



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

ТЕМА

Extracción de cobre de escorias de fundición de cobre

por vía Hidrometalurgia.

Tesis para obtener título de Ingeniero en

Metalurgia y Materiales.

PRESENTA

José Roberto Alegría Ruiz

2009320969

Director de tesis:

Ma.C Jesús Salvador Meza Espinoza

MEXICO DISTRITO FEDERAL

JUNIO 2014

AGRADECIMIENTOS:

En primer lugar, quiero dar gracias a **DIOS**, que me dio la fuerza para seguir adelante a pesar de mis tropiezos, a mis padres y hermanos, que sin ellos esto no hubiera sido posible, mis padres que a pesar de que tuve mis tropiezos, nunca me dejaron de alentar, y sin importar el tiempo perdido me apoyaron todos los días, a base del sacrificio de seguir solventándome económicamente para que terminara mis estudios, a mis hermanos, que son el ejemplo que sigo día a día, por todo su apoyo, consejos, y palabras de aliento en esos momentos en que más sentía que esto no era para mí, me entusiasmaron y motivaron para poder creer en mí.

También quiero agradecer al **Instituto Politécnico Nacional** el cual es una grande institución donde tuve la oportunidad de estudiar en la Escuela Superior de Ingeniería Química e industrias extractivas. En esta escuela aprendí el verdadero valor del trabajo, la responsabilidad, la cual me forjo día a día, gracias a sus magníficos profesores, en especial los de la academia de Metalurgia y Materiales, que no solamente me enseñaron conocimientos de Metalurgia, sino también me forjaron una filosofía de vida, la cual me va a acompañar a lo largo de mi vida, por eso les estoy infinitamente agradecido.

Quiero dar las gracias al Maestro en Ciencias, Jesús Salvador Meza Espinoza, ya que por el pude lograr este logro tan grande, que es finalizar lo que empezó hace algunos años, el cual me dijo que siempre uno tiene que terminar lo que empieza, y devolverle algo a la institución que me apoyo a lo largo de este tiempo, que en este caso es conocimiento que para mí es la riqueza más grande del mundo, por eso le agradezco eternamente el apoyo que me dio a lo largo de mi carrera.

Gracias a las buenas bases de mi familia más la sabiduría de mis profesores, soy lo que hoy soy.

CONTENIDO.

| RESUMEN | 1 |
|--------------|-----|
| ABSTRACT | 2 |
| INTRODUCCION | 3-4 |
| OBJETIVOS | 4 |
| | |

CAPITULO I GENERALIDADES:

| 1.1 Cobre5 |
|---|
| 1.2 Zinc |
| 1.3 Depósitos de cobre en México6-10 |
| 1.4 Estadísticas de la industria minero metalúrgica en los estados unidos Mexicanos |
| 1.5 Procesos de obtención del cobre15 |
| 1.5.1 Proceso pirometalúrgico16 |
| 1.5.2. Proceso hidrometalurgico17 |
| 1.6. Escorias |
| 1.6.1 Tipos de escorias metalúrgicas19-20 |
| 1.7. Hidrometalurgia20 |
| 1.7.1 Lixiviación20 |
| 1.7.2 Lixiviación por agitación21 |
| 1.7.3 Lixiviación por ácido sulfúrico22 |
| 1.7.4 Variables del proceso de lixiviación22-23 |
| 1.7.5 Tipos de rotores y movimientos para procesos de lixiviación23-25 |
| 1.8 Cinética de la reacción25 |
| 1.8.1 Equilibrio químico |
| 1.8.2 Velocidad de una reacción27 |
| 1.8.3 Factores que influyen en la velocidad de reacción |

| 1.9 Modelación de la lixiviación | |
|---|-------|
| 1.9.1 Modelación de la conversión progresiva | 29 |
| 1.9.2 Modelo del núcleo sin reaccionar | 29-30 |
| 1.9.3 Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas constantes | 30-32 |
| 1.9.4 Modelo de la transferencia de masa | 32 |

CAPITULO II. METODOLOGIA:

| 2.1 Introducción de la experimentación33 |
|---|
| 2.2 Material y reactivos |
| 2.3 Desarrollo experimental35 |
| 2.4 Análisis de las escorias de fundición de cobre por difracción de rayos-x y por espectofometria de absorción atómica |
| 2.5 Diagrama de flujo de la experimentación38 |
| 2.6 Descripción del experimento39-41 |
| 2.7 Preparación de soluciones para la lixiviación de escorias de fundición de cobre |
| 2.8 Toma de datos experimentales41 |

CAPITULO III.RESULTADOS.

| 3.1 Análisis químicos de las pruebas de lixiviación de escorias de fundición de cobre42 |
|---|
| 3.1.1 Resultados experimentales |
| 3.1.2 Análisis de resultados de la lixiviación de las escorias de fundición de cobre |
| 3.2 Análisis de resultados de cobre en las escorias de fundición de cobre45 |
| 3.2.1 Efecto de la concentración de ácido en la extracción de cobre45-48 |
| 3.2.2 Efecto de la temperatura en la extracción de cobre |
| 3.2.3 Efecto de la relación solido-liquido en extracción de cobre50-52 |
| 3.3 Análisis de resultados de Zinc en las escorias de fundición de cobre52-53 |

| 3.3.1 Efecto de las variables de lixiviación en la extracción del zinc53-5 | 4 |
|--|--------|
| 3.4 Análisis de resultados de Hierro en las escorias de fundición d cobre58 | e 5 |
| 3.4.1 Efecto de las variables de lixiviación en la extracción del hierro55-5 | 6 |
| 3.5 Modelación de la lixiviación56-5 | 8 |
| 3.5.1 Efecto de la concentración del ácido58-6 | 5 |
| 3.5.2 Efecto de la temperatura66-6 | 8 |
| 3.5.3 Efecto de la relación solido liquido68-6 | 9 |
| 3.5.4 Efecto de la velocidad de la agitación7 | 0 |
| 3.5.5 Efecto del tamaño de partícula7 | 0 |
| CONCLUCIONES | 1 |
| SUGERENCIAS | 2 |

BIBLIOGRAFIA

Anexo A

| Anexo A-1 Concentraciones de Ácido sulfúrico | . 73 |
|--|------|
| Anexo A-2 Variables utilizadas en la lixiviación73 | 3-74 |

Anexo B

| Anexo B-1 Extracción en % de Cu, Fe y Zn de la lixiviación74 | 1-76 |
|---|------------------|
| Anexo B-2 Datos de la modelación de la lixiviación de escorias de fundición cobre | ı de -79 |
| REFERENCIAS |) -80 |
| INTRODUCCION. | |

| Tabla L1 | .4 |
|----------|----|
| | |

CAPITULO I GENERALIDADES:

 Tabla 1.1. Principales depositos de cobre en Mexico......10

Tabla 1.2. Producción minero metalúrgica a junio 2013 en toneladas excepto el oroy la plata estos están en kilogramos......12

Tabla. 1.3 Principales estados productores de enero a junio de los Estados Unidos Mexicanos, en toneladas excepto el oro y la plata estos están en kilogramos......14

 Tabla.1.4 Velocidades de reacción según su orden......25

CAPITULO II. METODOLOGIA:

| Tabla 2.2 Tabla de especies presentes en la escorias de fundición de cobre | Tabla 2.1 Tabla de material y reactivos utilizados para la lixiviación de escorias defundición de cobre |
|--|---|
| Tabla 2.3 Tabla % peso de los metales analizados presentes en la escorias de fundición de cobre37 Tabla 2.4 Tabla de análisis granulométrico, de las escorias de fundición de cobre basadas en la norma ASTM E-11-87 | Tabla 2.2 Tabla de especies presentes en la escorias de fundición de cobre36 |
| Tabla 2.4 Tabla de análisis granulométrico, de las escorias de fundición de cobre basadas en la norma ASTM E-11-8739 Tabla 2.5 Tabla de variables de la lixiviación de escorias de fundición de cobre41 | Tabla 2.3 Tabla % peso de los metales analizados presentes en la escorias de fundición de cobre |
| Tabla 2.5 Tabla de variables de la lixiviación de escorias de fundición de cobre41 | Tabla 2.4 Tabla de análisis granulométrico, de las escorias de fundición de cobre basadas en la norma ASTM E-11-87 |
| | Tabla 2.5 Tabla de variables de la lixiviación de escorias de fundición de cobre41 |

CAPITULO III.RESULTADOS.

Tabla 3.1 Resultados de análisis químicos de prueba de lixiviación de Cu......42

Anexo A

| Tabla 1 Anexo A Variables utilizadas para la experimentación 1 | .73 |
|--|-----|
| Tabla 2 Anexo A Variables utilizadas para la experimentación 2 | .73 |
| Tabla 3 Anexo A Variables utilizadas para la experimentación 3 | .74 |
| Tabla 4 Anexo A Variables utilizadas para la experimentación 4 | .74 |

Anexo B

| Tabla 1 Anexo B Extracción de Cu, Fe Zn er | n (%) obtenidos en la experimentación 74 |
|---|---|
| Tabla 2 Anexo B Extracción de Cu, Fe Zn er | n (%) obtenidos en la experimentación 75 |
| Tabla 3 Anexo B Extracción de Cu, Fe Zn er 3 | n (%) obtenidos en la experimentación 75 |

| Tabla 4 Anexo B Extracción de Cu, Fe Zn en (%) obtenidos en la experimentación4 |
|--|
| Tabla 5 anexo B Datos iniciales de la prueba numero 1 |
| Tabla 6 anexo B Datos para la modelación de la lixiviación de escorias de fundición de cobre de la prueba 1 |
| Tabla 7 anexo B Datos iniciales de la prueba numero 2 |
| Tabla 8 anexo B. Datos para la modelación de la lixiviación de escorias de fundición de cobre de la prueba 2 |
| Tabla 9 anexo B Datos iniciales de la prueba numero 3 |
| Tabla 10 anexo B Datos para la modelación de la lixiviación de escorias de fundición de cobre de la prueba 3 |
| Tabla 11 anexo B Datos iniciales de la prueba numero 478 |
| Tabla 12 anexo B Datos para la modelación de la lixiviación de escorias de fundiciónde cobre de la prueba 4 |

INDICE DE FIGURAS.

CAPITULO I GENERALIDADES:

| Figura.1.1 Posición del cobre en la tabla periódica5 |
|--|
| Figura.1.2 Posición del zinc en la tabla periódica6 |
| Figura 1.3 Figura típico de un yacimiento porfídico de cobre7 |
| Figura.1.4 Mapa del cinturón laramídico de pórfidos de cobre del noroeste de México |
| Figura.1.5 Mapa del cinturón de pórfidos de cobre y depósitos afines de México mostrando los depósitos |
| Figura.1.6 Distribución de las principales zonas con mineralización de pórfido cuprífero en el mundo9 |
| Figura. 1.7 Cifras desentonalizadas y tendencia ciclo de la producción minero metalúrgico a junio del 201311 |
| Figura. 1.8 Producción minero metalúrgica a junio 201312 |
| Figura. 1.9 Producción minero metalúrgica respecto a enero - junio 201313 |

| Figura.1.10 Agitación mecánica21 |
|--|
| Figura.1.11 Agitación neumática21 |
| Figura.1.12 Rotor de paletas23 |
| Figura.1.13 Rotor de hojas23 |
| Figura.1.14 Rotor de turbina con paletas rectas23 |
| Figura.1.15 Rotor de turbina con paletas curvas23 |
| Figura.1.16 Rotor propeler23 |
| Figura.1.17 Tipos de aspas a) paletas rectas, b) paletas helicoidales, c) paletas con ángulos |
| Figura.1.18 Movimiento rotatorio de la bafles, formación de vórtice24 |
| Figura.1.19 Movimiento para pulpa sin propeles con bafles, sin vórtice axial24 |
| Figura.1.20 Movimiento para turbina con bafles, sin vórtice radial25 |
| Figura 1.21 Imagen del modelo de la conversión progresiva29 |
| Figura 1.22 Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar30 |
| Figura 1.23 Esquema de las 5 etapas del mecanismo de lixiviación31 |

CAPITULO II. METODOLOGIA:

| CAPITULO III.RESULTADOS: |
|--|
| Figura.2.7 Muestras de soluciones experimentales de la lixiviación de escorias de fundición de cobre40 |
| Figura.2.6 Sistema de lixiviación a presión atmosférica de escorias de fundición de cobre40 |
| Figura.2.5 Escorias con un tamaño de partcula de 150µm49 |
| Figura 2.4 Diagrama de flujo del desarrollo experimental |
| Figura 2.3 Grafica dé % en peso de cada metal presente en la escoria de fundición de cobre |
| Figura 2.2 Difractrograma de rayos x, de escorias de fundición de cobre36 |
| Figura 2.1 Equipo experimental de lixiviación33 |

Figura 3.1 Extracción (%) vs. Tiempo (minutos), para diferentes iones, lixiviados en ácido sulfúrico 0.6M con un 0.4% de sólidos......43

| Figura 3.2 Extracción (%) vs. Tiempo (minutos), para diferentes iones, lixiviados en ácido sulfúrico 1M con un 0.4% de sólidos44 |
|---|
| Figura 3.3 Extracción (%) vs. Tiempo (minutos), para diferentes iones, lixiviados en ácido sulfúrico 0.6M con un 20% de sólidos44 |
| Figura 3.4 Extracción (%) vs. Tiempo (minutos), para diferentes iones, lixiviados en ácido sulfúrico 1M con un 20% de sólidos45 |
| Figura 3.5 Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm46 |
| Figura 3.6 Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm47 |
| Figura 3.7 Velocidad de disolución (g) vs. Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm47 |
| Figura 3.8 Velocidad de disolución (g) vs. Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm48 |
| Figura 3.9 Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y ácido sulfúrico a 0.6M49 |
| Figura 3.10 Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos, y ácido sulfúrico a 1M |
| Figura 3.11 Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos, y ácido sulfúrico a 0.6M50 |
| Figura 3.12 Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos, y ácido sulfúrico a 1M50 |
| Figura 3.13 Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), a 0.6M de ácido sulfúrico |
| Figura 3.14 Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), a 1M de ácido sulfúrico |
| Figura 3.15 Grafica dé % de extracción respecto a cada metal analizado en la lixiviación de cobre |
| Figura 3.16 Extracción de zinc (%) vs. Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm54 |
| Figura 3.17 Extracción de zinc (%) vs. Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm54 |

Figura 3.18 Extracción de hierro (%) vs. Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm......55

Figura 3.19 Extracción de hierro (%) vs. Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm......56

Figura 3.20 Diagrama de pourbaix de Cobre-Agua......57

Figura 3.21 Diagrama de pourbaix de Zinc-Agua......57

Figura 3.22 Esquema de la disolución de una partícula de escoria de fundición de cobre al reaccionar con H₂SO₄......58

 Figura 3.33 Log K vs, Log [H₂SO₄], en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 60° C con un 0.4% de sólidos......64

Figura 3.34 Log K vs, Log [H₂SO₄], en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 90° C con un 0.4% de sólidos......65

Figura 3.35 Log K vs, Log [H₂SO₄], en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 60° C con un 20% de sólidos......65

Figura 3.36 Efecto de la temperatura sobre la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 1M H₂SO₄, 150µm, 20% sólidos y 250rpm......66

Figura 3.37 Correlación del modelo de la difusión a través del producto sólido y los datos experimentales, para diferentes temperaturas, en la lixiviación de Cu de escorias de fundición de cobre, a 1 M, 150µm y 250rmp.......67

RESUMEN.

