

# Recuperación de cobre en escorias mediante biolixiviación indirecta<sup>(\*)</sup>

A. Mazuelos<sup>\*</sup>, N. Iglesias<sup>\*</sup>, R. Romero<sup>\*\*</sup>, O. Forcat<sup>\*</sup> y F. Carranza<sup>\*</sup>

## Resumen

En los procesos pirometalúrgicos, parte del cobre se pierde en la escoria que se genera como residuo del proceso, pudiendo estar presente en ella, en concentraciones muy superiores a las de muchas menas. El cobre se encuentra formando parte de pequeñas partículas de mata, metal blanco y blister, ocluidas en fase de fayalita. En este trabajo se ha probado la viabilidad técnica del proceso BRISA, que está basado en la biolixiviación indirecta, para el tratamiento de este residuo. Se ha caracterizado una escoria con un 2 % en cobre, desde los planos químico, granulométrico y metalográfico. Este material se ha lixiviado con disoluciones de sulfato férrico en reactores agitados, estudiándose el efecto de diversas variables. A partir de los resultados obtenidos, e incluyendo un estudio económico, con resultados muy atractivos, se han seleccionado las mejores condiciones de operación y se ha diseñado la etapa de lixiviación para una planta de 30 t/h de capacidad. En esta planta sería posible alcanzar extracciones de cobre superiores al 70 % con un tiempo de residencia de sólo 5 h. La etapa de biooxidación suministraría el férrico necesario pese a haber presente Cu(II) en el circuito en concentraciones de hasta 30 g/l.

## Palabras clave

Escoria; Biolixiviación indirecta; Proceso BRISA; Lixiviación férrica; Sulfuros de Cobre.

## Copper recovery from slag by indirect bioleaching

### Abstract

The main source of copper loss from a smelter is copper in discard slag. Slag can contain Cu in concentrations very much higher than those of many ores. Cu is present in slag entrained in very small drops of matte, white metal and blister copper occluded in fayalitic phase. In this work, the technical viability of the BRISA process, that is based on the indirect bioleaching, for this residue has been proved. A sample of slag, containing 2 % of copper, has been chemical, granulometric and metallographic characterized and it has been leached with ferric sulphate solutions in agitated reactors. The influence of several variables have been investigated. Once the best operating conditions had been selecting and an economic estimation had been done (with very really attractive results), the leaching stage has been designed for a plant of 30 tonnes per hour capacity. Cu extractions higher than 70% can be achieved with a residence time of only five hours. Despite of Cu(II) concentration in feed is as high as 30 g/l, biooxidation stage can supply Fe(III) demanded by ferric leaching stage.

### Keywords

Copper-slag; Indirect bioleaching; BRISA process; Ferric leaching; Copper sulphides.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las escorias que se generan en el tratamiento pirometalúrgico de concentrados de cobre pueden llegar a contener este metal en concentraciones muy superiores a las de muchas menas<sup>[1]</sup> (la concentración de cobre en escorias de fusión muestra valores típicos situados en el del rango de 0,5 a 2 % y, en escorias de conversión, puede alcanzar el 15 %). Se trata de un material vítreo constituido fundamentalmente por las fases de fayalita, magnetita, mata, metal blanco y cobre blister.

Los procedimientos aplicados en la actualidad para la recuperación parcial del cobre contenido en este tipo de escorias consisten, en esencia, en la recirculación del cobre al proceso pirometalúrgico, incorporándolo nuevamente al convertidor en la etapa de soplado a escoria, pudiendo seguir dos circuitos distintos (Fig. 1):

- Formando parte de la fase fundida más pesada, constituida por las especies portadoras de Cu (mata, metal blanco y Cu blister), que se obtiene al prolongar el tiempo de sedimentación de la escoria fundida en un horno eléctrico.

<sup>(\*)</sup> Trabajo recibido el día 10 de julio de 2008 y aceptado en su forma final el día 6 de noviembre de 2008.

<sup>\*</sup> Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla, España. mazuelos@us.es; mnieves@us.es; fcarranza@us.es.

<sup>\*\*</sup> Departamento de Lenguajes y Sistemas Informáticos de la Universidad de Sevilla, España. aleta@us.es.

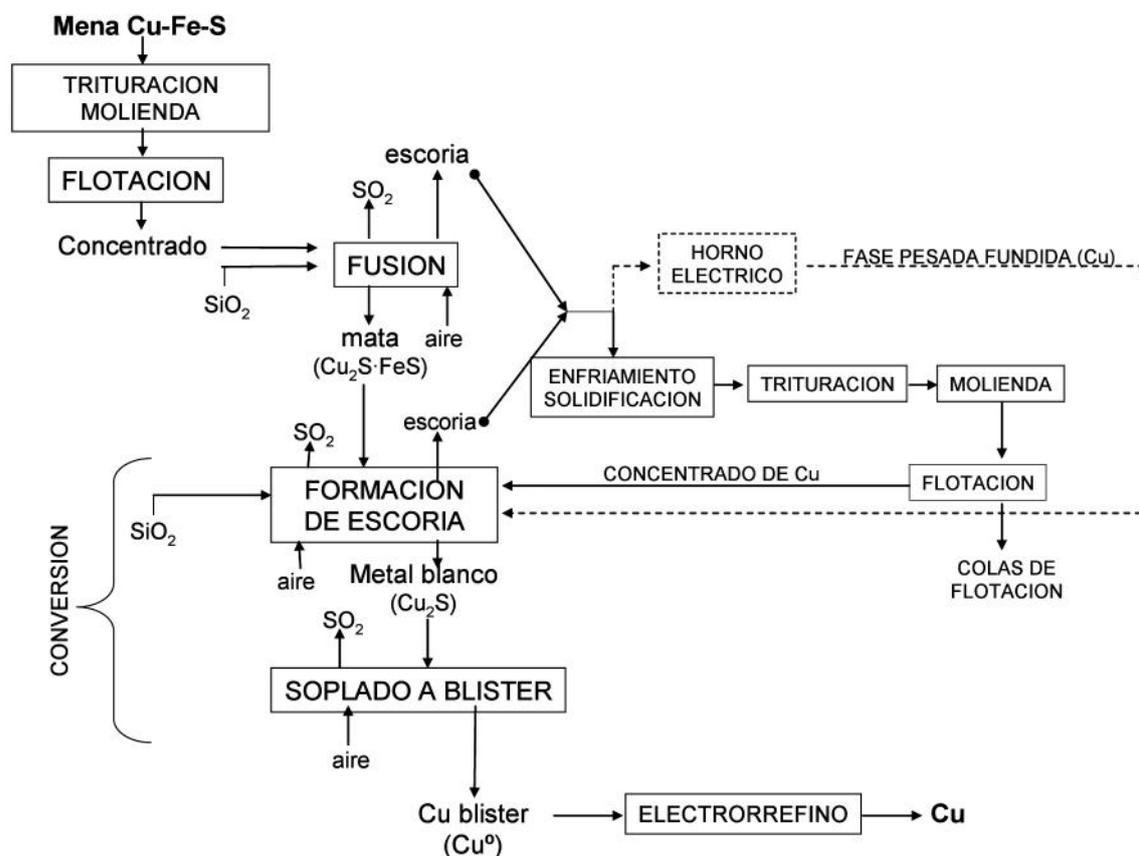


Figura 1. Proceso pirometalúrgico para la extracción de Cu a partir de menas Cu-Fe-S.

Figure 1. Pyrometallurgical process for extracting Cu from Cu-Fe-S ores.

- Formando parte de un concentrado sólido tras someter a la escoria a enfriamiento/solidificación, trituración, molienda y flotación<sup>[2]</sup>.

La efectividad de ambos procedimientos de recuperación no es completa, debido al comportamiento de las partículas portadoras de cobre más pequeñas

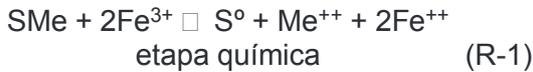
- En el horno eléctrico necesitarían tiempos muy elevados para sedimentar, quedando atrapadas en la fase de escoria. Estas escorias finales rara vez contienen menos del 1 % en cobre.
- La molienda previa a flotación tiene por objeto alcanzar un grado de liberación aceptable de las partículas portadoras de cobre, el cual está sujeto al compromiso para el binomio recuperación/coste. El pequeño tamaño de la mayoría de las partículas portadoras (del orden de micrómetros) y el elevado coste de esta operación de molienda, debido al carácter fuertemente abrasivo de este material, hacen que el residuo de flotación posea aún una ley apreciable en cobre (los valores mínimos oscilan alrededor del 1 %).

