

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES
VALPARAÍSO – CHILE



**SIMULACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL AGUA DE PROCESOS EN
UNA PLANTA CONCENTRADORA DE COBRE QUE TRABAJA CON
AGUA DE MAR Y RECIRCULACIÓN DESDE UN DEPÓSITO DE
RELAVES SALINOS**

TESIS PRESENTADA POR

FRANCISCO JAVIER CARVAJAL GOTELLI

COMO REQUISITO PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE

INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA METALÚRGICA

PROFESOR GUÍA

DR. ING. JESÚS M. CASAS DE PRADA

Octubre 2024



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

RESUMEN EJECUTIVO

Se desarrolló un modelo hidrogeoquímico innovador para una planta concentradora que emplea agua de mar como fuente de abastecimiento y recircula agua desde su depósito de relaves. Este modelo constituye un aporte importante al área de investigación, al incorporar por vez primera un enfoque combinado de balance estequiométrico del depósito de relaves, balance iónico de la planta concentradora y un submodelo cinético, con la finalidad de calcular la progresión de la calidad del agua en relación con los minerales existentes en el depósito de relaves. Estos elementos no han sido tratados de manera integral en la literatura existente, lo que refuerza la originalidad del trabajo. El modelo se aplicó a las corrientes principales de la planta bajo dos escenarios: i) caso base, se replicaron las condiciones de las referencias, determinando qué minerales precipitan según sus índices de saturación, y cuantificando las masas de los minerales en equilibrio y ii) caso alternativo, se implementó un estanque mezclador antes de la piscina de procesos, con el propósito de disminuir la concentración de Mg^{2+} a través de la precipitación de brucita, empleando lechada de cal, un agente habitual en las plantas de concentración. Se repitió el estudio del caso inicial para este contexto. Este enfoque permite abordar desafíos industriales comunes, como la gestión de sales disueltas y la optimización de procesos, temas que han recibido poca atención, desde el punto de vista de la calidad del agua de procesos en investigaciones previas. Los errores registrados en los balances iónico y estequiométrico fueron del 0,38%, 0,003% y 0,003% respectivamente para el caso base y alternativo. Además, se notó que el pH tiene un fuerte impacto en la solubilidad de las especies que precipitan: bajo condiciones alcalinas, especies como el yeso y la brucita presentan una precipitación considerable. El incremento en la concentración de NaCl, resultado de la recirculación, eleva la solubilidad de la brucita hasta 3 g/L, mientras que la solubilidad del yeso también se eleva con altos niveles de NaCl.

La investigación sobre la progresión de la calidad del agua reveló que, después de 7 meses, el Fe^{2+} empieza a agotarse. Antes de entrar a la piscina de procesos, la



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

tratamiento del agua marina aumentó en diez veces la cantidad total de precipitados y elevó el uso de lechada de cal en un 338%. No obstante, este método demostró ser beneficioso, dado que el 99% de los nuevos vertidos se originaron en áreas controladas, disminuyendo en un 97% los vertidos en la piscina de procesos. Adicionalmente, en la planta concentradora, la concentración de sales disueltas se redujo en 2 g/L, lo que resultó en una disminución del 65% de los sedimentos en dicha unidad.

Este estudio no solo aporta a la ciencia en torno al tratamiento del agua marina en plantas concentradoras, sino que también posee repercusiones prácticas significativas para la minería, al mejorar la gestión de agua y minerales, lo cual repercute directamente en la eficacia de los procesos de producción.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

ABSTRACT

An innovative hydrogeochemical model was developed for a concentrator plant that uses seawater as a supply source and recirculates water from its tailings storage facility. This model represents a significant contribution to the field, as it integrates, for the first time, a combined approach of stoichiometric balance for the tailings storage, ionic balance of the concentrator plant, and a kinetic submodel aimed at estimating the evolution of water quality interacting with the minerals present in tailing dam. These elements have not been comprehensively addressed in existing literature, which highlights the originality of this work. The model was applied to the main streams of the plant under two scenarios: i) Base case, the conditions from the references were replicated to determine which minerals precipitate based on their saturation indices and to quantify the mass of these minerals at equilibrium and ii) Alternative case, A mixing tank was added prior to the process pool to reduce the concentration of Mg^{2+} by precipitating brucite using lime slurry, a common reagent in concentrator plants. The analysis from the base case was then repeated under these conditions. This approach efficiently tackles common industrial challenges, such as the management of dissolved salts and process optimization, which have received little attention in previous research.

The errors obtained in the stoichiometric and ionic balances were 0.38%, 0.003%, and 0.003% for the base and alternative cases, respectively. Additionally, the solubility of the precipitated species was found to be strongly influenced by pH: in alkaline conditions, species like gypsum and brucite precipitate significantly. The increased NaCl concentration, a result of water recirculation, raised brucite solubility to about 3 g/L, while gypsum solubility also increased with higher NaCl levels.

The study of water quality evolution indicated that, after seven months, Fe^{2+} began to deplete. Treating the seawater before it enters the process pool increased the total amount of precipitates by tenfold and raised lime slurry consumption by 338%. However, this treatment proved beneficial, as 99% of the new precipitates formed in controlled areas, reducing precipitates in the process pool by 97%. Additionally, the concentration of



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

dissolved salts in the concentrator plant decreased by 2 g/L, which resulted in a 65% reduction in precipitates generated in that unit.

This work not only contributes to scientific knowledge about seawater treatment in concentrator plants but also has practical implications for mining, optimizing water and mineral management, which directly impacts the efficiency of production processes.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a mi familia y a mis tres pilares principales, mi abuela Gladys, mi tía Poli y mi papá Eduardo que durante todos estos años me han ayudado con una palabra de aliento o diferentes acciones que han facilitado mi camino. A mi difunta abuela NeNe que fue un gran apoyo en mis primeros años de universidad, me enseñó dejar el orgullo de lado y me permitió vivir el amor a plenitud.

Como no agradecer a mis amistades con los que compartimos innumerables risas y alguno que otro momento dulce y agraz que nos permitió crecer como personas, sobre todo a mis amigos Axel y Aldo que durante los últimos años fueron de gran ayuda cuando me encontraba en mi momento de mayor oscuridad.

A la universidad por iluminar mi camino del saber y darme las herramientas necesarias para mi desarrollo profesional, además de facilitarme la ayuda profesional de Claudia Ligarius, la que me ayudó a sanar heridas del pasado en las que no me había detenido a reflexionar y me atormentaron en mi peor momento.

Como no agradecer al Dr Jesús Casas de Prada, mi tutor de tesis, gran apoyo para mi desarrollo profesional, el cual en diversos cursos fue fomentando mi interés por el estudio de las aguas de procesos, llegando a consolidarse con este trabajo de tesis. Su buena disposición y paciencia sin duda han dejado una huella en mí.

Por último agradecer a mi persona por tener la resiliencia necesaria para culminar esta etapa de la vida.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	12
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	17
2.1. RÉGIMEN JURÍDICO.....	18
2.2. MARCO TEÓRICO.....	18
2.2.1. <i>Fenomenología en Medios Porosos</i>	18
2.2.2. <i>Aspectos Termodinámico</i>	23
2.2.3. <i>Antecedentes Cinéticos</i>	32
2.3. PROGRAMAS DE SIMULACIÓN	41
2.3.1. <i>Phreeqc</i>	41
2.3.2. <i>HSC-Chemistry</i>	42
2.4. MODELAMIENTO GEOQUÍMICO.....	43
2.4.1. <i>Definición de Modelo</i>	43
2.4.2. <i>Tipos de Modelos Geoquímicos</i>	45
2.5. ESTADO DEL ARTE.....	51
2.6. OBJETIVOS.....	57
2.6.1. <i>Objetivo General</i>	57
2.6.2. <i>Objetivos Específicos</i>	57
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	58
3.1. SELECCIÓN DE DATOS PARA EL MODELAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO.....	59
3.2. VALIDACIÓN DE RESULTADOS	66
3.3. PLAN DE TRABAJO	66
3.3.1. <i>Balance Estequiométrico</i>	66
3.3.2. <i>Balance Iónico de las corrientes principales</i>	67
3.3.3. <i>Curvas de Solubilidad</i>	75
3.4. MODELO CONCEPTUAL	75
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	76



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

4.1. BALANCE ESTEQUIOMÉTRICO	77
4.2. CURVAS DE SOLUBILIDAD	79
4.3. CARACTERIZACIÓN AGUAS REFERENCIALES	84
4.4. EVOLUCIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN DEPÓSITO DE RELAVES SALINOS	86
4.5. BALANCE IÓNICO DE LAS CORRIENTES PRINCIPALES	88
4.5.1. <i>Simulación HSC-SIM</i>	88
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	97
CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES	101
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS	102
CAPÍTULO 8. ANEXOS.....	107
8.1. DRENAJE ÁCIDO MINERO (DAM)	112
8.2. ORDENES DE REACCIÓN TRADICIONALES	117
8.2.1. <i>Orden Cero</i>	117
8.2.2. <i>Primer Orden</i>	117
8.2.3. <i>Segundo Orden</i>	118
8.2.4. <i>Ejemplo Codificación Cinética de la Pirita</i>	119
8.3. CONSIDERACIONES MODELO CINÉTICO PHREEQC	120
8.4. CONCENTRACIÓN ACUOSO POZOS DE MONITOREO TRANQUE DE RELAVES LAS LUCES II Y III	121
8.5. PREPARACIÓN PARA LA CONSTRUCCIÓN DE UN MODELO HIDROGEOQUÍMICO	121
8.5.1. <i>Utilidad y Limitaciones del Modelo</i>	123
8.5.2. <i>Verificación y Validación del Modelo</i>	124
8.6. BALANCES IÓNICOS CASO ALTERNATIVO	127
8.7. INPUTS CORRIENTES PRINCIPALES.....	128
8.8. SUBMODELO CINÉTICO	130



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Modelos empíricos para la estimación de la dispesividad.....	23
Tabla 2.2 Tabla de Propiedades termodinámica típica [17].....	27
Tabla 2.3 Data para disolución de Calcita.....	30
Tabla 2.4 Relaciones entre IAP, Kps y SI	32
Tabla 3.1 Caracterización de aguas en plantas concentradoras.....	68
Tabla 4.1 Minerales a trabajar en el Modelo Hidrogeoquímico.	78
Tabla 4.2 Calibración de las corrientes en base a las referencias.	85
Tabla 4.3 Progreso de reacciones en el depósito de relaves.....	89
Tabla 4.4 Composición y características fisicoquímicas de las corrientes principales, caso base.	90
Tabla 4.5 Corrientes principales en equilibrio.	90
Tabla 4.6 Masa precipitada en equilibrio.	91
Tabla 4.7 Composición y características fisicoquímicas corrientes principales, caso alternativo	93
Tabla 4.8 Corrientes principales en equilibrio, caso alternativo	94
Tabla 4.9 Masa de precipitados en el equilibrio, caso alternativo	95
Tabla 4.10 Precipitado por corriente como resultado de precipitar la mitad del yeso en el depósito de relaves	97
Tabla 8.1 Mineralogía por XRD [4]	107
Tabla 8.2 Caracterización SERNAGEOMIN 12 elementos formadores de roca [26] ...	107
Tabla 8.3 Ley de mineral modificada.....	108
Tabla 8.4 Ley por elemento depósito de relaves las luces	109
Tabla 8.5 Caudales de agua de proceso por línea en planta[4]	111
Tabla 8.6 Ejemplo velocidad de reacción para la pirita.....	119
Tabla 8.7 Caso alternativo mitad de precipitados en depósito de relaves	127
Tabla 8.8 Caso alternativo mitad de precipitados en depósito de relaves en equilibrio	128
Tabla 8.9 Alimentación Agua de Mar.....	128
Tabla 8.10 Agua Fresca	129



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Consideraciones en el modelamiento	44
Figura 2.2 Tipos de modelos [16]	45
Figura 2.3 Representación esquemática de los tipos de reactantes en los modelos de titulación & mezcla.....	48
Figura 2.4 Representación esquemática de un modelo CSTR, A se refiere al componente de interés; C representa la concentración; ξ representa la velocidad de la reacción o la variable de progreso de la reacción.....	49
Figura 2.5 Tabla 2 9 Diagrama esquemático de un modelo de transporte unidimensional. Los procesos de transporte (advección-dispersión) y reacciones químicas se incluyen en el modelo. C representa la concentración, v la velocidad del agua subterránea, L la longitud del reactor y αL la dispersividad longitudinal.....	51
Figura 2.6 Distribución espacial de oxígeno, ferroso, sulfato, férrico y pH en la pila de desechos después de un período de simulación de 10 años.....	55
Figura 2.7 Efecto de la limitación de oxígeno sobre la variación espacial de la concentración ferrosa, sulfato, férrica y los perfiles de pH en la pila de desecho después de un periodo de 10 años.	56
Figura 3.1 Concentración histórica cloruro (mg/L).	62
Figura 3.2 Concentración histórica cloruro (mg/L).	62
Figura 3.3 Concentración histórica sulfato (mg/L).....	63
Figura 3.4 Concentración histórica sulfato (mg/L).....	63
Figura 3.5 Muestreo histórico pH.....	64
Figura 3.6 Muestreo histórico pH.....	64
Figura 3.7 Conductividad histórica (mS/cm).....	65
Figura 3.8 Conductividad histórica (mS/cm).....	65
Figura 3.9 Corrientes principales planta concentradora.	67
Figura 3.10 Circuito abastecimiento agua de mar.....	70



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Figura 3.11 Piscinas de abastecimiento a) Agua de mar ; b) Agua de proceso.	70
Figura 3.12 Pasos modelamiento hidrogeoquímico.	76
Figura 4.1 Curva de Solubilidad de la Dolomita en ADM y AP.	80
Figura 4.2 Curva de Solubilidad de la Brucita en RF.	80
Figura 4.3 Curva de solubilidad Yeso y Dolomita en RTR.	82
Figura 4.4 Curva de solubilidad de la calcita en AT.	82
Figura 4.5 Diagrama de especiación en agua de mar [34].	83
Figura 4.6 Curvas de solubilidad en agua pura.	83
Figura 4.7 Curvas de Solubilidad en aguas de procesos.	84
Figura 4.8 Evolución de la calidad del agua 180 días.	87
Figura 4.9 Evolución de la calidad del agua en 15 meses.	87
Figura 4.10 Diagrama de flujos caso alternativo.	93
Figura 8.1 Flowsheet planta Las Luces[4]	110
Figura 8.2 Evolución concentración de especies escala normal 180 días.	130
Figura 8.3 Evolución concentración de especies escala normal 15 meses.	131



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Un recurso fundamental para el desarrollo de la vida y por ende de las actividades industriales, es el agua, donde la industria minera no es la excepción. Actualmente Chile se encuentra en la décimo sexta posición de los países con mayor riesgo hídrico del mundo, superado por países del medio oriente (e.g. Qatar, Israel e Irán), y por sobre el resto de los países sudamericanos, ahora si se analiza el riesgo hídrico del país por región es posible evidenciar que las regiones en donde se realizan las actividades mineras (i.e. Atacama, Antofagasta, Coquimbo, Valparaíso), son las que presentan un mayor riesgo hídrico [1].

Las principales fuentes de abastecimiento de agua para la minería son cuatro: aguas superficiales (continentales) que se encuentran a simple vista y pueden ser corrientes o detenidas, aguas subterráneas que están en el seno de la tierra como embalses subterráneos, aguas adquiridas a terceros y agua de mar. Durante el año 2021 el consumo de agua por la industria minera fue de $64,34 \text{ m}^3/\text{s}$, el 19% se obtuvo de aguas continentales, 8% de agua de mar y el 73% de aguas recirculadas. La distribución porcentual de agua continental usada según proceso minero fue la siguiente: concentración 59%, ruta hidrometalúrgica 11, mina 4%, fundición y refinería 3%, cesión o venta a terceros 3%, finalmente, otros con un 19%. Ahora si se mira el consumo de agua desde la perspectiva de coeficientes unitarios (cantidad de agua de origen continental/ tonelada de mineral procesado, $[\text{m}^3/\text{ton}]$), se tiene que la etapa de concentración tuvo un valor de $0,36 \text{ m}^3/\text{ton}$ y para la ruta hidrometalúrgica $0,09 \text{ m}^3/\text{ton}$ [2]. Se han realizado proyecciones para el consumo de agua en el futuro en la industria minera, para el año 2032, se estimó que $6,7 \text{ m}^3/\text{s}$ provendrán de agua continental, mientras que $14,2 \text{ m}^3/\text{s}$ de agua de mar, además se espera que para el 2030, el uso del agua continental se distribuya de la siguiente forma: concentración 73%, cátodos 5%, fundición y refinería 5% y otros 17%, mientras que para el agua de mar se espera que la etapa de concentración utilice cerca del 90% de este recurso, en base a estos datos es



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

posible deducir que el agua de mar jugará un rol clave en el futuro. Según el catastro de operaciones con agua de mar en la minería, desarrollado por COCHILCO, en la actualidad existen once operaciones mineras que trabajan con agua de mar desalada o agua de mar natural, mientras que otros quince proyectos se encuentran en sus etapas de construcción, factibilidad o aprobado [3], por lo tanto, es de esperar que el agua de procesos de las faenas mineras tenga un aumento en la concentración de las sales disueltas, como consecuencia de las recirculaciones y el uso del agua de mar.

Existe un caso en Chile en que la planta concentradora trabaja exclusivamente con agua de mar y es el caso de Las Luces, planta concentradora de cobre – molibdeno, ubicada en la comuna de Taltal, *Moreno et. al.* (2011) analizó la concentración de sales disueltas del agua de alimentación de dicha planta obteniendo un valor de 35,88 g/L, mientras que si se analizaba el agua de proceso la concentración de sales aumentaba a 46,37 g/L [4], siendo más específicos la concentración de las especies principales en el agua de proceso para la planta Las Luces es la siguiente: 24,6 y 4,88 g/L para Cl^- y SO_4^{2-} respectivamente ahora si esta concentración de especies es comparada con la que se puede encontrar en un agua de procesos que es alimentada con agua dulce se pueden apreciar claras diferencias, por ejemplo, la planta concentradora de CODELCO Andina tiene la siguiente concentración para las mismas especies: 0,05 y 1,84 g/L de Cl^- y SO_4^{2-} respectivamente, es decir, la cantidad de cloruro contenido por la planta Las Luces supera por más de cuatrocientas veces lo contenido en el agua de procesos de la planta Andina y por más de dos veces el contenido de sulfato, ahora si la mirada se enfoca en la calidad del agua recuperada del depósito de relaves para cada una de estas plantas tenemos los siguientes datos, para el caso de las Luces la concentración de las especies es de 25,78 y 4,30 g/L para Cl^- y SO_4^{2-} respectivamente, mientras que el agua presente en el tranque de relaves Ovejería (andina) tiene la siguiente concentración de especies 0,022 y 0,098 g/L para Cl^- y SO_4^{2-} respectivamente [5], por su parte el pH asociado a cada una de las aguas de relave tomó un valor de 6,4 y 7,9 respectivamente para el mes de agosto 2023, en conclusión, estos datos no hacen más que confirmar las claras



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

diferencias que existen entre las calidades de agua para cada una de estas plantas, como consecuencia del origen de su fuente de abastecimiento.

Una vez finalizado el proceso de concentración se obtienen dos productos principales, el primero de ellos llamado “Concentrado” tiene una pureza aproximada de 30% y una humedad cercana al 40%, mientras que el segundo es conocido como “Relave”, los relaves son mezclas heterogéneas de diferentes minerales sólidos suspendidos en agua de proceso que a menudo contiene múltiples especies solubles y que no tienen gran interés económico por el momento, tienen una humedad relativa entre 70 y 75% para depósitos de relaves no espesados. Como no es posible arrojar el relave a los afluentes naturales producto de la contaminación que generaría se ha decidido almacenarlo. Un depósito de relaves es el lugar de almacenamiento del relave, existen distintos tipos de depósitos, por ejemplo, depósito en pasta (bajo contenido de agua, abundante contenido de sólido), depósito filtrado (humedad menor a 20%), depósito espesado (concentración de sólidos entre 65 a 75%), embalse de relaves y tranque de relaves. Estos últimos dos depósitos de relaves son bastante similares ambos tienen dos componentes principales, el primero, es el muro de contención y el segundo es la cubeta, la diferencia radica en el material de cada componente, si el muro de contención está construido con material de empréstito y en su cubeta se encuentra relave sin clasificar se habla de un embalse de relaves, mientras que si el relave es clasificado antes de ser depositado entre la fracción gruesa y fracción fina, se habla de un tranque de relaves, la fracción gruesa es utilizada para construir el muro de contención del tranque, mientras que la fracción fina se almacena en la cubeta del tranque, tanto en la cubeta del embalse como la del tranque es donde se genera la laguna de aguas claras, esta laguna se forma producto de la sedimentación de las partículas en la cubeta y el ascenso del agua contenida en el relave.

Conocidos son los casos de deposición de relaves en las playas chilenas de Chañaral (CODELCO, Salvador) y en la comuna de Huasco (Compañía minera del pacífico, CMP) y la disparidad de los resultados obtenidos por cada método. Desde 1938 hasta 1975 CODELCO vertía sus relaves de cobre al río Salado que derivaba al borde costero de



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

Chañaral, hasta dicho año se habían depositado 150 millones de toneladas, luego comenzó a depositarlos en la caleta Palitos hasta 1990, durante 15 años se depositaron 126 millones de toneladas, en ambos casos la playa artificial creada por la deposición de relave cambio el tipo de arena de la zona, afectando la biodiversidad y aumentando la concentración de cobre en el agua de lugares cercanos [6], [7]. Por su parte, la compañía minera del pacífico (CMP) desde el 1978 hasta 2019 ha depositado sus relaves provenientes de la planta de pellets de hierro dentro del mar a diferentes profundidades, estudios eco toxicológicos determinaron que no se liberaban sustancias nocivas para la vida acuática en condiciones ambientales [8], esta última practica también es usada en otros países, por ejemplo, Noruega y Australia. En el año 2016 la agencia ambiental noruega permitió la deposición de 5500 toneladas de relaves espesados (60% sólido) por día en el fondo de Repparfjorden (fiordo) durante 15 – 20 años, permitiendo la producción de 55000 toneladas de concentrado de sulfuro de cobre [9].

SERNAGEOMIN se ha encargado de realizar un catastro de los depósitos de relaves en Chile, en la actualidad el país cuenta con un total de 757 depósitos de relave de los cuales 173 están abandonados, 467 están inactivos y 112 se encuentran activos y 5 en construcción. La misma institución se ha dedicado a caracterizar, dichos depósitos por medio de la “geoquímica”, llegando a la conclusión que alrededor de un 99% de cada uno de los depósitos de relaves pueden ser expresados como óxidos (e.g SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO).

En noviembre de 2022 se llevó a cabo la conferencia internacional del cobre en Chile (Copper-2022), uno de los tantos tópicos expuestos fue acerca de la gestión de residuos. Vilches & Orellana, director corporativo de desarrollo y estandarización de relaves en compañía del gerente corporativo de aguas, relaves y proyectos divisionales, respectivamente, de la empresa estatal CODELCO, expusieron en la conferencia sobre los desafíos futuros en materia de relaves. En relación con lo anterior, CODELCO se encuentra en las etapas finales de los estudios de pre-inversión para transformar el depósito de relaves del Distrito Norte (Talabre) en un depósito de relaves espesados. En una primera etapa se espera alcanzar una tasa de 240 kt/d y en una segunda etapa



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

alcanzar una tasa de aproximadamente 350 kt/d, con esto se espera optimizar la deposición de relaves que traería como consecuencia una mejorara de un 20% en la reposición de agua o el make-up de los procesos de concentración. Por su parte, *Bello et al.*, (2022), expusieron en el mismo congreso la desafiante tarea que ha sido gestionar sus residuos a través de un depósito de relaves espesados, la minera Centinela fue pionera y actualmente opera una de las instalaciones de relaves espesados más grandes del mundo con una capacidad de 750 Mt, en un comienzo los espesadores solo eran capaces de entregar un relave espesado con una concentración de pulpa (C_p) entre 62 y 64%, hoy en día la operación ha ido evolucionando de tal manera que los relaves espesados tienen un C_p de 67% como se había estipulado en los estudios de factibilidad. Es importante destacar que la minera Centinela trabaja con agua de mar y sus relaves espesados tienen un porcentaje de sales solubles entre 4 y 5%, la presencia de esta sal permite que se forme una costra salina que protege al material de los efectos de la erosión [10]. Información más reciente del manejo del agua en la industria minera chilena fue otorgada 12° versión del Water Congress, realizada en la primera semana de septiembre de 2024, a pesar de que se realizaron más de cien charlas técnicas menos del 10% de ellas se preocupaban de estudiar la calidad del agua de procesos y solo uno se estudió la interacción de un depósito de relaves con agua de mar.

Ante el escenario de escases hídrica que afecta al país y la necesidad de la industria minera por el uso de agua de mar para sus operaciones es que este trabajo pretende combinar el conocimiento técnico de la planta concentradora más el conocimiento teórico ambiental, de modo de estudiar el agua salina recuperada del depósito de relaves y las posibles consecuencias de recircularla a la operación de concentración, como por ejemplo, precipitados de yeso, calcio o magnesio en las tuberías de la planta concentradora que perturban el funcionamiento de la misma Además de ser un aporte al estado del arte en el estudio de la interacción de relaves con agua de mar, como es el caso del fiordo Repparfjorden en Noruega o el caso de la CMP.



CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

El principal problema asociado a la deposición de relaves es el drenaje ácido-salino que generan, el cual es producido fundamentalmente por la oxidación de la pirita (FeS_2), sin embargo, la pirita no es el único mineral presente en los relaves y considerando la naturaleza de los yacimientos de cobre chilenos es posible que también este presente la calcopirita, molibdenita, aluminio-silicatos (e.g. clorito y plagioclasa), entre otros. En este trabajo de tesis se considera un depósito de relaves como un medio poroso.

Un problema no menor desde el punto de vista operacional de la planta concentradora es la falta de información para la toma de decisiones, considerando que en la planta se procesan grandes volúmenes de agua es que el estudio de su composición a través del tiempo toma relevancia. El ciclo del agua dentro de las plantas concentradoras es un proceso complejo, incluye la interacción entre distintos tipos y caudales de agua (i.e. agua de alimentación, agua recirculada), además su composición y pH tienen influencia a lo largo de todo el ciclo del agua en la planta. Si bien existen numerosos estudios sobre cómo mejorar la deshidratación de relaves con floculantes pocos cuantifican el proceso de separación sólido-líquido en el modelado predictivo, y ninguno captura con éxito factores clave como la dosificación de polímeros, la mineralogía de la arcilla y la salinidad del agua. Cada vez hay más ejemplos de modelamiento basado en datos de resultados de rendimiento que no consideraran los procesos físico-químicos subyacentes, en la medida en que se acoplen datos monitoreados con sensores, el modelamiento toma potencial para utilizarse en los sistemas de control de procesos metalúrgicos [11].

En el transcurso de este capítulo se hará una breve descripción del régimen jurídico nacional asociado a los depósitos de relave, se presentarán las consideraciones relativas a los medios porosos, se verá el trasfondo termodinámico y cinético que sustentan los softwares a utilizar y se presentaran dos ejemplos de modelamiento hidrogeoquímico como estado del arte, finalmente se presenta la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos.



2.1. Régimen Jurídico

Como cualquier proyecto minero, los depósitos de relaves deben considerar el régimen jurídico nacional, que busca asegurar la protección y cuidado del medio ambiente, de los(as) trabajadores(as), así como también de las comunidades. En general, la reglamentación vigente en materia de relaves se enfoca en establecer los requisitos para los depósitos finales y el aseguramiento de su estabilidad física y química durante y posterior al cierre de las faenas mineras. Los relaves residuales que se generan están regulados principalmente por el D.S. N°248 (Decreto Supremo) y la normativa asociada al cierre de faenas (Ley 20.551 y D.S. N°41). Se deben considerar normas que incluyen prohibiciones tácitas como no contaminar suelos de actividad agrícola, los ríos o el mar. En cuanto a la reglamentación asociada a la calidad del agua se tiene la norma NCH1333 en ella se indica que la concentración de cloruro y sulfato no puede exceder los 200 y 250 mg/L, respectivamente y el pH debe estar entre los 5,5 y 9,0 [upH], además la conductividad no debe superar los 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dentro de las novedades en el régimen jurídico se puede mencionar que el ministerio de minería está ejecutando el plan nacional de relaves, en cuyos ejes de trabajo se considera modificar el ordenamiento jurídico para regular el re-procesamiento de los relaves. Actualmente, existen tres actividades principales que se realizan en estos depósitos, la primera de ella y la principal es el monitoreo y mantenimiento de los depósitos, la segunda es la investigación para la recuperación de elementos de valor dentro de estos depósitos y finalmente la identificación, cuantificación y extracción biotecnológica de minerales/elementos de valor contenidos en depósitos de relave [12].