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental establecer un proceso de recuperación cobre (Cu) a partir de escorias de fundición de cobre así como también generar la recuperación de otros productos como zinc (Zn) y hierro (Fe).

Esto con la finalidad de aprovechar al máximo los recursos en plantas metalúrgicas las cuales generan productos de cobre y minimizar desperdicios, reducir la sobre explotación del subsuelo contribuyendo al cuidado ambiental, reducir costos de almacenaje de los subproductos de fundición gracias al mejor aprovechamiento de la materia prima y establecer un precedente que siente las bases de un proceso viable y económico de recuperación de cobre.

Primeramente se realizó un análisis granulométrico de las escorias de fundición de cobre obteniéndose un tamaño de partícula de 150µm, las cuales fueron analizadas por difracción de rayos-x y por espectrofotometría de absorción encontrándose principalmente que están constituidas por: Cu, CuO, Pb, Zn, Fe, S, NiO y SiO₂, con una composición elemental de 20.5 % Cu, 1.03 % Fe, 13.60 % S, 0.10 Pb, 7.4 % Si, 0.02 % Ni y 5.50 % Zn y a partir de los resultados se determinó un proceso de lixiviación con el cual se pueda extraer la mayor cantidad de productos de forma viable y económica aplicando una disolución a presión atmosférica con ácido sulfúrico en un reactor de vidrio de tres bocas con capacidad de 500 mL montado en un baño isotérmico de temperatura variable, y mediante un estudio se determinaron las condiciones óptimas siendo una concentración de ácido de 0.6 – 1M, con intervalos de temperaturas $60 - 90^{\circ}$ C, agitación: 250 rpm.

Una vez concluido el proceso de lixiviación, se pudo determinar que el cobre fue recuperado en un porcentaje elevado, logrando así satisfacer los objetivos de este trabajo demostrando que se puede maximizar el aprovechamiento de los recursos en procesos metalúrgicos convencionales aplicando técnicas hidrometalurgias actuales.

Así mismo en el proceso de lixiviación de escorias de cobre se logró estudiar detalladamente la cinética, encontrándose que al aumentar la concentración química, y la temperatura, se logra una mayor recuperación de cobre.

De esta forma también se logró estudiar detalladamente los mecanismos involucrados en la cinética del proceso de lixiviación, de los cuales el mecanismo controlante es por difusión a través del producto sólido.

ABSTRACT.

This paper 's main purpose is to establish a process for copper recovery (Cu) from copper smelter slag as well as generate the recovery of other products such as zinc (Zn) and iron (Fe).

This was done to maximize resources metallurgical plants which generate copper products and minimize waste, reduce groundwater overexploitation contributing to environmental care, reduce storage costs of foundry products thanks to better use of the subject premium and set a precedent that will lay the foundations of a viable and economic process for copper recovery.

First, a particle size analysis of the slag smelting of copper to obtain a particle size of 150µm to be made , which were analyzed by X - ray and by absorption spectrophotometry mainly found to consist of : Cu , CuO , Pb, Zn , Fe, S , NiO and SiO2, with an elemental composition of 20.5 % Cu, 1.03 % Fe , 13.60 % S , 0.10 Pb, 7.4 % Si, 0.02 % Ni and 5.50% Zn and from the results of a process is determined leaching which could remove major product economically viable and which consists of being a solution at atmospheric pressure with sulfuric acid in a glass reactor with a three-necked 500 mL capacity mounted in an isothermal bath of variable temperature , and by studying the optimal conditions were determined to be an acid concentration of 0.6 - 1 M, temperature interval 60 - 90 ° C , agitation : 250 rpm .

Once the leaching process, it was determined that copper was recovered in a high percentage, and managing to satisfy the objectives of this work showing that it can maximize the use of resources in conventional metallurgical processes hidrometalurgias applying current techniques.

Also in the leaching process was achieved Cu slags kinetic study in detail , finding that increasing the chemical concentration , and temperature , a higher copper recovery is promoted .

This was also possible to study in detail the mechanisms involved in the kinetics of which the controlling mechanism is by diffusion through the solid product.

INTRODUCCION.

México es un país con muchos yacimientos ricos en cobre, en donde destacan los más grandes depósitos que se encuentran en Sonora, de los distritos mineros de Cananea y Nacozari, catalogados como de clase mundial. En México se producen 38,943 toneladas cobre, las cuales son exportadas y utilizadas para la industria eléctrica, la industria de construcción, los dispositivos electrónicos e incluso aplicaciones en utensilios de cocina entre otros, lo que genera que se produzcan muchas toneladas de escoria de cobre, latón, bronces entre otros.

Cada año la demanda de cobre aumenta por ejemplo la producción minero metalúrgica del país (referida a las actividades de extracción, beneficio, fundición y afinación de minerales metálicos y no metálicos) aumentó 0.10% con base en cifras desestacionalizadas en el sexto mes de 2013 frente al mes inmediato anterior.

Esto quiere decir que con el paso del tiempo ira en aumento la demanda del cobre, en la cual se producirán miles de toneladas de subproductos de fundición, en los cuales se encuentran las escorias, por eso es importante buscar alternativas para su tratamiento y recirculación.

Hasta el momento, la reutilización de escorias de fundición de cobre está regulada por la SEMARNAT por la norma NOM-052-SEMARNAT 2010 ⁽¹⁾ la cual describe sus diversos usos alternativos de las escorias para reducir el tamaño de depósitos existentes hoy en día que son: a) Balasto: más bien conocido como relleno en las líneas férreas, b) Arena abrasiva: permite remover la pintura, c) Material de construcción.

En este trabajo, se aplicó la vía hidrometalurgia, para que de esta forma sea posible aprovechar el cobre presente en las escorias y tener otro uso alternativo de las escorias la cual permitirá tener alto porcentaje de extracción de cobre.

Con esto las industrias metalúrgicas se verían beneficiadas con la recuperación de metales en sus escorias siendo benéfico, evitando gastos por su manejo y almacenaje, en base a que el porcentaje de recuperación de cobre a partir de mineral de cobre más común que se encuentra en México, es la Calcopirita, es del 2% por tonelada, y estamos hablando que él porcentaje de recuperación de escorias es del orden del 13% por tonelada, ver tabla I.1.

| | Mineral de cobre | Escorias de fundición de cobre |
|-------------------|------------------|-----------------------------------|
| 1 | Trituración | Molienda |
| 2 | Molienda | Lixiviación |
| 3 | Flotación | Filtrado |
| 4 | Concentrado | |
| 5 | Filtrado | |
| 6 | Secado | |
| 7 | Fusión | |
| % de recuperación | 2 | 13.8 |

Tabla I.1. % de recuperación de diferentes procesamientos de materiales de cobre ⁽²⁾.

De esta manera se beneficia el proceso de recuperación no solo en México sino en todo el mundo, ya que la mayoría de los países si no es que todos tienen industrias metalúrgicas para así disminuir la explotación del subsuelo. Con esto se propone un proceso eficaz y económico para el estudio y extracción del cobre proveniente de escorias de fundición de cobre. En base a lo anterior se plantean los siguientes objetivos:

Objetivos:

1. Extracción de valores metálicos de cobre en escorias de fundición de cobre.

Objetivos específicos:

- 1 Determinar las condiciones óptimas de la lixiviación de las escorias de fundición de cobre.
- 2. Análisis de los mecanismos involucrados en la cinética del proceso de lixiviación de las escorias de fundición de cobre.
- 3. Análisis de resultados de extracción de cobre en la lixiviación de las escorias de fundición de cobre.
- 4. Análisis de resultados de extracción en otras impurezas del proceso de lixiviación de las escorias de fundición de cobre.

CAPITULO I. GENERALIDADES.

1.1 **Cobre** ⁽³⁾.

El cobre del latín cuprum, y éste del griego kypros cuyo símbolo es "Cu", es el elemento químico de número atómico 29. Se trata de un metal de transición de color rojizo y brillo metálico que, junto con la plata y el oro, forma parte de la llamada familia del cobre, se caracteriza por ser uno de los mejores conductores de electricidad (el segundo después de la plata), ver figura 1.1.



Fig.1.1.Posición del cobre en la tabla periódica ⁽³⁾.

1.2 Zinc ⁽⁴⁾.

El cinc o zinc es un elemento químico esencial de número atómico 30 y símbolo "Zn", situado en el grupo 12 de la tabla periódica de los elementos. El cinc es un metal o mineral, a veces clasificado como metal de transición aunque estrictamente no lo sea, ya que tanto el metal como su especie dispositiva presentan el conjunto orbital completo. Es el 23º elemento más abundante en la Tierra y una de sus aplicaciones más importantes es el galvanizado del acero, ver figura 1.2.



Fig.1.2.Posición del zinc en la tabla periódica ⁽⁴⁾.

1.3 Depósitos de cobre en México⁽⁵⁾.

Los depósitos de mineral de cobre pueden ser sedimentarios, estratiformes o porfídicos. En México los depósitos porfídicos son abundantes y por ende, son los de mayor importancia económica. En un depósito porfídico, los minerales de cobre se encuentran diseminados en finos granos en las rocas. El típico yacimiento porfídico de cobre en su estado original de formación contiene mineralización primaria de calcopirita (CuFeS₂) y de pirita (FeS₂). Por millones de años, estos yacimientos primarios, pasan por una intensa transformación producida por fenómenos de óxido-reducción. Entre estos fenómenos pueden nombrarse aquellos de oxidación hidrotermal, meteorización y oxidación directa con oxígeno y agua.

De esta forma, las especies inicialmente primarias, se van convirtiendo en secundarias, del tipo calcosina (Cu₂S) y covelina (CuS), generando una zona de enriquecimiento s ecundario, la cual es de gran importancia económica. Una posterior oxidación de esta zona, que eventualmente puede ser catalizada por bacterias, puede conducir a la formación de los llamados Minerales Oxidados, tales como atacamita, crisocola, tenorita, cuprita, etc.; la especie que se forme va a depender de la mineralogía que predomine en el entorno donde ocurra la precipitación de las soluciones.

Para que todos estos procesos puedan llevarse a cabo, la totalidad del depósito debe sufrir una fractura, además de algún tipo de erosión, de manera que se tenga una permeabilidad global favorable para el desplazamiento de las distintas soluciones mineralizadas.

Así, un yacimiento que sufre estos procesos para su formación se debe a que consiste de un mineral primario recubierto por una zona de enriquecimiento secundario y eventualmente de sus respectivos Minerales Oxidados. En la Figura

1.3 se muestra el esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre.



Figura 1.3. Figura típico de un yacimiento porfídico de cobre⁽⁵⁾.

En México los más grandes depósitos de cobre se encuentran en Sonora, de los distritos mineros de Cananea y Nacozari, catalogados como de clase mundial y que, junto con más de 20 prospectos y proyectos, mantienen un fuerte liderazgo en producción de Cu y Mo. El potencial minero de Sonora no sólo es importante por la presencia de esos grandes depósitos de pórfido de cobre, sino que también por la de algunos depósitos notables de tipo skarn de Zn y Cu.

Los depósitos de tipo pórfido de cobre son producto de grandes sistemas magmático-hidrotermales relacionados con intrusivos que fueron emplazados a profundidades relativamente someras, con el subsiguiente enfriamiento de plutones porfídicos y la precipitación de sulfuros hipogénicos a partir de fluidos a altas temperaturas.

Los pórfidos de cobre se formaron en o cerca de cuerpos intrusivos porfídicos o en la cúpula de grandes intrusivos de los cuales las soluciones mineralizantes fueron derivadas y las cuales se encuentran espacialmente relacionadas; con la

mineralización se encuentra en forma de vetas, con mineralización de Cu, Mo, Fe, Pb y Zn, así como cantidades significativas de Au, W, Bi y Sn, que pueden ser, en algunos casos, importantes subproductos.

En la figura 1.4, 1.5 y 1.6 se puede observar la ubicación de los depósitos individuales. La zona gris en la figura 1.4 indica la región del llamado "gran cluster" de los pórfidos de cobre de la Cordillera oeste de Norte América, resaltando los ejemplares más importantes.



Fig.1.4. Mapa del cinturón laramídico de pórfidos de cobre del noroeste de México ⁽⁵⁾



Fig.1.5 Mapa del cinturón de pórfidos de cobre y depósitos afines de México mostrando los depósitos ⁽⁵⁾.



Fig.1.6. Distribución de las principales zonas con mineralización de pórfido cuprífero en el mundo ⁽⁵⁾.