En términos académicos, la lixiviación es otra vía objeto de estudio para la recuperación de cobre a partir de escorias. Los agentes lixiviantes estudiados comprenden al ácido clorhídrico, ácido sulfúrico/O<sub>2</sub> (aire) (tanto a presión atmosférica, como a presión elevada), amoníaco, cianuro, cloruro férrico, peróxido de hidrógeno y el sistema cloro/cloruro<sup>[3-8]</sup>. Ninguno de ellos ha llegado a la escala comercial de aplicación.

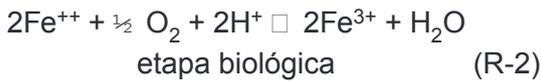
En el presente artículo se estudia la recuperación del cobre en escorias mediante un tratamiento hidrometalúrgico basado en el proceso BRISA. Este proceso ha mostrado una extraordinaria versatilidad respecto de la materia prima a tratar<sup>[9-12]</sup>, siendo muy atractivo desde las perspectivas económica y medioambiental; las operaciones incluidas en él se desarrollan a presión atmosférica y a temperaturas moderadas, siendo el consumo de reactivos y emisión de efluentes líquidos teóricamente nulos.

El proceso BRISA está basado en la biolixiviación indirecta y consiste, en esencia, en una lixiviación dinámica con sulfato férrico de menas y concentrados de sulfuros metálicos acoplada a la regeneración biológica del citado agente oxidante a partir

de su forma reducida (Fig. 2) muestra una representación esquemática del citado proceso. Las reacciones que tienen lugar son:

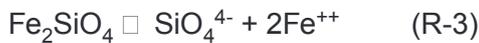


Me es unión metálico divalente

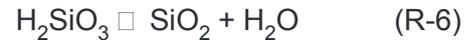
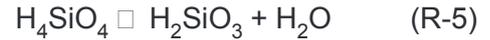


Ambas partes del proceso, química y biológica, se desarrollan separadas físicamente, lo que permite su potenciación de manera individual; la parte química mediante la activación térmica y el uso de catalizadores, la biológica, usando biorreactores de alta eficacia, que cubren la demanda de férrico de la etapa química y en los que la temperatura, aireación y flujo son los idóneos para promocionar el crecimiento y actividad metabólica de las especies celulares que participan.

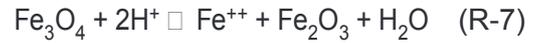
Con respecto al apartado de lixiviación férrica en medio sulfato, las principales reacciones implicadas para el caso de las escorias, son las siguientes:



Disolución de la fayalita:



Disolución de la magnetita:



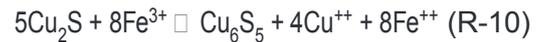
Lixiviación de la mata:



Lixiviación del metal blanco:



Esta reacción se da en dos etapas, en la primera, muy rápida, se produce la transformación del sulfuro cuproso en covelina blaubleibender ( $\text{Cu}_6\text{S}_5$ ):



en la segunda, más lenta, prosigue la oxidación hasta azufre elemental:



La suma de las dos últimas reacciones corresponde a la reacción global (R-9).

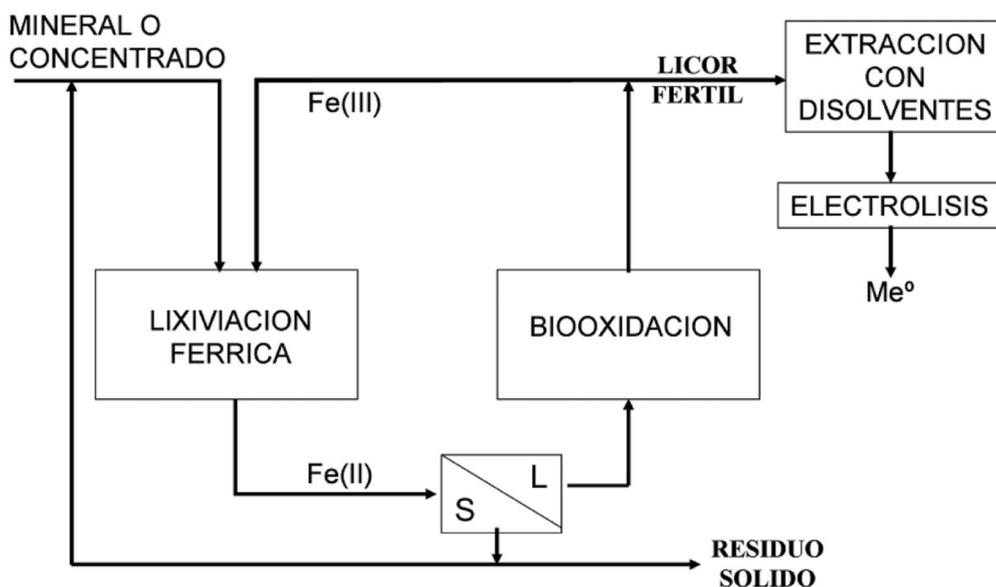
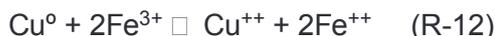


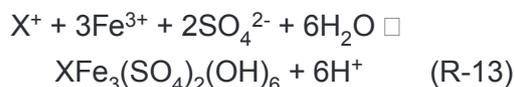
Figura 2. El proceso BRISA. Biolixiviación Indirecta con separación de acciones química y biológica.

Figure 2. The BRISA Process. Indirect bioleaching with chemical and biological effects separation.

Lixiviación del cobre blister:



Hidrólisis del férrico para dar jarosita:



donde,  $\text{X}^+$  es un catión monovalente.

En relación a la etapa de biooxidación, el diseño de biorreactores es un tema que está siendo ampliamente estudiado en los últimos años<sup>[13-15]</sup>, por lo que este trabajo se atenderá, fundamentalmente, al apartado de lixiviación férrica. El tipo de biorreactor que da lugar a las mayores productividades, cumpliendo los requisitos antes citados, es el lecho fijo inundado<sup>[13]</sup>. Se trata de un reactor continuo de lecho fijo, constituido por partículas discretas de un material inerte sobre las que se soporta la biomasa ferrooxidante (*Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*) formando biopelículas. Los sustratos necesarios para el crecimiento de esta biomasa, ión ferroso y oxígeno, se alimentan por la parte inferior del reactor en corrientes líquida y gaseosa (aire), respectivamente, que a su paso por el biorreactor inundan totalmente el espacio hueco entre las partículas del lecho.

En este trabajo se ha probado la viabilidad técnica del proceso BRISA aplicado al beneficio de una escoria suministrada por la empresa Cerro Dominador S.A. de Chile. Para ello, tras haber caracterizado la escoria desde los planos químico, granulométrico y mineralógico, se ha lixiviado con disoluciones de sulfato férrico en reactores agitados, estudiándose el efecto de diversas variables. A partir de los resultados obtenidos e incluyendo un estudio económico, se han seleccionado las mejores condiciones de operación y se ha diseñado la etapa de lixiviación para una planta de 30 t/h de capacidad.

El apartado de biooxidación se ha estudiado en un biorreactor de lecho fijo inundado operando en continuo. Dado que esta etapa recibirá licores conteniendo iones  $\text{Cu}(\text{II})$ , se ha determinado la influencia de la presencia de este ión sobre la productividad del biorreactor. La bibliografía informa que las bacterias ferrooxidantes toleran la presencia de  $\text{Cu}(\text{II})$  aunque este ión ejerce un efecto inhibitorio sobre la actividad metabólica de las mismas<sup>[16]</sup>.

Con este trabajo se pretende contribuir a aumentar la productividad neta de los procesos pirometalúrgicos, mejorando el aprovechamiento del cobre como recurso natural.

## 2. MATERIALES Y METODOS

### 2.1. Escoria

El trabajo experimental se desarrolló sobre una muestra de escoria suministrada por la empresa minera Cerro Dominador S.A. (Chile).

#### 2.1.1. Análisis químico

De la muestra recibida se obtuvieron muestras representativas por cuarteo que fueron pulverizadas en un mortero. Tras ser sometidas a un ataque con agua regia en cuatro etapas, el líquido resultante de la disolución se analizó mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los elementos formadores de hidruros (arsénico, antimonio, bismuto y mercurio) se determinaron en esta forma, utilizando el generador MSH-10 acoplado al espectrofotómetro. Para la determinación de silicio se sometieron las muestras sólidas a fusión oxidante con peróxido de sodio.

Para la determinación de azufre se empleó un valorador LECO, en el que la muestra sólida se funde en un horno de inducción en una atmósfera de oxígeno, transformándose este elemento en  $\text{SO}_2$ , que es valorado yodométricamente con control fotoeléctrico automático del punto final.