2.2. Marco Teórico

2.2.1. Fenomenología en Medios Porosos

Un medio poroso es un material o una sustancia que tiene una estructura interna que permite la circulación de fluidos (i.e líquidos o gases) a través de espacios vacíos o poros. Estos poros pueden ser de diferentes tamaños y formas, y su disposición en el material puede variar. Algunos ejemplos comunes de medios porosos incluyen:



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

- Tierra y suelos: los suelos naturales son un ejemplo típico de medios porosos, ya que contienen una mezcla de partículas minerales y espacios vacíos llenos de aire y agua.
- Rocas sedimentarias: muchas rocas sedimentarias, como la arenisca y la caliza, son medios porosos debido a la presencia de poros interconectados entre las partículas de roca.
- Arena y grava: estos materiales granulares son altamente porosos y se utilizan comúnmente en aplicaciones de filtración y drenaje debido a su capacidad para permitir que los fluidos fluyan a través de ellos.

La circulación de un fluido dentro de un medio poroso está gobernado por **La Ley de Darcy**, sin embargo, esta fue modificada por Buckingham (1907) para una condición insaturada. Esta modificación permite determinar el flujo de agua para un sistema unidimensional considerando un gradiente hidráulico y la conductividad hidráulica que depende de la saturación (i.e saturación variable), a continuación se presentan las expresiones que representan lo previamente mencionado:

$$q=K(\theta)*\frac{\partial H}{\partial z} \quad (2.1)$$

$$H=z+h \quad (2.2)$$

Donde H corresponde al potencial hidráulico que a su vez depende tanto del potencial gravitacional (z), como del potencial matricial (h), a continuación se hace una breve definición para cada uno de estos términos:

- H: El potencial hidráulico, también conocido como carga hidráulica o energía específica, es una medida de la energía total por unidad de peso de agua en un punto dentro de un sistema.
- z: El potencial gravitacional se refiere específicamente a la energía potencial debida a la posición vertical de un punto en un campo gravitacional, como la altura



sobre la superficie de la Tierra. Se relaciona directamente con la influencia de la gravedad en la distribución de la energía del agua. Cuanto mayor sea la altura de un punto, mayor será su potencial gravitacional.

- h : se refiere a la capacidad de retención de agua de un suelo en relación con la fuerza con la que el agua se adhiere o es retenida por las partículas del suelo. Se mide en unidades de presión, generalmente en pascales (Pa). El potencial matricial se puede entender en términos de la tensión o succión que actúa sobre el agua en el suelo. Cuando el suelo está muy seco o las partículas del suelo tienen una alta capacidad de retención de agua, el potencial matricial es negativo, lo que indica una fuerte succión que mantiene el agua en el suelo, en cambio cuando el suelo está saturado o cerca de la saturación, el potencial matricial es cercano a cero o positivo, lo que implica una expansión o tensión del poro.

Varias son las correlaciones que permiten relacionar el contenido de humedad (θ) (variable según el medio) con el parámetro de conductividad, sin embargo, el modelo más utilizado en la literatura corresponde a las correlaciones de Mualem – Van Genuchten (1980), estas ecuaciones están en función del potencial matricial [13].

$$\theta(h) = \left\{ \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + (\alpha|h|)^n)^m} + \theta_r \right\} \quad h \leq 0 \quad (2.3)$$

$$\theta(h) = \theta_s \quad h \geq 0 \quad (2.4)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (2.5)$$

$$K(\theta) = \left\{ K_s S_e^{0.5} \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \right\} \quad h \leq 0 \quad (2.6)$$

$$K(\theta) = K_s \quad h \geq 0 \quad (2.7)$$



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

$$m=1-\frac{1}{n} \quad (2.8)$$

$$K_s = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (2.9)$$

Es importante detallar los términos de las expresiones anteriores, θ_s y θ_r corresponden a las humedades de saturación y residual dentro de medio poroso; S_e es la saturación efectiva; K_s es la conductividad hidráulica en condición saturada, esta a su vez depende de la permeabilidad del lecho (k) y las propiedades físicas del fluido; α es un parámetro relacionado a la inversa de la presión de entrada de aire y finalmente “n” y “m” corresponden a parámetros de ajuste del modelo.

Haciendo uso de la ecuación de continuidad para flujos de entrada y salida de agua y reemplazando el vector de flujo por la ley de Darcy para medios no saturados presentada anteriormente, se obtiene la ecuación de Richards, la cual permite modelar la dinámica del transporte de agua en función del tiempo y la distancia del lecho poroso:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(-D_L(\theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + K(\theta) \right) \quad (2.10)$$

$$D_L = \frac{-K(\theta)}{\frac{\partial \theta}{\partial z}} \quad (2.11)$$

El término D_L se le llama difusividad líquida, el cual nace del reordenamiento de la expresión de conductividad hidráulica y el gradiente de humedad, también conocido como la capacidad de humedad específica.

Dentro de medio poroso no solo ocurre transporte de fluidos sino que en simultáneo ocurre el transporte de masa para elementos, iones o el contenido de oxígeno disuelto, para poder esquematizar esta situación se recurre a modelos de transporte de solutos, estos modelos consideran los fenómenos de convección (advección), dispersión y difusión que ocurren a medida que avanza la solución por el medio poroso, también se incluye un término de generación o decaimiento del elemento según la naturaleza



química del sistema. El modelo de transporte de soluto se representa a partir de la siguiente expresión dinámica:

$$\frac{\partial \theta C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_H \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C_i}{\partial z} \pm R_i \quad (2.12)$$

En la expresión anterior C_i corresponde a la concentración de la especie i ; D_H corresponde al coeficiente de dispersión-difusión hidrodinámico, que es el flujo específico calculado por la ley de Darcy; y finalmente $R(C_i)$ corresponde a la tasa de generación/consumo (disolución/precipitación) de la especie i en la solución.

$$D_H = \alpha_L V_L + D^* \quad (2.13)$$

$$V_L = q / \theta \quad (2.14)$$

$$D^* = D_W \tau_W \quad (2.15)$$

$$\tau_W = \theta^{7/3} / \theta_s \quad (2.16)$$

La dispersión hidrodinámica (D_H) es un término que depende tanto de la mezcla mecánica generada por el movimiento de fluido y la difusividad efectiva en el medio poroso de la especie i en la solución (D^*). El factor de tortuosidad en la fase líquida (τ_W) corresponde a una medida de la complejidad geométrica del medio poroso, el cual se presenta en la ecuación (2.16) usando el modelo de Millington & Quirk [14].

Por su parte, la dispersividad longitudinal (α_L) es un parámetro empírico relacionado a la capacidad de un medio poroso de mezclar mecánicamente un fluido que circula por el medio, la circulación de este fluido dependerá tanto de la tortuosidad, porosidad y la topología de las partículas. En la práctica este parámetro normalmente ha sido modelado en función de la escalabilidad del medio poroso [15], algunos de estos modelos se presentan en la Tabla 2.1.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Tabla 2.1 Modelos empíricos para la estimación de la dispesividad

Lallemand-Barres (1978)	Neuman (1990)	Schulze-Makuch (2005)
$\alpha_L = 0,1 * L$	$\alpha_L = 0,0175 * L^{1,46}$	$\alpha_L = 0,2 * L^{0,44}$

La tasa de reacción química R_i relacionada a la especie acuosa i es un término que considera la generación o consumo del soluto i debido a la reactividad química con todas las especies mineralógicas “ m ” respectivas, como se puede apreciar en la siguiente expresión.

$$R_i = \sum_m \pm \delta_{i,m} r_m \quad (2.17)$$

Donde r_m es la velocidad de reacción de la especie mineralógica “ m ” y δ_i es el coeficiente estequiométrico relacionado a la formación o consumo de la especie acuosa i .

2.2.2. Aspectos Termodinámico

Gran parte del modelamiento geoquímico se basa en las leyes fundamentales de la termodinámica y de la cinética, en la siguiente sección se profundizará en el marco termodinámico. Los modelos basados en la termodinámica prácticamente siempre se refieren a un estado o estados de equilibrio completo. ¿Cómo pueden ser útiles estos modelos para comprender sistemas reales?. Se comienza con la idea bastante intuitiva de que todos los sistemas químicos si se los deja a su propia voluntad, reducirán espontáneamente su contenido de energía al mínimo nivel posible, en otras palabras, las reacciones ocurren hasta alcanzar el equilibrio y los sistemas químicos espontáneamente reducen su de energía (energía libre de Gibbs). Se dice que un sistema está en equilibrio si ninguna de sus propiedades cambia con el tiempo.

Aunque un sistema natural puede no estar en equilibrio global, bien puede haber pequeñas partes del sistema que están en equilibrio o no muy lejos de él, entonces se dice que tiene áreas de equilibrio local, y se puede aplicar la termodinámica a estas partes más pequeñas. Por ejemplo, una solución que fluye a través de una piedra caliza puede



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

ser parte del proceso de disolución de la calcita, si el sistema no está en equilibrio, mientras que las especies como el calcio, el carbonato y otros iones en la solución pueden estar en o no muy lejos del equilibrio entre ellos. En otras palabras, si una porción de la solución se retira del contacto con la piedra caliza esta no cambiará, ya que se encuentra en un estado de equilibrio local y la termodinámica se puede utilizar para demostrar que la solución está de hecho subsaturada con calcita y la disolverá si entra en contacto con ella. Considere una combinación de procesos, como la solución mencionada anteriormente que disuelve la piedra caliza en un área y luego fluye a otro lugar donde pierde parte de su contenido de CO_2 , lo cual hace precipitar a la calcita, por supuesto, el proceso general dista mucho de estar en equilibrio, sin embargo, el proceso puede considerarse en varios pasos separados, cada uno de los cuales no está lejos del equilibrio, por lo tanto, un estado de subsaturación local podría calcularse, entonces el contenido de calcio y carbonato de la solución aumenta ligeramente, o el contenido de CO_2 disminuye ligeramente, o lo que sea, y el cálculo se repitió hasta se alcanza algún estado final.

2.2.2.1 Energía Libre de Gibbs

Debido a que en la mayoría de los casos las reacciones se consideran a una temperatura (T) y presión (P) determinada, la energía apropiada a considerar es la energía libre de Gibbs.

$$G_{\text{Ca}^{2+}} + G_{\text{CO}_3^{2-}} > G_{\text{CaCO}_3(\text{s})} \quad (2.18)$$

La calcita precipitará o se disolverá, debido a las magnitudes de $G_{\text{Ca}^{2+}}$ y $G_{\text{CO}_3^{2-}}$ que dependen de la concentración, la precipitación reduce ambas cantidades y continuará hasta:

$$G_{\text{Ca}^{2+}} + G_{\text{CO}_3^{2-}} = G_{\text{CaCO}_3(\text{s})} \quad (2.19)$$

en este punto la reacción estará equilibrada o en equilibrio.



Lamentablemente, no es posible medir los valores de G de ninguna sustancia. Solo las diferencias en G son medibles, por lo tanto, para cada sustancia de interés, sólida, líquida, gaseosa o soluto, es medida generalmente a través de métodos calorimétricos. La cantidad $\Delta_f G^\circ$, que representa la diferencia entre G de una sustancia compuesta y la suma de los valores de G de sus elementos constituyentes, cada uno en su estado más estable. Por ejemplo, la calcita esta tabulada en distintas bases de datos.

$$\Delta_f G^\circ = G^\circ_{\text{CaCO}_3(s)} - G^\circ_{\text{Ca}} - G^\circ_{\text{C}} - 1,5G^\circ_{\text{O}_2(g)} \quad (2.20)$$

Por supuesto, ya que esta cantidad varía con la temperatura, la presión, y los solutos con la concentración, debe tabularse para un conjunto específico de condiciones, llamado estado estándar de la sustancia, y este hecho se indica mediante el superíndice “°”. se mide en Joules por mol (J mol^{-1}) o calorías por mol (cal mol^{-1}), donde $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ [J]}$. Por lo tanto, si todos los productos y reactivos de una reacción química están en sus respectivos estados estándar, podemos decir en qué dirección irá la reacción. Para la ecuación (2.21) buscamos (o nuestro programa de computadora busca) los valores de $\Delta_f G^\circ$ para cada producto y reactivo, y calculamos (2.22).



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_{\text{CaCO}_3(s)} - \Delta_f G^\circ_{\text{Ca}^{2+}} - \Delta_f G^\circ_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (2.22)$$

En la ecuación (2.22) $\Delta_r G^\circ$ representa la energía de reacción estándar, siguiendo la convención de que Δ_r significa producto menos reactantes. Si esta cantidad es negativa, la reacción procede como está escrito y precipita la calcita. Si es positivo, la calcita se disuelve, asumiendo condiciones de estado estándar (las condiciones para las cuales se han tabulado datos). El hecho de que se tenga un montón de términos G para los elementos allí no importa, porque todas se cancelan cuando las reacciones están equilibradas [16].



2.2.2.2 Entalpía y Entropía

Al introducir la energía libre de Gibbs primero, se ha reducido gran parte de la derivación metódica habitual. Será suficiente para el propósito de esta tesis decir simplemente que la definición formal de G es:

$$G=H-TS \quad (2.23)$$

O para una reacción química:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - \Delta_r TS \quad (2.24)$$

O con valores de estado estándar:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta_r TS^\circ \quad (2.25)$$

Donde H es la entalpía molar, $\Delta_r H$ es el calor de reacción, la cantidad de calor absorbido o emitido durante la reacción como está escrito y $\Delta_r H^\circ$ es el calor estándar de reacción, cuando todos los productos y reactivos se encuentran en sus estados de referencia estándar. S es la entropía molar, una medida del desorden en el sistema, $\Delta_r S$ y $\Delta_r S^\circ$ son los cambios de entropía en una reacción, usando las entropías reales o la entropías estándar. Todos los términos Δ utilizan la convención de productos-reactivos.

Finalmente, aunque ni G ni H pueden medirse en términos absolutos, por lo tanto, se ve en la obligación de utilizar siempre diferencias de estas cantidades, los valores absolutos de S pueden ser medido calorimétricamente. Las tablas de datos termodinámicos para el compuesto i contienen valores de $\Delta_f G_i^\circ$, $\Delta_f H_i^\circ$ y S_i° , donde S_i° es la entropía de i . Si se desea obtener un valor de $\Delta_f S_i^\circ$, se debe calcular a partir de los valores tabulados de S_i° para el compuesto y su elementos constituyentes.

Una tabla típica de datos termodinámicos se parece a la Tabla 2.2. Consideré que $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_f G^\circ$ para el elemento Ca^{2+} son cero. Esto no significa que $H_{\text{Ca}}^\circ=0$ o $G_{\text{Ca}}^\circ=0$. No se sabe cuáles son estos valores. $\Delta_f G^\circ=0$ simplemente significa que $G_{\text{Ca}}-G_{\text{Ca}}^\circ=0$.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Tabla 2.2 Tabla de Propiedades termodinámica típica [17]

Formula	Form	Mol wt (g mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	V° (cm ³ mol ⁻¹)
Calcio							
Ca	S	40,0800	0	0	41,42	25,31	
Ca ²⁺	Aq	40,0800	-542,83	-553,58	-53,1	-	-18,4
CaCO ₃	Calcita	100,0894	-1206,92	-1128,79	92,9	81,88	36,934
CaCO ₃	Aragonita	100,0894	-1207,13	-1127,75	88,7	81,25	34,150
Carbón							
C	Grafito	12,0112	0	0	5,740	8,527	5,298
C	Diamante	12,0112	1,895	2,900	2,377	6,113	3,417
CO ₃ ²⁻	Aq	60,0094	-677,149	-527,81	-56,9	-	-6,1
HCO ₃ ⁻	Aq	61,0174	-691,99	-586,77	91,2	-	24,2

2.2.2.3 Actividad & Fugacidad

Rara vez tenemos ocasión de considerar reacciones en las que todos los productos y reactivos estén en sus estados estándar, por lo tanto, necesitamos otro término de diferencia, la diferencia de G° entre producto y reactivo en su estado estándar más G de cada uno en el estado real que están interesados. Ésta es la función de la actividad, una cantidad (adimensional) que nos dice esta diferencia. Así que para cualquier sustancia (sólido, líquido, gaseoso, soluto o ion) i , tenemos la actividad “ a ”, como:

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln(a_i) \quad (2.26)$$

Donde G_i es la energía libre de Gibbs por mol de i en el sistema, mientras que G_i° es la energía libre por mol de i en estado estándar y R es la constante de los gases (8.31451 J K⁻¹ mol⁻¹, O 1.98722 cal K⁻¹ mol⁻¹)

Los estados estándar se han elegido de manera que si nuestro sistema se comporta idealmente (obedecer la algunas reglas simples como la ley de los gases ideales para los gases; Ley de Henry y Ley de Raoult para solutos), la actividad toma formas simples y,



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

si el sistema no es ideal se agrega un factor de corrección, llamado coeficiente de actividad para convertir la forma simple en la verdadera actividad.

Para soluciones sólidas y líquidas.

$$a_i = X_i \gamma_{R_i} \quad (2.27)$$

Para soluciones gaseosas.

$$a_i = P_i \gamma_{f_i} \quad (2.28)$$
$$a_i = f_i$$

Para soluciones acuosas.

$$a_i = m_i \gamma_{H_i} \quad (2.29)$$

Donde a_i es la actividad de cualquier sustancia i , X_i es la fracción molar, m_i es la molalidad, P_i es la presión parcial (presión total x fracción molar) y f_i es la fugacidad. Los factores de corrección son γ_{R_i} , γ_{H_i} y γ_{f_i} , que son medidas de la desviación del comportamiento ideal de la sustancia i a partir de la ley de Raoult, la ley de Henry y la ley de los gases ideales, respectivamente.

Es importante recordar que por convención se ha establecido que la actividad de sólidos y líquidos puros será “uno” (siendo la fracción molar de un compuesto puro uno); la actividad de una solución sólida componente es su fracción molar; la actividad de un gas es (numéricamente hablando) su presión parcial; y la actividad de un soluto acuoso es (numéricamente igual a) su molalidad. Estas son aproximaciones útiles para sistemas reales, que pueden mejorarse utilizando el coeficiente de actividad respectivo. Tenga en cuenta que las actividades siempre son adimensionales.

2.2.2.4 Potencial Químico

La ecuación (2.23) a menudo se ve de otra forma.

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln(a_i) \quad (2.30)$$



donde μ_i sustituye a G_i y es el potencial químico de i . μ_i también es la energía libre de Gibbs por mol de i , pero su definición (no dada explícitamente aquí) se ocupa del hecho que la magnitud de G_i varía con la concentración de i si i es un soluto, por lo tanto, es más correcto usar μ cuando se habla de la energía de Gibbs de los solutos, y puede usarse tanto para compuestos puros como para solutos. En otras palabras, es una forma más general de expresar la energía libre de Gibbs por mol de i , cualquiera que sea i . Combinando esta declaración con la afirmación anterior, de que una reacción química está en equilibrio cuando la G (o μ) de reactivos y la G (o μ) de productos son iguales, encontramos que para a reacción química generalizada:



$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0 \quad (2.32)$$

(productos)-(reactantes)

2.2.2.5 Constante de Equilibrio

Para cada reactivo y producto en (2.31) (i.e. A, B, C y D) existe una relación de potencial químico (2.30), tal que:

$$\Delta_r\mu - \Delta_r\mu^\circ = \Delta_rG - \Delta_rG^\circ \quad (2.33)$$

$$= RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (2.34)$$

$$= RT \ln(Q)$$

La expresión $RT \ln(Q)$ es un término que mide la diferencia entre Δ_rG° , la energía de reacción de Gibbs tabulada o en estado estándar y Δ_rG es la verdadera energía de reacción de Gibbs. Cuando las actividades son tales que la diferencia real es cero ($\Delta_rG=0$), la reacción está en equilibrio y Q es llamado K , en este caso,

$$\Delta_rG^\circ = -RT \ln(K) \quad (2.35)$$



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Donde K es la constante de equilibrio. La ecuación (2.35) es una relación notablemente poderosa. Indica que para cualquier reacción (de la cual se tenga datos) se pueden usar datos tabulados, datos de sustancias en sus estados arbitrarios de referencia o estándar para calcular la relación de equilibrio entre las actividades (concentraciones) del producto y del reactivo en sistemas reales.

Tabla 2.3 Data para disolución de Calcita

Sustancia	$\Delta_f G^\circ$ (cal mol ⁻¹)
Ca ²⁺	-132120
CO ₃ ²⁻	-126191
CaCO _{3(s)}	-269880

Por ejemplo, considerando la Tabla 2.3, se tiene la siguiente ecuación de reacción para la disolución de la calcita.



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G_{\text{CO}_3^{2-}}^\circ + \Delta_f G_{\text{Ca}^{2+}}^\circ - \Delta_f G_{\text{CaCO}_{3(s)}}^\circ \quad (2.37)$$

$$\Delta_r G^\circ = -126191 - 132120 - (-269880)$$

$$\Delta_r G^\circ = 11569 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

El hecho de que $\Delta_r G^\circ$ sea positivo significa que la reacción (2.36) tal como está escrita procederá hacia la izquierda (precipitados de calcita), si todos los productos y reactivos están en sus estados estándar. Desafortunadamente, aunque la calcita sólida pura está en su estado estándar (i.e actividad igual a uno), los iones de calcio y carbonato nunca están en sus estados estándar, ya que se ha elegido como una solución ideal hipotética con una concentración de 1 molal.

Usando la constante de los gases $R=1,98722 \text{ [cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$, $T=298,15 \text{ K}$, y el factor de conversión $\ln(x)=2,30259\log(x)$ y usando la $\Delta_r G^\circ$ para calcular el $\log(K)$.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

$$\log(K) = \frac{-11569}{2,30259 \cdot 1,98722 \cdot 298,15} \quad (2.38)$$

$$\log(K) = -8,480$$

La constante de equilibrio se puede calcular para cualquier reacción para la que se tenga datos del estado estándar para cada producto y reactivo. Esto no significa necesariamente que la reacción sea importante, o que haya alcanzado el equilibrio en nuestro sistema natural, o quizás en cualquier sistema natural, indica la proporción de las actividades del producto y del reactivo (concentraciones) si la reacción alcanza el equilibrio. La determinación de constantes de equilibrio a partir de tablas de valores de energía libre de Gibbs como se describió anteriormente es en cierto sentido un método indirecto de medición, porque los valores de energía de Gibbs se determinan a partir de otros tipos de mediciones.

2.2.2.6 Producto de Solubilidad e Índice de Saturación

Según el tipo de reacción la constante de equilibrio tendrá un determinado nombre, por ejemplo, la reacción asociada a la ecuación (2.36) que presenta una fase sólida en un lado y sus iones constituyentes en el otro, lleva el nombre de producto de solubilidad o K_{ps} , para la calcita se ha encontrado que su valor es de, $K_{ps} = 10^{-9,971}$.

Esto significa que si podemos determinar la actividad de Ca^{2+} y CO_3^{2-} en una solución, podemos decir si la calcita está subsaturada, sobresaturada o en equilibrio con la solución. Esto es útil porque muy a menudo solo se tiene muestras de agua subterránea pero no hay información sobre los minerales en la roca anfitriona o el suelo del que proviene e incluso si sabemos que la calcita estaba o no en la formación anfitriona, todavía no podríamos decir si se estaba disolviendo, precipitando, o ninguna de las dos cosas. El producto de solubilidad nos permite dar una respuesta (teórica) a esta pregunta.

La cantidad asociada al producto entre la actividad de Ca^{2+} y CO_3^{2-} ($a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$) en una solución real se denomina, **Producto de Actividad Iónica (IAP)** para la calcita, y de manera similar para cualquier otra reacción de producto de solubilidad. El logaritmo de la



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

relación IAP/K_{ps} se llama Índice de Saturación (SI), de modo que cuando $SI > 0$ el mineral cumple con las condiciones para precipitar, y cuando $SI < 0$ el mineral se encuentra insaturado, como se observa en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Relaciones entre IAP , K_{ps} y SI

IAP, K_{ps}	Ω	$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{ps}} \right)$	Resultado
$IAP < K_{ps}$	< 1	Negativo	Insaturado
$IAP > K_{ps}$	> 1	Positivo	Sobresaturado
$IAP = K_{ps}$	$= 1$	Cero	Equilibrio

Hay que tener en cuenta que Q y K son idénticos en forma. La diferencia es que los términos de actividad en Q no son actividades de equilibrio, mientras que los de K sí lo son. De manera similar, si hay calcita presente, $a_{CaCO_3(s)} = 1$ y $K = K_{ps}$. Si $Q = K_{ps}$, $\Delta_r\mu = 0$, y la calcita está en equilibrio con sus iones acuosos. Cuando $IAP > K_{ps}$, $\Delta_r\mu > 0$, podrá precipitar la calcita, mientras que cuando $IAP < K_{ps}$, $\Delta_r\mu < 0$, la calcita se disolverá.

2.2.3. Antecedentes Cinéticos

Con lo visto hasta el momento se puede decir con certeza que la termodinámica se preocupa solo de los estados de equilibrio y es usada para mostrar por ejemplo que la calcita debería disolverse o precipitar en una determinada solución, sin embargo, no es posible decir nada sobre la rapidez con que ocurre tales procesos. Ésta es una limitación importante, varios procesos pueden ver su velocidad limitada por una o más reacciones lentas.

La cinética es la ciencia que se ocupa de los mecanismos y velocidades de las reacciones químicas, por lo tanto, dentro de los modelos geoquímicos deben incorporarse modelos cinéticos. Dentro de estos modelos necesitamos una expresión matemática que incluya las concentraciones de reactivos y productos, en una reacción química determinada, que relacione hasta qué punto ha avanzado la reacción en una variable de tiempo.



Considerando que este trabajo de tesis hará uso de programas computacionales para llevar a cabo las simulaciones es necesario presentar las capacidades cinéticas del software PHREEQC pero primero, se introduce una variable que nos dice hasta qué punto ha avanzado la reacción.

2.2.3.1 Variable de Progreso

Considere la siguiente reacción química generalizada.



Donde A, B, C y D son alguna fórmula química y a, b, c, d son los coeficientes estequiométricos. Además según lo visto en la ecuación (2.32), la cual indica cuando se está en el equilibrio.

$$\Delta_r\mu=c\mu_C+d\mu_D-a\mu_A-b\mu_B=0 \quad (2.40)$$

Por lo tanto, la ecuación (2.40), puede ser acomodada de la siguiente forma.

$$\sum_i v_i M_i = 0 \quad (2.41)$$

Donde M_i corresponde a la fórmula química y v_i a los coeficientes estequiométricos, con el cuidado de que v_i es positivo para productos y negativo para reactantes, de igual forma, la ecuación (2.40) puede ser generalizada también de la siguiente manera.

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (2.42)$$

Hasta el momento, solo se han mostrado las condiciones para que las reacciones alcancen el equilibrio, ahora los esfuerzos se concentraran en mostrar lo que sucede antes de que se alcance el equilibrio, es decir, mientras se produce la reacción. Considere que la reacción se desarrolla de izquierda a derecha, como está escrita. No importa por



el momento si todos los reactivos y productos están en la misma fase (una reacción homogénea) o en fases diferentes (una reacción heterogénea). Durante la reacción, A y B desaparecen, mientras que C y D aparecen, pero las proporciones de A:B:C:D que aparecen y desaparecen están fijadas por los coeficientes estequiométricos. Si la reacción es:



entonces por cada mol de A que reacciona (desaparece), también deben desaparecer 2 moles de B, mientras que deben aparecer 3 moles de C y 4 moles de D. Esto es simplemente un balance de masa, independiente de la termodinámica o la cinética, y puede expresarse como:

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_C}{v_C} = \frac{dn_D}{v_D} = \frac{dn_i}{v_i} \quad (2.44)$$

donde los diferenciales dn_A , dn_B , etc., se refieren a un cambio en la cantidad de A, B, etc, de cualquier magnitud conveniente. A continuación podemos imaginar que la reacción desarrolla en una serie de cambios, o incrementos de reacción, desde el principio hasta el final de la reacción (ya sea cuando se alcanza el equilibrio o cuando uno de los reactivos se agota), y se puede describir de la siguiente manera:

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_C}{v_C} = \frac{dn_D}{v_D} = d\xi \quad (2.45)$$

de donde se desprende que

$$\frac{dn_A}{d\xi} = v_A ; \quad \frac{dn_B}{d\xi} = v_B ; \quad \frac{dn_i}{d\xi} = v_i \quad (2.46)$$

la nueva variable ξ se llama **variable de progreso de la reacción** y en este caso representa un número arbitrario de moles. La ecuación (2.46) dice que en la reacción (2.43), $\frac{dn_A}{d\xi} = -1$, $\frac{dn_B}{d\xi} = -2$, $\frac{dn_C}{d\xi} = 3$, y así sucesivamente, en otras palabras, significa que por



cada mol de A que desaparece, 2 moles de B también desaparecen, mientras que aparecen 3 moles de C, y así sucesivamente.