En la tabla 1.1 se puede observar los depósitos de existentes en México en la que podemos observar que cananea tiene los depósitos más grandes de cobre en el país.

| #* | Distrito | Metales | Ton. (Mt) | Contenido metálico |
|----|-----------------------------|-----------|--------------|---|
| 1 | Cananea | Cu-Mo-Zn | 7.14 | 0.42% Cu; 0.008% Mo; 0.58 g/t Ag; 0.012 g/t Au |
| 2 | María | Cu-Mo | 8.6 | 1.7% Cu; 0.1% Mo |
| 3 | Mariquita | Cu-Mo | 100 | 0.48% Cu |
| 4 | Lucy | Mo-Cu | - | - |
| 5 | Milpillas | Cu | 230 | 0.85% Cu |
| 6 | El Alacrán | Cu-Mo | 2.4 | 0.35% Cu |
| 7 | La Caridad | Cu-Mo | 1,800 | 0.452% Cu; 0.0247% Mo |
| 8 | Pilares | Cu-Mo-W | 147 | 1.04% Cu |
| 9 | Bella Esperanza | Cu-Mo | - | |
| 10 | Los Alisos | Cu | - | 0.13% Cu |
| 11 | Florida-Barrigón | Cu-Mo | 85 | 0.32% Cu; 0.022% Mo; menor W |
| 12 | El Batamote | Cu-Mo | 4.4 | 0.36% Cu |
| 13 | San Judas | Mo-(Cu-W) | 2 | 0.25% Cu, 0.2% Mo |
| 14 | Transvaal | Mo-Cu | - | 0.4% Cu, 0.2% Mo |
| 15 | Cobre Rico | Cu | - | 2% Cu |
| 16 | Washington | Cu-Mo-W | 1.2 | 1.8% Cu; 0.106% Mo; 0.14% W; 0.17 g/t Au; 15.8 g/t Ag |
| 17 | El Crestón | Mo | 100 | 0.16% Mo; 0.15% Cu |
| 18 | Suaqui Verde | Cu-Mo | - | 0.1-0.15% Cu |
| 19 | Cuatro Hermanos | Cu-Mo | 233 | 0.431% Cu, 0.035% Mo |
| 20 | San Antonio de La Huerta | Cu-Mo | 14.5 | 0.73% Cu, 0.42 g/t Au |
| 21 | Aurora | Cu-Mo | - | 0.1% Cu, 0.015% Mo |
| 22 | Los Verdes (San Nicolás) | W-(Mo) | 10 | 1.3% W, menor Mo |
| 23 | Tres Piedras | Mo-W-Cu | | |
| 24 | Piedras Verdes | Cu-Mo | 105 | 0.1 a 0.15 % Cu |

Tabla 1.1.Principales depositos de cobre en Mexico ⁽⁵⁾.

1.4 Estadísticas de la Industria Minero metalúrgica en los Estados Unidos Mexicanos ⁽⁶⁾.

El índice de volumen físico de la producción minero metalúrgica del país (referida a las actividades de extracción, beneficio, fundición y afinación de minerales metálicos y no metálicos) aumentó 0.10% con base en cifras desestacionalizadas en el sexto mes de 2013 frente al mes inmediato anterior, ver figura 1.7.



Fig. 1.7. Cifras desentonalizadas y tendencia ciclo de la producción minero metalúrgico a junio del 2013 ⁽⁶⁾.

En su comparación anual, la producción minero metalúrgica disminuyó un 1.7% en términos reales durante junio del 2013 con relación a junio del 2012 como se muestra en la tabla 1.2 como consecuencia del descenso de la producción de zinc, plata, fluorita, azufre, oro y cobre; en tanto que, creció la de yeso, pellets de fierro, carbón no coquizable, coque y plomo en el mes en cuestión, ver figura 1.8.



Fig. 1.8. Producción minero metalúrgica a junio 2013 ⁽⁶⁾.

| Tabla. 1.2. Producción minero metalúrgica a junio 2013 en toneladas excepto el oro y la |
|---|
| plata estos están en kilogramos ⁽⁶⁾ . |

| | Junio | | Variación | |
|----------------------|-----------|--------------------|-----------|--|
| Mineral | 2012 | 2013 ^{p/} | % anual | |
| Zinc | 46,601 | 37,671 | (-) 19.2 | |
| Plata | 421,976 | 377,589 | (-) 10.5 | |
| Fluorita | 107,076 | 101,872 | (-) 4.9 | |
| Azufre | 88,446 | 85,067 | (-) 3.8 | |
| Oro | 8,663 | 8,522 | (-) 1.6 | |
| Cobre | 38,736 | 38,450 | (-) 0.7 | |
| Plomo | 16,818 | 16,860 | 0.2 | |
| Coque | 177,448 | 184,051 | 3.7 | |
| Carbón no coquizable | 1,351,282 | 1,410,920 | 4.4 | |
| Pellets de fierro | 526,896 | 580,278 | 10.1 | |
| Yeso | 336,739 | 521,231 | 54.8 | |

En el periodo enero-junio del año 2013, el índice de volumen físico de la producción minero metalúrgica cayó un 2% respecto al 2012, derivado de una menor producción de zinc, azufre, plomo, oro, plata, yeso y cobre; mientras que la de pellets de fierro, fluorita y carbón no coquizable se incrementó en el lapso de referencia. Por lo que respecta a la de coque, ésta no observó variación en igual periodo ver figura (1.9)

| Zinc | -13.8 | | | | |
|----------------------|-------|------|--------|-----|-----|
| Azufre | -10.5 | _ | | 1 | |
| Plomo | | -5.9 | 100 | | |
| Oro | | -5.4 | | ĺ. | |
| Plata | | -3. | .7 | | |
| Yeso | | | -2.2 🦲 | | |
| TOTAL | | | -2.0 | 1 | |
| Cobre | | | -0.6 | | |
| Coque | | | 100 | 0.0 | |
| Carbón no coquizable | | | | 2.4 | |
| Fluorita | | | 25 | 3 | .6 |
| Pellets de fierro | | | | | 4.4 |

Fig. 1.9. Producción minero metalúrgica respecto a enero - junio 2013 ⁽⁶⁾:

La Producción Minera por Entidad Federativa (referida únicamente a las actividades de extracción y beneficio de minerales metálicos y no metálicos) mostró los siguientes resultados en junio de 2013, de los principales metales y minerales: La mayor producción de oro se concentró en Sonora que aportó 29.4% del total nacional, Chihuahua 22.3%, Zacatecas 15.5%, Guerrero 9.8%, Durango 8.7% y San Luis Potosí 5.8%; mientras que Guanajuato, Estado de México, Oaxaca, Sinaloa y otras entidades produjeron en forma conjunta 8.5 por ciento.

La extracción y beneficio de plata se realizó en cuatro estados, principalmente: Zacatecas que contribuyó con 43.7%, Chihuahua 18.6%, Durango 12.2% y Sonora 6%; en tanto que el 19.5% se reportó en Coahuila de Zaragoza, Guanajuato, Guerrero, Estado de México, Oaxaca, San Luis Potosí, Sinaloa y otros estados. Por lo que se refiere a la producción de plomo, sobresalió la de Zacatecas con 55.7%, Chihuahua 20.2% y Durango con 8.4%; por su parte, Guerrero, Estado de México, Querétaro, San Luis Potosí, Sinaloa y otras entidades generaron 15.7% en el sexto mes de 2013. La producción de cobre se llevó a cabo básicamente en Sonora con una participación de 75.5%, continuando Zacatecas con 11.3%, San Luis Potosí 5.3% y Chihuahua con 3 por ciento. El 4.9% restante se registró en Durango, Guerrero, Estado de México, Michoacán de Ocampo, Querétaro, Sinaloa y otras entidades. En cuanto a la extracción y beneficio de zinc, la de Zacatecas significó 44.8% del total nacional durante junio del año en curso, seguida por la de Chihuahua con 16.5%, Durango 8.8%, San Luis Potosí 7.7%, Guerrero 6.8% y el Estado de México con 6.5 por ciento. El complemento de 8.9% se originó de manera agregada en los estados de Querétaro, Sinaloa y otros. La producción de coque se logró en Coahuila de Zaragoza con una aportación de 80.7% y en Michoacán de Ocampo el 19.3%; la de fierro en los estados de Michoacán de Ocampo, Coahuila de Zaragoza y Colima que contribuyeron con 35.2%, 20.8% y 15% en ese orden; el 29% se obtuvo en Chihuahua, Durango y otras entidades. El azufre se produjo en los estados de Tabasco, Chiapas, Veracruz de Ignacio de la Llave, Nuevo León y

Tamaulipas con 33.6%, 22.3%, 13.1%, 10.7% y 9.6%, respectivamente; continuando con Hidalgo 4.6%, Guanajuato 3.7% y Oaxaca 2.4 por ciento. Por lo que toca a la fluorita, San Luis Potosí alcanzó el 92.4% y Coahuila de Zaragoza el 7.6% en el mes de referencia ver tabla 1.3.

| Mineral/Estado | 2012 | 2013 ^{p/} | Variación % anual |
|------------------------------------|-----------|--------------------|----------------------|
| Oro | 9,017 | 8,562 | (-) 5.0 |
| Sonora | 2,719 | 2,518 | (-) 7.4 |
| Chihuahua | 1,682 | 1,908 | 13.4 |
| Zacatecas | 1,768 | 1,326 | (-) 25.0 |
| Guerrero | 949 | 838 | (-) 11.6 |
| Durango | 895 | 747 | (-) 16.6 |
| Plata | 436,085 | 435,236 | (-) 0.2 |
| Zacatecas | 186,917 | 190,114 | 1.7 |
| Chihuahua | 90,135 | 80,992 | (-) 10.1 |
| Durango | 51,416 | 53,138 | 3.3 |
| Sonora | 27,165 | 26,264 | (-) 3.3 |
| Plomo | 18,924 | 19,610 | 3.6 |
| Zacatecas | 9,970 | 10,916 | 9.5 |
| Chihuahua | 4,370 | 3,966 | (-) 9.2 |
| Cobre | 40,758 | 38,943 | (-) 4.5 |
| Sonora | 32,001 | 29,395 | (-) 8.1 |
| Zacatecas | 4,130 | 4,391 | 6.3 |
| San Luis Potosí | 1,597 | 2,082 | 30.4 |
| Zinc | 54,544 | 54,447 | (-) 0.2 |
| Zacatecas | 24,948 | 24,371 | (-) 2.3 |
| Chihuahua | 11,415 | 8,997 | (-) 21.2 |
| Durango | 1,869 | 4,808 | 157.2 |
| San Luis Potosí | 4,569 | 4,219 | (-) 7.7 |
| Guerrero | 3,359 | 3,698 | 10.1 |
| Coque | 177,448 | 184,051 | 3.7 |
| Coahuila de Zaragoza | 143,589 | 148,455 | 3.4 |
| Michoacán de Ocampo | 33,859 | 35,596 | 5.1 |
| Fierro | 1,458,739 | 1,363,179 | (-) 6.6 |
| Michoacán de Ocampo | 437,192 | 480,400 | 9.9 |
| Coahuila de Zaragoza | 344,761 | 283,270 | (-) 17.8 |
| Colima | 252,171 | 203,968 | (-) 19.1 |
| Azufre | 88,446 | 85,067 | (-) 3.8 |
| Tabasco | 29,626 | 28,611 | (-) 3.4 |
| Chiapas | 17,920 | 18,986 | 5.9 |
| Veracruz de Ignacio de la Llave | 12,561 | 11,109 | (-) 11.6 |
| Nuevo León | 9,919 | 9,081 | (-) 8.4 |
| Tamaulipas | 8,076 | 8,135 | 0.7 |
| Fluorita | 107,076 | 101,872 | (-) 4.9 |
| San Luis Potosí | 98,492 | 94,100 | (-) 4.5 |
| Coahuila de Zaragoza | 8,569 | 7,757 | (-) 9.5 |

Tabla. 1.3. Principales estados productores de enero a junio de los Estados Unidos Mexicanos. En toneladas excepto el oro y la plata estos están en kilogramos⁽⁶⁾.

1.5 Procesos de obtención de cobre ⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

El mineral se extrae de los yacimientos que se obtiene en trozos de diverso tamaños, que pueden llegar a medir más de un metro de diámetro. Por ende, debe ser fragmentado y molido con el fin de obtener tamaños óptimos para el sistema de tratamiento. Para procesos hidrometalúrgico, la molienda del mineral debe cumplir con tres objetivos: ser lo suficiente fino para que la mayoría de las especies metálicas valiosas estén expuestas a la acción de la solución lixiviante, no producir demasiadas partículas finas para no perjudicar la permeabilidad de la pila y lograr que todas las partículas estén dentro de un estrecho rango de tamaño.

En el proceso de molienda, se pueden producir partículas finas que perjudican la permeabilidad de la pila, por tanto, se debe realizar un pre-tratamiento con el fin de lograr una buena percolación, de manera de evitar escurrimientos y apozamientos. Es por esto, que al mineral se le realiza un proceso de aglomeración, que consiste en esencia en la adhesión de partículas finas a las gruesas, que actúan como núcleos o la aglomeración de los finos con los finos, con el objetivo de mejorar las características de conductividad hidráulica.

El proceso más simple de aglomeración es humedecer el mineral con líquido, hasta alcanzar un contenido de agua que origine una tensión superficial suficiente para que al colisionar las partículas entre sí, los finos se adhieran a los tamaños gruesos. En el mismo proceso, se realiza un pre-tratamiento con ácido concentrado al mineral llamado curado. Este ácido es uniformemente distribuido logrando con esto una dosificación a la medida de cada requerimiento ya sea por parte de los minerales del yacimiento o por parte de la ganga.

El objetivo principal del curado es producir una condición favorable al proceso posterior de lixiviación, ya que la distribución anticipada del ácido permite que éste reaccione sobre todas y cada una de las partículas del mineral, logrando una acción de transformación de las especies minerales de cobre que están próximas a la superficie normalmente en sulfato de cobre.

Una vez armada la pila se aplican soluciones lixiviantes estas se encuentran en toda la trayectoria a través del lecho del mineral ya acidulada en muchos casos, sin consumir una mayor cantidad de ácido se limitan a disolver el sulfato de cobre ya producido por el pre- tratamiento ácido. Después de estas etapas existen dos formas de obtener el cobre, una por vía pirometalúrgica y la otra por via hidrometalurgia.

Proceso pirometalúrgico ⁽⁷⁾.

Este proceso consta de 4 etapas:

- 1. Fusión del concentrado a mata de cobre
- 2. Conversión de la mata en cobre impuro(blíster)
- 3. Refinado reductor del cobre blíster. Obtención de cobre anódico.
- 4. Refinado electrolítico del cobre anódico. Obtención del cobre catódico (99,99% cobre)

Fusión a mata - El concentrado del mineral de cobre, en su mayor parte calcopirita (CuFeS₂), se inyecta finamente dividido junto con oxigeno gas en un horno tipo flash. La calcopirita se usa como combustible y pierde parte del azufre que contiene. Finalmente se introduce en un horno de cuarzo triturado para formar una escoria fusible. Se llegan a temperaturas de unos 1250°C, donde se puede separar la mata líquida, insoluble en la escoria también liquida, y se separan. Esta mata líquida contiene un 50-60% de cobre.

