

**MODELO MACROSCOPICO DE TRANSPORTE DE SOLUTO PARA LA
LIXIVIACION DE MINERALES DE COBRE EN COLUMNAS**

JUAN PABLO MONTERO AYALA

JOSE FRANCISCO MUÑOZ PARDO

Con el objeto de interpretar el fenómeno de lixiviación de material de relave de minerales de cobre con ácido sulfúrico, se desarrolló un modelo matemático y experiencias en tres columnas. Se trata de un modelo macroscópico unidimensional de transporte de soluto en un medio poroso, capaz de describir la dispersión y consumo que experimenta el ácido sulfúrico, y la dispersión, solubilización y remoción que experimenta el cobre durante el paso de ambos solutos por dicho medio poroso. Para resolver las ecuaciones se utilizó un esquema de diferencias finitas y una solución analítica para el modelo del cobre y del ácido sulfúrico respectivamente.

Para verificar experimentalmente el modelo y estimar los parámetros hidrodispersivos y físico-químicos que lo gobiernan, se diseñaron experiencias de laboratorio que permitieron la obtención de dichos parámetros en forma independiente utilizando un método de identificación de parámetros basado en un proceso de optimización con la técnica de los mínimos cuadrados.

El modelo desarrollado es capaz de describir el fenómeno global de solubilización y transporte de cobre mediante un proceso de lixiviación de este tipo. Por otro lado, el resultado del ajuste de parámetros permitió encontrar relaciones cualitativas entre la velocidad promedio del flujo en el medio poroso y algunos parámetros físico-químicos.

Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile. Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile.

1. INTRODUCCION

En el último tiempo ha aumentado el interés por aplicar nuevas técnicas de extracción minera, como alternativa para explotar zonas de baja ley y/o aprovechar el material de desecho producto de los tradicionales procesos de extracción. En este último ámbito, existen los llamados procesos de lixiviación que consisten básicamente en la recuperación de metales contenidos en un mineral, solubilizándolos con una solución que se hace escurrir a través de dicho cuerpo mineralizado, naturalmente permeable, sin producir cambios físicos aparentes en la constitución del mineral.

Un proceso de extracción de este tipo, involucra una superposición de distintos fenómenos físicos y/o químicos, tales como el transporte del agente lixivante, la interacción química entre dicho agente y el mineral, y el transporte del producto de la interacción en solución. Este fenómeno global puede ser descrito conceptual y matemáticamente como dos fenómenos de transporte de soluto simultáneos, sobre un mismo medio poroso, pero con distintas interacciones físicas y/o químicas en su recorrido por dicho medio. El planteamiento de un modelo global implica la presencia de distintos parámetros, tanto hidrodispersivos como físico-químicos, los cuales deben ser determinados con un adecuado diseño experimental que permita estimarlos en forma independiente. En este sentido, el objetivo de este estudio es desarrollar y verificar experimentalmente un modelo matemático en columnas saturadas de laboratorio, que sea capaz de representar el fenómeno de lixiviación de material de relave de minerales de cobre (Cu), utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como agente lixivante.

2. TEORIA

Con el objeto de describir el movimiento de un soluto en un perfil de suelo, tal como Cu y H_2SO_4 , se utilizó la clásica ecuación de convección-dispersión (Bear, 1972). Para un problema unidimensional y bajo condiciones de régimen permanente la ecuación de transporte para un soluto reactivo puede ser expresada como

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - Q \quad (1)$$

donde C es la concentración de soluto en solución (mg/l), θ es el contenido de humedad del suelo (cm^3/cm^3), ρ es la densidad del suelo (g/cm^3), D_h es la dispersión hidrodinámica longitudinal (cm^2/h), v es la velocidad de Darcy (cm/h), x es la profundidad de la columna de suelo (cm), y t es el tiempo (h). Por otra parte, S es la concentración de soluto asociada a la fase sólida (mg/kg de suelo), y Q representa la cantidad de soluto removido (o agregado) desde la fase líquida (o sólida)

(mg/l/h) que no está incluida en S. Finalmente, se considera que el término $(\partial S/\partial t)$ describe procesos completamente reversibles entre la fase líquida y la fase sólida.

Un número importante de trabajos sobre modelos teóricos de transporte de soluto en un medio poroso han sido propuestos. Un grupo de estos modelos trata el problema desde un punto de vista microscópico donde la geometría del medio debe ser definida en forma precisa (Rao et al., 1980; Tang et al., 1981). Sin embargo, la definición de la topología interna del medio poroso, la definición de las condiciones de borde entre las fases (interfase), y la obtención de medidas experimentales para las variables comprometidas hace que la operación dentro de esta escala de estudio sea complicada (Bear y Bachmat, 1990). Como alternativa a lo anterior, el otro grupo de modelos, los cuales son ampliamente usados, trata el problema desde un punto de vista macroscópico donde éste es formulado en término de variables cuantificables que vienen a ser los promedios de las cantidades en el nivel microscópico y se adopta la hipótesis del dominio como un medio continuo. Estas ventajas en el planteamiento del fenómeno van acompañadas de una pérdida de detalle referida a la configuración microscópica de las fronteras entre las fases y de la real variación de las variables en cada fase. Sin embargo, los efectos macroscópicos de esos factores son mantenidos en forma de coeficientes tales como ρ , θ , v y D_h de la ec. (1).