#### 2.1.2. Análisis metalográfico

Se prepararon probetas metalográficas mediante el embebido de las muestras sólidas en resina epoxi, esmerilado y pulido. Estas se visualizaron al microscopio óptico de luz reflejada, dotado de luz polarizada, contraste diferencial interferencial Nomarsky y videoimpresora, y al microscopio electrónico de barrido, dotado de análisis elemental mediante energías dispersivas de rayos X (EDAX).

La combinación de ambas técnicas aplicadas a los mismos campos de cada probeta, permite identificar cada especie (mediante espectros EDAX y análisis cuantitativo elemental en SEM) y asignar a cada una de ellas color y brillo en microscopía óptica, imprescindibles para el análisis de imagen.

#### 2.1.3. Análisis de imagen

Para establecer de forma estadística la distribución del cobre en las distintas especies portadoras, la distribución de tamaños de éstas y el grado de liberación de las mismas, se observaron 904 partículas en

campos de focalización del microscopio óptico tomados al azar, sobre las probetas metalográficas preparadas. En el estudio del grado de liberación de las partículas se distinguieron tres grupos: partículas ocluidas, que se presentan totalmente rodeadas por la fase de fayalita, partículas parcialmente liberadas o mixtas, que presentan zonas que tienen contacto con la fase fayalítica y otras que no, y partículas liberadas, que no presentan interfases fayalita-especie portadora de cobre.

Mediante una cámara de video acoplada al microscopio y conectada al ordenador, se obtuvo una imagen digitalizada de cada partícula; el software de análisis de imagen determina el diámetro característico de cada partícula y su área, calcula la distribución de áreas por especie y establece la reproducibilidad de resultados en función del número de determinaciones.

Usando esos datos se calculó el área total de las especies portadoras de cobre ( $A_T$ ); el área de cada especie portadora de cobre ( $A_i$ ) (donde,  $i$  puede ser mata, metal blanco o cobre blister) y el área total de cada especie portadora de cobre con un grado de liberación concreto ( $A_{ij}$ ) ( $j$  puede ser liberado, ocluido o mixto). Así,

$$A_T = \sum_i A_i \quad (1)$$

$$A_i = \sum_j A_{ij} \quad (2)$$

El porcentaje de áreas por especie y grado de liberación ( $\%A_{ij}$ ) se determinó como:

$$(\%A_{ij}) = \frac{A_{ij}}{A_T} \cdot 100 \quad (3)$$

El diámetro característico medio para un tipo de partícula ( $D_{ij}$ ) se definió como:

$$D_{ij} = 2 \cdot \sqrt{\frac{A_{ij}}{N_{ij} \cdot \pi}} \quad (4)$$

Donde  $N_{ij}$  es el número de veces que se observan partículas portadoras de cobre de la especie  $i$  con un grado de liberación  $j$ .

La distribución del cobre en los diferentes tipos de especies se ha calculado asumiendo que la distri-

bución del porcentaje de área ( $\%A_{ij}$ ) es equivalente a la distribución en volumen ( $\%V_{ij}$ ):

$$(\%A)_{ij} \approx (\%V)_{ij} \quad (5)$$

La mencionada suposición se basó en los siguientes hechos:

- La muestra fue tomada mediante cuarteo
- El pulido de la superficie no altera la composición de la muestra.
- Las partículas están completamente orientadas al azar en la probeta metalográfica.
- Los campos de visualización fueron seleccionados de forma aleatoria.

El porcentaje en peso por especies y grado de liberación ( $\%W_{ij}$ ) se calculó mediante la siguiente relación:

$$(\%W)_{ij} = \frac{(\%V)_{ij} \cdot \rho_i}{\sum_i (\%V)_i \cdot \rho_i} \cdot 100 = \frac{(\%A)_{ij} \cdot \rho_i}{\sum_i (\%A)_i \cdot \rho_i} \cdot 100 \quad (6)$$

donde,  $(\%V)_i$  es el porcentaje en volumen por especies y  $\rho_i$  es la densidad de la especie portadora de cobre,  $i$ , siendo  $\rho_{mata} = 4.400 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{metal\ blanco} = 5.900 \text{ kg/m}^3$  and  $\rho_{Cu\ blister} = 7.800 \text{ kg/m}^3$  [1].

El porcentaje de cobre asociado a la especie portadora  $i$  con un grado de liberación  $j$ ,  $(\%Cu)_{ij}$ , se calculó como sigue:

$$(\%Cu)_{ij} = \frac{(\%W_{ij}) \cdot \frac{x_i \cdot W_{atm_{Cu}}}{W_i}}{\sum_i (\%W_{ij}) \cdot \frac{x_i \cdot W_{atm_{Cu}}}{W_i}} \cdot 100 \quad (7)$$

$x_i$  es el número de átomos de cobre presentes en la fórmula de la especie,  $i$ ,  $W_{atm_{Cu}}$  es el peso atómico del cobre y  $W_i$  es el peso fórmula de la especie portadora,  $i$ .

#### 2.1.4. Granulometría

El análisis granulométrico se realizó mediante tamizado secuencial utilizándose los tamices de la serie ASTM (#45, 50, 70, 100, 200, 230, y 400).

## 2.2. Ensayos de lixiviación dinámica

Los ensayos de lixiviación dinámica con sulfato férrico se realizaron en matraces erlenmeyer de 250 ml, con un volumen de pulpa de 100 ml, agitados a 240 rpm en un agitador orbital incluido en una cámara termostatizada. El tiempo de operación fue de 8 h y la temperatura 70 °C, excepto en aquellos ensayos dirigidos al estudio de la influencia de la temperatura.

Para la obtención de las curvas cinéticas de extracción de cobre en las condiciones finales preseleccionadas, se utilizó un reactor de 7 litros con control digital de la velocidad de agitación y sistema de adquisición de datos.

## 2.3. Ensayos de biooxidación

Los ensayos de biooxidación se realizaron en un biorreactor de lecho fijo inundado que operaba en continuo. El lecho tenía una altura de 10 cm y 4.2 cm de diámetro y estaba constituido por partículas de arena sílicea de diámetro medio 7 mm. La porosidad del lecho era 0,2. Bajo el lecho y separado de éste por una rejilla plástica de 4 mm de luz de malla, que lo soportaba, se disponía una cámara hueca de igual diámetro y altura 5 cm, en la que se alimentaba una disolución acuosa de sulfato ferroso, ácido sulfúrico y sulfato de cobre en concentraciones crecientes, a un caudal constante de 100 ml/h, y se dispersaba el aire en forma de burbujas a través de un tubo hueco de 2 mm de diámetro interno. El aire se introducía bajo presión de 0,5 bar a un caudal de 500 ml/min. Las burbujas de aire y el líquido ascendían desde esta cámara hacia el lecho, atravesándolo e inundando todo el espacio hueco entre las partículas. El líquido biooxidado salía del biorreactor por rebose.

El biorreactor se cargó de biomasa siguiendo el protocolo para la formación de biopelículas desarrollado por A. Mazuelos et al.<sup>[14]</sup>. El inóculo empleado fue un cultivo mixto constituido por las especies *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y los heterótrofos asociados de la familia *Acidiphilium*,

*organovorum*, *facilis* y *cryptum*, aislado a partir de las aguas de drenaje de las minas de Riotinto.

## 2.4. Determinación de Fe(II)

La determinación de Fe(II) en muestras líquidas se realizó mediante valoración con dicromato potásico. Para ello, se utilizó un valorador automático con control potenciométrico del punto final.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Caracterización de la escoria

En la tabla I se muestra la composición de la escoria. Se observa que la ley media en cobre está próxima al 2 % w/w.

Las observaciones al microscopio (óptico y electrónico) de este material permitieron identificar a las siguientes fases, en orden decreciente de contenidos, como principales constituyentes:

- Fayalita:  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{FeO}$ . En los espectros EDAX correspondientes a esta fase, se apreció un pequeño pico de zinc, que no se encontró en ninguna otra fase, lo que permite suponer que la pequeña proporción de Zn que contiene esta muestra, se encontraba en forma de silicato.
- Magnetita:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , tanto segregada de la fase de fayalita y ocluida en ella, como libre.
- Metal blanco:  $\text{Cu}_2\text{S}$ , también con distintos grados de oxidación.
- Cobre Blister:  $\text{Cu}^0$ . Cobre elemental impuro. En los espectros de estas partículas fue frecuente la aparición de picos de arsénico.
- Mata:  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot x\text{FeS}$ , con distintos grados de oxidación, en función del valor de x, desde 1 (mata de fusión propiamente dicha) y 0 (metal blanco).
- De forma puntual, se encontraron partículas de sílice, silicato de potasio y silicatos complejos (Ca-K-Fe) – (Ca-Ti-Fe).