Conversión de la mata – La mata líquida es transferida a un convertidor y se inyecta oxigeno junto con la carga liquida. Se llegan a 1200-1250°C para formar convertir la mata en Cu2S (metal blanco).

Refinado reductor – El cobre blíster de la etapa anterior queda fuertemente oxidado con contenidos de oxigeno de 0,5-0,8%. Este oxigeno se eliminará mediante la transferencia con gas propano a otro convertidor. El propano se quema junto al oxigeno y se obtiene un cobre del 99% de pureza con un contenido en oxigeno inferior al 0,1%, apto para ser vertido en molde.

Refinado electrolítico – El refinado electrolítico del cobre se realiza para obtener los niveles de pureza del 99,99% exigido para muchas de sus aplicaciones, así como la recuperación de pequeñas cantidades de metales preciosos contenidos como impurezas en el cobre.

En el refinado electrolítico, el cobre del 99% ha sido moldeado como ánodos y se coloca de forma alternativa junto a cátodos de acero inoxidable. Se produce la electrolización a bajos potenciales (0,25 V), con lo cual el consumo energético en esta parte del proceso es relativamente bajo.

1.5.1 Proceso hidrometalúrgico ⁽⁸⁾.

Este proceso consta de tres etapas:

- 1. Lixiviación
- 2. Purificación / Concentración
- 3. Electrólisis

Lixiviación – La lixiviación de minerales oxidados y minerales pobres en contenido se realiza mediante el heap leaching. Este método consiste en el apilamiento de grandes cantidades de minerales se riegan con soluciones ácidas diluidas. Estas pilas se realizan encima de superficies previamente impermeabilizadas y preparadas para recoger todo el líquido procedente de la lixiviación, que contienen óxidos de cobre así como sulfuros. Este proceso se alarga durante meses o incluso años hasta que se agota el cobre de la pila de material.

Purificación/concentración – La soluciones obtenidas en la etapa anterior no contienen suficiente cobre, por lo que se extrae este cobre con disolventes orgánicos para separarlo de otras impurezas. A posteriori se extrae una solución concentrada de cobre de estos disolventes.

Electrólisis – La solución resultante de electroliza en grandes plantas con cátodos de acero inoxidable y ánodos inertes de Plomo-Antimonio. Finalizada la electrólisis se extrae cobre sólido del 99,99% de pureza. Esta última electrólisis tiene elevado coste energético.

1.6 Escorias ⁽⁹⁾:

Las escorias son subproductos de fundición considerados como residuos, en general son mezclas de óxidos, ricas en sulfuros y son utilizadas para la eliminación de residuos en la fundición del metal.

La escoria se forma a partir de los óxidos contenidos en la carga del horno que se producen por la oxidación durante el proceso piro-metalúrgico. Depende de la naturaleza de los minerales, de los concentrados, de los fundentes, de las condiciones de operación y de otros diversos factores. Los óxidos fundamentales que se presentan en la escoria son:

- Óxidos de hierro (FeO, Fe₃O₄)
- Óxidos de silicio (SiO₂)

- Óxidos de aluminio (Al₂O₃)
- Óxido de calcio (CaO)
- Oxido de cobre (CuO)

Todas las escorias poseen, en alguna medida, bondades para la purificación del efluente metálico y van adquiriendo mayor importancia cuando se encuentran más cerca del lecho metálico. En particular, en caso del cobre, estas escorias tienen un rol fundamental durante la piro refinación, en la disolución de impurezas de la fase metálica. De acuerdo a Mackey, seis son las características más importantes que deben poseer las escorias de extracción de cobre para asegurar la máxima eficiencia durante la operación piro metalúrgico:

a) La escoria debe encontrarse completamente líquida a la temperatura de fusión del metal o de la mata.

b) La escoria debe ser fácilmente manejable durante el proceso; esto es, debe existir un compromiso entre baja viscosidad.

c) Las escorias que van a descarte deben contener mínimas cantidades del metal, disuelto o en suspensión.

d) El rango de operación de la escoria debe ser tal, que admita variaciones tanto en la composición de la escoria misma como en la alimentación al reactor sin producir trastornos de funcionamiento.

e) La escoria debe asegurar una buena eliminación de los elementos menores no deseados.

f) Las escorias, como en cualquier sistema metalúrgico, suelen representarse por diagramas de equilibrio, conocidos también como diagramas de fases.

Con el propósito de modelar el comportamiento de minerales y concentrados durante las etapas piro metalúrgicas, se han estudiado los sistemas que mejor pudieran representarlo, llegándose a la conclusión, por parte de muchos autores, que el quinario Cu-Fe-S-O-SiO2 cumple en buena medida lo requerido. El quinario Cu-Fe- S-O-SiO2 contiene, prácticamente, todas las fases presentes durante los procesos piro metalúrgicos de extracción de cobre en los rangos de temperatura (1100-1350°C) y presión de oxígeno (10-16-1atm); escorias de fusión, conversión y pirorrefinación, matas pobres, matas cercanas al metal blanco, fase metálica durante la piro refinación y fase gaseosa.

A través de la historia de la metalurgia, la escoria ha sido normalmente considerada como el desecho resultante de las operaciones de fusión y conversión; sin embargo, ya los primeros metalurgistas pudieron darse cuenta que algunas de sus propiedades químicas y/o físicas podían modificarse mediante la adición de fundentes adecuados, específicos al proceso que se lleva a cabo.

1.6.1 Tipos de escorias metalúrgicas.

Las escorias industriales se han ido formando en los diversos procesos piro metalúrgico que a continuación mencionamos:

a) Escorias de reverberos:

En la actualidad hay bastante conocimiento con respecto a la influencia del reciclaje de la escoria de conversión en las pérdidas de cobre en el horno reverbero. Es claro que durante el reciclaje de esta escoria ocurre una reducción de los óxidos de hierro y cobre mediante los sulfuros contenidos en el mate del horno del reverbero. Existe una tendencia, en algunas partes, de tratar a las escorias de conversión separadamente, lo que ha significado una reacción importante de las pérdidas de cobre y mayores tonelajes de producción. En este reactor, las pérdidas mecánicas en las escorias van desde un 65 a un 80% del total, el resto corresponde al cobre oxidado y sulfurado soluble, y, en el caso del reverbero, la mayor parte del sulfúrico.

b) Escorias de horno flash y procesos de fusión conversión continuos:

Cuando se emplea un tratamiento separado de la escoria que generalmente es necesario cuando el grado de las matas es del orden del 60-65% de cobre no se necesita un control tan riguroso de las escorias extraídas del reactor de fusión. Cuando el cobre se produce directamente a partir del concentrado en una sola etapa, las escorias contienen desde 9-12% de cobre. Cerca de la mitad del cobre en este caso está disuelto como óxido y el resto atrapado como mata o cobre metálico. Se considera que los costos de tratamiento para recuperar el cobre de las escorias vía molienda seguida de flotación son más altos que la piro metalúrgica o electrometalúrgica, ellos sin tomar en cuenta la posibilidad de emplear molienda autógena. Durante el enfriamiento lento de una escoria, la mayoría del cobre disuelto como óxido se reduce a cobre metálico de acuerdo a la reacción:

$$Cu_2O + 3FeO = 2Cu + Fe_3O_4$$
 (1.1)

Y aparentemente, para un mismo consumo, la molienda autógena debería entregar colas más bajas, debido a la fragilidad favorable del material obtenido

c) Escorias de convertidor:

Tal como en el caso de la fusión, las escorias de conversión tienen cobre disuelto como sulfuros y óxidos (mayormente óxidos), mata y cobre atrapados mecánicamente. En algunas fundiciones se practica, hoy en día, el tratamiento de escorias por flotación y se comienza en otras a practicar la limpieza en horno eléctrico. En la operación de convertidores, para asegurar una buena escoria, es importante considerar una adición apropiada de fundentes relativas al flujo de aire utilizado. Esta operación cambia de una planta a otra, en algunas se estila agregar el fundente unos minutos después de comenzado el soplado, en otras se agrega inmediatamente comenzado. También la forma de controlar el proceso está aún

muy ligada a un operador, mediante el catálogo visual de la escoria y las llamas del reactor.

1.6 Hidrometalurgia ⁽¹⁰⁾.

Hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas. El nombre de hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución. Se basa en la concentración de soluciones en uno a varios elementos de interés "metales", presentes como "iones", que por reacciones reversibles y diferencias físicas de las soluciones son separados y aislados de forma específica y como resultado se obtiene una solución rica de él ion de interés. En la hidrometalurgia uno de los procesos más importantes es la lixiviación selectiva (disolución).

En hidrometalurgia hay tres principales etapas:

- 1. Disolución del componente deseado presente en la fase sólida.
- 2. Concentración y/o purificación de la solución obtenida.
- 3. Precipitación del metal deseado o sus compuestos.

Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) deben reunir muchas propiedades para poder usarse, por ejemplo: no deben ser muy caros, deben ser fácilmente recuperables y deben ser bastante selectivos para disolver determinados compuestos.

1.7.1 Lixiviación.

La lixiviación es uno de los principales procesos usados hoy en día en la hidrometalurgia. Consiste en la disolución selectiva de los componentes valiosos, a través de una reacción entre la solución lixiviarte (agente) y el sólido que se quiere lixiviar, disolviendo la sustancia de interés, y posteriormente un transporte de materia. Este fenómeno de disolución selectiva se debe a que muchos metales pueden formar sales solubles en medios acuosos, y también es necesario recordar que los óxidos son sensibles a los ataques de soluciones ácidas, y, como se mencionó anteriormente, la escoria está formada principalmente por los óxidos que se producen durante el proceso piro-metalúrgico.

1.7.2 Lixiviación por agitación.

La lixiviación por agitación se utiliza en los minerales de leyes más altas, cuando los minerales generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado o cuando el mineral deseado está tan bien diseminado que es necesario molerlo para liberar sus valores y exponerlos a la solución lixiviante. Es también el tipo de técnica que se emplea para lixiviar calcinas de tostación y concentrados. Se recurre a la agitación mediante burbujeo o bien a la agitación mecánica para mantener la pulpa en suspensión hasta que se logra la disolución completa, siendo el tiempo de contacto de los sólidos con la solución del orden de horas comparado con el proceso de lixiviación en pilas que requiere meses. Los agitadores mecánicos son simplemente impulsores colocados en el interior del tanque fig. 1.10, mientras que los tanques agitados con aire son a menudo tanques de tipo "Pachuca" fig. 1.11.

Sus ventajas comparativas con otros métodos de lixiviación son:

- Alta extracción del elemento a recuperar
- Tiempos cortos de procesamiento (horas)
- Proceso continuo que permite una gran automatización
- Facilidad para tratar menas alteradas o generadoras de finos

Sus desventajas son:

- Un mayor costo de inversión y operación
- Necesita una etapa de molienda y una etapa de separación sólido-líquido.



Fig.1.10. Agitación mecánica ⁽¹⁰⁾.

Fig.1.11. Agitación neumática ⁽¹⁰⁾.

1.6.3 Lixiviación por ácido sulfúrico.

Actualmente, la operación de lixiviación con ácido sulfúrico da lugar a disoluciones acuosas que contienen desde menos de 1 g/L a cerca de 35 g/L Cu, valores de pH comprendidos entre 1,1 y 3,0, hasta 50 g/L de cloruros y una serie de impurezas, dependiendo del tipo de material tratado, el agua empleada y la evaporación sufrida. Todas estas disoluciones se pueden tratar mediante extracción con disolventes.

Basándose en lo anterior, se pueden plantear las reacciones químicas de los principales óxidos de la escoria con un agente lixiviarte ácido, como el ácido sulfúrico (H2SO4).

1.6.4 Variables del proceso de lixiviación.

Se pueden estudiar el efecto de varias variables operacionales sobre la recuperación del cobre y la cinética realizando pruebas de laboratorio. Las principales variables son:

Granulometría

La cinética de lixiviación de una partícula se mejora cuando la partícula es más fina, pero otras consideraciones a nivel macroscópico como la permeabilidad y la aireación son favorecidas cuando la partícula es más gruesa. El tamaño óptimo tendrá un compromiso entre estos factores y el costo de la molienda.

Altura de la Pila

Existe un compromiso entre el tiempo de la lixiviación, el cual se reduce cuando la altura es menor, y los costos de apilamiento e irrigación, que son mayores cuando se tienen lechos bajos. La decisión se hace mucho más crítica en minerales sulfurados, cuando la aireación disminuye con la profundidad del lecho afectando la recuperación de cobre.

Tasa de Riego

La lixiviación está condicionada cinéticamente por la tasa de riego necesaria para suministrar las soluciones que activan la físico-química del proceso. Esta tasa óptima necesariamente debe cumplir simultáneamente con el aporte de ácido necesario para obtener concentraciones de cobre e impurezas pre-establecidas como objetivo para la solución rica y con la definición previa de una recuperación objetivo factible de obtener bajo criterios económicos. Además son importantes las consideraciones operacionales relacionadas con apozamientos, canalizaciones y derrumbes de pilas las cuales repercuten negativamente sobre la recuperación y que dependen de esta variable.

Concentración de Ácido en la Solución de Riego

La acidez de las soluciones lixiviantes es una de las fuerzas impulsoras más importantes en la lixiviación. El ácido no solo interacciona con las especies que contienen cobre sino que también con especies reactivas de la ganga. Por tanto, si se trabaja con una concentración de ácido inferior a la óptima se estará comprometiendo la recuperación de cobre mientras que si se opera con una concentración mayor a la óptima pese a recuperar la cantidad deseada de cobre se dispara el consumo de ácido neto ya que se liberarán contaminantes provenientes de la ganga. En consecuencia es conveniente encontrar la relación entre la acidez que impulsa la cinética de la recuperación de cobre y la que al mismo tiempo no favorezca la disolución de impurezas.

1.7.5 Tipos de rotores y movimientos para procesos de lixiviación.



Fig.1.12. Rotor de paletas ⁽¹⁰⁾.

Fig.1.13. Rotor de hojas ⁽¹⁰⁾.



Fig.1.14. Rotor de turbina con paletas rectas ⁽¹⁰⁾.

Fig.1.15. Rotor de turbina con paletas curvas ⁽¹⁰⁾.



Fig.1.16. Rotor propeler ⁽¹⁰⁾.

Tipos de aspas:



Fig.1.17. Tipos de aspas a) paletas rectas, b) paletas helicoidales, c) paletas con ángulos

Tipos de movimientos:





Fig.1.18. Movimiento rotatorio de la formación de vórtice ⁽¹⁰⁾.