Para solutos que reaccionan con el medio poroso, tal como Cu y H_2SO_4 , los términos Q y $(\partial S/\partial t)$ de la ec. (1) deben ser definidos. Por una parte, el término reversible $(\partial S/\partial t)$ es usado para describir fenómenos de adsorción o intercambio iónico entre la fase líquida y la fase sólida, el cual comúnmente es modelado por isothermas de adsorción, ya sean de equilibrio o de no-equilibrio. La elección de uno u otro tipo de isoterma en la definición de un problema determinado dependerá principalmente de las condiciones dinámicas del sistema y de las características del suelo (Valocchi, 1985; Selim et al., 1989). Por otro lado, el término irreversible Q, comúnmente llamado fuente o sumidero, es usado para describir una serie de reacciones tales como precipitación-disolución, mineralización, inmovilización, biodegradación, actividad bacteriana, decaimiento radiactivo y otras reacciones químicas. Muchos autores modelan estas reacciones con una relación de primer orden (Selim y Amacher, 1988; Selim et al., 1989). En el caso particular de la lixiviación ácida de relave de minerales de cobre es necesario definir: (i) la reacción (cinética de lixiviación) entre el H_2SO_4 y el mineral de Cu, que representa un traspaso de Cu desde la fase sólida hacia la fase líquida; (ii) la remoción de cobre en solución; y (iii) el consumo o decaimiento que experimenta el H_2SO_4 .

En relación a la cinética de lixiviación entre el agente lixivante y el mineral, un número importante de investigaciones (Braun et al., 1974; Madsen et al., 1975; Grizo et al., 1982; Badilla-Oñilbaum et al., 1990) han sido realizadas con el fin de encontrar la cinética de reacción y delinear las variables más importantes del proceso de lixiviación de minerales de cobre. En general, estos estudios se refieren a experiencias de laboratorio a pequeña escala con una modelación detallada de la reacción química, además de un análisis de la influencia del tamaño de las partículas, pH, y

temperatura. Estos trabajos han obtenido resultados satisfactorios en la modelación de la cinética de lixiviación. Sin embargo, el objetivo de éstos ha sido el de analizar el fenómeno a nivel microscópico o de la partícula, necesitando una importante cantidad de información acerca de las características de la partícula y de la reacción química, con gran énfasis en la reacción química y sin incorporar el problema hidráulico del transporte de soluto. A pesar de lo anterior, son trabajos que permiten concluir acerca de las variables involucradas y las tendencias relevantes en la reacción de lixiviación.

Respecto al movimiento de metales pesados y en particular de Cu, existen numerosos estudios referidos al transporte de dichos solutos en solución acuosa para suelos o columnas de suelos saturados. Estos trabajos plantean la existencia de una remoción de soluto de la solución, ya sea por adsorción en la fase sólida, precipitación o cualquier otro mecanismo físico-químico, que signifique una disminución de la concentración de soluto en la fase líquida. Aringhieri et al. (1985) plantearon para el Cu y el Cd un modelo de equilibrio y concluyeron acerca de la rapidez del proceso de adsorción, donde las cantidades adsorbidas están directamente relacionadas con la naturaleza de la sustancia y las propiedades de la superficie sólida. En el mismo sentido, Sidle et al. (1977) también desarrollaron un modelo, aunque más simple que el anterior, del tipo equilibrio con una isoterma de Freundlich, para Cu, Zn y Cd.

3. MODELO DE TRANSPORTE

Las reacciones químicas que experimenta el H_2SO_4 durante su paso por el medio poroso, dentro de las cuales se incluye la reacción con el Cu, son gobernadas por las concentraciones de los distintos elementos reactantes. Con el objeto de describir el total de las reacciones que originan el consumo de H_2SO_4 , se considera esencial agrupar este conjunto de reacciones bajo un sólo término que sea función sólo de este último. Estas consideraciones son apropiadas siempre que se cumpla: (i) la inyección de H_2SO_4 por el borde superior de la columna debe estar dentro de un rango tal, que no produzca exceso de acidez en el medio; (ii) el tiempo total considerado en la modelación del fenómeno debe ser menor o igual al tiempo durante el cual se produce el consumo y las concentraciones de H_2SO_4 a la salida de la columna son cercanas a cero. Para describir lo anterior, se utiliza un modelo de decaimiento de primer orden

$$Q = -\theta \mu C \quad (2)$$

donde μ (h^{-1}) es el coeficiente de decaimiento de primer orden. Reemplazando la expresión anterior en la ec. (1), donde C representa la concentración de H_2SO_4 , se obtiene el modelo para interpretar el fenómeno de transporte del H_2SO_4 .