Tabla I. Composición química

Table I. Chemical composition

	Cu	Fe	S	Si	Zn	Al	Ca	Mg	Mo	As	Bi	Sb	Hg	K	Na	Mn
%	1,99	38,9	0,74	16,9	3,48	0,98	0,10	0,30	0,25	0,65	14,6*	29*	<0,5*	0,33	0,15	0,03

(\*) en g/t.

En la tabla II se muestra el resumen de los principales resultados del análisis de imagen.

Para un total de 904 partículas portadoras de cobre analizadas, casi el 70 %, en peso, del cobre presente está en forma de metal blanco. Le sigue el cobre blister con un 18 % y la mata con el 13 %. Algo más de la mitad en peso del cobre total contenido en la muestra está liberado y, por tanto, accesible de forma directa a la lixiviación. La fracción de cobre semiocluído es del 26% y la ocluida, del 20 %. Destaca el pequeño tamaño medio de las partículas ocluidas, 3,5  $\mu\text{m}$  frente al tamaño medio de la escoria, superior a 50  $\mu\text{m}$ . La distribución granulométrica de la escoria, tal como se recibió, se muestra en la figura 3. El  $D_{80}$  es de 96  $\mu\text{m}$ .

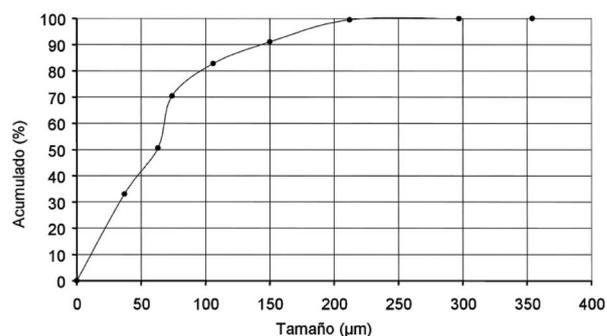


Figura 3. Distribución granulométrica de la escoria de cobre tal como se recibe.

Figure 3. Granulometric distribution of copper slag as received.

### 3.2. Ensayos de lixiviación férrica

La nomenclatura empleada para la exposición de resultados mediante tablas ha sido la siguiente:

$D_p$ : densidad de pulpa, en % w/v.

$T_p$  (medio): tamaño de partícula medio, mm.

$\text{Fe(III)}_i$ : Concentración inicial en  $\text{Fe(III)}$ , g/l.

$\text{Fe(III)}_f$ : Concentración final en  $\text{Fe(III)}$ , g/l.

$\text{Fe total}_f$ : Concentración final de hierro total, suma de  $\text{Fe(II)}$  y  $\text{Fe(III)}$ , g/l.

$\text{Fe(II)}_f$ : Concentración final en  $\text{Fe(II)}$ , g/l.

Tabla II. Resultados del análisis de imagen

Table II. Results of the image analysis

Especie	Estado	Nº Observ. ( $\mu\text{m}^2$ )	Superficie (%)	Superficie medio	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Cu (%)
Metal blanco	Liberado	86	14.430	43,28	14,6	43,3
	Ocluido	212	4.429	13,28	5,2	13,3
	Mixto	29	3.900	11,70	13,1	11,7
Total Metal blanco		327	22.759	68,25	9,4	68,3
Mata	Liberado	6	309	0,93	8,1	0,7
	Ocluido	520	2.441	7,32	2,4	5,5
	Mixto	15	3.230	9,69	16,6	7,2
Total Mata		541	5,979	17,93	3,8	13,4
Blister	Liberado	15	2.305	6,91	14,0	9,1
	Ocluido	14	442	1,33	6,3	1,8
	Mixto	7	1.859	5,58	18,4	7,4
Total Blister		36	4.606	13,81	12,8	18,3
Total Cu	Liberado	107	17.043	51,1	14,2	53,2
	Ocluido	746	7.312	21,9	3,5	20,5
	Mixto	51	8.989	27,0	15,0	26,3
TOTAL		904	33.344	100,0	6,6	100,0

P.P.: Variación porcentual de masa de sólido debida a la lixiviación. En este cálculo la masa del residuo se asimila a la cantidad de escoria que no ha sido lixiviada, a Sº producto de la reacción y, dependiendo de la acidez del medio, jarosita precipitada (reacción 13).

D<sub>Fe</sub>: Ferroso producido, en g/Kg de sólido.

pH<sub>i</sub>: pH inicial.

pH<sub>f</sub>: pH final.

T: temperatura, °C.

A<sub>A</sub>: Acido externo aportado a la lixiviación, expresado en g/Kg de sólido.

A<sub>G</sub>: Acido generado internamente por precipitación de férrico, g/Kg sólido.

C<sub>ACIDO</sub>: Acido total consumido, suma de los dos anteriores, en g/Kg sólido.

A<sub>t</sub>: Factor de ataque del sólido, en %.

Cu-res: Ley de cobre en el residuo, %.

Cu-Ext: Extracción de cobre en el ensayo, en %.

Se han realizado ataques en medio ácido de las probetas metalográficas. La observación posterior al microscopio reveló que solo se atacaba la fase de fayalita, quedando la de magnetita inalterada. Así mismo, los ensayos exploratorios de lixiviación ácida (lix. dinámica en pulpa), en condiciones similares a las empleadas en lixiviación férrica pero en ausencia de Fe(III), mostraron una escasa solubilización de cobre; además, se observó un acusado paralelismo entre la solubilización del Fe(II) y la de silicato. Por todo ello, el ion ferroso en disolución se genera como consecuencia del ataque o disolución de la fayalita (R-3) y de la reducción del ion férrico tras la lixiviación de las especies portadoras de cobre (reacciones 8, 9 y 12); la disolución de la magnetita (Reacción (R-7)) tiene lugar en muy poca extensión. Considerando la estequiometría de la lixiviación férrica y los datos de extracción de cobre en cada ensayo, se puede determinar la fracción de Fe(II) final que procede de la disolución de fayalita. A partir de este dato y considerando la estequiometría de la disolución en medio ácido del FeO presente en la fayalita, se puede calcular el consumo de ácido involucrado en este proceso de disolución (C<sub>ACIDO</sub>). Este ácido se aportó mediante el ajuste inicial de pH (A<sub>A</sub>) y mediante la generación interna a través de la precipitación de la jarosita (A<sub>G</sub>) (Reacción (R-13)).

Como puede apreciarse, la extracción de cobre resultó tanto mayor cuanto menor era la densidad de pulpa. Esta relación inversa se debe a que a bajas densidades de pulpa, el factor de ataque fue superior

### 3.2.1. Densidad de pulpa

El estudio de la influencia de la densidad de pulpa sobre la extracción de cobre se realizó en el rango del 1 al 15 % (w/v). La concentración de férrico inicial del licor lixiviante fue de 12 g/l y el pH 1,19. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.

En un ensayo previo de lixiviación ácida en ausencia de férrico y en presencia de nitrógeno, se pudo establecer que la extracción de cobre es insignificante; por tanto, no existe cobre oxidado en la muestra.

**Tabla III.** Influencia de la densidad de pulpa en la lixiviación férrica. D<sub>80</sub>: 96 µm, Fe(III)<sub>i</sub>: 12 g/l, pH<sub>i</sub>: 1,19, T: 70 °C, D<sub>p</sub>: 1-15 %, t: 8 h

Table III. Influence of pulp density on the ferric leaching; D<sub>80</sub>: 96 µm, initial ferric iron concentration: 12 g/l, initial pH: 1.19, temperature: 70 °C, pulp density: 1-15 %, time: 8 h

Ensayo nº	Dp (%)	Fe total <sub>f</sub> (g/l)	Fe(II) <sub>f</sub> (g/l)	P.P. (%)	D <sub>Fe</sub> (g/kg)	pH <sub>f</sub>
1	1	13,4	1,7	22,5	164,5	1,34
2	2	14,0	3,1	16,5	151,2	1,40
3	5	14,8	6,2	8,6	120,4	1,45
4	10	15,9	9,6	4,0	91,8	1,70
5	15	15,5	11,0	4,5	72,4	1,85

Ensayo nº	A <sub>A</sub> (g/Kg)	A <sub>G</sub> (g/Kg)	C <sub>Acido</sub> (g/Kg)	A <sub>t</sub> (%)	Cu-res (%)	Cu-Extr (%)
1	237,8	12,3	250,1	23,4	0,50	80,1
2	166,5	56,7	223,1	20,9	0,49	79,8
3	82,4	87,6	170,0	15,9	0,52	76,2
4	60,3	61,1	121,3	11,4	0,56	73,1
5	44,9	41,7	86,6	8,1	0,72	66,8

incluso al 20 %, liberando partículas portadoras de cobre que son accesibles a la lixiviación férrica. Ello va asociado a consumos de ácido inadmisibles desde el punto de vista económico.