Fig.1.19. Movimiento para pulpa sin bafles, propeles con bafles, sin vórtice axial ⁽¹⁰⁾.



Fig.1.20. Movimiento para turbina con bafles, sin vórtice radial ⁽¹⁰⁾.

1.8 Cinética de la reacción ⁽¹⁰⁾.

En general, los sistemas hidrometalúrgicos están caracterizados por sistemas heterogéneos, es decir, sus reacciones tienen lugar en una interface en la cual ocurre transferencia de materia de una fase a la otra en donde se ve implicado el transporte de masa a través del límite entre dos fases, lo que a veces es la etapa controlante de las reacciones.

Reacción Homogénea:

Reacción química u electroquímica en la cual todos los productos y reactantes pertenecen a una sola y misma las cuales son generalmente más rápidas que las reacciones heterogéneas, ya que necesitan transporte de masa en una sola fase y que las especies en solución reaccionan rápidamente.

Reacción Heterogénea:

Una reacción es heterogénea si tiene lugar en dos o más fases.

Las etapas principales de una reacción son:

- 1. Transporte de masa de los reactantes gaseosos a través de la interface gas - líquido y posterior disolución (cuando es el caso).
- 2. Transporte de masa de los reactantes a través de la capa límite solución sólido, hacia la superficie del sólido.
- Reacción química o electroquímica en la superficie del sólido, incluyendo adsorción y desorción en la superficie del sólido y/o a través de la doble capa electroquímica.
- 4. Transporte de masa de las especies producidas a través de la capa límite hacia el seno de la solución.

La etapa controlante de una reacción es la de velocidad más lenta. El control de la reacción global puede ser:

- Por transporte de masa (etapa 1, 2 o 4)
- Por reacción química (etapa 3)
- Mixto

1.8.1 Equilibrio químico.

El equilibrio químico es el estado en el que las actividades químicas o las concentraciones de los reactivos y los productos no tienen ningún cambio neto en el tiempo. Normalmente este sería el estado que se produce cuando una reacción reversible evoluciona hacia adelante en la misma proporción que su reacción inversa. La velocidad de reacción de las reacciones directa e inversa por lo general no son cero pero si ambas son iguales no hay cambios netos en cualquiera de las concentraciones de los reactivos o productos. Este proceso se denomina equilibrio dinámico:

A + B \leftarrow C + D (Ecuación 1.1)

En un sistema en equilibrio los dos procesos tienen velocidades de reacción iguales:

$$Keq = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$
 (Ecuación 1.2)

Cuando es un proceso químico dinámico se tiene que:

 $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ (Ecuación 1.3)

Para reacciones en disolución las concentraciones en equilibrio se expresa de la siguiente manera:

$$Kc = \frac{[C]c[D]d}{[A]a[B]b}$$
 (Ecuación 1.4)

La actividad de cada sustancia dependerá de su concentración y de la concentración del resto de los componentes de la mezcla, ver ecuación 1.5.

 $a_i = i C_i$ (Ecuación 1.5)

En donde i: es el coeficiente de actividad

Y ci es la concentración.

La actividad de un electrolito se expresa de la siguiente manera:

 $aCuSO_4 = aCu^+ + aSO_4^{2-}$ (reacción 1.2)

1.8.2 Velocidad de una reacción.

La velocidad de reacción es la rapidez con que se modifica la concentración de un producto o un reactivo en donde los moles son transformados por unidad de tiempo. La velocidad se puede definir de la siguiente forma:

 $V = \frac{dC}{dt}$ (Ecuación 1.6)

La velocidad en un instante determinado puede deducirse de la pendiente dC/dt a

La curva en el punto correspondiente a dicho instante. Las velocidades de reacción son proporcionales a las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia conocida como orden de reacción.

Orden cero: la estequiometria es independiente de la concentración de los reactivos.

Primer orden: la velocidad es directamente proporcional a una sola concentración.

Segundo orden: la velocidad es proporcional al cuadrado de una sola concentración, o al producto de dos concentraciones diferentes.

| Orden | Velocidad de reacción | Forma integrada | |
|---------|-----------------------|-------------------------|--|
| Cero | v=k | k=c/t | |
| Primer | v=kc | k=ln([A]/[A₀])/t | |
| Segundo | v=kc ² | $k = (1/[A_0]-1/[A])/t$ | |

Tabla.1.4. Velocidades de reacción según su orden ⁽¹⁰⁾.

1.8.3 Factores que influyen en la velocidad de reacción.

1. Estado físico de los reactivos:

Las reacciones serán más rápidas si los reactivos se encuentran en estado gaseoso o en una disolución. En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases.

2. Concentración de los reactivos:

La velocidad de la reacción se incrementa cuando se incrementa la concentración de los reactivos, ya que aumenta el número de coaliciones entre ellos.

3. Temperatura:

Un incremento de temperatura provoca un incremento en la energía cinética de las moléculas, lo que hace que sea mayor la energía de activación.

4. Catalizadores:

Los catalizadores cambian la energía de activación de la reacción, y por lo tanto varía la velocidad de reacción.

1.9 Modelación de la lixiviación ⁽¹²⁾.

¿Qué es un modelo? Algo que se acerca a la realidad, la cual se usan para estudiar, planificar, diseñar o controlar. En la mayor parte de los casos la modelación reduce costos, riesgos, y tiempo de ejecución de tareas. En un modelo matemático la representación del prototipo es simbólica en términos matemáticos incluyendo variables, parámetros y relaciones como ecuaciones o desigualdades.

Existen dos modelos que permiten representar la lixiviación de un mineral, en ambas un líquido (reactivo) se pone en contacto con un sólido (mineral), reacciona con él y lo transforma en producto. Se debe tener muy presente que cualquier modelo o esquema conceptual que represente la evolución en el tiempo de una reacción le corresponde una representación matemática, esto es su ecuación cinética. Por lo tanto si se elige un modelo se debe aceptar en consecuencia su ecuación cinética y viceversa. Se puede decir entonces que aquel modelo que represente mejor el comportamiento real de un proceso, su expresión cinética predecirá y describirá la cinética del proceso real. Asimismo si el modelo elegido no ajusta o difiere mucho del comportamiento real del proceso entonces su ecuación cinética resultará inútil.

En resumen las condiciones que deberían reunir un modelo cinético son:

Que represente de la mejor manera posible el comportamiento del proceso real y

que posea una expresión matemática simple y fácil de manejar. Un modelo podría depender de un sinfín de variables que lo hagan acercarse de mejor forma a lo que ocurre en la realidad, pero resultaría complicado su empleo desde el punto de vista matemático y de la disponibilidad de datos que se requiere.

1.9.1 Modelo de la conversión progresiva ⁽¹¹⁾:

En este modelo se considera que el reactivo entra y reacciona a través de toda la partícula sólida en todo instante, lo que origina diferentes velocidades de reacción en los distintos lugares de ésta. De esta forma las especies mineralógicas presentes en el sólido reaccionan continua y progresivamente en toda la partícula como muestra la Figura 1.21:



Fig.1.21. Imagen del modelo de la conversión progresiva ⁽¹³⁾.

1.9.2 Modelo del núcleo sin reaccionar ⁽¹¹⁾:

En este modelo se considera que la reacción ocurre primero en la superficie externa de la partícula formándose una zona superficial de reacción que se mueve hacia el interior del sólido. Una vez que la reacción avanza existirá en cualquier instante una zona reaccionada porosa de material completamente convertido (que comúnmente se denomina capa de ceniza) y una zona interna de material no reaccionado que se reduce de tamaño a medida que avanza la lixiviación del mineral ver figura 1.22.



Fig.1.22. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar⁽¹³⁾.

En el modelo original se considera que durante la reacción ocurren las cinco etapas siguientes que también pueden observarse en la Figura 1.23:

1.9.3 Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante ⁽¹¹⁾.

El comportamiento parabólico de la lixiviación está relacionado con las etapas involucradas en el mecanismo de lixiviación de una partícula de mineral o concentrado. Estas etapas se esquematizan en la siguiente figura para el caso de las dos reacciones vistas, ver figura 1.23.



Fig.1.23. Esquema de las 5 etapas del mecanismo de lixiviación ⁽¹¹⁾.

Las etapas son:

1: Reactivo lixiviante (H⁺, Fe⁺³) difunde a través de capa límite hacia superficie de la partícula.

2: Reactivo lixiviante difunde en el interior de la partícula hacia la zona de reacción.

3: Ocurre la reacción química, se forman productos de la reacción.

4: Productos solubles de la reacción (Cu⁺²,Fe⁺²) difunden en el interior de la partícula hacia la superficie de ésta.

5: Productos solubles difunden a través de la capa límite hacia el seno de la solución.

La velocidad de lixiviación es inicialmente alta ya que el reactivo ataca directamente a las especies de cobre presentes en la superficie de la partícula. Con el tiempo la velocidad de lixiviación decae porque la superficie de reacción está cada vez más alejada de la superficie de la partícula y entonces los reactivos y productos toman más tiempo en desplazarse al interior de la partícula.

Para minerales de cobre que presentan una mineralización relativamente homogénea a través de la ganga es posible aplicar el modelo del núcleo sin reaccionar, considerando las etapas de difusión a través de la ceniza o ganga y de reacción en la superficie de las partículas de las especies mineralógicas presentes en el mineral. Dado que los minerales de cobre y de la ganga contienen distintas especies mineralógicas las cuales tienen cinéticas diferentes, la etapa limitante durante la lixiviación puede ser la reacción o la difusión al interior de la partícula o en ciertos casos ambas.

1.9.4 Modelamiento de trasferencia de masa⁽¹²⁾:

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:

aA sólido + bB Solución _____ cC solución + dD Sólido (Ecuación 1.7)

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

1. Transporte de masa en la capa límite: es donde la región limite hace que se limite el proceso y se rompe por agitación

Km= 1-(1-)^{2/3} Ecuación (1.8) Km= Km (T, r_o, (bBsolucion)) (1.9)

2. Transporte de masa por difusión a través del producto solido: Esta es a través del contacto fluido solido en la cual tendrá una mayor interacción por medio de la temperatura.

Kd= 1-2 /3-(1-)^{2/3} Ecuación (1.10) Kd= Km(T, r_{o} ,(bBsolucion)) (1.11)

3. Trasporte de masa por reacción química superficial: En este lo que importa es la concentración del reactivo.

 $Kc= 1-(1-)^{1/3}$ Ecuación (1.12) $Kc= Kc(T,r_o,(bBsolucion))$ (1.13)

CAPITULO 2. METODOLOGIA.

2.1 Introducción de la experimentación.

El experimento consiste en reproducir un proceso de lixiviación a escala laboratorio usando un reactor de 3 bocas con circulación de la solución inducida mediante un agitador con una capacidad de 500 mL. El sistema con el reactor puede apreciarse en la siguiente figura 2.1.



Fig. 2.1. Equipo experimental de lixiviación.

2.2 Material y reactivos.

El material empleado en la prueba se puede apreciar en la tabla 2.1 que se muestra a continuación.

Tabla 2.1. Tabla de material y reactivos utilizados para la lixiviación de escorias de fundición de cobre.

| Material | Reactivos |
|------------------------------|---------------------------------|
| 1 vaso de precipitados con | 50 kilogramos de escoria de |
| capacidad de 1 Lt. | fundición de cobre |
| 1 vaso de precipitados con | 1 galón de Ácido sulfúrico, con |
| capacidad de 500 mL. | una concentración de 98ppm. |
| 1 vasos de precipitados con | 1 galón de agua destilada |
| capacidad de 100 mL. | |
| 1 vaso de precipitados con | |
| capacidad de 50 mL. | |
| 2 matraces volumétricos con | |
| capacidad de 250 mL. | |
| 1 Pipetas graduadas a 10 mL. | |
| 1 propipeta. | |
| 1 par de Guantes. | |
| 1 juego de 500 etiquetas | |
| do 50ml | |
| 2 recipiontos de 1 galón | |
| 1 espátula de acero | |
| 1 termómetro con escala de 0 | |
| a 150°C | |
| 1 baño isotérmico | |
| 1 agitador con escala de | |
| agitación de 0 a 150 rpm | |
| 1 soporte para agitadores | |
| 1 anillo de 3 patas | |
| 3 tapones de goma | |
| 1 rotor de paletas | |
| 2 pliegos de papel filtro | |
| 1 balanza granataria. | |

2.3 Desarrollo experimental.

En el desarrollo experimental se busca obtener a partir de experiencias a escala de laboratorio, las propiedades de la escoria analizada y su comportamiento frente al circuito estudiado. Por lo tanto las distintas etapas que se deberán realizar son:

- A) Reducir el tamaño de partículas provenientes de escorias de fundición de cobre con ayuda de quebradoras de rodillos, molino y petate.
- B) Analizar granulométricamente las escorias con un límite de partícula máximo de 150 µm por condiciones de operación en la lixiviación.
- C) Primeramente analizar las escorias de fundición de cobre por difracción de rayos X.
- D) Analizar químicamente por medio de espectrofotometría de absorción atómica las escorias de fundición de cobre.
- E) Realizar una base de cálculo para poder proceder con la experimentación.
- F) Realizar la lixiviación obteniendo alícuotas en cada experimentación.
- G) Analizar la composición química por medio de espectrofotometría de absorción atómica cada alícuota obtenida en la lixiviación de las escorias de fundición de cobre.

2.4 Análisis de las escorias de fundición de cobre por difracción de rayos-x y por espectofometria de absorción atómica.

En esta etapa se utilizaron primeramente 10 gramos de la escoria de fundición de cobre con un tamaño de partícula de 150µm, los cuales fueron analizados en el difractometro de rayos X, de los cuales podemos observar las especies presentes en la figura 2.2 y la tabla 2.2.

Una vez realizado el análisis en el difactograma de rayos X se procedió a analizar una muestra de escoria de fundición de cobre de 100 gr a 150µm, por medio de espectofometria de absorción atómica, obteniéndose los siguientes resultados en porciento peso como se muestran en la tabla 2.3.

Se puede apreciar en la figura 2.3 como el cobre está presente en mayor parte en las escorias de fundición de cobre, siguiéndole el azufre y el silicio.



Fig.2.2- Difractrograma de rayos x, de escorias de fundición de cobre.