2.2.3.2 La Velocidad de Reacción

Habiendo definido los incrementos de reacción $d\xi$, ahora podemos definir la velocidad de reacción como:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_A}{v_A dt} = \frac{dn_B}{v_B dt} = \dots = \frac{dn_i}{v_i dt} \quad (2.47)$$

donde dt es un incremento de tiempo, y $\frac{d\xi}{dt}$ es la derivada de ξ con respecto a t , en otras palabras la ecuación 2.47 es una expresión de la cantidad de progreso de la reacción en función del tiempo, o simplemente la velocidad de reacción.

Esta expresión (2.47) se escribe en términos del número absoluto de moles de A, B, etc., (n_A , n_B ...), pero al considerar un volumen fijo podríamos cambiarlos a términos de concentración. De este modo:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dC_A}{v_A dt} = \frac{dC_B}{v_B dt} = \dots = \frac{dC_i}{v_i dt} \quad (2.48)$$

donde C está en alguna unidad de concentración, como moles por centímetro cúbico.

Entonces, evidentemente, la velocidad de reacción se puede determinar midiendo la concentración de cualquiera de los reactivos o productos en función del tiempo. Con una consideración importante: la reacción que hemos escrito debe ser la que realmente está sucediendo [16].

2.2.3.3 Leyes de Velocidad

Una ley de velocidad es una declaración sobre cómo la velocidad de una reacción depende de las concentraciones de las especies participantes. Si pensamos en las reacciones químicas como algo que ocurre a nivel molecular cuando las moléculas chocan entre sí, tiene sentido que el número de colisiones, y por tanto la velocidad de la



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

reacción, depende de cuántas moléculas de cada tipo hay; es decir, sus concentraciones¹. En la mayoría de los casos, se aplica una función de potencia simple para concentraciones, como se aprecia en la ecuación (2.49) .

$$R = \frac{d\xi}{dt} = k \cdot C_A^{n_A} C_B^{n_B} C_C^{n_C} C_D^{n_D} \quad (2.49)$$

La constante de proporcionalidad k , se llama “constante de velocidad”. Los exponentes $n_A \dots n_D$ a menudo son números enteros, pero pueden ser números fraccionarios o decimales, especialmente en reacciones heterogéneas donde la adsorción y otros efectos relacionados con la superficie pueden influir en las velocidades de reacción. Estos exponentes se llaman **ordenes de reacción**. Si n_A es 2, se dice que la reacción es de segundo orden en A. La suma de los exponentes indica el orden total de la reacción, más detalles de estos ordenes de reacción pueden ser revisados en los anexos 7.2.

Si la reacción es heterogénea (más de una fase está involucrada), una o más de las "concentraciones" en (2.49) deberá referirse al área específica (área de superficie por unidad de volumen de solución) o al área de superficie reactiva de los sólidos involucrados porque la velocidad de reacción dependerá de la cantidad de sólido disponible para reaccionar. Este es uno de los parámetros más difíciles de cuantificar, especialmente en situaciones de campo.

Las ecuaciones de velocidad o leyes de velocidad se determinan analizando una o más especies de reactivos o productos en función del tiempo a medida que avanza la reacción y luego inspeccionando los resultados para ver qué forma teórica se ajusta mejor a los datos. Los ejemplos más simples son los de reacciones elementales, pero la cinética de reacciones más complejas (de varios pasos) a menudo se puede expresar mediante las

¹ En termodinámica, debemos utilizar concentraciones o actividades corregidas. En cinética lo importante son las concentraciones reales.



mismas ecuaciones en ciertos casos, siempre y cuando se hagan las suposiciones adecuadas.

(a) Reacciones de Pseudo Orden

Como se mencionó anteriormente, las reacciones complejas a menudo pueden expresarse mediante ecuaciones simples, por ejemplo, la disolución de muchos minerales en condiciones cercanas al equilibrio es una función importante de la energía libre de la reacción, pero lejos del equilibrio la velocidad se vuelve casi independiente de la energía libre de reacción. En otras palabras, la velocidad de disolución será prácticamente constante en estas condiciones, o de pseudo-primer orden.

En una reacción que involucra A , B , y que es verdaderamente de segundo orden, se pueden hacer suposiciones tales que la concentración de B se mantenga esencialmente constante, de modo que la ecuación (7.24) para reacciones de segundo orden quede de la siguiente manera:

$$R = \frac{d\xi}{dt} = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{-dC_B}{dt} = k \cdot C_A^1 C_B^1 = k_{app} C_A \quad (2.50)$$

que es una ecuación para una reacción de primer orden, donde $k_{app} = kC_B$, es una constante de velocidad de pseudo-primer orden o constante aparente de primer orden. Si todas las concentraciones de reactivos se mantienen esencialmente constantes, se genera una reacción de pseudo-cero orden.

2.2.3.4 Cinética en el Modelamiento Geoquímico

Como se ha visto anteriormente la ecuación de velocidad para las reacciones no es única, por lo mismo el modelamiento de ellas requerirá de un análisis particular para cada mineral, sin embargo, la codificación puede hacerse de manera general, variando los parámetros particulares asociados a cada mineral en estudio, esta codificación general fue presentada por *Zhang et. al (2019)* en una biblioteca de códigos básicos de velocidades de reacción para modelado geoquímico usando PHREEQC [18], en esta librería se encuentran alrededor de 100 minerales usando PHREEQC y en ella se basará



la parte cinética de la presente tesis, por lo mismo es importante describir las ecuaciones de velocidad de reacción que aparecen en dicho trabajo. En primer lugar se tiene la ecuación general de velocidad (2.51), cabe destacar que esta ecuación sigue la convención de signos, es decir, si la ecuación toma un valor positivo el mineral en cuestión se disolverá, en caso contrario precipitará.

$$r_{\text{net}} = S_A \sum_j A_j e^{E_{a,j}/RT} \prod_i a_{i,j}^{n_i} f \Delta_r G \quad (2.51)$$

en la ecuación anterior j representa un mecanismo de reacción específico (e.g disolución catalizada por protones) ; S_A es el área de superficie por unidad de masa de agua (m^2/kgw); A_j corresponde al factor pre-exponencial de Arrhenius para el j -ésimo mecanismo (molm^2/s); $E_{a,j}$ es la energía de activación de la reacción aparente (J/mol) para el j -ésimo mecanismo; R es la constante universal de los gases (8.31446 J/mol K); T es la temperatura (K); a_i es la actividad de especies acuosas i que catalizan o inhibe el mecanismo j . $f \Delta_r G$ Indica la dependencia de la velocidad en función de la energía libre de Gibbs de una reacción de disolución.

(a) *Dependencia de la velocidad con el pH*

El pH tiene un efecto significativo en la velocidad de reacción para la mayoría de los minerales. *Palandri & Kharaka (2004)* [19] modelaron la dependencia del pH de las velocidades de reacción dividiendo el proceso de disolución en tres mecanismos: mecanismos promovidos por H^+ , H_2O y OH^- , los cuales asumen operar en los rangos de pH 1,3 - 4,0 ; 5,6 – 8,2 y 8,6 – 10,3 ; respectivamente. Asumiendo que estos tres son los únicos mecanismos para las reacciones y, por el momento, solo se desea tratar con las tasas de avance “ r_{net} ”, no las tasas netas, la ecuación (2.51) se convierte en:

$$r_{\text{net}} = r_{\text{H}} + r_{\text{W}} + r_{\text{OH}} \quad (2.52)$$

donde H, W y OH denotan al mecanismo ácido, neutro y básico, respectivamente. Los mismos autores realizaron una regresión lineal de datos experimentales a través de las siguientes ecuaciones.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

$$r_{+,H} = A_H a_{H^+}^{n_H} e^{-E_{a,H}/RT} \quad (2.53a)$$

$$r_{+,w} = A_w e^{-E_{a,w}/RT} \quad (2.53b)$$

$$r_{+,OH} = A_{OH} a_{OH}^{n_{OH}} e^{-E_{a,OH}/RT} \quad (2.53c)$$

pudiéndose linealizar las ecuaciones por medio de logaritmos,

$$\log(r_{+,H}) = \log(A_H) - E_{a,H}/2,303RT + n_H \text{pH} \quad (2.54a)$$

$$\log(r_{+,w}) = \log(A_w) - E_{a,w}/2,303RT \quad (2.54b)$$

$$\log(r_{+,OH}) = \log(A_{OH}) - E_{a,OH}/2,303RT + n_{OH} \text{pH} \quad (2.54c)$$

donde n_H y n_{OH} corresponden a los órdenes de reacción en los mecanismos ácido y básico respectivamente. Los parámetros cinéticos que describen la dependencia del pH pueden ser revisados en el apéndice de *Zhang et. al (2019)*. Por otra parte, el factor pre-exponencial está relacionado con la constante de velocidad aparente $k_{H,25}$ a través de la ecuación:

$$\log(k_{+,H,25}) = \log(A_H) - E_{a,H}/2,303RT \quad (2.55)$$

aquí se indica que el estado de referencia son los 25° C, los valores de $k_{+,H}$, $k_{+,w}$, $k_{+,OH}$ pueden ser revisados en el mismo apéndice anterior.

(b) Área de Superficie

El término S_A en la ecuación (2.51) representa el área de superficie reactiva. En la práctica, esta propiedad es casi inaccesible, y S_A se aproxima mediante el área superficial BET (teoría de Brunauer-Emmett-Teller) o geométrica. La mayoría de las constantes de reacción compiladas en publicaciones están normalizadas principalmente a las áreas superficiales BET. Al aplicar las tasas normalizadas de área superficial BET en la biblioteca (desde experimentos de laboratorio) a sistemas de campo para los cuales solo están disponibles las áreas superficiales geométricas, un factor de rugosidad de ~ 5 - ~ 7 debe ser adicionado. Esto se puede lograr incluyendo



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

un factor de escala como PARM(2) en la parte de “KINETICS” en el código de PHREEQC. Las áreas de la superficie de la fase de reacción pueden cambiar a medida que la reacción procede. Si las partículas minerales tienen forma esférica o cúbica y la disolución se realiza de forma uniforme, se producen cambios de superficie, por lo mismo la reacción puede ser aproximada por la siguiente ecuación:

$$S_A = S_A^0 \left(\frac{m}{m_A} \right)^{2/3} \quad (2.56)$$

al simular la precipitación, el área superficial del mineral precipitante suele ser difícil de evaluar. Dado que todas las ecuaciones de velocidad requieren un área superficial no nula para calcular la tasa de precipitación, para suplir dicha necesidad se utilizan las siguientes suposiciones en los códigos. Si la masa inicial de la fase precipitante no es 0 ($m_0 > 0$), el área superficial para el precipitante se calcula usando la ecuación (2.56). Si la masa inicial del precipitante es 0 ($m_0 = 0$), se asume que el área superficial del precipitante es constante con el tiempo. Si no se proporciona un área superficial inicial (es decir, $S_0 \neq 0$), se utilizará un valor predeterminado de 1 (m^2/kg) para S_0 , lo que permite el cálculo de las tasas de precipitación y evita errores de cálculo en el programa.

(c) *Efecto de la temperatura en la velocidad*

La dependencia de la velocidad de reacción en la temperatura puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius.

$$k_j = A_j e^{\frac{-E_{a,j}}{RT}} \quad (2.57)$$

(d) *Efecto del estado de saturación en la velocidad de reacción*

El término $f(\Delta_r G)$ en la ecuación (2.51) se utiliza para tener en cuenta la relación entre las tasas netas de reacción y la desviación del equilibrio. Teóricamente, $r_{\text{net}} = 0$ cuando $f(\Delta_r G) = 0$. Una de las expresiones comúnmente utilizadas para $f(\Delta_r G)$ está dada por la siguiente ecuación:



$$f(\Delta_r G) = (1 - \Omega^p)^q = \left(\left[1 - \frac{Q}{K} \right]^p \right)^q = (1 - [e^{(\Delta_r G)/RT}]^p)^q \quad (2.58)$$

donde Ω es el cociente de saturación del mineral y se define como la razón entre el producto de actividad iónica (IAP) y el producto de solubilidad, K_{ps} . Si $IAP < K_{ps}$, la solución está subsaturada, $\Omega < 1$ y r_{net} es positiva (el mineral se disuelve). Si $IAP > K_{ps}$, $\Omega > 1$ y r_{net} es negativo (el mineral precipita). Para mayor generalidad, se usará Q y K en lugar de IAP y K_{ps} . Además “ p ” y “ q ” son constantes empíricas iguales a 1. Por lo que la ecuación anterior se reduce a la siguiente:

$$f(\Delta_r G) = (1 - \Omega) \quad (2.59)$$

por lo tanto la ecuación (2.51) finalmente queda de la siguiente manera.

$$r_{net} = S_A \sum_j k_{+,j} (1 - \Omega) \quad (2.60)$$

finalmente mencionar que la ecuación (2.60) se le conoce en la literatura geoquímica como la "ley de velocidad de la teoría del estado de transición (TST)". Esta es la relación predeterminada utilizada en la base de datos de *Palandri & Kharaka (2004)* cuando no están disponibles datos experimentales cercanos al equilibrio. Por lo mismo será la utilizada en este trabajo de tesis. En la sección anexos (7.2.4) se puede encontrar un ejemplo de la codificación para la pirita.

2.3. Programas de Simulación

Para desarrollar el sub modelo cinético asociado a este trabajo de tesis y las balances de masas y especies dentro de la solución acuosa se hará uso de dos softwares computacionales, a continuación se hará una breve descripción de estos programas.

2.3.1. Phreeqc

PHREEQC (acrónimo de pH-Redox-Equilibrium). Es un programa que permite simular reacciones químicas y procesos de transporte o agua contaminada, en experimentos de laboratorio o en procesos industriales. El programa se basa en la química de equilibrio



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

de soluciones acuosas que interactúan con minerales, gases, soluciones sólidas, intercambiadores y superficies de sorción, además tiene la facultad de modelar reacciones cinéticas y transporte de solutos en 1D; el algoritmo de transporte permite simular, la difusión y dispersión; movimiento de solutos en medios porosos y la difusión multicomponente, donde las especies tienen coeficientes de difusión individuales que dependen de la temperatura, pero los flujos de iones se modifican para mantener el equilibrio de carga durante el transporte. Además posee una poderosa capacidad de modelado inverso que permite la identificación de reacciones que dan cuenta de las composiciones de aguas observadas a lo largo de una línea de flujo o en el transcurso del tiempo de un experimento; el modelado inverso intenta dar cuenta de los cambios químicos que ocurren a medida que el agua evoluciona a lo largo de una trayectoria de flujo, suponiendo que dos análisis de agua representen composiciones de agua iniciales y finales a lo largo de una trayectoria de flujo, se utiliza un modelo inverso para calcular los moles de minerales y gases que deben entrar o salir de la solución para tener en cuenta las diferencias en la composición, también se pueden calcular modelos inversos que mezclan dos o más aguas para formar un agua final [20].

2.3.2. HSC-Chemistry

HSC-Chemistry (acrónimo de entalpía, entropía y capacidad calorífica) permite simular varios tipos de reacciones químicas y cálculos de equilibrio (e.g. balances de calor y materia, composiciones de equilibrio, balances iónicos). Con HSC es posible calcular equilibrios químicos entre sustancias puras y soluciones ideales y también, en cierta medida, no ideales. Para estos cálculos solo se necesitan datos de entalpía (H), entropía (S) y capacidad calorífica (Cp) para todos los compuestos predominantes o sustancias puras. En muchos casos, estos resultados de cálculo pueden simular procesos y reacciones químicas reales con suficiente precisión para las aplicaciones prácticas. Por supuesto, HSC no resuelve todos los problemas químicos, porque no tiene en cuenta la cinética (tasas) de las reacciones químicas y la no idealidad de las soluciones. Sin



embargo, en muchos casos es una herramienta muy económica y útil que ayuda a encontrar las condiciones de reacción y los rendimientos óptimos [21].

2.4. Modelamiento Geoquímico

2.4.1. Definición de Modelo

Un informe del Consejo Nacional de Investigación sobre modelización de aguas subterráneas (National Research Council, 1990, p. 52) [22] declara que un modelo hidrogeológico está compuesto por tres componentes principales:

- Información específica que describe el sistema de interés.
- Las ecuaciones que se resuelven en el modelo.
- La salida del modelo (output).

Todos estos son componentes necesarios para un modelo geoquímico, sin embargo, los modelos geoquímicos también tienen componentes adicionales como las cinéticas de disolución o precipitación y los equilibrios, para reacciones químicas entre los componentes químicos de interés.

En este trabajo de tesis se usará el término “modelo” de una forma más estricta pero a la vez más precisa. Un modelo es un objeto abstracto, descrito mediante un conjunto de expresiones matemáticas (incluidos datos de diversos tipos) que se cree que representan procesos naturales en un sistema particular. Los “datos de salida” (output), o los resultados del modelo, generalmente son cantidades que son al menos parcialmente observables o verificables experimentalmente. En este sentido el modelo es capaz de predecir situaciones de la naturaleza. Debido a que el modelo utiliza datos de observación como entrada y produce otros datos que también representan posibles observaciones, se puede decir que “representan” o imitan a la naturaleza. Por ejemplo, un modelo de flujo de agua subterránea utiliza parámetros medidos o supuestos (e.g. permeabilidades y coeficientes de almacenamiento) como datos de entrada y produce velocidades del agua calculadas que pueden o no ser medibles. Los modelos de situaciones naturales complejas son abstracciones simplificadas de la naturaleza, en un esfuerzo por imitar la



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

naturaleza de una forma cada vez más precisa, se vuelven cada vez más complejos, incorporando a menudo otros modelos para abordar aspectos específicos de la situación general. Así, por ejemplo, un modelo de la química del agua probablemente incluirá un modelo de coeficientes de actividad. Se puede observar en la Figura 2.1 una representación esquemática general de las diferentes consideraciones a tomar dentro del modelado geoquímico.

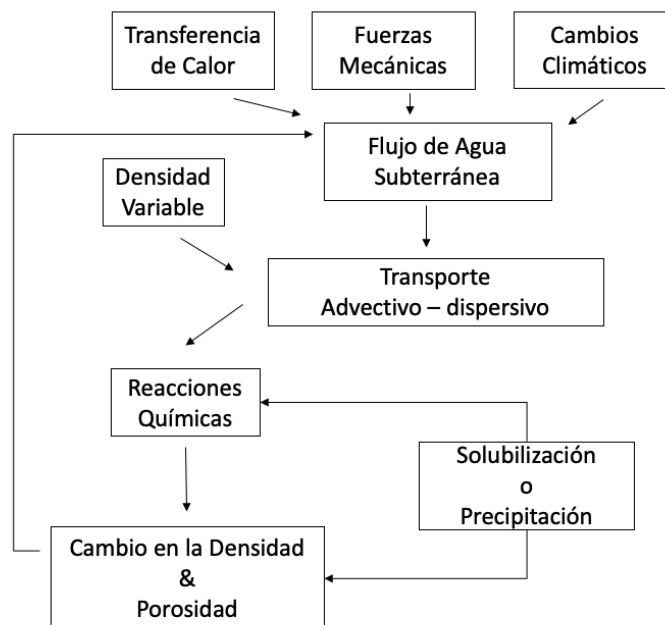


Figura 2.1 Consideraciones en el modelamiento

La Figura 2.1 busca ilustrar uno de los muchos posibles escenarios que se pueden dar en la naturaleza. Por ejemplo, los cambios climáticos, la compactación mecánica o el transporte de calor pueden causar o cambiar el flujo de agua subterránea. El flujo de agua subterránea provoca advección y dispersión de solutos. Los flujos de masa a través de dominios espaciales provocan cambios en las concentraciones químicas y perturban el equilibrio químico o un estado químico estacionario, que conduce a reacciones químicas.

Las reacciones químicas pueden causar cambios en la porosidad y la permeabilidad, que a su vez provoca cambios en el flujo de agua subterránea. De manera similar, las



reacciones químicas pueden causar cambios de densidad, lo que a su vez cambiará el campo de flujo.

A continuación se presentaran los tipos de modelos geoquímicos más comunes.

2.4.2. Tipos de Modelos Geoquímicos

En general, los modelos geoquímicos se pueden dividir según sus niveles de complejidad, estos niveles se aprecian en la Figura 2.2.

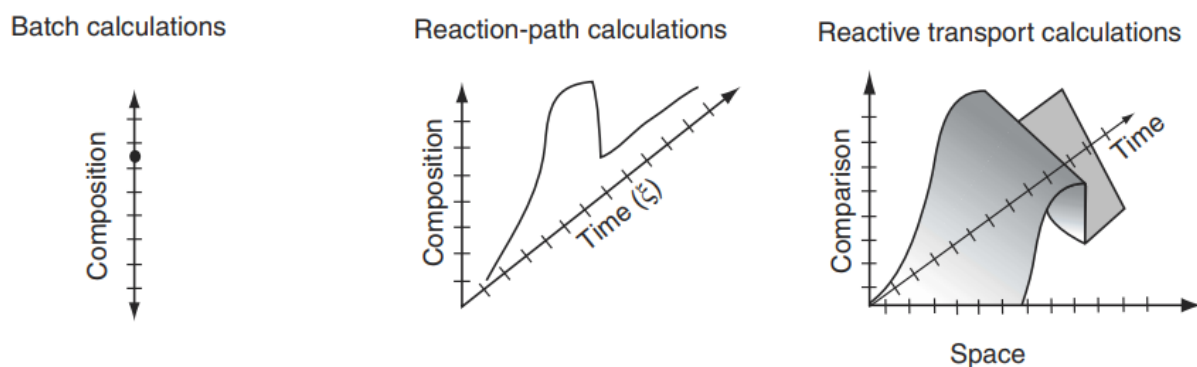


Figura 2.2 Tipos de modelos [16]

Los modelos de especiación-solubilidad no contienen información espacial o temporal y a veces se les llama modelos de dimensión cero. Los modelos de ruta de reacción simulan los pasos de reacción sucesivos de un sistema en respuesta al flujo de masa o energía. Se incluye cierta información temporal en términos del progreso de la reacción, ξ (variable), pero no se cuenta con información espacial. Los modelos de transporte de masa reactivo acoplado contienen información tanto temporal como espacial, sobre reacciones químicas, una complejidad deseada para aplicaciones en el medio ambiente.

2.4.2.1 Modelos de Especiación-Solubilidad

Los modelos geoquímicos de especiación-solubilidad pueden responder tres preguntas, dadas las concentraciones de constituyentes medidas analíticamente en un sistema a la temperatura y presión de interés:



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

1. ¿Cuáles son las concentraciones y actividades de especies iónicas y moleculares en una solución acuosa?
2. ¿Cuáles son los estados de saturación con respecto a varios minerales en el sistema?, y con eso concluir las direcciones de las reacciones que podrían ocurrir para lograr el equilibrio.
3. ¿Cuál es la distribución de especies estables en superficies o intercambiadores de iones que se encuentran en equilibrio con la solución acuosa?

Los modelos de especiación-solubilidad pueden ser un sistema cerrado, estático, batch o de tipo vaso. Sin embargo, los modelos de especiación-solubilidad también sirven como base para la ruta de reacción y modelos de transporte reactivo que se analizan a continuación. Los cálculos de equilibrio también son útiles para evaluar las tasas cinéticas en función de la desviación del equilibrio. Dentro de las aplicaciones directas de los modelos de especiación-solubilidad se incluye la evaluación de la biodisponibilidad, porque la toxicidad de algunos contaminantes (e g. cromo y arsénico) varía drásticamente según sean las especies. Dos tipos de algoritmos son usados para los modelos de especiación – solubilidad, el primero de ellos hace uso de las constantes de equilibrio y el segundo se preocupa de minimizar la energía libre, vale destacar que el primero de estos modelos es el más usado.

2.4.2.2 Modelos Ruta de Reacción

Los modelos de ruta de reacción calculan una secuencia de estados de equilibrio que involucran incrementos o transferencia de masa paso a paso entre las fases dentro de un sistema, con aumento o disminución de reactivos dentro del sistema.

La transferencia de masa se calcula en basa en los principios del equilibrio de masa y del equilibrio termodinámico. A diferencia de los cálculos de especiación-solubilidad, que se



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

ocupan del estado de equilibrio de un sistema, el modelo de ruta de reacción simula procesos en los que las masas de las fases desempeñan un papel crucial.

Aunque todos los modelos de rutas de reacción se basan en el principio de equilibrio de masa y equilibrio termodinámico, varias configuraciones de los modelos de transferencia de masa han sido contruidos para simular diferentes procesos. A continuación se presentan las configuraciones típicas de estos modelos:

- **Titulación**

El modelado de mezcla o titulación simula el proceso de adición de un reactivo a un sistema. El reactivo puede ser un mineral, un reactivo químico, un gas, otra solución acuosa, una “roca”, o cualquier cosa en que la estequiometría pueda ser definida. La evaporación es considerada una titulación negativa del agua. En un modelo de titulación o mezcla, después de cada alícuota del reactivo añadida, la solución acuosa es re-equilibrada, ya sea por la precipitación o disolución de una fase acuosa , fases sólidas o fase gaseosa. Estos modelos han sido utilizado ampliamente en el campo ambiental porque son los más sencillos y muchos procesos ambientales se asemejan a una titulación o a un proceso de mezcla. Ver Figura 2.3.

- **Amortiguamiento o Buffering**

Es una configuración especial de modelado de transferencia de masa en donde la actividad de una especie gaseosa o de una especie acuosa es fija. Sistemas o procesos ambientales parecidos a esta configuración incluyen experimentos de laboratorio en los que el pH está amortiguado o reacciones en la superficie de la tierra en las que la atmósfera actúa como un gran reserva de gas externa. *Bethke (1996)* da un ejemplo de oxidación de piritita, en donde la fugacidad del gas oxígeno es fijado por la atmósfera y lo compara con la situación en que la oferta de oxígeno es limitada.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

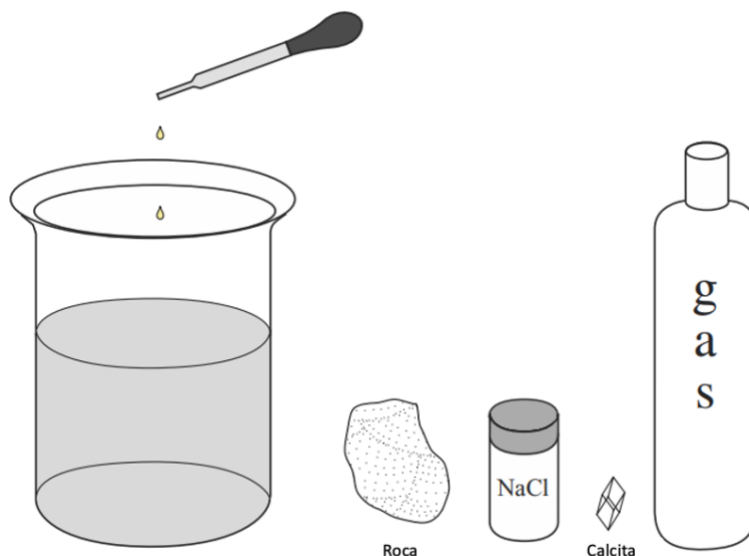


Figura 2.3 Representación esquemática de los tipos de reactantes en los modelos de titulación & mezcla.

- **Reactor Continuo de Estanque Agitado (CSTR)**

También llamado “reactor de flujo perfectamente mezclado”, es un modelo que sigue la evolución química de una masa sólida que interactúa con un líquido fresco, el cual no ha reaccionado y que pasa gradualmente a través del sólido de forma incremental. En el modelo CSTR, las condiciones iniciales incluyen un grupo de minerales y un fluido que está en equilibrio con estos minerales. En cada paso de la reacción, se agrega un incremento de líquido sin reaccionar al sistema. Una cantidad de masa de agua y solutos son desplazados fuera del sistema. Dentro de las aplicaciones ambientales para este tipo de modelo se pueden encontrar las simulaciones secuenciales de pruebas batch. Como por ejemplo la **carbonatación mineral**. Ver Figura 2.4.

- **Ruta de Reacción Cinética**

Aunque los modelos de ruta de reacción originales se construyen sobre los conceptos de “equilibrio local” y “equilibrio parcial”, y las discusiones en su mayoría se refieren a estos modelos de equilibrio, la cinética también se puede incorporar



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

a estos modelos (Gunter et al., 2000; Lasaga, 1998). En estos modelos, se supone que las reacciones homogéneas en la fase acuosa están controladas por el equilibrio, mientras que las reacciones heterogéneas, es decir, la disolución y precipitación de sólidos, están controladas por la cinética.