Por otra parte, el fenómeno de transporte de Cu está principalmente gobernado por una reacción química entre el H_2SO_4 y las partículas de mineral de Cu, y en segundo término, un proceso de remoción del Cu en solución. Se considera esencial incorporar la remoción del Cu producto de las bajas concentraciones de H_2SO_4 y/o altas concentraciones de Cu en solución. Con el objeto de modelar la cinética de lixiviación, se propone un modelo que toma en cuenta las tendencias y variables importantes, respecto a la cinética de la reacción, planteadas por Braun et al. (1974), y se propone una cinética de primer orden dada por

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_e = -K C_{H_2SO_4} S \quad (3)$$

donde el término $(\partial S/\partial t)_e$ representa el cambio en la concentración de Cu relacionada al proceso de extracción o solubilización y está asociado a la fase sólida; S es la cantidad total de Cu presente en la fase sólida por masa de suelo, y de alguna forma su variación está relacionada con la variación que experimenta la superficie de la partícula en el modelo de Braun et al. (1974); $C_{H_2SO_4}$ es la concentración de H_2SO_4 que está en contacto con la fase sólida y K es una constante cinética de primer orden que incluye información respecto de la partícula y su reacción, y se determina en forma empírica. Por otro lado, el fenómeno de remoción de cobre fue modelado con una relación de equilibrio del tipo isoterma de Freundlich de primer orden

$$(S)_r = K_d C \quad (4)$$

donde $(S)_r$ es la cantidad de Cu removido desde la solución; C es la concentración de Cu en solución; K_d es la constante de equilibrio que se determina en forma empírica y que se incluye en el coeficiente de retardo $R = 1 + K_d \rho/\theta$. Considerando la acción simultánea de remoción y de extracción, se agrupan las ecs. (3) y (4) y se obtiene

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_d \frac{\partial C}{\partial t} - K C_{H_2SO_4} S \quad (5)$$

Incorporando (6) en la ec. (1), y considerando que no existen otras reacciones, se obtiene el modelo para interpretar el fenómeno de transporte de Cu.

Con el objeto de resolver el modelo global de transporte es necesario definir las adecuadas condiciones de borde e iniciales. En este estudio el análisis se restringe a un sistema unidimensional en régimen permanente, donde el material se supone homogéneo con un contenido de humedad uniforme. Debido a esto la velocidad del flujo v y el contenido de humedad θ son constantes en el tiempo. La cantidad de Cu contenida en el mineral, conocida como Ley de Cu, también se considera uniforme. Se supone, un material completamente saturado, en el cual la fase

líquida inmóvil es despreciable frente a la fase móvil. Una solución de concentración conocida de H_2SO_4 y por un periodo determinado de tiempo T es inyectada por el borde superior de la columna. Las condiciones asociadas con un pulso de concentración de este tipo son frecuentemente expresadas como (Selim y Mansell, 1976; van Genuchten y Parker, 1984a)

$$C_{H_2SO_4} = 0 \quad x \geq 0, t = 0 \quad (6)$$

$$C_{Cu} = 0 \quad x \geq 0, t = 0 \quad (7)$$

$$S_{Cu} = \lambda LEY; \quad 0 < \lambda \leq 1 \quad x \geq 0, t = 0 \quad (8)$$

$$u C_o = -D_h \frac{\partial C}{\partial x} + u C \quad x = 0, 0 \leq t \leq T \quad (9)$$

$$0 = -D_h \frac{\partial C}{\partial x} + u C \quad x = 0, t \geq 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_{H_2SO_4}}{\partial x} = 0 \quad x = L, t \geq 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} = 0 \quad x = L, t \geq 0 \quad (12)$$

donde u representa la velocidad de poros (v/θ). Las ecs. (6) a (8) representan las condiciones iniciales para una columna de suelo de largo L , libre de H_2SO_4 y Cu disuelto. LEY representa la Ley de Cu que tiene el mineral (% en peso) y λ es un parámetro que se determina en forma experimental y representa la fracción de cobre potencialmente extraíble. Las ecs. (9) a (12) están asociadas a las condiciones de borde, donde C_o representa la concentración de la solución de inyección de H_2SO_4 .

Los parámetros hidráulicos de dispersión hidrodinámica D_h y de velocidad del flujo v o velocidad de poros u , se consideran iguales para ambos fenómenos de transporte al ser estos simultáneos en el tiempo y en un mismo medio poroso (Selim y Mansell, 1976), y dentro de un rango de velocidades que permite suponer que la dispersión mecánica es predominante frente a la difusión molecular.