Tabla 2.2. Tabla de especies presentes en la escorias de fundición de cobre.

| Nomenclatura de la especie. | Nombre de especie |
|-----------------------------|-------------------|
| Cu | Cobre |
| CuO | Oxido de cobre |
| Pb | Plomo |
| Zn | Zinc |
| NiO | Niquel |
| PbO | Oxido de plomo |
| SiO ₂ | Silice |

Tabla 2.3. Tabla % peso de los metales analizados presentes en la escorias de fundición de cobre.

| Escorias fundición de Cobre | | | |
|-----------------------------|--------------|--|--|
| Elemento/Compuesto | Resultado/%W | | |
| Cobre | 20.5 | | |
| Hierro | 1.03 | | |
| Azufre | 13.60 | | |
| Plomo | 0.10 | | |
| Silicio | 7.40 | | |
| Níquel | 0.02 | | |
| Zinc | 5.50 | | |



Fig. 2.3. Grafica dé % en peso de cada metal presente en la escoria de fundición de cobre.

2.5 Diagrama de flujo de la experimentación.

En la figura 2.4 se aprecia el diagrama de flujo experimental:



Fig. 2.4. Diagrama de flujo del desarrollo experimental

2.6 Descripción del proceso.

1. Primera etapa

Se tomaron 50 kilogramos de escoria de fundición de cobre los cuales fueron triturados en tres pasos: primeramente con la quebradora de rodillos, después se trituraron con el molino y por último se trituraron en el metate.

Después realizo el análisis granulométrico obteniéndose los siguientes resultados que se muestran en la tabla 2.4:

Tabla 2.4. Tabla de análisis granulométrico, de las escorias de fundición de cobre basadas en la norma **ASTM E-11-87** ⁽¹³⁾.

| Malla Tyler | Apertura del tamiz (µm) | Peso de escoria (kg) | | |
|-------------|-------------------------|----------------------|--|--|
| 30 | 500 | 28 | | |
| 60 | 250 | 17 | | |
| 100 | 150 | 5 | | |

Una vez finalizado el análisis granulométrico se procedió a tomar 100 gramos de muestra con un tamaño de partícula de 150 µm para analizar químicamente por espectrofotometría de absorción atómica.

En las figura 2.5 se observa el tamaño de partícula reducido de las escorias de fundición de cobre.



Fig.2.5. Escorias con un tamaño de particula de 150 µm.

2. Segunda etapa:

La segunda etapa consistió en el proceso de lixiviación que se desarrolló en un sistema a presión atmosférica que se puede apreciar en la figura 2.6, empezando primero por introducir en el reactor de 3 bocas ácido sulfúrico con concentraciones de 0.6 a 1M, se cierra con la tapa del reactor y se le coloca un anillo encima para mantener la temperatura en el reactor. Cuando el reactor alcanza la temperatura de estudio inicial "60°C se agita para homogenizar la temperatura de la solución y luego se introducen las escorias con el peso y el tamaño determinados por el análisis granulométrico con un volumen correspondiente a 500 cm³ de pulpa y de inmediato se fija la velocidad de agitación a 250rmp, esta velocidad fue constante para todo el proceso. Los experimentos son mantenidos a 1 hora y media tomándose la primera muestra en los primeros 30 minutos, la segunda a los 60 minutos y la tercera a los 90 minutos en intervalos de temperatura de 60 a 90°C.



Fig. 2.6. Sistema de lixiviación a presión atmosférica de escorias de fundición de cobre.

3. Tercera etapa:

Las muestras son colocadas en goteros que se etiquetan con las condiciones en las que se llevó cada experimentación como se aprecia en la figura 2.7, con el fin de tener un control exacto en el proceso de experimental. Después se analizaron las muestras por espectrofotometría de absorción atómica obteniendo resultados en porcentaje de peso que se pueden observar en el tercer capítulo en la figura 3.1.



Fig. 2.7. Muestras de soluciones experimentales de la lixiviación de escorias de fundición de cobre.

Variables del proceso:

Las variables del proceso de lixiviación se pueden observar en la tabla 2.5 que se muestra a continuación:

| Variable | Niveles |
|------------------------------|-------------|
| Temperatura (ºC) | 60,70,80,90 |
| Concentración de ácido (M) | 0.6,1 |
| Velocidad de agitación (rpm) | 250 |
| Tamaño de partícula (µm) | 100 |
| Peso de la muestra en (gr) | 2,100 |

Tabla 2.5. Tabla de variables de la lixiviación de escorias de fundición de cobre.

2.7 Preparación de soluciones para la lixiviación de escorias de fundición de cobre:

En las soluciones se utilizaron solo dos concentraciones de ácido sulfúrico en molaridad (M), con agua destilada en un reactor de 3 bocas. En el anexo A se describe detalladamente como se calcularon estas molaridades para las experimentaciones.

2.8 Toma de datos experimentales:

Durante las pruebas de lixiviación se toman 24 muestras de 30 [mL] extraídas con pipetas calibradas. Con las muestras se determinó la concentración de iones de interés (cobre, fierro y zinc), estos elementos fueron elegidos debido a su demanda e importancia para sus usos y aplicaciones.

CAPITULO III. RESULTADOS.

3.1.- Análisis químicos de las pruebas de lixiviación de escorias de fundición de cobre.

| Numero de Solución | Peso agregado de escoria (g) | Temperatura (ºC) | Concentración muestra(M) | %W Cu | % W Fe | % W Zn |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------|-----------------------------|-------|--------|--------|
| 1 | 2 | 60 | 0.6 | 3.75 | 0.11 | 1.8 |
| 2 | 2 | 76 | 0.6 | 3.8 | 0.115 | 1.85 |
| 3 | 2 | 84 | 0.6 | 4.4 | 0.125 | 1.9 |
| 4 | 2 | 69 | 1 | 4.5 | 0.105 | 1.8 |
| 5 | 2 | 82 | 1 | 4.7 | 0.135 | 2 |
| 6 | 2 | 90 | 1 | 4.75 | 0.165 | 2.05 |
| 7 | 100 | 58 | 0.6 | 5.1 | 0.155 | 2.1 |
| 8 | 100 | 83 | 0.6 | 5.55 | 0.165 | 2.3 |
| 9 | 100 | 89 | 0.6 | 6.05 | 0.19 | 3.65 |
| 10 | 100 | 60 | 1 | 10.55 | 0.35 | 4.55 |
| 11 | 100 | 84 | 1 | 13.05 | 0.36 | 4.565 |
| 12 | 100 | 90 | 1 | 13.8 | 0.385 | 4.75 |

Tabla 3.1. Resultados de análisis químicos de prueba de lixiviación de Cu.

3.1.1. Resultados experimentales.

Los resultados experimentales se obtuvieron a partir del análisis de la disolución de Cu de las escorias de fundición de cobre con ácido sulfúrico, los cuales se representan en graficas comparando el porcentaje de extracción en función del tiempo de reacción en minutos, para las diferentes condiciones experimentales mostradas en la tabla 2.5. El porcentaje de extracción es determinado por las siguientes expresiones:

```
% de extracción = (peso extraído/peso alimentado)*100 Ecuación (3.1)
```

Peso extraído = ppm∟*Va*D Ecuación (3.2)

3.1.2. Análisis de resultados de la lixiviación de las escorias de fundición de cobre.

En las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se puede observar los resultados de la disolución que ocurrió en la lixiviación de las escorias de cobre, en las cuales se observó que el zinc presento mayor porcentaje de extracción seguido de cobre y por último el hierro, es importante notar las tendencias en los gráficos mencionados ya que la extracción de zinc resulto ser mayor a la del cobre.



Fig. 3.1. Extracción (%) vs Tiempo (minutos), para diferentes iones, lixiviados en ácido sulfúrico 0.6M con un 0.4% de sólidos.



Fig. 3.2. Extracción (%) vs Tiempo (minutos), para diferentes iones lixiviados en ácido sulfúrico 1M con un 0.4% de sólidos.



Fig. 3.3 Extracción (%) vs. Tiempo (minutos), para diferentes iones lixiviados en ácido sulfúrico 0.6M con un 20% de sólidos.



Fig. 3.4. Extracción (%) vs Tiempo (minutos), para diferentes iones lixiviados en ácido sulfúrico 1M con un 20% de sólidos.

3.2 Análisis de resultados de cobre en las escorias de fundición de cobre.

Cuando las escorias son atacadas con ácido sulfúrico se puede confirmar que se disuelve el cobre y permanece en solución como Cu⁺⁺, basándose en que la muestra después de filtrarla presenta una coloración color azul se deduce que el cobre esta presente en solución acuosa y forma un complejo hexaidratado que se llama hexaacuo de cobre II ((Cu(H₂O)₆).

El análisis de difracción de rayos X Fig.2.2 muestra que el cobre presenta un mayor porcentaje de picos y el fierro reporta un mínimo porcentaje de picos esto significa que el cobre tiene mayores compuestos en la escoria.

3.2.1. Efecto de la concentración de ácido en la extracción de cobre

El efecto de la concentración de ácido sobre la cantidad lixiviada de cobre de las escorias es ilustrado en las figuras 3.4 y 3.5, para valores entre 0.6 y 1M para las siguientes condiciones: temperatura inicial 60°C, tamaño de partícula de 150 μ m, velocidad de agitación de 250rpm y dos valores de porcentaje de sólidos para las

experimentaciones, uno de 0.4% y el otro de 20%. Se puede apreciar que la rapidez de la dilución aumenta con la concentración de ácido, siendo extraído el 21.46% Cu para 0.6M con un % de solidos del 4% y 23.17% Cu para 1M con un % de solidos del 4%. Con un 20% de solidos se obtuvo una extracción del 29.51% para 0.6M y para 1M se obtuvo una extracción del 67.31% a un tiempo constante de 90 minutos de reacción.

En la primera experimentación con el 0.4% de solidos se puede observar que al inicio se tiene una dilución relativamente rápida como se observa en las figuras 3.5 y 3.7. Con el trascurso del tiempo, la disolución para las experimentaciones del 4% de solidos tienden a tener una cinética similar, mientras que para las experimentaciones del 20% de solidos la disolución es mayor con el aumento de la concentración química del ácido sulfúrico ver figuras 3.6 y 3.8.



Fig. 3.5. Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm.



Fig. 3.6. Extracción de cobre (%) vs. Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm.



Fig. 3.7. Velocidad de disolución (g) vs Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm.



Fig. 3.8. Velocidad de disolución (g) vs Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm.

3.2.2. Efecto de la temperatura en la extracción de cobre.

El efecto de la temperatura para la lixiviación de escorias de fundición de cobre, es mostrado en las figuras 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12, para valores entre 60°C y 90°C. Las condiciones utilizadas fueron: tamaño de partícula 150 μ m, concentraciones molares de 0.6 a 1 y una velocidad de agitación de 250 rpm. Se puede observar que al aumentar la temperatura se incrementa la disolución de cobre.



Fig. 3.9. Extracción de cobre (%) vs Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y ácido sulfúrico a 0.6M.



Fig. 3.10. Extracción de cobre (%) vs Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos, y ácido sulfúrico a 1M.



Fig. 3.11. Extracción de cobre (%) vs Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos, y ácido sulfúrico a 0.6M.



Fig. 3.12. Extracción de cobre (%) vs Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos, y ácido sulfúrico a 1M

3.2.3. Efecto de la relación solido-liquido en extracción de cobre:

El efecto de la relación solido-liquido en la disolución de Cu en las escorias de fundición de cobre es mostrado en las figuras 3.13, y 3.14 para valores de 4 y 20% de sólidos con 0.6M y 1M de H₂SO₄ respectivamente desde 60°C a 90°C, con un tamaño de partícula de 150 μ m y una agitación de 250rpm. Se puede observar en las figuras 3.13 y 3.14, que al aumentar el % de solidos la lixiviación de escorias de fundición de cobre para 0.6M tiende a ser asintótica, pero para 1M con 20% de sólidos la disolución es mucho mayor y la tendencia es muy diferente a la de 0.6M con 20% de sólidos.



Fig. 3.13. Extracción de cobre (%) vs Tiempo (minutos), a 0.6M de ácido sulfúrico.



Fig. 3.14. Extracción de cobre (%) vs Tiempo (minutos), a 1M de ácido sulfúrico.

3.3. Análisis de resultados de Zinc en las escorias de fundición de cobre.

El zinc está presente en las escorias en un 5.5% en peso en las escorias de fundición de cobre, es el cuarto metal con presencia en las escorias como se muestra en la figura 2.3, el cual tuvo un porcentaje de extracción máximo del 0.86%, seguido por el cobre como se muestra en la figura 3.15, esto debido a que el ion H⁺ tubo más actividad en las moléculas de óxido de zinc.



Fig.3.15. Grafica dé % de extracción respecto a cada metal analizado en la lixiviación de cobre.

3.3.1. Efecto de las variables de lixiviación en la extracción del zinc:

El efecto de la concentración se puede apreciar para las molaridades utilizadas en las figuras 3.16 y 3.17, en las cuales para el 0.4% de solidos se puede notar como al iniciar la dilución para 0.6M y 1M los porcentajes de extracción son casi iguales y avanzado el tiempo se comportan de manera similar, se puede apreciar que su cinética es lenta y para el 20% de solidos se puede notar el cambio ya que para 1M el cambio es notable debido a que se obtiene un alto porcentaje de recuperación en un tiempo de 1 hora y media con una temperatura de 90°C.



Fig. 3.16. Extracción de zinc (%) vs Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm.



Fig. 3.17. Extracción de zinc (%) vs Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm.

3.4. Análisis de resultados de Hierro en las escorias de fundición de cobre.

El hierro está presente en las escorias en un 1.03%, por lo cual es el elemento con el menor porcentaje de extracción, ya que la mayor parte se precipito en forma FeSO₄, y solo una pequeña parte quedo en la solución como Fe⁺⁺.

3.4.1. Efecto de las variables de lixiviación en la extracción del hierro:

Para el 4% de solidos se puede observar en los intervalos de tiempo de 30 minutos la dilución con concentración química de 0.6M tiene un mayor porcentaje de extracción comparada con la dilución con concentración química de 1M como se muestra en la figura 3.18, y después de los 30 minutos la dilución con concentración de 1M tiene un mejor resultado de extracción.

Para el 20% de solidos se puede ver en la figura 3.19 que la dilución con concentración de 1M desde los primeros 30 minutos es superior su extracción comparada con la dilución con concentración de 0.6M.



Fig. 3.18. Extracción de hierro (%) vs Tiempo (minutos), con un 0.4% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm.



