydrometallurgy.** Londres. Imperial College Press. 2001.
5. WADSWORTH, M. E., YONG, H. **Introducción a los procesos de la metalurgia extractiva.** New York. Plenum Pres. 1979.
6. ORDOÑEZ NUÑEZ, ALVARO. **Muestreo y pruebas de laboratorio.** Diplomado Plantas de procesamiento de minerales, diseño y operación. Lima. 2012..
7. PERUMIN. **V Simposio Internacional de Mineralurgia 2004 Tecsup.** LIMA, PERÚ. 18 - 20 de agosto de 2004.
8. EDWILDE YOPLAC CASTROMONTE. **Transferencia de Masa y cinética de reacciones.** Lima. 2006
9. LEVENSPIEL, O. **Ingeniería de las reacciones químicas.** Barcelona, Editorial REVERTE S.A. 1982.

10. DOMIC, E. M. **Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones**. Santiago de Chile. Editorial Santiago S.R.L. 1999.
11. SUERO IQUIAPAZA, POLICARPIO. **Estudio de eliminación de arsénico y plata en concentrados de plata por el método de lixiviación**. Informe Final de Investigación. Callao – Perú. 2000.
12. STANLEY E. MANAHAN. **Introducción a la química ambiental**. México D.F. Editorial Reverté S.A. 2007.
13. BALÁZ, P., ACHIMOVICOVÁ, M., FICERIOVA, J., KAMMEL, R. AND SEPELÁK, V. **Leaching of antimony and mercury from mechanically activated tetrahedrita $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, en HYDROMETALLURGY**. Vol. 47: 297 – 307. Germany 1998.
14. MORENO JIMENEZ, EDUARDO. **Recuperación de suelos mineros contaminados con arsénico mediante fitotecnologías**. Tesis doctoral. Madrid – España. 2010.
15. UNIVERSIDAD DE ATACAMA. **Introducción a la Hidrometalurgia**. Disponible en:
<http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>. Artículo web. Consultado el 12 de Noviembre del 2013.
16. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID. **Sistemas Heterogéneos**. Disponible en: <http://ocw.upm.es/ingenieria-quimica/ingenieria-de-la-reaccion->

- quimica/contenidos/OCW/LO/cap5.pdf**. Artículo Web. Consultado el 15 de Noviembre del 2013.
17. ASOCIACIÓN LATINOAMERICANA DEL ZINC. **Guía para la comercialización de minerales y metales**. Disponible en: **http://www.latiza.com/archivos_publicar/informe_comercializaci_minerales.pdf**. Artículo Web. Consultado el 21 de Enero del 2014.
18. SAMUEL A. AWE. **Leaching mechanism of tetrahedrite in alkaline sulfide solution**. Disponible en: **[http://pure.ltu.se/portal/files/4705553/Leaching_mechanism_of_tetrahedrite_in Alkaline Sulfide Solution.pdf](http://pure.ltu.se/portal/files/4705553/Leaching_mechanism_of_tetrahedrite_in_Alkaline_Sulfide_Solution.pdf)**. Artículo Web. Consultado el 14 de Marzo del 2013.
19. SOCIEDAD NACIONAL DE MINERIA PERUANA. **Informes Quincenales – Como se calcula el valor de los concentrados de minerales**. Disponible en: **<http://www.snmpe.org.pe/informes-y-publicaciones-snmpe/informes-quincenales/sector-minero/1880-como-se-calcula-el-valor-de-los-concentrados-de-minerales-actualizado-setiembre-2011.html>**. Artículo Web. Consultado el 21 de Febrero del 2013.
20. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID. **Medio Ambiente del Arsénico**. Disponible en: **[http://www.ucm.es/info/crismine/Ambiente_Serena/Tema As.html](http://www.ucm.es/info/crismine/Ambiente_Serena/Tema_As.html)**. Artículo Web. Consultado el 17 de Setiembre del 2013.

21. COLTRINARI, L. ENZO. **Proceso de Lixiviación del Sulfuro de Sodio.** Disponible en: <http://es.patents.com/us-4051220.html>. Artículo Web. Consultado el 13 de Noviembre del 2012.
22. ELSERVIER. **Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides.** Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X06001095>. Artículo Web. Consultado el 13 de Noviembre del 2012.
23. DANIEL WING CLEMENTE. **Reacciones heterogéneas aplicadas a procesos metalúrgicos.** Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/43359086/Reacciones-Hetero-Generadas-Aplicadas-a-Procesos-Metalurgicos1>. Artículo Web. Consultado el 28 de Enero del 2014.
24. CANAL DEL MAR. **Extraños moradores de las fumarolas hidrotermales.** Disponible en: <http://www.youtube.com/watch?v=sa98Ui1DcCI>. Artículo Web. Consultado el 27 de Enero del 2014.
25. INTERNACIONAL COPPER ASSOCIATION LATIN AMÉRICA. **Indicadores.** Disponible en: <http://procobre.org/es/cobre/indicadores/>. Artículo Web. Consultado el 27 de Enero del 2014.
26. PERUMIN. **Tendencia del mercado de cobre.** Disponible en: <http://www.convencionminera.com/perumin31/images/perumin/recurso>

s/Mineria%20COCHILCO%20Tendencia%20mercado%20cobre.pdf.

Artículo Web. Consultado el 29 de Enero del 2014.

27. TESIS USON. **Diagramas de potencial – pH para los sistemas.**

Disponible en:

<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/7403/Capitulo3.pdf>. Artículo

Web. Consultado el 03 de Febrero del 2014.

28. WOU POSTON. **Diagrama de Pourbaix del Cobre.** Disponible en:

<http://www.wou.edu/las/phyci/poston/ehphcu4.jpg>. Artículo Web.

Consultado el 20 de Marzo del 2013.

29. COINT NEWS. NET. **Precious Metals.** Disponible en:

<http://www.coinnews.net/tools/live-silver-gold-platinum-spots/>.

Artículo Web. Consultado el 20 de Mayo del 2014.

30. UNIVERSIDAD DE LA SERENA. **Minería y Toxicología.** Disponible en:

http://www.uclm.es/users/higueras/mam/Mineria_Toxicidad4.htm#

As. Artículo Web. Consultado el 19 de Mayo del 2014.

31. LONDON METALS EXCHANGE. **LME Copper.** Disponible en:

<http://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/copper/>. Artículo

Web. Consultado el 19 de Mayo del 2014.

32. JAVIER LILLO. **Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas.** Disponible en:

http://www.aulados.net/Temas_ambientales/Peligros_geoquimico

s As/Peligros As 2.pdf. Artículo Web. Consultado el 15 de
Noviembre del 2013.

33. WOU POSTON. **Diagrama de Pourbaix del Arsénico.** Disponible en:
www.appliedspeciation.com/Arsenic-Diagrams.html. Artículo Web.
Consultado el 14 de Marzo del 2013.

APÉNDICES

APENDICE A. ANALISIS DE REGRESIÓN PARA EL MODELO CINÉTICO

El procedimiento más objetivo para ajustar a una recta a un conjunto de datos presentados en un diagrama de dispersión se conoce como el método de los mínimos cuadrados.