La solución del modelo planteado involucra la solución de dos ecuaciones con determinadas condiciones de borde y que además se encuentran relacionadas. Con respecto al movimiento del H_2SO_4 , van Genuchten y Alves (1982) plantean una solución analítica para resolver el problema. Con respecto a la solución de la ecuación que describe el transporte de Cu se propuso un esquema de solución de diferencias finitas del tipo implícito, el cual ha sido utilizado por varios autores para resolver modelos de transporte de soluto (Abeliuk, 1987; Elmaloglou, 1980; Gaudet, 1978; Sauty, 1977; Vauclin et al., 1979) obteniendo muy buenos resultados. Para la solución del sistema matricial que se obtiene a partir del esquema numérico se utilizó el algoritmo de Thomas (Remson, 1971). Aunque los esquemas de diferencias finitas del tipo implícito son siempre consistentes y estables (Bear, 1987; Lapidus y Pinder, 1982), la condición de

convergencia es mucho más difícil de verificar. Para verificar esta condición se efectuaron dos comparaciones entre soluciones analíticas y numéricas.

En primer lugar se desarrolló el problema del movimiento de un trazador a través de una columna de suelo saturada, en que no existe ningún tipo de reacción, y bajo régimen permanente. La solución analítica para resolver este problema fue presentada por Ogata y Banks (1961). En segundo lugar se desarrolló el problema del movimiento de un soluto a través de una columna de suelo saturada semi-infinita, en el que existen reacciones reversibles e irreversibles entre la fase líquida y sólida. Las hipótesis acerca del medio poroso fueron idénticas a las del problema uno. La solución analítica para este problema fue presentada por van Genuchten y Alves (1982). Los datos de entrada para realizar la comparación fueron tomados de Abeliuk (1987) y van Genuchten y Parker (1984b), para el primer y segundo problema respectivamente, y se introdujo algunas modificaciones en los parámetros hidrodispersivos para obtener valores similares a los correspondientes en la experimentación de lixiviación. Como una forma de obtener una comparación satisfactoria, el esquema numérico fue resuelto para distintos incrementos de tiempo y de distancia. Fue posible apreciar la muy buena aproximación del esquema numérico a la solución analítica en un problema de transporte sencillo tal como el primer problema. Por otro lado, los resultados obtenidos con el esquema numérico se aproximan muy satisfactoriamente a los resultados obtenidos a través de la solución analítica para un problema complejo de transporte tal como el segundo problema. Es importante destacar, que la relación que gobierna el transporte de Cu en la columna, es suficientemente similar a la situación descrita en el segundo problema con lo cual se puede asegurar la correcta resolución del modelo global planteado en este estudio.

Finalmente, la solución de las ecuaciones analíticas o numéricas, así como el proceso de ajuste de parámetros, fue implementado a través de una serie de programas en lenguaje FORTRAN (Montero, 1991).

4. EXPERIMENTACION

Con el objeto de investigar y obtener los parámetros para el fenómeno de lixiviación en material de relave de minerales de cobre se utilizó tres columnas de laboratorio. Las columnas fueron llenadas con el mismo material de relave de características mineralógicas según la Tabla 1. Las columnas fueron preparadas de la misma forma, con un llenado por capas de material previamente saturado. Las características de las columnas, tales como sección, largo L , contenido de humedad θ , y densidad ρ , se presentan en la Tabla 2.

La descripción del diseño experimental es básicamente la siguiente: (i) un estanque de alimentación de H_2SO_4 de concentración constante; (ii) una válvula de regulación que permite controlar el gasto de entrada a la columna; (iii) un sistema de rebalse que asegura un nivel de carga

constante sobre la columna; (iv) una capa completamente permeable e inerte frente a la solución o al material sólido, lo que permite mantener una distribución uniforme del flujo másico a la entrada de la columna y evita la suspensión del material fino; (v) una columna de material de relave saturado de longitud y sección constantes; (vi) un sistema de malla permeable al flujo que evita el paso de material sólido, la cual es inerte a la solución y al material sólido. Con el objeto de obtener una modelación precisa de la interacción entre el H_2SO_4 y el mineral de Cu se procedió a efectuar dos actividades previas: (i) un lavado de columna, que consiste en retirar un cierta cantidad de Cu, producto de la lixiviación bacteriana en el material húmedo, haciendo pasar agua a través de la columna; y (ii) una prueba de agitación que permite estimar la cantidad de Cu que es retirada por el paso del agua solamente.

Para estudiar el fenómeno de lixiviación a nivel macroscópico y de estimar los parámetros físico-químicos que gobiernan dicho fenómeno, se hizo escurrir una solución con H_2SO_4 a través de las tres columnas. Estos parámetros fueron estimados en forma independiente de los parámetros hidráulicos de la siguiente forma: (i) obtención del parámetro μ a través de un ajuste de los valores experimentales de la concentración de H_2SO_4 (obtenida indirectamente a través de la medición del pH) a la salida de la columna con los valores entregados por el modelo; y (ii) obtención de los parámetros K, R (función de K_d) y λ en base a un ajuste de la concentración de Cu a la salida de la columna con los valores entregados por el modelo. Las condiciones de operación para la experiencia correspondieron a la inyección durante 95 (h) de una concentración de H_2SO_4 de 9287.0 (mg/l) en dos columnas y de 18601.0 (mg/l) en la tercera columna. Se tomaron muestras de 20 (min) correspondientes a aproximadamente 20 (ml) de solución.

5. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Con el objeto de obtener una relación entre los parámetros hidráulicos de dispersión y velocidad del flujo en forma independiente de los parámetros físico-químicos se realizó una experiencia con cloruro de sodio (NaCl). Esta experiencia fue realizada en dos partes para obtener un mayor número de resultados experimentales. La primera parte corresponde a la evolución de la concentración a la salida de la columna cuando se mantiene constante la inyección por el borde superior de la columna, correspondiente a 6179.5 (mg/l) para dos columnas y 3188.7 (mg/l) para la tercera. La segunda parte corresponde a la evolución de la concentración sin inyección por el borde superior pero con una concentración inicial uniforme en toda la columna dada por las concentraciones descritas anteriormente.

El parámetro de velocidad del flujo fue determinado en forma directa, al tomar muestras de caudales a la salida de la columna. A su vez, el contenido de humedad θ , fue estimado en forma directa al medir el peso del material seco y húmedo para un mismo volumen de muestra contenido

en la columna. Por su parte, el parámetro de dispersión hidrodinámica fue obtenido mediante un proceso de ajuste de parámetros. Debido a la disociación que presenta el NaCl se estudia la evolución del ión cloruro (Cl^-) y la estimación del parámetro de dispersión hidrodinámica se hace en base al ajuste entre los valores experimentales de la concentración de Cl^- y los entregados por el modelo dado por (13) a (16) obtenido a partir de la ec. (1)

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (13)$$

donde $R = 1 + K_d \rho / \theta$, es el coeficiente de retardo. Las condiciones iniciales y de borde son

$$C = 0 \quad x \geq 0, t = 0 \quad (14)$$

$$u C_0 = -D_h \frac{\partial C}{\partial x} + u C \quad x = 0, t \geq 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad x = L, t \geq 0 \quad (16)$$

La solución a estas relaciones es entregada por van Genuchten y Alves (1982)

En la Tabla 3 aparecen los valores de la velocidad de poros, de la dispersión hidrodinámica (D_h) y del coeficiente de retardo (R), este último determinado dentro del proceso de ajuste de D_h (Sellin et al., 1989). Se utilizó la técnica de los mínimos cuadrados y se aplicó el método de las diferencias relativas debido a la importante variación de la concentración de Cl^- (Saez y Rittmann, 1991). Para realizar el proceso de ajuste se utilizó la subrutina de Rosenbrock (Clarke, 1973). El resultado del ajuste se presenta en la Fig. 1a y 1b, y corresponde a las curvas de distribución de concentraciones para la primera y segunda parte respectivamente.

Los valores estimados para el coeficiente de retardo R, fueron poco superior a la unidad, lo que significa que el Cl^- tuvo una reacción física y/o química muy pequeña con el medio poroso. Debido a la diferencia que se aprecia en la estimación de R para las distintas columnas y debido a la disminución de su valor entre la primera y segunda parte de la experiencia, es posible pensar en principio, que el Cl^- interactuó químicamente con sustancias presentes en la fase líquida.

La bondad del ajuste fue estimada a través del coeficiente de correlación r. El análisis de sensibilidad de los parámetros se realizó considerando que los residuales están normalmente distribuidos con media cero y varianza constante, y una región de $100(1-\alpha)\%$ de confianza viene dada por

$$F_1 \leq F_{\min} \left[1 + \frac{p}{n-p} F(p, n-p, 1-\alpha) \right] \quad (17)$$

donde F_{\min} representa el menor valor de la función a minimizar en el proceso de ajuste de parámetros, p representa el número de parámetros, n es el número de medidas experimentales y la distribución F . En la Tabla 3 se presenta el rango de variación de cada parámetro en forma independiente para $\alpha = 0.05$.

A partir de los trabajos de Pfannkuch (1962) y Gaudet (1978) se realizó un análisis con el objeto de encontrar una expresión que relacione u y D_h

$$D_h = 0.4117 (u)^{1.15} \text{ (cm}^2/\text{h)} \quad (18)$$

Respecto de la verificación experimentalmente del modelo global de lixiviación los valores de la velocidad de poros fueron estimados en forma directa y los valores de la dispersión hidrodinámica fueron estimados utilizando la ec. (18). El resto de los coeficientes fueron estimados utilizando el procedimiento de ajuste descrito anteriormente pero utilizando el método de las diferencias absolutas. En la Tabla 4 aparece el resultado del ajuste. La bondad del ajuste viene dada por los coeficientes r_1 y r_2 relacionados al ajuste del parámetro μ y al ajuste de los parámetros K , R y λ respectivamente. También se realizó un análisis de sensibilidad para cada parámetro en forma independiente para $\alpha = 0.05$. En Montero (1991) es posible apreciar que existe una correlación entre los distintos parámetros, la que no será presentada en este trabajo.

