

MODELAMIENTO MATEMÁTICO EN LOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES AURÍFEROS Y CUPRÍFEROS EN SISTEMAS QUÍMICOS

Daniel Florencio Lovera Dávila*, Rosa Coronado Falcón, Sixto Vidal Aramburu*,
Janet Quiñones Lavado*, Luis Puente Santibáñez*

RESUMEN

En el presente trabajo se hace la revisión, deducción y aplicación de modelos matemáticos en la cuantificación de la cinética de reacción de procesos de lixiviación de minerales sulfurados nacionales en sistemas químicos.

La interacción entre las partículas de mineral y la solución lixiviante es controlada por tres posibles mecanismos: por reacción química, por difusión a través del lecho poroso y por transferencia de masa; cada mecanismo tiene su propia modelación matemática y condiciones paramétricas.

Se presentan corridas experimentales de lixiviación de minerales auríferos y cupríferos, en los cuales se muestran sus ecuaciones cinéticas de control de las variables más relevantes.

Se muestran también otros modelos empíricos que se emplean para dilucidar la fenomenología de la lixiviación de especies minerales llámese calcopirita, esfalerita y galena.

Palabras clave: Hidrometalurgia, lixiviación de minerales, modelamiento matemático, sistemas químicos.

1. INTRODUCCIÓN

En la naturaleza la calcopirita puede formarse en diferentes condiciones como concomitante de la pirrotita. Suele encontrarse con frecuencia en los yacimientos magmatógenos de cobre y níquel. También en rocas básicas eruptivas asociadas a la pentlandita, magnetita, etc.

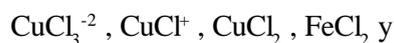
Lo común son filones y yacimientos metasomáticos hidrotermales típicos. Suele ir asociada a la pirita, pirrotita, esfalerita, galena, tetraedrita, etc., en los procesos exógenos y en los procesos de meteorización.

La disolución de la calcopirita en soluciones de cloruro cúprico ha sido representada por la siguiente reacción:

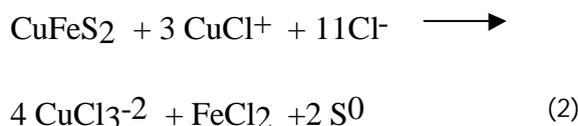


En soluciones acuosas, la reacción (1) es llevada a cabo en presencia de exceso de iones cloruro para mantener los iones cuprosos en la solución como complejos de cloruro cúprico.

Según Wilson *et al*, en soluciones fuertes de cloruro los complejos predominantes son:



FeCl_2^+ , tanto para el cobre como para el hierro. La reacción de disolución probable para la calcopirita en solución de cloruro cúprico es la siguiente:

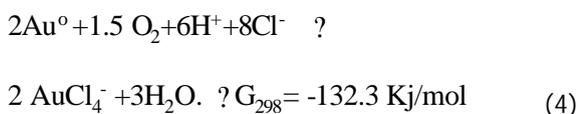
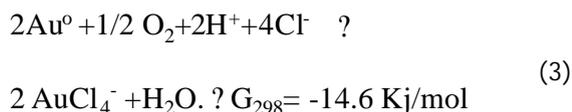


* Docentes del Instituto de Investigación
E-mail: iigeo@unmsm.edu.pe

El oro por lo general se recupera a partir de sus menas y concentrados por cianuración; pero este proceso tiene ciertas desventajas, como la contaminación ambiental y la inhibición de la disolución del oro por la presencia de iones de cobre, arsénico, fierro, etc. [1]

El proceso de lixiviación clorurante tiene gran potencial en el tratamiento de minerales sulfurados. De la cantidad de lixiviantes clorurantes, el cloruro cúprico ha sido propuesto para lixiviar los minerales sulfurados de cobre [2-7], porque ofrece ventajas específicas considerando la contaminación de la solución y la separación del lixivante del lixiviado en el desarrollo del proceso, y además tiene la capacidad de disolver el oro. [8]

En presencia de oxígeno y ácido, los iones cúpricos se comportan como catalizadores para la oxidación del oro, y las reacciones de disolución del oro son:

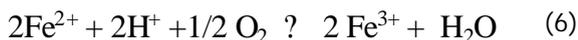


Como se puede apreciar, las reacciones (3) y (4) tienen energías libres negativas, las cuales indican que la disolución del oro es termodinámicamente favorable.