La recta resultante $y = a + bx$, donde a y b son coeficientes que representan la intersección con el eje de las abscisas y la pendiente de la recta, respectivamente. Los valores de a y b se obtienen de aplicar las siguientes relaciones:

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum X^2 - (\sum X)^2} \dots (\text{A.1})$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \dots (\text{A.2})$$

$$R = \frac{\sum (x - \bar{X})(y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{X})^2 \sum (y - \bar{Y})^2}} \dots (\text{A.3})$$

A) Control Químico

TABLA N° A.1

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA TEMPERATURAS DE 70 °C

Temperatura 70 °C			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	y= 1 - (1-X)^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	1.35	0.521	0.218
480	1.2	0.574	0.248
540	1.15	0.592	0.258
600	1.09	0.613	0.271

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° A.2

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL - TEMPERATURA 70 °C

Xi	Yi	Xi²	Xi.Yi	
0	0	0	0.00	
420	0.21757	176400	91.38	
480	0.2475	230400	118.80	
540	0.2583	291600	139.48	
600	0.2712	360000	162.72	
Suma	2040	0.99457	1058400	512.3814

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 0.99457, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 512.3814$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.198914, \quad \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \quad \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 106.5968,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \quad \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.051027$$

Reemplazando en las ecuaciones A.1 y A.2:

$$b = 4.715 \cdot 10^{-4}$$

$$a = 6.542 \cdot 10^{-3}$$

$$R^2 = 0.9849$$

$$Y = 6.542 \cdot 10^{-3} + 4.715 \cdot 10^{-4} X \quad \text{(Ecuación para } 70^\circ\text{C)}$$

TABLA N° A.3
REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA TEMPERATURAS DE 80 °C

Temperatura 80 °C			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	Y= 1 - (1-X)^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	0.97	0.656	0.299
480	0.93	0.670	0.309
540	0.82	0.709	0.337
600	0.74	0.738	0.360

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° A.4
REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL - TEMPERATURA 80 °C

Xi	Yi	Xi ²	Xi.Yi
0	0	0	0.00
420	0.2993	176400	125.71
480	0.3089	230400	148.27
540	0.3373	291600	182.14
600	0.3601	360000	216.06
Suma	2040	1058400	672.18

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 1.3056, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 672.18$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.26112, \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 139.4952,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.087524$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 6.1701 \cdot 10^{-4}$$

$$a = 9.379 \cdot 10^{-3}$$

$$R^2 = 0.9834$$

$$Y = 9.379 \cdot 10^{-3} + 6.1701 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuación para } 80^\circ\text{C)}$$

TABLA N° A.5

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA TEMPERATURAS DE 85 °C

Temperatura 85 °C			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	Y= 1 - (1-X) ^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	1.13	0.599	0.263
480	1.02	0.638	0.287
540	0.82	0.709	0.337
600	0.69	0.755	0.374

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° A.6

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL - TEMPERATURA 85 °C

	Xi	Yi	Xi²	Xi.Yi
	0	0	0	0.00
	420	0.2625	176400	110.25
	480	0.2873	230400	137.90
	540	0.3373	291600	182.14
	600	0.3742	360000	224.52
Suma	2040	1.2613	1058400	654.816

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 1.2613, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 654.816$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.25226, \quad \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \quad \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 140.2056,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \quad \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.0870689$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 6.2016 \cdot 10^{-4}$$

$$a = -0.7652 \cdot 10^{-3}$$

$$R^2 = 0.9986$$

$$Y = -0.7652 \cdot 10^{-3} + 6.2016 \cdot 10^{-4} X \quad \text{(Ecuación para 85°C)}$$

TABLA N° A.7

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA TEMPERATURAS DE 90 °C

Temperatura 90 °C			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	Y= 1 - (1-X)^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	0.93	0.670	0.309
480	0.64	0.773	0.390
540	0.47	0.833	0.449
600	0.25	0.911	0.554

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° A.8
REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL - TEMPERATURA 90 °C

	Xi	Yi	Xi²	Xi.Yi
	0	0	0	0.00
	420	0.3089	176400	129.74
	480	0.3899	230400	187.15
	540	0.4493	291600	242.62
	600	0.5535	360000	332.10
Suma	2040	1.7016	1058400	891.612

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 1.7016, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 891.612$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.34032, \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 197,3592$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.176585$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 8.7296 \cdot 10^{-4}$$

$$a = -0.0158$$

$$R^2 = 0.9756$$

$$Y = -0.0158 + 8.7296 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuación para } 90^\circ\text{C)}$$

TABLA N° A.9
REMOCIÓN DE ARSÉNICO A DIFERENTES TEMPERATURAS –
RESUMEN CONTROL QUÍMICO

Tiempo (min)	Temperatura 70 °C			Temperatura 80 °C			Temperatura 85 °C			Temperatura 90 °C		
	%As Final	X	$1 - (1-X)^{1/3}$	%As Final	X	$1 - (1-X)^{1/3}$	%As Final	X	$1 - (1-X)^{1/3}$	%As Final	X	$1 - (1-X)^{1/3}$
0	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000
420	1.35	0.521	0.218	0.97	0.656	0.299	1.13	0.599	0.263	0.93	0.670	0.309
480	1.2	0.574	0.248	0.93	0.670	0.309	1.02	0.638	0.287	0.64	0.773	0.390
540	1.15	0.592	0.258	0.82	0.709	0.337	0.82	0.709	0.337	0.47	0.833	0.449
600	1.09	0.613	0.271	0.74	0.738	0.360	0.69	0.755	0.374	0.25	0.911	0.554

(Fuente: Elaboración Propia)

B) Modelo Cinético para la difusión en la tetrahedrita reaccionada

TABLA N° A.10
REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA TEMPERATURAS DE 70 °C

Temperatura 70 °C			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	$y = 1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3}$
0	2.82	0.000	0.000
420	1.35	0.521	0.121
480	1.2	0.574	0.154
540	1.15	0.592	0.166
600	1.09	0.613	0.181

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° A.11

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL - TEMPERATURA 70 °C

X_i	Y_i	X_i^2	$X_i \cdot Y_i$
0	0	0	0.00
420	0.1214	176400	50.99
480	0.1535	230400	73.68
540	0.1657	291600	89.48
600	0.1808	360000	108.48
Suma	2040	1058400	322.626

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 0.6214, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 322.626$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.12428, \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 69.0948,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.021217$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 3.0562 \cdot 10^{-4}$$

$$a = -0.4133 \cdot 10^{-3}$$

$$R^2 = 0.9952$$

$$Y = -0.4133 \cdot 10^{-3} + 3.0562 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuación para } 70^\circ\text{C)}$$

TABLA N° A.12

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA TEMPERATURAS DE 80 °C

Temperatura 80 °C			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	y= 1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	0.97	0.656	0.215
480	0.93	0.670	0.227
540	0.82	0.709	0.265
600	0.74	0.738	0.296

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° A.13

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL - TEMPERATURA 80 °C

	Xi	Yi	Xi²	Xi.Yi
	0	0.000	0	0.00
	420	0.215	176400	90.34
	480	0.227	230400	109.10
	540	0.265	291600	142.88
	600	0.296	360000	177.36
Suma	2040	1.0026	1058400	519.69

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 1.0026, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 519.69$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.20052, \quad \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \quad \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 110.6292,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \quad \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.054284$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 4.8933 \cdot 10^{-4}$$

$$a = 0.8707 \cdot 10^{-3}$$

$$R^2 = 0.99725$$

$$Y = 0.8707 \cdot 10^{-3} + 4.8933 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuación para } 80^\circ\text{C)}$$