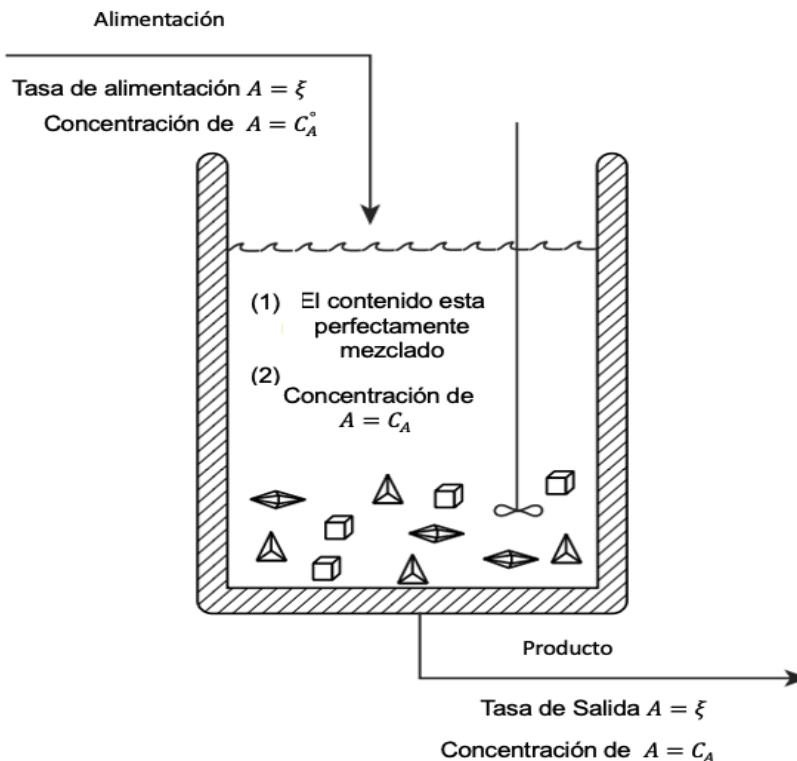
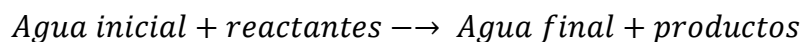


Figura 2.4 Representación esquemática de un modelo CSTR, A se refiere al componente de interés; C representa la concentración; ξ representa la velocidad de la reacción o la variable de progreso de la reacción.

2.4.2.3 Modelos de Balance de Masa Inverso

El concepto detrás de los modelos de balance de masa inverso es bastante simple. Si un fluido se desprende de otro, las diferencias de composición pueden ser contabilizado por los minerales y gases que salen o entran en ese paquete de agua:





Otra posibilidad es que el agua final se desprenda de la mezcla de dos aguas, y las fracciones de mezcla pasan a formar parte de los cálculos del balance de masa.

El modelado de balance de masa inverso solo emplea el principio de balance de masa, la termodinámica y el equilibrio no son considerados. Los modelos inversos **no** suelen ser únicos. Varias combinaciones de reacciones de transferencia de masa pueden producir los mismo cambios de concentración observados a lo largo de la trayectoria del flujo, reacciones de transferencia de masa, aquí se refieren a las reacciones que resultan en la transferencia de masa entre dos o más fases, como la de disolución de sólidos y gases o precipitación de sólidos.

2.4.2.4 Modelos con Transporte de Masa Acoplado

Como se ha mencionado anteriormente, los procesos que afectan la partición de contaminantes entre las fases y el movimiento del contaminante están acoplados en la naturaleza. Estos procesos se afectan entre sí, es decir, el destino final y el transporte de los contaminantes es el efecto acumulativo de todos estos procesos. Se usará el término de modelo acoplado para describir modelos en los que dos conjuntos de ecuaciones que describen dos tipos de procesos se resuelven juntas, por ejemplo, modelos multicomponentes, es decir, modelos de transporte masico reactivo acoplado de múltiples especies, referido a aquellos modelos que incluyen soluciones tanto para las ecuaciones diferenciales parciales que describen el transporte advectivo – dispersivo y soluciones para las ecuaciones algebraicas que describen el equilibrio químico.

Los modelos de transporte masico acoplado también pueden incluir transporte de calor o flujo de fluidos. Los modelos de transporte reactivo acoplado representan el objetivo deseado herramientas para evaluar el destino y el transporte de contaminantes.

Los modelos de transporte reactivo acoplado representan una forma de evaluar el destino y el transporte de contaminantes.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

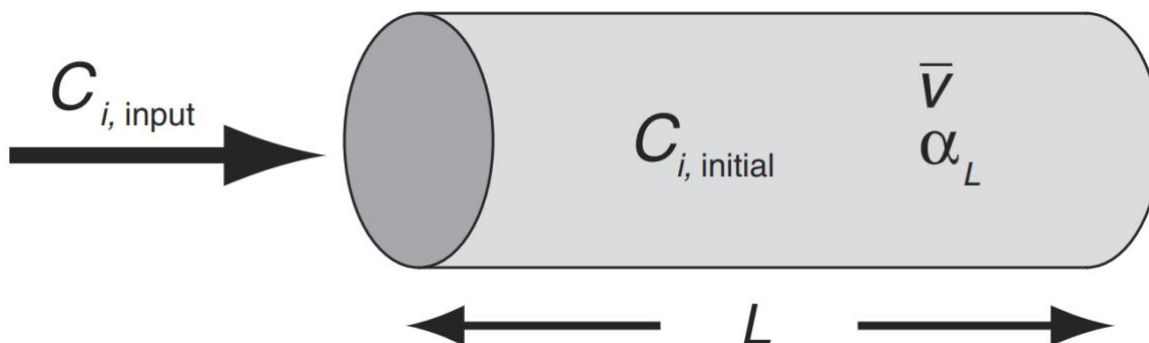


Figura 2.5 Tabla 2 9 Diagrama esquemático de un modelo de transporte unidimensional. Los procesos de transporte (advección-dispersión) y reacciones químicas se incluyen en el modelo. C representa la concentración, v la velocidad del agua subterránea, L la longitud del reactor y α_L la dispersividad longitudinal.

2.5. Estado del Arte

En la introducción se hace mención a la depositación submarina de relaves de cobre en el fiordo Repparfjorden, pero esto no es nuevo, sino más bien parte de las actividades mineras comenzaron entre los años 1972 y 1979, por lo tanto, el impacto ambiental asociado a este tipo de depósitos de relaves ha sido extensamente estudiada durante la última década, sin embargo la geoquímica asociada a la interacción entre el agua de poro y el sedimento nunca ha sido analizada, lo cual es crucial para evaluar y monitorear la lixiviación y biodisponibilidad de metales in situ. Por lo mismo Hoff *et. al* (2024) [23] en un trabajo titulado “*Biogeochemical impact of historical submarine mine tailings on benthic ecosystems in the Repparfjord (Northern Norway)*”, se encargan de aquello. Uno de los objetivos de dicho trabajo es cuantificar los flujos de metales en el sedimento, utilizando perfiles de concentración de agua de poro descendente. En el área de estudio, las aguas del fondo tienen un pH de ~ 8 , mientras que los valores del agua de poro medidos en los núcleos 1, 4 y 6 varían de 7,2 a 7,8, de 7,4 a 8 y de 7,4 a 7,9. Los perfiles de pH muestran una fuerte disminución en los 3 - 4 cm superiores y valores bastante estables a medida que se desciende. En el núcleo 6, el intervalo de 6 a 11 cm muestra los valores de pH más bajos. El potencial redox en los núcleos disminuye desde 226 mV en el aguas del fondo bien oxigenadas, hasta valores negativos tan bajos como $-170,5$ mV (33 cm,



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

núcleo 1) lo que es un indicativo de que a medida que se desciende por el núcleo se encuentran condiciones más reductoras. Los valores de Eh se vuelven negativos a partir de los 3 cm en todos los núcleos. Las concentraciones medias de Mn y Fe en el agua del fondo son $0,045 \pm 0,004 \mu\text{M}$ (2SD; N = 2) y $0,46 \pm 0,10 \mu\text{M}$ (2SD; N = 2), respectivamente. El núcleo 1, del área de relaves se encuentra cubierta de gusanos tubulares, muestra concentraciones de Mn y Fe que varían de $0,12 \mu\text{M}$ a $0,97 \mu\text{M}$ y de $0,53 \mu\text{M}$ a $37,92 \mu\text{M}$, respectivamente. El núcleo 4, cerca del delta del río, muestra valores de concentración de Mn y Fe de $0,43 \mu\text{M}$ a $1,56 \mu\text{M}$ y de $2,62 \mu\text{M}$ a $49,98 \mu\text{M}$, respectivamente. Por su parte el núcleo 6, del área de relaves sin gusanos tubulares, muestra valores de Mn de $0,52 \mu\text{M}$ a $7,52 \mu\text{M}$ y valores de Fe de $3,59 \mu\text{M}$ a $87,65 \mu\text{M}$. Los perfiles de concentración de Mn en los núcleos 4 y 6 muestran una tendencia general creciente hacia abajo y dos jorobas centradas en 2 y 4 cm de profundidad, respectivamente, en correspondencia con un cambio en los gradientes de alto a bajo. Estos intervalos corresponden a tasas de producción de $0,12 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $0,01 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. La forma del perfil de Mn en el núcleo 1 es diferente, caracterizándose por un pico amplio bien desarrollado desde 0 cm a 15 cm de profundidad, seguidos de valores cercanos a cero en el núcleo inferior. Las tasas de producción de Mn son similares a las del núcleo 6, con un valor de $0,02 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Los perfiles de Fe y Mn mostraron patrones típicos de diagénesis temprana (es decir, procesos post-deposicionales que tienen lugar en sedimentos acuáticos), donde Fe y los óxidos de Mn funcionan como aceptores de electrones en varios caminos enzimáticos en la zona subóxica. La reducción de Fe y Mn en forma de óxido en la zona subóxica generan las formas divalentes solubles Fe^{2+} y Mn^{2+} que se acumulan en el agua intersticial, generando un abultamiento en el perfil de profundidad del agua de los poros. Dado que la reducción de Mn es termodinámicamente más favorable, el pico de Mn disuelto típicamente aparece encima del de Fe disuelto. Por definición, a la zona subóxica le sigue la zona anóxica de la reducción del sulfato. Consistente con lo esperado, en los núcleos, observamos que el sulfato comienza a disminuir por debajo del zonas de reducción de Mn y Fe. Esta zonación redox va acompañada de una disminución del potencial redox desde 226 mV en el agua del fondo hasta valores negativos a partir



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

de 3 cm por debajo del fondo marino. Inesperadamente, las concentraciones disueltas de Fe y Mn vuelven a aumentar con profundidad en los Sitios 4 (sitio de referencia) y 6 (sitio afectado de relaves mineros), lo que sugiere una producción zona de Fe y Mn dentro de la capa anóxica a aproximadamente 15 - 20 cm de profundidad. La fase inestable es muy probablemente de origen antropogénico y se correlaciona aproximadamente con la profundidad de la capa de relaves de la mina observada como una suspensión de sedimento de grano fino entre 12 y 23 cm de profundidad en el núcleo. Este fenómeno no sólo se observó en el sitio afectado por relaves (núcleo 6), sino también en el núcleo de referencia 4, que se ubica cerca del delta del río en el fiordo interior.

En el área de relaves, el núcleo 6 mostró indicios de liberación de Cu desde el sedimento en el agua de los poros en dos intervalos estratigráficos: un intervalo estrecho, caracterizado por un abultamiento en el perfil de concentración centrado alrededor de los 5 cm y otro intervalo situado por debajo de los 18 cm. El sedimento de Repparfjord contiene altas cantidades de Cu asociado tanto con el material proveniente de los relaves y el sedimento de fondo derivado de la erosión de litologías de lecho rocoso. El material de Cu en el relave está asociado principalmente a la fracción ácida soluble (carbonatos) (45 %) y reducible (oxihidróxidos de Fe-Mn), intercambiable y oxidable (unida a materia orgánica y sulfuros), conteniendo cada una un 15 % del Cu total. La fracción residual (e.g silicatos), constituye alrededor de un 10 % del total. Este último es estable en condiciones diagenéticas de baja T, mientras que todas las demás fracciones están potencialmente alteradas y son capaces de liberar Cu en aguas intersticiales en condiciones adecuadas de pH - Eh. En los sedimentos naturales, el Cu se aloja principalmente en las fases de residuos, por lo que presenta baja movilidad. Los análisis de microscopía electrónica de barrido han demostrado que los sulfuros en los sedimentos de Repparfjord en general están bien conservados, excepto la esfalerita, que ocasionalmente muestra rastros de oxidación. El cobre parece estar movilizado en la zona subóxica, con tendencias de concentración que coinciden con los perfiles de Fe y Mn en el núcleo 6 y parcialmente distribuido dentro de la zona de reducción de sulfato. El hierro en el sedimento también muestra los contenidos más altos en el mismo intervalo,



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

mientras que el azufre sólo está en pequeñas cantidades (trazas). Para poder interpretar la fuente de Cu en las aguas de los poros los autores realizaron modelos hidrogeoquímicos utilizando el programa PHREEQC. Utilizaron el Eh-Ph medido y las composiciones elementales en muestras de agua de poros de los núcleos 4 y 6 como soluciones de entrada para calcular especiación y la estabilidad de fases sólidas que contienen Cu a diferentes profundidades de los sedimentos. En el núcleo 4, calcopirita, covellita, calcocita y esfalerita (los principales minerales de las minas Nussir y Ullverygen) son todos inestables (tienden a disolverse) en el intervalo de 0 a 5 cm y se vuelven estables a medida que se desciende por el núcleo. En concreto, la calcocita es estable a 5 cm, la calcopirita y covellita a 6 cm y la esfalerita es estable a 7 cm. La pirita es estable desde 7 cm hacia abajo. En el núcleo 6, la calcocita se vuelve estable a 4 cm, mientras que la calcopirita y la covellita son estables desde 6 cm hacia abajo. La esfalerita y la pirita son estables a partir de 7 cm.

Siguiendo en la misma línea del modelamiento hidrogeoquímico *Roy & Valsala (2024)* [24] estudiaron el efecto en la regulación del oxígeno que entra en los restos de una pila (desechos) y cómo influye en el transporte de iones generados por la oxidación de la pirita. El modelo busca obtener distribuciones de oxígeno, ferroso, férrico, sulfato y pH dentro de la pila de desechos. Se realizan simulaciones de flujo y transporte para varios escenarios de infiltración y limitación (cobertura) de oxígeno. Los resultados del modelo sugieren que la profundidad de penetración del oxígeno dentro de los residuos de la pila se limita a 4,5 m para el escenario sin cobertura, esto sugiere una limitante para la oxidación de ferroso a férrico a mayor profundidad en el medio poroso.

En la Figura 2.6 en la que se puede ver gráficamente la concentración volumétrica de las especies (mol/m^3) a medida que se avanza en profundidad a lo largo de la columna, a su vez se aprecia el pH de la solución dentro de la pila de desechos. Comparando la distribución espacial del sulfato y el pH, se ve que la zona en donde se encuentran los valores más bajos de pH coincide estrechamente con la zona de mayor cantidad de sulfato. Esto sugiere que la tasa de oxidación de la pirita es máxima en estos rangos de



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

profundidad. Por su parte la Figura 2.7 representa la concentración de ferroso, sulfato y férrico y los perfiles de pH con reducción (capping) de oxígeno del 25%, 50% y 75%. En la superficie de la pila se tiene una concentración de $8,9 \text{ mol/m}^3$ (equivalente a la presión parcial del oxígeno de 0,21) considerando una reducción de oxígeno igual a cero. Esta variación en la limitación es incorporada en el modelo variando la condición límite superior del modelo para el oxígeno. Los niveles de limitación de oxígeno 25%, 50% y 75%, corresponden a concentraciones de oxígeno de 6,675 ; 4,45 y $2,225 \text{ mol/m}^3$, respectivamente. Aumentar el nivel de reducción de oxígeno de 25 a 75% reduce los niveles de ferroso de 120 a 70 mol/m^3 (41,7% reducción), reduce los niveles de sulfato de 160 a 100 mol/m^3 (37,5% reducción) y de 0.5 a 0.2 mol/m^3 de férrico (60% de reducción), en cuanto al pH se puede observar que este se ve menos afectado por la reducción de oxígeno, para los tres escenarios de limitación porcentual se observa que el pH alcanza un valor de 6,5 a los 20 m de profundidad, mientras que el valor mínimo de pH en la pila es de 2 - 2,5 y se da en los primeros metros de profundidad.

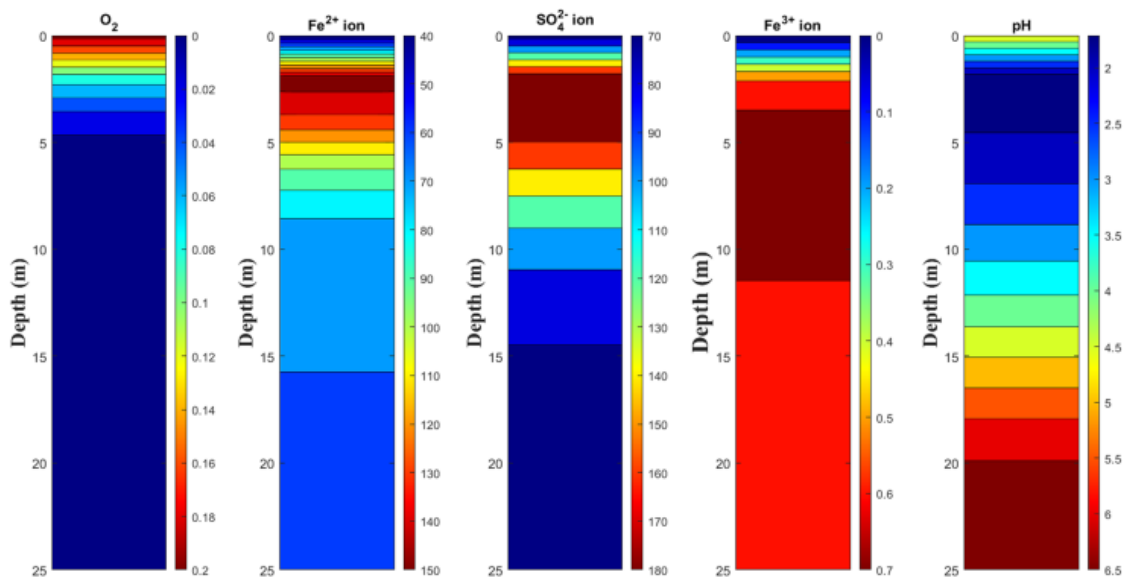


Figura 2.6 Distribución espacial de oxígeno, ferroso, sulfato, férrico y pH en la pila de desechos después de un período de simulación de 10 años [24].



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

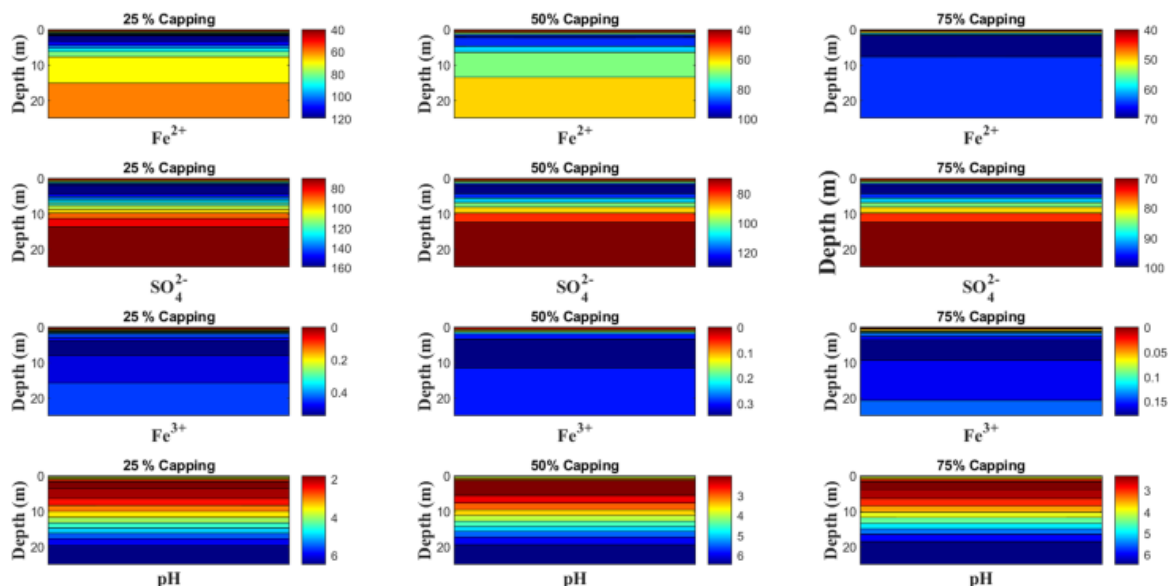


Figura 2.7 Efecto de la limitación de oxígeno sobre la variación espacial de la concentración ferrosa, sulfato, férrica y los perfiles de pH en la pila de desecho después de un periodo de 10 años [24].

Hipótesis

El manejo de los recursos hídricos en una planta concentradora es un tema relevante en la industria, considerando el abastecimiento, el transporte del agua hacia la planta y sus interacciones con los minerales. A esto se le suma la recirculación de agua desde un depósito de relaves, lo cual presenta complejidades por ser un agua de baja calidad. Sin embargo, la recirculación del agua permite una disminución en el consumo de energía específica para el transporte del agua y consiguiente disminución de costos operacionales [25]. El uso de agua recirculada puede introducir iones inorgánicos nocivos que afectan la superficie del mineral a flotar, la química de la pulpa y la acción de los reactivos, por lo tanto, informar sobre flujos de reciclaje apropiados y permitir que se apliquen métodos de tratamientos de agua es vital para el manejo de los recursos hídricos.

El modelamiento predictivo es una poderosa herramienta que permite anteponerse a situaciones futuras y que pone en práctica conocimiento fundamental, permitiendo



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

disminuir las siempre costosas intervenciones que se le realizan a las plantas concentradoras. En base a lo anterior, este trabajo de tesis tendrá como hipótesis:

“La determinación de los balances iónicos y los índices de saturación de incrustaciones de calcio y magnesio, a través de la simulación predictiva de la calidad del agua recirculada desde un depósito de relaves salinos, permitirá anticiparse a problemas operacionales futuros en una planta concentradora de minerales de cobre”

2.6. Objetivos

2.6.1. Objetivo General

Desarrollar un modelo predictivo de las calidades del agua y la formación de precipitados o incrustaciones en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recircula el agua desde su depósito de relaves.

2.6.2. Objetivos Específicos

- i. Estimar la evolución de la calidad del agua en un depósito de relaves salinos, considerando la disolución de minerales y la precipitación de fases secundarias de calcio y magnesio.
- ii. Calcular los balances iónicos para determinar las composiciones del agua y el potencial de precipitación de sales en las corrientes principales de la planta concentradora.
- iii. Establecer criterios para controlar la calidad del agua durante la operación de la planta concentradora, evitando la formación de fases secundarias de calcio y magnesio que puedan afectar el proceso.



CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se hará una pequeña descripción de las consideraciones que debe tomar el modelador al momento de construir un modelo, se hará una descripción de los datos operacionales y propiedades fisicoquímicas a utilizar los cuales serán seleccionados y validados, se detallará el plan de trabajo para la caracterización de las corrientes principales en el balance iónico del caso base, de modo de dar cumplimiento con el último objetivo específico se hará una modificación al diagrama de flujo inicial agregando una etapa adicional al caso base, finalmente el capítulo será concluido con un esquema conceptual que resume las consideraciones que debe tomar el modelador.

Para modelar reacciones químicas en un sistema específico, necesitamos conocer las propiedades geoquímicas del acuífero. Cualquier estudio de interacciones fluido/sedimento/mineral requiere conocimiento tanto de la composiciones químicas de los fluidos como de las composiciones mineralógicas de la matriz sólida.

Antes de construir un modelo químico detallado, debemos responder las siguientes preguntas:

- ¿Qué componentes se incluirán en el modelo?
- ¿Qué tipos de reacciones geoquímicas se incluirán en el modelo?
- ¿Incluir la cinética o asumir el equilibrio local?
- ¿Qué otros procesos se van a simular?

A continuación, el modelador necesita ensamblar las propiedades termodinámicas, cinéticas y de superficie que describen las reacciones químicas para el modelo. Estas propiedades no son específicas del sitio, sino particulares del sistema químico descrito por el modelador. Para el modelado de especiación acuosa, se necesitan las constantes de equilibrio para complejos acuosos, en particular, el modelador necesita verificar si los elementos de interés están en la base de datos y, en caso contrario, agregar las especies maestras o las especies base, a veces las entalpías de reacción son necesarias para



corregir los efectos de la temperatura si las reacciones se modelan a temperaturas diferentes de 25°C. Para los cálculos de solubilidad, se necesitan las propiedades termodinámicas de los minerales relevantes. Estas propiedades a menudo se dan como constantes de equilibrio de las reacciones de formación o disolución. Los modelos que incluyen cinética también necesitan datos cinéticos. Las propiedades del modelado cinético incluyen las constantes de velocidad, las áreas de superficie efectivas y las formas de las leyes de velocidad. El primer paso del modelador es echar un buen vistazo a la base de datos que acompaña al código o códigos. El modelador necesita examinar qué parámetros termodinámicos y cinéticos se incluyen en la base de datos. La base de datos puede contener o no las propiedades termodinámicas y cinéticas de las especies químicas que queremos incluir en el modelo. Más detalles sobre consideraciones pueden ser revisadas en la sección de anexos (7.5).

3.1. Selección de Datos para el Modelamiento Hidrogeoquímico

Los datos utilizados para la confección de este modelo provienen de distintas fuentes que serán descritas a continuación, por otra parte, es importante mencionar que la temporalidad asociada a los datos no es continua, es decir los datos utilizados corresponden a distintos años.

La mineralogía del depósito de relaves se obtiene a partir del catastro realizado por SERNAGEOMIN, como parte del “Programa de caracterización geoquímica de depósitos de relaves”, publicado en el año 2017 por primera vez, con actualizaciones periódicas, hasta finales del 2023. La caracterización geoquímica de las muestras cuantifica la concentración de 56 elementos y especies de cada muestra [26]. Estas corresponden a:

- Los doce elementos mayores que forman la roca, expresados como óxidos: Silicio (SiO_2), Aluminio (Al_2O_3), Titanio (TiO_2), Hierro (Fe_2O_3), Calcio (CaO), Magnesio (MgO), Manganeseo (MnO), Sodio (Na_2O), Potasio (K_2O), Fósforo (P_2O_5), Azufre (SO_3) y compuestos perdidos por calcinación (PPC, como carbonatos, por ejemplo).
- Contenido porcentual de azufre (S).



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

- 30 elementos comunes en trazas (por debajo de 1%): Cobre (Cu), Vanadio (V), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Zinc (Zn), Rubidio (Rb), Estroncio (Sr), Circonio (Zr), Niobio (Nb), Bario (Ba), Plomo (Pb), Cesio (Cs), Hafnio (Hf), Tantalio (Ta), Arsénico (As), Escandio (Sc), Itrio (Y), Molibdeno (Mo), Antimonio (Sb), Estaño (Sn), Torio (Th), Plata (Ag), Cadmio (Cd), Bismuto (Bi), Wolframio (W), Uranio (U), Oro (Au), y Mercurio (Hg).
- 14 tierras raras elementales: Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disprosio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb), y Lutecio (Lu).
- Se agrega además el total de elementos mayores, por suma simple (con valores cercanos al 99%).

Cabe destacar que en dicho catastro se presentan datos para el muro y la cubeta del tranque de relaves, sin embargo, para la realización de este trabajo de tesis solo se tomaran en consideración los datos asociados a la cubeta y también solo se considerarán los doce elementos mayores formadores de roca (i.e, los óxidos), en la sección de anexos se pueden observar la cantidad relativa de estos datos (Tabla 7.2).

En cuanto a la composición de las aguas las fuentes de información son diversas, pero principalmente se pueden agrupar en dos, la primera de ellas es el trabajo de *Moreno et al, (2011)* titulado “*The use of seawater as process water at Las Luces copper-molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile)*” [4], de este trabajo se pueden obtener las composiciones del agua de alimentación (agua de mar), agua de proceso, el diagrama de flujos de la planta de beneficio Las Luces y los puntos de muestreo de agua (Figura 7.1), los caudales de agua para cada una de las etapas en el circuito de flotación (Tabla 7.3), un análisis de difracción de rayos X (Tabla 7.1) de los minerales (alimentación) que son procesados por la planta y el tonelaje de procesamiento de la planta que corresponde a 65000 t/mes, en segundo lugar la composición del agua en el relave salino es obtenida de los informes entregados por parte de la minera Las Cenizas al “Sistema nacional de información y fiscalización ambiental” (SNIFA), en esta plataforma existe información



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

desde el año 2006 hasta finales del año 2023, la complejidad de estos datos radica en el proceso de filtrado de los mismos, trabajo tedioso pero necesario. Para la simplificar la referenciación, solo se referenciará un informe del año 2023 pero en la misma página pueden encontrar para el resto de años, dicho informe lleva por título “Proyecto Tranque de Relaves Las Luces II, Informe de Monitoreo Semestral de Pozos, Enero – Junio, 2023” [27], cabe destacar que en este informe se reporta la concentración de todas las especies de interés para este trabajo, a diferencia de los primeros informes en que solo se reportaba la concentración de pocas especies, por lo mismo se utilizará dicho informe como referencia.

