

Universidad Nacional de Ingeniería

**PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERIA
GEOLOGICA, MINERIA Y METALURGICA**



“Cristalización de Sulfato de Cobre a partir de su Extracción por Solventes”

T E S I S

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

Ingeniero Metalurgista

HUGO JUAN GARCIA VILA

LIMA • PERU • 1981

DEDICATORIA:

A mis queridos padres y hermanos, quienes se sacrificaron en todo momento para - verme profesional.

A Mary, con la profesión de mi eterno cariño a la persona que se desveló junto a - mí para verme logrado.

AGRADECIMIENTO:

Al Ing. Oscar Medina por su valioso aporte en el asesoramiento de este trabajo.

A los Ings. Blas Ivankovich, Julio Bonelli, César Loayza y personal del Dpto. de Investigaciones Metalúrgicas de Centromín-Perú, - que desinteresadamente colaboraron en la elaboración de la presente investigación.

I N T R O D U C C I O N

Generalmente el proceso tradicional para tratar los minerales oxidados de cobre, consiste en una lixiviación ácida mediante percolación y/o agitación, obteniéndose una solución rica que es sometida a precipitación con chatarra de fierro; lógico es suponer que este producto que alcanza de 80 á 90% de cobre se funde en hornos reverberos, para luego proseguir a conversión y electrorefinación, incrementa el costo de producción. En algunas situaciones se procede a flotar los óxidos de cobre, y muy raras veces se aplica un tratamiento diferente a los mencionados. Podría seguirse después que la lixiviación el proceso de electrowinning siempre y cuando la solución tenga pocas impurezas y una mayor concentración de cobre porque sería dificultoso por su alto costo y pequeño tonelaje de tratamiento.

El presente trabajo, materia de tesis intenta exponer un proceso de nuevas dimensiones, que podría constituir una alternativa atractiva para plantas existentes o futuras instalaciones de lixiviación, inclusive para bajos precios de cobre. En lo fundamental se propone producir sulfato de cobre cristalizado de buena calidad física y química para un costo similar al sistema de precipitación actualmente usado en las plantas de lixiviación. La ventaja económica de este proceso reside en la obtención de un producto final, si bien es cierto de un mercado restringido, cuyo precio de venta con respecto a los precipitados de cobre es mayor; tal es así, - que el cobre contenido en el sulfato cristalizado tiene inclusive un valor superior al precio de cobre electrolítico. Debe citarse que el presente trabajo permitirá demostrar la conveniencia de utilizar el sistema de Extracción por Solventes con un extractante selectivo para cobre, a fin de reducir la inversión inicial y el costo de operación. No obstante cabe mencionar, que el tratamiento podría ser económico - para soluciones de hasta 0.5 g/l de cobre.

INDICE

CAPITULO I

GENERALIDADES:

I.A: Presentación: Motivaciones del Presente Trabajo.

I.A.1 Alternativas de Procesos para la Producción de Sulfato de Cobre.

I.A.2 Posibilidades del Método Propuesto con Relación a Otros Conocidos.

I.B: Antecedentes:

I.B.1 Métodos de Producción.

I.B.2 Usos e Importancia de Sulfato de Cobre. Diferentes Calidades.

I.B.3 Mercado y Precio. Extrapolación de su Importancia.

CAPITULO II

TECNOLOGIA GENERAL:

II.A: Introducción.

II.B: Principios Teóricos Fundamentales de las Etapas Involucradas.

II.B.1 Extracción por Solventes (Termodinámica y Cinética).

II.B.1.a Tipos de Reactivos. Principios Químicos Involucrados. Estructura.

II.B.1.b Operación de Extracción y Re-extracción. Isotermas.

II.B.1.c Operación de Mezcla, Coalescencia y Separación.

II.B.2 Cristalización de Sulfato de Cobre (Termodinámica y Cinética).

II.B.2.a Equilibrio de Cristalización. Fundamentos.

II.B.2.b Formación de Núcleos, Crecimiento y Distribución de Tamaños de los Cristales.

II.B.2.c Cambios de Energía de Cristalización.

CAPITULO III

INGENIERIA GENERAL:

III.A: Parte Experimental.

III.A.1 Experiencias Preliminares.

III.A.2 Experiencias Cuantitativas. Pruebas de Laboratorio.

III.A.3 Diagrama de Flujo de Materiales del Proceso.

III.A.4 Diagrama de Flujo Energético.

III.B: Diseño del Equipo.

III.B.1 Concepto de Escalamiento (Scaling-Up).

III.B.2 Diseño de Mezcladores.

III.B.3 Diseño de Sedimentadores-Cristalizador.

III.B.4 Diseño de Otros Equipos Menores.

CAPITULO IV

ECONOMIA GENERAL:

IV.A: Evaluación Económica del Proyecto.

IV.A.1 Locación de la Planta.

IV.A.2 Cálculos Económicos.

IV.A.3 Aplicación de Técnicas para Evaluación del Proyecto.

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

I. G E N E R A L I D A D E S

I.A PRESENTACION: MOTIVACION DEL PRESENTE TRABAJO

El avance de la tecnología de extracción por solventes - ha ido adquiriendo gran importancia en los recientes años. La Hidrometalurgia e Ingeniería Química han sido animados inicialmente para la separación de Uranio, luego para separar Plutonio de Uranio utilizando inicialmente alkylaminas (para medios ácidos de sulfato) y tributyl fosfato (para medios ácidos de nitrato). Luego esta aplicación se vió limitada a los minerales oxidados de cobre o mezcla de óxidos o sulfuros y obtener productos de alta pureza, hasta que ahora son considerados una gran variedad de metales.¹

Puesto que el objetivo fundamental de la extracción por solventes en la Hidrometalurgia, es purificar y concentrar económicamente metales valiosos de sus soluciones; la producción de sulfato de cobre a partir de este proceso, es sin lugar a dudas un proyecto de elevado interés económico ya que ésta posibilidad es incrementada con el uso de materia prima de menor costo que el cobre electrolítico que se realiza convencionalmente.²

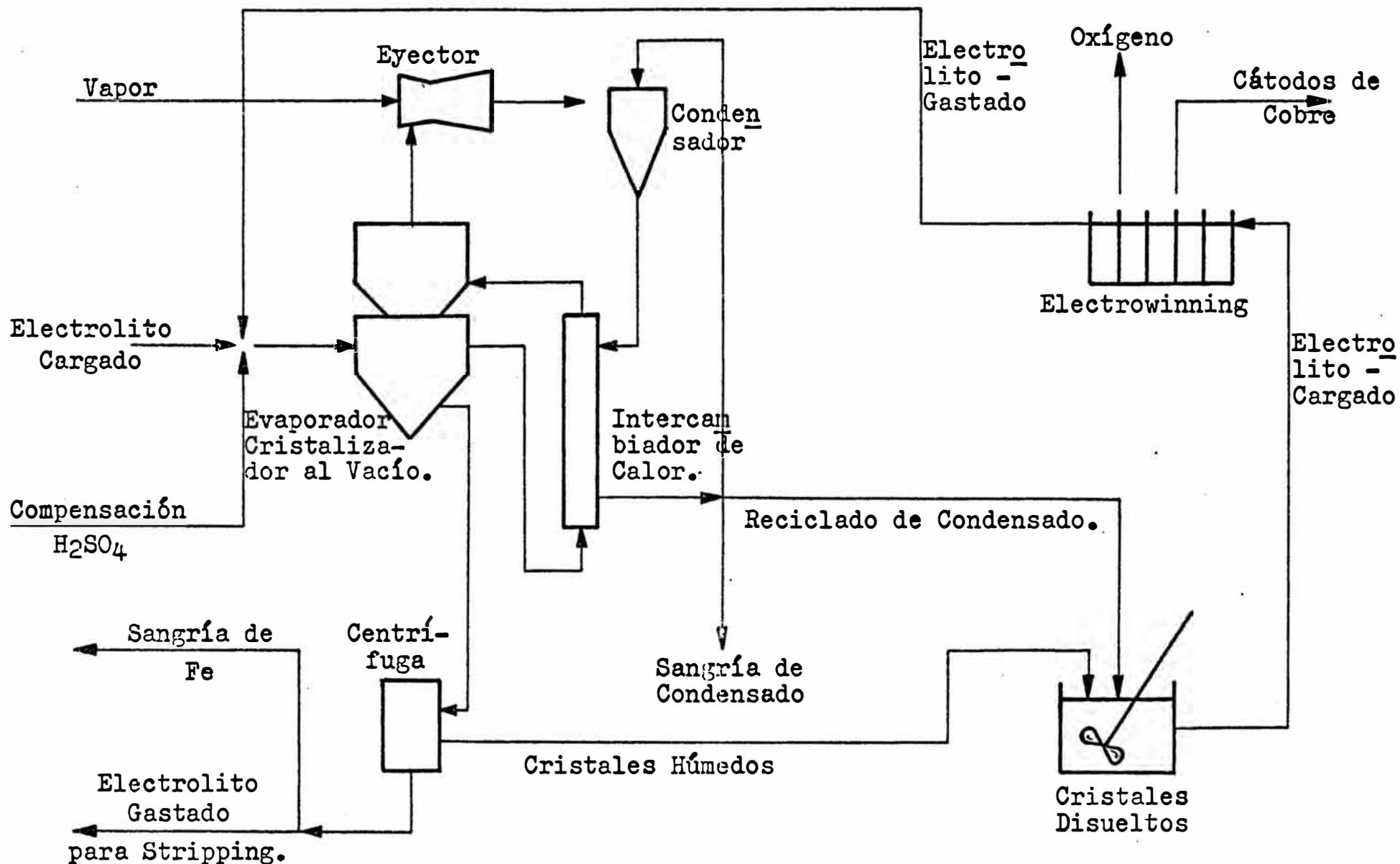
I.A.1 Alternativas de Procesos para la Producción de Sulfato de Cobre

Cuatro años atrás Henry R. Moyer y M. Milligan hicieron una revisión de la importancia industrial del sulfato de cobre, su solubilidad en soluciones acuosas conteniendo H_2SO_4 ; prácticas comunes en su producción de tales soluciones y tecnología de cristalización en general. La extracción por solventes (S-X) fue justamente mencionado - como un proceso para la producción de sulfato de cobre - relativamente puro de soluciones acuosas; puesto que ha ganado gran aceptación en la industria.

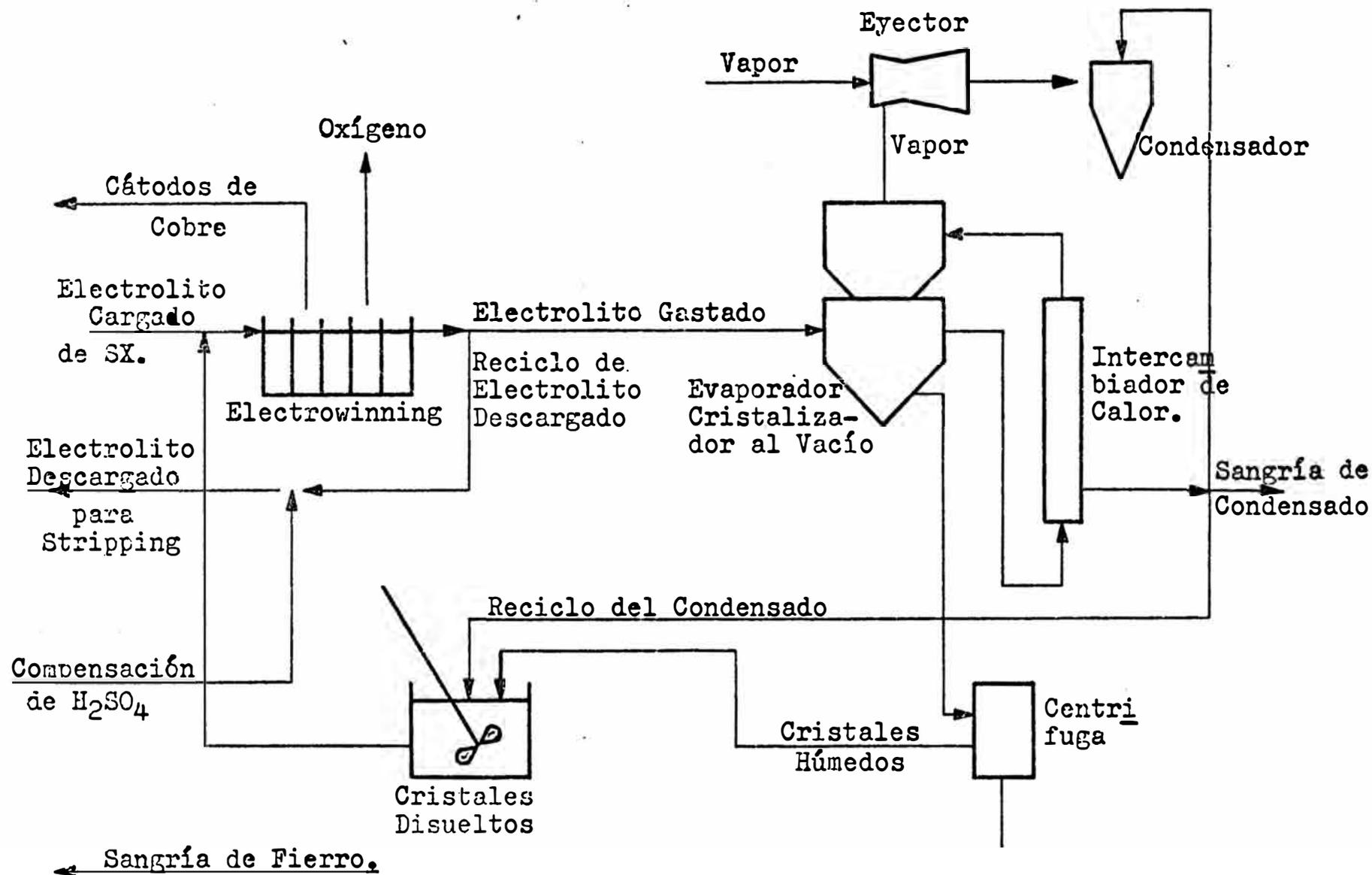
Aunque S-X está comunmente ligado a Electrowinning (E-W) para producir cátodos de cobre, éste presenta algunos - problemas; en estos casos es factible o quizás más económico incluir cristalización de sulfato de cobre como un paso intermedio.

Los cuatro flowsheets que se presentan, demuestran la - factibilidad y flexibilidad de cristalización integrando S-X o S-X-E-W en diferentes maneras. Estos flowsheets no están basados sobre un nuevo proceso experimental, - sino sobre la aplicación sincera de datos disponibles en la literatura.³ Estos datos están en la forma de modelos empíricos, los cuales servirán para explorar en el futuro el proceso de cristalización de sulfato de cobre. A continuación se presentan las cuatro alternativas para - el proceso de sulfato de cobre.

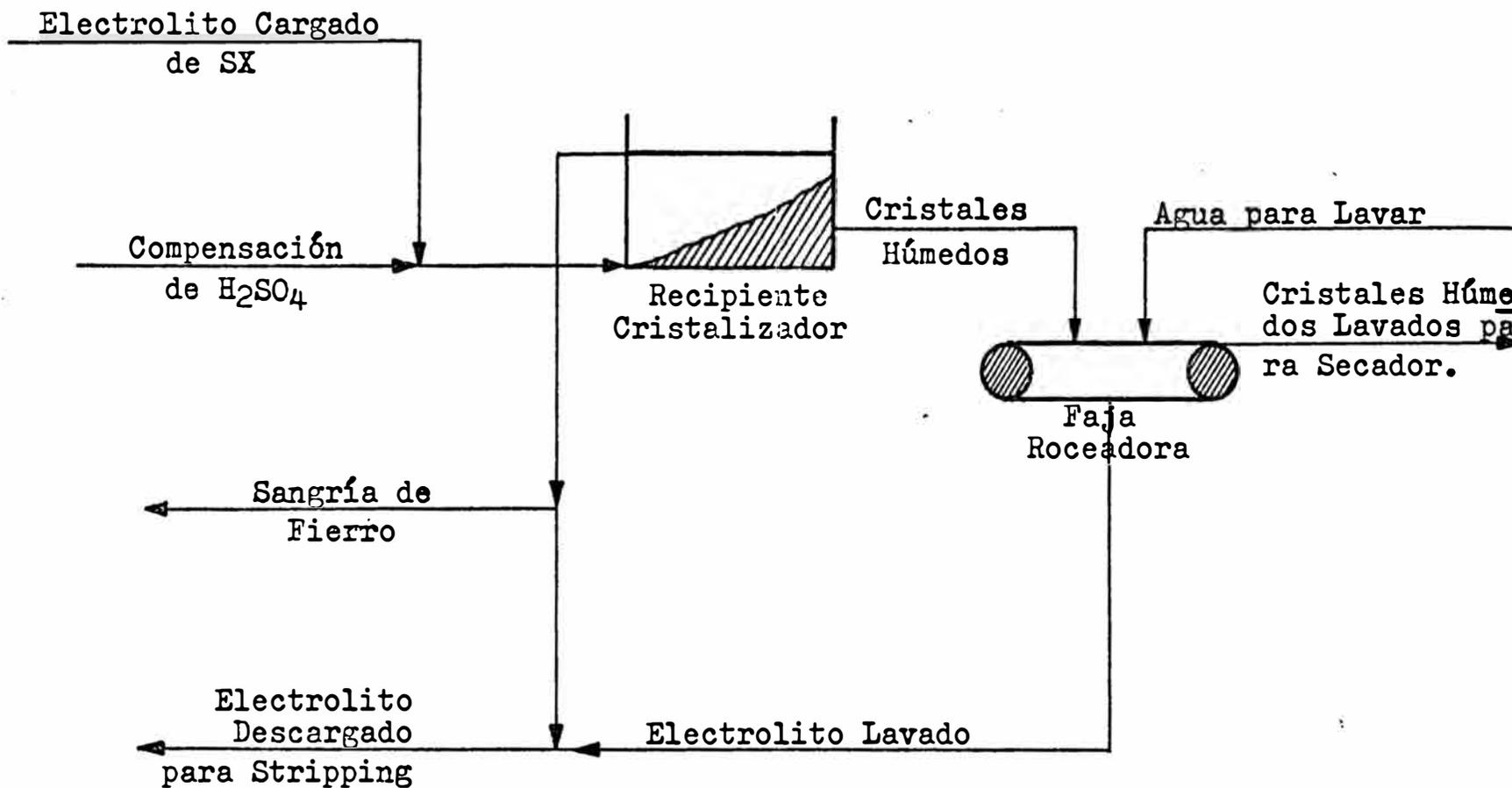
PRIMERA ALTERNATIVA:- CRISTALIZACION INTERMEDIA ENTRE SX Y EW.



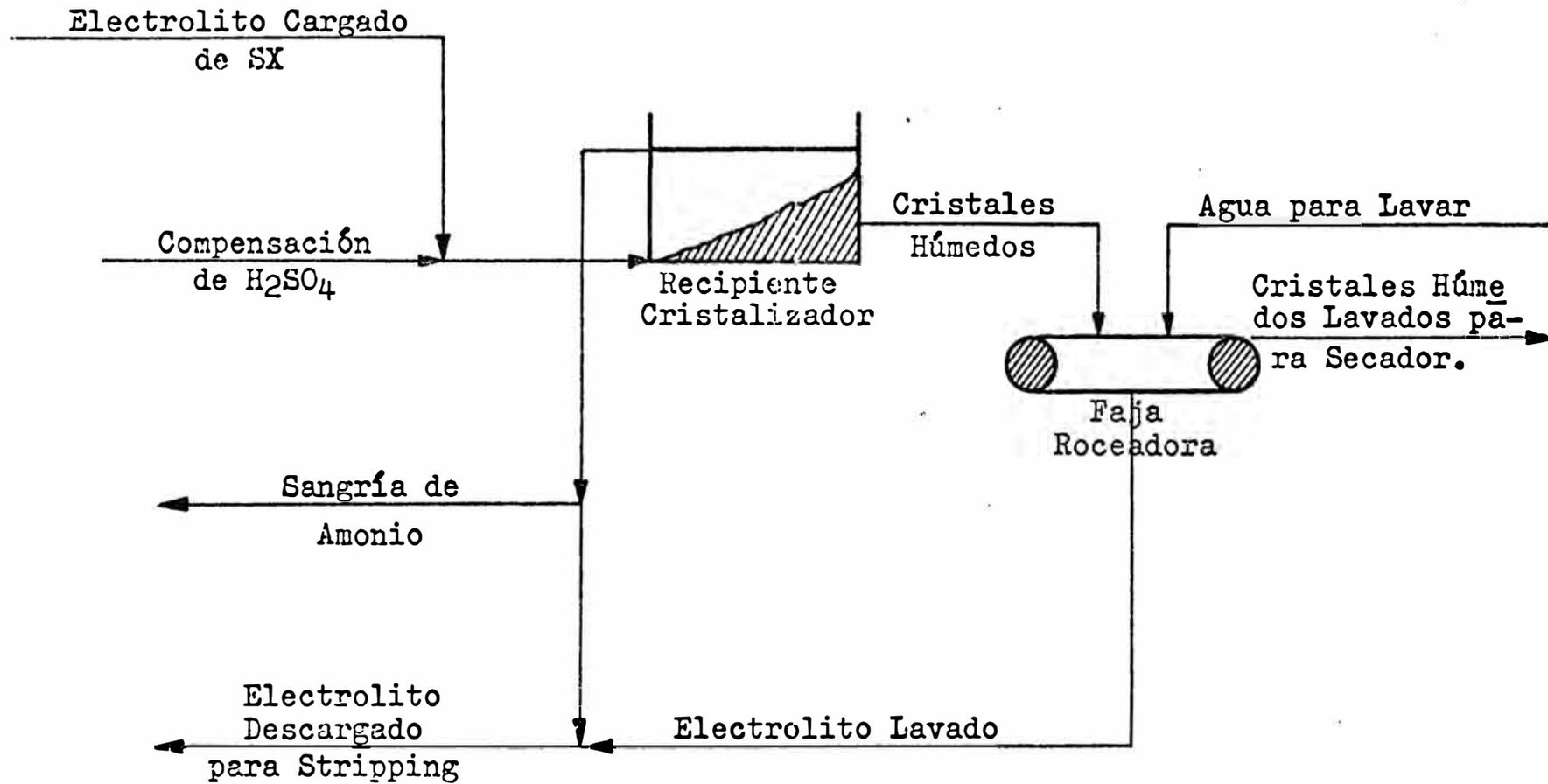
SEGUNDA ALTERNATIVA:- CRISTALIZACION DEL BLEED-OFF DE SX Y EW.