A medida que aumenta la densidad de pulpa van disminuyendo el consumo de ácido y el factor de ataque, con lo que la extracción de cobre cae. Este descenso de extracción va también unido a una disminución de la relación Fe(III)/Fe(II). Mientras que el valor final para esta relación para el ensayo al 1 % fue de 6,8, para los ensayos al 10 y 15 % de densidad de pulpa los valores fueron, respectivamente, de 0,7 y 0,4, llegando la concentración final de Fe(II) a superar los 11 g/l.

Por tanto, a medida que aumenta la densidad de pulpa, disminuyen tanto el potencial oxidante del sistema como el gradiente de férrico, con lo que los fenómenos difusionales ejercen un efecto más severo sobre la cinética de la reacción. Ello no significa que la lixiviación de escoria haya de realizarse a baja densidad de pulpa. Los efectos del fenómeno comentado pueden corregirse elevando la concentración de férrico o recirculando parte del sólido a lixiviación, pudiendo operar ésta a la densidad de pulpa que se desee.

El factor de pérdida de peso fue positivo en todos los ensayos, lo que sugiere que la precipitación de férrico fue escasa. Tanto menor cuanto menor era la densidad de pulpa. Ello conduce a que, en general, la mayor parte del ácido consumido ha sido aportado externamente: al 1 % de densidad de pulpa, el 95 %; al 2 %, el 75 % y en el resto de ensayos, el 50 %.

Como puede verse, salvo en los ensayos 4 y 5, el pH final no superó el valor de 1,5.

### 3.2.2. Separación por tamaños.

Se realizaron ensayos sobre cinco fracciones granulométricas obtenidas por tamizado de la muestra original:

- Mayor de 106 mm (> 106 mm).
- Entre 106 y 74 mm (106 – 74 mm).
- Entre 74 y 63 mm (74 – 63 mm).
- Entre 63 y 38 mm (63 – 38 mm).
- Menor de 38 mm (< 38 mm).

La concentración inicial de Fe(III) en el licor lixiviante fue de 12,1 g/l y el pH 1,19. La densidad de pulpa ensayada fue del 5 % w/v. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.

Destaca el hecho de que a medida que el tamaño de partícula es menor, aumentan tanto la generación de ferroso como el consumo de ácido, debido a un aumento de la superficie de escoria que propicia la reacción de disolución de fayalita en medio ácido, haciendo que dichos parámetros queden multiplicados por un factor de casi 3, al pasar desde la fracción más gruesa a la más fina. Sin embargo, este aumento espectacular del consumo de ácido y de las necesidades de oxidación de ferroso (tamaño del biorreactor), solo obtiene aumentos relativamente pequeños de la extracción de cobre. Además, en este caso, juega un papel importante el grado de oclusión de las

**Tabla IV.** Lixiviación férrica de diferentes fracciones granulométricas. Fe(III)<sub>i</sub>: 12,1, g/l, pH<sub>i</sub>: 1,19, T: 70 °C, D<sub>p</sub>: 5 %, t: 8 h

Table IV. Ferric leaching of different granulometric fractions. Initial ferric iron concentration: 12.1 g/l, initial pH: 1.19, temperature: 70° C, pulp density: 5 %, time: 8 h

Ensayo nº	T <sub>p</sub> (medio) (µm)	Fe total <sub>f</sub> (g/l)	Fe(II) <sub>f</sub> (g/l)	P.P. (%)	D <sub>Fe</sub> (g/kg)	pH <sub>f</sub>
6	>106	12,6	3,3	5,3	61,3	1,39
7	90	12,9	4,2	6,9	79,1	1,42
8	69	13,1	5,1	6,9	96,5	1,45
9	51	13,7	6,2	8,8	118,2	1,50
10	<38	13,6	8,1	10,2	154,4	1,63

Ensayo nº	A <sub>A</sub> (g/Kg)	A <sub>G</sub> (g/Kg)	C <sub>Acido</sub> (g/Kg)	A <sub>t</sub> (%)	Cu-res (%)	Cu-Extr (%)
6	63,4	16,1	79,5	7,5	0,77	59,1
7	72,9	33,2	106,2	9,9	0,71	66,0
8	82,4	51,3	133,7	12,5	0,59	70,8
9	98,3	71,6	169,9	15,9	0,53	75,0
10	117,4	107,5	224,9	21,1	0,41	83,5

especies de cobre, que estanto mayor cuanto mayor es el tamaño de partícula.

De nuevo vuelve a ponerse de manifiesto, ahora a través de otra variable distinta, que la lixiviación ácida de fayalita permite la liberación parcial adicional de especies portadoras de cobre, observándose una relación directa entre el grado de ataque del sólido y la extracción. No obstante, todo parece indicar que esta vía para mejorar la extracción de cobre puede tropezar con problemas económicos. En las condiciones ensayadas y para todas las pruebas, la mayor parte del ácido consumido ha sido aportado externamente.

### 3.2.3. pH

Se ha estudiado la influencia del pH inicial del licor lixivante sobre la extracción de cobre en el intervalo entre 1,1 y 1,64. Este último valor corresponde al pH de equilibrio de una disolución de férrico de 11,6 g/l, que fue la concentración de férrico inicial en este conjunto de ensayos; el límite inferior de este intervalo se ha fijado atendiendo al hecho de que los licores de lixiviación habrán de ser tratados mediante extracción con disolventes. La densidad de pulpa ensayada fue del 10 %. Los resultados se muestran en la tabla V.

Como puede verse, en el citado intervalo, la extracción de cobre es independiente del pH inicial, alcanzándose un valor típico de extracción del 74 %. Es relevante el hecho de que se consiguió la misma extracción sin añadir ácido externo (ensayo 11, a

pH<sub>i</sub> de 1,64), que tras la adición de más de 70 g/Kg (ensayo 14, a pH<sub>i</sub> de 1,11). Esta es una vía para reducir el consumo de ácido sulfúrico en lixiviación. Entiéndase reducir, que no anular el consumo.

Para explicarlo se utilizará como ejemplo el ensayo 11 en el que, a pesar de que no se añadió ácido, existió un consumo de 89 g/Kg, que se generó internamente como consecuencia de la precipitación de hierro como jarosita (Reacción (R-13)). La concentración final de Fe(II) fue de 7,8 g/l, de los que sólo 2,7 g/l provenían de la reducción del férrico en las reacciones de lixiviación de especies de cobre (Reacciones (R-8), (R-9) y R-12)); el resto, 5,1 g/l de ferroso, correspondiente a un 65 % del total, apareció como consecuencia de la lixiviación de fayalita con el citado ácido.

En este caso concreto, las concentraciones inicial y final de hierro total fueron idénticas. Por tanto, el hierro que aparecía en forma ferrosa por disolución de fayalita habría de ser necesariamente igual al férrico que precipita como jarosita, cerrándose el balance de hierro en disolución, por lo que no habría que aportar ni purgar hierro del sistema. A horabien, en el proceso en continuo, el mencionado ferroso habrá de ser oxidado a férrico en el biorreactor, para que esté disponible para su precipitación, una vez se devuelva a lixiviación. Durante la biooxidación, cada equivalente-gramo de ferroso consume un equivalente-gramo de ácido; mientras que en precipitación, cada equivalente-gramo de férrico produce dos equivalentes-gramo de ácido (Reacción (R-2)). Es decir, el sistema ferroso-férrico genera, internamente, la mitad del ácido que habría que aportar externamente al proceso. Este ácido no se

**Tabla V.** Influencia del pH inicial en la lixiviación férrica. D<sub>80</sub>: 96 µm, Fe(III)<sub>i</sub>: 11,6 g/l, pH<sub>i</sub>: 1,11-1,64, T: 70 °C, D<sub>p</sub>: 10 %, t: 8 h

Table V. Influence of initial pH on ferric leaching; D<sub>80</sub>: 96 µm, initial ferric iron concentration: 11.6 g/l, initial pH: 1.11-1.64, temperature: 70 °C, pulp density: 10 %, time: 8 h

Ensayo n°	pH <sub>i</sub>	Fe total <sub>f</sub> (g/l)	Fe(II) <sub>f</sub> (g/l)	P.P. (%)	D <sub>Fe</sub> (g/kg)	pH <sub>f</sub>
11	1,64	11,5	7,8	-1,7	76,2	1,93
12	1,41	12,1	8,2	-0,2	81,4	1,79
13	1,26	13,3	8,9	3,5	88,2	1,75
14	1,11	14,5	10,0	6,2	100,7	1,68

Ensayo n°	A <sub>A</sub> (g/Kg)	A <sub>G</sub> (g/Kg)	C <sub>Acido</sub> (g/Kg)	A <sub>t</sub> (%)	Cu-res (%)	Cu-Extr (%)
11	0,0	89,0	89,0	8,3	0,52	74,4
12	30,3	67,0	97,3	9,1	0,53	74,5
13	52,4	57,1	109,5	10,3	0,56	74,1
14	71,4	58,6	130,0	12,2	0,56	74,7

aportarían en lixiviación, sino en biooxidación y afecta sólo al ferroso que proviene de la disolución de fayalita; el que aparece por reducción del férrico en las reacciones de ataque a las especies portadoras de cobre, no precisaría aporte externo de ácido en biooxidación ya que sería entregado, de forma estequiométrica, por el conjunto extracción con disolventes-electrodeposición.