La pirita presente también lixivía con el CuCl_2 por medio de la siguiente reacción:



Habashi, Kunda y otros investigadores plantean que la oxidación de los iones ferrosos a férrico por el oxígeno también es posible de acuerdo con:



II. CONSIDERACIONES GENERALES

Dutrizac y sus colaboradores, en 1969, estudiaron la lixiviación de calcopirita natural y sintética utilizando la técnica de electrodos rotatorios, encontrando una cinética parabólica.

En 1972, Bauer y su equipo de investigación estudiaron la cinética en un sistema particulado y encontraron que la etapa que controlaba el proceso era la difusión de iones férricos a través de las fisuras y las interfases de los granos.

En 1979 Muñoz y sus colaboradores encontraron que el transporte de elementos a través de la capa de azufre era la etapa controlante para una lixiviación de sulfuros.

Wilson y Fisher, en 1981, estudiaron la cinética de lixiviación de la calcopirita para soluciones fuertes de $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}$.

Navarro en 1988 hizo un estudio del comportamiento anódico de la calcopirita en medio clorhídrico, mostrando el efecto de los parámetros en la cinética de lixiviación.

Aramayo en 1993 muestra resultados de un estudio de lixiviación de oro en un medio clorurante-oxidante.

Padilla y sus colaboradores en 1997 estudiaron la lixiviación de la calcopirita en el sistema $\text{CuCl}_2 - \text{O}_2$, y encontraron las condiciones apropiadas para obtener altas disoluciones.

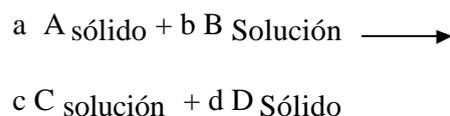
Investigaciones desarrolladas en la UNMSM en 1999 presentan un estudio de la cinética de lixiviación de concentrados en el sistema $\text{CuCl}_2 - \text{O}_2$

III. MODELAMIENTO MATEMÁTICO

3.1. Modelo de transferencia de masa

Prosser menciona que un período importante en el desarrollo de un mecanismo para la reacción de la lixiviación es la selección de una ecuación modelo para el rango de datos. Las incertidumbres en el éxito de este período son especialmente significativas.

Consideremos una reacción sólido-líquido del siguiente tipo:



El proceso global de reacción puede involucrar las siguientes etapas individuales y sus respectivos modelos matemáticos:

Transporte de masa en la capa límite

$$1-(1-a)^{2/3} = K_m t$$

$$K_m = K_m (T, r_o, (CuCl_2))$$

Reacción química de la superficie

$$1-(1-a)^{1/3} = k_c t$$

$$K_c = K_c (T, r_o, (CuCl_2))$$

Transferencia de masa en productos de capa porosa

$$1-2 a /3-(1-a)^{2/3} = k_d t$$

$$K_d = K_d (T, r_o, (CuCl_2))$$

3.2 Otros modelos

Modelo estocástico

$$(1-a)^{-2/3} - 1 = k ST t$$

IV. CARACTERIZACIÓN

4.1 Mineral cuprífero

El concentrado de calcopirita usado en los experimentos fue proporcionado por la Compañía Minera CORMIN S. A.; la muestra del concentrado fue tamizada y secada. El tamaño de fragmentos fue muestreado y analizado para su posterior uso. En la tabla se muestra el análisis químico:

Fración de Tamaño Malla Tyler	% Cobre	% Hierro	% Azufre	% CuFeS ₂
Concentrad Sin Tamañc	23.12	21.26	28.38	62.17
-150+200	21.51	20.07	28.38	62.17
-200+270	22.40	20.60	29.56	64.73

El análisis mineralógico del concentrado muestra que el mineral de cobre es la calcopirita, la cual se encuentra en gran porcentaje como partículas libres; asimismo, está entrelazada con otros minerales que se encuentran en menor porcentaje. Como minerales de cobre, también se tienen bornita, covelita y tetraedrita.