TERCERA ALTERNATIVA:- CRISTALIZACION EN SX DE LIXIVIACION ACIDICA.



CUARTA ALTERNATIVA:- CRISTALIZACION EN SX DE LIXIVIACION AMONIACAL.



I.A.2 Posibilidades del Método Propuesto con Relación a Otros Procesos

Un pequeño conjunto de minerales lixiviables o una pequeña corriente existente de agua de mina de cobre, es difícil de producir o justificar una planta para producir cátodos de cobre; es decir E-W necesita un capital intensivo, por lo que son considerados generalmente más riesgosos para su financiamiento, tal es el caso del consumo energético. Además el mercado para cátodos es grande.

Muchos operadores siguen con el proceso de cementación, pagando altos precios por el fierro y obteniendo bajos precios para el cemento de cobre, descartando la factibilidad y atractividad de S-X a una pequeña escala. La producción de sulfato de cobre como un producto final es una gran alternativa. La solución cargada de la etapa de stripping (re-extracción), es un buen alimento para la cristalización, los cuales pueden ser obtenidos en simples tinajas.⁴

I.B ANTECEDENTES

I.B.1 Métodos de Producción

Existe en la actualidad únicamente 2 métodos para producir sulfato de cobre a escala industrial.

— El primer método requiere de chatarra o granalla de cobre, minerales de cobre, etc., los cuales son lixiviados con H_2SO_4 , seguida de una oxidación previa del cobre; es decir:



Utilizando $\pm \Delta Q$ (Q= cantidad de calor), aumentando la solubilidad del cobre a $+ Q$ y favoreciendo la cristalización a $- Q$.⁵

Los equipos requeridos son: calentadores, intercambiadores de calor, bombas, utilizando para la cristalización

alambres de níquel como agente nucleador, definiéndose - el tamaño del cristal por la variación de la temperatura; esto es, para un enfriamiento rápido se consigue cristales pequeños, siendo favorable un enfriamiento lento para dar cristales grandes y de mayor tonalidad en el azul. El segundo método de obtención de sulfato de cobre es mediante la purificación del electrolito proveniente del proceso de electrorefinación de cobre; puesto que en el transcurso de un tiempo, las impurezas solubles del ánodo, se acumulan en el electrolito, incrementando no solamente su resistencia, sino también contaminando el cobre catódico, adheriéndose partículas y resultando algunas veces poroso, permitiendo el atrapamiento de electrolito. El electrolito caliente es pasado a través de torres verticales con vapor y aire, reduciéndose el H_2SO_4 libre al 1 %. La solución es luego concentrada en tanques por acción de calor, luego enviada a tanques de cristalización donde el sulfato es removido; la solución residual de esta cristalización contiene el resto de impurezas.⁶

I.B.2 Usos e Importancia del Sulfato de Cobre. Diferentes Calidades

El sulfato de cobre pentahidratado es el más importante de toda la química del cobre (para uso general y producción). Un número de compuestos de cobre usados industrialmente son hechos ya sea de sulfato cúprico anhidro o el pentahidratado.

El sulfato de cobre generalmente está presente como pentahidratado (vitreo azul, bluestone), soluble en metanol. muy ligeramente soluble en H_2SO_4 concentrado, relativamente soluble en alcohol etílico absoluto, insoluble en ácido acético y precipitado en ácido acético glacial. El sulfato de cobre es importante por ser el punto iniciante en la preparación de muchos compuestos de cobre, tiene su uso más extensivo en agricultura, utilizándose

como fungicidas para el control de enfermedades de varias plantas tales como papa, manzana, durazno, uva, tomate, pera y otros. Asimismo es un elemento señalador en la nutrición de plantas y animales, ya que es añadido directamente o en combinaciones en forma de abono para la prevención o aliviación de síntomas de deficiencias. También el sulfato de cobre ha sido encontrado para incrementar la producción o mejorar la calidad de ciertas cosechas.

En la refinación del aceite, el sulfato de cobre juega un papel importante en el proceso de ablandamiento. La industria metalúrgica, utiliza al sulfato como un activador en la flotación de minerales de zinc.

El sulfato de cobre también es usado como un algacida, es decir, al control del algas y otros micro-organismos en reservorios, sistemas de agua proveedores, piscinas, estanques, lagos, ríos, crecimiento de raíz de árboles en albaciales.

Otros usos para sulfato de cobre incluye preparación de ferrocianuro de cobre para modificar el tono de baños fotográficos. También es utilizado como electrolito en celdas galvánicas y electroplating y como un antiséptico y germicida contra infecciones de hongos.⁷

I.B.3 Mercado y Precio. Extrapolación de su Importancia

La complicación más reciente de producción de sulfato de cobre en Estados Unidos señaló 35,614 toneladas cortas, con 9,204 toneladas de contenido de cobre. No hubo una clara tendencia en la producción desde 1,971. Históricamente 20 á 30 % de sulfato de cobre ha sido obtenido por refinación de cobre, a través de una cristalización y el resto ha sido producido disolviendo scrapp de cobre en H_2SO_4 seguido de la cristalización. En 1,975 sin embargo, solamente 2,450 toneladas de cobre fueron recupera--



dos como compuestos químicos de scrapp en U.S.A. Esto - indica que una gran parte de la producción de sulfato de cobre ha sido de refinación de cobre.

El mayor uso del sulfato de cobre doméstico son:

- ★ 41 % en agricultura (incluye: fungicidas, alimentos suplementarios y nutrientes de suelos).
- ★ 27 % en algaecidas industriales.
- ★ 10 % en industria metalúrgica (activador en la flota--
ción de minerales de Pb, Zn y Co). P. 110
- ★ 5 % en celdas galvánicas y electroplating.

El precio está alrededor de \$ 2.00 por libra de cobre - contenido, mientras que un cobre refinado está por \$ - 0.70. Esto indica una fuerte demanda.⁸

Como una extrapolación de su importancia podemos mencio-
nar que:

1. Produce una sustancia en la forma sólida, mucho más - fácil de transportarlo y también de preservarlo.
2. Da un mayor decrecimiento en peso, y generalmente en - volúmen.
3. Produce un material generalmente de mayor grado de pu
reza que la solución de las cuales se deriva.
4. En la obtención de un producto final, si bien es cier
to de un mercado restringido, cuyo precio de venta -
con respecto al cobre refinado es mayor; tal es así -
que el cobre contenido en el sulfato cristalizado tie
ne un valor superior al precio de cobre electrolítico.

En grandes líneas podría expresarse que la inversión pa-
ra una planta de sulfato de cobre es semejante a una planta
de cementación de la misma capacidad, salvo que esta
última considera instalaciones demasiado simples, que a-
fectarían el costo de operación durante el funcionamien-
to de la misma.

II. T E C N O L O G I A G E N E R A L

II.A INTRODUCCION

En la Fig. (II.1) se presenta un esquema de la tecnología para producir sulfato de cobre cristalizado, el cual contempla un sistema de extracción por solventes con un extractante selectivo para cobre, que tiene la particularidad en tener mayor o menor capacidad de carga según el pH de la solución acuosa contactada.

Este extractante previo a la utilización es diluido a diferentes concentraciones según el contenido de cobre en la solución de cosecha, y para su dilución se emplea parafina o kerosene. El conjunto forma parte de la fase orgánica, que es inmisible con la fase acuosa, característica vital para un buen funcionamiento del proceso de extracción por solventes.

Extracción es designado al paso de iones cobre de fase acuosa (en este caso solución rica) a la fase orgánica; se realiza en varias etapas, generalmente en varias etapas en sistemas de contra-corriente. En cada etapa se mezclan ambas fases por algunos minutos a fin de posibilitar la siguiente reacción química:



Deduciendo en lo fundamental una regeneración estequiométrica de H_2SO_4 , a la vez que es recirculado al circuito de lixiviación junto con el cobre no extraído.

Aparte de la función del orgánico de extraer cobre, es actuar como portador de la misma de una fase acuosa a otra; es decir, comúnmente una descarga de cobre hacia una fase acuosa, siendo el orgánico recirculado permanentemente. Esta etapa se le denomina Re-extracción (Striping) según la siguiente reacción:



Esta última reacción solamente tiene validez parcial para el proceso de la Fig. (II-1), puesto que en aquel ca-

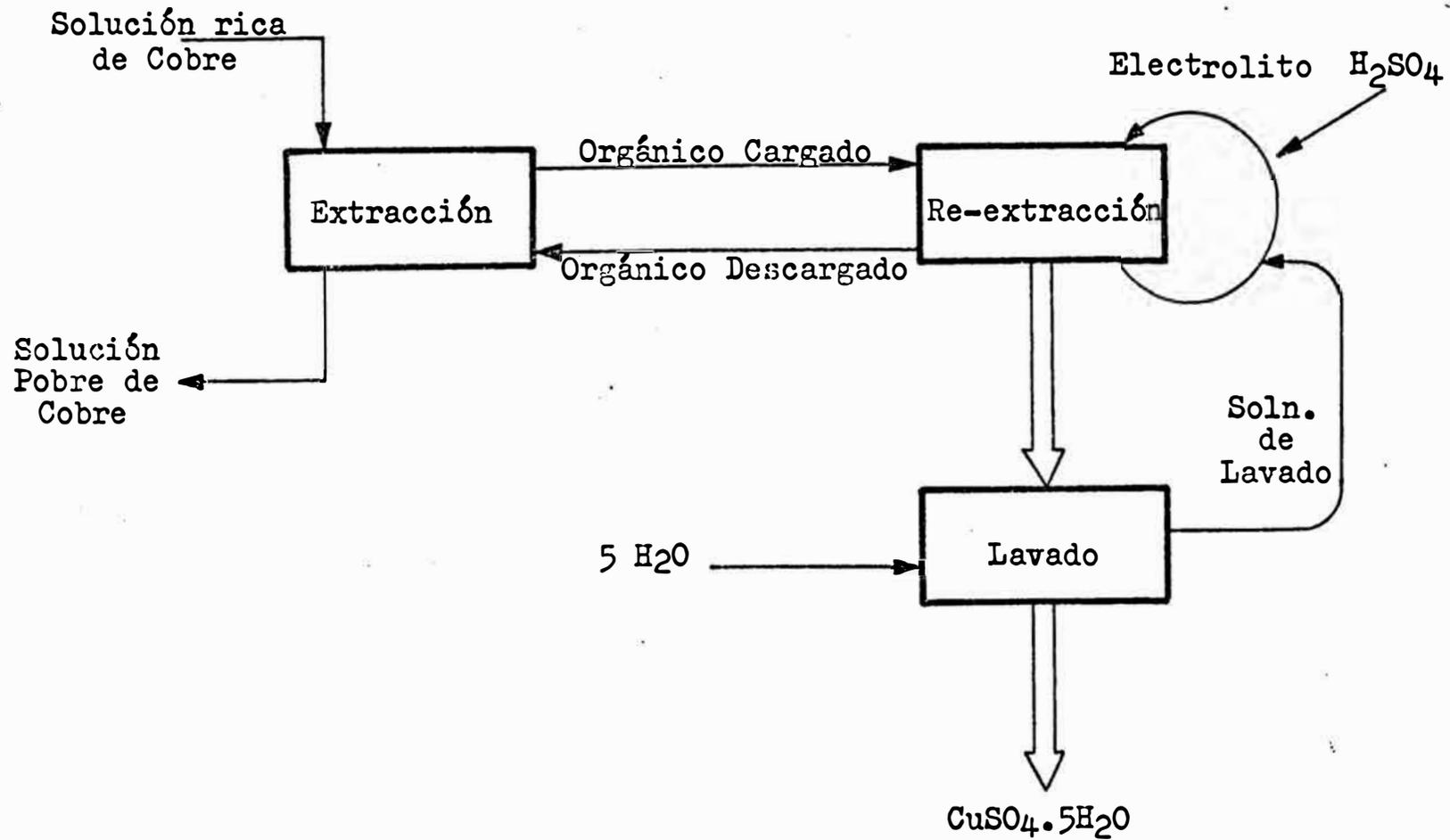
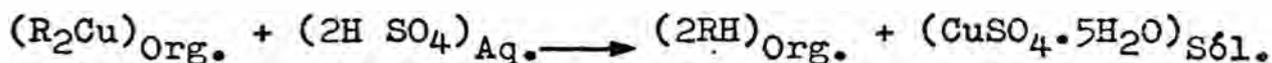


Fig. II.1 - Diagrama de Flujo para Producir $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

so particular se re-extrae el cobre a una solución acuosa saturada. La mayor parte del cobre pasa directamente a una fase sólida consistente en sulfato de cobre pentahidratado, según la siguiente reacción:



+ Fase Acuosa.

El traspado de cobre hacia la fase sólida es parcial, debido a que esta reacción implica un consumo de H_2SO_4 que incrementa la solubilidad del cobre según la Fig. (II.2). Recién al ajustar la concentración de ácido en el electrolito, se cristaliza el cobre que en primera instancia fue transferido a la fase acuosa. El núcleo de los cristales de sulfato de cobre se forma en la interfase orgánico-acuosa y su crecimiento posterior facilita la caída libre desde la banda de dispersión hasta el fondo del separador, siendo su densidad superior a la densidad del electrolito.⁹

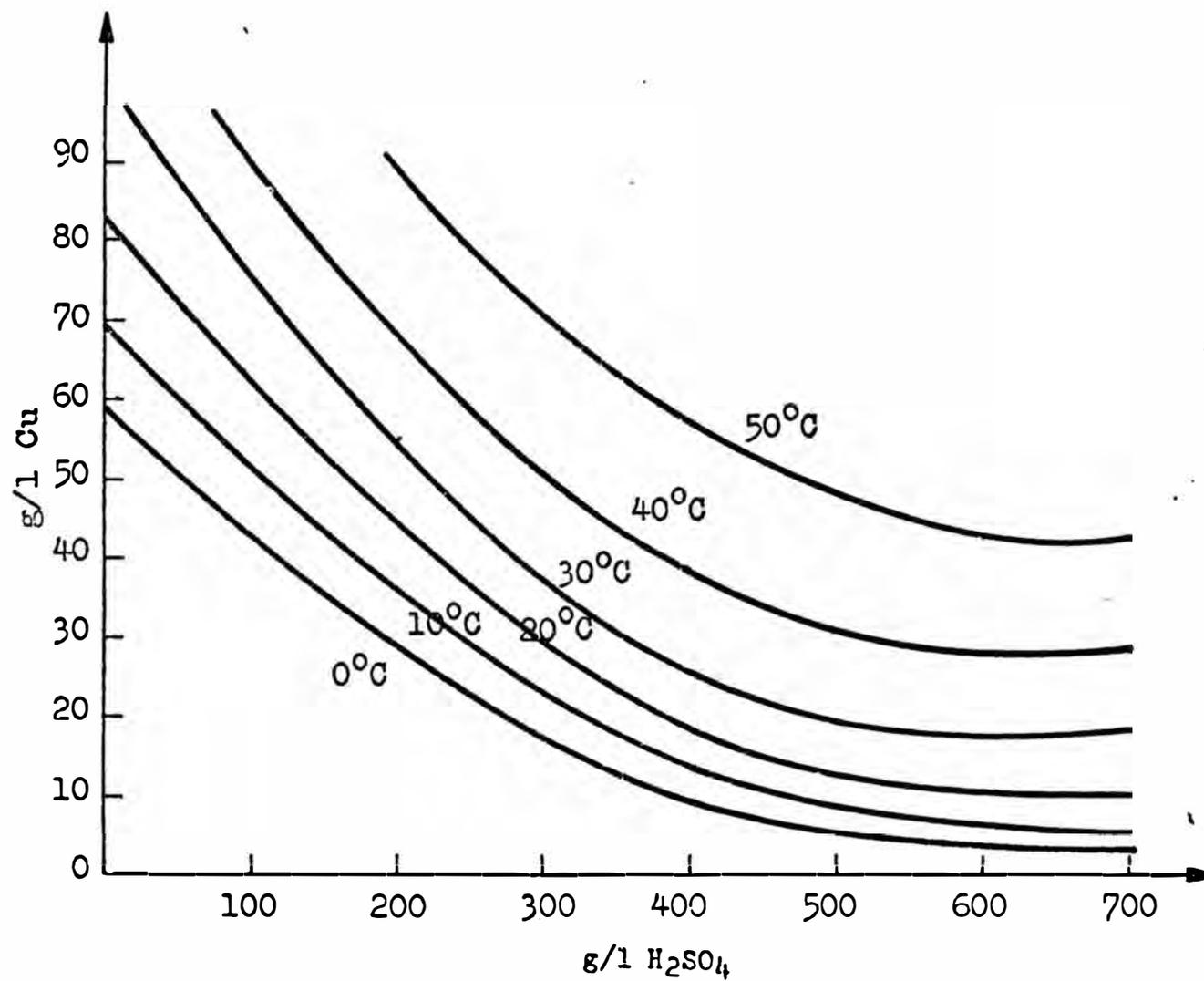
II.B PRINCIPIOS TEORICOS FUNDAMENTALES DE LAS ETAPAS INVOLUCRADAS

II.B.1 Extracción por Solventes (Termodinámica y Cinética).

* Termodinámica

El proceso de extracción por solventes, es una de las operaciones básicas que tiene como fundamento la difusión de materia, teniendo analogías con el resto de las operaciones de difusión (absorción, destilación, humedad, secado, adsorción y cristalización). Es una técnica para la separación de los componentes de una mezcla homogénea por la adición de una segunda solución que es inmiscible con el primero; es decir, una fase inorgánica conteniendo un soluto es íntimamente contactado con una fase orgánica conteniendo un extractante, siendo el objetivo fun-

Fig. II.2 - Curva de Solubilidad de Cobre en H₂SO₄.



damental que el soluto deberá ser transferido de la fase inorgánica a la fase orgánica (Fig. II.3).

Generalmente el soluto se distribuye entre las dos fases líquidas hasta que el equilibrio sea establecido. En una forma convencional se refiere Y al soluto contenido en la fase orgánica (extracto), X al residuo que queda en la fase inorgánica (raffinate) y solvente a la fase orgánica. Existe una relación entre ambos y es denominado Coeficiente de Distribución (D).¹⁰

$$D = \frac{Y}{X}$$

En un sistema de extracción de sobre a través de las oximas puede ser representado por:



De esta ecuación se ve claramente que (D) el coeficiente de distribución (gobernado por la posición de equilibrio) depende de la concentración de los protones libres (acidez). Es por esta razón que para representar la posición de equilibrio en forma completa se requiere de la adición de un tercer eje (concentración de hidrógeno) en la fase acuosa (Fig. II.4), estando situado toda posición de equilibrio ya no sobre una línea sino sobre una superficie.

La cantidad de soluto que puede ser recuperado de una solución particular al estar en equilibrio con un solvente, dependerá tanto de D como de la proporción volumétrica de ambos. Para sistemas que involucran interacciones físicas solamente, la miscibilidad varía con la concentración de soluto. Para un sistema de tres componentes es conveniente representarlo en un diagrama triangular (Fig. II.5), utilizándose un triángulo equilátero en el que los vertices representan los componentes puros, los lados las mezclas binarias correspondientes y los puntos del interior las mezclas ternarias. La zona de dos fases es la

Fig. II.3 - Fundamento de la Extracción por Solventes.

