

MODELACION MATEMATICA DEL PROCESO DE LIXIVIACION DE COBRE EN PILAS

E. Morín, M. Andrade, M. Irrazábal

Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, CHILE

E-mail: maik.irrazabal@ucv.cl

RESUMEN

Este trabajo se enfoca en el desarrollo de un modelo matemático simple capaz de describir el proceso de lixiviación de cobre en pilas. El objetivo del modelo es predecir los perfiles de concentración de ión sulfato (SO_4^{2-}), como el agente lixivante, y de ión cobre, ambos como función del tiempo. En esta primera etapa, el trabajo se enfoca en el desarrollo de un modelo que describe el contenido de ácido (y su flujo) a través de la columna de lixiviación como función de la posición y del tiempo. El modelo está basado en las ecuaciones de conservación aplicadas a una columna de lixiviación, despreciando las deformaciones y los efectos de la temperatura. El sistema se considera como un medio poroso isotrópico con la porosidad uniformemente distribuida. El problema a resolver ocurre a través de tres fases, sin embargo la modelación considera que los procesos de interés ocurren en las fases sólida y líquida. El principal mecanismo de transporte del cobre a través de la pila es advección debido a la fase líquida, sin embargo las pequeñas cantidades de cobre transportado no afectan los flujos de líquido. De esta manera, es posible desacoplar el sistema de ecuaciones y resolver el problema del flujo de líquido por separado del transporte de cobre. En esta etapa, es de interés el desarrollo de una solución exacta para el flujo de líquido a través de la pila, la cual, está basada en los principios de conservación, en las ecuaciones de Richards y Darcy-Buckingham, curvas de retención de Gardner y dependencias exponenciales de la permeabilidad de la pila con el contenido de líquido. Esta configuración del modelo es útil para describir el flujo de ácido en la pila, tanto para condiciones saturadas como insaturadas. Con el propósito de alcanzar soluciones exactas, técnicas como linealización, transformación de variables y análisis de perturbación son útiles en el desarrollo del modelo. Los resultados predichos por el modelo están en concordancia con resultados experimentales y otros trabajos reportados con anterioridad. En una próxima etapa se hará uso de los resultados presentados en este trabajo para proponer un nuevo modelo que describa el transporte de cobre a través de la columna.

Tópico: Tópico 1: Metalurgia Extractiva

Palabras clave: Modelación Matemática, Lixiviación, Procesos de Transporte.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de lixiviación en pilas, consiste en un proceso de extracción del metal contenido en un mineral que ha sido previamente apilado sobre un lecho. El mineral así apilado es sometido a un proceso de riego en la parte superior de la pila, con una solución de ácido sulfúrico que percola por gravedad y va reaccionando con el mineral, a partir de lo cual se obtiene una solución rica en cobre. Esta solución obtenida desde la base de la pila se colecta en estanques y se envía a las plantas de extracción por solventes y electro-obtención, en donde se obtienen cátodos de cobre metálico de alta pureza [1-3].

La lixiviación en pilas corresponde a un fenómeno de flujo de fluidos y transporte de componentes en un medio poroso, en donde coexisten fundamentalmente tres fases, dos fluidas y una estática. Las dos fases fluidas son la solución de lixiviación (cuyas principales componentes son agua, ácido sulfúrico y cobre) y la fase gaseosa (cuyas principales componentes son aire, oxígeno y vapor de agua, entre otras). Por otro lado, la tercera fase es la fase sólida, la cual está constituida por el mineral y cuyas principales componentes son el cobre formando compuestos con otros elementos, más otras especies que dependerán del tipo de mineral [4-12].