Fig. 3.19. Extracción de hierro (%) vs. Tiempo (minutos), con un 20% de sólidos y un tamaño de partícula de 150µm.

3.5. Modelación de la lixiviación:

En la modelación se analizó el efecto de las variables en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre, reforzado con un análisis del comportamiento cinético de la propia lixiviación. Los resultados obtenidos se analizaron y se aplicó el mecanismo más adecuado que en este caso fue el modelo del núcleo sin reaccionar ya que es la etapa controlante del proceso. Las ecuaciones 1.7, 1.8, 1.9, 1.10, 1.11, 1.12, y 1.13. Son las que modelan los 3 mecanismos que ocurren en la lixiviación.

La reacción primaria en la disolución se produce al reaccionar ácido sulfúrico con agua y se expresa por la siguiente reacción:

$$H_2SO_4(ac) + H_2O(ac) = H_3O + HSO_4$$
 (reacción 3.1)

La reacción secundaria se produce al reaccionar la combinación de ácido y agua con las escorias de fundición de cobre en la cual se expresa en la siguiente reacción:

$$CuO + ZnO + Fe_3O_4 + HSO_4 + H_3O = Cu^{2+} + Zn^{2+} + Fe^{2+} + H^{2+} + FeSO_4^{-} - H_2O$$

(reaccion3.2)

La reacción secundaria se puede entender al observar la figura 1.23, donde se ve la actividad de él ion H⁺ al colisionar con las moléculas de la escoria.

En la reacción, es posible tener al cobre en solución Cu⁺⁺ y al zinc en solución Zn⁺⁺ debido a que el ion H⁺ entra en la molécula de la escoria, ya que el agua en condiciones fuertemente acidas favorece a esta disolución como lo muestran los diagramas termodinámicos "Eh vs. PH" de las figuras 3.20 y 3.21. En base a esto se demuestra cómo fue posible disolver el óxido de cobre y el óxido de zinc, y tenerlos en solución como Cu⁺⁺ y Zn⁺⁺

El hierro tuvo una menor disolución debido a su interacción con el ion sulfato (SO₄) que al colisionar nos dejan un precipitado de sulfato de hierro II (FeSO₄).





Fig.3.21. Diagrama de pourbaix de

Cobre – agua ⁽¹⁰⁾.

Zinc – agua ⁽¹⁰⁾.

En la figura 3.22 podemos observar el comportamiento de las partículas de óxido de cobre al reaccionar teniendo una interacción entre el ion H⁺ con el núcleo sin reaccionar y la separación del cobre en estado Cu⁺⁺ que ira directamente a la solución para formar un electrolito.



Fig.3.22. Esquema de la disolución de una partícula de escoria de fundición de cobre al reaccionar con H₂SO₄.

3.5.1. Efecto de la concentración del ácido.

El comportamiento cinético de la disolución con la concentración del ácido se evalúa en tres mecanismos dados por las ecuaciones las cuales fueron calculadas en maple 17 contenidas en el anexo B de este trabajo, y se encuentra que los datos concuerdan con el control de difusión en el producto sólido debido a que este mecanismo presenta la cinética más lenta entre las escorias de fundición de cobre y la solución, como lo muestran las figuras 3.25 y 3.26.

A partir de los primeros 30 minutos de reacción las gráficas no parten de 0, esto se debe a que no se realizó un buen tamizado ya que no utilizamos partículas con un tamaño menor al de 150µm, dando lugar a que las partículas más pequeñas existentes en la muestra alimentada reaccionen más rápido, y por esto es que las rectas no parten de cero.



Fig.3.23. Correlación del modelo de difusión en la capa limite y los datos experimentales, para diferentes concentraciones de ácido, en la lixiviación de cobre de las escorias de fundición de cobre para un 0.4% de sólidos.



Fig.3.24. Correlación del modelo de difusión en la capa limite y los datos experimentales para diferentes concentraciones de ácido en la lixiviación de cobre de las escorias de fundición de cobre para un 20% de sólidos.



Fig.3.25. Correlación del modelo de difusión a través del producto sólido y los datos experimentales para diferentes concentraciones de ácido en la lixiviación de cobre de las escorias de fundición de cobre para un 0.4% de sólidos.



Fig.3.26. Correlación del modelo de difusión a través del producto sólido y los datos experimentales para diferentes concentraciones de ácido en la lixiviación de cobre de las escorias de fundición de cobre para un 20% de sólidos.



Fig.3.27. Correlación del modelo de reacción química y los datos experimentales para diferentes concentraciones de ácido en la lixiviación de cobre de las escorias de fundición de cobre para un 0.4% de sólidos.



Fig.3.28. Correlación del modelo de reacción química y los datos experimentales para diferentes concentraciones de ácido en la lixiviación de cobre de las escorias de fundición de cobre para un 20% de sólidos.

En las gráficas 3.27 y 3.28 obtenidas por el mecanismo de reacción química, se determinan las constantes específicas de disolución (k) y se grafican contra la concentración de ácido como lo indican las figuras 3.29, 3.30, 3.31 y 3.32, obteniéndose una aparente reacción con respecto a la concentración de ácido
sulfúrico, para cuando se alimentan las escorias de 150µm en tamaño a 60°C y 90°C con una concentración de 0.6M y 1M respectivamente dando como resultado el incremento de velocidad en la reacción.

En la lixiviación de cobre las reacciones tienen un segundo orden de reacción ⁽¹⁴⁾ esto puede darnos como resultado una variación en el área superficial de las partículas. Para comprobar la dependencia de la disolución con la concentración del ácido se grafica la velocidad de reacción vs la concentración del ácido sulfúrico como lo muestran las figuras 3.29, 3.30, 3.31 y 3.32.

Después se grafica log k vs log H₂SO₄. como se muestra en las figuras 3.33, 3.34, 3.35 y 3.36 obteniéndose un orden de reacción aparente con respecto a la concentración de ácido sulfúrico, esto cuando se alimenta con escoria de cobre con un tamaño de 150µm a temperaturas de 60°C y 90°C, de 0.6M y 1M.

El orden fraccionario se explica de manera parcial debido a errores experimentales al determinar parámetros cinéticos, y por otra parte a posibles reacciones de otras especies que de alguna forma disminuyen fuerza del reactivo en la cual existen dos etapas de control por lo que el ion H⁺ tiene dos funciones que cumplir: reaccionar y difundir, posible causa que explica la fraccionalidad ⁽¹⁴⁾.



Fig.3.29. Velocidad especifica de reacción vs concentración de ácido en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 60° C con un 0.4% de sólidos.



Fig.3.30. Velocidad especifica de reacción vs concentración de ácido en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 90º C con un 0.4% de sólidos.











Fig.3.33. Log K vs, Log $[H_2SO_4]$ en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 60° C con un 0.4% de sólidos.



Fig.3.34. Log K vs, Log $[H_2SO_4]$, en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 90° C con un 0.4% de sólidos.



Fig.3.35. Log K vs, Log $[H_2SO_4]$, en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 60° C con un 20% de sólidos.

3.5.2. Efecto de la temperatura:

El efecto de la temperatura en la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre es de manera exponencial como lo ilustra la figura 3.36. Esto se debe al incremento de actividad del ion cuproso y el ion hidrogeno, al aumentar la temperatura este efecto es relativamente fuerte y se evalúa al determinar la energía de activación del proceso.

La etapa química tiene mayor dependencia hacia la temperatura, y la etapa física tiene una menor dependencia. Por eso los resultados experimentales se evalúan con respecto a los mecanismos mencionados anteriormente, encontrando que la difusión a través del producto solido describe mejor los datos y se comprueba que es de forma exponencial al obtener líneas ascendentes a partir del primer tiempo de reacción como lo muestra la figura 3.37.

Para comprobar que mecanismo domina el proceso de disolución, se determina la constante especifica de reacción K y se traza una curva de Arrhenius, (Log k vs 1/T), como se muestra en las figuras 3.38 y 3.39, y se compara con los rangos de energía de activación de los 3 mecanismos de la disolución.

Ya que el resultado es una energía de máxima de activación "(Ea)" de 9.553 KJmol⁻¹ se comprueba que el proceso está dominado por el mecanismo de difusión a través del producto sólido, el cual su energía de activación va desde los 5 a 20 KJ/mol⁽¹⁴.



Fig.3.36. Efecto de la temperatura sobre la lixiviación de Cu de las escorias de fundición de cobre a 1M H₂SO₄, 150µm, 20% sólidos y 250rpm



Fig.3.37. Correlación del modelo de la difusión a través del producto sólido y los datos experimentales para diferentes temperaturas en la lixiviación de Cu de escorias de fundición de cobre a 1 M, 150µm y 250rmp.



Fig.3.38. Curva de Arrhenius para lixiviación de Cu de escorias de fundición de cobre con partículas de tamaño constante de 150µm, 0.4% de sólidos, 90°C y 1M de H₂SO₄.



Fig.3.49. Curva de Arrhenius para lixiviación de Cu de escorias de fundición de cobre con partículas de tamaño constante de 150µm, 20% de sólidos, 90°C y 1M de H₂SO₄.

3.5.3. Efecto de la relación solido - líquido:

El contenido de solidos tiene un efecto notable en el proceso de disolución en las escorias de fundición de cobre como lo muestra la figura 3.40. Esto se explica con el hecho de que es posible que la difusión se favorece con un mayor porcentaje de partículas cuando el ácido y la temperatura aumentan entonces la disolución de las escorias de fundición de cobre es mayor. Cuando la cantidad de ácido sulfúrico es menor y la temperatura es elevada, la velocidad de disolución es más baja y la difusión es casi similar entre distintos puntos en la gráfica como lo muestra la figura 3.41.



Fig.3.40. Correlación del modelo de la difusión a través del producto sólido y los datos experimentales para diferentes % de sólidos en la lixiviación de escorias de fundición de cobre a 0.6 M, 90°C, 150µm y 250rmp.



Fig.3.41. Correlación del modelo de la difusión a través del producto sólido y los datos experimentales para diferentes % de sólidos en la lixiviación de escorias de fundición de cobre a 1 M, 90°C, 150µm y 250rmp.

3.5.4. Efecto de la velocidad de agitación:

En la lixiviación, la agitación se mantuvo constante a 250rpm la cual no influencio en la disolución y esto podría deberse parcialmente al hecho de que no fue lo suficiente mente intensa, solo para minimizar la capa limite.

En la figura 3.42 se ilustra la relación de la rapidez y la velocidad de agitación en donde se puede observar que a elevadas velocidades de agitación ya no se tiene ningún efecto cinético. Observando la gráfica se puede observar también que el control es por difusión, dado que las velocidades de agitación fueron relativamente bajas.



Fig.3.42. Relación de la rapidez de reacción en función de la velocidad de agitación. Ilustrando la eliminación de agitación como variable del proceso a elevadas velocidades de agitación ⁽¹⁴⁾.

3.5.5 Efecto del tamaño de partícula.

El tamaño de la partícula de las escorias de fundición de cobre en la lixiviación fue constante con un tamaño de 150µm, por el cual obtuvimos una cinética lenta en relación a la reacción química ya que la partícula tiene poca permeabilidad por su tamaño, evitando así la integración de las partículas de la escoria con el fluido.

CONCLUSIONES.

- La extracción de cobre fue exitosa, ya que se tienen valores de recuperación por arriba del 60% en la escoria de fundición de cobre, comparado con el proceso de extracción de cobre de un mineral obtenemos licores con contenido de cobre iónico del 13.8%, a diferencia del porcentaje de extracción de cobre de un mineral que es del 2%, todo esto es posible en condiciones de alta temperatura y concentraciones químicas mayores a 1M.
- Se encontró que él porcentaje máximo de extracción del zinc fue del orden del 86.36% (4.7 %w), con la subsecuente extracción de Fe del orden del 37.37 % máximo.
- 3. La disolución de cobre en las escorias, se favorece con temperaturas elevadas y concentraciones químicas altas con tiempos extendidos de reacción.
- 4.
- 5. El mecanismo predominante en el proceso de lixiviación está controlado por difusión a través del producto sólido, esto en base a la energía aparente de activación que es de 9.33 KJmol⁻¹ confirmando con ello que tal mecanismo es el que controla el proceso ya que está dentro de los rangos permitidos.
- El porcentaje de solidos afecta favorablemente el proceso, ya que con mayor contenido de sólidos, las coaliciones entre las partículas es mayor, es decir se tiene una mejor integración, logrando así mayores cantidades de recuperación de cobre.
- 7. El porcentaje de recuperación de zinc fue mucho mayor que el de cobre, con órdenes por arriba del 80% para temperaturas por encima del 75°C y concentraciones mayores a 1M, esta recuperación es poco dependiente de la agitación del proceso, y es totalmente dependiente de la temperatura y de la concentración química.
- 8. El proceso de recuperación de hierro es bajo, ya que en la relación solidolíquido se tiene un efecto irregular sobre dicha disolución, debido a que siempre existe una relación óptima entre el hierro y el azufre.
- 9. La recuperación de cobre a partir de escorias de fundición de cobre, por un proceso hidrometalúrgico, es factible técnicamente y su ventaja radica en que no se requiere un equipo muy sofisticado.

SUGERENCIAS:

Es importante tratar estos temas, en especial los que tienen que ver con maximizar el aprovechamiento de los recursos metalúrgicos, en este caso para extracción de cobre en escorias de fundición de cobre y poder ayudar al planeta con la sobre explotación de recursos entre muchos otros beneficios, así mismo es importante que a futuro que se desarrollen más proyectos relacionados, ya que este trabajo no pretende ser el último que se realice sobre el tema, por el contrario pretende sentar un precedente y dar pauta a nuevos y mejores desarrollos que permitan ir perfeccionando los procesos de extracción de minerales en la industria metalúrgica que tiene mucho trabajo por delante.

Por lo que planteo lo siguiente:

- 1- En la lixiviación agotar hasta la más mínima variable en el proceso y siempre que sea posible poder experimentar a diferentes presiones atmosféricas.
- 2- En la lixiviación utilizar diferentes tipos de revoluciones y tiempos más extensos, para estudiar los fenómenos cinéticos en el proceso y poder observar las variaciones más detalladamente.
- 3- Procurar tener una gran cantidad de experimentación y analizar detalladamente cada resultado y detectar cualquier cambio en los mismos, para un mejor entendimiento del proceso.
- 4- Seguir la metodología de experimentación de forma minuciosa y tomar en cuenta las variables de concentración química del sistema, cambio de pH y potencial del mismo.
- 5- Llegar más allá del proceso de disolución selectiva, utilizar un proceso de electroquímico, para poder obtener el cobre en estado sólido.
- 6- Documentarse adecuadamente del uso y aplicaciones de cada reactivo y equipo experimental, para evitar accidentes, ya que lo primordial es el bienestar del investigador.