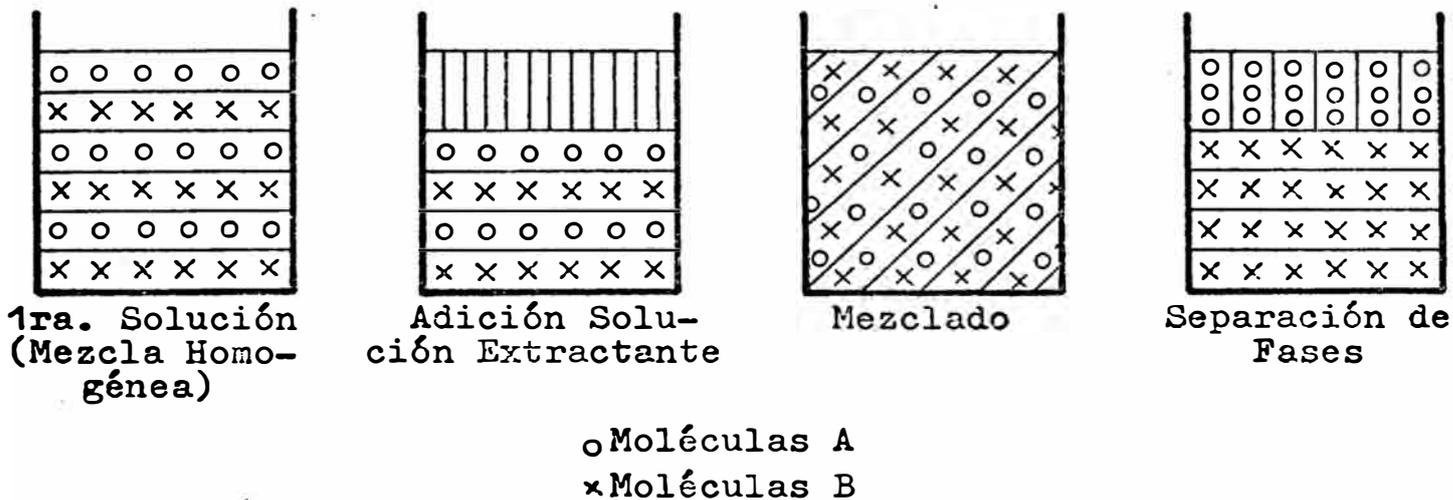


Fig. II.4 - Posición de Equilibrio resultante de la ecuación

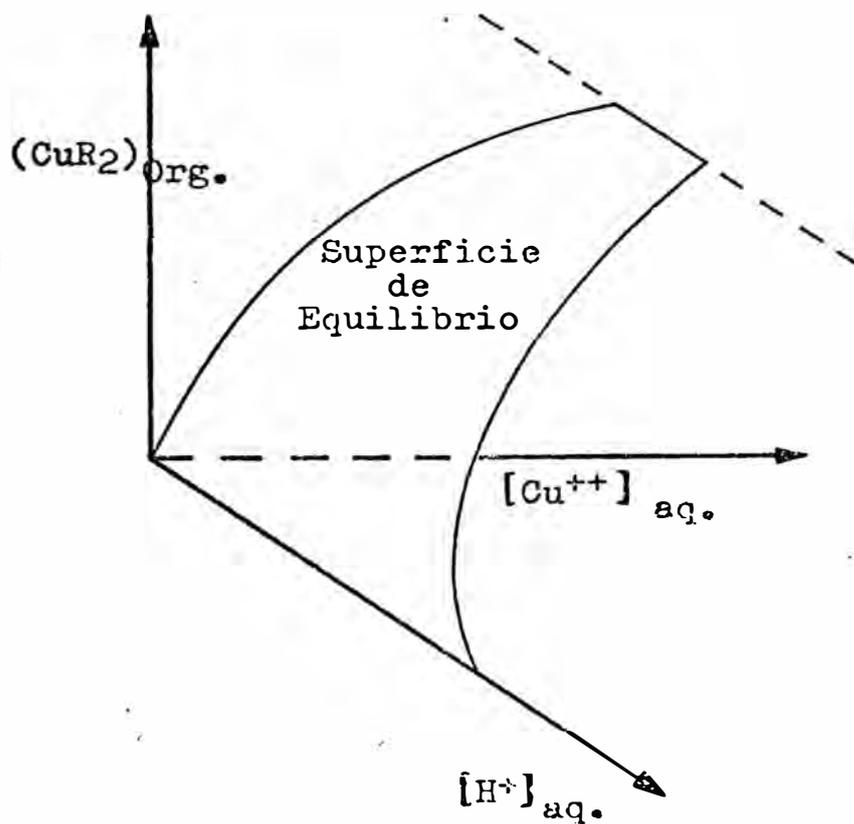


Fig. II.5 - Diagrama de Equilibrio para un Sistema Ternario.

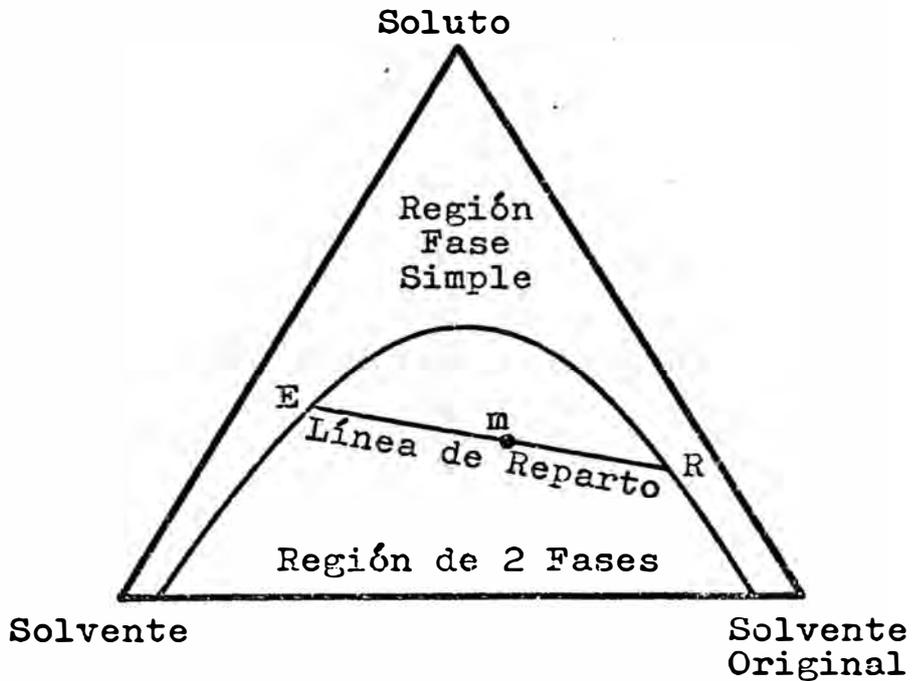
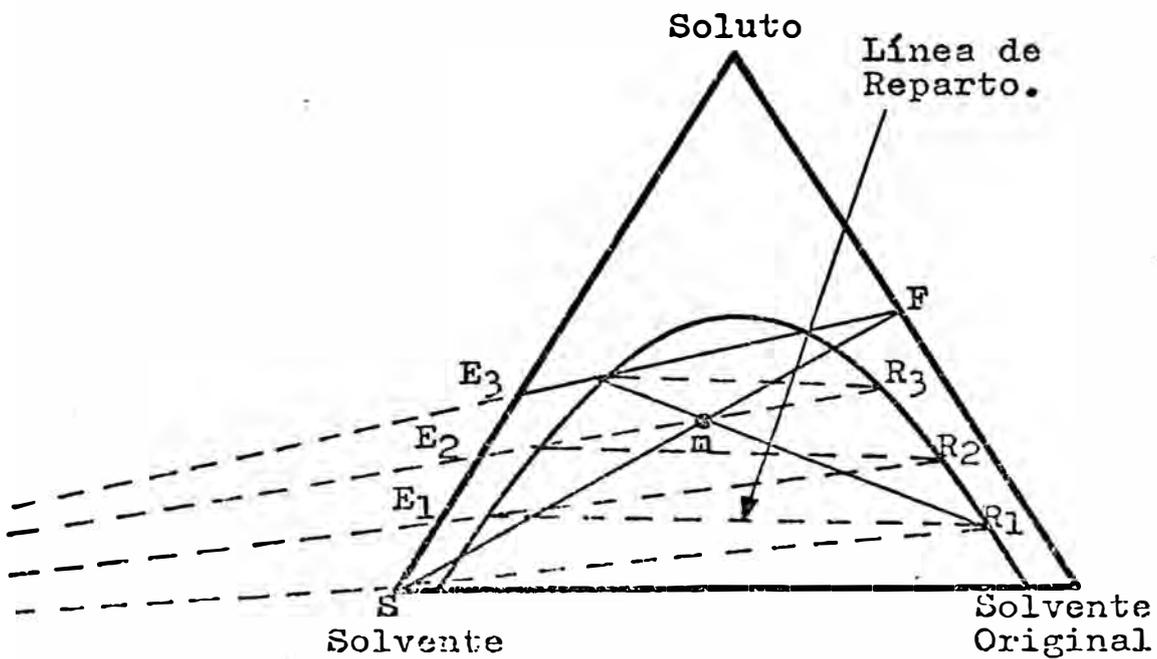


Fig. II.6 - Diagrama Triangular para un Sistema de 3 Etapas.



comprendida bajo la curva denominada binodal o isoterma de saturación; en ella, cualquier mezcla se escinde espontáneamente en dos fases que reciben el nombre de fases conjugadas y cuyos puntos representativos caen en dicha curva. Se suelen unir con una recta los puntos correspondientes a dos fases conjugadas, y esta recta recibe el nombre de recta de reparto. Así la mezcla correspondiente al punto m se separará en dos fases de composiciones E y R (por el método de la regla de palanca).¹¹

Tratándose de un sistema de varios etapas de extracción la composición de fases (extracto y raffinate), siempre estarán situadas sobre la curva binodal pero la recta enlazante de estos puntos no serán una recta de reparto puesto que estas fases no están en equilibrio (Fig. II. 6). La composición de alimento y solvente también pueden ser integradas en el diagrama y aplicando la regla de palanca se determina flujos; por decir, el punto m se localiza sobre la línea FS, de tal modo que se cumpla lo siguiente:

$$\frac{MS}{FS} = \frac{\text{Flujo Alim.}}{\text{Flujo Solv.}}$$

La línea que conecta E₃ y R₁ debe también pasar a través de M para satisfacer los requerimientos de balance de masa luego:

$$\frac{R_1M}{E_3M} = \frac{\text{Flujo Extractante}}{\text{Flujo Raffinate}}$$

con este método se determina fácilmente los flujos. Cabe remarcar que también cuando una separación es llevado a cabo por una interacción química específica, las dos fases son generalmente inmiscibles y el cambio de volumen que se realiza, son debido únicamente a la trans

ferencia de soluto, debiendo ser representado en un diagrama binario (Fig. II.7). Teniendo la misma mezcla de composición m , la composición de las fases conjugadas - estarán dadas por un punto tal como P sobre la línea de equilibrio; la proporción de extracto a raffinate estará dado por la relación QM/QP , los cuales son iguales a la proporción de solvente a alimento. El número de estados de equilibrio requeridos para llevar a cabo una - separación particular, pueden ser obtenidos gráficamente por el diagrama de McCabe Thiele (Fig. II.8).

Cinética:- La posición de equilibrio no da una guía como para determinar la velocidad de transferencia de soluto de una fase a otra. El proceso de extracción por solventes, convencionalmente ha sido considerado como - una operación de transferencia de masa y tal es así que la cinética de extracción ~~son~~ generalmente discutidos - solamente en términos de difusión entre dos fases.

Coleman y Roddy han revisado la cinética de extracción de una serie de metales por ácidos alkyf-fosfóricos y - han enfatizado la complicada naturaleza del mecanismo - de extracción. Sin embargo, aunque muchos datos experi~~mentales~~ mentales han sido acumulados, el mecanismo de extracción de metales básicos tales como cobre por extractantes hidroxí-oximas no han sido todavía claramente establecidos.¹²

La identificación de la verdadera reacción lenta (proceso controlado químicamente), ha sido complicado por la lenta difusión controlado por transferencia de masa; - tal es así que, usando simples técnicas de gotas, la región interfacial ha sido analizada por ser de vital importancia; es decir, usando técnicas de tensión interfacial y bajo condiciones donde la transferencia de masa es nulo, la velocidad de extracción fue críticamente de pendiente sobre la región interfacial.

Fig. II.7 - Diagrama de Equilibrio Simple con Fases Inmiscibles.

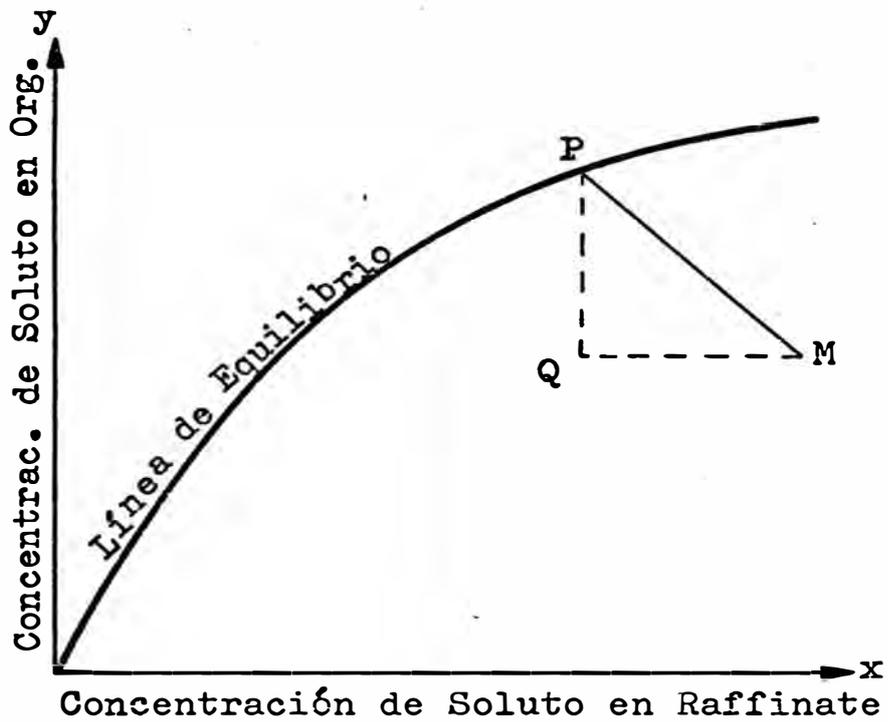
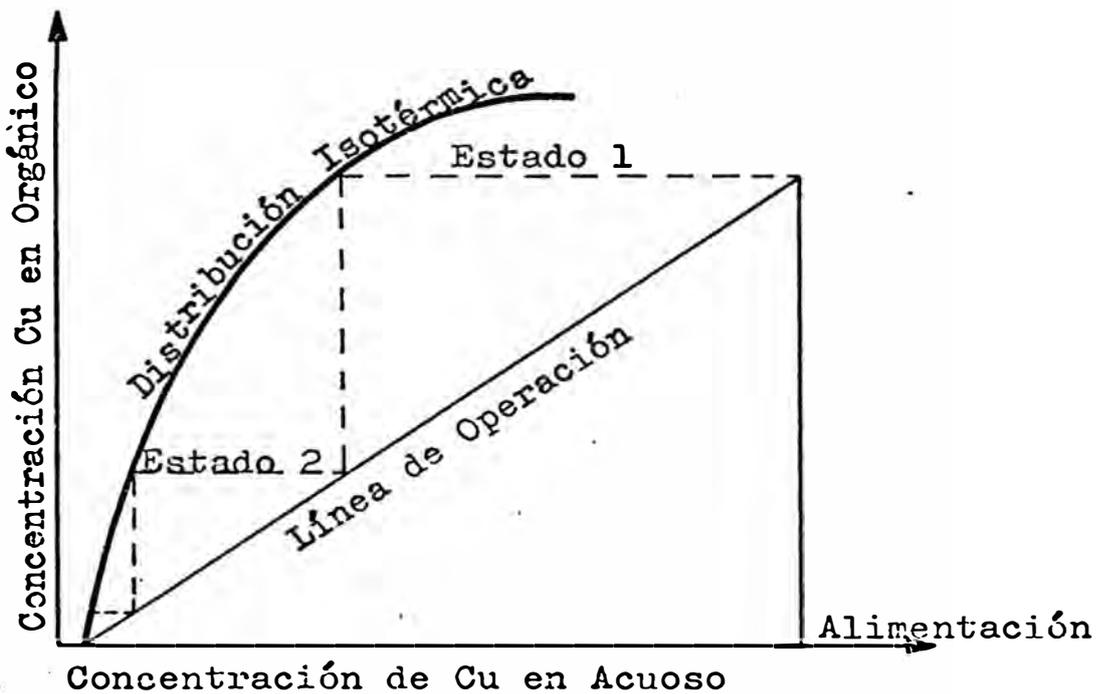


Fig. II.8 - Esquema del Diagrama de McCabe Thiele para Etapas en Contracorriente.



Correlacionando a otros procesos químicos, en donde involucran reacciones controladas químicamente, el mecanismo de extracción incluye las siguientes etapas básicas, cualquiera de los cuales puede ser controlado en una situación dada.

1. Difusión de reactantes a la interfase.
2. Adsorción de reactantes sobre la interfase.
3. Reacción química en la interfase.
4. Desorción de productos de la interfase.
5. Difusión de productos de la interfase.

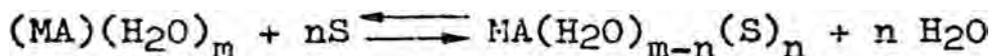
Por todo esto, la cinética de extracción puede resumirse en la Tabla II.a.

II.B.1.a Tipos de Reactivos - Principios Químicos Involucrados - Estructura.

Los más importantes extractantes comerciales, con sus respectivas estructuras y aplicaciones están dados en la Tabla II.b.

Extractantes Solvatantes

Se emplea la definición de Lewis, sobre lo que es una "base" (capacidad de donar electrones); luego, hay una serie de extractantes básicos que extraen especies metálicas por medio de una habilidad para solvatar el ión - hidrógeno. La reacción que se produce es la siguiente:



Siendo:

$(MA)(H_2O)_m$: Fase acuosa que contiene el metal solvatado con m moléculas de H_2O . El solvente se solvata con $(m-n)$ moléculas de H_2O .

$MA(H_2O)_{m-n}(S)_n$: El metal solvatado pierde n moléculas de H_2O por acción del orgánico S_n .

Extractantes Acidicas

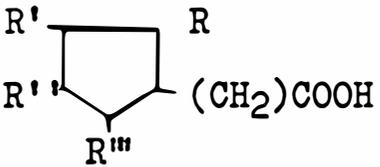
Estos extractantes intercambian el hidrógeno por el me-

Tabla II.a - Posibles Etapas de la Cinética de Extracción de Metales por Hydroxyoximas.

<u>Fase Orgánica</u>	<u>Región Interfacial</u>	<u>Fase Acuosa</u>	<u>Mecanismo de Control de la Reacción</u>
1) Difusión de 2(RH) a la interfase.		3) Difusión de $M(H_2O)_x^{n+}$ a la interfase.	Transferencia de masa.
	2) Adsorción de 2(RH).		
	4) Orientación de 2(RH) con grupos polares hacia la fase acuosa.		
	5) Adsorción de $M(H_2O)_x^{n+}$ sobre la interfase.		Densidad de tensión interfacial.
	6) Formación de complejo conjugado metal-ácido $[M(HR)_n]^{n+}$	7) Expulsión de agua de la interfase.	Químico.
	8) Ionización de: $[M(HR)_n]^{n+}$ a: MR_n y MH^+ .	9) Expulsión de iones H^+ .	Químico.
		10) Hidratación de H^+ a iones hidronium.	Muy rápido.
		11) Difusión de iones hidronium al seno de la fase acuosa.	Transferencia de masa.
	12) Reorientación de MR_n para llevar el metal al lado orgánico.		Densidad de tensión interfacial.

<u>Fase Orgánica</u>	<u>Región Interfacial</u>	<u>Fase Acuosa</u>	<u>Mecanismo de Control de la Reacción</u>
13) Intercambio de ligandas entre $(HR^+)_2$ en orgánico y MR_n en interfase.			Químico.
14) Difusión de MR_n y MR_n^+ a la fase orgánica.			Transferencia de masa.

Tabla II.b - Extractantes Comerciales, su estructura química y aplicaciones.

<u>CLASIFICACION</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>APLICACIONES</u>
1) <u>Solvantantes:</u>		
- Tributyl phosphate (TBP)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{Hg}\cdot\text{O} \\ \text{C}_4\text{Hg}\cdot\text{O} \\ \text{C}_4\text{Hg}\cdot\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \diagup \end{array} \text{P} = \text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> - Uranio de soluciones de lixiviación con HNO_3. - Separación de Zr/Hf de lixiviación con HNO_3
		<u>CANADA</u>
- Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{Hg} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{C} = \text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> - Extracción de Niobium de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$. - Separación de Zr/Hf de mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SCN}^-$.
- Dibutyl Carbitol. (Butex, Hexone)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_4\text{Hg} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> - Reprocesamiento de productos nucleares. - Extracción de Au de HCl/HNO_3.
2) <u>Acidicas:</u>		
- Acidos Naphtenic.		<ul style="list-style-type: none"> - Ninguna aplicación industrial.
- Acidos Versáticos.	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> - Separación Cu/Ni. - Extracción de tierras raras.

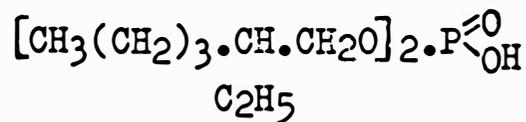
CLASIFICACION

ESTRUCTURA

APLICACIONES

- D2EHPA.

(Acido Di-2ethylhexyl - fosfórico).



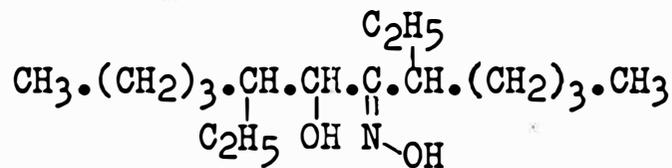
- Separación Co/Ni. x

- Tratamiento de uranio de soluciones de sulfato.

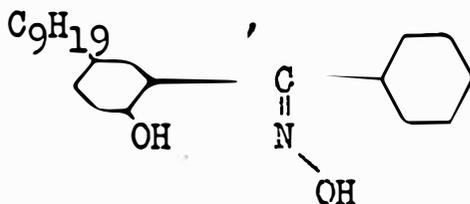
- Extracción de vanadio.

3) Quelatantes:

- LIX 63.



- LIX 65N.