Entre los minerales que contienen zinc tenemos la esfalerita. Como posibles portadores de plata, están la galena, tetraedrita, piritita y calcopirita.

4.2. Mineral aurífero

Se trabajó con un concentrado de piritita aurífera procedente del sur del país (Arequipa). El análisis químico del concentrado de cabeza se muestra a continuación:

$$Au \text{ (oz/TC)} = 5.344 \quad \% S = 42.03$$

$$Ag \text{ (Oz/TC)} = 5.156 \quad \% Fe = 38.08$$

$$\% Cu = 3.24$$

El análisis mineralógico del concentrado muestra que la piritita es el mineral más abundante; también hay pequeñas cantidades de calcopirita, así como también hay presente argentita y el oro se encuentra encapsulado entre estas especies.

V. EXPERIMENTO

El reactor constó de un equipo agitación de pirex de 2 litros, con una velocidad variable del agitador y tuvo cuatro puertos. El calor fue provisto por un manto calefactor con aislante de lana de vidrio, regulado por un termostato que mantenía la temperatura constante.

Los experimentos fueron llevados a cabo a presión atmosférica en un reactor cilíndrico con una cubierta que tenía cuatro aberturas. La abertura central de la cubierta fue usada para acomodar el eje del agitador. Las otras aberturas fueron usadas para el condensador, la termocupla y el tubo con una fritita para burbujear el nitrógeno. El calor fue provisto externamente usando un manto calefactor eléctrico. Al principio del experimento, se precalentó 1 litro de solución lixivante de CuCl₂, NaCl, HCl a una temperatura de reacción bajo un flujo constante de nitrógeno.

Una vez que el conjunto alcanzó la temperatura fijada, 2 gramos de concentrado de calcopirita

se agregaron al reactor, tomándose el tiempo inicial en este punto, luego cada tiempo fijado acarsealícuotas de solución lixiviada, sacándose, a lo largo de todo el tiempo que duró la experiencia, un número determinado de muestras que se enviaron al laboratorio químico.

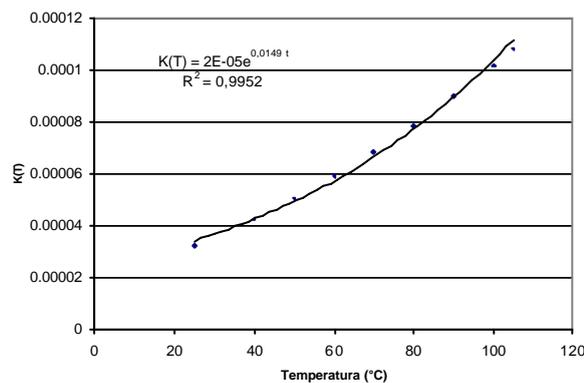
Después del tiempo de reacción predeterminado, el reactor fue desmontado y la solución filtrada. Los sólidos se lavaron y secaron cuidadosamente a baja temperatura. Los residuos se pesaron y prepararon para los análisis químicos, y el microscopio para apreciar las estructuras reaccionadas.