2. FORMULACIÓN MATEMÁTICA Y RESULTADOS

El proceso de lixiviación ácida corresponde a un problema de transporte en medios porosos, afectado por las características del lecho como porosidad, compactación, permeabilidad, etc. Estas variables afectan los perfiles de concentración de ácido y de presión capilar a través de la pila [9, 13]. Por tal razón, el modelo matemático planteado para la descripción del flujo de fluido está basado en las ecuaciones de conservación aplicadas a una columna de lixiviación, despreciando las deformaciones y los efectos de la temperatura. El sistema se considera como un medio poroso isotrópico con porosidad uniformemente distribuida. El problema a resolver ocurre a través de tres fases, sin embargo la modelación considera que los procesos de interés ocurren en las fases sólida y líquida. El principal mecanismo de transporte del cobre a través de la pila es advección debido al movimiento de la fase líquida, sin embargo dado que las cantidades de cobre transportado son pequeñas, estas no afectan los flujos de la fase líquida. De esta manera, es posible desacoplar el sistema de ecuaciones y resolver el problema del flujo de líquido por separado del transporte de cobre.

La descripción del flujo de fluido a través de la pila, puede obtenerse a partir de un balance de materia considerando un volumen de control diferencial para la porosidad de las partículas (Figura 1), se obtuvo de esta manera el flujo neto de masa en las direcciones x , y y z , el cual queda representado por la ecuación de continuidad para el medio poroso (Ecuación (1)).

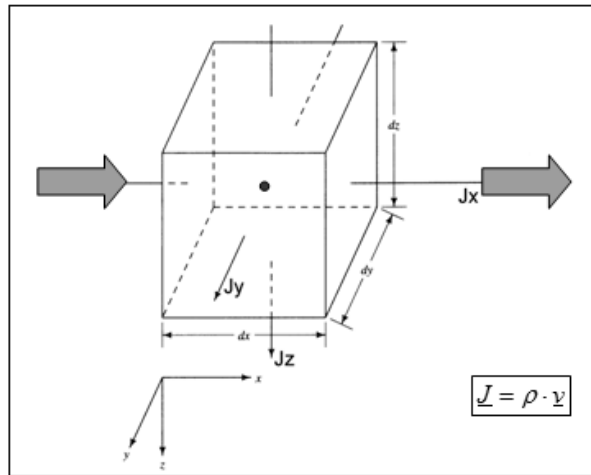


Figura 1. Volumen de control

$$-\nabla \cdot \underline{v} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (1)$$

Donde θ representa el contenido de líquido en el medio poroso y \underline{v} representa el vector de velocidad de flujo a través del elemento diferencial de volumen. Este último a su vez, puede ser representado por la ecuación de Darcy-Buckingham, la cual presenta una expresión para el flujo de un fluido a través de un medio poroso insaturado, en función de la caída de presión [14]. Considerando el problema unidimensional, dado el flujo preferencial en la dirección del campo gravitatorio, la velocidad de flujo queda expresada de acuerdo a la ecuación (2).

$$v_z = -K(\theta) \cdot \frac{\partial h}{\partial z} = -K(\theta(\psi)) \cdot \frac{\partial h}{\partial z} = -K(\psi) \cdot \frac{\partial h}{\partial z} \quad (2)$$

De esta manera, se obtiene la ecuación de Richards [15], la cual describe el contenido de líquido en el medio poroso insaturado como una función de la presión capilar ψ :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(K(\psi) \cdot \left[\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right] \right) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3)$$

La ecuación de Richards puede ser resuelta suponiendo una relación entre la presión capilar y el contenido de líquido en el medio poroso. La literatura presenta una gran diversidad de este tipo de relaciones [16-22], llamadas curvas de retención, sin embargo en este caso se considerara una del tipo Gardner [16], debido a sus características matemáticas que permiten una manipulación y transformación sencilla. La curva de retención de Gardner se muestra en la ecuación (4).

$$\theta = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \exp\left(\frac{\psi}{a}\right) \quad (4)$$

Donde θ_r representa el contenido residual de líquido, θ_s es el contenido de saturación de líquido y a es un parámetro del medio poroso que relaciona la distribución de tamaños de poro. De la misma manera, para la dependencia de la permeabilidad, es posible plantear la siguiente relación:

$$K(\psi) = K_0 \exp\left(\frac{\psi}{a}\right) \quad (5)$$

Donde K es la permeabilidad del medio en cualquier punto y K_0 es la permeabilidad del medio en condiciones de saturación [22].