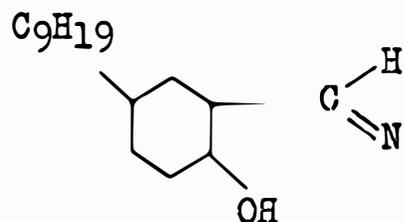


- LIX 64N.

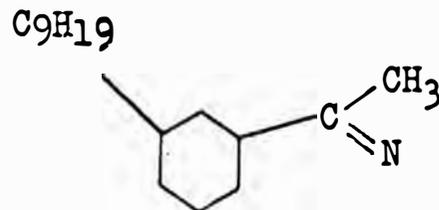
Mezcla de LIX 65N y LIX 63.

- Extracción de Cu de soluciones de sulfato.

- ACORGA P-5100.



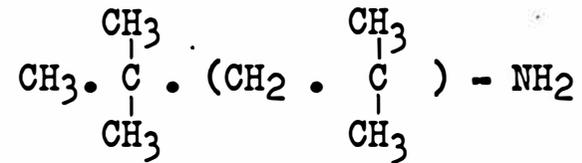
- SME 529.



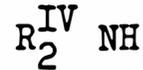
- Propuesto como alternativa a LIX 64N.

CLASIFICACIONESTRUCTURAAPLICACIONES4) Iónicos:

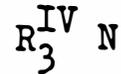
- Amina Primaria.
(Primene JMJ)



- Amina Secundaria.
LA-1, LA-2.



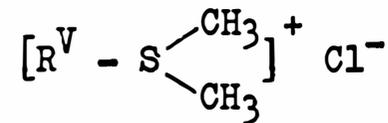
- Amina Terciaria.
Alamine 336.



- Amina Cuaternaria.
Aliquat 336.



- Acido Sulfúrico.



- Extracción de tungsteno.
- Extracción de uranio.
- Extracción de vanadio.

tal, formándose una sal. La reacción puede generalizarse así:



Siendo:

M: El metal a extraerse.

R-H: La molécula del orgánico.

nH⁺: Los iones hidrógeno liberados.

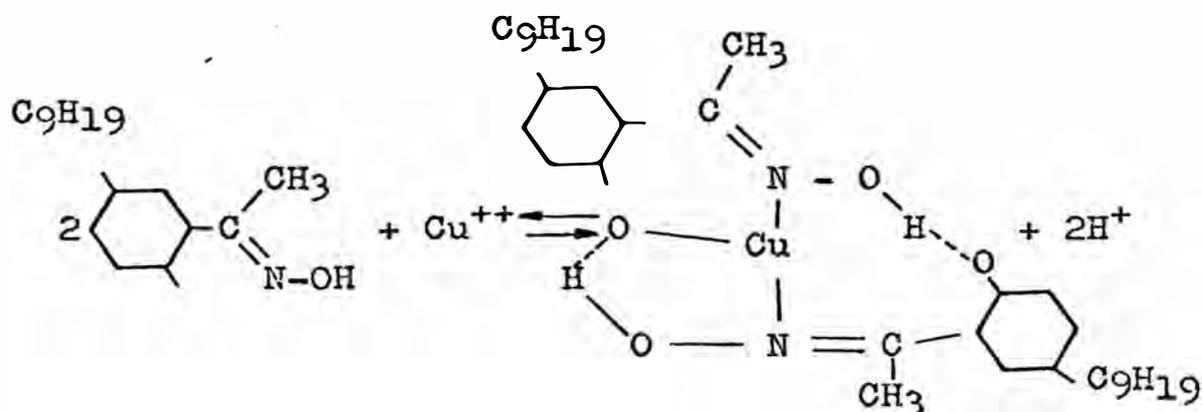
MR_n: El complejo o sal orgánico-metal.

Es necesario decir, que esta reacción es dependiente - del pH, y que cada metal es extraído en un rango de pH específico, como en el cuadro siguiente:

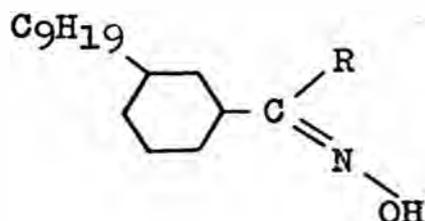
Fe	Cu	Zn	Ni/Co	Mn	Fe	Ca	Mg	Na	K
2		pH						8	

Extractantes Quelantes

Una serie de moléculas extractantes, los cuales pueden ser neutros o cargados, o pueden contener cero o una serie de iones H⁺ desplazables, señalan comportamiento de quelatación, tal es así que, la formación de estructuras - de anillo, involucrando la molécula extractante como un ligante al ion metálico como en la figura siguiente:

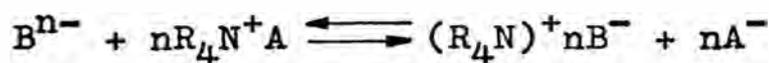


La serie Lix, es uno de los reactantes de este tipo que tiene mayor uso, principalmente para soluciones fuertemente ácidas (cristalización de sulfato de cobre), como es el caso de Lix-70, el cual fácilmente puede ser utilizado en la etapa de re-extracción - cristalización, - debido a la mayor concentración de H_2SO_4 que se necesita (300 á 400 g/l). En general la serie Lix, son fenoles con grupo fenil terciario.¹³



Extractantes Iónicos

Estos extractantes se caracterizan por extraer metales que se encuentran en forma de anión. Los más usuales - intercambiadores son las sales aminas de cadena larga - mediante la siguiente reacción:



donde:

B: Anion que está en la fase acuosa.

R_4N^+A : Sustancia orgánica.

A^- : Se intercambia con el ion B de la fase acuosa y queda libre.

$(R_4N)^+nB^-$: El cation de la amina cuaternaria se une al anion B^- .

Por lo general, a fin de que un compuesto orgánico sea satisfactoriamente usado a nivel comercial; es necesario, que cumpla las siguientes propiedades:

1. Baja solubilidad acuosa.
2. Alta solubilidad en la fase orgánica (tanto en el reactante por sí mismo, como en el complejo metal-orgánico).
3. Estabilidad química, tal que la degradación sea minimizado.
4. Alta capacidad de carga.
5. Rápida cinética de extracción.
6. Baja toxicidad e inflamabilidad.
7. Baja viscosidad.
8. Fácil disponibilidad en un precio razonable.

II.B.1.b: Operación de Extracción y Re-extracción - Iso- termas

Fundamentalmente el proceso de SX, se inicia con una operación de transferencia de masa en la cual un constituyente de una solución es transferido a otra solución a través de una interfase entre los dos.

Existen dos métodos principales usados para demostrar gráficamente el comportamiento de extracción de los extractantes.

1. Coeficiente de distribución (D).
2. Cargado máximo de solvente (% de extracción).

El coeficiente de distribución (D) es análogo a la constante de equilibrio de una ecuación química ordinaria, por lo que entonces es dependiente de las concentraciones químicas. La forma más simple de expresar es como sigue:

$$D = \frac{\text{Cu Fase Orgánica}}{\text{Cu Fase Acuosa}} \quad (\text{I})$$

Si correlacionamos con la ecuación general:



$$K = \frac{\text{CuR}_2 \cdot \text{H}^{+2}}{\text{Cu}^{++} \text{RH}_2} \quad (\text{II})$$

donde:

K = Constante de equilibrio.

Efectuando (I) y (II), y aplicando logaritmo se tiene:

$$\text{Log. } D = \text{Log. } K + 2 \text{ PH} + 2 \text{ Log. } RH$$

Por lo que se deduce que Log. D es proporcional al pH y están en una relación lineal de la forma:

$$y = a + bx \quad (\text{Fig. II.8})$$

Si $D = 1$ $\text{Cu}_{\text{org.}} = \text{Cu}_{\text{ac.}}$ y $\text{Log. } D = 0$; para este caso específico se le denomina pH_{50} y representa el 50% de cobre extraído.

La cantidad de metal a la cual un solvente dado retendrá, es llamado cargado máximo, y es una importante característica que debe ser determinado, puesto que gobierna la cantidad total de flujo necesario de solvente - para realizar una cierta cantidad de extracción.

Para cualquier estado simple de extracción, el porcentaje extraído es relacionado al coeficiente de distribución por la ecuación siguiente:

$$\% \text{ Extraído} = \frac{P \times D}{1 + P \times D} \times 100$$

donde:

P = Relación orgánico a acuoso (O/A).

D = Coeficiente de distribución.

La extracción relativa de dos elementos de la misma solución puede ser comparada, calculando el coeficiente de distribución de cada uno de ellos; llamándose un factor de separación o selectividad (S).¹⁴

$$S = \frac{D_{\text{Cu}}}{D_{\text{Fe}}} \quad \text{o} \quad \text{Log. } S = \text{Log. } D_{\text{Cu}} - \text{Log. } D_{\text{Fe}}$$

En pruebas de laboratorio que conducen a desarrollar un sistema particular, una serie de muestras diferentes de solución acuosa son añadidos a diferentes volúmenes de solvente orgánico y mezclados vigorosamente. Las fases

son luego separadas y analizadas. Diferentes cantidades. Diferentes cantidades de metal habrán sido transferidas de la fase acuosa a la fase orgánica, dependiendo sobre el volumen relativo de las fases y sobre el -- coeficiente de distribución.

Si estos datos, son luego ploteados en una gráfica de $[Cu]$ en fase orgánica versus $[Cu]$ en fase acuosa, el - ploteo resultante es llamado Distribución Isotérmica - (Fig. II.9). Para un buen sistema de extracción el grá- fico debe señalar 3 partes. La primera, cercana al eje Y con una pendiente ascendente, donde $[Cu]$ en fase orgá- nica aumente rápidamente para pequeños cambios de $[Cu]$ -- en fase acuosa. La segunda parte, el cambio de D es a- tenuante, incrementándose el $[Cu]$ en fase acuosa; y una tercera parte, donde el orgánico está totalmente carga- do de cobre y no puede retenerlo más en la fase acuosa, representando el máximo cargado.

Un importante uso de la Distribución Isotérmica, es una predicción del número de estados en en contracorriente en la cual deberá ser necesario lograr la extracción de metal a cualquier porcentaje. Este es realizado por el uso del diagrama de McCabe Thiele; es tal éste que el - diagrama de distribución isotérmica es ploteado en la - manera estándar y una segunda línea llamada "Línea de Operación", es dibujado sobre la misma gráfica. La pen- diente de la línea es numéricamente igual a la propor-- ción de la fase acuosa a la fase orgánica, y como una - primera aproximación se inicia en el origen de la gráfi- ca; además, esta línea de operación expresa gráficamente el balance de materia del sistema; o dicho de otras palabras, la línea de operación expresa matemáticamente el hecho de que durante la extracción, en cualquier eta- pa el incremento del $[Cu]$ en la fase orgánica, es igual al decrecimiento del $[Cu]$ en la fase acuosa, multiplica- do por el volumen relativo de acuoso a orgánico.

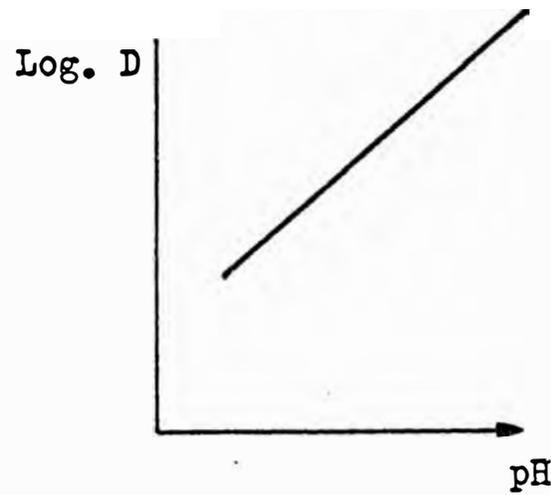


Fig. II.8 - Variación del coeficiente de distribución en función del pH.

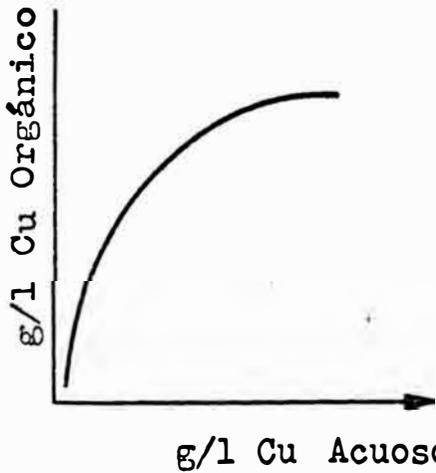


Fig. II.9(a) - Etapa de una isoterma de extracción.

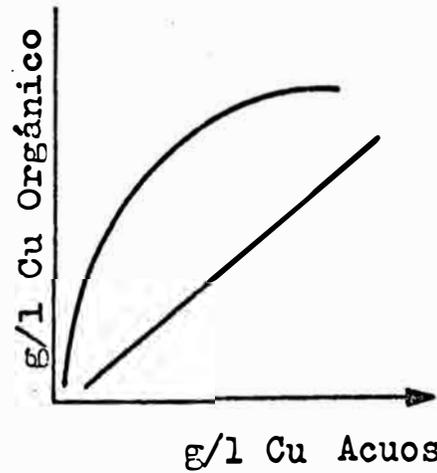


Fig. II.9(b) - Tratamiento de extracción con línea de operación.

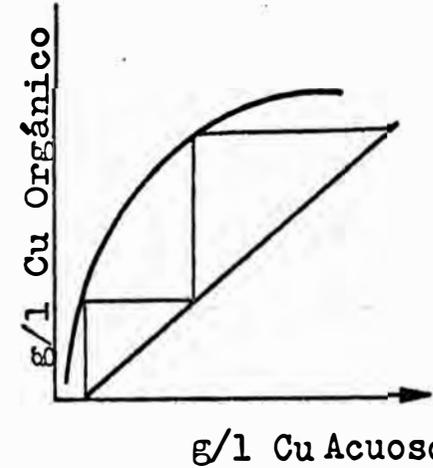


Fig. II.9(c) - Diagrama de McCabe-Thiele para un sistema de equilibrio.

Cuando la distribución isotérmica y la línea de operación son dibujados sobre la misma gráfica, el cálculo del número de etapas puede ser para cualquier sistema múltiple en contracorriente.

Una línea vertical es trazado inicialmente del [Cu] original de la fase acuosa; luego, cuando esta línea interseca a la línea de operación, una línea horizontal es trazado hasta que intersecte a la distribución isotérmica. Luego, una línea vertical es trazado hacia abajo hasta que intersecte la línea de operación. De esta manera una serie de etapas puede ser trazado entre la línea de operación y la distribución isotérmica.

En cada intersección con la distribución isotérmica, el valor correspondiente del [Cu] en las fases orgánica y acuosa, será el ensayo actual que se encontrará en un sistema de operación en contracorriente con el número de etapas.

La operación de re-extracción es el reverso de la extracción. En esta etapa, es re-extraído el Cu del orgánico cargado de los mezcladores, y este convertido posteriormente a una forma apropiada para retornar a la etapa de extracción. La selección de solución para usar como agente re-extractivo, tiene también muchas posibilidades tanto como la selección del solvente orgánico. El punto fundamental esta en las pruebas de laboratorio, en el mismo aspecto general como en el estudio de extracción.

De particular interés está en la posibilidad de producir un producto final como un precipitado sólido, en la operación misma de re-extracción; tal es el caso, de una cristalización para obtener sulfato de cobre en forma de cristales específicamente. El concepto de distribución isotérmica y cálculo de número de etapas son similares a lo descrito para la etapa de re-extracción.

Cabe destacar, mediante las Figs. II.10 y II.11, que - mientras A es buena para la extracción, E es buena para la etapa de re-extracción.

II.B.1.c Operación de Mezcla, Coalescencia y Separación

Desde que el trabajo de laboratorio ha señalado, que es posible extraer el constituyente deseado de una solución acuosa por un solvente orgánico, el próximo problema es separar la mezcla acuoso-orgánico y realizar alguna evaluación de pérdida de orgánico y sistema de operatibilidad. La separación de acuoso y orgánico llamado separación de fases o sedimentación, es frecuentemente realizado en sistemas mixers-settlers; en la terminología de SX, el uso de la palabra emulsión es generalmente reservado para situaciones donde la mezcla de acuoso y orgánico son sumamente lentas para su separación.¹⁵

Técnicamente la mezcla en el mixer es una emulsión; pero, por costumbre en Hidrometalurgia no es referido a una emulsión a menos que sea un problema. En cualquier situación, la separación bien marcada de acuoso y orgánico es de fundamental importancia para la practicidad del proceso y por ende el buen éxito en parte económica.

Es de importancia saber distribuir en Planta Piloto y Laboratorio, el problema de separación de fases, de tal forma que los trabajos den datos válidos.

La separación de fases se lleva a cabo en dos fases:

1. El llamado rompimiento primario; es decir, la masa de la mezcla se separa por un proceso de coalescencia y sedimentación en las dos fases componentes. Esta fase de rompimiento primario es la que controla el tamaño del sedimentador (Settler) para el diseño.
2. Seguido por un gradual aclaramiento de ambas fases, donde las gotas ultrafinas se asientan. Si este aclaramiento final no se lleva a cabo dentro del sedimentador

en un sistema en contracorriente, éste materialmente no daña la eficiencia del sistema.

Sin embargo, el raffinate debe tener todos los solventes finos removidos para evitar pérdida excesiva de solvente, y el solvente cargado debe estar libre de gotas finas de acuoso para evitar contaminación de la solución stripp.

El rate de coalescencia, es más rápido para sistemas con tensión superficial alta. Entonces, agentes activos de superficie, los cuales tienen menor tensión interfacial hacen que disminuya ese rate.

Emulsión y Dispersión

La mezcla de líquidos inmiscibles, como resultado de agitación o mezcla, es una emulsión o dispersión de un líquido en una fase continua del otro; en general, las dispersiones se consideran como emulsiones inestables o transitorias, cuya fase dispersa esta formada por gotitas relativamente gruesas. Las condiciones que gobiernan la formación de uno u otro tipo de dispersión han sido objetos de considerable estudio. Las gotitas dispersas no son generalmente uniformes en tamaño. La alta viscosidad de uno de los líquidos favorece que éste sea la fase continua.

La presencia de un emulsivo o agente de superficie activa tiene también gran influencia; y en general, el líquido en el cual el soluble es emulsivo, tiene la mayor tendencia a formar la fase continua. Se llama inversión al cambio de una fase dispersa a otra, y presumiblemente ocurre cuando la forma de emulsión existente, es la menos estable en las condiciones del sistema, La inversión puede ser causada por dilución de la emulsión con la fase dispersa.¹⁶

La estabilidad de una emulsión es una propiedad importante, pues en cada etapa de extracción es necesario se-

parar las fases. Se entiende por estabilidad, a la resistencia que ofrece la dispersión a la coalescencia de las gotitas de la fase dispersa. Para que una dispersión se "corte" o se separe en sus fases, han de pasar por los siguientes fenómenos:

1. Colisión: La sedimentación es más rápida cuando menos viscosa sea la fase continua, y cuanto mayor sea la diferencia de densidad entre ambas fases.
2. Floculación: Esta relacionada con el potencial Z, - que se forma en la superficie de esfuerzo tangencial dentro de la fase continúa. Si la fase dispersa es el líquido orgánico, ello conduce a gotitas que se cargan negativamente, rodeado de una capa inmóvil de iones de carga opuesta.
3. Coalescencia: Llamado así a la fusión mutua de dos o más gotas floculadas, lo que requiere perforación de la película que rodea las gotas. La fuerza impulsora es la tensión interfacial; y para líquidos en equilibrio, cuanto más alta es la tensión interfacial más rápida es la velocidad de coalescencia. En el caso de líquido no en equilibrio, el cambio de tensión interfacial durante la extracción, entre las gotas y el líquido circundante, influye en la velocidad de coalescencia.
4. Separación: El corte primario de una dispersión es ordinariamente tan rápido, que solo un breve período sin agitación suele ser suficiente para separar las fases. En procesos efectuados por lotes, la mezcla suele sedimentarse en el mismo recipiente en que se agitó. En procesos continuos, de ordinario se deja fluir la mezcla en un recipiente aparte para la separación de las fases.

Dispersión y Ccalescencia

Los aspectos físicos de SX, son fundamentalmente relacionados con la dispersión de las dos fases en la mezcla, el tipo de formación de gota y el rate y perfección del desenganche de fases.

El tamaño de gota esta gobernado por la agitación y el tipo de impeller, tensión superficial y densidades de las dos fases; por otro lado, cuanto más pequeño es el tamaño de gota, mayor es el rate de transferencia de ma sas. Unido con este incremento de la dispersión sin em bargo, es incrementado el tiempo de coalescencia requerido, y por ende, el tamaño del sedimentador. También, como el tamaño de gota de la fase dispersada decrece, - las gotas se comportan mas y más como esferas rígidas, y el rate de transferencia de masa decrece. El rate de transferencia de masa y el rate de coalescencia, serán dependientes de la proporción de fases y de la selección de fase cont ínua.¹⁷

La Fig. (II-12), señala la variación de la longitud de la banda de dispersión en función del flujo total por - unidad de área del sedimentador bajo condiciones variadas de mezcla expresadas por el término N^3D^2 , donde:

N: Velocidad del impeller (rev/seg).

D: Diámetro del impeller (pies).

Una de las mediciones, los cuales deben ser realizados en el laboratorio, conciernen a pérdidas de solvente en el raffinate. Puesto que estas pérdidas es uno de los elementos básicos para el costo del proceso.