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Mineral cuprífero

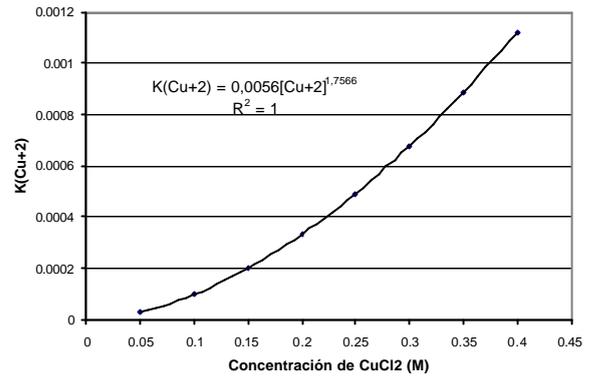
Contribución de la temperatura con la cinética de lixiviación

Pruebas cinéticas efectuadas bajo las condiciones operativas siguientes: [CuCl₂] = 0.1 M , [NaCl] = 3.8 M , [HCl] = 1.8 M , Malla # + 250 , RPM = 600 , Tiempo = 2 horas y la temperatura variable. Las variables de respuesta de fracción reaccionada y el tiempo nos permiten obtener la figura 1.



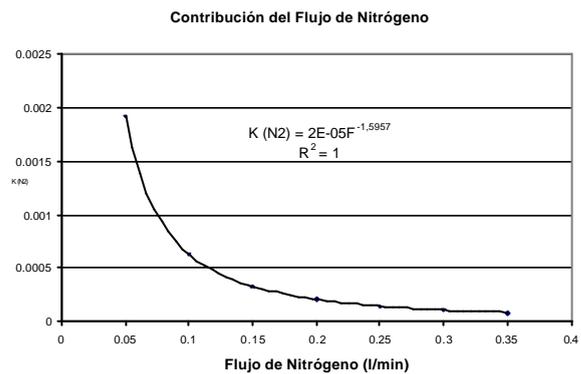
Contribución de la concentración del CuCl₂ con la cinética de lixiviación

Con respecto al efecto de la concentración del CuCl₂ en la cinética de lixiviación, se hicieron pruebas a las siguientes condiciones: 105 °C, 600 RPM, [HCl] = 1.8 M, [NaCl] = 3.8 M, flujo de nitrógeno de 0.1 l/min, Tiempo = 2 Horas y variando la concentración de [CuCl₂] se tiene la figura 2.



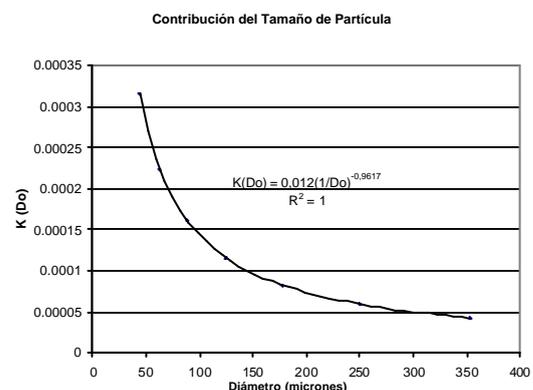
Contribución del flujo de nitrógeno con la cinética de lixiviación

Con respecto al efecto del flujo de nitrógeno en la cinética de lixiviación, se hicieron pruebas a las siguientes condiciones: 105 °C, 600 RPM, [HCl] = 1.8 M, [NaCl] = 3.8 M, flujo de Nitrógeno = variable, Tiempo = 2 horas y [CuCl₂] = 0.1 M, se tiene la figura 3



Contribución del tamaño de partícula en la cinética de lixiviación

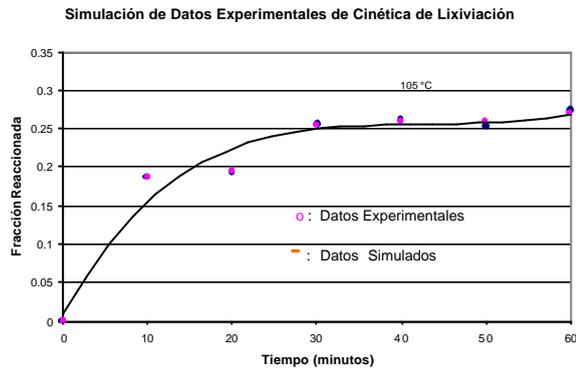
Con respecto al efecto del Tamaño de Partícula en la cinética de lixiviación se hicieron pruebas a las siguientes condiciones: 105 °C, 600 RPM, [HCl] = 1.8 M, [NaCl] = 3.8 M, flujo de Nitrógeno