En la Fig. 1c se presenta el ajuste entregado por el modelo. La importante variación en el valor de la velocidad de poros, producto principalmente de la variación de la temperatura ambiente, y el hecho de modelar el fenómeno en régimen permanente explica la discontinuidad que presentan los valores experimentales de la concentración de Cu en la zona de descenso.

Los valores obtenidos para el parámetro μ permiten concluir acerca de su independencia respecto de la concentración en la fuente y acerca de su correlación positiva con la velocidad del flujo. El hecho de agrupar todas las reacciones que experimenta el H_2SO_4 bajo un sólo término explica el bajo coeficiente de correlación r_1 . En forma análoga al análisis para el parámetro μ , es posible verificar una correlación positiva entre los parámetros de velocidad de poros u y coeficiente cinético de lixiviación K . Los valores obtenidos para el coeficiente de retardo R , permiten concluir respecto de la real existencia del proceso de remoción de cobre desde la fase líquida hacia la fase sólida. El coeficiente λ se encuentra dentro de un rango discreto de valores similares a los obtenidos por Briceño (1990) en pruebas de lixiviación anteriores.

En general, se obtuvo un ajuste donde las tendencias experimentales quedaron ampliamente representadas. Estas se pueden describir en base a la evolución del valor de la concentración a la salida de la columna como un comienzo lento, seguido de un aumento brusco hasta un punto máximo (C_{\max}) bien definido, para terminar con un descenso suave.

7. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

En este estudio se desarrolló un modelo de lixiviación para minerales de cobre con ácido sulfúrico como agente lixivante. Cada uno de los fenómenos físico-químicos que ocurren en el proceso de lixiviación, cinética de lixiviación, transporte de cobre en solución y transporte de ácido sulfúrico, fueron analizados en forma particular. Se consideró la interactividad, o relación espacio-tiempo, que existe entre cada uno de dichos fenómenos para obtener el modelo global que representa el proceso.

El modelo fue verificado experimentalmente utilizando tres columnas de laboratorio rellenas con el mismo material de relave pero bajo distintas condiciones de operación. Se efectuaron experiencias que permitieron estimar en forma independiente los diferentes parámetros involucrados en el modelo. De acuerdo a los datos experimentales obtenidos en las tres columnas saturadas de laboratorio, el modelo predice satisfactoriamente las tendencias principales de la cinética de extracción de cobre. Las discontinuidades presentadas en las observaciones experimentales de la concentración de cobre a la salida de la columna, se deben principalmente a las variaciones de la velocidad del flujo, la cual fue considerada como constante en la modelación.

El análisis de resultados permitió visualizar relaciones entre la velocidad de poros y los parámetros físico-químicos del modelo. Es importante diseñar nuevas experiencias con el objeto de poder definir en forma cuantitativa, si es posible, dichas relaciones y obtener de ese modo, expresiones más generales en la modelación del fenómeno de lixiviación en un entorno natural.

6. REFERENCIAS

- Abeluk, R. (1987). Parameter identification in unsaturated flow and solute transport models. For the degree of Ph.D., University of London.
- Aringhieri, R., P. Carral, and G. Petruzelli (1985). Kinetics of Cu and Cd adsorption by an Italian soil. *Soil Sci.*, 139, 197-204.
- Badilla-Oñilbaum R., J. Castillo, M. Herrera, L. Herrera, H. Neunburg, T. Vargas, and J. Wiertz (1990). A model for the bacterial leaching of copper sulphide ores in pilot scale columns. Faculty of Physical and Mathematical Sciences, University of Chile.
- Bear, J., and Y. Bachmat (1990). Introduction to modeling of transport phenomena in porous media. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Bear, J. and A. Verruijt (1987). Modeling groundwater flow and pollution. D. Riedel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands.
- Bear, J. (1972). Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier, New York.

Braun, R.L., A.E. Lewis and M.E. Wadsworth (1974). In place leaching of primary sulfide ores. Proc. of the Solution Mining Symposium, 103rd AIME Annual Meeting, Dallas, Texas, Febr. 25-27, 295-323.

Gaudet, J.P. (1978). transferts d'eau et de soluté dans les sols non-saturés. Mesures et simulation. Thèse de Doctor-ès-Sciences Physiques, Université de Grenoble.

Grizo A., N. Pacovic, F. Poposka and Z. Koneska (1982). Leaching of low grade chalcocite-covellite ore containing iron in sulfuric acid. The influence of pH and particule size on the kinetics of copper leaching. Hidrometallurgy, 8, 5-16.

Lapidus, L., and G.F. Pinder (1982). Numerical solution of partial differential equations in science and engineering. Jonh Wiley & Sons, New York.

Madsen, B.W., M.E. Wadsworth, and R.D. Groves (1975). Application of a mixed kinetics model to the leaching of low grade copper sulfide ores. Transactions Soc. of Mining Engineers, 258, 69-74.

Montero J.P. Modelo de transporte de soluto para la lixiviación ácida de cobre en columnas de relave. Tesis para optar al grado de Magister. Pontificia Universidad Católica de Chile, 1991.