Las pérdidas de solvente en un circuito de operación, - puede ocurrir por evaporación, ataque químico o por entrapamiento o solubilidad en el acuoso en la descarga - del circuito.

Se asume que ningún solvente será propuesto para uso comercial, si tiene un alto rate de ataque químico por

los componentes del sistema, que por supuesto deberá ser determinado por un período largo de prueba.

La pérdida de solvente por entrapamiento en el raffinate constituye uno de los grandes potenciales de costo del proceso. La medición de esta pérdida es dificultosa cuantitativamente, pero hay una serie de técnicas analíticas disponibles, los cuales ayudan a solucionar este problema; uno de ellos es hacer pasar el raffinate por una columna de carbón activado, y la cantidad de orgánico adsorbido sobre el carbón puede ser determinado analíticamente. Una segunda técnica es pasar el raffinate por un filtro de sílice, tratando el residuo con H_2SO_4 concentrado a alta temperatura para carbonizar cualquier material orgánico.

II.B.2 Cristalización de Sulfato de Cobre (Termodinámica y Cinética).

★ Termodinámica

La variación de energía libre, que tiene lugar al formarse un germen cristalino, puede descomponerse en dos sumandos (Fig. II.13). La energía libre F_1 , debida al desarrollo de las caras del germen cristalino venciendo - las fuerzas de tensión interfacial cristal-disolución, es positiva y proporcional a la superficie del germen; - la energía F_2 , debida al paso de las moléculas del estado de movilidad que caracteriza a la disolución al de relativa rigidez propio del sólido cristalino, es negativa y proporcional al volumen del germen. La suma de estas dos energías da para la energía libre total una curva en forma de campana (curva F de la Fig. II.13). El máximo de esta curva corresponde al tamaño crítico. Como el sistema siempre tiende a evolucionar en el sentido de - disminuir la energía libre total, los gérmenes de tamaño inferior al crítico tenderán a disolverse nuevamente, -

mientras que los de tamaño superior serán estables y crecerán al disminuir la energía libre total.

Las curvas de trazo continuo en la figura, corresponden a un determinado valor de la sobresaturación. Para una sobresaturación menor se obtendría para la variación de la energía libre total la curva F', cuyo máximo corresponde a un tamaño crítico de germen mayor que el anterior; es decir, que el tamaño de germen crítico es mayor al ser menor la sobresaturación. Esto también puede explicarse de una forma más intuitiva, suponiendo que la solubilidad de los gérmenes cristalinos es mayor mientras es menor su tamaño; así, una disolución saturada respecto a los cristales visibles, no lo está respecto a los gérmenes, por lo que estos se disuelven en ella. Para una cierta sobresaturación, la disolución aparecerá como saturada para los gérmenes del tamaño crítico y, como no saturada para los de tamaño inferior; al crecer la sobresaturación, el tamaño del germen para el cual la disolución no está todavía saturada, va siendo cada vez menor. Luego la regla general sería que, para obtener cristales pequeños hay que conseguir sobresaturación lo más altas posibles; esto tiene sin embargo, un límite práctico, pues cuando la sobresaturación es muy elevada y se consigue un tiempo muy corto, el tamaño de las partículas individuales es tan pequeño que el aspecto cristalino llega a perderse por completo, obteniéndose la sustancia en forma pulvurulenta como ocurre en la precipitación con reactivos químicos, o en la evaporación instantánea de disoluciones por disminución brusca de la presión.

★ Cinética

La cinética de cristalización (velocidad de evolución -- del sistema), relaciona 2 procesos que se realizan con -

cierta independencia uno del otro; formación de núcleos cristalinos y el crecimiento de los cristales, dependientes de la sobresaturación.

Según Miers, existe una curva de sobresaturación $A'B'$ // $A B$ (Fig. II.14), solamente en los puntos inferiores a aquella tiene lugar la formación de núcleos. La zona comprendida entre las 2 curvas corresponde a estados meta-estables de la disolución; en ella, no es posible la formación de núcleos, sino el crecimiento de los ya formados. Con arreglo a este simple esquema, si a una disolución que se encuentra en la zona meta-estable se le agrega una siembra de pequeños cristales (procedente de una operación anterior o de cristalizar una disolución muy sobre enfriada), estos cristales crecerán uniformemente sin que tenga lugar la formación de nuevos núcleos. ¹⁸

II.B.2.a Equilibrio de Cristalización - Fundamentos

Para disoluciones relativamente diluídas, generalmente se trazan las curvas de solubilidad en el intervalo de concentraciones y temperaturas interesante en la práctica, lo que da un aspecto distinto a los diagramas de temperatura vs. composición, frecuentemente en las disoluciones acuosas de sales minerales se forman hidratos cuya solubilidad en determinados intervalos de temperatura, es menor que la del compuesto puro, y por lo tanto cristalizan. Cada hidrato tiene su límite de existencia y su propia curva de solubilidad, variable con la temperatura.

Cuando se conocen los diagramas de solubilidad, es fácil calcular los rendimientos que se pueden esperar de una cristalización llevada a cabo dentro de ciertas condiciones en el sistema de que se trate, los cálculos se limitan, en general, a balances sencillos de materia entre -

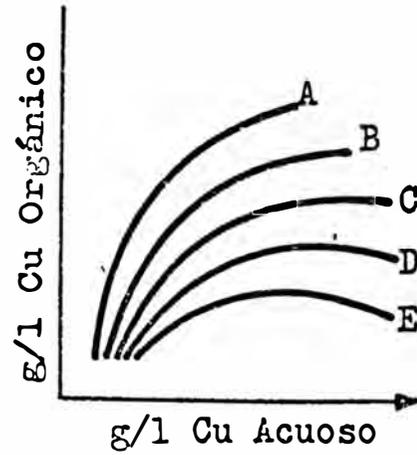


Fig. II.10 - Isoterma de extracción para diferentes concentraciones de orgánico.

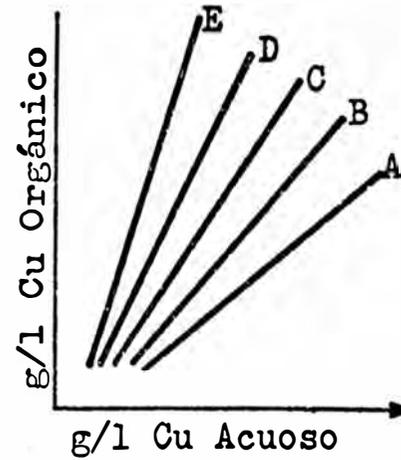


Fig. II.11 - Isoterma de re-extracción para diferentes concentraciones de orgánico.

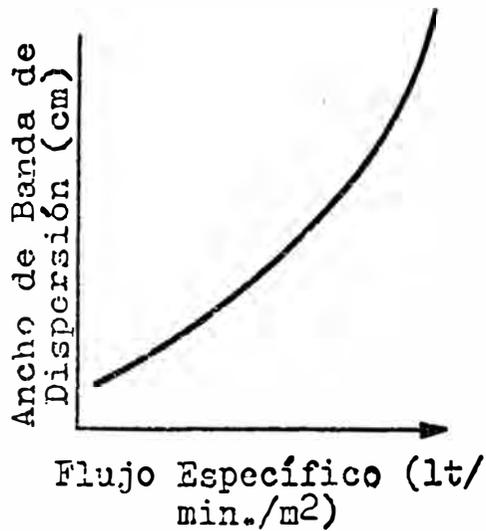


Fig. II.12 - Variación del ancho de la banda de dispersión en función del flujo específico.

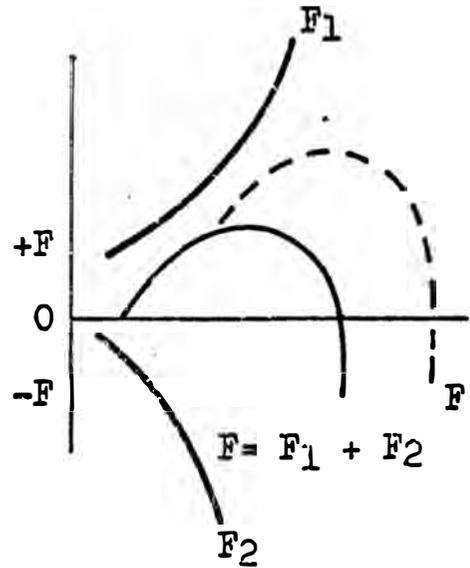


Fig. II.13 - Variación de la energía libre con el tamaño del grano.

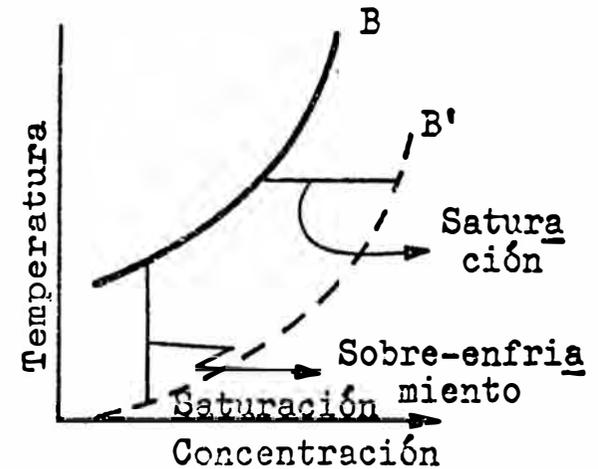


Fig. II.14 - Curva de sobresaturación en función de la concentración y temperatura.

las condiciones iniciales y finales. Los valores obtenidos deben considerarse como rendimiento límite dentro de las condiciones de cada enunciado, y sin especificación en cuanto al tiempo requerido por la operación ni al tamaño de los cristales producidos, ya que estos cálculos se basan en admitir que se alcanza el equilibrio indicado por los diagramas.

Las relaciones solubilidad-temperatura en un sistema de tres componentes pueden ser bastante complicadas, sobre todo cuando hay posibilidad de formación de compuestos intermedios (hidratos, sales dobles, etc.). Estos diagramas ternarios son útiles para dar una idea de conjunto, pero no se prestan bien para la realización de cálculos de cristalización. J.M. Bell y W.C. Taber, han estudiado el sistema de tres compuestos $\text{CuO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Las condiciones de equilibrio para sulfato cúprico, H_2SO_4 y H_2O a 25°C son indicados en la Tabla II.C. De acuerdo a la Fig. II.15 la curva se aproxima al lado del triángulo, señalando que la solubilidad es disminuido - por la adición de H_2SO_4 ; y entre B y C, las líneas enlazantes corresponden puntos para solución y residuo, todos encontrándose en el punto 5 (fase sólida pentahidratada). De C a D las líneas se encuentran en el punto 3 (fase sólida trihidratada) y de D a E las líneas convergen el punto 1 (fase sólida mono-hidratada). Solamente una línea fue determinada fuera de E y este indica que la fase sólida es anhidra.

La curva de solubilidad del sulfato cúprico con incremento continuo de H_2SO_4 señalarán:

- 1) Variación de solubilidad y composición constante de sólido, o
- 2) Solubilidad constante y variación de la composición del sólido.

De esto H.W. Foote señaló que a 25°C el rango de estabilidad del pentahidratado es de 0 a alrededor de 47.66 % de H₂SO₄, del trihidratado (50.23 á 54.78 % de H₂SO₄), - del monohidratado (61.79 á 85.46 % de H₂SO₄) y de la sal anhidra por encima de 86.04 % de H₂SO₄.¹⁹

La solubilidad del sulfato cúprico en H₂O han sido medidos por muchos investigadores, A. Etard, T. Gruner y R. Brandes, etc. El mejor valor representativo para la solubilidad expresado en 100 gr de H₂O y 100 gr de solución, son:

	0°C	10	20	30	40	60	100	140	180
Solución	12.5	14.3	17.2	20.0	22.5	28.5	43.0	44.5	43.0
H ₂ O	14.3	17.4	20.7	25.0	28.5	40.0	75.4	80.2	75.0
Fase Sólida		CuSO ₄ .5H ₂ O					3H ₂ O	H ₂ O	

II.B.2.b Formación de Núcleos, Crecimiento y Distribución de Tamaños de los Cristales

Se sabe que en el mecanismo de cristalización intervienen dos fenómenos diferentes que son:

- 1) Formación de núcleos o gérmenes cristalinos.
- 2) Crecimiento de los cristales.

Ambos dependen de la sobresaturación, pero de forma diferente. Para que se forme un germen cristalino es preciso que, en un instante determinado, coincidan en un pequeño entorno de la masa de la disolución, un cierto número de moléculas de la sustancia disuelta.

El número de gérmenes que se forman en un volumen determinado de la fase líquida depende de la sobresaturación, puesto que al disminuir el tamaño crítico será mayor el número de cristalitos que pueden originarse al cambiar de fase una determinada fase de soluto, dependiendo de la velocidad de difusión de las moléculas de soluto, los

cuales tienen que trasladarse en el seno de la disolución para que los gérmenes se formen y lleguen a alcanzar el tamaño crítico.

Al crecer la sobresaturación aumenta la viscosidad, disminuyendo la velocidad de difusión. En general, la formación y el crecimiento de los gérmenes tienen lugar con una cierta simultaneidad; por ello, cuando se desea conseguir cristales de tamaño uniforme, el camino más seguro es introducir en la disolución ligeramente sobresaturada un cierto número de cristales pequeños para que crezcan en ella (cristalización con siembra). El crecimiento de los gérmenes cristalinos estables, se realiza a expensas de las moléculas disueltas en la disolución sobresaturada.

La velocidad de crecimiento, puede considerarse como directamente proporcional a un potencial e inversamente -- proporcional a una resistencia.

El potencial es la sobresaturación; en cambio la resistencia puede considerarse como:

- a) Resistencia a la difusión de las moléculas hasta que alcancen la superficie del cristal.
- b) Resistencia específica de cada cristal, que depende de su orientación con respecto al retículo cristalino.

La resistencia del Tipo a) puede explicarse por la teoría de las capas de tránsito. El acceso de las moléculas disueltas tiene lugar por difusión a través de una capa estacionaria que rodea al cristal; este fenómeno de difusión, más lento que los demás, es el que determina la velocidad de crecimiento. El espesor de la capa de tránsito debe lógicamente disminuir al aumentar el movimiento relativo entre la fase sólida y la líquida, y, en efecto, se encuentra experimentalmente que la velocidad

de crecimiento aumenta cuando el sistema se somete a agi-
tación, pero sólo hasta cierto límite a partir del cual
permanece constante.

La existencia de una resistencia específica, diferente -
para cada cara, es necesaria para explicar la constancia
de la forma del cristal durante su crecimiento. Si la -
velocidad de crecimiento fuese igual para todas las ca--
ras, los de mayor superficie se desarrollarían más, ha--
ciendo desaparecer a los menores y variar la forma del -
cristal. Hay pues, que admitir que la resistencia al -
crecimiento es mayor en unas caras que en otras, depen-
diendo de su orientación; lo que puede explicarse por la
existencia de valencias residuales, variables en su in-
tensidad, según la posición de la cara respecto a la red
cristalina.

La velocidad de crecimiento no aumenta indefinidamente -
con la sobresaturación o el sobre-enfriamiento, pues al
hacerse éstos mayores se eleva la viscosidad y disminuye
la velocidad de disminución.

La distribución de tamaños en una masa cristalina indus-
trialmente es importante; es decir, obtener cristales de
un tamaño tan uniforme como sea posible, prefiriéndose,
en general, cristales de no muy grandes dimensiones, por
facilitar el transporte, empaquetado, etc.

Una determinada masa de sustancia cristalizada puede pre-
sentarse en muchos cristales pequeños o en pocos grandes,
dependiendo de las condiciones en que se haya llevado a
cabo la cristalización; interviniendo simultáneamente en
el resultado la formación de núcleos y el crecimiento de
cristales. La Fig. II.16 expresa la intensidad de cada
uno de estos fenómenos en función de la sobresaturación.
Puesto que se trata de fenómenos hasta cierto punto inde-
pendientes y de mecanismos distintos, ambas curvas podrán

estar muy separadas o llegan casi a superponerse. Sin embargo, y sobretodo en el caso de las disoluciones, ambos fenómenos suelen presentarse simultáneamente, al menos para un cierto intervalo de la sobresaturación, manteniéndose siempre la curva de la velocidad de crecimiento más a la izquierda que la formación de núcleos.

Para evitar en lo posible la formación espontánea de núcleos, se agrega una siembra de pequeños cristales ya -- formados, seleccionados mediante un tamizado previo, y se mantiene la sobresaturación en un valor relativamente bajo. Aún así, es difícil impedir aumentos locales de la concentración con producción de núcleos, o bien roturas de cristales ya formados; conduciendo ambas causas a que la dispersión de tamaños sea mayor en los cristales obtenidos que en los de siembra.

II.B.2.c

La cristalización es un fenómeno exotérmico. En la cristalización a partir de disoluciones es menor, en general, el calor producido, y su influencia en el proceso es relativamente pequeña si intervienen transformaciones de elevada tonalidad térmica como la evaporación. Cuando se trata solamente de enfriar las aguas madres hasta una determinada temperatura, la eliminación del calor de cristalización puede intervenir en forma apreciable y deberá tenerse en cuenta en los cálculos.

Son escasos los datos de calor de cristalización en la bibliografía química, con más frecuencia se encuentra el calor de disolución (calor de dilución-calor de cristalización), cuyo valor absoluto no difiere mucho de aquél, ya que el calor de dilución suele ser pequeño. Para algunos sistemas se dispone de diagramas entálpicos completos, que permiten calcular con exactitud y rapidez el efecto térmico, por diferencia de ordenadas entre los pun

tos correspondientes a los estados inicial y final, localizados por la temperatura y composición del sistema al iniciarse y finalizar la cristalización.²⁰

Tabla II.c - Condiciones de Equilibrio para Sulfato Cúprico, H_2SO_4 y H_2O a $25^\circ C$.

<u>Sp. gr</u>	<u>Solución</u>		<u>Residuo</u>		
	<u>% CuO</u>	<u>% SO₃</u>	<u>% CuO</u>	<u>% SO₃</u>	
1.2142	9.17	9.26	30.24	30.35	
1.2248	5.91	15.90	30.62	31.30	
1.2593	3.39	23.09	29.11	31.08	CuSO ₄ ·5H ₂ O
1.2934	1.82	28.75	31.15	31.70	
1.4061	1.32	39.74	30.34	32.08	
1.4256	-	41.29	29.81	35.25	CuSO ₄ ·5H ₂ O CuSO ₄ ·3H ₂ O
1.4249	-	41.04	27.4	38.47	
1.4516	1.38	43.63	32.65	38.29	
1.4915	1.02	47.86	32.77	38.70	CuSO ₄ ·3H ₂ O
1.5124	-	49.07	20.16	47.54	
1.5408	.38	51.46	30.42	46.89	
1.5643	.368	53.51	26.34	48.73	
1.6824	.104	62.14	26.46	51.76	CuSO ₄ ·H ₂ O
1.7752	.105	68.34	31.82	51.82	
1.8118	.15	72.41	30.50	54.12	
1.8266	.07	74.26	30.50	59.70	CuSO ₄

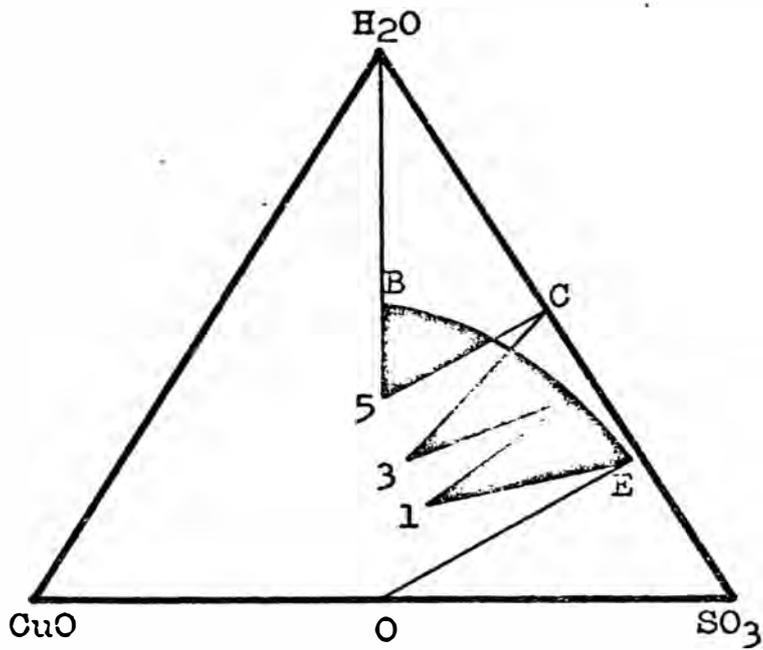


Fig. II.15 - Solubilidad del Sistema CuO - SO₃ - H₂O.