=0.1 l/min, Tiempo = 2 Horas y [CuCl₂] = 0.1 M se tiene la figura 4.

Ecuación cinética de lixiviación para el mineral de cobre

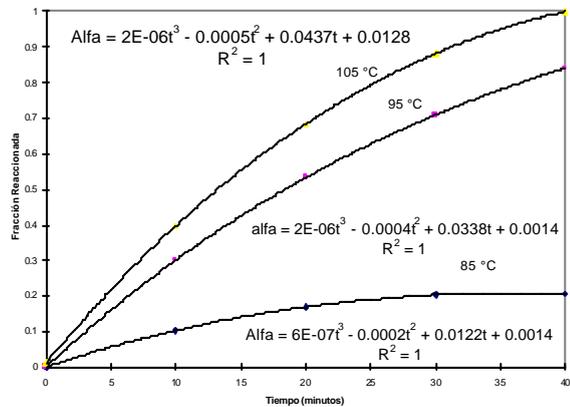
$$1 - \frac{2}{3} \left(\frac{1}{d_0} \right)^{0.9617} [CuCl_2]^{1.75658} f_{N_2}^{1.5957} \exp\left(\frac{1698.5775}{T}\right)t$$



6.2. Mineral aurífero

Efecto de la temperatura en la cinética de lixiviación

Pruebas efectuadas en el laboratorio de Hidrometalurgia bajo atmósfera de oxígeno en el marco del proyecto de investigación N.º 81601051 UNMSM dan los resultados que se pueden apreciar en la figura 5:

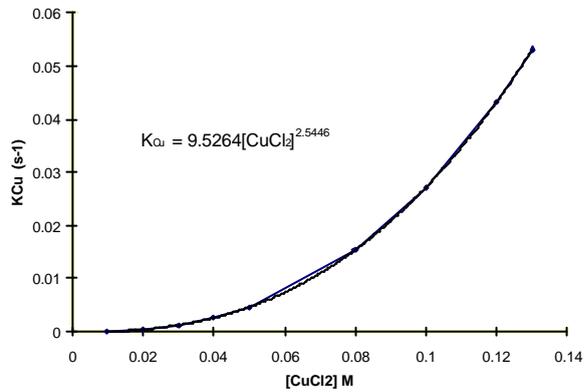


Efecto del cucl₂ en la cinética de lixiviación

Pruebas cinéticas efectuadas variando la concentración de CuCl₂ nos permitirán calcular la contribución del Cu⁺² con la constante de velocidad de reacción. Ver la figura 6; la fórmula siguiente nos permite representar ese efecto:

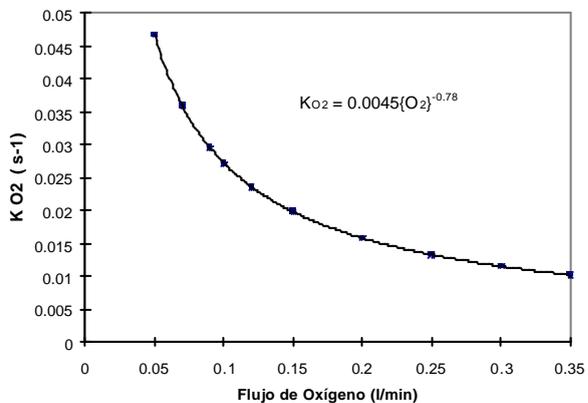
$$K_{Cu}^{+2} = K_0 [Cu^{2+}]^X$$

Las constantes de Velocidad Específica de Reacción que cuantifica la contribución del Cu⁺² (K_{Cu}) la podemos calcular a partir de la figura, siendo las pendientes de las rectas trazadas las constantes de reacción.