BIBLIOGRAFÍA.

Anexo A.

Anexo A.1. Concentraciones de Ácido sulfúrico:

El ácido sulfúrico utilizado tiene una concentración de 98 partes por millón, o 98,000mg/L con una densidad de 1.8 g/ml.

Entonces si en un litro de solución de H₂SO₄ tenemos 98 gramos, para nuestro reactor de 500ml tendremos 49 gramos y aplicando la ecuación A.1 podemos obtener el volumen requerido de H₂SO₄ para nuestra lixiviación:

V=M/ Ecuación (A.1)

Entonces aplicando la ecuación A.1 se tiene un volumen de 27.272 mililitros de H_2SO_4 este volumen es el que se tiene que agregar al reactor.

Para saber cuánto agregar para 0.6 molar se usa la siguiente base de cálculo:

1M-----27.272 ml

0.6M-----[x]=16.363 ml

Anexo A-2. Variables utilizadas en la lixiviación.

Tabla 1 Anexo A. Variables utilizadas para la experimentación 1.

| Peso de la escoria | Tamaño de | Volumen de ácido | Volumen de agua |
|--------------------|----------------|------------------|-----------------|
| de cobre (g) | partícula (µm) | sulfúrico (ml) | destilada (ml) |
| 2 | 150 | 16.363 | 481.637 |

Tabla 2 Anexo A. Variables utilizadas para la experimentación 2.

| Peso de la escoria | Tamaño de partícula (µm) | Volumen de ácido | Volumen de agua |
|--------------------|--------------------------|------------------|-----------------|
| de cobre (g) | | sulfúrico (ml) | destilada (ml) |
| 2 | 150 | 27.272 | 470.728 |

Tabla 3 Anexo A. Variables utilizadas para la experimentación 3.

| Peso de la escoria | Tamaño de | Volumen de ácido | Volumen de agua |
|--------------------|----------------|------------------|-----------------|
| de cobre (g) | partícula (µm) | sulfúrico (ml) | destilada (ml) |
| 100 | 150 | 16.363 | 383.637 |

Tabla 4 Anexo A. Variables utilizadas para la experimentación 4.

| Peso de la escoria | Tamaño de partícula (µm) | Volumen de ácido | Volumen de agua |
|--------------------|--------------------------|------------------|-----------------|
| de cobre (g) | | sulfúrico (ml) | destilada (ml) |
| 100 | 150 | 27.272 | 372.728 |

Anexo B

Anexo B-1 Extracción en % de Cu, Fe y Zn de la lixiviación.

Tabla 1 Anexo B. Extracción de Cu, Fe Zn en (%) obtenidos en la experimentación 1.

| Nombre del metal. | Tiempo (minutos) | Temperatura (ºC) | Extracción (%) | |
|-------------------|---------------------|---------------------|----------------|--|
| Cobre | 30 | 60 | 18.29 | |
| Cobre | 60 | 75 | 18.53 | |
| Cobre | 90 | 90 | 21.46 | |
| Hierro | 30 | 60 | 10.67 | |
| Hierro 60 | | 75 | 11.16 | |
| Hierro | 90 | 90 | 12.13 | |
| Zinc | 30 | 60 | 32.72 | |
| Zinc | Zinc 60 | | 33.63 | |
| Zinc | 90 | 90 | 34.54 | |

| Nombre del metal. | Tiempo (minutos) | Temperatura (ºC) | Extracción (%) |
|-------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| Cobre | 30 | 60 | 21.95 |
| Cobre | 60 | 75 | 22.92 |
| Cobre | 90 | 90 | 23.17 |
| Hierro | 30 | 60 | 10.19 |
| Hierro | 60 | 75 | 13.10 |
| Hierro | 90 | 90 | 16.01 |
| Zinc | 30 | 60 | 32.72 |
| Zinc | 60 | 75 | 36.36 |
| Zinc | 90 | 90 | 37.27 |

Tabla 2 Anexo B. Extracción de Cu, Fe Zn en (%) obtenidos en la experimentación 2.

Tabla 3 Anexo B. Extracción de Cu, Fe Zn en (%) obtenidos en la experimentación 3.

| Nombre del metal. | Tiempo (minutos) | Temperatura (ºC) | Extracción (%) |
|-------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| Cobre | 30 | 60 | 24.87 |
| Cobre | 60 | 75 | 26.82 |
| Cobre | 90 | 90 | 29.51 |
| Hierro | 30 | 60 | 15.04 |
| Hierro | 60 | 75 | 16.01 |
| Hierro | 90 | 90 | 18.44 |
| Zinc | 30 | 60 | 38.18 |
| Zinc | 60 | 75 | 41.81 |
| Zinc | 90 | 90 | 66.36 |

| Nombre del metal. | Tiempo (minutos) | Temperatura (ºC) | Extracción (%) |
|-------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| Cobre | 30 | 60 | 51.46 |
| Cobre | 60 | 75 | 63.65 |
| Cobre | 90 | 90 | 67.31 |
| Hierro | 30 | 60 | 33.98 |
| Hierro | 60 | 75 | 34.95 |
| Hierro | 90 | 90 | 37.37 |
| Zinc | 30 | 60 | 82.72 |
| Zinc | 60 | 75 | 83 |
| Zinc | 90 | 90 | 86.36 |

Tabla 4 Anexo B. Extracción de Cu, Fe Zn en (%) obtenidos en la experimentación 4.

Anexo B-2. Datos de la modelación de la lixiviación de escorias de fundición de cobre:

Los cálculos de la modelación, fueron realizados en Maple17, en los cuales se ocuparon las ecuaciones (1.7), (1.8), (1.9), (1.10), (1.11), (1.12), y (1.13).

Tabla 5 anexo B. Datos iniciales de la prueba numero 1

| Concentración de solución (M) | 0.6 |
|--------------------------------------|------------|
| Volumen de la solución (ml) | 500 |
| Masa de la escoria en (g) | 2 |
| Masa de cobre en la solución en (g) | 20.5 |
| Masa de hierro en la solución en (g) | 1.03 |
| Masa de zinc en la solución en (g) | 5.5 |
| Tamaño de partícula en µm | 150 |
| Temperatura en ºC | 60, 75, 90 |

Tabla 6 anexo B. Datos para la modelación de la lixiviación de escorias de fundición de cobre de la prueba 1.

| t(hr) | μ | 1-(1-) ^{2/3} | 1-2 /3-(1-) ^{2/3} | 1-(1-) ^{1/3} | k(cm/h) | Log k | T(K) |
|-------|--------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------|---------|------|
| 0.5 | 0.3084 | 0.2100 | 4.50E-3 | 0.1073 | 9.00E-3 | -4.7094 | 333 |
| 1 | 0.3166 | 0.2157 | 4.74E-3 | 0.1103 | 9.94E-3 | -4.6566 | 348 |
| 1.5 | 0.3407 | 0.2324 | 5.36E-3 | 0.1189 | 0.01072 | -4.5354 | 363 |

Tabla 7 anexo B. Datos iniciales de la prueba numero 2.

| Concentración de solución (M) | 1 |
|--------------------------------------|------------|
| Volumen de la solución (ml) | 500 |
| Masa de la escoria en (g) | 2 |
| Masa de cobre en la solución en (g) | 20.5 |
| Masa de hierro en la solución en (g) | 1.03 |
| Masa de zinc en la solución en (g) | 5.5 |
| Tamaño do partícula on um | 150 |
| | |
| Temperatura en ºC | 60, 75, 90 |

Tabla 8 anexo B. Datos para la modelación de la lixiviacion de escorias de fundición de cobre de la prueba 2.

| t(hr) | μ | 1-(1-) ^{2/3} | 1-2 /3-(1-) ^{2/3} | 1-(1-) ^{1/3} | k(cm/h) | Log k | T(K) |
|-------|--------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------|--------|------|
| 0.5 | 0.3243 | 0.2210 | 4.91E-3 | 0.1130 | 9.82E-3 | -4.622 | 333 |
| 1 | 0.3619 | 0.2479 | 6.05E-3 | 0.2171 | 0.0121 | -4.414 | 348 |
| 1.5 | 0.3823 | 0.2612 | 6.52E-3 | 0.1340 | 0.0130 | -4.338 | 363 |

Tabla 9 anexo B. Datos iniciales de la prueba número 3.

| Concentración de solución (M) | 0.6 |
|--------------------------------------|------------|
| Volumen de la solución (ml) | 500 |
| Masa de la escoria en (g) | 100 |
| Masa de cobre en la solución en (g) | 20.5 |
| Masa de hierro en la solución en (g) | 1.03 |
| Masa de Tina en la solución en (g) | F. F. |
| | 0.0 |
| Tamaño de partícula en µm | 150 |
| Temperatura en ºC | 60, 75, 90 |

Tabla 10 anexo B. Datos para la modelación de la lixiviación de escorias de fundición de cobre de la prueba 3.

| t(hr) | μ | 1-(1-) ^{2/3} | 1-2 /3-(1-) ^{2/3} | 1-(1-) ^{1/3} | k(cm/h) | Log k | T(K) |
|-------|--------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------|--------|------|
| 0.5 | 0.3905 | 0.2671 | 6.90E-3 | 0.1371 | 0.0138 | -4.282 | 333 |
| 1 | 0.4245 | 0.2911 | 8.27E-3 | 0.1498 | 0.0165 | -4.101 | 348 |
| 1.5 | 0.5716 | 0.3990 | 0.01806 | 0.2092 | 0.0361 | -3.320 | 363 |

Tabla 11 anexo B. Datos iniciales de la prueba numero 4

| Concentración de solución (M) | 1 |
|--------------------------------------|------------|
| Volumen de la solución (ml) | 500 |
| Masa de la escoria en (g) | 100 |
| Masa de cobre en la colución en (g) | 20.5 |
| Masa de cobre en la solución en (g) | 20.5 |
| Masa de hierro en la solución en (g) | 1.03 |
| Masa de zinc en la solución en (g) | 5.5 |
| Tamaño de partícula en µm | 150 |
| Temperatura en ⁰C | 60, 75, 90 |

| t(hr) | h | 1-(1-) ^{2/3} | 1-2 /3-(1-) ^{2/3} | K= 1-(1-) ^{1/3} | k(cm/h) | Log k | T(K) |
|-------|--------|---------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------|---------|------|
| 0.5 | 0.8408 | 0.9235 | 0.1928 | 0.7863 | 0.3857 | -0.9526 | 333 |
| 1 | 0.9080 | 1.4330 | 0.2223 | 0.8658 | 0.4447 | -0.8102 | 348 |
| 1.5 | 0.9552 | 1.5284 | 0.2548 | 0.0767 | 0.5097 | -0.6738 | 363 |

Tabla 12 anexo B. Datos para la modelación de la lixiviación de escorias de fundición de cobre de la prueba 4.

REFERENCIAS:

- Normativa NOM-052-Semarnat-2010 (Enero 2010). [en línea]. México: Secretaria de medio ambiente y recursos naturales. Disponible en: http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/df/estudios/2010/09DF 2010I0002.pdf [18 de octubre 2013]
- 2. Procesamiento de minerales (2009). [en linea]. Caterpillar Ground Rules, disponible en: https://mining.cat.com/cda/files/2786353/9/GroundRules-OreProcessing-13-15-Spanish.pdf [02 de enero 2014].
- 3. Varios autores (1984) Enciclopedia de Ciencia y Técnica. Tomo 4 Cobre. Chile: Salvat Editores S.A.
- 4. M.Jackson (1898) Diccionario Enciclopédico Hispano-Americano, Tomo XXIII. Barcelona: Montaner y Simón Editores.
- 5. Martin Valencia Moreno, Lucas Ochoa Landin, Benito Noguez Alcántara, Joaquín Ruiz, Efrén Pérez Segura (2006). Características metalogenéticas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial. Boletín de la sociedad geológica Mexicana. 1 (58). 3-22.
- Estadísticas de la industria minero metalúrgica (diciembre 2013). [en línea]. México: Instituto nacional de estadística y geografía. Disponible en: http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/notasinformativas/ind_miner/niim.pdf [05 de enero 2014].
- Como se produce el cobre (2011) [en línea]. Compañía minera quebrada blanca disponible en: http://www.qblanca.cl/portal/19/y_files/204/como_produce_cu.pdf [05 de enero 2014]

- Extracción y refinado del cobre grupo (2010) [en línea].GrupoCimsa. Disponible en: http://www.cimsaww.com/internet/es/cupropedia/extracci_n_del_cobre/extra cci_n_del_cobre.jsp [20 diciembre 2013]
- Daniel F. Lovera Dávila, Vladimir Arias, Rosa Coronado Falcón (2004). La valoración de las escorias como recursos industriales. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG. 7 (13). 26-28
- 10. Hidrometalurgia (2007) [en linea] Universidad de Atacama. Disponible en: www.metalurgia.uda.cl/.../cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf [14 de junio 2013] 1-65
- 11. Diego Ariel Guiachetti Torres. (2011). <u>Consumo de ácido sulfúrico y cinética</u> <u>de lixiviación de un mineral oxidado de cobre</u>. Tesis de Ingeniero Civil Químico, Universidad de chile, Santiago de chile.
- 12. Daniel Florencio Lovera Dávila, Rosa Coronado Falcón, Sixto Vidal Aramburu, Janet Quiñones Lavado, Luis Puente Santibáñez. (2008). Modelamiento matemático de los procesos de lixiviación de minerales minerales auríferos y cupríferos en sistemas químicos. Modelamiento matemático. 1 (1). 64-69.
- Norma americana ASTM E 11-87. (Febrero 2009). [en linea]. Estados Unidos Americanos: Organismo de normalización de los Estados Unidos de América. Disponible en: http://www.ingefilter.com/pdf/Norma%20ASTM%20E-11-87%20equiv.%20Tyler.pdf [20 de agosto 2013].
- 14. Jesús Salvador Meza Espinoza (1988). <u>Cinética de la lixiviación de ilmenita</u> <u>con ácido clorhídrico en la recuperación de óxido de titanio</u>. Tesis de Maestría en Ciencias. Escuela Superior de Ingeniería química e industrias extractivas, México DF.