En las siguientes figuras se presentarán gráficamente las concentraciones históricas de cloruro, sulfato, el pH y la conductividad eléctrica de los pozos de monitoreos II y III, para distintos años, con sus respectivas líneas de tendencia, cabe mencionar que el pozo de monitoreo III es creado una vez no se encuentra agua en el pozo de monitoreo II, (i.e se encuentra seco). La finalidad de la representación gráfica de estos datos es crear una imagen conceptual del margen de maniobra en que se pueden mover los resultados de las simulaciones, a su vez la línea de tendencia nos indica gráficamente el patrón subyacente de los datos, en el caso del cloruro se puede apreciar una disminución en su concentración en el pozo III, mientras que en el pozo II prácticamente permanece constante alrededor de los 25 g/L, por su parte el sulfato tiene una distribución más dispersa pero se podría inferir que ronda entre los 4 – 5 g/L, mientras que el pH y la conductividad fluctúan alrededor de 7 upH y 70 mS/cm respectivamente, si desea ver la concentración de otras especies para distintos años revisar el capítulo de anexos (7.4)



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

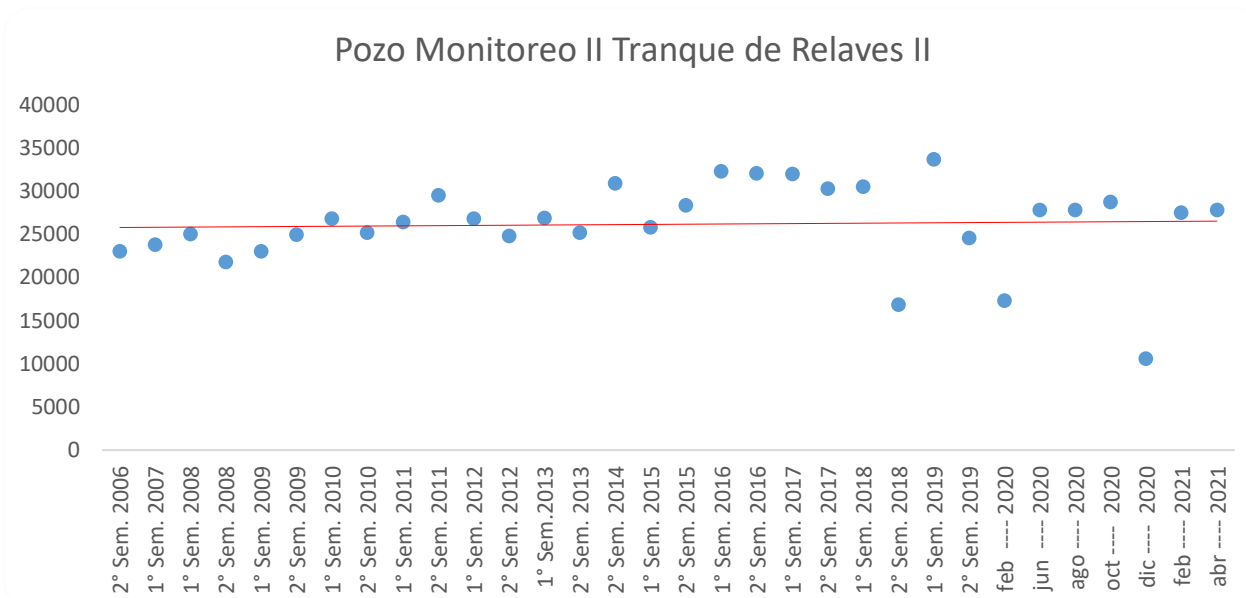


Figura 3.1 Concentración histórica cloruro (mg/L).

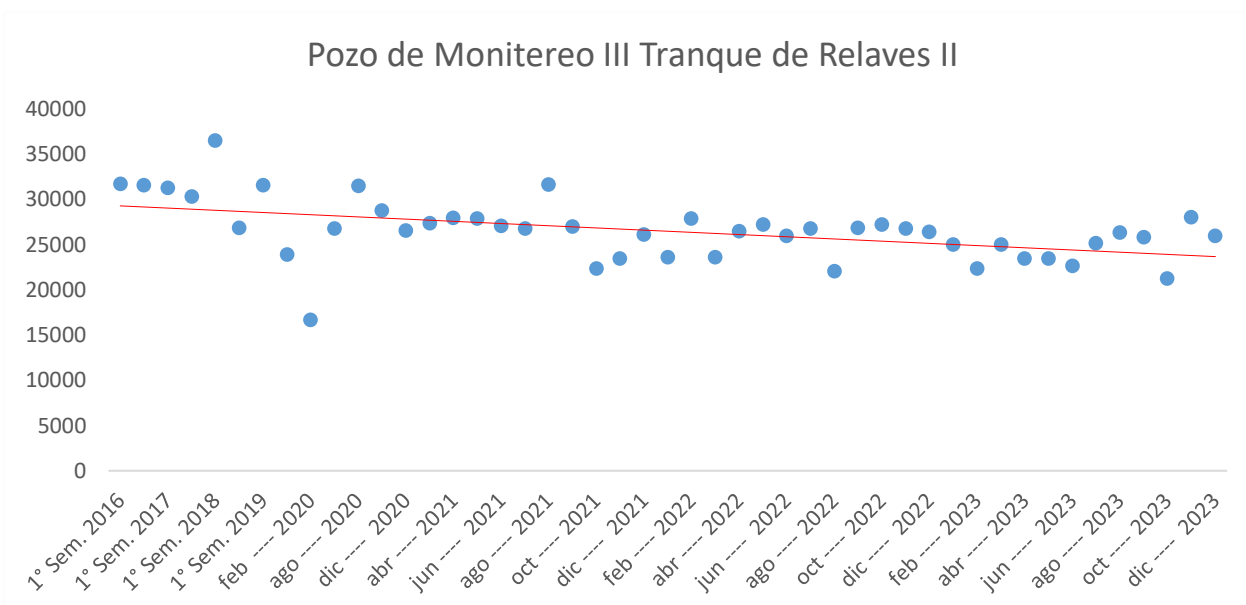


Figura 3.2 Concentración histórica cloruro (mg/L).



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

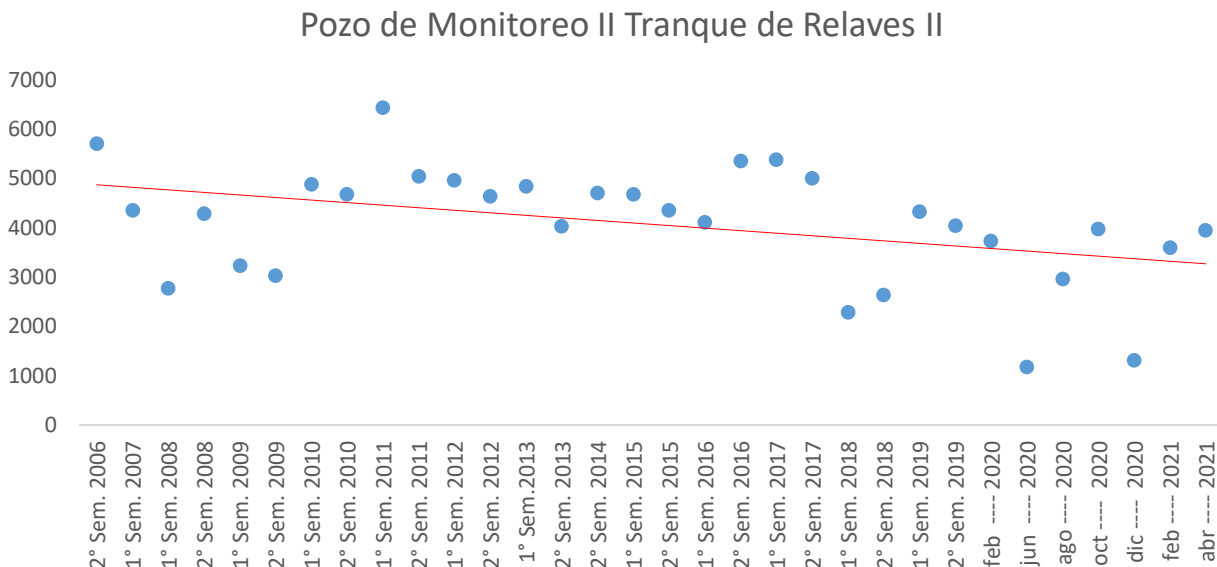


Figura 3.3 Concentración histórica sulfato (mg/L).

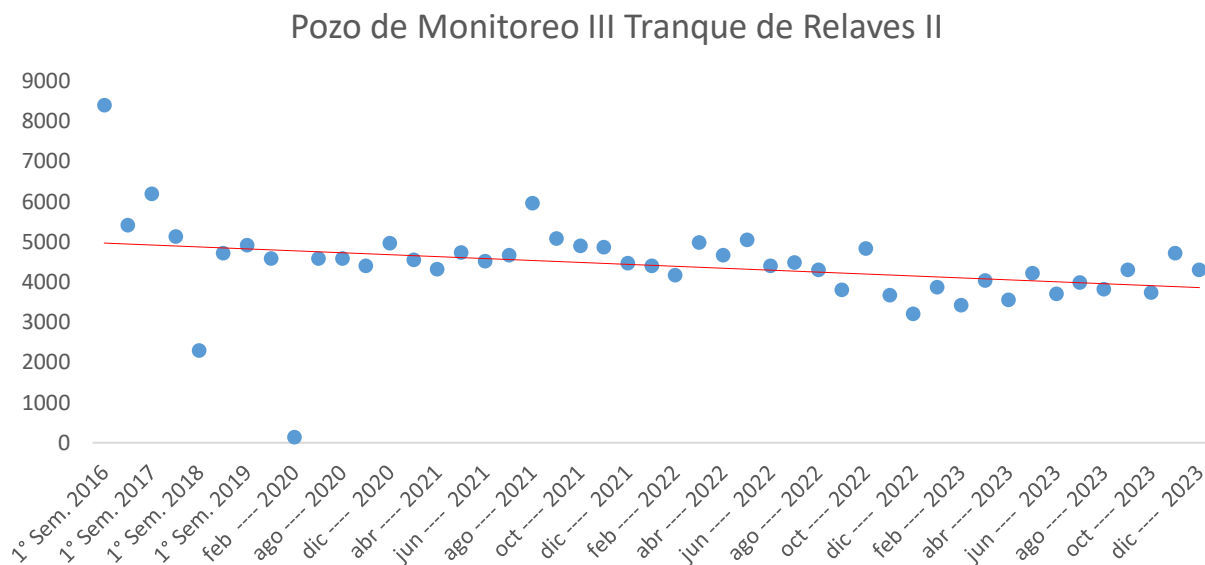


Figura 3.4 Concentración histórica sulfato (mg/L).



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

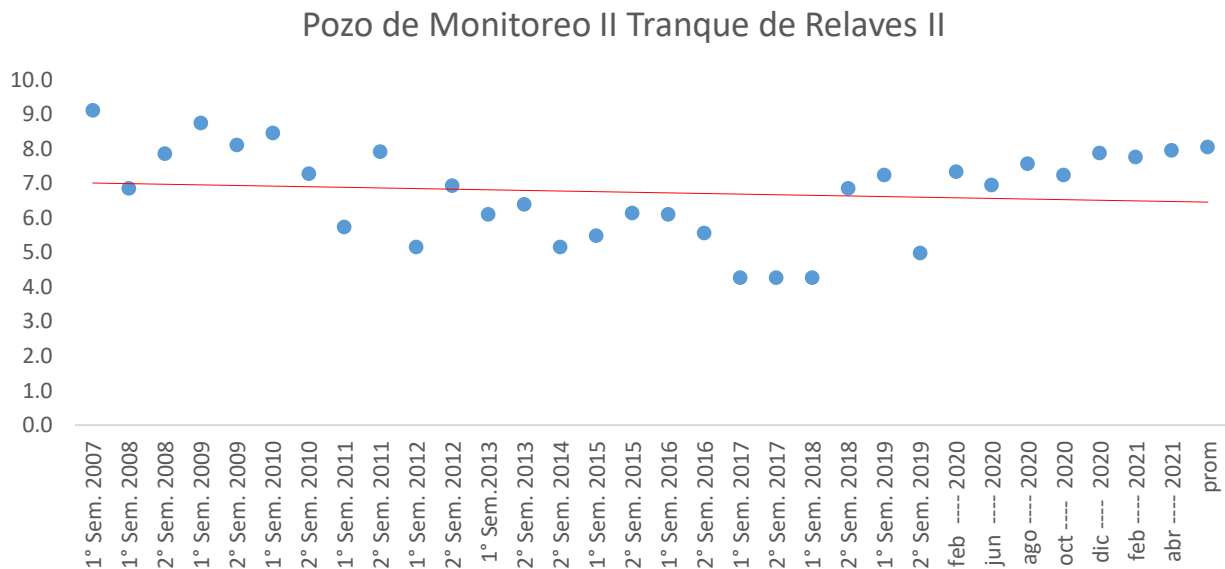


Figura 3.5 Muestreo histórico pH.

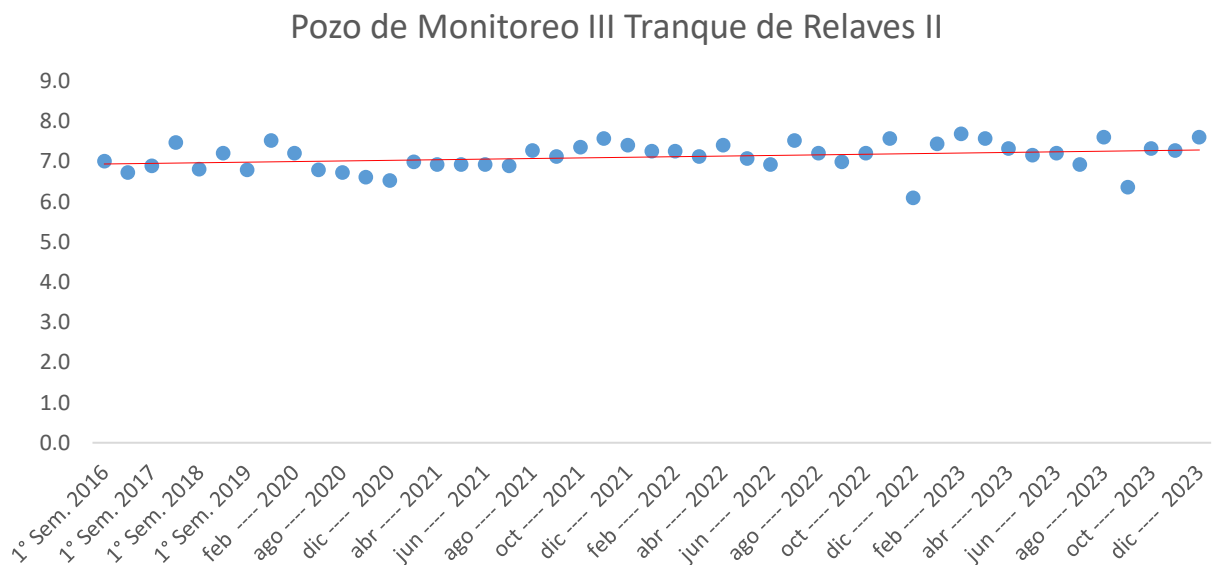


Figura 3.6 Muestreo histórico pH.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

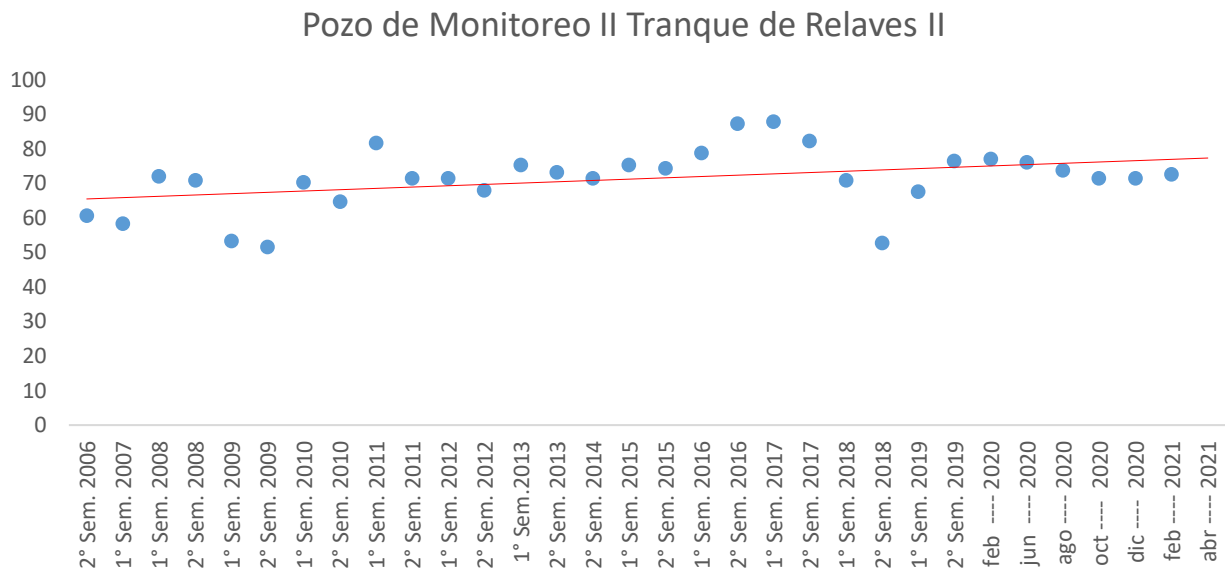


Figura 3.7 Conductividad histórica (mS/cm).

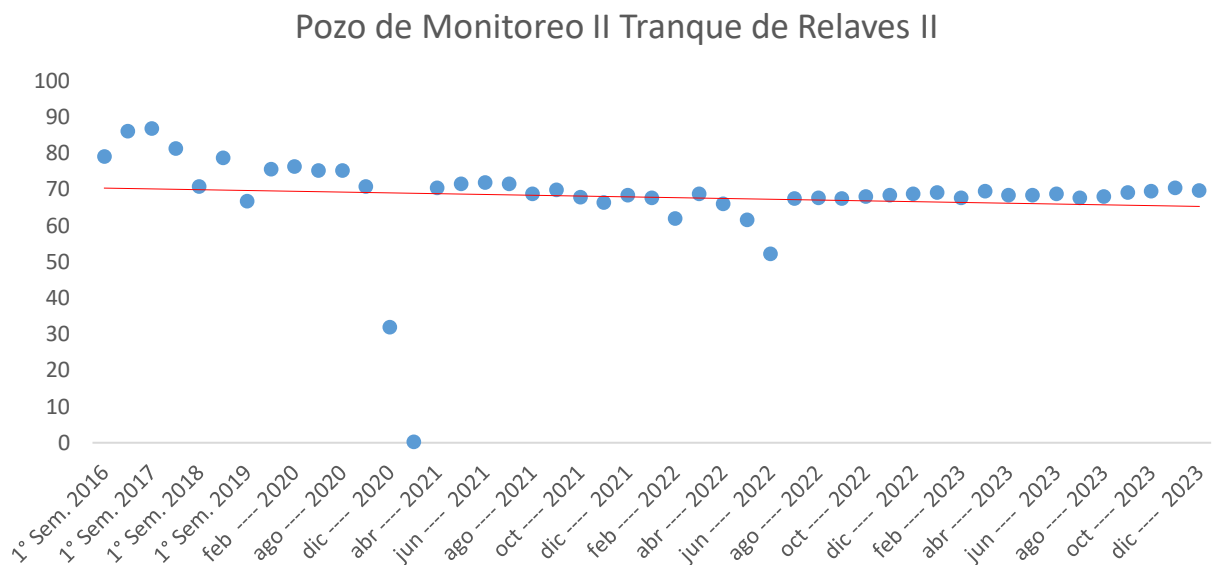


Figura 3.8 Conductividad histórica (mS/cm).



3.2. Validación de Resultados

Se realizará una validación operativa de las corrientes caracterizadas a partir de las referencias, los resultados serán presentados en tablas en las cuales se añadirá una columna que represente la desviación porcentual del valor referencial, más detalles de los tipos de validación pueden apreciados en el capítulo de anexos.

3.3. Plan de Trabajo

Una vez ya recopilado los datos es momento de comenzar con la construcción del modelo hidrogeoquímico, el cual estará constituido por un balance estequiométrico de los minerales presentes en el depósito de relaves y un balance iónico de las corrientes principales de la planta concentradora para cada uno de los casos (i.e base y alternativo). A continuación, se describe en detalle cada una de las partes del modelo con que se pretende dar cumplimiento a los objetivos.

3.3.1. Balance Estequiométrico

En primer lugar se define los minerales dentro del depósito de relaves que a su vez corresponden a los minerales (gangas) a tratar en la planta concentradora y que no son recuperados a través del proceso de flotación. Para esto es necesario considerar los minerales de la alimentación, obtenidos a través de la caracterización por XRD (Tabla 7.1) y la caracterización del depósito de relaves (Tabla 7.2), ya con estos datos es posible hacer el balance estequiométrico, este balance permite estimar los minerales presentes en el depósito de relaves con su respectiva ley, para cumplir con este propósito se hará uso del módulo “convertidor de especies” de HSC-Chemistry 10 [28]. Este balance geoquímico será necesario para estudiar la disolución o precipitación de especies en el depósito de relaves. La ley de los minerales reportados como óxidos será transformada a ley por elemento y ajustada de tal manera que el balance estequiométrico de como resultado una ley de mineral coherente a la experiencia de campo. Los óxidos como TiO_2 y MnO que se encuentran en pequeñas cantidades serán eliminados y su ley será asociada a otro mineral, las PPC serán consideradas en su totalidad como CO_2 gaseoso.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

Las tablas de ley de mineral modificada y por elemento pueden ser observadas también en la sección de anexos (Tabla 7.3 – 7.4).

3.3.2. Balance Iónico de las corrientes principales

Antes de iniciar a describir la metodología de los balances iónicos es conveniente presentar de forma gráfica el diagrama de flujos correspondiente a las corrientes principales (rojas) de la planta concentradora (Figura 3.9) para el caso base, en dicha figura se aprecia una corriente llamada “flujo cierre de balance” la cual busca representar al relave que se almacena en el depósito de relaves, por lo que está constituido por una fase sólida y otra líquida, al igual que el relave fresco o la alimentación del mineral húmedo. Cada una de las corrientes principales corresponderá a un modelo distinto.

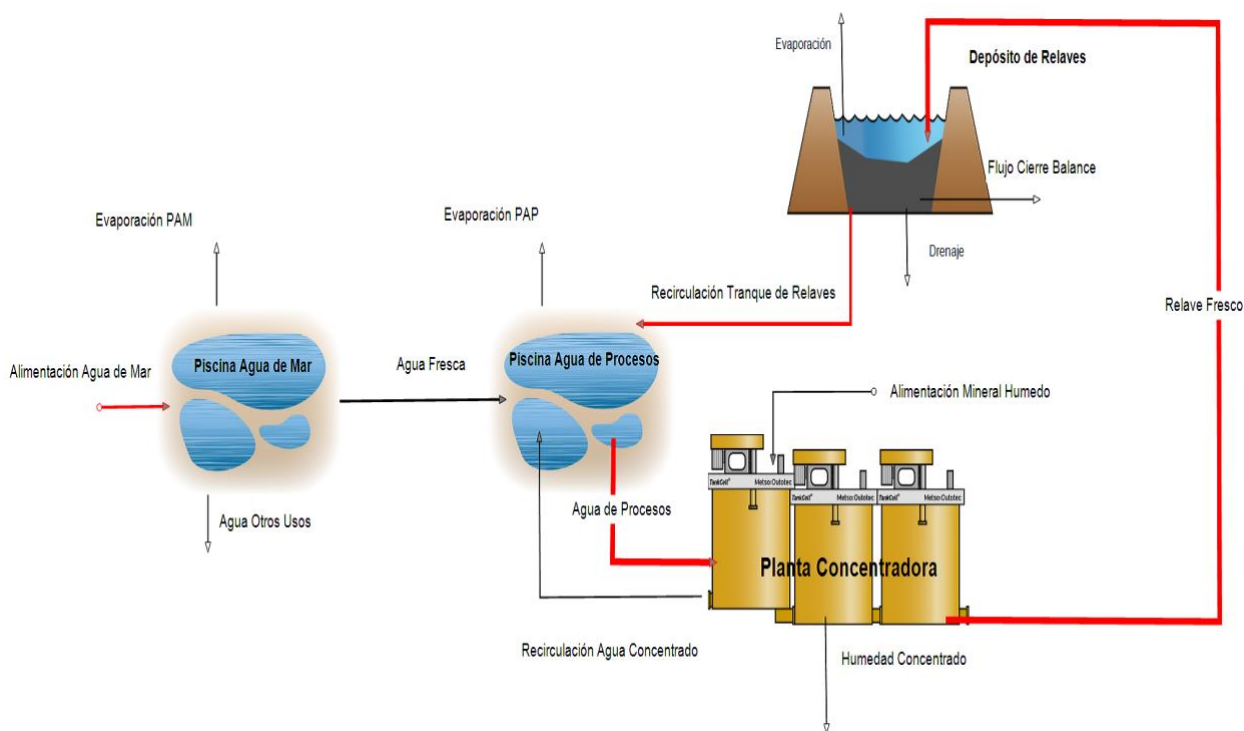


Figura 3.9 Corrientes principales planta concentradora.

La caracterización química de las corrientes principales para el caso de estudio se hace a partir de las referencias presentadas en conjunto con el software PHREEQC, su composición química puede ser observada en la Tabla 3.1, el uso del software permite



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

balancear las composiciones de entrada con el objetivo cumplir con el principio de conservación de la carga eléctrica o electroneutralidad que deben cumplir las soluciones acuosas, cabe destacar que dicho software permite el uso de diversas bases de datos como por ejemplo: phreeqc.dat, wateq4f.dat o pitzer.dat, sin embargo, para la ejecución de este trabajo se utilizará la base de datos pitzer.dat, ya que nos permite trabajar con soluciones concentradas que tengan una fuerza iónica mayor, como es el caso de las aguas marinas que tienen valores observables de fuerza iónica entre los 0,5 [mol/kgw] a 2 [mol/kgw], además en la Tabla 3.1 se puede apreciar la composición química de otras plantas concentradoras que utilizan una distinta fuente de abastecimiento para su proceso de concentración, esta tabla permite comparar distintas calidades de aguas.

Tabla 3.1 Caracterización de aguas en plantas concentradoras.

	Operación	Las Luces			Andina		Collahuasi		
	Tipo de Agua	ADM	AP	APMT	AP	ACTR	ASR	ACTR	ADTR
Especie	Unidad	Concentración							
Cl	g/l	19,79	24,60	26,15	0,05	0,09	10,27	12,20	0,45
SO ₄	g/l	2,84	4,88	3,83	1,84	2,03	2,05	2,16	0,50
Na	g/l	11,4	13,30	12,31	0,05	0,13	4,55	6,41	0,19
Ca	g/l	0,39	1,40	1,56	0,60	0,65	1,66	2,00	0,21
Mg	g/l	1,39	1,79	1,72	0,02	0,04	0,03	0,01	0,06
K	g/l	0,38	0,40	0,36	0,01	0,12	0,26	0,35	0,01
HCO ₃	mg/l			120	140	40	40	40	50
Densidad	g/cm ³			1,032	1,003	1,003	1,011	1,015	0,998
Conductividad	μS/cm			68100	2947	3389	29459	34889	2297
pH	upH			7,61	7,64	7,97	7,43	8,32	7,10
Temperatura	°C	25	25	25	25	25	25	25	25
Año	AAAA	2011	2011	2023	2023	2023	2015	2015	2015
* ADM: Agua de Mar; AP: Agua de Procesos; AT: Agua Tratada; APMT: Agua Pozo de Monitoreo Tranque; ACTR: Aguas Claras Tranque de Relaves; ASR: Agua Sobrenadante Relave; ADTR: Agua Drenaje Tranque de Relaves; RF: Relave Fresco; RTR: Recirculación Tranque de Relaves. Fuentes de Abastecimiento: Las Luces: Agua de Mar; Andina: Agua continental; Collahuasi: Agua Pozos Salinos Referencias: Las Luces [4] [27] ; Andina: [29] ; Collahuasi [30]									



3.3.2.1 Corriente número 1 (Agua de Mar)

La primera corriente, es decir, las corriente de alimentación a la piscina de agua de mar, corresponde a un modelo de “especiación y solubilidad”, su caudal es de $119.1 \text{ m}^3/\text{h}$ y su composición puede ser observada en la tabla anterior. Las dimensiones de la piscina de agua de mar pueden ser estimadas a partir de la Figura 3.11, obtenida de Google Earth, gracias a esta aplicación es posible obtener un estimado del área de cada una de las piscinas, las dimensiones aproximadas de la piscina de agua de mar son de 28 m de largo y 23 m de ancho, dando una superficie de evaporación de 644 m^2 , mientras que el volumen es obtenido del trabajo de (*Moreno et al., 2011*) y tiene un valor de 2200 m^3 . Un punto a destacar es que al momento de la elaboración de dicho trabajo solo existía una piscina de almacenamiento para el agua de mar, sin embargo, durante el año 2023 se construye una segunda piscina más alejada de la piscina de procesos. En este trabajo de tesis solo se tomará en consideración la piscina reportada en el trabajo previamente mencionado.