TABLA N° A.14

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA TEMPERATURAS DE 85 °C

Temperatura 85 °C			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	y= 1 + 2(1-X) - 3(1-X) ^{2/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	1.13	0.599	0.171
480	1.02	0.638	0.200
540	0.82	0.709	0.265
600	0.69	0.755	0.315

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° A.15

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL - TEMPERATURA 85 °C

X_i	Y_i	X_i^2	$X_i \cdot Y_i$
0	0.000	0	0.00
420	0.171	176400	71.65
480	0.200	230400	96.10
540	0.265	291600	142.88
600	0.315	360000	189.18
Suma	2040	1058400	499.812

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 0.9507, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 499.812$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.19014, \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 111.9264,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.05784$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 4.9507 \cdot 10^{-4}$$

$$a = -0.01185$$

$$R^2 = 0.9580$$

$$Y = -0.01185 + 4.9507 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuación para } 85^\circ\text{C)}$$

TABLA N° A.16

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA TEMPERATURAS DE 90 °C

Temperatura 90 °C			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	$y= 1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3}$
0	2.82	0.000	0.000
420	0.93	0.670	0.227
480	0.64	0.773	0.338
540	0.47	0.833	0.424
600	0.25	0.911	0.580

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° A.17

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL - TEMPERATURA 90 °C

	X_i	Y_i	X_i^2	$X_i \cdot Y_i$
	0	0.000	0	0.00
	420	0.227	176400	95.47
	480	0.338	230400	162.05
	540	0.424	291600	229.07
	600	0.580	360000	347.94
Suma	2040	1.569	1058400	834.522

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 1.569, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 834.522$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.3138, \quad \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \quad \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 194.37$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \quad \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.189516$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 8.597 \cdot 10^{-4}$$

$$a = -0.03697$$

$$R^2 = 0.8817$$

$$Y = -0.03697 + 8.597 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuación para } 90^\circ\text{C)}$$

TABLA N° A.18

**REMOCIÓN DE ARSÉNICO A DIFERENTES TEMPERATURAS –
RESUMEN CONTROL DIFUSIONAL**

Tiempo (min)	Temperatura 70 °C			Temperatura 80 °C			Temperatura 85 °C			Temperatura 90 °C		
	%As Final	X	$1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3}$	%As Final	X	$1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3}$	%As Final	X	$1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3}$	%As Final	X	$1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3}$
0	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000
420	1.35	0.521	0.121	0.97	0.656	0.215	1.13	0.599	0.171	0.93	0.670	0.227
480	1.2	0.574	0.154	0.93	0.670	0.227	1.02	0.638	0.200	0.64	0.773	0.338
540	1.15	0.592	0.166	0.82	0.709	0.265	0.82	0.709	0.265	0.47	0.833	0.424
600	1.09	0.613	0.181	0.74	0.738	0.296	0.69	0.755	0.315	0.25	0.911	0.580

(Fuente: Elaboración Propia)

APÉNDICE B. EVALUACIÓN DE UNA CONSTANTE DE VELOCIDAD A DIFERENTES CONCENTRACIONES DEL AGENTE LIXIVIANTE.

Se calculará una nueva constante de velocidad de reacción experimental para el efecto de variación en la concentración del agente lixiviante, planteado de la siguiente forma:

$$1-(1-X)^{1/3} = K_i [C_A]_i = K_{exp} [C_A]_i^n \dots \text{(B.1)}$$

TABLA N° B.1
REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA CONCENTRACIONES DE Na₂S:
96 g/L y NaOH: 49.2 g/L

Concentración [Na ₂ S: 96 g/L, NaOH: 49.2 g/L]			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	Y= 1 - (1-X) ^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	1.53	0.457	0.184
480	1.49	0.472	0.192
540	1.44	0.489	0.201
600	1.25	0.557	0.238

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° B.2
REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL PARA CONCENTRACIONES DE
Na₂S: 96 g/L y NaOH: 49.2 g/L

Xi	Yi	Xi²	Xi.Yi	
0	0	0	0.00	
420	0.184169	176400	77.35	
480	0.19175	230400	92.04	
540	0.2005	291600	108.27	
600	0.23768	360000	142.61	
Suma	2040	0.814099	1058400	420.26898

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 0.81409, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 420.2689$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.1628, \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 88.1659,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.034826$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 3.8976 \cdot 10^{-4}$$

$$a = 0.003798$$

$$R^2 = 0.98727$$

$$Y = 0.00379 + 3.8976 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuac. para } C_A \text{ [Na}_2\text{S: 96 g/L, NaOH: 49.2 g/L])}$$

TABLA N° B.3

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA CONCENTRACIONES DE Na₂S:

110 g/L y NaOH: 56.4 g/L

Concentración [Na ₂ S: 110 g/L, NaOH: 56.4 g/L]			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	Y= 1 - (1-X) ^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	0.97	0.656	0.299
480	0.95	0.663	0.304
540	0.93	0.670	0.309
600	0.86	0.695	0.327

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° B.4

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL PARA CONCENTRACIONES DE

Na₂S: 110 g/L y NaOH: 56.4 g/L

Xi	Yi	Xi ²	Xi.Yi
0	0	0	0.00
420	0.2993	176400	125.71
480	0.3041	230400	145.97
540	0.3089	291600	166.81
600	0.3268	360000	196.08
Suma	2040	1058400	634.56

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 1.2391, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 634.56$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.24782, \quad \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \quad \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 129.0072,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \quad \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.0772$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 5.706 \cdot 10^{-4}$$

$$a = -0.01500$$

$$R^2 = 0.9535$$

$$Y = -0.015 + 5.706 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuac. para } C_A \text{ [Na}_2\text{S: 110 g/L, NaOH: 56.4 g/L])}$$

TABLA N° B.5

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA CONCENTRACIONES DE Na₂S:

140 g/L y NaOH: 71.8 g/L

Concentración [Na ₂ S: 140 g/L, NaOH: 71.8 g/L]			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	Y= 1 - (1-X) ^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	0.93	0.670	0.309
480	0.64	0.773	0.390
540	0.47	0.833	0.449
600	0.25	0.911	0.554

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° B.6

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL PARA CONCENTRACIONES DE

Na₂S: 140 g/L y NaOH: 71.8 g/L

Xi	Yi	xi²	Xi.Yi
0	0	0	0.00
420	0.3089	176400	129.74
480	0.38998	230400	187.19
540	0.4493	291600	242.62
600	0.5535	360000	332.10
Suma	2040	1058400	891.6504

(Fuente: Elaboración Propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 1.70168, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 891.6504$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.34033, \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 197.365,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.17659$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 8.729 \cdot 10^{-4}$$

$$a = -0.01584$$

$$R^2 = 0.97569$$

$$Y = -0.01584 + 8.729 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuac. para } C_A \text{ [Na}_2\text{S: 140 g/L, NaOH: 71.8 g/L])}$$

TABLA N° B.7

REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA CONCENTRACIONES DE Na₂S:

160 g/L y NaOH: 82.1 g/L

Concentración [Na ₂ S: 160 g/L, NaOH: 82.1 g/L]			
x=Tiempo (min)	%As Final	X	Y= 1 - (1-X) ^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000
420	0.84	0.702	0.332
480	0.69	0.755	0.374
540	0.5	0.823	0.439
600	0.3	0.894	0.527

(Fuente: Elaboración Propia)