La curva de retención y la relación de permeabilidad de Gardner permiten transformar la ecuación de Richards, presentado la presión capilar como variable dependiente y la altura y tiempo como variable independiente.

$$B \cdot K(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[K(\psi) \left[\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right] \right] \quad (6)$$

Donde:

$$B = \frac{(\theta_s - \theta_r) \alpha}{K_0} \quad (7)$$

La modificación de la ecuación anterior junto a las condiciones de contorno e inicial, representan el modelo matemático a resolver. Se estableció un sistema en un medio poroso no saturado, con porosidad homogénea en una dimensión (z). Se establece como condiciones de contorno valores constantes para la altura inicial cero (ψ_0) y para la altura final z (ψ_L), como condición inicial se fija una presión capilar constante, considerando el lecho con una distribución de ácido constante al inicio de la operación (Figura 2).

La ecuación (6), junto a sus condiciones de contorno expresadas en el párrafo previo, puede ser resuelta por medio de una linealización a través de la transformación de Kirchhoff [23], la cual se expresa en la ecuación (8).

$$\Phi(z, t) = aK(\psi) \quad (8)$$

De esta manera, el problema queda expresado por:

$$B \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + \frac{1}{a} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad (9)$$

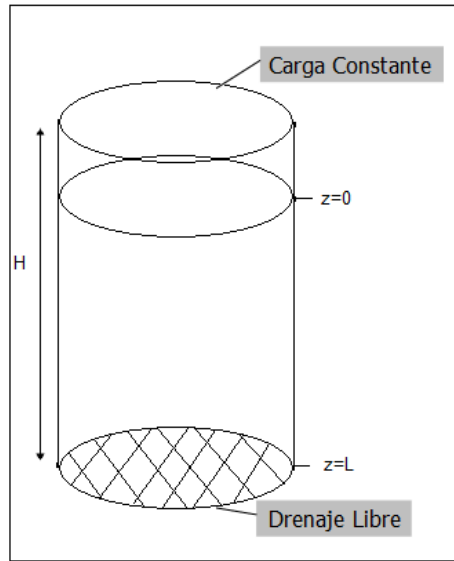


Figura 2. Esquema de la columna de lixiviación

Para el estado estacionario del proceso, el problema queda dado por:

$$\frac{d^2\Phi}{dz^2} + \frac{1}{a} \frac{d\Phi}{dz} = 0 \quad (10)$$

Finalmente, se obtiene una ecuación sencilla tanto para el perfil de presión capilar (13), como para el contenido instantáneo de líquido (ácido) en la columna (14).

$$\Phi_{ss} = \Phi_o + (\Phi_L - \Phi_o) \left(\frac{1 - \exp\left(\frac{-z}{a}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-L}{a}\right)} \right) \quad (11)$$

Donde:

$$\Phi(z,t) = aK_o \exp\left(\frac{\psi_{ss}}{a}\right) \quad (12)$$

Realizando el respectivo cambio, la ecuación en estado estacionario se transforma en:

$$\psi_{ss} = a \ln \left[\exp\left(\frac{\psi_o}{a}\right) + \left(\exp\left(\frac{\psi_L}{a}\right) - \exp\left(\frac{\psi_o}{a}\right) \frac{1 - \exp\left(\frac{-z}{a}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-L}{a}\right)} \right) \right] \quad (13)$$

Por tanto, finalmente se obtiene el contenido de líquido (ácido) a través de la pila de lixiviación mediante la ecuación de retención de Gardner:

$$\theta_{ss} = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \exp\left(\frac{\psi_{ss}}{a}\right) \quad (14)$$

El comportamiento mostrado por la ecuación (14), puede ser apreciado en la Figura 3, para un set de datos característico de una columna de lixiviación, que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Datos característicos de una columna de lixiviación

Parámetro	Valor
θ_o	0,4
θ_s	0,4
θ_r	0,05
θ_L	0,06
K_o	8E-6
a	1

Para estos datos, se aprecia en la Figura 3, el comportamiento esperable para el contenido de líquido de estado estacionario a través de la columna de lixiviación.