Ogata, A., and R.B. Banks (1961). A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. USGS Prof. Paper 411-A.

Rao, P.S.C., D.E. Rolston, R.E. Jessup, and J.M. Davison (1980). Solute transport in aggregated porous media, Theoretical and experimental evaluation. Soil Sci. Soc. Am. J., 44 (6), 1139-1146.

Remson, I., G. M. Hornberger, and F. J. Molz (1971). Numerical methods in subsurface Hydrology. Wiley-Interscience, New York.

Saez, P.B., and B.E. Rittmann (1991). Model-parameter estimation using least squares. Submitted to Water Resour. Res.

Selim, H. M., and M. C. Amacher (1988). A second-order kinetic approach for modeling solute retention and transport in soils. Water Resour. Res., 24, 2061-2075.

Selim, H. M., M. C. Amacher, and I. K. Iskandar (1989). Modelling the transport of chromium (IV) in soil columns, Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 996-1004.

Selim, H. M., and R. S. Mansell (1976). Analytical solution of the equation for transport of reactive solutes through soils. Water Resour. Res., 12, 528-532.

Side, R.C., L.T. Kardos, and M. Th. van Genuchten (1977). Heavy metals transport in a sludge treated soil, J. Environ. Qual., 6, 438-445.

Tang, D.H., E.O. Frind, and E.A. Sudicky (1981). Contaminant transport in fracture porous media. Water Resour. Res., 17 (3), 555-564.

Valocchi, A.J. Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils (1985). Water Resour. Res., 21, 808-820.

van Genuchten, M.Th., and J.C. Parker (1984a). Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 473-480.

van Genuchten, M.Th., and J.C. Parker (1984b). Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. Virginia Agric. Exp. Station.

van Genuchten, M.Th., and W.J. Alves (1982). Analytical solutions of de one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. U.S. Dept. of Agriculture, Tech. Bull. N° 1661, 151p.

Vauclin M., R. Haverkamp, et G. Vachaud (1979). Resolution numérique d'une equation de diffusion non linéaire. Presses universitaires de Grenoble, France.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONDECYT (90-742) el financiamiento otorgado en la realización de este trabajo.

Tabla 1. Composición mineralógica del material de relave de las columnas.

ESPECIES	% PESO	% Cu (insol)	% Cu (sol)
Calcopirita	0.21	0.08	0.00
Calcosina	0.06	0.00	0.00
Covelina	0.12	0.08	0.00
Bornita	0.05	0.03	0.00
Ox. de Cobre	0.06	0.00	0.03
Cobre Nativo	0.03	0.00	0.03
Cuprita	0.09	0.00	0.08
Pirita	0.35	0.00	0.00
Hematita	0.14	0.00	0.00
Magnetita	0.29	0.00	0.00
Limonita	0.46	0.00	0.00
Rutilo	0.05	0.00	0.00
Cuarzo	40.93	0.00	0.00
Biotita	16.95	0.00	0.00
Feldespato	10.12	0.00	0.00
Plagioclasa	6.83	0.00	0.00
Alunita	6.43	0.00	0.00
Sericita	5.19	0.00	0.00
Turmalina	4.74	0.00	0.00
Arcillas	3.47	0.00	0.00
Clorita	2.83	0.00	0.00
Jarosita	0.26	0.00	0.00
Calcita	0.24	0.00	0.00
Anhidrita	0.10	0.00	0.00
Total	100.00	0.19	0.14

Tabla 2. Características del material en cada columna.

	columna 1	columna 2	columna 3
L (cm)	41.0	41.6	42.1
Sección (cm ²)	38.02	38.61	38.31
θ (cm ³ /cm ³)	0.341	0.341	0.359
ρ (g/cm ³)	1.63	1.59	1.59
s (peso esp. sólidos)	2.7	2.7	2.7

Tabla 3. Estimación del coeficiente de dispersión hidrodinámica (D_h) y de retardo (R) a partir de las curvas de concentración de Cl⁻.

	columna 1	columna 2	columna 3
<i>Primera parte</i>			
v (cm/h)	0.749 ± 0.015	0.920 ± 0.023	0.794 ± 0.017
Temp (°C)	15.9 ± 0.4	15.9 ± 0.4	15.9 ± 0.4
D_h (cm ² /h)	1.026 ± 0.0617	1.211 ± 0.1250	0.451 ± 0.0290
R	1.175 ± 0.0051	1.244 ± 0.0061	1.193 ± 0.0038
r	0.9994	0.9991	0.9998
<i>Segunda parte</i>			
v (cm/h)	0.843 ± 0.011	1.049 ± 0.017	0.818 ± 0.012
Temp (°C)	15.4 ± 0.6	15.4 ± 0.6	15.4 ± 0.6
D_h (cm ² /h)	1.412 ± 0.0460	1.938 ± 0.3952	0.753 ± 0.0224
R	1.158 ± 0.0048	1.159 ± 0.0381	1.148 ± 0.0031
r	0.9995	0.9980	0.9992