TABLA N° B.8

REGRESIÓN DE AJUSTE LINEAL PARA CONCENTRACIONES DE

Na₂S: 160 g/L y NaOH: 82.1 g/L

	Xi	Yi	Xi ²	Xi.Yi
	0	0	0	0.00
	420	0.33205	176400	139.46
	480	0.3742	230400	179.62
	540	0.4385	291600	236.79
	600	0.5267	360000	316.02
Suma	2040	1.67145	1058400	871.887

(Fuente: Elaboración propia)

Entonces:

$$\sum X = 2040, \sum Y = 1.67145, \sum X^2 = 1058400, \sum XY = 871.887$$

$$\bar{y} = \frac{\sum Y}{n} = 0.33429, \quad \bar{x} = \frac{\sum X}{n} = 408, \quad \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) = 189.9354,$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 226080, \quad \sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.161228$$

Reemplazando en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$b = 8.4012 \cdot 10^{-4}$$

$$a = -0.00848$$

$$R^2 = 0.9897$$

$$Y = -0.00848 + 8.4012 \cdot 10^{-4} X \text{ (Ecuac. para } C_A \text{ [Na}_2\text{S: 160 g/L, NaOH: 82.1 g/L])}$$

TABLA N° B.9
REMOCIÓN DE ARSÉNICO A DIFERENTES CONCENTRACIONES
CONTROL QUÍMICO

Tiempo (min)	Concentración [Na ₂ S: 96 g/L, NaOH: 49.2 g/L]			Concentración [Na ₂ S: 110 g/L, NaOH: 56.4 g/L]			Concentración [Na ₂ S: 140 g/L, NaOH: 71.8 g/L]			Concentración [Na ₂ S: 160 g/L, NaOH: 82.1 g/L]		
	%As Final	X	1 - [1-X] ^{1/3}	%As Final	X	1 - [1-X] ^{1/3}	%As Final	X	1 - [1-X] ^{1/3}	%As Final	X	1 - [1-X] ^{1/3}
0	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000	2.82	0.000	0.000
420	1.53	0.457	0.184	0.97	0.656	0.299	0.93	0.670	0.309	0.84	0.702	0.332
480	1.49	0.472	0.192	0.95	0.663	0.304	0.64	0.773	0.390	0.69	0.755	0.374
540	1.44	0.489	0.201	0.93	0.670	0.309	0.47	0.833	0.449	0.50	0.823	0.439
600	1.25	0.557	0.238	0.86	0.695	0.327	0.25	0.911	0.554	0.30	0.894	0.527

(Fuente: Elaboración propia)

APÉNDICE C. DISEÑO DE EQUIPOS

C.1 DISEÑO DE UN ESPESADOR CIRCULAR

C.1.1 Cálculo de la Velocidad de Sedimentación

Si las partículas están cayendo verticalmente en un fluido viscoso debido a su propio peso puede calcularse su velocidad de caída o sedimentación igualando la fuerza de fricción con el peso aparente de la partícula en el fluido.

$$V_s = \frac{2r^2g(\rho_p - \rho_f)}{9\eta}$$

donde:

V_s es la velocidad de caída de las partículas (velocidad límite)
 g es la aceleración de la gravedad.
 ρ_p es la densidad de las partículas y
 ρ_f es la densidad del fluido.
 η es la viscosidad del fluido.

Diámetro partícula	0.000066	m
g=	9.81	m/s ²
ρ_p=	4410	Kg/m ³
ρ_f=	1182	Kg/m ³
n=	3.20E-02	Kg/m.s

Vs=	0.00024	m/s
Vs=	0.024	cm/s
Vs=	0.24	mm/s

C.1.2 Cálculo del Área

$$A_s = \frac{1.3 \cdot \text{Caudal de diseño (m}^3/\text{s)}}{\text{Velocidad de sedimentación (m/s)}}$$

Q=	4.31	m ³ /h
Q=	0.00119722	m ³ /s
Vel. Sedim.=	0.00024	m/s

As= S	6.50	m ²
--------------	------	----------------

Diametro (m) =	$\phi = \left(\frac{s \cdot 4}{\pi} \right)^{0,5}$
----------------	---

Diámetro= 2.88 m

C.1.3 Volumen del Decantador

Volumen (m ³)	$V = 2 \cdot Q_{\text{diseño}} \cdot t_{\text{residencia}}$
---------------------------	---

Q=	4.31	m ³ /h
T. res=	3.5	h

Volumen=	30.17	m ³
----------	-------	----------------

C.1.4 Altura del Espesador

Profundidad (m) =	$H = \frac{V}{S_{\text{decantador}}}$
-------------------	---------------------------------------

Volumen=	30.17	m ³
S=	6.50	m ²

Profundidad=	4.64	m
--------------	------	---

TABLA N° C.1

DIMENSIONAMIENTO DEL ESPESADOR

Vs=	0.000239	m/s
As=	6.50	m ²
Diámetro=	2.88	m
Volumen=	30.17	m ³
Profundidad	4.64	m

(Fuente: Elaboración Propia)

C.2 DISEÑO DE BOMBAS



Datos del fluido:					
Q =	8.1	m ³ /h	=	0.002	m ³ /s
Diametro tubería succión =	4	pulg	=	0.103	m
Area =	12.96	pulg ²	=	0.008	m ²

$$Q = A_1 \times V_s$$

$$V_s = 963.01 \quad \text{m/h}$$

Diametro tubería descarga =	2	pulg	=	0.054	m
Area =	3.58	pulg ²	=	0.002	m ²

$$V_s \times A_1 = V_d \times A_2$$

$$V_d = 3491.32 \quad \text{m/h}$$

Ecuación General de la Energía:

$$E_1 + h_A - h_R - h_L = E_2$$

Donde:

h_A : Energía añadida o agregada al fluido, mediante un dispositivo mecánico como puede ser una bomba.

h_R : Energía removida o retirada del fluido mediante un dispositivo mecánico como puede ser un motor de fluido.

h_L : Pérdidas de energía por parte del sistema, debidas a las fricciones en los conductos o presencia de válvulas y conectores.

$$\frac{P_1}{\gamma} + Z_1 + \frac{V_s^2}{2g} + h_A - h_L = \frac{P_2}{\gamma} + Z_2 + \frac{V_d^2}{2g}$$

P1 - P2 =	0			
Z1 =	0	m		
Z2 =	15.00	m		
Vs =	963.01	m/h	0.27	m/s
Vd =	3491.32	m/h	0.97	m/s

$$h_A = \frac{V_d^2 - V_s^2}{2g} + (Z_2 - Z_1) + h_L$$

$h_A =$	0.04	+	15	+	h_L
---------	------	---	----	---	-------

Hallando h_L

$$h_L = h_{Ls} + h_{Ld}$$

Hallando línea de succión, h_{Ls} :

- $h_1 =$ Pérdida de entrada
- $h_2 =$ Pérdida por fricción en la línea de succión
- $h_3 =$ Pérdida de energía en la válvula
- $h_4 =$ Pérdida de energía en los codos y tes

Hallando h_1 :

$$h_1 = K \times \left(\frac{V_s^2}{2g} \right)$$

$$K = 0.5 \quad \text{Por tabla}$$

$$h_1 = 0.002 \text{ m}$$

Hallando h_2 :

$$h_2 = f_s \times \left(\frac{L}{D} \right) \times \left(\frac{V_s^2}{2g} \right)$$