### 3.2.4. Remolienda

Se han realizado cuatro tandas independientes de molienda del material recibido, para obtener cinco muestras con distintas granulometrías, incluida la original. Los valores del  $D_{80}$  de las tres primeras han sido 75, 63 y 45  $\mu\text{m}$ . La muestra de granulometría más fina tenía un  $D_{100}$  de 38  $\mu\text{m}$ . El pH en el licor lixiviante al inicio de cada ensayo fue de 1,59, la densidad de pulpa del 5 % w/v y la concentración inicial de férrico de 15 g/l. El resto de condiciones experimentales junto con los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI.

Los resultados indican que para alcanzar incrementos notables de la extracción de cobre es preciso recurrir a la molienda fina. El primer aumento significativo de la extracción se obtuvo al pasar desde el  $D_{80}$  de 96 a 45  $\mu\text{m}$ ; aunque el citado aumento fue sólo de cuatro puntos. Para llegar al 87 % de extracción de cobre es necesario moler todo el material a un tamaño inferior a 38  $\mu\text{m}$ .

Estos resultados son coherentes con los obtenidos previamente en el análisis de imagen de la muestra de escoria (Tabla II).

### 3.2.5. Concentración de férrico

Para el estudio de esta variable se ha utilizado la muestra de escoria tal como se recibió. El intervalo de concentraciones iniciales de férrico fue desde 4 a 19 g/l. El pH inicial fue de 1,21 y la densidad de pulpa del 10 %. Los resultados se muestran en la tabla VII.

La extracción de cobre está condicionada a la disponibilidad de férrico a lo largo del ensayo que, a su vez, depende de la concentración inicial, de la demanda de férrico del material y de la intensidad de la precipitación. En los dos primeros ensayos, la concentración final de férrico fue muy baja, indicando que este reactivo se encontraba por debajo del requerimiento estequiométrico; la relación  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  y, con ella, el potencial redox alcanzó valores bajos que impiden el agotamiento del escaso reactivo residual. En el resto de ensayos, puede observarse cómo la concentración inicial de férrico afectó muy poco a la extracción de cobre. Al pH inicial de 1,2, necesario para trabajar con elevadas concentraciones de férrico, el consumo de ácido resultó elevado en todos los ensayos, observándose una relación directa entre la concentración inicial de férrico y la generación interna de ácido por precipitación, lo que resulta lógico ya que el equilibrio de precipitación depende de la

**Tabla VI.** Influencia de la remolienda en la lixiviación férrica.  $\text{Fe(III)}_i$ : 15 g/l,  $\text{pH}_i$ : 1,59, T: 70 °C,  $D_p$ : 5 %, t: 8 h.

Table VI. Influence of regrinding on the ferric leaching; initial ferric iron concentration: 15 g/l, initial pH: 1.59, temperature: 70° C, pulp density: 5 %, time: 8 h.

Ensayo n°	$D_{80}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\text{Fe total}_f$ (g/l)	$\text{Fe(II)}_f$ (g/l)	P.P. (%)	$D_{\text{Fe}}$ (g/kg)	$\text{pH}_f$
15	96	13,7	5,3	-3,4	99,5	1,74
16	75	15,2	5,5	-5,7	102,3	1,72
17	63	15,2	5,5	-5,1	103,8	1,73
18	45	15,2	5,8	-4,7	108,4	1,74
19	<38	13,1	7,0	4,5	136,1	1,65

Ensayo n°	$A_A$ (g/Kg)	$A_G$ (g/Kg)	$C_{\text{Acido}}$ (g/Kg)	$A_t$ (%)	Cu-res (%)	Cu-Extr (%)
15	0,0	135,8	135,8	12,7	0,49	75,2
16	0,0	140,9	140,9	13,2	0,46	76,2
17	0,0	140,2	140,2	13,1	0,46	77,1
18	0,0	146,8	146,8	13,8	0,41	80,0
19	112,7	73,4	186,1	17,4	0,28	87,1

**Tabla VII.** Influencia de la concentración inicial de férrico en la lixiviación férrica.  $D_{80}$ : 96  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Fe(III)}_i$ : 4-19 g/l,  $\text{pH}_i$ : 1,21, T: 70 °C,  $D_p$ : 10 %, t: 8 hTable VII. Influence of initial ferric iron concentration on the ferric leaching;  $D_{80}$ : 96  $\mu\text{m}$ , initial ferric iron concentration: 4-19 g/l, initial pH: 1.21, temperature: 70 °C, pulp density: 10 %, time: 8 h

Ensayo n°	$\text{Fe(III)}_i$ (g/l)	$\text{Fe total}_f$ (g/l)	$\text{Fe(II)}_f$ (g/l)	P.P. (%)	$D_{\text{Fe}}$ (g/kg)	$\text{pH}_f$
20	4	3,6	3,3	-0,1	33,3	2,55
21	8	7,8	6,8	0,1	67,5	2,14
22	11	14,5	10,0	6,2	100,7	1,68
23	14	17,7	10,3	4,2	98,7	1,66
24	15	18,4	10,4	4,2	98,7	1,68
25	17	20,5	10,7	4,3	101,4	1,63
26	19	22,6	11,1	3,8	106,5	1,64

Ensayo n°	$A_A$ (g/Kg)	$A_G$ (g/Kg)	$C_{\text{Acido}}$ (g/Kg)	$A_t$ (%)	Cu-res (%)	Cu-Extr (%)
20	0,0	32,1	32,1	3,0	1,11	43,5
21	0,0	79,7	79,7	7,5	0,76	62,6
22	71,4	58,6	130,0	12,2	0,56	74,7
23	56,7	77,1	133,9	12,5	0,56	73,0
24	57,1	76,6	133,7	12,5	0,57	73,6
25	55,5	83,4	138,9	13,0	0,52	74,7
26	55,9	89,1	145,0	13,6	0,53	75,6

concentración de  $\text{Fe(III)}$ . Con la salvedad ya indicada de los dos primeros ensayos, las concentraciones finales de  $\text{Fe(II)}$  fueron muy similares y el 75 % de este ferroso procedió de la disolución de fayalita.

En definitiva, la lixiviación de este material sólo requiere que exista férrico libre en cantidad estequiométrica. Excesos sobre este valor sólo introducen efectos negativos: aumento de la precipitación, generación y consumo de ácido y aumento de la concentración de ferroso y, por tanto, de las necesidades de biooxidación.

### 3.2.6. Temperatura

La influencia de la temperatura se estudió con la muestra de escoria sin moler. El pH inicial fue de 1,59, la concentración inicial de férrico de 13 g/l y la densidad de pulpa del 10 %. El resto de condiciones y los resultados se muestran en la tabla VIII.

Como ya se vio en el análisis mineralógico de este material, la mayoría del cobre que contiene está como sulfuro secundario de cobre, en forma de metal blanco. La mitad de este cobre se lixivía rápidamente en presencia de férrico, mediante la transformación de calcosina en covelina (Reacción (R-10)). La rápida cinética de este proceso tiene su origen en la ausencia de productos sólidos de reacción. Por el contrario, la

lixiviación férrica de la covelina residual (Reacción (R-11)), presenta una cinética más lenta debido a la aparición de azufre elemental sobre la capa de sulfuro sin atacar, que ejerce un efecto de barrera física induciendo un control cinético difusional del agente oxidante a través de dicha capa y haciendo que, tanto la velocidad de la reacción como los rendimientos de extracción de cobre sean pequeños a baja temperatura. A temperatura ambiente, la extracción de cobre apenas llegó al 50 %. A temperaturas superiores, la extracción creció con la temperatura hasta los 70 °C, a partir de la cual permaneció prácticamente constante debido a problemas de oclusión. A partir de 80 °C, debido a la precipitación de jarositas, la concentración final de hierro disminuyó con la temperatura, llegando a ser inferior a la de entrada y creando problemas de balance de hierro en el sistema.