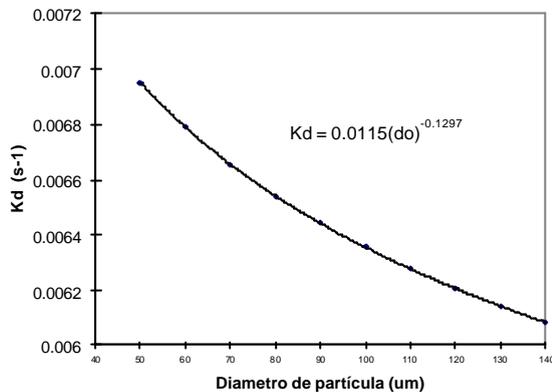
Efecto del flujo de oxígeno con la cinética

Pruebas cinéticas efectuadas variando el flujo de oxígeno nos permitirán calcular la contribución del O₂ en la constante de velocidad de reacción.



Efecto del tamaño de partícula en la cinética de lixiviación

Pruebas cinéticas efectuadas variando el tamaño de partícula nos permiten encontrar la figura 7; en dichas pruebas también las pendientes son las constantes de reacción Kd.



Modelo matemático

Con soporte en las pruebas experimentales de lixiviación del concentrado aurífero, podemos encontrar una ecuación cinética que en cierta medida controla la disolución del oro en el sistema CuCl₂-O₂, optando la siguiente configuración:

$$K_d = 0.0115(d_o)^{-0.1297} [CuCl_2]^{2.5446} f_{O_2}^{0.78} \exp\left(\frac{11956}{T} - 27.976\right)$$

VII. CONCLUSIONES

1. La disolución de la calcopirita en el sistema CuCl₂ - N₂ nos permite encontrar el efecto del CuCl₂ en la lixiviación, siendo mermada su contribución por efectos del equilibrio químico.
2. La cinética se ve favorecida con el incremento de la temperatura, con las partículas finas, los bajos flujos de nitrógeno, y el aumento del [CuCl₂]; los cuales están representados en el modelo matemático que se obtuvo de un tratamiento de la data experimental de la presente investigación.
3. La etapa controlante del proceso es la difusiva del Cu+2, a través del lecho poroso de la capa de azufre formada, teniendo una Energía de Activación en el orden 14.123 KJ / mol, valor por debajo de 25 kJ / mol, con lo cual se verifica el control difusivo para la disolución de la calcopirita, concordando con las apreciaciones de otras investigaciones.

4. La validación del modelo nos muestra una buena aproximación a los datos experimentales, con una correlación alrededor de 0.98 y, es más, nos permite simular la lixiviación del concentrado de calcopirita
5. La disolución del oro en el sistema CuCl₂ - O₂ es favorable para el concentrado de pirita aurífera.
6. La cinética se ve favorecida por el tamaño, la concentración del CuCl₂, el flujo de O₂ y la temperatura, las cuales están representadas en el modelo matemático que se obtuvo de un tratamiento de la data experimental de la presente investigación.
7. La etapa controlante del proceso es la difusiva tanto del Cu+2 como del oxígeno que atacan al mineral sulfurado piritoso. La energía de activación está en el orden 18.203 KJ / mol, valor por debajo de 25 kJ / mol, con lo cual se verifica el control difusivo para la disolución de oro, concordando con las apreciaciones de otras investigaciones. [1,9]

VIII. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el financiamiento del Proyecto N.º 031601011, a los profesores integrantes del equipo de investigación y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por el apoyo constante a la presente investigación.