Hallando f_s :

$$N_R = \frac{V_s \times D \times \rho}{\mu}$$

Densidad del Agua kg/m³
 Viscosidad dinámica Pa.s 25°C

NR= (Flujo turbulento)

Rugosidad: D= m
 E= De tabla
 $\frac{D}{\epsilon}$

Halla fs por la grafica de Moody. fs=

Longitud del tubo: m

h₂= m

Hallando h₃:

$$h_3 = K \times \left(\frac{V_s^2}{2g} \right) \quad K = \left(\frac{L_g}{D} \right) \times f_T$$

Le/D=
 f_T=

K= 0.102

Cuatro válvulas h₃= m
 h₃= m

Hallando h₄:

$$h_4 = f_T \times \left(\frac{L_g}{D} \right) \times \left(\frac{V_s^2}{2g} \right)$$

f_T=
 Le/D= Codo de 90°

h₄= m

$$h_4 = f_T \times \left(\frac{L_g}{D} \right) \times \left(\frac{V_s^2}{2g} \right)$$

f_T=
 Le/D= Te estándar

h₄'= m

Hallando línea de descarga, h_u:

h₅= Pérdida por fricción en la línea de descarga
 h₆= Pérdida de energía en la válvula
 h₇= Pérdida de energía en los codos

Diámetro tubería descarga = pulg = m
 Area = pulg² = m²
 Vd = m/h = m/s

Hallando h_s:

$$h_s = f_d \times \left(\frac{L}{D}\right) \times \left(\frac{V_s^2}{2g}\right)$$

Densidad del Agua kg/m³
 Viscosidad dinámica Pa.s 25°C

Hallando f_s:

$$N_R = \frac{V_d \times D \times \rho}{\mu}$$

NR = (Flujo turbulento)

Rugosidad: D = m
 E = tabla

$\frac{D}{\epsilon}$

Halla f_s por la grafica de Moody. fs =

Longitud del tubo: L = m

Hallando h₅

h_s = m

Hallando h₆:

$$h_{\epsilon} = f_T \times \left(\frac{L_{\epsilon}}{D}\right) \times \left(\frac{V_d^2}{2g}\right)$$

Le/D = Valvula de bola
 f_T =

Cantidad de Válvulas 4

h₆ = m
 h₆ = m

Hallando h₇:

$$h_7 = f_T \times \left(\frac{L_e}{D}\right) \times \left(\frac{V_d^2}{2g}\right)$$

f_T =
Le/D = Codo de 90°

h₇ = m

Cantidad de codos: 12

h₇ = m

h_L total: m

h _A =	0.04	+	15	+	1.42
------------------	------	---	----	---	------

h_A = m

Calculando la potencia de la bomba:

Peso Especifico: kN/m³

$$P_A = h_A \times \gamma \times Q$$

P_A = N.m/s

P_A = W

P_A = HP

Eficiencia bomba: 53%

Eficiencia motor 77%

POTENCIA REAL:	1.2	HP
----------------	-----	----

BOMBA CENTRIFUGA P/A/B

Datos del fluido:

Q =	0.0047	m ³ /h	=	0.0000018	m ³ /s
Díametro tubería succión =	4	pulg	=	0.103	m
Area =	12.96	pulg ²	=	0.008	m ²

$$Q = A_1 \times V_s$$

Vs = 0.56 m/h

Díametro tubería descarga =	2	pulg	=	0.054	m
Area =	3.58	pulg ²	=	0.002	m ²

$$V_s \times A_1 = V_d \times A_2$$

Vd = 2.05 m/h

Ecuación de continuidad:

$$\frac{P_1}{\gamma} + Z_1 + \frac{V_s^2}{2g} + h_A - h_L = \frac{P_2}{\gamma} + Z_2 + \frac{V_d^2}{2g}$$

P1 - P2 =	0			
Z1 =	0	m		
Z2 =	2.50	m		
Vs =	0.56	m/h	0.0002	m/s
Vd =	2.05	m/h	0.0005	m/s

$$h_A = \frac{V_d^2 - V_s^2}{2g} + (Z_2 - Z_1) + h_L$$

hA =	0.0000000152	+	2.5	+	hL
------	--------------	---	-----	---	----

Consideramos hL = 1 m

hA =	0.00	+	2.50	+	1.00
------	------	---	------	---	------

hA = 3.50 m

Calculando la potencia de la bomba:

Peso Específico R6: 9.24 kN/m³

$$P_A = h_A \times \gamma \times Q$$

PA =	0.03	N.m/s
PA =	0.04	W
PA =	0.0001	HP

Eficiencia bomba: 50%

BOMBA CENTRIFUGA #1 A/B

Datos del fluido:

Q =	3.05	m ³ /h	=	0.0008472	m ³ /s
Diametro tubería succión =	4	pulg	=	0.103	m
Area =	12.96	pulg ²	=	0.008	m ²

$$Q = A_1 \times V_s$$

Vs = 364.64 m/h

Diametro tubería descarga =	2	pulg	=	0.051	m
Area =	3.58	pulg ²	=	0.002	m ²

$$V_s \times A_1 = V_d \times A_2$$

Vd = 1321.98 m/h

Ecuación de continuidad:

$$\frac{P_1}{\gamma} + Z_1 + \frac{V_s^2}{2g} + h_A - h_L = \frac{P_2}{\gamma} + Z_2 + \frac{V_d^2}{2g}$$

P1 - P2 =	0			
Z1 =	0	m		
Z2 =	7.00	m		
Vs =	364.64	m/h	0.103	m/s
Vd =	1321.98	m/h	0.3672	m/s

$$h_A = \frac{V_d^2 - V_s^2}{2g} + (Z_2 - Z_1) + h_L$$

h _A =	0.006	+	7	+	h _L
------------------	-------	---	---	---	----------------

Consideramos h_L = 1.5 m

h _A =	0.01	+	7.00	+	1.50
------------------	------	---	------	---	------

h_A = 8.51 m

Calculando la potencia de la bomba:

Peso Específico Solución: 11.77 kN/m³

$$P_A = h_A \times \gamma \times Q$$

PA =	84.84	N.m/s
PA =	84.84	W
PA =	0.1138	HP

Eficiencia bomba: 50%

Datos del fluido:

Q =	3.40	m ³ /h	=	0.0009444	m ³ /s
Diametro tubería succión =	6	pulg	=	0.152	m
Area =	28.13	pulg ²	=	0.018	m ²

$$Q = A_1 \times V_s$$

Vs = m/h

Diametro tubería descarga =	3	pulg	=	0.080	m
Area =	7.81	pulg ²	=	0.005	m ²

$$V_s \times A_1 = V_d \times A_2$$

Vd = m/h

Ecuación de continuidad:

$$\frac{P_1}{\gamma} + Z_1 + \frac{V_s^2}{2g} + h_A - h_L = \frac{P_2}{\gamma} + Z_2 + \frac{V_d^2}{2g}$$

P1 - P2 =	0			
Z1 =	0	m		
Z2 =	6.00	m		
Vs =	187.38	m/h	0.0520	m/s
Vd =	674.74	m/h	0.1874	m/s

$$h_A = \frac{V_d^2 - V_s^2}{2g} + (Z_2 - Z_1) + h_L$$

hA =	0.002	+	6	+	hL
------	-------	---	---	---	----

Consideramos hL = m

hA =	0.0017	+	6.00	+	1.50
------	--------	---	------	---	------

hA = m

Calculando la potencia de la bomba:

Peso Específico Pulpa: kN/m³

$$P_A = h_A \times \gamma \times Q$$

PA =	104.25	N.m/s
PA =	104.25	W
PA =	0.1398	HP

Eficiencia bomba: 50%

Datos del fluido:

Q =	1.09	m ³ /h	=	0.0003028	m ³ /s
Díametro tubería succión =	6	pulg	=	0.152	m
Area =	28.13	pulg ²	=	0.018	m ²

$$Q = A_1 \times V_s$$

Vs = 60.07 m/h

Díametro tubería descarga =	3	pulg	=	0.080	m
Area =	7.81	pulg ²	=	0.005	m ²

$$V_s \times A_1 = V_d \times A_2$$

Vd = 216.31 m/h

Ecuación de continuidad:

$$\frac{P_1}{\gamma} + Z_1 + \frac{V_s^2}{2g} + h_A - h_L = \frac{P_2}{\gamma} + Z_2 + \frac{V_d^2}{2g}$$

P1 - P2 =	0				
Z1 =	0	m			
Z2 =	4.00	m			
Vs =	60.07	m/h		0.0167	m/s
Vd =	216.31	m/h		0.0601	m/s

$$h_A = \frac{V_d^2 - V_s^2}{2g} + (Z_2 - Z_1) + h_L$$

hA =	0.000	+	4	+	hL
------	-------	---	---	---	----

Consideramos hL = 1.2 m

hA =	0.0002	+	4.00	+	1.20
------	--------	---	------	---	------

hA = 5.20 m

Calculando la potencia de la bomba:

Peso Específico Pulpa: 17.40 kN/m³

$$P_A = h_A \times \gamma \times Q$$

PA =	27.40				N.m/s
PA =	27.40				W
PA =	0.0367				HP

Eficiencia bomba: 50%

BOMBA CENTRÍFUGA P6 A/B

Datos del fluido:

Q =	6.54	m ³ /h	=	0.0018167	m ³ /s
Diametro tubería succión =	4	pulg	=	0.103	m
Area =	12.91	pulg ²	=	0.008	m ²

$$Q = A_1 \times V_s$$

$$V_s = \frac{Q}{A_1} = \frac{6.54}{12.91} = 0.506 \text{ m/h}$$

Diametro tubería descarga =	2	pulg	=	0.054	m
Area =	3.55	pulg ²	=	0.002	m ²

$$V_s \times A_1 = V_d \times A_2$$

$$V_d = \frac{V_s \times A_1}{A_2} = \frac{0.506 \times 12.91}{3.55} = 1.82 \text{ m/h}$$

Ecuación de continuidad:

$$\frac{P_1}{\gamma} + Z_1 + \frac{V_s^2}{2g} + h_A - h_L = \frac{P_2}{\gamma} + Z_2 + \frac{V_d^2}{2g}$$

P1 - P2 =	0				
Z1 =	0	m			
Z2 =	4.00	m			
Vs =	784.92	m/h		0.2180	m/s
Vd =	2855.70	m/h		0.7933	m/s

$$h_A = \frac{V_d^2 - V_s^2}{2g} + (Z_2 - Z_1) + h_L$$

h _A =	0.030	+	4	+	h _L
------------------	-------	---	---	---	----------------

Consideramos h_L = 1.2 m

h _A =	0.0296	+	4.00	+	1.20
------------------	--------	---	------	---	------

$$h_A = 0.0296 + 4.00 + 1.20 = 5.23 \text{ m}$$

Calculando la potencia de la bomba:

Peso Específico Pulpa: 11.71 kN/m³

$$P_A = h_A \times \gamma \times Q$$

P _A =	111.28				
P _A =	111.28	N.m/s			W
P _A =	0.1492				HP

Eficiencia bomba: 50%

TABLA N° C.2

RESUMEN DE LAS POTENCIAS REQUERIDAS POR LAS BOMBAS

Codificación de Bombas	P1 A/B	P2 A/B	P3 A/B	P4 A/B	P5 A/B	P6 A/B
Potencia Calculada (kW)	0.357	4.2E-05	0.085	0.104	0.027	0.111
Flujo Volumétrico (m ³ /h)	8.055	0.005	3.050	3.400	1.090	6.540
Flujo Másico (kg/h)	8055	4.44	3660	5100	1930	7810

(Fuente: Elaboración propia)

APÉNDICE D. EVALUACIÓN DE COSTOS OPERATIVOS

D.1 REQUERIMIENTO DE COMBUSTIBLE

TABLA N° D.1

REQUERIMIENTO DE COMBUSTIBLE PARA EL CALDERO

CAPACIDAD DE TRATAMIENTO ANUAL	10800 TMH/Año
---------------------------------------	----------------------

Q a suministrar (proceso)		
Masa =	5103	kg/h
T1=	25	°C
T2=	90	°C
Ce=	1.69	Kcal/Kg.°C
Q total=	728679.8	Kcal/h
Q total=	174158.6	KJ/h
Q total=	2891586.3	BTU/h

T1 =	20	°C
T2 =	100	°C
Ce =	1	Kcal/Kg.C
Q vaporizacion del agua =	540	Kcal/Kg
Masa de Vapor=	1175	Kg/h

Densidad del Diesel	0.9414	g/cm3
Calor de Combustión del R6	39200	KJ/Kg
Flujo Másico de Combustible	4.443	Kg R6/h
Flujo Volumétrico de Combustible	4.719	L/h
Flujo Volumétrico de Combustible	1.247	Galon/h

(Fuente: Elaboración propia)

D.2 CÁLCULO DEL COSTO DE ENERGÍA

TABLA D.2
COSTO ENERGÉTICO ANUAL

Consumo de Energía en Bombas		
Bombas	Pot Disp Nom. (KW)	Pot Máxima= 2* Pot. Calc. (KW)
P1 A/B	1.427	0.714
P2 A/B	0.000	0.000
P3 A/B	0.339	0.17
P4 A/B	0.417	0.21
P5 A/B	0.110	0.05
P6 A/B	0.445	0.22
TOTAL BOMBAS	2.739	KW

Consumo Energía en Equipos		
Equipos	Pot Disp Nom. (KW)	Pot Máxima (KW)
Motores de Caldera	8.00	4.00
Dosificador	0.20	0.10
Planta de Tratamiento de Efluentes	11.00	5.50
Motor de Agitación del Reactor	3.00	1.50
Espesador	4.00	2.00
Filtro Prensa	3.40	1.70
TOTAL EQUIPOS	29.60	KW

Otros	Pot Disp Nom.	KW
Alumbrado(20 luminarias)	8.00	KW
Alumbrado Caseta (1 Luminaria 75 W)	0.075	KW
Otros (PCs. Tomacorriente)	1.00	KW
TOTAL OTROS	9.075	KW