Por todo ello, para la lixiviación de este material no resulta aconsejable el empleo de temperaturas superiores a 70 °C.

### 3.2.7. Preselección de condiciones y curvas de extracción

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de variables se han preseleccionado las siguientes condiciones de operación:

**Tabla VIII.** Influencia de la temperatura en la lixiviación férrica.  $D_{80}$ : 96  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Fe(III)}_i$ : 13 g/l,  $\text{pH}_i$ : 1,59,  $T$ : 25-86  $^\circ\text{C}$ ,  $D_p$ : 10 %,  $t$ : 8 h

Table VIII. Influence of temperature on the ferric leaching;  $D_{80}$ : 96  $\mu\text{m}$ , initial ferric iron concentration: 13 g/l, initial pH: 1.59, temperature: 25-86  $^\circ\text{C}$ , pulp density: 10 %, time: 8 h

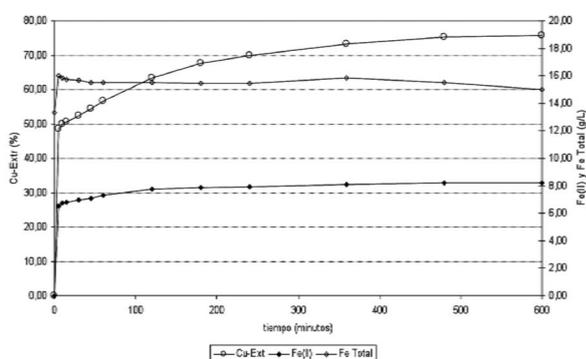
Ensayo n°	T ( $^\circ\text{C}$ )	Fe total <sub>f</sub> (g/l)	Fe(II) <sub>f</sub> (g/l)	P.P. (%)	D <sub>Fe</sub> (g/kg)	pH <sub>f</sub>
27	25	14,2	9,9	4,0	65,1	2,30
28	60	14,5	8,0	0,6	76,2	2,04
29	70	15,1	8,1	-2,2	75,9	1,92
30	80	13,8	8,7	-2,5	79,6	1,88
31	86	12,7	8,5	-5,7	77,1	1,79

Ensayo n°	A <sub>A</sub> (g/Kg)	A <sub>G</sub> (g/Kg)	C <sub>Acido</sub> (g/Kg)	A <sub>t</sub> (%)	Cu-res (%)	Cu-Extr (%)
27	0,0	84,1	84,1	7,9	1,05	50,0
28	0,0	98,4	98,4	9,2	0,68	65,3
29	0,0	93,0	93,0	8,7	0,54	73,3
30	0,0	102,9	102,9	9,6	0,53	73,4
31	0,0	98,8	98,8	9,3	0,55	72,7

- Granulometría: la inicial (96  $\mu\text{m}$ ).
- Concentración inicial de férrico: 13 g/l.
- pH inicial: 1.55 (sin adición de ácido; valor del pH de equilibrio de la disolución de férrico).
- Temperatura: 70  $^\circ\text{C}$ .
- Densidad de pulpa: 10 %.

En la figura 4 se muestra la curva de extracción, en las condiciones finalmente seleccionadas, necesaria para el diseño de la etapa de lixiviación. Este ensayo se realizó en reactor tanque agitado de 7 litros de capacidad, siendo la velocidad de agitación 800 rpm.



**Figura 4.** Curva de extracción.  $D_{80}$ : 96  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Fe(III)}_i$ : 13 g/l,  $\text{pH}_i$ : 1,55,  $T$ : 70  $^\circ\text{C}$ ,  $D_p$ : 10 %,  $t$ : 10 h.

Figure 4. Extraction curve.  $D_{80}$ : 96  $\mu\text{m}$ , initial ferric iron concentration: 13 g/l, initial pH: 1.55, temperature: 70  $^\circ\text{C}$ , pulp density: 10%, time: 10 h.

### 3.3. Diseño de la etapa de lixiviación

Mediante combinación de la curva de extracción real con las curvas de distribución de tiempos de residencia, para  $n$  reactores de flujo ideal mezcla completa, se puede predecir la extracción alcanzable en continuo en función del tiempo medio de residencia (volumen total de reacción para una capacidad de tratamiento dada) y del número de reactores en serie a instalar (distribución del volumen de reacción) [17].

El modelo aplicable en este caso es el de segregación completa. La función que se emplea es la siguiente:

$$X = \int_0^{\infty} X(t) \cdot E(t) \cdot dt \quad (8)$$

Para  $n$  reactores en serie, la función  $E(t)$  adopta la siguiente forma:

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)! \cdot \tau_i^n} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (9)$$

Mediante ajuste de regresión múltiple a la curva de extracción (Fig. 4), se han encontrado las funciones matemáticas que la describen de forma analítica y con dichas funciones y las de distribución de tiempos de residencia se ha realizado la integración de la ecuación (8), para cada pareja de valores tiempo/número de reactores. En la tabla IX se presentan los resultados.

**Tabla IX.** Extracción de cobre en función del tiempo medio de residencia y el número de reactores tanque agitado.  $D_{80}$ : 96  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Fe(III)}_i$ : 13 g/l,  $\text{pH}_i$ : 1,55,  $T$ : 70 °C,  $D_p$ : 10 %,  $t$ : 10 h.

Table IX. Copper extraction as a function of mean residence time and number of stirred tank reactors.  $D_{80}$ : 96  $\mu\text{m}$ , initial ferric iron concentration: 13 g/l, initial pH: 1.55, temperature: 70 °C, pulp density: 10 %, time: 10 h

Tiempo medio de residencia (h)	EXTRACCIÓN DE COBRE (%)			
	NUMERO DE REACTORES			
(h)	2	3	4	5
1	56,0	56,2	56,3	56,4
2	61,3	61,8	62,1	62,3
3	64,7	65,5	65,9	66,1
4	67,1	67,9	68,4	68,7
5	68,7	69,7	70,2	70,5
6	70,0	71,0	71,5	71,9
7	70,9	71,9	72,5	72,8
8	71,6	72,6	73,2	73,5
9	72,2	73,2	73,7	74,0
10	72,7	73,6	74,1	74,4

Debido a la forma de la curva de extracción (Fig. 4), con una pendiente inicial muy elevada, la influencia del número de reactores resultó escasa, sobre todo para tiempos de residencia pequeños. Como variable de menor sensibilidad, se fijó en cuatro el número de reactores en serie.

Así mismo, se fijó en 30 t/h la capacidad de tratamiento.

Para el establecimiento del tiempo medio de residencia en reactores es preciso considerar que un aumento de este parámetro implica aumentos en:

- La recuperación de cobre.
- El volumen de reacción.
- La concentración de ferroso en el licor de salida.
- El tamaño del reactor de biooxidación.
- El consumo de ácido en la citada biooxidación.
- El consumo de energía eléctrica en toda la planta, especialmente en lixiviación (agitación), biooxidación (soplante) y EW.

En resumen, un aumento del tiempo de reacción ejerce dos efectos contrapuestos sobre la economía del

proceso; por una parte, uno positivo de aumento de la producción de cobre y, por tanto, del volumen de ventas y otro negativo de aumento del coste, tanto de operación como de inversión. Estos dos efectos contrapuestos deben permitir la localización del óptimo.

En la tabla X se presentan, para cada tiempo medio de residencia ( $T_R$ ), los siguientes parámetros calculados:

- La producción de ferroso, que se relaciona con el consumo de ácido y las necesidades de biooxidación.
- La extracción de cobre, obtenida a partir de los datos de la figura 4.
  - La función de coste unitario de producción de cobre, expresado en centavos de dólar USA por libra de cobre. No se trata del coste completo, sino de la parte del mismo que se afecta en mayor medida por el tamaño de la etapa de lixiviación. Incluye:
    - Consumo de ácido.
    - Consumo de energía eléctrica en remolienda, lixiviación (agitación), filtración (bombas), biooxidación (soplante).
    - Coste unitario de SX+EW.
    - Amortización de la inversión necesaria, lineal en 10 años.
    - Mantenimiento.
- La inversión necesaria, que incluye:
  - Cuatro reactores del tamaño correspondiente a cada tiempo considerado, con motores de agitación.
  - Tres filtros prensa de 27 placas de 2x2 m. Dos en operación y uno en espera.
  - Bioreactor del tamaño correspondiente a cada tiempo, con soplante.
  - Molino de bolas de 2x4 m, de 250 Kw de potencia.
  - Tuberías, instrumentación, cuadros eléctricos e ingeniería.
- La función de beneficios, calculada por diferencia entre las ventas y la función de coste descrita.
- La función de rentabilidad, expresada como la relación porcentual entre la función de beneficios y la inversión (la unidad monetaria empleada ha sido U.S. dólar).