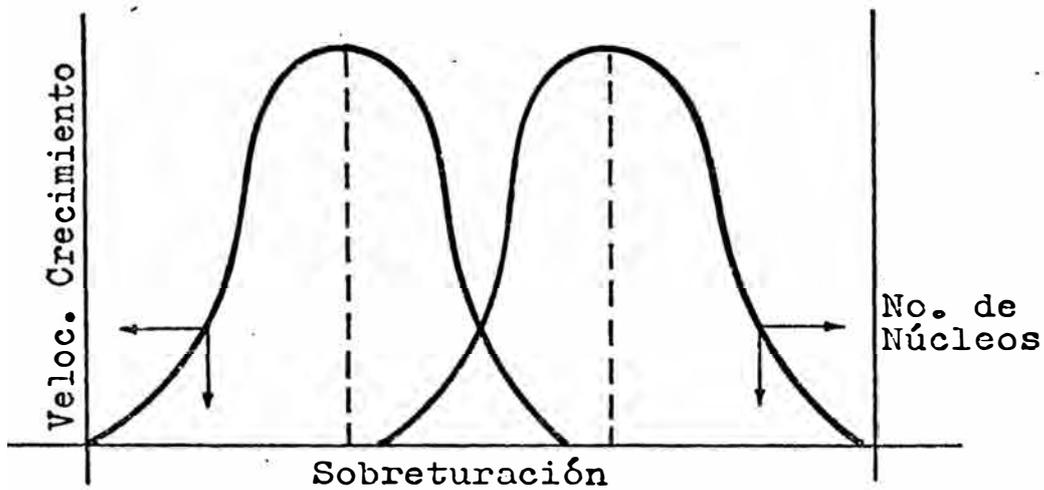


Fig. II.16 - Comparación de los Fenómenos de Crecimiento y Nucleación.

III. I N G E N I E R I A G E N E R A L

III.A PARTE EXPERIMENTAL

III.A.1 Experiencias Preliminares

Estas experiencias se llevaron a cabo a nivel de laboratorio para visualizar en forma objetiva los parámetros principales del proceso.

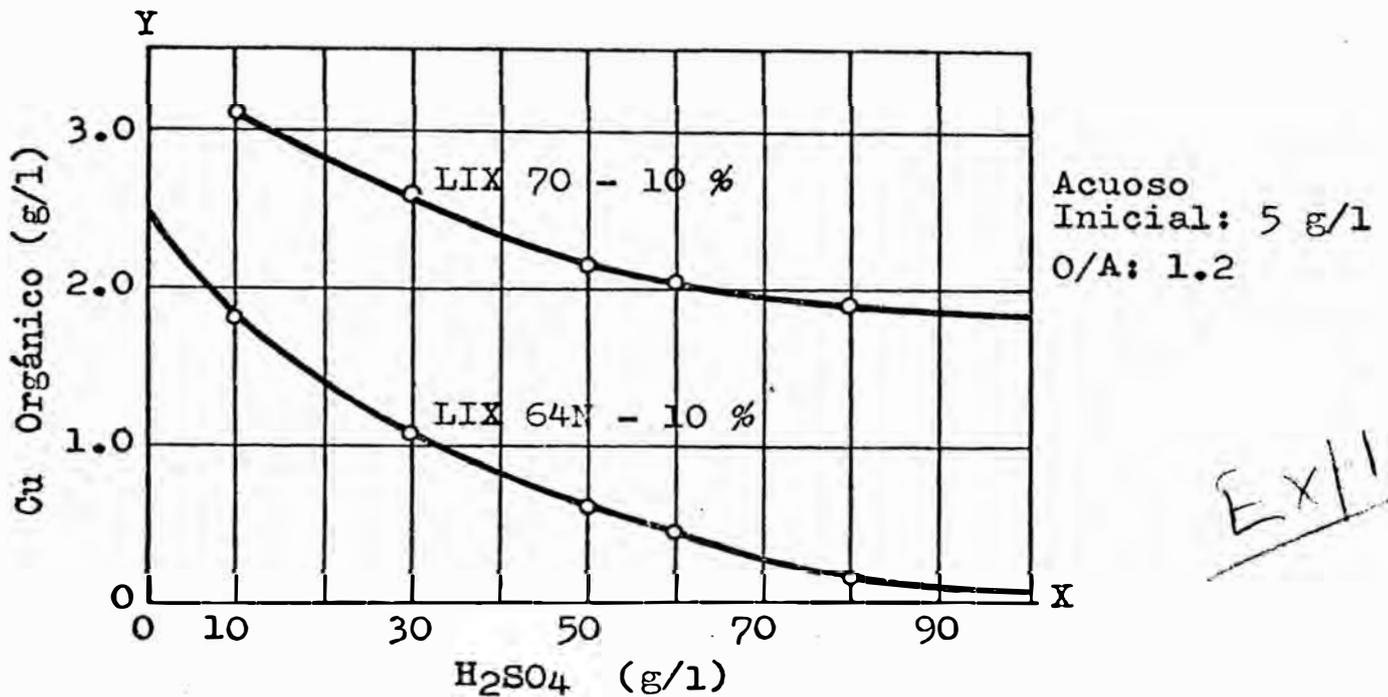


Fig. III.1 - Ísoterma de extracción para los reactivos LIX 70 y LIX 64N.

La extracción es mayor para el LIX 70, conforme aumenta el nivel de H₂SO₄. Por esta razón es conveniente trabajar con el reactivo orgánico LIX 70 en rangos más ácidos.

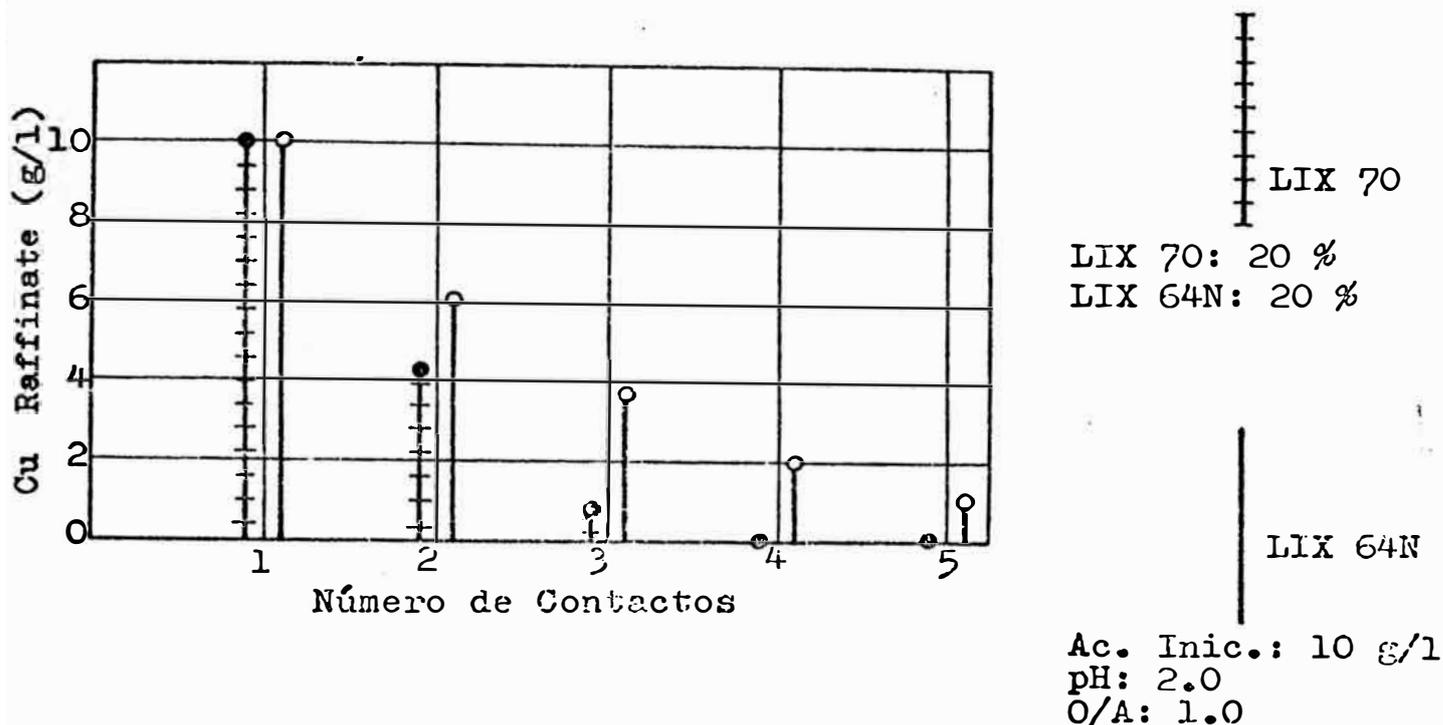


Fig. III.2 - Raffinate producido en función del número de contactos con los reactivos orgánicos LIX 70 y LIX 64N.

Justamente en tres contactos se tiene 0 g/l de Cu - para el LIX 70, no ocurriendo en el caso del reactivo LIX 64N que necesita cinco ó más contactos, deduciéndose su funcionalidad del reactivo LIX 70 frente al pH.

Esta prueba preliminar se realizó para visualizar - la solubilidad del cobre en función del contenido - de H_2SO_4 , empezando a cristalizarse a 400 g/l H_2SO_4 , fijando de esta manera la concentración de cobre en el orgánico descargado.

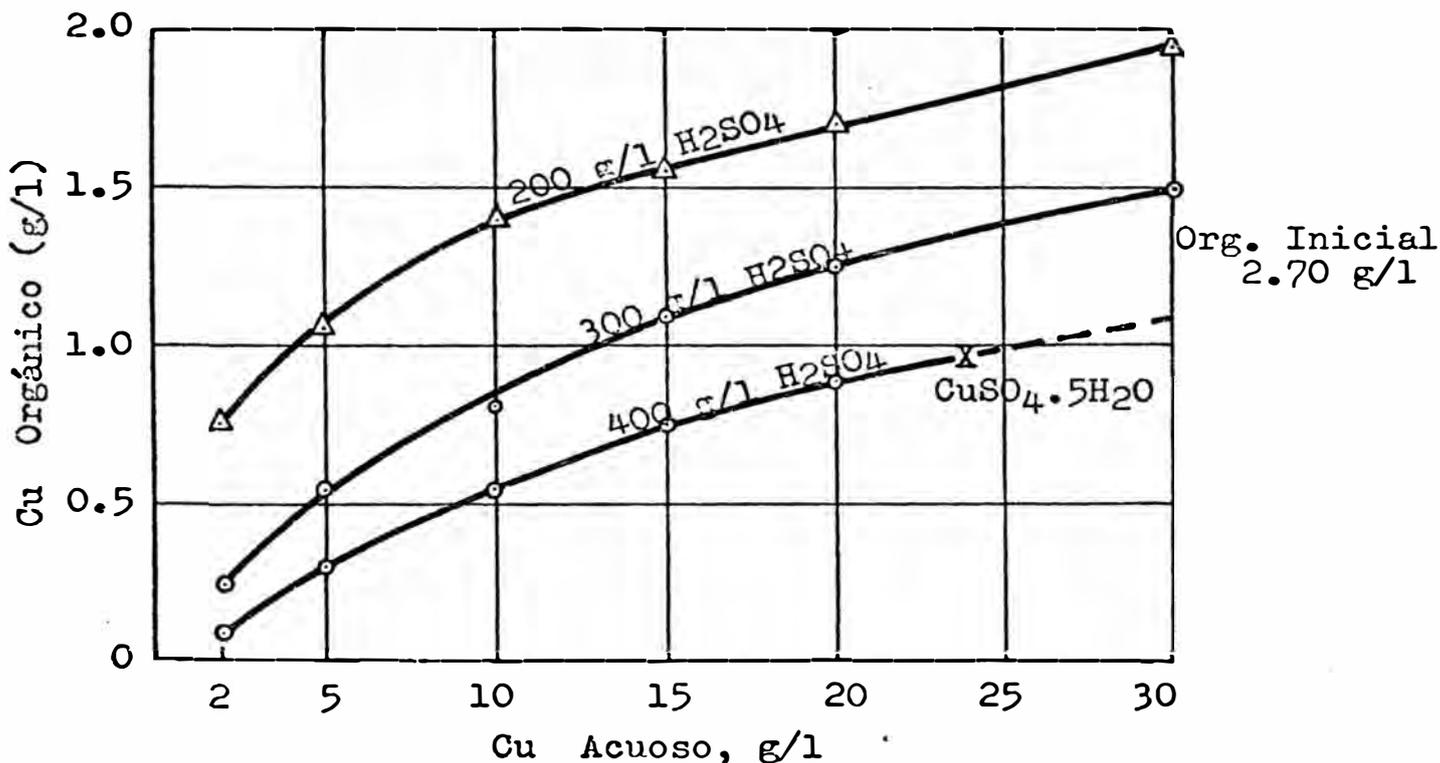


Fig. III.3 - Isoterma de re-extracción para el reactivo LIX 70 (10 %), en diferentes concentraciones de H₂SO₄.

En las Figs. III.4 y III.5, se concluye que para un tiempo de contacto de 2 minutos, se alcanza un 95 % de recuperación.

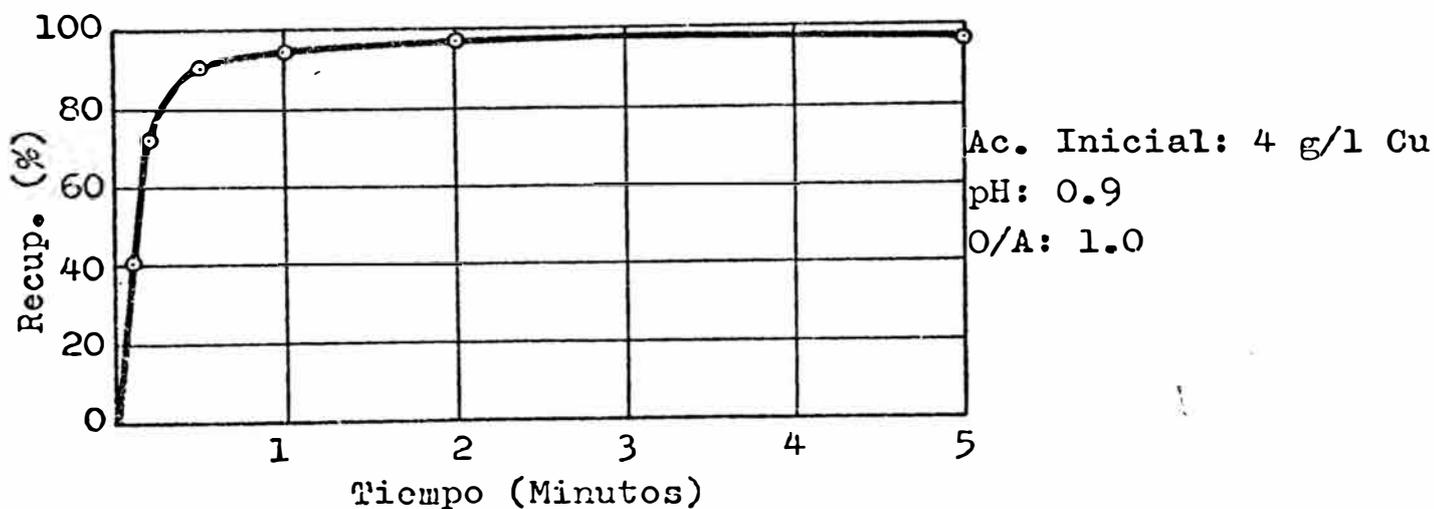


Fig. III.4 - Cinética de extracción con orgánico LIX 70 (10 %).

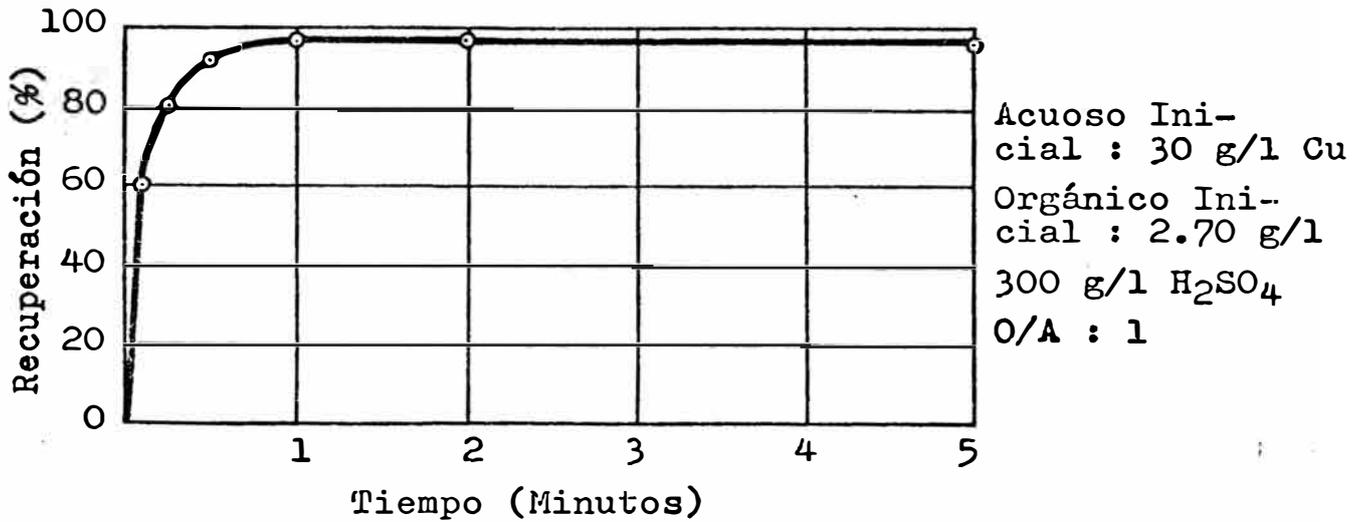


Fig. III.5 - Cinética de re-extracción con orgánico LIX 70 - (10 %).

La prueba, que se muestra en la Fig. III.6, determina una importante variable en la operación de mezclado, esto es, la velocidad del impeller. Incrementando esta velocidad la recuperación es mayor y una mejor disposición de ambas fases.

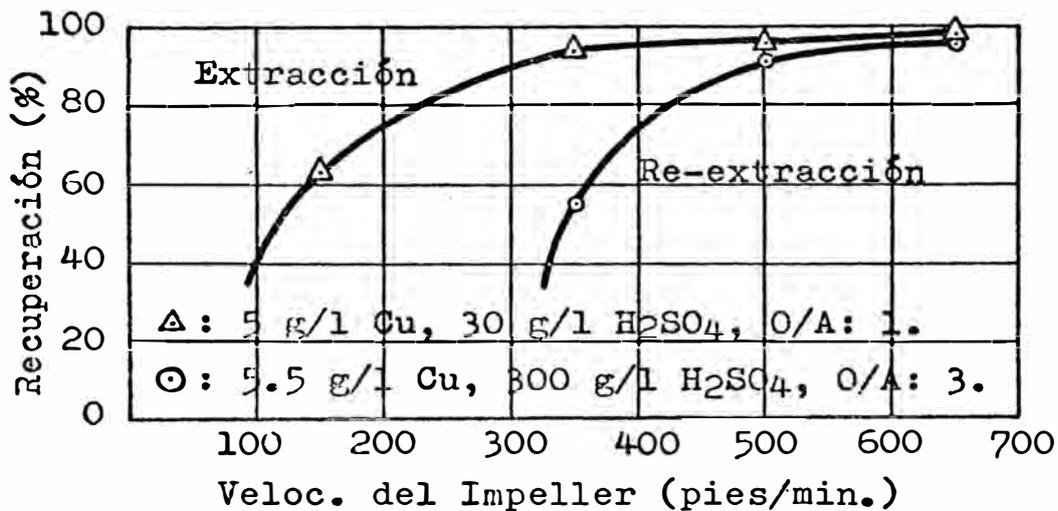


Fig. III.6 - Extracción y re-extracción en función de la velocidad del impeller.

Las pruebas que se muestran en la Fig. III.7, tuvieron como finalidad determinar en forma aproximada el número de etapas teóricas para Extracción y Re-extracción.

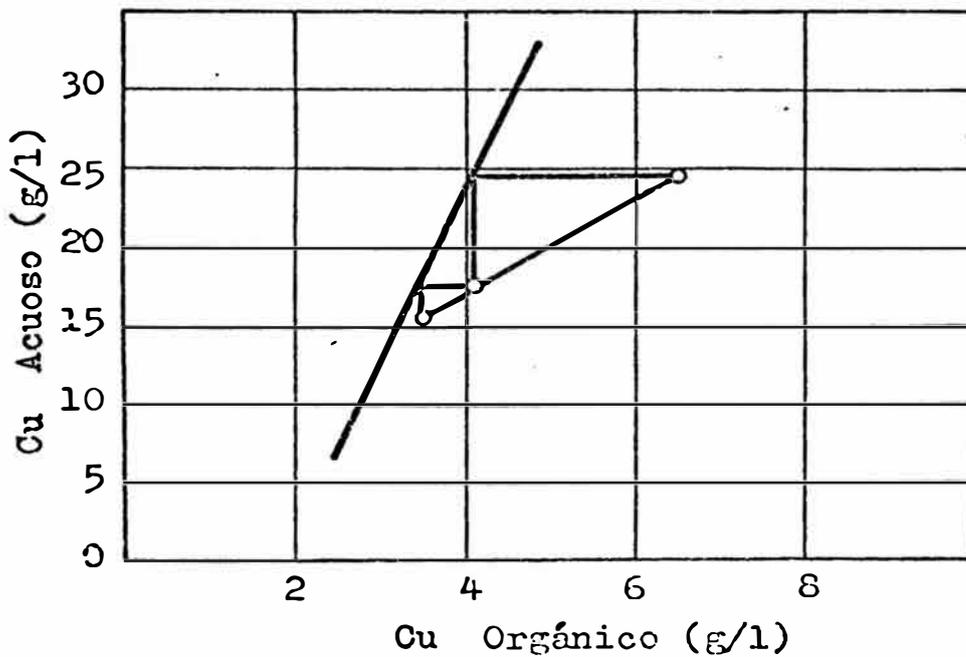
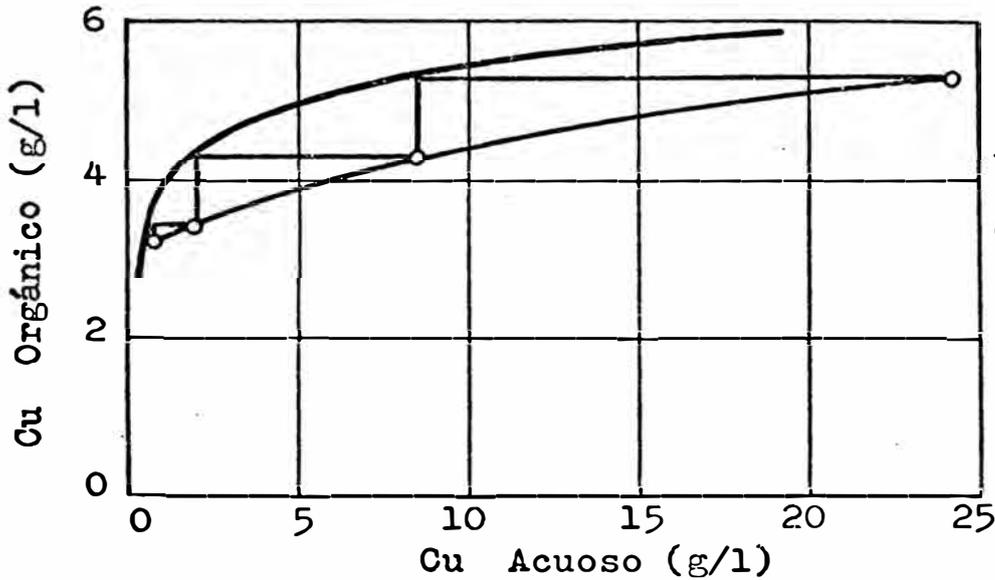


Fig. III.7 - Construcción del diagrama de McCabe Thiele para Extracción y Re-extracción.