3.3.2.2 Corriente número 2 (Agua de procesos)

La segunda corriente corresponde a la salida de la piscina de agua de procesos y tiene como destino la planta concentradora. Su caudal es de $260 \text{ m}^3/\text{h}$ y su composición puede ser observada en la tabla anterior. Esta corriente nace de la mezcla entre la corriente de la piscina de agua de mar, y las recirculaciones procedentes de la planta concentradora y el depósito de relaves. Al igual que la corriente anterior se utilizó Google Earth para estimar las dimensiones de la piscina de procesos, obteniéndose, 45 m de largo y 32 m de ancho, con una superficie de evaporación es de 1440 m^2 y un volumen de 4000 m^3 . En el input de esta corriente se aplica el equilibrio con el yeso para ver la factibilidad de precipitación de este mineral bajo esta composición en específico, el código de la corriente se puede revisar en la Tabla 7.7.

Tanto esta corriente como la siguiente corresponden a modelos de ruta de reacción, más específicamente a una titulación.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

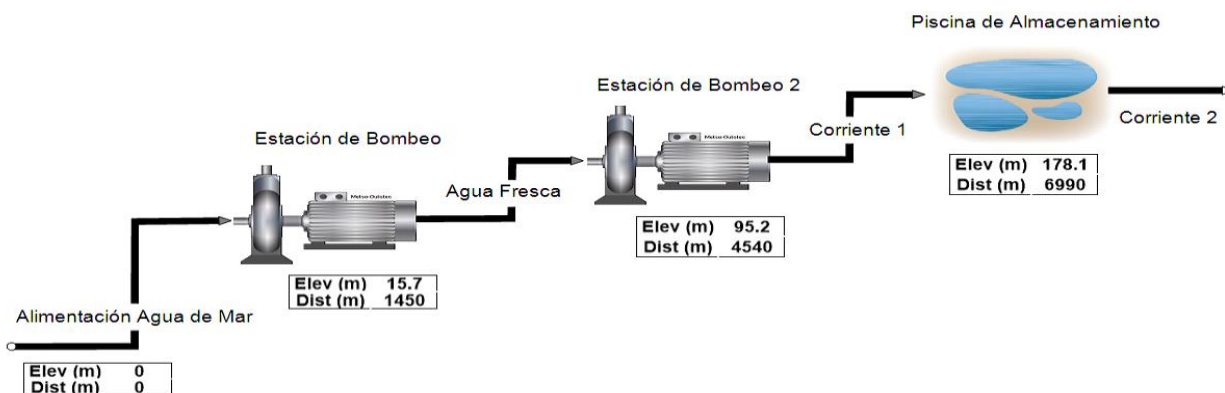


Figura 3.10 Circuito abastecimiento agua de mar.



Figura 3.11 Piscinas de abastecimiento a) Agua de mar ; b) Agua de proceso.

3.3.2.3 Corriente número 3 (Relave Fresco)

Esta corriente corresponde a la salida de la planta concentradora y tiene como destino el depósito de relaves salino. Además considera la mezcla entre la corriente número 2 y la pulpa de minerales, más la adición de la lechada de cal como agente regulador de pH a un valor de 10,5 (upH) , esta corriente es obtenida a través del balance iónico del HSC al no contar con su referencia, los minerales presentes en esta corriente corresponden al resultado del balance estequiométrico realizado al depósito de relaves.



3.3.2.4 Corriente número 4 (Recirculación Tranque de Relaves)

Finalmente tenemos a la corriente obtenida del drenaje del depósito de relaves y que es recirculada a la piscina de agua de procesos. El sistema de estudio considera la interacción entre una solución líquida y los minerales presentes en el depósito de relaves, obtenidos del balance estequiométrico, su composición, pH y conductividad se ajustará en base a los datos obtenidos de los pozos de monitoreo previamente ilustrados a través del muestreo histórico. Esta corriente es de suma importancia, ya que es el resultado obtenido una vez cumplido con el primero objetivo específico, pero a su vez puede ser resuelto en un estado de equilibrio haciendo uso del HSM-SIM, en este trabajo se realizarán ambos escenarios. Para la obtención de esta corriente se generará un modelo que sea capaz de simular las interacciones sólido – líquido, entre los minerales presentes en el depósito de relaves y el relave fresco proveniente de la tercera corriente. Se hará uso del modelo de “ruta de reacción cinética”, con el objetivo de calibrar la disolución y/o precipitación de los minerales dentro del depósito de relaves salinos.

A continuación se detallará el trabajo a realizar por cada uno de los softwares para dar cumplimiento a los objetivos planteados.

(a) Simulación PHREEQC

La resolución del primer objetivo específico se realizará a través de este software pero primero, es necesario hacer una serie de suposiciones las cuales serán detalladas a continuación, en primer lugar, se definirá el relave en estudio con un porcentaje de sólidos igual a 65%, en otras palabras por cada kg de agua de procesos se necesitarán 1,86 kilogramos de relave para generar una pulpa con masa igual a 2,86 kilogramos. Ya con eso y haciendo uso del balance estequiométrico del depósito de relaves, la densidad de cada uno de los minerales presentes en dicho relave y el diámetro de cada partícula (i.e d80 del mineral) es posible calcular el área superficial y los moles asociados a cada mineral, datos necesarios para la codificación por PHREEQC, importante señalar que las partículas de mineral serán consideradas esféricas e iguales, más detalles de estos cálculos pueden ser apreciados en el capítulo de anexos (7.3). La realización del código



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

no es una tarea sencilla ya que requiere la utilización de una serie de comandos, cada uno de ellos con sus requisitos particulares, dentro de estos comandos se encuentran SOLUTION_MASTER_SPECIES, SOLUTION_SPECIES, PHASES, SOLUTION, EQUILIBRIUM_PHASES, RATES, KINETICS y por último el comando utilizado para graficar los resultados USER_GRAPH, la descripción de cada uno de ellos puede ser estudiada en la guía de usuario del software, sin embargo, es importante recordar que en el capítulo anterior se mencionó de donde serían sacadas las cinéticas de reacción para los minerales [18], las cuales deben ser añadidas luego de llamar al comando RATES, se usará la base de datos phreeqc.dat ya que dichas ecuaciones fueron creadas para esa base de datos. Otro aspecto a destacar del código tiene relación con el desacople entre el ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}), para esto es necesario definir nuevas especies, las cuales llevarán por nombre Fe_di y Fe_tri respectivamente, este desacople tiene como objetivo estudiar la generación de férrico a partir de la oxidación del ferroso, si este paso es omitido el software no sería capaz de generar Fe^{3+} a partir de Fe^{2+} y cada especie sería considerada como independiente, por lo tanto deberían ser definidas por separado en el comando SOLUTION. El código por lo pronto tendrá dos cinéticas principales que corresponderán a oxidación del ferroso y a la disolución de la pirita, tres cinéticas secundarias correspondientes a la disolución de la portlandita, brucita y calcita, especies solubles en los pH's reportados anteriormente para los pozos de monitoreo, no se descarta agregar o modificar las especies dentro del código cinético, el resto de las especies correspondiente serán consideradas en equilibrio con su respectiva cantidad de moles, sobre todo los silicatos ya que estos son especies sumamente estables, además se definirán un par de especies distintas a las del balance estequiométrico con la finalidad de ver su potencial de precipitación. Ya con eso claro toca definir la solución con la que interactuaran los minerales, vale decir la solución de irrigación del tranque de relaves que corresponde al agua de salida de la planta concentradora y que lleva por nombre “SOLUTION 1”, se establecerá los equilibrios con el ambiente, es decir con la presión parcial de oxígeno y CO_2 atmosférico y la simulación será corrida para un período de 180



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

días, se evaluará extender el tiempo de simulación. El código completo podrá ser observado en el capítulo de anexos (7.6).

(b) Simulación HSC-SIM

Para la resolución del balance iónico de la planta se hará uso de la caracterización de las corrientes principales, los flujos de agua reportados y el resultado del balance estequiométrico definido anteriormente. Tanto el segundo como el tercer objetivo específico requerirá de la realización de un balance iónico propio, por lo que se denominará al balance iónico del segundo objetivo como “caso base”, mientras que el balance correspondiente al tercer objetivo tendrá por nombre “caso alternativo”, para cada uno de estos casos se definirán varias unidades de reacción en el HSC-SIM, estas unidades permiten introducir la transformación de fases sólidas (disolución) y la precipitación de especies en el agua. Las reacciones principales que ocurren en cada una de estas unidades deben ser definidas por el usuario. Por ejemplo, en el depósito de relaves se producen reacciones de precipitación, disolución, oxidación, debido a la interacción entre los minerales con las aguas y gases, el software HSC-SIM permite añadir reacciones en la lista de variables dentro de cada unidad, específicamente en el módulo de ecuaciones de reacción, dentro de este módulo se evalúa la finalización de las reacciones en términos de H (entalpía), K (constante de equilibrio), Q (cociente de reacción), el progreso de la reacción (%), todas estas variables están definidas a 25 °C. El número de reacciones a definir dependerá de los minerales que puedan precipitar según los índices de saturación de sus corrientes principales, de la composición de las corrientes caracterizadas que permiten generar la calibración operativa, del pH que se desee obtener, entre otros, sin embargo, se puede mencionar que todas las unidades abiertas al ambiente consideraran la reacción de evaporación del agua. Una vez obtenido el balance iónico de la planta concentradora se hará uso del PHREEQC para estudiar la solubilidad de distintas especies en las corrientes principales en equilibrio. A diferencia del caso base, el caso alternativo considera una etapa previa en PHREEQC en la cual se estudia la cinética de disolución de la lecha de cal en agua de mar dentro del estanque



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

precipitador, en esta etapa se cuantifica la cantidad de mineral/es precipitado/s y el progreso de la reacción (%) de disolución de la lechada de cal, los resultados obtenidos luego son replicados en la simulación en HSC, otra diferencia importante con el caso base es que se desconoce la composición a replicar en las corrientes principales, por lo que la resolución de este caso se realizará a través de un proceso iterativo en donde se estudiará el equilibrio con los minerales que tengan índices de saturación positivos una vez realizada la primera corrida (i.e iteración) con el agua tratada, luego se hará una segunda corrida definiendo las reacciones de precipitación para el/los mineral/minerales precipitado/s en el depósito de relaves que corresponde a la unidad con la mayor probabilidad de alcanzar el equilibrio, nuevamente se estudiara el equilibrio con los minerales que tengan “SI” positivo dentro de la corriente RF para posteriormente definir las reacciones de precipitación dentro de la unidad “planta concentradora”, se realiza tercera corrida y se repite el mismo procedimiento en la corriente AP para terminar.

Para finalizar la descripción de la metodología es necesario mencionar las suposiciones a realizar en las simulaciones, cabe destacar que estas suposiciones son válidas para ambos casos, a menos que se señale lo contrario. Las suposiciones son las siguientes:

- La temperatura de trabajo será igual a 25 °C para todas las simulaciones.
- Se considera como evaporación a la totalidad del agua perdida por las piscinas de almacenamiento
- La planta concentradora no cuenta con espesadores de relaves.
- El flujo “cierre de balance” en el depósito de relaves será la corriente que cuenta con la totalidad de los sólidos y tendrá un % de sólidos igual a 65% (C_p).
- La evaporación del depósito de relaves será el doble que el de las piscinas de almacenamiento.
- El tiempo de residencia del estanque precipitador será igual a 1 hora.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

- El porcentaje de sólidos de la corriente “sólidos precipitados” será igual a 80%, en el caso alternativo y será depositado en una zona que no tenga interacción con líquido para evitar así su posible reacción.
- La validación operativa del caso alternativo se hará a través de los índices de saturación reportados por PHREEQC para las corrientes principales simuladas, considerando las curvas de solubilidad del caso base.

3.3.3. Curvas de Solubilidad

Para profundizar en la discusión de este trabajo, se examinará la solubilidad de los minerales precipitados bajo condiciones ácidas y alcalinas, es decir, se evaluará su comportamiento en función del pH. Para ello, se empleará H_2SO_4 para disminuir el pH y $Ca(OH)_2$ para incrementarlo. Asimismo, se investigará el impacto del aumento en las concentraciones de Na^+ y Cl^- , generado por las repetidas recirculaciones, utilizando NaCl como reactivo.

3.4. Modelo Conceptual

Cerrando el tercer capítulo se presenta la Figura 3.12 la cual resume las consideraciones que debe tomar el modelador. El esquema busca ilustrar que para la resolución del modelo se hará uso del enfoque de reacción (i.e ecuaciones de reacción), considerando un conjunto de reacciones y pasos hidrogeoquímicos probables de modo de simplificar las condiciones operativas reales, es decir flujos, fases y especies [31] . El modelo conceptual se basa en las etapas propuestas por *Yonguer & Sapsford, (2006)*.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

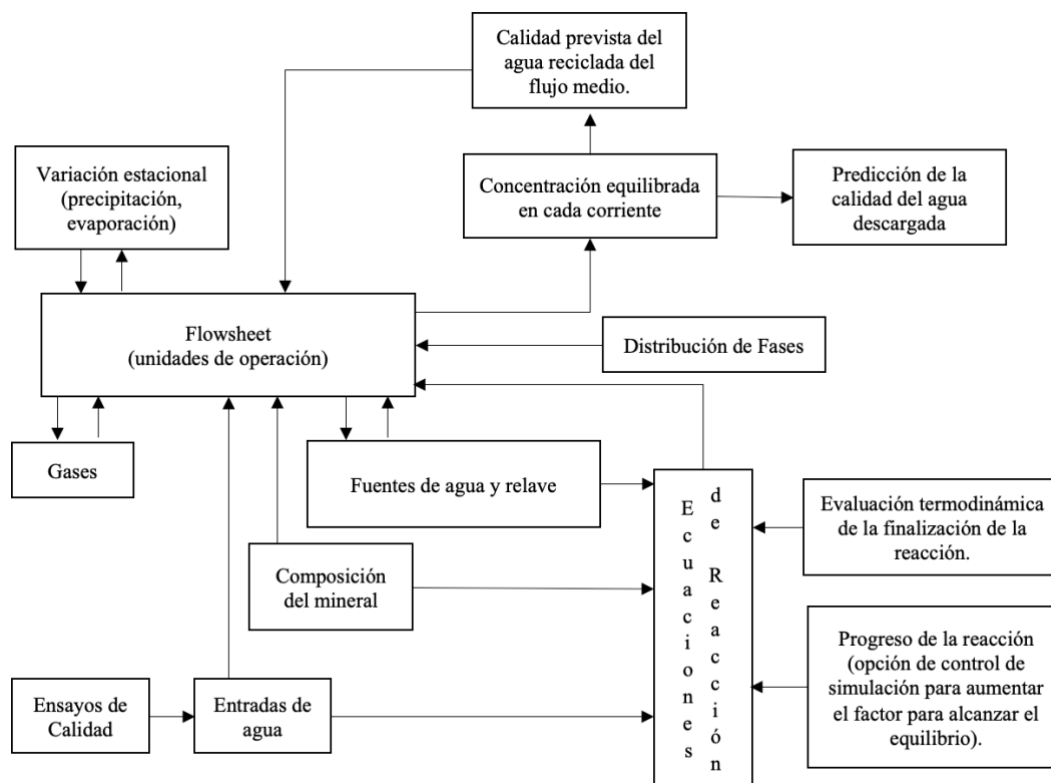


Figura 3.12 Pasos modelamiento hidrogeoquímico.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se podrá apreciar la mineralogía del depósito de relaves con sus respectivas leyes, continuará con la presentación de las curvas de solubilidad de los minerales precipitados, las cuales serán comparadas con un diagrama de especiación de los principales iones presentes en el agua de mar, estas curva servirán como introducción a los balances iónicos, luego se presentaran los resultados de la simulación cinética batch realizada al balance estequiométrico, para finalizar se presentan los resultados de los balances iónicos de las corrientes principales para ambos casos, ya sea en condiciones de equilibrio o en un estado dinámico, con los respectivos índices de saturación de las especies y la cantidad de masa precipitada en equilibrio.



4.1. Balance Estequiométrico

El primer resultado del modelo hidrogeoquímico corresponde a la mineralogía del depósito de relaves, la cual se obtiene como resultado del balance estequiométrico obtenido por el convertidor de especies del HSC, el cual puede ser observado en la Tabla 4.1 con la respectiva ley para cada mineral. Cabe destacar que el mineral con (*) corresponde a un valor estimado, ya que no está presente en la Tabla 7.1 pero si lo hace en la Tabla 4.1, esto se justifica a partir de la presencia de la calcopirita, es bien sabido que en general la pirita se encuentra asociada a la calcopirita, la ley reportada para este mineral es levemente inferior a lo reportado por *Santander & Valderrama (2019)* [32], pero es similar a la experiencia en terreno. Otro punto a destacar es la humedad intrínseca del mineral, a pesar de que este valor es particular para cada mineral puro, es lógico suponer que su valor será una ponderación entre los valores individuales, considerando que la hematita es uno de los minerales con mayor presencia en la tabla y que su humedad intrínseca es inferior al 5%, mientras que para los sulfuros u otros minerales de la tabla esta humedad toma un valor inferior al 0,1% [33], se puede deducir que el balance estequiométrico arroja como resultado una humedad coherente a la realidad. Del balance estequiométrico realizado al depósito de relaves se aprecia que cerca del 50% de los minerales presentes corresponden a silicatos, alrededor de un 26% a óxidos, ambas clases de minerales poseen bajas constantes de equilibrios (solubilidades) por lo que difícilmente puedan ser disueltos (i.e insolubles) en condiciones normales, aunque cabe destacar que el apatito pueden disolverse en ambientes ácidos, un dato curioso es que el apatito es el principal componente de los huesos y dientes y su disolución en el ambiente ácido de la boca es la principal causa de caries dentales. Mientras que en los sulfuros se aprecia una cantidad despreciable de molibdenita, no así de calcopirita, ya que si se transforma a ley de cobre esta toma un valor aproximado de 0,2%, considerando que la ley actual de los yacimientos de cobre en Chile va hacia la baja, con valores incluso inferiores al 0,5%, se abre la puerta a un futuro reprocesamiento de dicho depósito.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Tabla 4.1 Minerales a trabajar en el Modelo Hidrogeoquímico.

Grupo	Mineral	Formula	Ley %
Sulfuros	Calcopirita	CuFeS_2	0,606
	Pirita	FeS_2 *	3,275
	Molibdenita	MoS_2	0,001
Sulfato	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,868
Carbonatos	Calcita	CaCO_3	2,911
Fosfatos	Apatito	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	1,298
Haluros	Halita	NaCl	0,757
Óxidos	Hematita	Fe_2O_3	25,647
Hidróxidos	Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,269
	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,293
Silicatos	Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	28,641
	Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	8,457
	Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3,210
	Enstatita	MgSiO_3	10,522
	Cuarzo	SiO_2	6,358
Líquidos	Agua	H_2O	1,103
Otros	Otros	-	1,103

Finalmente, se tiene a la pirita como el principal sulfuro presente en dicho depósito, lo que va en línea con la evidencia empírica, la cual indica que dicho sulfuro es el más común en la superficie de la terrestre, la interacción de este mineral con agua ha sido ampliamente estudiada y es de suma importancia ya que dicho mineral es el principal



responsable del drenaje ácido, más detalles de este tipo de percolación pueden ser apreciados en el capítulo de anexos (7.1), el porcentaje de error correspondiente al balance estequiométrico fue de 0,38%.

4.2. Curvas de Solubilidad

Como introducción a los balances iónicos para ambos casos, se presentan las curvas de solubilidad de los minerales precipitados en función del pH y la concentración de cloruro de sodio (NaCl).

Las Figuras 4.1 - 4.4 muestran gráficamente las curvas de solubilidad de los minerales precipitados en cada una de las corrientes principales, se puede apreciar el mismo comportamiento de la dolomita en el ADM y AP, es decir, la solubilidad de este mineral aumenta considerablemente a pH's menores a 7,5 y a pH's por sobre dicho valor prácticamente es nula, como lo indica la curva de concentración para el Mg, en otras palabras la dolomita esta sobresaturada a pH's mayores a 7,5. Las curvas de solubilidad para los iones Cl^- y SO_4^{2-} tienen un comportamiento opuesto ya que se ha usado el H_2SO_4 para ajustar el pH a condiciones ácidas y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para condiciones básicas. En ambas condiciones se observa el agotamiento de una de estas especies, lo cual es un indicativo de la formación de precipitados de yeso, el punto de intersección entre ambas curvas indica que a dicho pH la concentración de calcio y sulfato son iguales y se encuentran en equilibrio.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

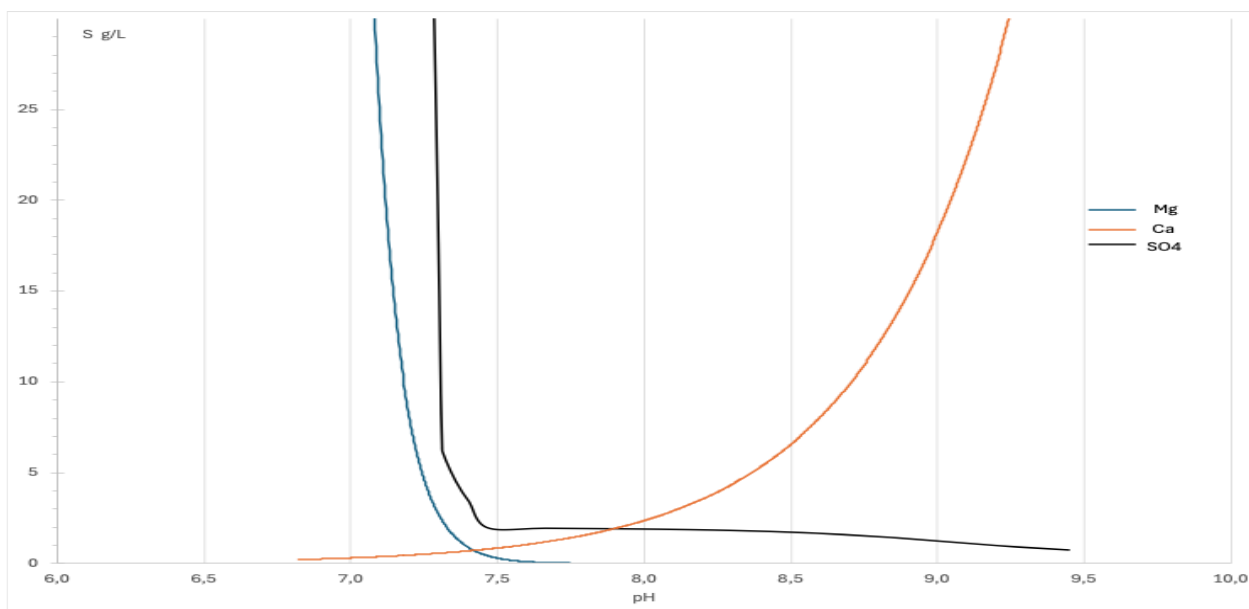


Figura 4.1 Curva de Solubilidad de la Dolomita en ADM y AP.

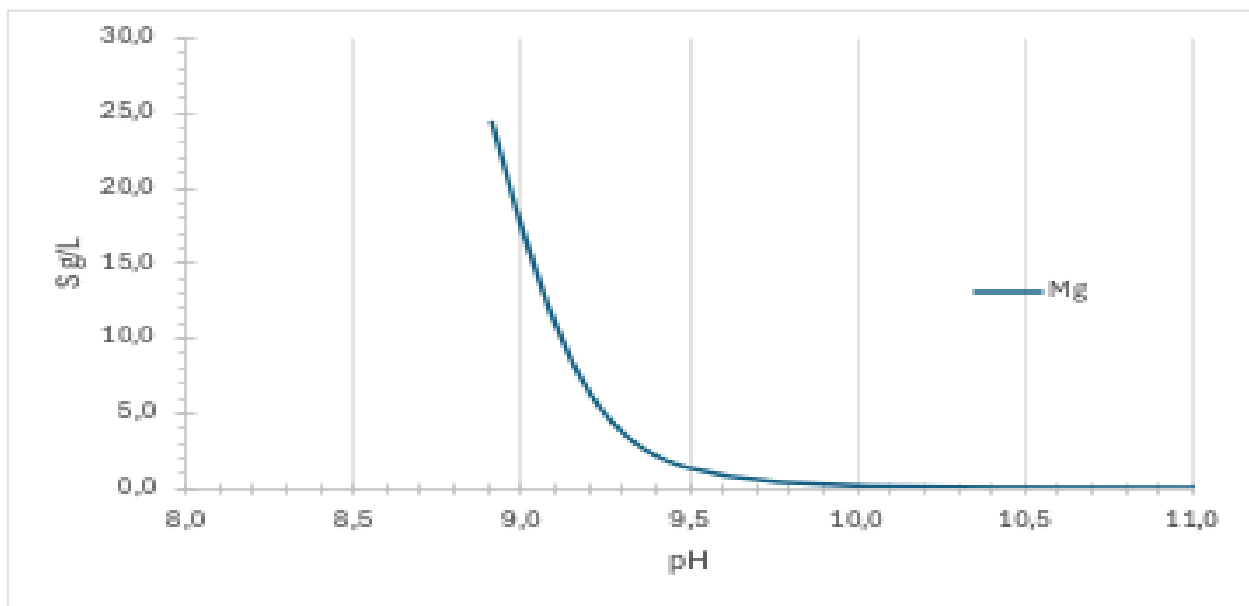


Figura 4.2 Curva de Solubilidad de la Brucita en RF.

Por su parte en la Figura 4.2 se puede observar que a pH's menores a 9,5 la solubilidad de la brucita aumenta, mientras que a pH's mayores a dicho valor la solubilidad cae drásticamente a cero, lo cual es un indicativo que la brucita o hidróxido de magnesio precipita en condiciones alcalinas, lo que va en total coherencia con lo ilustrado en el



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

diagrama de especiación que podrá ser apreciado posteriormente. Mientras que en la Figura 4.3 tenemos las curvas de solubilidad para los minerales precipitados en la corriente que recircula agua desde el depósito de relaves, en dichas curvas se puede apreciar cómo se encuentran en equilibrio tanto la dolomita como el yeso hasta pH 9,5 a pH's mayores a dicho valor el equilibrio se ve alterado y precipita tanto brucita como yeso adicional, lo cual es confirmado con el agotamiento de magnesio y la disminución en la concentración de sulfato.

Para terminar con las curvas de solubilidad de los minerales precipitados en las corrientes principales para ambos casos, se tiene la Figura 4.4 en la cual se muestra la solubilidad de las especies de la calcita en el agua tratada para el caso alternativo, se puede evidenciar que a medida que aumenta el pH como consecuencia de la adición de lechada de cal, la concentración de Ca aumenta, mientras que la concentración de bicarbonato (HCO_3^-) disminuye y por consecuencia la solubilidad de la calcita también disminuye. Para finalizar el capítulo se muestra el diagrama de especiación (Figura 4.5) de los iones presentes en el agua de mar, las diagonales de H^+ y OH^- representan el hecho de la disminución en la concentración de dichos iones en un factor de 10. Se puede apreciar en el diagrama que la precipitación de la calcita se produce a pH's mayores a 7,5 y que la brucita comienza a saturarse a pH's mayores a 9,5 esto último confirma lo presentado y discutido anteriormente, al igual que el hecho que el Mg y el Ca son más solubles en condiciones ácidas a diferencia del sulfato y carbonato que aumentan su solubilidad en condiciones alcalinas, a pesar de que en el diagrama de especiación no aparece la dolomita, la combinación de especiación entre sus iones sugiere que la dolomita puede precipitar entre pH's altos e intermedios, como lo mostraron las figuras anteriores.