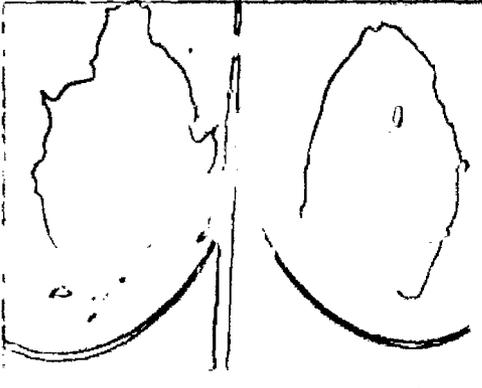
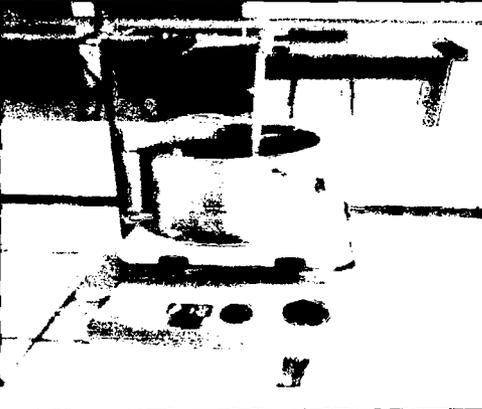
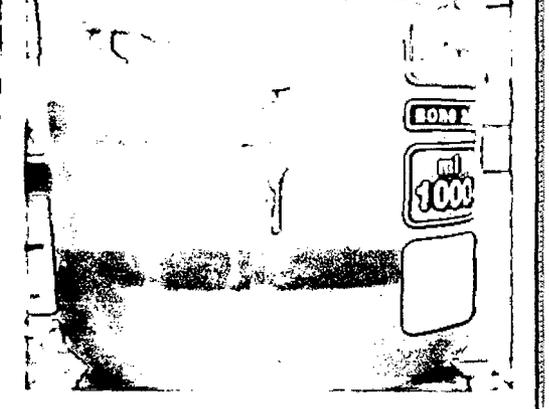
GRAN TOTAL	41.41	KW
tiempo operación (x año)	7488	h/año
Consumo de Energía anual	310105.9	KW-h/año
Costo electricidad	0.06	\$/KW-h
COSTO ELECTRICO ANUAL	18606	US\$/año

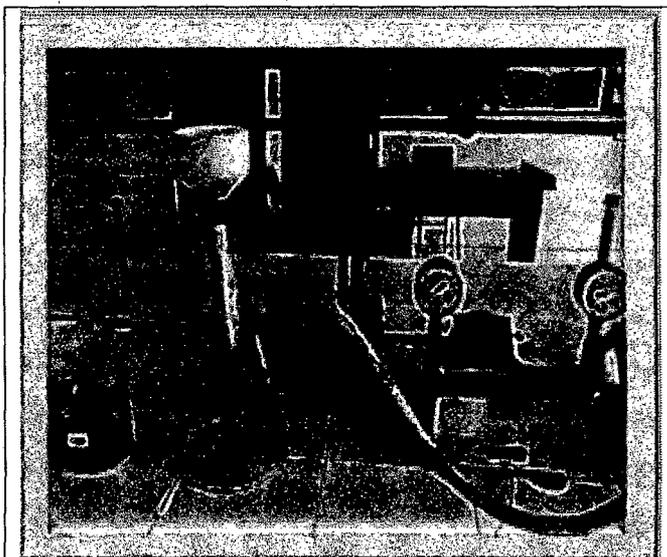
(Fuente: Elaboración propia)

APÉNDICE E. FOTOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES.

FIGURA N° E.1

**DESARROLLO DE PRUEBAS EXPERIMENTALES – LIXIVIACIÓN DEL
CONCENTRADO DE COBRE GRIS.**

	
<p>Selección de muestra – 130 g concentrado de cobre gris.</p>	<p>Adición del agente lixivante Na_2S al concentrado de cobre.</p>
	
<p>Reactor de lixiviación con control de Temperatura – LAB. FIQ UNAC</p>	<p>Decantación – Separación Líquido/Sólido</p>



Filtración al vacío y lavado del concentrado
final.

APÉNDICE F. CUADRO RESUMEN – DESARROLLO DE PRUEBAS EXPERIMENTALES

TABLA N° F.1

RESUMEN DE LAS PRUEBAS REALIZADAS

% As inicial en el Conc. De Cu		2.82														
ROTULADO DE MUESTRA	LIX -P1	LIX -P2	LIX -P3	LIX -P4	LIX -P5	LIX -P6	LIX -P7	LIX -P8	LIX -P9	LIX -P10	LIX -P11	LIX -P12	LIX -P13	LIX -P14	LIX -P15	
Relación LS	2	3	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Peso Concentrado de cobre (g)	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	
Humedad (%)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
Peso Conc. Seco (g)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	
Volumen de Agua Total (ml)	260	390	520	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	
Concentración Na ₂ S (g/L)	160	160	160	96	96	96	96	110	110	110	110	140	140	140	140	
Masa de Na ₂ S (g) Base Seca	41.6	62.4	83.2	24.96	24.96	24.96	24.96	28.6	28.6	28.6	28.6	36.4	36.4	36.4	36.4	
Masa de Na ₂ S (g) Base Húmeda	64.6	96.7	129.0	38.7	38.7	38.7	38.7	44.3	44.3	44.3	44.3	66.4	66.4	66.4	60.7	
Concentración NaOH (g/L)	82.1	82.1	82.1	49.2	49.2	49.2	49.2	56.4	56.4	56.4	56.4	71.8	71.8	71.8	71.8	
Masa de NaOH (g) Base Seca	21.3	32.0	42.7	12.8	12.8	12.8	12.8	14.7	14.7	14.7	14.7	18.7	18.7	18.7	18.7	
Masa de OH (g) Base Seca	9.1	13.6	18.1	5.4	5.4	5.4	5.4	6.2	6.2	6.2	6.2	7.9	7.9	7.9	7.9	
Concentración OH (g/L)	34.9	34.9	34.9	20.9	20.9	20.9	20.9	24.0	24.0	24.0	24.0	30.5	30.5	30.5	30.5	
Masa de NaOH (g) Base Húmeda	42.0	63.0	84.0	25.2	25.2	25.2	25.2	28.9	28.9	28.9	28.9	36.8	36.8	36.8	36.8	
Agua Adicional a agregar (mL)	214	322	430	231	231	231	231	227	227	227	227	219	219	219	215	
Temp de Lixiviación (°C)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
Tiempo de Lixiviación (Horas)	10	10	10	7	8	9	10	7	8	9	10	7	8	9	10	
Veloc. Agita. (RPM)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	
%AS Final	0.54	0.45	0.52	1.53	1.49	1.44	1.25	0.93	0.95	0.93	0.86	0.93	0.64	0.47	0.25	

ROTULADO DE MUESTRA	LIX -P16	LIX -P17	LIX -P18	LIX -P19	LIX -P20	LIX -P21	LIX -P22	LIX -P23	LIX -P24	LIX -P25	LIX -P26	LIX -P27	LIX -P28	LIX -P29	LIX -P30
Relación L:S	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Peso Concentrado de cobre (g)	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8	132.8
Humedad (%)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Peso Conc. Seco (g)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
Volumen de Agua Total (ml)	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
Concentración Na ₂ S (g/L)	160	160	160	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
Masa de Na ₂ S (g) Base Seca	41.6	41.6	41.6	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4
Masa de Na ₂ S (g) Base Húmeda	64.6	64.6	64.6	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4
Concentración NaOH (g/L)	82.1	82.1	82.1	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8
Masa de NaOH (g) Base Seca	21.3	21.3	21.3	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7
Masa de OH (g) Base Seca	9.1	9.1	9.1	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
Concentración OH (g/L)	34.9	34.9	34.9	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5
Masa de NaOH (g) Base Húmeda	42.0	42.0	42.0	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8
Agua Adicional a agregar (mL)	214	214	214	219	219	219	219	219	219	219	219	219	219	219	219
Temp de Lixiviación (°C)	90	90	90	70	70	70	70	80	80	80	80	85	85	85	85
Tiempo de Lixiviación (Horas)	7	8	9	7	8	9	10	7	8	9	10	7	8	9	10
Veloc. Agita. (RPM)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
%AS Final	0.84	0.69	0.3	1.2	1.35	1.15	1.09	0.99	0.97	0.82	0.74	0.82	1.13	1.02	0.69