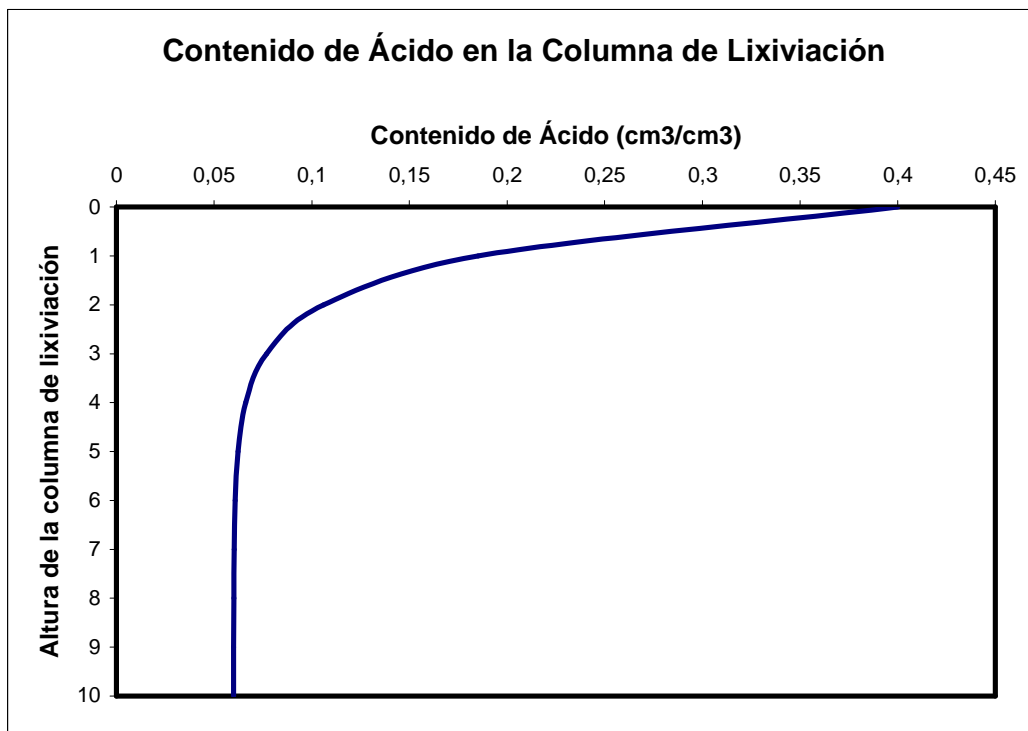


Figura 3. Contenido de ácido en la columna de lixiviación en estado estacionario.

La solución del problema asociado en estado no estacionario se obtuvo aplicando la técnica de variables de desviación con respecto al estado estacionario, con el fin de obtener condiciones de contorno homogéneas y así obtener una ecuación tipo Sturm Louiville, la cual tiene solución garantizada por el teorema de ortogonalidad, cuando sus condiciones de borde son de este tipo. De esta manera se define la nueva variable de desviación como:

$$T = \Phi - \Phi_{ss} \quad (15)$$

Con lo que el problema se transforma en:

$$B \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (16)$$

Con condiciones de contorno homogéneas. Por tanto, puede ser resuelto por medio de la técnica de separación de variables, la cual permite la obtención de las dependencias espacial y temporal independientemente:

$$T = H(z) \cdot P(t) \quad (17)$$

Para finalmente obtener la solución linealizada:

$$\Phi(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \exp\left(\frac{-\lambda_n^2}{B} t\right) \exp\left(\frac{-z}{2a}\right) \cdot \text{sen}\left(\frac{n \pi z}{L}\right) + \Phi_o + (\Phi_L - \Phi_o) \left(\frac{1 - \exp\left(\frac{-z}{a}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-L}{a}\right)} \right) \quad (18)$$

Donde B_n son los coeficientes espectrales de la serie, que se obtienen aplicando el principio de ortogonalidad de las soluciones en la condición inicial.

$$B_n = \frac{\int_0^L \Phi_i f_n(z) dz}{\int_0^L f_n(z) dz} \quad (19)$$

Por tanto:

$$B_n = \frac{8a^2 n \pi}{4a^2 \left(\frac{n \pi}{L}\right)^2 + 1} \cdot \left[(\Phi_i - \Phi_o) - (-1)^n \left[\left((\Phi_i - \Phi_o) - \left(\frac{\Phi_L - \Phi_o}{1 - \exp\left(\frac{-L}{a}\right)} \right) \right) \exp\left(\frac{L}{2a}\right) + \left(\frac{\Phi_L - \Phi_o}{1 - \exp\left(\frac{-L}{a}\right)} \right) \exp\left(-\frac{L}{2a}\right) \right] \right] \quad (20)$$

Finalmente por medio de las transformaciones inversas aplicadas a la ecuación (18) (ecuaciones (8) y (4) respectivamente), es posible obtener los perfiles de flujo y capilaridad a través de la columna de lixiviación.