En el diseño de sedimentadores (Fig. III.8), es importante considerar el factor de separación de fases, siendo un parámetro fundamental la temperatura.

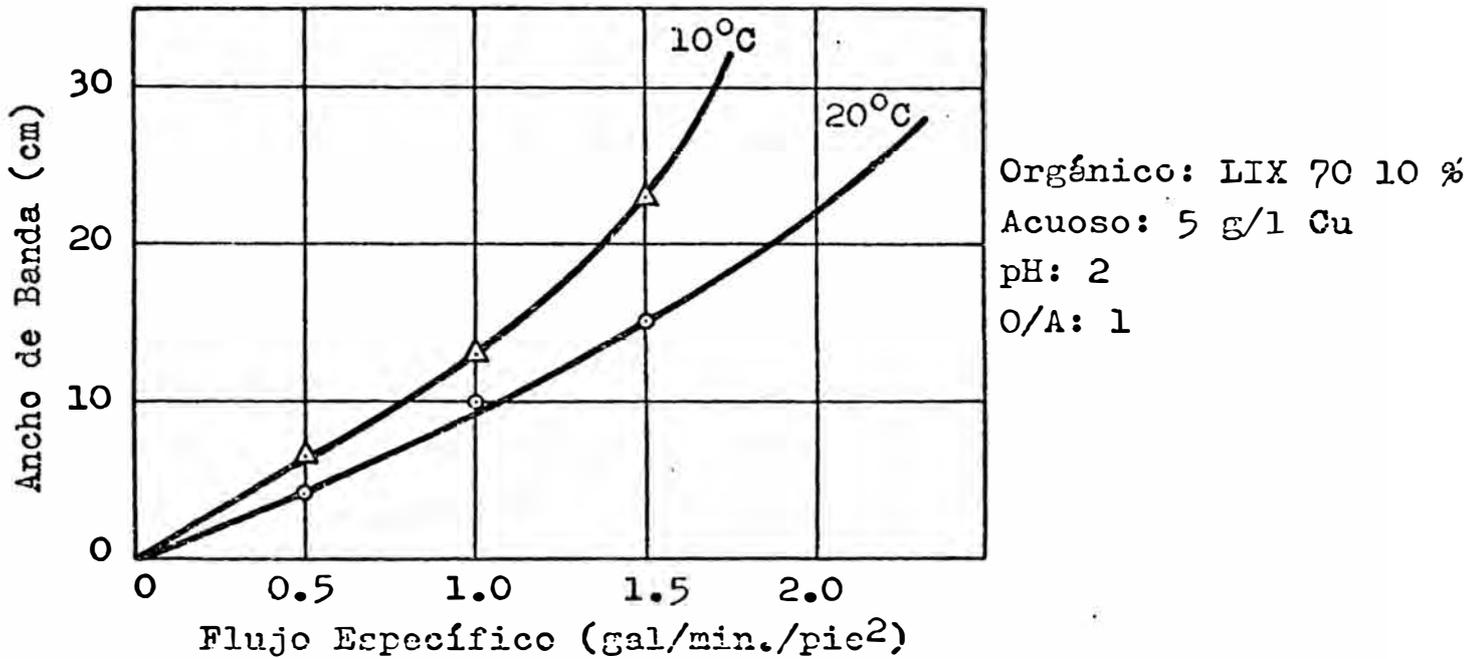


Fig. III.8 - Banda de dispersión en función del flujo específico variando la temperatura.

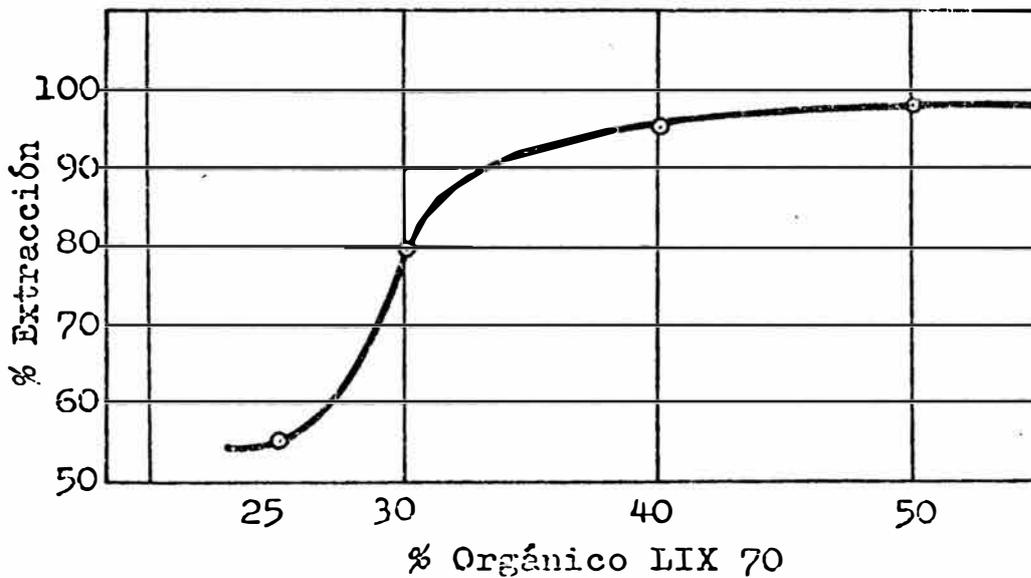


Fig. III.9 - Gráfico de % de extracción VS % orgánico LIX 70.

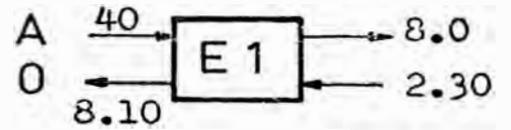
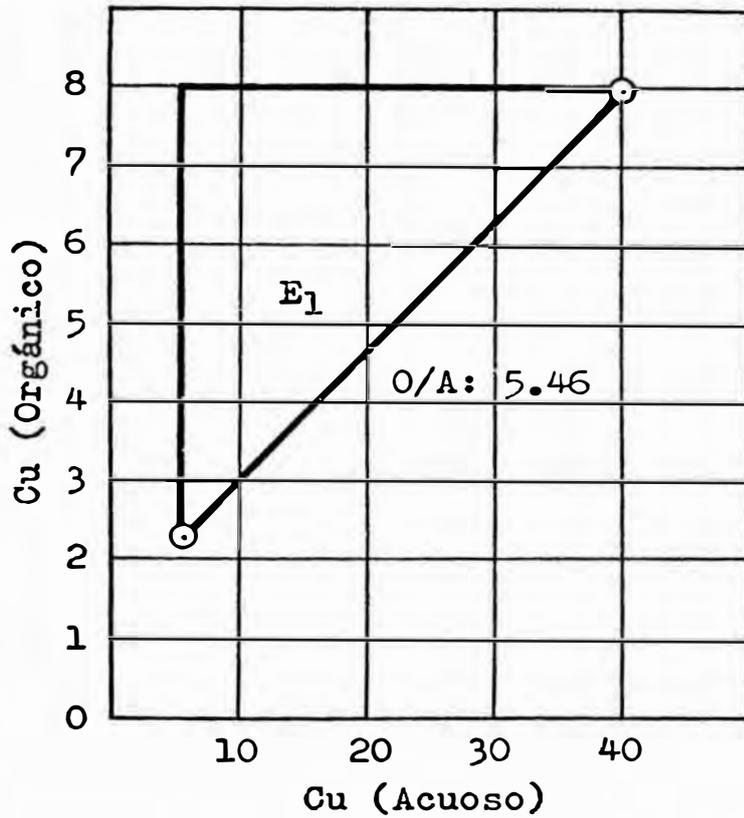


Fig. III.10 - Perfil de etapas de extracción.

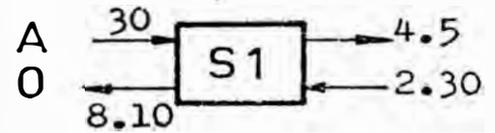
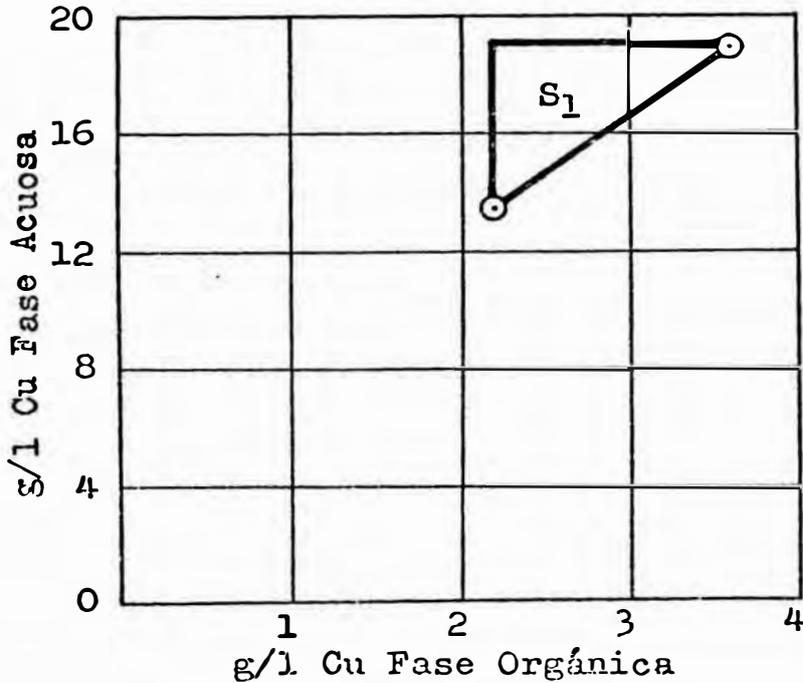


Fig. III.11 - Perfil de la etapa de re-extracción con 400 g/l H₂SO₄, a la temperatura de 20°C.

III.A.2 Experiencias Cuantitativas

Estas experiencias cuantitativas tuvo el propósito específico de producir sulfato de cobre por SX. Se llevó a efecto en una Planta Portátil de la Denver Co. de 2 litros de capacidad (Mixer). La solución alimentación tuvo una concentración promedio de 40 g/l Cu y pH de 2, variando su temperatura entre 15 y 20°C. Las condiciones óptimas de operación fueron:

- ★ Concentración de LIX 70 - 40 % diluido en kerosene.
- ★ Concentración de acidez en re-extracción - Cristalización 400 g/l.
- ★ Una etapa de extracción y una de re-extracción.

Se diseñó una celda de re-extracción-cristalización y se realizaron cambios por no considerarse esta del tipo Tradicional, en lo que compete a los Mezcladores-Sedimentadores, siendo el cambio más importante el tener que colocar baffles a la salida del mezclador.

Cabe recalcar que el sulfato producido en la interfase y precipitado una vez alcanzado el tamaño adecuado, para vencer la densidad del electrolito, fue de tamaño muy fino.

La pureza del sulfato alcanzó un promedio de 99.90 %, - siendo la principal impureza el Fe, debiéndose este a la selectividad del orgánico.

De estas pruebas se inferió la posibilidad de producir - sulfato de cobre por SX, siendo los parámetros obtenidos, base para el diseño respectivo. Detalles y resultados de las pruebas en las Tablas y Figuras siguientes.

Tabla III.a - Análisis Granulométrico del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Producido.

Malla	% en Peso Parcial	% Acumulativo	
		(+)	(-)
+ 28	6.65	6.65	100.00
-28 + 35	8.06	14.71	93.35
-35 + 65	57.16	71.87	85.29
-65 + 100	22.85	94.72	28.13
-100	5.28	100.00	5.28

Tabla III.b - Análisis del Sulfato de Cobre Producido. (g/l):

Base Produc.	Cu	Pb	Zn	Fe	Fe ⁺⁺	As	Sb	Bi	Ca	Mn	Mg	Ni
Soln. Lixiv.	40	<.01	.53	4.0	2.0	.04	<.01	.01	.32	.22	.68	<.01

	Cu	S04	Al [≠]	As [≠]	Bi [≠]	Ca [≠]	Cd [≠]	Fe	Mg [≠]	Mn [≠]	Pb [≠]
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1ra.	25.4	39.6	10	193	3	5	<10	.13	<5	24	8
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2da.	25.4	39.8	10	171	3	5	<10	.14	<5	25	8
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3ra.	25.7	39.7	10	132	3	5	<10	.12	<5	28	8
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4ta.	25.4	40.2	10	100	3	5	<10	.09	<5	25	8

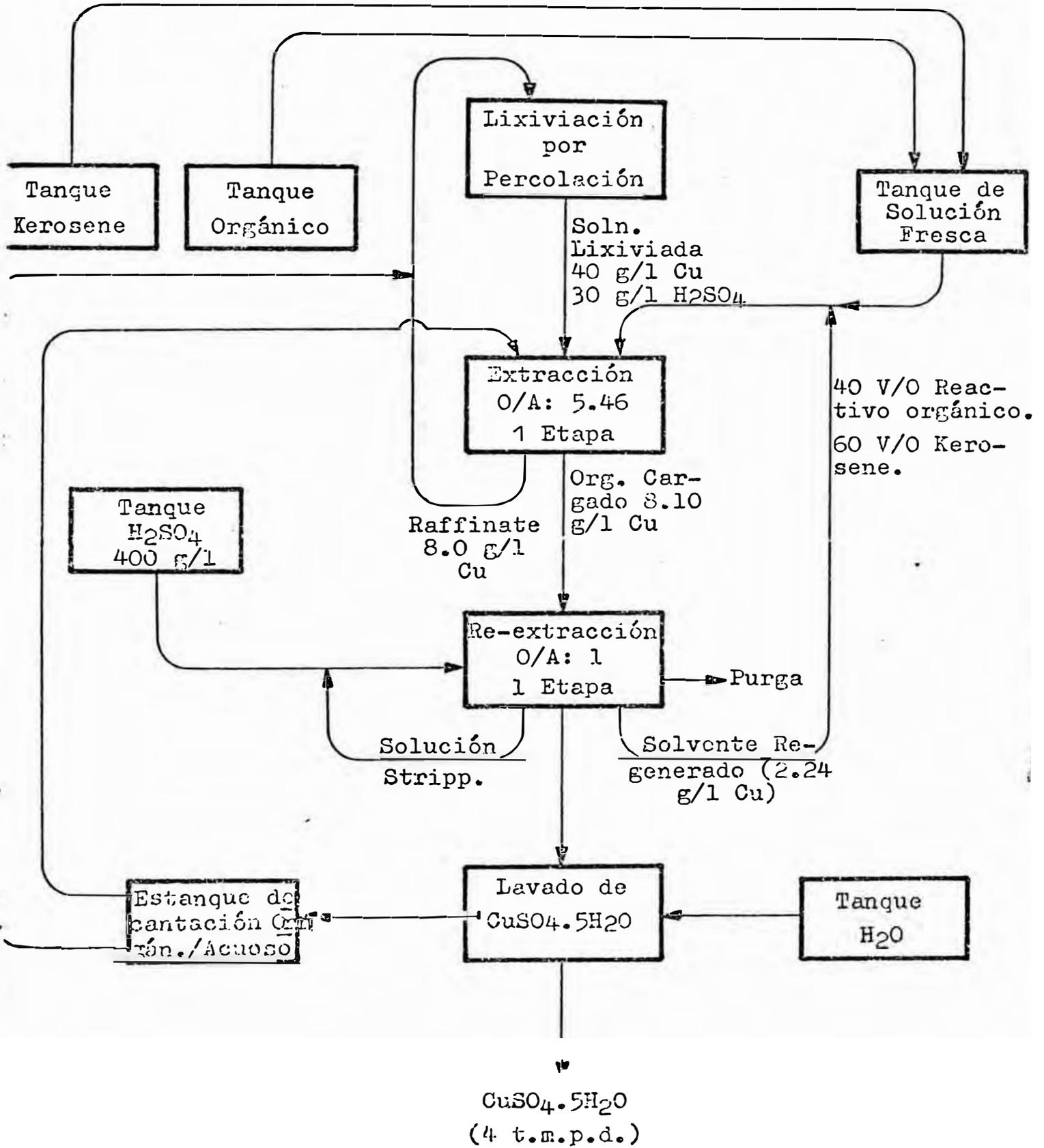
Si [≠]	Zn [≠]	Pureza
<100	80	99.84
<100	80	99.83
<100	80	99.85
<100	80	99.88

Tabla III.c - Balance de Prueba.

<u>Prue</u> <u>ba</u>	<u>Lt. Sol.</u> <u>Aliment.</u>	<u>g/l Cu</u> <u>Aliment.</u>	<u>g/l Cu</u> <u>Raff.</u>	<u>Cu Extr. en SX (Kg.)</u> <u>Equiv. en CuSO₄.5H₂O</u>	<u>Vol. Elect.</u> <u>Orig. (lt)</u>	<u>Análisis Orig. (g/l)</u>	
						<u>Cu</u>	<u>H₂SO₄</u>
1	76	40	8	2.43/9.55	12	20.7	397
2	76	40	10	2.28/8.96	12	16.6	395

<u>Peso Sulfato</u> <u>Producido</u> <u>(Kg)</u>	<u>Vol. Final</u> <u>Electrolito</u> <u>(Lt)</u>	<u>Análisis Final</u> <u>(g/l) Electr.</u>		<u>Cu Contenido o Incre</u> <u>mento en Soln. (gr)</u> <u>Equiv. en CuSO₄.5H₂O</u>	<u>Cu Teórico</u> <u>Precip. (Kg)[±]</u> <u>Eq. CuSO₄.5H₂O</u>	<u>Eficiencia</u> <u>Extrac. (%)</u>
		<u>Cu</u>	<u>H₂SO₄</u>			
9.15	11.3	21.3	355.6	+ 7.71/30.29	2.507/9.58	80 %
8.75	10.8	19.6	351.7	-12.48/49.03	2.277/8.91	75 %

\pm Cu Teórico Precipitado = Cu extraído de SX (Kg) \pm Cu contenido o incrementado en solución electrolítica.



II.A.3 - Diagrama de Flujo del Proceso.

III.B. DISEÑO DEL EQUIPO

III.B.1 Concepto de Escalamiento (Scaling-Up)

Luego de que se haya recogido suficiente información - de las variables de operación para producir sulfato por SX-cristalización, uno de los problemas del Scaling-Up en el diseño de circuitos de SX es la definición de un adecuado mezclado en los mixers y la determinación de equipo auxiliar que deberán funcionar en el circuito.

El Scaling-Up puede ser realizado sobre la línea de - una similaridad geométrica. Es por esta razón, para - asegurar la validez del criterio de scaling-up, trabajos comparativos fueron realizados en la Planta Piloto; estas pruebas, nos dieron los siguientes parámetros de operación, base para el diseño respectivo.

- ★ Una etapa de extracción.
- ★ Una etapa de re-extracción-cristalización.
- ★ Tiempo de retención: 3 minutos en extracción-re-extracción (Mixers).
- ★ Flujo específico: 75 lt/min./m² en extracción-re-extracción (Sedimentadores).
- ★ Concentración de reactivo: 40 % en volumen.
- ★ Altura de baño de orgánico: 20 cm.
- ★ Volumen total de orgánico en estanque de almacenamiento y cañerías: 50 % del volumen de orgánico de una etapa.
- ★ Temperatura: 20°C.
- ★ Pérdida de orgánico: 100 p.p.m. (0.1 lt. Org/m³ de solución de cosecha).

III.B.2 Diseño de Mezcladores

El presente proyecto es construir una planta para producir sulfato de cobre, de una capacidad de 4 tonela-

das diarias. Partimos de lo siguiente:

A) Determinación de Flujos: Extracción y Re-extracción

★ Producción: 4 Ton/día = 711.11 gr Cu/min.

★ Alimentación: 40 g/l de Cu.

★ Raffinate: 8 g/l de Cu.

★ Transferencia neta: 32 g/l.