Tabla 4. Determinación de los parámetros físico-químicos (μ, K, R, λ), a partir de la curvas de concentración d H₂SO₄ y Cu.

	columna 1	columna 2	columna 3
v (cm/h)	0.967 ± 0.126	1.232 ± 0.162	0.884 ± 0.131
Temp (°C)	14.2 ± 3.6	14.2 ± 3.6	14.2 ± 3.6
D_h (cm ² /h)	1.365	1.804	1.162
μ (1/h)	0.455 ± 0.0536	0.558 ± 0.0327	0.415 ± 0.0158
K (10 ⁻⁵)(l/mg/h)	1.768 ± 0.1140	2.442 ± 0.1953	1.455 ± 0.0582
R	1.805 ± 0.0435	1.895 ± 0.0569	1.449 ± 0.0217
λ	0.627 ± 0.0275	0.587 ± 0.0352	0.689 ± 0.0138
r ₁	0.557	0.519	0.662
r ₂	0.985	0.926	0.951
C _{max} (mg/l)	1680.0	1850.0	3140.0
LEY (mg/g)	2.72	2.72	2.72

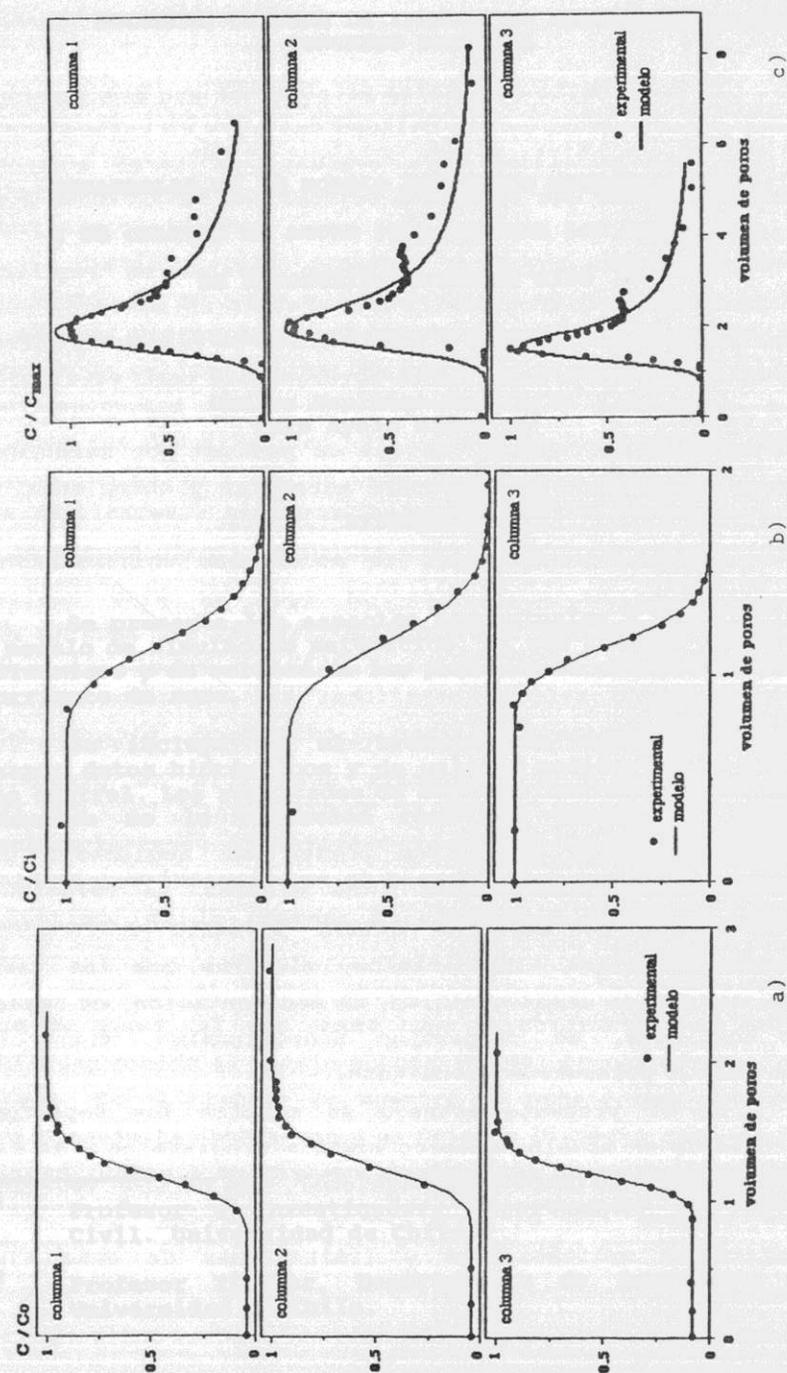


Fig. 1. Curvas de concentración del Cl⁻, primera parte a) y segunda parte b), y del Cu, c).