La Figura 4 muestra el perfil de contenido de ácido sulfúrico en la columna para diferentes tiempos, donde puede observarse claramente el estado inicial y la tendencia hacia el estado estacionario para tiempos de operación mayores. Esto también es posible de apreciar al observar la ecuación (18), ya que para tiempos tendiendo a infinito, el término exponencial dentro de la sumatoria tiende a cero, por lo que se recupera la solución exacta del problema de estado estacionario.

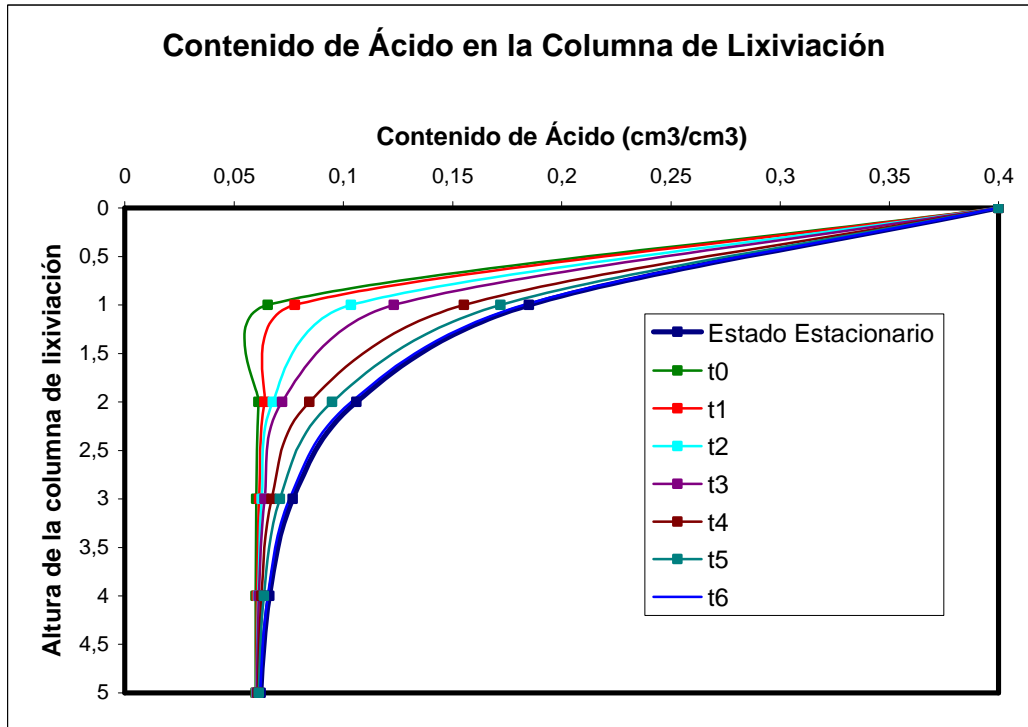


Figura 4. Contenido de ácido en la columna de lixiviación para diferentes tiempos.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo matemático que describe en forma exacta los flujos y concentraciones de ácido a través de una columna de lixiviación para los estados estacionario y no estacionario. La predicción otorgada por los modelos se encuentra en los rangos experimentales de flujo y retenciones de fluidos a través de medios porosos reportados por otros autores. Sin embargo, aun es necesario el desarrollo de un proceso de validación del modelo, para lo cual será colectada data experimental en una siguiente etapa. Por otra parte, también es posible modificar las condiciones de contorno consideradas para incluir condiciones de flujo, que permitirían mostrar claramente los efectos de irrigación en la superficie y drenaje en el fondo de la pila.