Por último para terminar con el análisis de solubilidad de los minerales se presentan las Figuras 4.6 y 4.7, en ambas figuras se estudia la solubilidad de las especies en función del cloruro de sodio pero la primera dentro de una solución de agua pura y la segunda bajo soluciones equivalentes a las corrientes principales simuladas.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

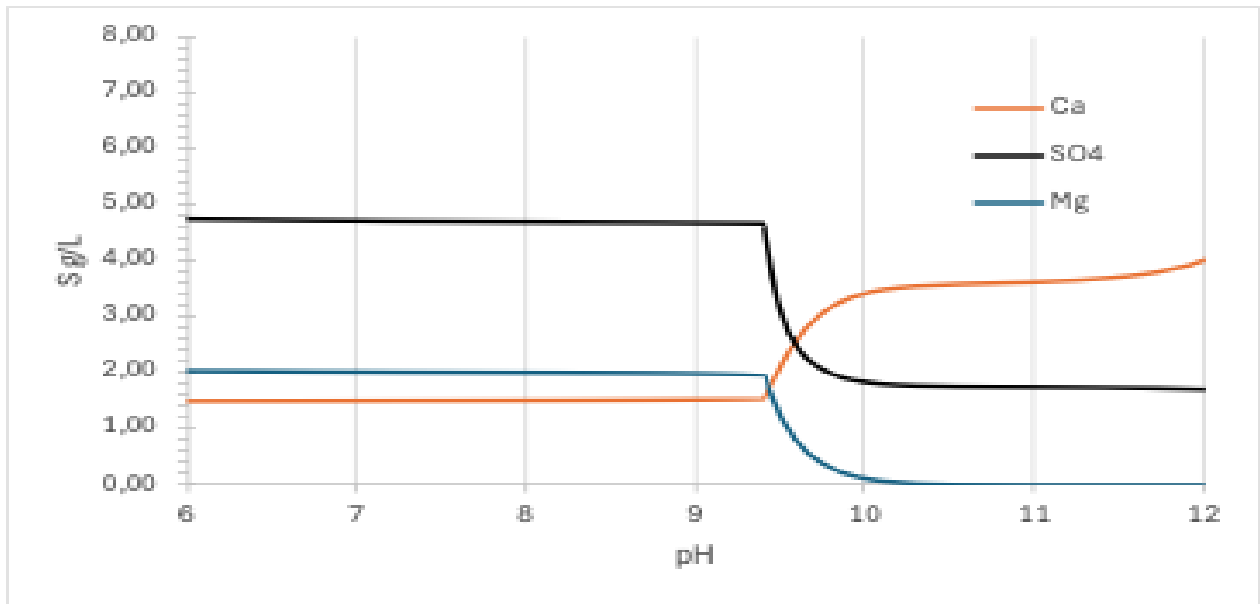


Figura 4.3 Curva de solubilidad Yeso y Dolomita en RTR.

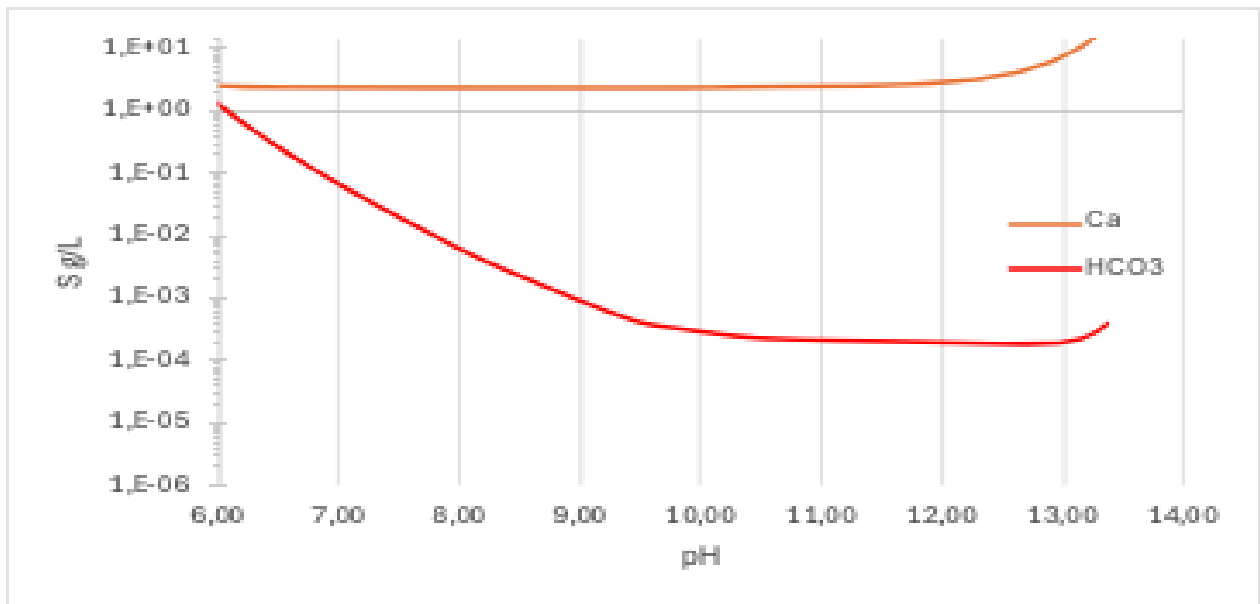


Figura 4.4 Curva de solubilidad de la calcita en AT.

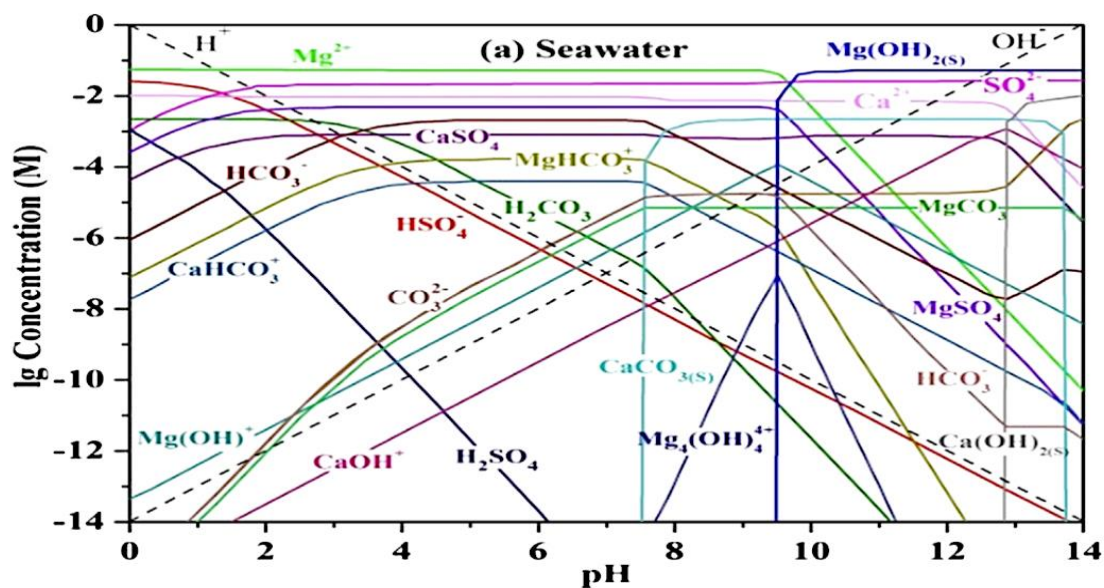


Figura 4.5 Diagrama de especiación en agua de mar [34].

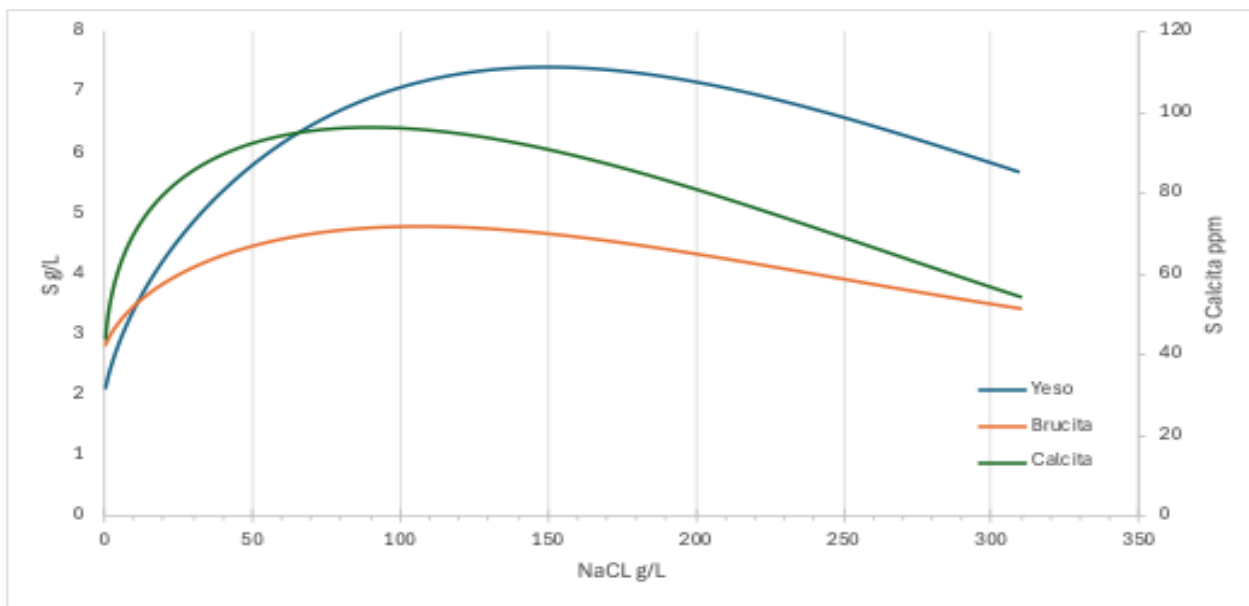


Figura 4.6 Curvas de solubilidad en agua pura.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

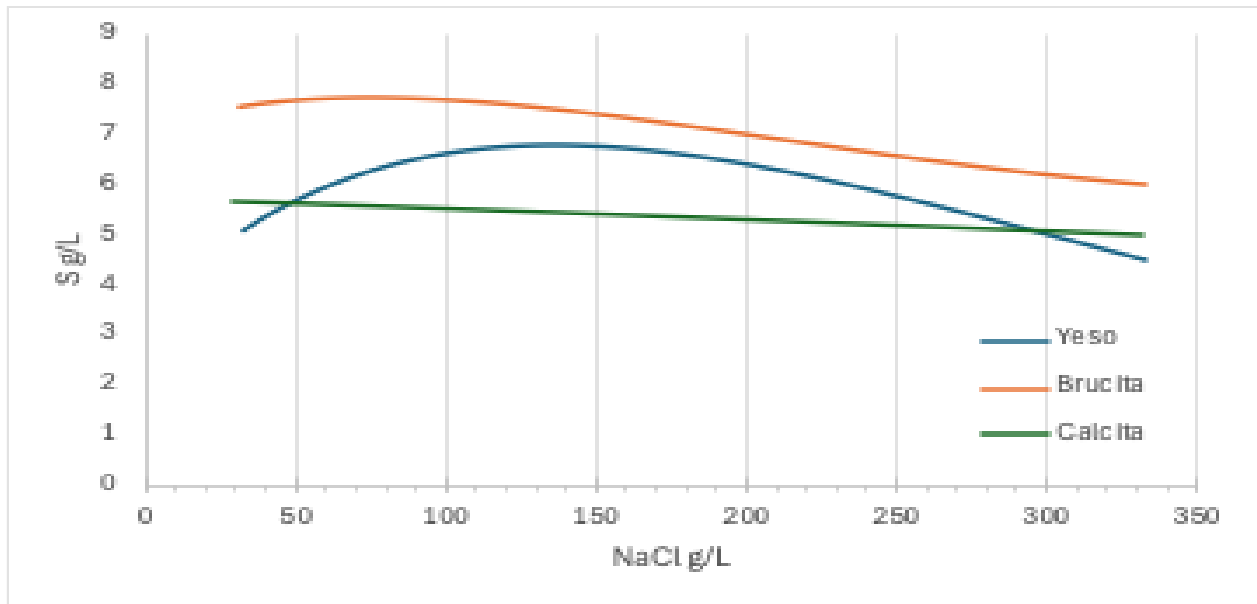


Figura 4.7 Curvas de Solubilidad en aguas de procesos.

Por su parte las curvas 4.6 y 4.7 muestran la solubilidad de las especies en función de la concentración de cloruro de sodio, estas gráficas buscan simular el efecto que tiene el aumento de la concentración del sodio y cloruro como consecuencia de las constantes recirculaciones de agua de procesos. Se puede apreciar un aumento en la solubilidad de la brucita cuando se trabaja con agua de mar cercano a los 3 g/L, a medida que aumenta el contenido de cloruro esta solubilidad disminuye, sin embargo, para rangos operacionales (i.e 30 – 150 g/L) la solubilidad sigue siendo significativamente mayor que si se trabajará con agua pura. A diferencia de la brucita el yeso aumenta su solubilidad a medida que van ocurriendo las recirculaciones, dentro del rango operacional, a concentraciones mayores a este rango la solubilidad comienza a disminuir. Finalmente la calcita sufre una especie de linealización de su curva de solubilidad cuando se trabaja con un agua de procesos salina y a medida que aumenta la concentración de sodio la solubilidad de esta especie disminuye.

4.3. Caracterización Aguas Referenciales

En la Tabla 4.2 se puede apreciar el resultado de la caracterización de las aguas referenciadas en la Tabla 3.1, haciendo uso de PHREEQC, los resultados de esta esta



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

caracterización serán las aguas a replicar en el balance iónico HSC-SIM y a usar como solo solución estancada en el modelo cinético para la corriente RTR.

Tabla 4.2 Calibración de las corrientes en base a las referencias.

Especie	Unidad	ADM	% desviación	AP	% desviación	RTR	% desviación
Cl	g/l	20,47	+3,37	24,60	0,00	24,31	-7,05
SO ₄	g/l	2,84	-0,07	4,78	-2,01	3,84	+0,18
Na	g/l	11,39	-0,07	13,30	+0,01	12,33	+0,20
Ca	g/l	0,39	-0,06	1,36	-2,92	1,56	+0,19
Mg	g/l	1,39	-0,04	1,70	-4,98	1,72	+0,23
K	g/l	0,38	-0,04	0,40	+0,04	0,36	+0,20
HCO ₃	g/l	0,14		0,20		0,001	
Densidad	g/cm ³	1,024		1,031		1,029	
Conductividad	uS/cm	54854		63617		63095	
Fuerza Iónica	mol/kg H ₂ O	0,745		0,875		0,929	
pH	-	8,38		7,00		5,86	
Temperatura	°C	25		25		25	

El signo (+) indica que la caracterización entrega un valor por sobre la referencia, mientras que el signo (-) indica el caso contrario. Se observa que la composición química de las corrientes obtenidas a partir de las referencias entrega valores similares en la mayoría de los casos pero el cloruro en RTR arroja un valor menor a lo que indica la referencia, esto tiene relación a que el código generado para la caracterización de dicha corriente no considera la evaporación en el depósito de relaves porque de ser considerada aumentaría la desviación del resto de las especies que entregan resultados coherentes, sin embargo esto es corregido en el balance iónico generado en el HSC-SIM, por otra parte, el pH de esta corriente es un parámetro sensible considerando que el software



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

PHREEQC trabaja con una base de cálculo de 1 kg de agua en solución, por lo que es necesario de menos de una gota de ácido para variar este valor de forma significativa, se decide aceptar este valor de pH ya que previamente se ha mostrado la gran variabilidad que tiene este parámetro en los pozos de monitoreo, en donde se han reportado valores inferiores y superiores, aunque en la siguiente sección se espera ajustar el pH a un valor cercano a 7. En el capítulo de anexos (7.6) se pueden encontrar los códigos para las tres aguas generadas.

4.4. Evolución de la calidad del agua en depósito de relaves salinos

En esta sección se podrá apreciar los resultados del modelo cinético generado en PHREEQC para la cuarta corriente principal (RTR). En la Figuras 4.8 se podrá apreciar la evolución de distintos elementos en escala logarítmica para 180 días, es decir 6 meses, se escoge dicho tiempo ya que en los últimos informes subidos a la plataforma SNIFA se entregan reportes semestrales de los pozos de monitoreo para la faena en estudio, el input del modelo cinético considero finalmente cinco cinéticas de reacción, las cuales son: oxidación de ferroso, disolución pirita, disolución halita, disolución calcopirita y la disolución portlandita, , el resto de las especies son consideradas en equilibrio.

En la Figura 4.8 se puede apreciar que la pirita reacciona casi de forma inmediata al entrar en contacto con la solución del relave lo que hace disminuir el pH desde 10,5 a uno cercano a 7,5 en menos de 2 días de interacción, pero no es hasta el día 65 en que este proceso de disolución se acelera, aumentando la concentración de sulfato y magnesio, además de la disminución de la concentración de calcio producto de la precipitación del yeso. El ferroso liberado se oxida a férrico y este a su vez precipita en forma de goethita (0,43 moles), ya que dicho mineral fue establecido en equilibrio en el input, esta es la razón de que la concentración de ambas especies sea extremadamente baja, en los anexos se podrá ver la misma gráfica en escala normal y el código completo de la simulación. ¿Qué pasaría si la simulación se extiende por más tiempo?, esta pregunta es respondida en la Figura 4.9.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

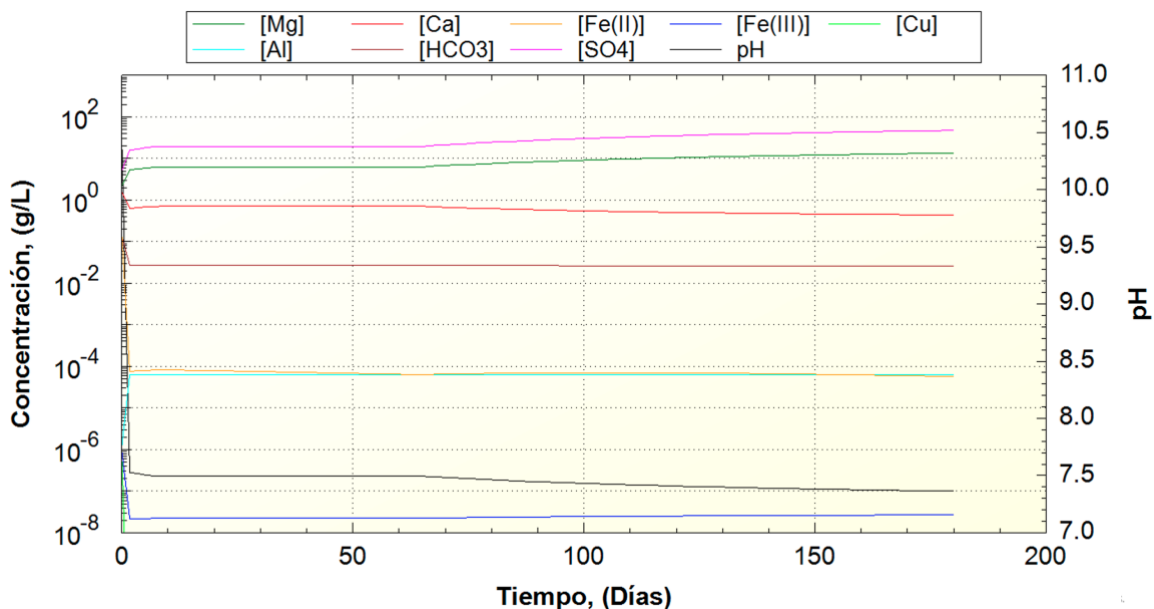


Figura 4.8 Evolución de la calidad del agua 180 días.

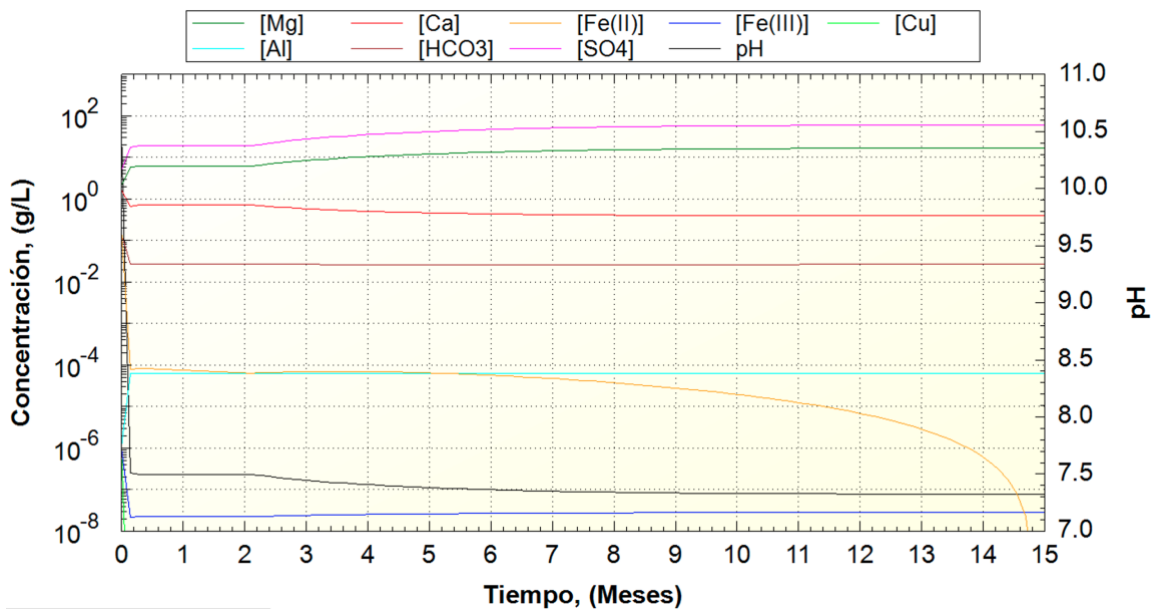


Figura 4.9 Evolución de la calidad del agua en 15 meses.

El aumento en el periodo de simulación trae como consecuencia una leve, casi imperceptible disminución del pH, la continuación de la tendencia de disminución de la concentración de Ca^{2+} , un aumento leve de la concentración de Mg^{2+} y SO_4^{2-} y el significativo agotamiento del ferroso, producto de su oxidación, a partir del séptimo mes



para dar paso a la férrico disuelto, con el potencial drenaje ácido que es capaz de producir esta especie.

4.5. Balance Iónico de las Corrientes Principales

4.5.1. Simulación HSC-SIM

(a) Caso Base

A continuación se presentan los resultados del balance iónico de la planta concentradora asociado al caso base el cual tuvo un 0,003% de error en su balance de masa, a su vez se pueden observar las reacciones definidas para el depósito de relaves que permiten la validación operativa de las corrientes principales. En la Tabla 4.4 se pueden ver los resultados del balance iónico de las corrientes principales de planta concentradora, mientras que en la Tabla 4.3 se observan los porcentajes de progreso en la reacción en el depósito de relaves, los delta de entalpía, logaritmos de las constantes de equilibrio y finalmente los logaritmos de los cocientes de reacción, las reacciones definidas permiten la validación operativa de la corriente RTR. Luego en la Tabla 4.4 se podrá ver los resultados del balance iónico para las corrientes principales cuando se encuentran en equilibrio con diferentes especies de interés y la masa de precipitado.

Si se observa con atención la Tabla 4.4 en la mayoría de las reacciones se tiende a los productos, esto se puede verificar al observar los valores de sus constantes de equilibrio que tienen valores positivos, sin embargo, para que ocurran todas las reacción es necesario de energía en forma de calor, ya que a pesar de que ciertas reacciones tienen a sus productos su delta de entalpía es positivo, lo que indica que requieren absorber calor para reaccionar, este calor es otorgado por la disolución de la pirita, cuando dicho mineral se encuentra en presencia de agua y oxígeno disuelto genera (libera) tal calor que es capaz de suplir el requerimiento de calor por parte de otras reacciones como es el caso de la evaporación de agua o la precipitación de los sulfatos, es importante señalar que la reacción de disolución de la pirita tiende en exceso a los productos, considerando que el logaritmo de la constante de equilibrio es 215.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

En la Tabla 4.4 se pueden observar los índices de saturación para distintas especies y se puede apreciar que los carbonatos al estar en equilibrio con el CO₂ ambiental y en pH básico cumplen con las condiciones para precipitar, no así cuando están en un pH levemente ácido como es el caso de la corriente RTR, en donde solo la dolomita es capaz de precipitar, mientras que el yeso es capaz de precipitar tanto en el agua de procesos como en la corriente RTR, finalmente brucita solo alcanza la saturación en el agua del relave, es decir requiere de un pH elevado, sobre 9,5 para precipitar, lo que va en línea con lo que dice la teoría [35].

Tabla 4.3 Progreso de reacciones en el depósito de relaves.

Proceso y reacción estequiométrica		%	ΔH [kJ/mol]	Log (K)	Log (Q)
Evaporación de Agua	$H_2O = H_2O (g)$	0,39	44,00	-1,50	1,74
Oxidación Pirita (por oxígeno)	$FeS_2 + 3,5 O_2(aq) + H_2O = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	15,44	-1409,83	215,09	-0,17
Disolución Hidróxido de Calcio	$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-$	6,83	-17,23	-5,41	-3,68
Disolución Cloruro de Sodio	$NaCl = Na^+ + Cl^-$	100	3,74	1,59	1,82
Disolución Hidróxidos de Magnesio	$Mg(OH)_2 = Mg^{2+} + 2OH^-$	64,62	-1,40	-11,33	-3,35
Precipitación Sulfato de Sodio	$2Na^+ + SO_4^{2-} = Na_2SO_4$	5,28	1,15	0,33	1,82
Precipitación Sulfato de Potasio	$2K^+ + SO_4^{2-} = K_2SO_4$	3,57	-11,92	1,81	5,37
Precipitación Sulfato de Hierro	$Fe^{2+} + SO_4^{2-} = FeSO_4$	20,76	69,85	0,29	3,74



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Tabla 4.4 Composición y características fisicoquímicas de las corrientes principales, caso base.

Especie	Unidad	ADM	AP	RF	RTR
Na	g/L	11,41	12,05	12,04	12,44
Ca	g/L	0,39	1,39	1,39	1,56
Mg	g/L	1,38	1,78	1,77	2,03
K	g/L	0,38	0,37	0,37	0,35
Cl	g/L	20,51	23,11	23,08	24,78
Fe	g/L	0,00	0,12	0,12	0,20
SO ₄	g/L	2,85	4,78	4,75	4,86
HCO ₃	mg/L	140	140	140	140
Densidad	g/cm ³	1,024	1,030	1,030	1,032
pH	-	8,38	9,03	10,50	6,87
Temperatura	°C	25	25	25	25
STD	g/L	37,06	43,74	43,65	46,37
Conductividad	uS/cm	54930	61595	61578	64697
Fuerza Iónica	Mol/kg H ₂ O	0,746	0,926	0,922	0,993
SI, Anhidrita	-	-1,00	-0,33	-0,34	-0,3
SI, Aragonita	-	0,69	1,65	-0,19	-0,23
SI, Brucita	-	-2,20	-0,82	0	-5,05
SI, Calcita	-	0,88	1,84	0	-0,04
SI, Dolomita	-	2,84	4,32	-0,36	0,57
SI, Magnesita	-	1,11	1,63	-0,17	-0,23
SI, Yeso	-	-0,67	0	-0,03	0,03
* ADM: Agua de Mar; AP: Agua de Procesos; AT: Agua Tratada; APMT: Agua Pozo de Monitoreo Tranque; ACTR: Aguas Claras Tranque de Relaves; ASR: Agua Sobrenadante Relave; ADTR: Agua Drenaje Tranque de Relaves; RF: Relave Fresco; RTR: Recirculación Tranque de Relaves.					

Tabla 4.5 Corrientes principales en equilibrio.

Especie	Unidad	ADM	AP	RF	RTR
Na	g/L	11,41	12,05	12,04	12,44
Ca	g/L	0,37	1,36	1,34	1,49
Mg	g/L	1,37	1,76	1,73	2,02
K	g/L	0,38	0,37	0,37	0,35



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Cl	g/L	20,51	23,11	23,08	24,79
Fe	g/L	0,00	0,12	0,12	0,20
SO ₄	g/L	2,85	4,78	4,75	4,74
HCO ₃	mg/L	20,0	20,0	1,00	20,0
Densidad	g/cm ³	1,024	1,030	1,029	1,031
pH	-	7,69	7,53	9,44	7,50
Temperatura	°C	25	25	25	25
STD	g/L	36,91	43,56	43,42	46,05
Conductividad	uS/cm	54859	61518	61400	64552
Fuerza Iónica	Mol/kg H ₂ O	0,743	0,922	0,917	0,986
SI, Anhidrita	-	-1,03	-0,34	-0,35	-0,33
SI, Aragonita	-	-0,74	-0,51	-0,51	-0,52
SI, Brucita	-	-3,6	-3,82	0	-3,81
SI, Calcita	-	-0,55	-0,33	-0,33	-0,34
SI, Dolomita	-	0	0	0	0
SI, Magnesita	-	-0,29	-0,52	-0,52	-0,51
SI, Yeso	-	-0,7	-0,01	-0,02	0
Precipitados					
Brucita	g/kg H ₂ O			0,06	
Dolomita	g/kg H ₂ O	0,10	0,15		0,08
Yeso	g/kg H ₂ O				0,22

Tabla 4.6 Masa precipitada en equilibrio.