IX. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Aramio O., Jacinto N. Lixiviación de oro en medio clorurante-oxidante. Primera Conferencia Nacional sobre Metalurgia del Oro y la Plata. 1993, Oruro Bolivia.
- [2] P. Wilson and W.W. Fisher. "Cupric Chloride Leaching of Chalcopyrite". J. Met 2 (1981), 52-57.
- [3] Bonan, J.M.Demarthe, H.Renon and F.Baratin, "Chalcopyrite Leaching by CuCl in Strong NaCl Solutions", Met.Trans.B 12b (1981), 269-274.
- [4] W. McDonald T.J. Udovic, J.A.Dumesic and S. H. Langer, "Equilibria Associated with Cupric Chloride Leaching of Chalcopyrite Concentrates", Hydrometallurgy 13 (1984), 125-135.
- [5] Hirato, H. Majima and Y. Awakura, "The Leaching of Chalcopyrite Cupric Chloride, Met.Trans.B 18B (1987), 31-39.

- [6] T. K. Mukherjee, R.C. Hubli and C.K. Gupta, "Cupric Chloride Oxygen Leach Process of a Nickel-Copper Sulfide Concentrate" *Hydrometallurgy* 15 (1985), 25-32.
- [7] K. Cathro, "Recovery of copper from Chalcopyrite Concentrate by Means of Sulfur Activation, Cupric Chloride Leach, and electrolysis" *Australas. Inst. Min. Metall.*, 252 (1974), 1-11.
- [8] Padilla, R. Ruiz; M. C.; Lovera, D. Lixiviación de la Chalcopirita en el Sistema $\text{CuCl}_2 - \text{O}_2$ a presión atmosférica. 1997. Orlando, USA.
- [9] McDonald, G. W. et al. The effect of gold in cupric chloride hydrometallurgy, *Hidrometallurgy*, 18 1987, pp. 321-335
- [10] Jhaveri, A.S. and Sharma, M.M., *Chem. Eng. Sci.*, 22 (1967) 1.
- [11] Dutrizac, J.E. The Leaching of sulfide in chloride hydrometallurgy, 29, 1992, pp. 1-45 .
- [12] Winand, R. Chloride hydrometallurgy, 27 1991, pp. 285-316.
- [13] Habashi and T. Toor, "Aqueous Oxidation of Chalcopyrite in Hydrochloric Acid", *Metall. Trans. B*, 10B (1979), 49-56.
- [14] Kunda, R. Hitesman and H.Veltman, "treatment of Sulphidic Copper Concentrate in Chloride Systems", *Extractive Metallurgy of copper*, vol. 2, ed. J.,C. Yannopoulos and J.V.Agarwal (AIME, New York, 1976), 793-813.
- [15] M.L.O Malley and K.C.Liddell, "Leaching of CuFeS_2 by aqueous FeCl_2 HCl and NaCl : Effect of Solution Composition and Limited Oxidant", *Metall. Trans. B*, 18B (1987), 505-510.
- [16] Beutier, J.P.Burzynsky and Y.Torre, "Iron Elimination by Oxygen in Acid Cuprous Chloride Solutions: the case of the Minemet Process", *Iron Control in Hydrometallurgy*, ed. J.E.Dutrizac and A.J.Monhemius (Ellis Horwood Limited, West Sussex, 1986), 640-656.
- [17] Davey and T.R.Scott, "Formation of B-FeOOH and in the Goethite Process", *Trans. Inst. Min. and Metall. C.* (1975), 83-86.
- [18] Lovera D., Puente L. Modelamiento de la Cinética de Lixiviación de Concentrados Auríferos en el Sistema $\text{CuCl}_2 - \text{O}_2$, V Simposium de Minería UNMSM
- [19] Herrera J. Modelamiento de la Cinética de la Chalcopirita en $\text{CuCl}_2 - \text{N}_2$, Tesis Ingeniero-EAPIM-UNMSM