Luego:

$$\text{Flujo de acuoso extracción} = \frac{711.11 \text{ gr Cu/min.}}{32 \text{ g/l}} = 22.14$$

Si O/A: 5.46 en extracción; Flujo orgánico = 5.46 x Flujo acuoso.

Luego:

$$\text{Flujo orgánico extracción} = 5.46 \times 22.14 = 120.88 \text{ lt/min.}$$

$$\text{Flujo Total Extracción} = 143.02 \text{ lt/min.}$$

En re-extracción O/A: 1 (con recirculación), por lo que los flujos son iguales a extracción.

B) Tamaño de Mixers en Extracción y Re-extracción

Teniéndose como flujo total = 143.02 lt/min. y un tiempo de retención de 3 minutos.

Luego:

Volumen mixer = Flujo Total x Tiempo de retención.

$$\text{Volumen mixer} = 143.02 \times 3 = 429.1 \text{ lt (0.43 m}^3\text{). -}$$

Asumiendo que sean cilíndricos: $V = \pi r^2 \times h$ ($D = h$)

Luego:

$$V = \frac{\pi D^2}{4} \times D \longrightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4 \times 0.43}{\pi}} = 0.82 \text{ m.}$$

Por tanto: $D = H = 0.82 \text{ m.}$

$$\text{Area} = 2 \pi r h = \pi D \times h$$

$$\text{Area} = \pi \times 0.82 \times 0.82$$

$$\text{Area} = 2.11 \text{ m}^2$$

III.B. 3 Diseño de Sedimentadores

Sabiendo el flujo total = 143.02 lt/min. (O + A) y el -
flujo específico en función del área, tenemos:

$$\text{Area Sedimentador} = \frac{\text{Flujo Total}}{\text{Flujo Específico}} = \frac{143.02 \text{ lt/min.}}{75 \text{ lt/min./m}^2}$$

$$\text{Area Sedimentador} = 1.92 \text{ m}^2$$

Generalmente largo = 3 x ancho (Sedimentador rectangu-
lar).

Por tanto:

$$\text{Area} = \text{Largo} \times \frac{\text{Largo}}{3} \longrightarrow (\text{Largo})^2 = 3 \times \text{Area.}$$

$$\text{Largo} = 2.40 \text{ m.}$$

$$\text{Ancho} = 0.80 \text{ m.}$$

III.B.4 Diseño de Otros Equipos Menores

Se considerará en forma general el número y tamaño de -
estanques y se tendrá presente lo siguiente:

III.B.4.a Estanques

★ Caja de mezclas (Alimentación-ácido-agua-raffinate).

$$\begin{aligned} \text{Se tiene flujo acuoso} &= 22.14 \text{ lt/min.} \times 1440 \text{ min/día} = \\ &= 3,188 \text{ lt/día.} \end{aligned}$$

Luego:

$$\text{Volumen en estanque de alimentación} = 3.19 \text{ m}^3 \quad (1)$$

$$\text{Volumen en estanque de raffinate} = 3.19 \text{ m}^3 \quad (2)$$

$$\text{Volumen en estanque de H}_2\text{O} = 1.0 \text{ m}^3 \text{ (Asumido)} \quad (3)$$

$$\text{Volumen en estanque de H}_2\text{SO}_4 = 0.50 \text{ m}^3 \text{ (Asumido)} \quad (4)$$

Por tanto volumen total en caja de mezclas = 7.88 m³.

$$\text{Las dimensiones serán: } L = \sqrt[3]{7.88} = 1.99 \cong 2.00 \text{ m.}$$

★ Estanque Diluyente

Se supone que el almacenaje de kerosene será solo para compensar las pérdidas por arrastre, por lo tanto se considerará un estanque de un volumen de 0.5 m³.

★ Estanque Orgánico

Igual al diluyente, esto es 0.5 m³.

★ Estanque Solvente Fresco

Se supone que va a ser flexible al trabajo de la planta, por lo tanto se puede asumir de 1 m³.

★ Estanque de H₂SO₄: 1 m³.

★ Estanque de H₂O: 1 m³.

★ Estanque de Lavado y Decantación: 1 m³.

★ Area Total:

2 áreas mezcladores (Extracción y re-extracción) = 4.22 m²

2 áreas sedimentadores (Extrac. y re-extracción) = 3.84 m²

Area Total = 8.06 m²

III.B.4.b Bombas, Válvulas y Medidores de Flujos

★ Número de Bombas:

- 1 en el Pad de Cosecha.
- 2 en la Caja de Mezclas (1 para lixiviación y otro para S-X).
- 1 en el estanque de diluyente.
- 1 en el estanque de orgánico.
- 1 en el estanque de solvente fresco.
- 1 en el estanque de H₂SO₄.
- 1 en el estanque de H₂O.
- 2 en el estanque de decantación (Opcional).

Total: 8.

★ Número de Válvulas:

- 1 en el Pad.
- 4 en la Caja de Mezclas (Alimentación, H₂O, H₂SO₄ y Raffinate).
- 1 en el estanque de diluyente.
- 1 en el estanque de orgánico.
- 1 en el estanque de solvente fresco.
- 1 en el estanque de H₂SO₄.
- 1 en el estanque de H₂O.
- 1 en el estanque de decantación.

Total: 11 válvulas.

★ Número de Medidores de Flujo:

	<u>Acuoso</u>	<u>Orgánico</u>
- Pad de Cosecha.	1	-
- Caja de Mezclas.	4	-
- Estanque de diluyente.	-	1
- Estanque de orgánico.	-	1
- Estanque de solvente fresco.	-	1
- Estanque de H ₂ SO ₄ .	1	-
- Estanque de H ₂ O.	1	-
- Estanque de decantación.	1	1
Total:	<u>8</u>	<u>4</u>

III.B.4.c Inventario de Orgánico

★ Volumén de Orgánico en Mixers-Sedimentadores (Extracción y Re-extracción):

Flujo de orgánico = 120 lt/min.

Tiempo de retención mixer = 3 min.

Luego:

Volumen de orgánico mixer = 120 lt/min. x 3 min. =
= 362.64 lt.

Altura de orgánico en sedimentador = 0.2 m.

Area transversal en sedimentador = 1.92 m².

Luego:

$$\begin{aligned} \text{Volumen orgánico sedimentador} &= 1.92 \times 0.2 \times 1000 = \\ &= 380.0 \text{ lt.} \end{aligned}$$

★ Inventario:

Volumen de orgánico en extracción = 742.64 lt.

Volumen de orgánico en re-extracción = 742.64 lt.

Volumen en tuberías (50 % de una etapa
de extracción: = 371.32 lt.

1856.6 lt.

★ Cálculo de las Pérdidas de Orgánico:

Se tiene 0.1 lt. orgánico/m³ de cosecha como pérdida.

Flujo de alimentación al año =

$$= 22.14 \frac{\text{lt.}}{\text{min.}} \times \frac{1440 \text{ min.}}{\text{día}} \times \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} = 11'636,784 \frac{\text{lt.}}{\text{año}}$$

$$= (11,636.8 \text{ m}^3/\text{año}).$$

Luego:

$$0.1 \frac{\text{lt. Org.}}{\text{m}^3/\text{Cosec.}} \times \frac{11,636.8 \text{ m}^3 \text{ cosecha}}{\text{Año}} = 1,163.68 \frac{\text{lt. Org.}}{\text{Año}}$$

IV. E C O N O M I A G E N E R A L

IV.A EVALUACION ECONOMICA DEL PROYECTO

IV.A.1 Locación de la Planta

La planta estará ubicada en la ciudad de Morococha (45 km. de la ciudad de La Oroya), el cual -- utilizará materia prima que es la solución impregnada de lixiviación de minerales marginales de Toromocho.

En cuanto a la mano de obra, no habrá problemas -- ya que se necesita un mínimo número. Tampoco habrá dificultades en lo que concierne a energía -- eléctrica, así como de disponibilidad de H₂O y H₂SO₄ ya que su costo de producción es bajo.

IV.A.2 Cálculos Económicos

Para la realización del estudio económico consideraremos 2 cuestiones principales: Inversión Total y Determinación del Costo de Operación.

IV.A.2.a Determinación de la Inversión Total

Se tendrá en cuenta 2 capitales: Fijo y el de Operación.

* Capital Fijo:- Se incluye el costo de la planta.

- \$ 2'250,000/etapa, luego \$ 2'250,000 x 2 =
\$ 4'500,000.

- Fondo y paredes de mezcladores y sedimentadores (8.06 m²):
\$ 45,000/m², luego \$ 45,000 x 8.06 =
\$ 362,700.

- Estanques (12.88 m³):
\$ 3000/m³, luego \$ 3,000 x 12.88 =
\$ 38,640.

- Bombas (8)
\$ 90,000/bomba, luego \$ 90,000 x 8 =
\$ 720,000.
- Conexiones, codos, reducciones, etc. (2 etapas)
\$ 255,000/etapa, luego \$ 255,000 x 2 =
\$ 510,000.
- Válvulas (11)
\$ 6,000/válvula, luego \$ 6,000 x 11 =
\$ 66,000.
- Medidores de Flujo Orgánico (4)
\$ 90,000/Unid., luego \$ 90,000 x 4 =
\$ 360,000.
- Medidores de Flujo Acuoso (8)
\$ 39,000/Unid., luego \$ 39,000 x 8 =
\$ 312,000.
- Fundaciones, Bodegas y Oficinas
\$ 6'000,000.
- Instalación para lavado, separaciones sólido-líquido y embalaje:
\$ 10'500,000.

Total:	:	\$	23'370,000
Varios (10 %)	:	\$	2'337,000
Costo F.O.B.	:	\$	25'707,000
Costo C.I.F. (Costo FOB x 1.15)	:	\$	29'563,000 =====

* Capital de Operación:- Principalmente se considerará el Inventario de Orgánico (reactivo + diluyente), así como también su respectiva reposición por pérdidas.

- Reactivo y diluyente:

Precio reactivo: \$ 1,200/lt.

Precio diluyente: \$ 30.00/lt.

Sabemos que el inventario de orgánico es de 1856.6 lt (2 etapas) y su concentración al 40 % de reactivo.

Luego:

Volumen de reactivo = $1856.6 \times 0.40 = 742.64$ lt.

Volumen de diluyente = $1856.6 \times 0.60 = 1113.96$ lt.

Por tanto:

Precio de reactivo = $742.64 \times 1,200 = 891,168.0$

Precio de diluyente = $1113.96 \times 30 = \underline{33,418.8}$

\$ 924,586.8

- Reposición de orgánico:

Pérdida = 1163.68 lt.

Volumen de reactivo = $1163.68 \times 0.40 = 465.47$ lt.

Volumen de diluyente = $1163.68 \times 0.60 = 698.2$ lt.

Por tanto:

Precio de reactivo = $465.47 \times 1,200 = 558,564.0$

Precio de diluyente = $698.2 \times 30 = \underline{20,946.0}$

\$ 579,510.0

Total: \$ 1'505,000

Luego:

Inversión Total = Capital Fijo + Capital de Operación.

= 29'563,000 + 1'505,000

= 31'100,000 \$.

IV.A.2.b Determinación del Costo de Operación

Base: 1 TM de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Si la transferencia de Cu es 32 g/l y la producción diaria de 4 TM (1 TM/6 hrs.), luego el flujo

jo de solución acuosa en 6 horas será:

$$22.14 \frac{\text{lt.}}{\text{min.}} \times 6 \text{ hr.} \times \frac{60 \text{ min.}}{1 \text{ hr.}} = 7.95 \text{ m}^3$$

Consideraremos varios costos:

★ Costo de Reactivos:

- Reposición de Orgánico:- Sabiendo que las pérdidas son 0.1 lt org./m³, entonces:

$$\begin{aligned} \text{Pérdida de orgánico/T.M.} &= \frac{0.1 \text{ lt}}{\text{m}^3} \times 7.95 \text{ m}^3 = \\ &= 0.80 \text{ lt/T.M.} \end{aligned}$$

$$\text{Volumen de reactivo} = 0.80 \times 0.40 = 0.32 \text{ lt.}$$

$$\text{Volumen de diluyente} = 0.80 \times 0.60 = 0.48 \text{ lt.}$$

$$\text{Costo de reactivo} = 0.32 \times 1200 = \text{\$ } 384.00$$

$$\begin{aligned} \text{Costo de diluyente} &= 0.48 \times 30 = \underline{14.40} \\ &\text{\$ } 398.40 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Luego costo de reposición de orgánico/T.M.} &= \\ &\text{\$ } 398.40 \end{aligned}$$

- Acido:- Principalmente H₂SO₄, se considerará por T.M. \$ 18,000.00

- Agua:- Se considerará \$ 100/m³ cosecha.

$$\text{Costo/T.M será: } 100 \times 7.95 = \text{\$ } 795.00$$

$$\text{TOTAL: } \text{\$ } 19,200.00$$

★ Costo de Labor:

Operario: \$ 3,000.-/Hombre-día.

Supervisor: \$ 9,000.-/Hombre-día.

Asumiendo 2 operarios y 1 supervisor por guardia día.

Luego:

$$\frac{\text{Costo Operario}}{\text{T.M.}} = \frac{\text{₡ 3,000}}{\text{Hombre-día}} \times \frac{6 \text{ Hombres}}{4 \text{ TM/día}} = \text{₡. 4,500.00}$$

$$\frac{\text{Costo Supervisor}}{\text{T.M.}} = \frac{\text{₡. 9,000}}{\text{Hombre-día}} \times \frac{3 \text{ hombres-1 día}}{4 \text{ T.M.}} = \text{₡. 6,750.00}$$

$$\text{Total} = \text{₡. 11,250.00}$$

★ Costo de Energía:

Por kgr. de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se consume 0.4 Kw-h.
Teniendo un costo de ₡ 12/Kw-h.

Luego: por T.M. de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se consume 400 Kw-h. Siendo el costo/T.M.: ₡ 4,800.00

★ Costo de Servicios:

- Laboratorio.- Se considera por T.M. de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: ₡ 1,200.00

- Embalaje.- Se considera por saco de 50 Kg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: ₡ 240.00

Luego: por T.M. de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ será:

$$\frac{\text{₡ 240}}{50 \text{ Kg.}} \times \frac{1000 \text{ Kg}}{1 \text{ T.M.}} = \text{₡. 4,800.00}$$

★ Costo de Mantenimiento:

En 7 años se gasta 20 % de la inversión inicial en equipos (C.I.F.)

Luego:

a) Sistema de agitación	\$. 4'500,000
b) Bombas	720,000
c) Conexiones, codos, etc.	510,000
d) Válvulas	66,000
e) Medidores flujo orgánico	360,000
f) Medidores flujo acuoso	312,000
	<hr/>
Total:	6'648,000
Varios 10 %:	646,800
	<hr/>
Costo F.O.B.:	7'114,800
Costo C.I.F.:	8'182,000

Luego:

Gasto en 7 años:	$8'182,000 \times 0.20 = 1'636,400$
Gasto en 1 año :	$= 233,771.4$
Gasto en 1 día :	$= 649.36$
Gasto en 6 horas:	$= 162.34$

COSTO DE OPERACION PARA 1 T.M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Costo en \$/T.M. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

★ Costo Reactivos:

- Reposición de orgánico (reactivo + kerosene)	= 398.40
- Acido	= 18,000.00
- Agua	= 795.00
★ Costo Labor	= 11,250.00
★ Costo Energía	= 4,800.00
★ Costo Servicios:	
- Laboratorio	= 1,200.00
- Embalaje-	= 4,800.00
★ Costo Mantenimiento	= <u>162.34</u>
Total Parcial	= 41,575.00
Imprevistos (20 %)	= <u>8,315.00</u>
Total (\$/T.M. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	= 49,890.00

IV.A.3 Aplicación de Técnica para Evaluación del Proyecto

Una vez establecido la inversión total, así como el costo de unidad del producto, vamos a establecer un análisis económico del proyecto. Este análisis comprende: Utilidades (neta y bruta), Rentabilidad (antes y después de los impuestos, y tiempo de recuperación).

Precio de venta de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{TM}$	=	₡ 150,000.00
Costo de producción ₡/T.M.	=	₡ 49,890.00
Utilidad unitaria	=	₡ 100,110.00
Inversión total	=	₡ 31'100,000.00
Renta bruta anual	=	₡ 144'158,400.00
Depreciación 7 años (10 %)	=	₡ 3'110,000.00
Renta bruta anual (antes de los impuestos)	=	₡ 141'048,400.00
Impuesto a la renta (68.5 %)	=	₡ 96'618,154.00
Renta neta	=	₡ 44'430,250.00
Retorno a la inversión (Cash - Flow ^o)	=	₡ 47'540,250.00
Período de retorno a la inversión (Pay Back ^{oo}) (años)	=	0.65

^o Cash Flow = Renta neta + Depreciación.

^{oo} Pay Back = $\frac{\text{Inversión Total}}{\text{Cash Flow}}$

V. C O N C L U S I O N E S

V. CONCLUSIONES

1. El avance de la tecnología de Extracción por Solventes en estos últimos años, está adquiriendo una mayor importancia, especialmente en lo que se refiere a la obtención de un producto cristalizado como es el caso de sulfato de cobre, que si bien es cierto es restringido en el mercado, pero que su precio es mayor con respecto al cobre electrolítico.
2. Esta producción de sulfato por Extracción por Solventes podría ser un camino para la pequeña y mediana minería, ya que colocar una planta de electrodeposición es muy costosa para el pequeño tonelaje que se trata, además - por el alto costo en energía eléctrica que se tiene que utilizar.
3. Esta alternativa de producir sulfato tiene gran futuro porque se obtiene un producto de mayor pureza con relación al proceso de cementación de cobre con chatarra de fierro, ya que este cemento de cobre tiene que pasar por muchas etapas para su purificación.
4. Las pérdidas de solvente de orgánico en el proceso de SX es mínimo, siendo un factor importante su posterior recuperación en centrifugas en el caso de la formación de crud, situación que no ocurrirá con la chatarra que ya no es recuperable sino que contamina más todavía al agente lixivante para el proceso de lixiviación.
5. Al tener un proceso combinado de Extracción por Solventes - Electrodeposición donde se produce cátodos de cobre, se puede incluir el proceso de Cristalización de sulfato de cobre como una etapa intermedia; es decir - del Bleed-Off que se tenga que realizar para mantener el nivel de fierro en electrodeposición.

6. LIX 70, es el reactivo orgánico más adecuado para este proceso por su adaptabilidad de trabajar en el circuito de re-extracción con rangos de acidez de hasta 400 g/l H_2SO_4 . También por su selectividad de atrapar iones cobre más que a iones fierro en una proporción encima de 500/1.

REFERENCIAS

1. Kordosky, G.A., Mackay, K.D., Virnig, J.I., "A New Generation Copper Extractant", AIME Annual Meeting, Las Vegas, - Nevada, February 22-26, 1976.
2. Henry R. Moyer "Copper Sulfate Via Solvent Extraction", - Henkel Corporation Tucson, Arizona.
3. Milligan, David A. and Moyer, Henry R., "Crystallization - in The Copper Sulfate - Sulphuric Acid - Water System", Engineering and Mining Journal, October 1975, pp. 85-89.
4. Sudderth, R.B., "Liquid Ion Exchange - Electrowinning V.S. Cementation: An Economic Analysis", presented at The Solution Mining Symposium, AIME, Dallas, February 25-27, 1974.
5. Newton, J. Extractive Metallurgy, John Willey, New York, - 1959.
6. Dennis, W.H., Extractive Metallurgy, Philosophical Library Inc., New York, 1965.
7. Handbook of Chemistry and Physics, 50th. Edition, The Chemical Rubber Company, Cleveland, 1969.
8. "Current Prices of Chemicals and Related Materials", Chemical Marketing Reporter, December 11, 1978, pag. 61.
9. Producción de Sulfato de Cobre por Extracción por Solventes (SX), Hans Heins, General Mills.
10. Giganov, G.P., and Yarinova, T.I. Solvent Extraction Process in Non-Ferrous Metallurgy. Tavet. Met., 1975, 16(6), 17-21.
11. Hauson, C., Hughes, M.A., Preston, J.S., and Whewell, R.J. The Kinetics of Solvent Extraction of Copper. J. Inorg. - Nucl. Chem., 1976, 38, 2306-2307.
12. Hausoun, C. "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", Pergamon Press. Oxford, 1974.

13. "LIX 70, A Major Advance in Liquid Ion Exchange Technology", AIME Centennial Annual Meeting, New York, February - 26 - March 4, 1971.
14. Bauer, G.L., and Chapman, T.W. Measurement and Correlation of Solvent Extraction Equilibriums, Metall. Trans. B., - 1976, 7B(4), 519-527.
15. Hinze, J.O. Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting in Dispersion Process AICHE J., 1965.
16. Gopal E.S. RAJA. Hydrodynamic Aspects of the Formation of Emulsions In. - Rheology of Emulsiones, Pergamon, 1963.
17. Sprow, F.B. Drop Size Distributions in Strongly Coalescing Agitated Liquid-Liquid Systems. AICHE. J., 1967.
18. Bamforth "Cristalization" Ind. Chem. Eng., 32(4) - 166 - (1951).
19. Purdon and Slater: Aquous Solutions and The Phase Diagram 1956.
20. Newman and Bennet: Cham. Eng. Progress, 55(3) - 65 (1959).

HERNAN PALOMINO B.

**TESIS - MONOGRAFIAS PROYECTOS
E INFORMES .**

**EN MAQUINAS IBM SISTEMA OFFSSET
IMPRESIONES XEROX Y EMPASTES**

Ayacucho 3462 San Martin de Porres