En una posterior investigación, se incluirá en el análisis, el estudio de la concentración de cobre recuperada desde la pila (paso del cobre a la fase líquida). Para ello, los resultados presentados en este trabajo son de alta relevancia, ya que representan matemáticamente la velocidad de flujo de ácido a través de la pila, lo que permitirá conocer la concentración de cobre en un determinado tiempo y espacio.

REFERENCIAS

1. Baeza, M. A. S. and J. C. V. Mella (1986). Modelo cinético para la lixiviación de minerales de cobre oxidados. 2nd Latin American Congress on Heat and Mass Transfer, São Paulo, Brasil, Ribeiro Reproduções Of-Set Ltda.
2. Baláž, P., A. Aláčová, et al. (2005). "Mechanochemistry in hydrometallurgy of sulphide minerals." *Hydrometallurgy* 2005(77): 9-17.
3. Bart, H.-J. (2005). "Extraction columns in hydrometallurgy." *Hydrometallurgy* 2005(78): 21-29.
4. Priest, P., L. J. Pauwels, et al. (1974). "A lixiviation-study of copper arsenides in acid medium." *J. Inorg. Nucl. Chem* 36: 2493-2497.
5. Houillier, R. L. and E. Ghali (1982). "Contribution à l'étude de la lixiviation de la chalcopirite." *Hydrometallurgy* 1982(9): 169-194.
6. Benavente, O. (2000). *Hidrometalurgia I*. Antofagasta, Chile, Universidad Católica del Norte.
7. Domic, E. M. (2001). *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones* Santiago de Chile, Universidad de Chile.

8. Bazin, C., D. Hodouin, et al. (2005). "Data reconciliation and equilibrium constant estimation: Application to copper solvent extraction." *Hydrometallurgy* 2005(80): 45-53.
9. Cariaga, E. (2005). Modelación simultánea de las fases líquida y gaseosa en pilas de lixiviación para la producción del cobre. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Departamento de Ingeniería Matemática. Concepción, Chile, Universidad de Concepción. Doctor en Ciencias Aplicadas con mención en Ingeniería Matemática: 134.
10. Habashi, F. (2005). "A short history of hydrometallurgy." *Hydrometallurgy* 2005(79): 15-22.
11. Cisternas, L., N. Luza, et al. (2008). HydroSim: Una librería para simulación, modelación y optimización en hidrometalurgia. Antofagasta, Chile, Universidad de Antofagasta: 44.
12. López, E. A. C. (2008). Modelación matemática del proceso de lixiviación en pilas para la producción de cobre. Departamento de Ingeniería Matemática. Concepción, Chile, Universidad de Concepción. Doctor en Ciencias Aplicadas con mención en Ingeniería Matemática: 109.
13. Dixon, D. G. and J. L. Hendrix (1993). "A mathematical model for heap leaching of one or more solid reactants from porous ore pellets." *Methallurgical Transactions B* 24B: 1087-1102.
14. Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Dalmont, Paris.
15. Richards, L. A. (1931). "Capillary conduction of liquids through porous mediums." *Physics* 1.
16. Gardner, W. R. (1958). "Some steady state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table." *Soil Sci.* 85(4): 228-232.
17. Brooks, R. H. and A. T. Corey (1964). *Hydraulic properties of porous media*. Hydrology Papers, Colorado State University, Ft. Collins.
18. Bear, J. (1979). *Hydraulics of groundwater*, Mc Graw Hill.
19. van-Genuchten, M. T. (1980). "A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils." *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 892-898.
20. Bear, J. and Y. Bachmat (1990). *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*, Kluwer Academic Publishers.
21. Bear, J. (1998). "Book Review: *Subsurface flow and transport: A stochastic approach*." *Transport in porous media* 31: 245-247.
22. Domenico, P. and F. Schwartz (1998). *Physical and chemical hydrogeology*, John Wiley & Sons, Inc.
23. Yuan, F. and Z. Lu (2005). "Analytical solutions for vertical flow in unsaturated, rooted soils with variable surface fluxes." *Vadose Zone Journal* 4: 1210-1218.