Puede apreciarse un máximo de la función rentabilidad para un tiempo de residencia de 4 h. La función de coste unitario disminuye de forma acusada hasta las 5 h y, a partir de ese tiempo, permanece casi constante. Por su parte, la rentabilidad marginal, relación porcentual entre los incrementos de beneficio e inversión para cada dos opciones consecutivas

**Tabla X.** Selección del tiempo medio de residencia. Análisis económico

Table X. Mean residence time selection. Economic analysis

$T_R$ (h)	Generación ferroso (g/Kg)	Extracción Cobre (%)	Función Coste (U\$/lb Cu)	Inversión (miles \$)	Función de Beneficio (miles \$)	Función Rentabilidad (%)	Rentabilidad Marginal (%)
1	72,8	56,2	58,5	5.203,1	16.521,7	317,5	
2	76,8	61,8	55,9	5.573,2	18.356,8	329,4	495,9
3	78,3	65,4	54,2	5.849,7	19.559,4	334,4	435,0
4	78,4	67,9	53,0	6.078,8	20.397,3	335,5	365,7
5	79,3	69,7	52,4	6.278,1	20.971,1	334,0	287,9
6	80,2	71,0	52,2	6.456,4	21.378,0	331,1	228,2
7	80,7	71,9	52,0	6.619,1	21.679,8	327,5	185,5
8	81,2	72,6	51,9	6.769,4	21.899,7	323,5	146,3
9	81,3	73,2	51,9	6.909,7	22.071,0	319,4	122,1
10	81,3	73,6	51,9	7.041,6	22.200,1	315,3	97,9

de tiempo, ofrece valores muy elevados en todo el intervalo estudiado, por lo que, a priori, no puede utilizarse como elemento discriminador.

A tenor de estos resultados, el tiempo medio de residencia no debe ser inferior a 4 h, pero tampoco muy superior a éste, pues se entra en la zona de descenso de la función de rentabilidad. La decisión final debe adoptarse teniendo en cuenta el análisis financiero que escapa al contenido de este trabajo.

A continuación se enuncian las condiciones finales seleccionadas para la lixiviación de la escoria:

- Tiempo medio de residencia: 4 h.
- Número de reactores tanque agitado en serie: 4.
- Tiempo medio de residencia en cada reactor: 1,25 h.
- Volumen total de reacción: 300 m<sup>3</sup>.
- Volumen de cada reactor: 75 m<sup>3</sup>.

#### 4. BIOOXIDACIÓN

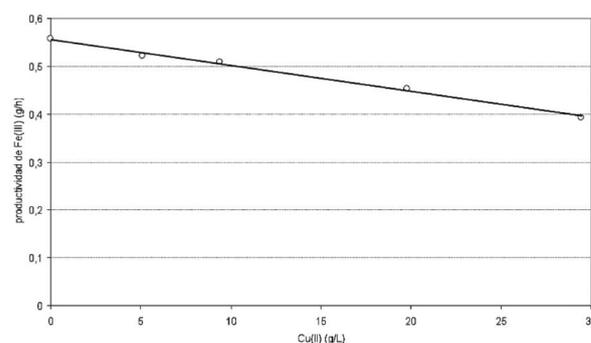
En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos de productividad de férrico en biooxidación en función de la concentración de Cu(II) en la corriente de alimentación. Se puede apreciar que la influencia de la concentración de Cu(II) en el licor alimentado sobre la capacidad productiva del biorreactor es de tipo lineal. La ecuación que describe dicha dependencia es:

$$\text{Productividad de Fe (III)} = -0,0054 \cdot [\text{Cu (II)}] + 0,556$$

Es decir, con concentraciones de Cu(II) de hasta 30 g/l, la biooxidación de estos licores transcurrió de manera efectiva, aunque con un pequeño descenso de productividad en relación a la ausencia de cobre disuelto. Este descenso confirmó el efecto inhibitorio parcial de la presencia de Cu(II) indicado en la bibliografía; su influencia en el diseño del biorreactor implica que, para una concentración de cobre de 5 g/l en el licor fértil (valor típico), el volumen del mismo habrá de ser un 5,3 % mayor.

#### 5. CONCLUSIONES

El rendimiento de extracción de cobre está fuertemente limitado por la refractariedad física de este material, debido al elevado grado de oclusión de las



**Figura 5.** Ensayos de Biooxidación en continuo.

Figure 5. Biooxidation tests.

especies portadoras de cobre, en consonancia con su origen.

Resulta inevitable la disolución parcial, en medio ácido, de la fase de fayalita cristalina. Este proceso se da en menor extensión si no se adiciona ácido externo, pero aún así, la precipitación parcial del férrico como jarosita genera ácido que se consume en el citado proceso, que está controlado por las variables pH, temperatura, densidad de pulpa y concentración de férrico. Se han identificado las condiciones óptimas que minimizan los efectos adversos de dicho proceso, evitando descensos en la extracción de cobre.

El efecto de liberación adicional de especies portadoras de cobre por disolución de la fase fayalítica ocluyente es de escasa entidad y no compensa los problemas que provoca: aumentos de la concentración de ferroso, tamaño del biorreactor y de las necesidades de purga.

Para las condiciones de operación seleccionadas, el valor óptimo del tiempo medio de residencia para la lixiviación en continuo está próximo a las 5 h.

La presencia de Cu(II) en los licores a biooxidar en concentraciones crecientes, hasta 30 g/l, se corresponde con una disminución lineal de la productividad del biorreactor de un 1,06 % por cada g/l de Cu(II). Al aplicar el proceso BRISA al tratamiento de escorias, es posible cerrar el lazo de recirculación para el agente lixivante aunque el Cu(II) esté presente en la corriente que accede al biorreactor.

## REFERENCIAS

- [1] W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger y A.K. Biswas, *Extractive metallurgy of copper*, 4<sup>th</sup> edition, Elsevier Science Ltd., Oxford, Inglaterra, 2002.
- [2] G. Rao y V. Nayak, *J. Mines. Met. Fuels* 40 (1992) 131.
- [3] S. Anand, P. Rao, X. Kanta y P.K. Jena, *Hydrometallurgy* 5 (1980) 355-365.
- [4] S. Anand, P. Rao y P.K. Jena, *Hydrometallurgy* 10 (1983) 305-312.
- [5] O. Herreros, R. Quiroz, E. Manzano, C. Bou y J. Viñals, *Hydrometallurgy* 49 (1998) 87-101.
- [6] O. Herreros, N. Bernal, R. Quiroz, G. Fuentes y J. Viñals, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 384-392.
- [7] S. Basir y M.A. Rabah, *Hydrometallurgy* 53 (1999) 31-44.
- [8] A.N. Banza, E. Gock y K. Kongolo, 67 (2002) 63-69.
- [9] I. Palencia, R. Romero, A. Mazuelos y F. Carranza, *Hydrometallurgy* 66 (2002) 85-93.
- [10] F. Carranza, A. Mazuelos y R. Romero, *Rev. Metal. Madrid* 29 (2003) 401-480.
- [11] R. Romero, A. Mazuelos, I. Palencia y F. Carranza, *Hydrometallurgy* 70 (2003) 205-215.
- [12] F. Carranza, N. Iglesias, A. Mazuelos, I. Palencia y R. Romero, *Hydrometallurgy* 71 (2004) 413-420.
- [13] A. Mazuelos, F. Carranza, I. Palencia y R. Romero, *Hydrometallurgy* 58 (2000) 269-275.
- [14] A. Mazuelos, I. Palencia, R. Romero, G. Rodríguez y F. Carranza, *Miner. Eng* 14 (2001) 507-514.
- [15] M. Mesa, J.A. Andrades, M. Macias y D. Cantero, *J. Chem. Technol. Biot.* 79 (2004) 163-170.
- [16] G.D. Leduc, G.D. Ferroni y J.T. Trevors, *World J. Microb. Biot.* 13 (1997) 435-455.
- [17] H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*. Third edition. 1999. Prentice-Hall Inc.