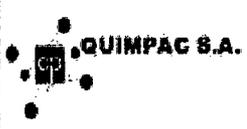
(Fuente: Elaboración Propia)

ANEXOS

ANEXO 1. MATRIZ DE CONSISTENCIA

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	METODOLOGÍA	POBLACIÓN
<p>Problema General</p> <p>¿Se podrá lixiviar en medio alcalino el arsénico contenido en las moléculas de cobre gris presente en los concentrados complejos de cobre, hasta obtener productos limpios de fácil comercialización (%As<0.3), sin alterar la composición de los elementos valiosos (Cu, Ag y Au)?</p>	<p>Objetivo General</p> <p>Lixiviar en medio alcalino el arsénico contenido en las moléculas de cobre gris presentes en los concentrados complejos de cobre, hasta obtener productos de fácil comercialización cuyas concentraciones sean menores a 0.3%; esto sin alterar la composición de los elementos valiosos (Ag, Cu y Au) en los concentrados.</p>	<p>Hipótesis General</p> <p>Mediante un tratamiento hidrometalúrgico con sulfuro de sodio y soda cáustica es posible solubilizar el arsénico hasta un %As_{final} <0.3, formando compuestos solubles como los thioarsenitos y los thioarsenatos.</p>	<p>Tipo</p> <p>El tipo de investigación utilizada es científica y aplicada. En este marco utilizaremos referentes teóricos ya existentes y evaluaremos algunas variables de control para resolver los problemas reales en la industria Minera.</p>	<p>Población</p> <p>La población de la muestra fue 250 Kg.</p> <p>Muestra</p> <p>El método de Gy es un método de selección de toma de muestra, aplicado a minerales de metales base como (Cu, Pb, Zn y Fe). La cantidad de muestra mínima a tomar está determinada por la siguiente ecuación:</p>
<p>Problemas Específicos</p> <p>¿Cuáles son las condiciones óptimas de trabajo en las variables controladas: Temperatura de lixiviación, Tiempo de lixiviación, Concentración del lixivante, Relación Líquido/Sólido?</p>	<p>Objetivos Específicos</p> <p>Determinar las condiciones óptimas de trabajo en las variables controladas: Temperatura de lixiviación, Tiempo de lixiviación, Concentración del lixivante, Relación L/S.</p>	<p>Hipótesis Específicas</p> <p>El porcentaje de remoción de arsénico aumentará con los incrementos de la temperatura de trabajo, la concentración del lixivante y el tiempo de reacción.</p>	<p>Diseño de la Investigación</p> <p>La investigación trabajará un diseño factorial.</p>	$M_s = \frac{f \cdot g \cdot c \cdot l \cdot d_n^3}{\sigma^2}$ <p>El método de cuarteo que se seleccionó es Partición con Manta. Se cogieron 5 muestras de 10 Kg, para la etapa del cuarteo y se fue mezclando juntando puntos opuestos de la manta (Manteador), seleccionando 50 muestras de 500 gramos para el desarrollo de las pruebas metalúrgicas.</p>
<p>¿Cuál es el modelo cinético que permitirá establecer la velocidad de lixiviación del arsénico en medio alcalino, contenido en el cobre gris?</p>	<p>Determinar un modelo cinético que permita establecer la velocidad de lixiviación del arsénico en medio alcalino, contenido en el cobre gris.</p>	<p>El modelo cinético plantea que la velocidad de lixiviación del arsénico estará controlada por la cinética de reacción y la velocidad de transferencia de masa en medio alcalina.</p>		
<p>¿Será factible económicamente el proceso propuesto "Lixiviación alcalina del arsénico contenido en el mineral cobre gris, presente en concentrados de cobre"?</p>	<p>Evaluar la factibilidad económica del proceso propuesto "Lixiviación alcalina del arsénico contenido en el mineral cobre gris, presente en concentrados de cobre".</p>	<p>Es factible técnica y económicamente el proceso propuesto "Lixiviación alcalina del arsénico contenido en el mineral cobre gris, presente en concentrados de cobre".</p>		

ANEXO 2. HOJA TÉCNICA - SODA CÁUSTICA EN ESCAMAS 98%

	MANUAL DE ESPECIFICACIONES TECNICAS DE PRODUCTO TERMINADO	Código : CSPTHS02 Versión : 02 Aprobado : RED Fecha : 08/02/11 Página : 1 de 1
	HIDROXIDO DE SODIO ESCAMAS	

Copia Nro.	
Asignada a:	

1. **Producto:** Hidróxido de Sodio Escamas
2. **Fórmula química:** NaOH
3. **Otras Denominaciones:** Soda Cáustica Sólida del 98%
4. **Especificaciones Técnicas**

Características	Límites	Unidad	Métodos de Ensayo
Hidróxido de Sodio (como NaOH)	Min. 98.00	% w/w	HSPT001
Carbonato de Sodio (como Na ₂ CO ₃)	Max. 0.50	% w/w	HSPT001
Alcalinidad Total (como Na ₂ O)	Min. 76.00	% w/w	HSPT001
Cloruro de Sodio (como NaCl)	Max. 150	mg/Kg	HSPT002
Hierro (como Fe)	Max. 7	mg/Kg	HSPT003
Sulfato de Sodio (como Na ₂ SO ₄)	Max. 200	mg/Kg	HSPT005
Granulometría			
Malla ASTM N°	Pasante	% Pas	HSPT008
M ½ " (12.5mm)	Min. 90	% Pas	
M 4 (4.75mm)	Max. 20	% Pas	

ANEXO 3. HOJA TÉCNICA - SULFURO DE SODIO 60%



FICHA TÉCNICA SULFURO DE SODIO

1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO

Nombre Químico	Sulfuro de Sodio
Fórmula Molecular	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	240.18 g/mol
Sinónimos	Sulfuro de disodio nonahidratado, Monosulfuro de Disodio nonahidratado.

2. DESCRIPCIÓN

El sulfuro de sodio comercial es una mezcla concentrada de varias formas hidratadas. Se presenta en escamas, terrones o copos amarillos o de un rojo ladrillo. Soluble en agua, ligeramente en alcohol, insoluble en éter. El Sulfuro de Sodio en presencia de aire es deliquescente y gradualmente se convierte a Carbonato de Sodio y Tiosulfato de Sodio.

3. ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO

Pureza	60% mín.
Alcalinidad	30 - 40%
Hierro	45 ppm, máx
Na_2CO_3	2.0 max

4. PROPIEDADES

Apariencia	escamas
Color	amarillos o rojo ladrillo
Olor	a amoníaco
Gravedad Específica	1.427 / 16°C
Punto de Ebullición	Descompone a 920°C
Punto de Fusión:	50°C
pH	las soluciones son muy alcalinas
Insolubles en agua	2.0 max

ANEXO 4. CONSTANTE DE DISOCIACIÓN DEL SULFURO DE HIDRÓGENO.

Segunda constante de disociación del sulfuro de hidrógeno (Giggenbach, 1971; Licht, 1988)