Precipitados					
Brucita	kg/h			14,72	
Dolomita	kg/h	12,12	38,87		12,57
Yeso	kg/h				32,86

Distintas son las concentraciones obtenidas si se estudia el equilibrio entre las corrientes principales y las especies escogidas para evaluar su índice de saturación, las cuales pueden ser apreciadas en la Tabla 4.5, al igual que los parámetros fisicoquímicos y la cantidad de masa precipitada. En la misma tabla se puede apreciar una leve disminución



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

de los sólidos totales disueltos (STD), la conductividad y la fuerza iónica de las corrientes como consecuencia de la formación de precipitados que retiran iones de la solución, también se puede apreciar que la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) es capaz de precipitar a pH's cercanos al neutro, es decir no hay peligro de formación de este mineral en la planta concentradora, además la precipitación de esta especie libera protones de H^+ presentes en el bicarbonato lo que trae como consecuencia una disminución del pH, al igual que la formación de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) en la planta concentradora trae consigo una disminución del pH asociado a la extracción de iones OH^- de la solución, sin embargo, la precipitación de este mineral no es capaz de disminuir el pH a un valor capaz de generar la precipitación de otro mineral, en otras palabras solo la brucita es capaz de precipitar en la planta concentradora, el depósito de relaves es la unidad con mayor tiempo de residencia del diagrama de flujos y por lo mismo es el lugar en donde es más probable que ocurra el equilibrio, los resultados de la tabla anterior indican que en dicho lugar precipita el doble de masa si se compara con la piscina de agua de procesos y cinco veces si se compara con el agua de la planta concentradora. Es importante recordar que estos cálculos están realizados en una base de cálculo de 1 kg de agua (solvente). Mientras que en la Tabla 4.6 se puede apreciar la cantidad de precipitados que se pueden generar en la condición dinámica del diagrama de flujos, es decir por caudal de agua de procesos, en estas condiciones hay un 17% más de precipitados en el depósito de relaves que en la piscina de procesos y 300% más que en la planta concentradora.

Un valor importante a mencionar es el consumo de lechada de cal o cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) por parte de la planta concentradora el cual fue de 3,16 kilogramos por tonelada de mineral (kg/t) para alcanzar el pH operacional de 10,5.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

(b) Caso Alternativo

En primer lugar se puede observar el diagrama de flujos correspondiente al caso alternativo, con la presencia del estanque precipitador, una nueva corriente denominada “sólidos precipitados” que se depositan en el tranque de relaves, además de la corriente llamada “agua tratada” que corresponde a la corriente de alimentación de la piscina de procesos. Al igual que el caso anterior las tablas de composiciones estarán formadas por las cuatro corrientes principales pero con la diferencia que la primera corriente a reportar será el “agua tratada” (AT) y no el agua de mar (ADM).

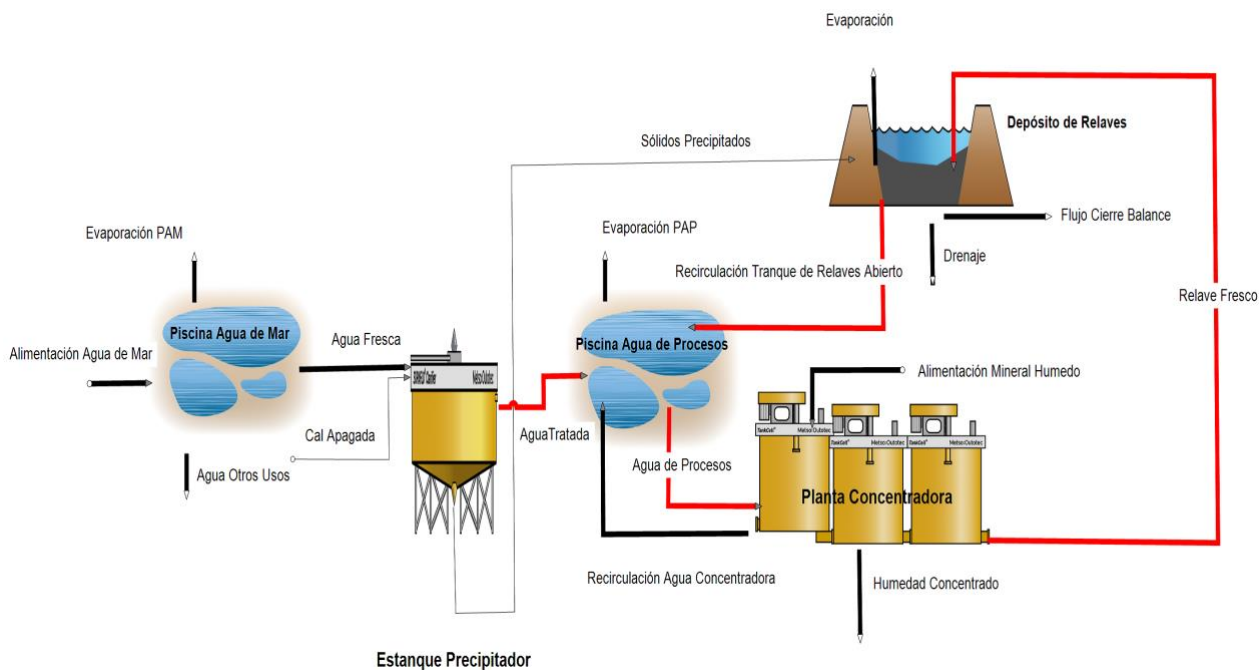


Figura 4.10 Diagrama de flujos caso alternativo.

Tabla 4.7 Composición y características fisicoquímicas corrientes principales, caso alternativo

Especie	Unidad	AT	AP	RF	RTR
Na	g/L	11,38	13,09	13,07	14,18
Ca	g/L	2,26	1,89	1,87	1,63
Mg	g/L	0,09	0,11	0,13	0,13
K	g/L	0,38	0,39	0,39	0,39
Cl	g/L	20,44	23,12	23,09	24,81



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Fe	g/L	0,00	0,45	0,44	0,75
SO ₄	g/L	2,32	2,27	2,27	2,22
HCO ₃	mg/L	0,28	2,78	4,35	4,39
Densidad	g/cm ³	1,024	1,027	1,027	1,029
pH	-	10,07	9,74	10,50	7,21
Temperatura	°C	25	25	25	25
STD	g/L	36,88	41,32	41,26	44,11
Conductividad	uS/cm	54812	60185	60209	63624
Fuerza Iónica	Mol/kg H ₂ O	0,719	0,791	0,791	0,839
SI, Anhidrita	-	-0,33	-0,45	-0,45	-0,53
SI, Aragonita	-	-0,19	0,63	0,95	-1,31
SI, Brucita	-	0,00	-0,56	1,01	-5,57
SI, Calcita	-	0,00	0,82	1,13	-1,12
SI, Dolomita	-	-0,85	0,95	1,63	-2,81
SI, Magnesita	-	-1,70	-0,71	-0,35	-2,54
SI, Yeso	-	0,00	-0,12	-0,12	-0,21

Tabla 4.8 Corrientes principales en equilibrio, caso alternativo

Especie	Unidad	AT	AP	RF	RTR
Na	g/L	11,38	13,05	13,03	14,14
Ca	g/L	2,26	1,88	1,87	1,63
Mg	g/L	0,09	0,11	0,12	0,13
K	g/L	0,38	0,39	0,39	0,39
Cl	g/L	20,44	23,05	23,02	24,75
Fe	g/L	0,00	0,45	0,44	0,75
SO ₄	g/L	2,32	2,26	2,27	2,22
HCO ₃	mg/L	280	12,27	0,4	4,67
Densidad	g/cm ³	1,024	1,027	1,027	1,029
pH	-	10,07	7,41	10,01	6,94
Temperatura	°C	25	25	25	25
STD	g/L	36,88	41,19	41,13	44,00
Conductividad	uS/cm	54812	60171	60136	63624



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Fuerza Iónica	Mol/kg H ₂ O	0,719	0,791	0,791	0,839
SI, Anhidrita	-	-0,33	-0,45	-0,45	-0,53
SI, Aragonita	-	-0,19	-0,58	-0,19	-1,57
SI, Brucita	-	0,00	-5,23	0	-6,1
SI, Calcita	-	0,00	-0,4	0	-1,39
SI, Dolomita	-	-0,85	-1,48	-0,65	-3,34
SI, Magnesita	-	-1,70	-0,12	-0,12	-0,21
SI, Yeso	-	0,00	-1,93	-1,5	-2,8
Precipitados					
Calcita	g/kg H ₂ O	0,667		0,007	
Brucita	g/kg H ₂ O	3,125		0,014	
Yeso	g/kg H ₂ O	0,935	0,004		3,35

Tabla 4.9 Masa de precipitados en el equilibrio, caso alternativo

Precipitados					
Calcita	kg/h	67,74		1,67	
Brucita	kg/h	318		3,43	
Yeso	kg/h	95,01	1,02		507

Al igual que en el caso base se presentan los balance iónicos de las corrientes principales, el cual tuvo un error de un 0,003%, en la Tabla 4.7 se aprecian los resultados del balance para el caso alternativo, mientras que en la Tabla 4.8 se pueden observar los resultados en el equilibrio, finalmente en la Tabla 4.9 se tiene la masa precipitada escalada al HSC, al igual que en el caso base se puede apreciar una disminución en la concentración de especies, fuerza iónica, conductividad y STD en el equilibrio.

Se pueden apreciar significativas diferencias entre las tablas de precipitados en equilibrio para ambos casos, la primera de ellas es la reducción de un 97% de precipitados en la piscina de procesos para el caso el alternativo, lo cual es bastante conveniente teniendo en consideración las complicaciones que se pueden tener al momento de querer limpiar dicha piscina. En segundo lugar se tiene un aumento significativo de la masa total precipitada para el caso alternativo, si en el caso base precipitaban cientos de kilogramos por hora en el caso alternativo la masa de precipitados bordea la tonelada de kilogramos



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

de precipitados, como consecuencia directa del aumento en la concentración de calcio producto de la adición de lechada de cal, sin embargo, esta condición tiene un aspecto positivo ya que alrededor del 99% de los precipitados ocurren en zonas de conveniencia, es decir donde se busca que precipiten las especies, como lo son el estanque precipitador o el depósito de relaves. Como tercera diferencia se tiene la reducción de un 65 % de los precipitados generados en la planta concentradora para el caso alternativo en comparación con el caso base, lo cual tiene una significativa importancia considerando que una de las principales mantenciones que tienen las plantas concentradoras son las limpiezas de tuberías y que requieren de una interrupción en el funcionamiento de la planta que tiene como consecuencia una pérdida de millones de dólares al día, además del costo mismo asociado a la limpieza de tuberías, el cual por experiencia en terreno tiene un valor de 90000 pesos por metro lineal más un 25% de ajuste (dato industrial 07/2024), valor no menor considerando que las plantas concentradoras poseen kilómetros de tuberías. En cuarto lugar se tiene el cambio de la dolomita por calcita como especie precipitada para el caso alternativo como consecuencia de la reducción en la concentración de Mg por la precipitación de brucita en el estanque mezclador, además la precipitación de esta especie solo se da en las corrientes que tienen pH sobre 10 y por último pero no de menor importancia, se observa un aumento en el consumo de cal para el caso alternativo llegando a un valor aproximado de 10,69 kg/t de mineral.

¿Qué pasaría si por cuestiones de tiempo solo fuese posible precipitar la mitad del yeso posible en el depósito de relaves?, esta pregunta fue respondida a través de otra simulación, la tabla con los balances iónicos en condición dinámica y en equilibrio para este escenario podrán ser revisadas en los anexos, acá solo nos enfocaremos en los precipitados finales para cada una de las corrientes bajo el supuesto anterior.

La simulación arroja un 0,003% de error en el balance de masas y un consumo de cal igual a 10,59 kg/t de mineral, es decir 100 gr menos de cal que para el caso de precipitación completa de yeso en el depósito de relaves.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Tabla 4.10 Precipitado por corriente como resultado de precipitar la mitad del yeso en el depósito de relaves

	Precipitados				
	kg/h				
Calcita	kg/h	67,74		1,67	
Brucita	kg/h	318		3,29	
Yeso	kg/h	95,01	140		253

La reducción del tiempo de precipitación en el depósito de relaves tiene como consecuencia la recirculación de iones de Ca^{2+} y SO_4^{2-} a la piscina de procesos y por ende un aumento significativo de los precipitados de yeso en dicha unidad, pasando desde 1kg/h a 140 kg/h, minimizando el volumen disponible en dicha piscina y requiriendo de limpiezas periódicas de la unidad, lo que implica un costo permanente adicional. Por otra parte, los precipitados totales se reducen en 110 kg/h.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

El uso del agua de mar en la industria minera y en las plantas concentradoras en particular llegó y está para quedarse, a pesar de ese hecho son pocos los estudios que se han realizado sobre el efecto de la concentración de sus especies en el agua o sobre la calidad de ella a lo largo del proceso, es aquí en donde busca aportar el presente trabajo.

El modelamiento predictivo es una poderosa herramienta que puede ser usada por los/as ingenieros/as metalúrgicos y/o personas relacionadas a la ciencia de los minerales como se ha podido apreciar a lo largo de la tesis, lo que no significa que vaya a ser un trabajo sencillo, ya que requiere de la búsqueda, clasificación y filtración exhaustiva de datos, algo que sin duda requiere de tiempo valioso, una vez completada esa etapa se está en condiciones de comenzar con el modelamiento, etapa que tiene sus propias dificultades.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

El modelo desarrollado en la presente tesis corresponde a la interacción entre distintos balances y el estudio de la evolución de la calidad del agua en el depósito de relaves a través del tiempo. El punto de partida del modelo corresponde al balance estequiométrico de los minerales presentes en el depósito de relaves, este balance arrojó como resultado que cerca de un 50% de los minerales corresponden a silicatos, siendo el grupo mayoritario y que alrededor de un 4% corresponde a sulfuros, los cuales están constituidos en su mayoría por pirita con un 3,28% y calcopirita con un 0,61%, estos valores van en línea con la teoría, la cual indica que los silicatos son el grupo de minerales más abundante en la corteza terrestre y que la pirita es el sulfuro más común en la superficie de la tierra, un dato no menor obtenido del balance estequiométrico es el % de cobre, el cual arrojó un valor de 0,2%, tomando en consideración que la ley de cobre de los yacimientos chilenos ronda por 0,5% e incluso llegando a 1%, es que se abre la posibilidad de un posible reprocesamiento de este depósito de relaves, finalmente el balance arrojó un 0,38 % de error, valor aceptado para continuar con el trabajo. El modelo continúa con la caracterización de las corrientes principales a partir de las referencias, la cual arrojó valores similares para la mayoría de los elementos a excepción del Cl en la corriente RTR en donde la concentración fue alrededor de un 7% menor en comparación con la referencia, otro parámetro que generó ruido fue el pH (5,86) de la misma corriente, considerando el pH tendencial es cercano a 7, de todas formas se decide aceptar dicho valor considerando que las mediciones históricas de los pozos de monitoreo han reportado valores similares. El resultado de la caracterización de la corriente RTR fue usado para la construcción del submodelo cinético encargado de estudiar la evolución de la composición del agua dentro del depósito de relaves salinos, el cual luego es corregido con los resultados del balance iónico, este submodelo solo fue capaz de validar el pH de la solución, obteniendo un valor cercano a los 7,3, para el resto de las especies arrojó valores bien distintos a los de la caracterización, por lo tanto este submodelo presenta dificultades para su validación producto de la escasez de información fidedigna del depósito de relaves, como por ejemplo el tiempo de residencia de las aguas dentro de él, la concentración de O_2 y CO_2 disueltos por nombrar algunos, a pesar de dichas dificultades



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

el submodelo es capaz de demostrar la precipitación de yeso y la oxidación del ferroso, implicando en el agotamiento del Ca^{2+} y Fe^{2+} , además de generar un avance no menor en el modelamiento de un depósito de relaves salinos, considerando que no se había intentado con anterioridad.

A pesar de no haber podido cumplir el primer objetivo con éxito si se pudo desarrollar el balance iónico de la planta concentradora de buena manera, tanto para el caso base, como para el caso alternativo. El balance iónico para el primer escenario tuvo un 0,003% de error y consideró ocho reacciones dentro del depósito de relaves, siendo su reacción principal la asociada a la disolución de la pirita, ya que esta reacción es la encargada de liberar el calor requerido por las reacciones de precipitación o la evaporación del agua, el progreso de la disolución de la pirita fue de un 15% aproximadamente. Según los índices de saturación de la simulación dinámica solo los carbonatos cumplen con las condiciones para precipitar en la corriente ADM, por su parte en la corriente AP el yeso y los carbonatos cumplen con dichas condiciones, mientras que en RF solo la calcita y brucita cumplen dichas condiciones, finalmente tanto el yeso como la dolomita cumplen dicha condición para precipitar en la corriente RTR. Los resultados son distintos si se estudia el equilibrio en dichas corrientes, generándose cerca de 12 kg/h de dolomita precipitada en la piscina de agua de mar, alrededor de 39 kg/h de dolomita precipitada en la piscina de procesos, cerca de 15 kg/h de brucita precipitada en la planta concentradora, por último unos 33 kg/h de yeso y 13 kg/h de dolomita en el depósito de relaves. El más relevante de estos precipitados corresponde a la cantidad de brucita generada en la planta concentradora, considerando la interrupción de la operación que debe realizarse para poder retirarlos y los no menores costos de limpieza asociados. Por su parte el caso alternativo también tuvo 0,003% de error aunque con llamativas diferencias, partiendo del hecho del consumo de cal el cual se vio incrementado en un 338%, además en el equilibrio la masa de precipitados a lo largo del proceso aumenta alrededor de 10 veces en comparación con el caso base, sin embargo, cerca del 99% de estos precipitados ocurren en el estanque mezclador, por otra parte en el equilibrio la cantidad de precipitados en la piscina de agua de procesos es un 97% menor y los STD disminuyen



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

cerca de 2 g/L, mientras que en la planta concentradora se produce una reducción de un 65% de los precipitados en dicha unidad.

El pH tiene una influencia significativa en la solubilidad de los minerales para ambos casos, como se puede ver en las gráficas si el pH supera los 9,5 la concentración de Mg disminuye drásticamente como consecuencia de la precipitación de brucita, mientras que la precipitación de la dolomita solo se da en el caso base ya que en esa situación existe un flujo permanente de Mg lo que propicia la formación de dicho mineral, su precipitación ocurre a pH's intermedios es decir cercanos a la neutralidad, también se tiene que la solubilidad del yeso y la calcita disminuye a medida que aumenta el pH, lo cual es evidenciado por la disminución en la concentración de sulfato y bicarbonato. Por último, el aumento en la concentración de Na^+ y Cl^- producto de las recirculaciones tiene como consecuencia un aumento en la solubilidad de la brucita, para este caso de estudio fue de 3 g/L.



CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES

La simulación realizada en este trabajo de tesis es un gran aporte al estado del arte de los procesos de concentración de minerales con agua de mar, sin embargo, aún queda trabajo por hacer para este tipo de sistemas.

Acoplar el módulo de transporte al submodelo cinético (batch) será de gran utilidad ya que permitirá estudiar el transporte de solutos dentro del depósito de relaves, es decir considerando una altura de transporte, coeficientes de difusión para las especies, dispersividades, entre otras variables.

Considerar el O_2 y CO_2 disuelto igual a las condiciones atmosféricas no necesariamente es la mejor estimación, por lo mismo, encontrar valores cercanos a la realidad ayudarían al modelo a mejorar su funcionalidad.

La falta de información fidedigna y actualizada representa una dificultad significativa, especialmente en lo que respecta a la validación del submodelo cinético. Por ello, establecer una alianza estratégica entre la academia y una faena o compañía minera será altamente beneficioso para ambas partes. Desde la perspectiva académica, se obtendrán avances importantes en el estado del arte relacionado con las plantas concentradoras y los estudios de calidad del agua. Para la compañía minera, esta colaboración proporcionará información valiosa que facilitará la toma de decisiones en futuros proyectos de expansión, además de contribuir a la planificación eficiente de sus planes de cierre.



CAPÍTULO 7. REFERENCIAS

- [1] World Resources Institute, “Aqueduct Beta,” Country Rankings . Accessed: Apr. 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.wri.org/applications/aqueduct/country-rankings/>
- [2] Cochilco, C. Montes, and J. Cantallopis, “Informe recursos hídricos en la minería del cobre 2020,” 2021.
- [3] Cochilco, C. Montes, and R. Brantes, “Proyecciones de consumo de energía eléctrica y agua en la minería del cobre al 2032,” 2022.
- [4] P. A. Moreno *et al.*, “The use of seawater as process water at Las Luces copper-molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile),” *Miner Eng*, vol. 24, no. 8, pp. 852–858, 2011, doi: 10.1016/j.mineng.2011.03.009.
- [5] Codelco Andina, “Plan de Seguimiento y Control de Infiltraciones Tranque Ovejería,” Santiago, Feb. 2024. Accessed: Mar. 12, 2024. [Online]. Available: <https://snifa.sma.gob.cl/SeguimientoAmbiental/Ficha/1043966>
- [6] P. G. Castillo, “Chañaral, un problema ambiental insoslayable,” 2018.
- [7] E. E. Medina Tripodi, J. A. Gamboa Rueda, C. Aguirre Céspedes, J. Delgado Vega, and C. Collao Gómez, “Characterization and geostatistical modelling of contaminants and added value metals from an abandoned Cu–Au tailing dam in Taltal (Chile),” *J South Am Earth Sci*, vol. 93, pp. 183–202, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jsames.2019.05.001.
- [8] F. Rodríguez, C. Moraga, J. Castillo, E. Gálvez, P. Robles, and N. Toro, “Submarine tailings in Chile—a review,” May 01, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/met11050780.
- [9] X. Song, J. B. Pettersen, K. B. Pedersen, and S. Røberg, “Comparative life cycle assessment of tailings management and energy scenarios for a copper ore mine: A



- case study in Northern Norway,” *J Clean Prod*, vol. 164, pp. 892–904, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.07.021.
- [10] Cooper, “Waste Management. Vol 8,” 2022.
- [11] D. Liu, M. Edraki, P. Fawell, and L. Berry, “Improved water recovery: A review of clay-rich tailings and saline water interactions,” Mar. 15, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.powtec.2020.01.039.
- [12] I. Gutiérrez *et al.*, *Manual de Uso Público, Reprocesamiento de relaves y Recuperación de elementos de valor II*. 2020.
- [13] A. Rahimi, H. Rahardjo, and E. C. Leong, “Effects of soil-water characteristic curve and relative permeability equations on estimation of unsaturated permeability function,” *Soils and Foundations*, vol. 55, no. 6, pp. 1400–1411, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.sandf.2015.10.006.
- [14] by J. Šimůnek, M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, and M. Th van Genuchten, “The hydrus-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media,” 2013.
- [15] S. Dong, Z. Dai, J. Li, and W. Zhou, “The scale dependence of dispersivity in multi-facies heterogeneous formations,” *Carbonates Evaporites*, vol. 33, no. 1, pp. 161–165, Mar. 2018, doi: 10.1007/s13146-018-0421-6.
- [16] Chen Zhu and Greg Anderson, *Environmental Applications of Geochemical Modeling*, 1st ed., vol. 1. Cambridge University Press, 2002.
- [17] D. Wagman *et al.*, “The NBS tables of chemical thermodynamic properties,” *Physical and Chemical Reference Data*, vol. 11, 1982.
- [18] Y. Zhang, B. Hu, Y. Teng, K. Tu, and C. Zhu, “A library of BASIC scripts of reaction rates for geochemical modeling using PHREEQC,” 2019, doi: 10.5967/41gq-yr13.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

- [19] J. Palandri and Y. Kharaka, “A COMPILATION OF RATE PARAMETERS OF WATER-MINERAL INTERACTION KINETICS FOR APPLICATION TO GEOCHEMICAL MODELING,” Menlo Park, Mar. 2004. Accessed: Mar. 13, 2024. [Online]. Available: https://pubs.usgs.gov/of/2004/1068/pdf/OFR_2004_1068.pdf
- [20] D. Parkhurst and C. Appelo, “Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations,” 2013. [Online]. Available: <http://www.hydrochemistry.eu>
- [21] A. Roine, “HSC Chemistry ® 6.0 User’s Guide Volume 1 / 2 Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation HSC Chemistry ® 6.0 0-1(7),” 2006. [Online]. Available: www.outokumputechnology.com/hsc
- [22] *Ground Water Models*. Washington, D.C.: National Academies Press, 1990. doi: 10.17226/1219.
- [23] M. Hoff *et al.*, “Biogeochemical impact of historical submarine mine tailings on benthic ecosystems in the Repparfjord (Northern Norway),” *Science of the Total Environment*, vol. 924, May 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.171468.
- [24] G. Roy and R. Valsala, “Impact of capping on pyrite oxidation ion transport in unsaturated mine waste pile: A hydrogeochemical modeling study,” *Model Earth Syst Environ*, Mar. 2024, doi: 10.1007/s40808-024-01991-8.
- [25] C. F. Ihle and W. Kracht, “The relevance of water recirculation in large scale mineral processing plants with a remote water supply,” *J Clean Prod*, vol. 177, pp. 34–51, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.219.
- [26] SERNAGEOMIN, “Geoquímica de superficie de depósitos de relaves de Chile,” Santiago, Mar. 2023. Accessed: Mar. 07, 2024. [Online]. Available: <https://www.sernageomin.cl/datos-publicos-deposito-de-relaves/>



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

- [27] “Proyecto Tranque de Relaves Las Luces II, Informe de Monitoreo Semestral de Pozos, Enero – Junio, 2023,” Tal Tal, Jul. 2023. Accessed: Mar. 07, 2024. [Online]. Available: <https://snifa.sma.gob.cl/SeguimientoAmbiental/Resultado>
- [28] J. Tommiska and L. Mäenpää, “HSC-Species Converter Metso reserves the right to modify these specifications at any time without prior notice. 22. Species Converter Module,” 2023. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.metso.com/globalassets/portfolio/hsc-chemistry/22-species-converter.pdf>
- [29] ATM Spa, “Informe plan de monitoreo recursos hídricos superficiales sistema de disposición de relaves a largo plazo: Tranque Ovejería,” Santiago, 2023. Accessed: May 03, 2024. [Online]. Available: <https://snifa.sma.gob.cl/SeguimientoAmbiental/Ficha/1040989>
- [30] Compañía minera Doña Ines de Collahuasi, “Resultado monitoreo de aguas,” 2016, Jun. 2016. Accessed: May 03, 2024. [Online]. Available: <https://snifa.sma.gob.cl/SeguimientoAmbiental/Resultado>
- [31] M. Sinche-Gonzalez, P. Lamberg, and M. Suup, “Geochemical Model and Simulation of Water Balance for Mining Operations: Svappavaara Iron Mine,” *Modern Environmental Science and Engineering*, vol. 2, no. 11, pp. 721–728, Nov. 2016, doi: 10.15341/mese(2333-2581)/11.02.2016/002.
- [32] M. Santander and L. Valderrama, “Recovery of pyrite from copper tailings by flotation,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 4312–4317, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.041.
- [33] B. A. (Barry A. Wills and J. A. Finch, *Wills’ mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 2015.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

- [34] Y. Peng, Y. Li, W. Li, X. Fang, C. Liu, and R. Fan, “Elimination of adverse effects of seawater on molybdenite flotation using sodium silicate,” *Miner Eng*, vol. 146, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.mineng.2019.106108.
- [35] J. A. Dyer, N. C. Scrivner, and S. K. Dentel, “A Practical Guide for Determining the Solubility of Metal Hydroxides and Oxides in Water.”
- [36] O. López *et al.*, “Estandarizar los procesos relacionados con Drenajes Ácidos Mineros (DAM),” 2021.
- [37] J. Tovar Pacheco, “Vulnerabilidad del agua subterránea frente a la actividad minera y prevención de la generación de aguas ácidas de mina,” Lima, 2003.
- [38] M. R. Abraham and T. B. Susan, “Water contamination with heavy metals and trace elements from Kilembe copper mine and tailing sites in Western Uganda; implications for domestic water quality,” *Chemosphere*, vol. 169, pp. 281–287, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.077.
- [39] K. A. Morin, J. A. Cherry, N. K. Dav~, T. P. Lim, and A. J. Vivyurka, “Migration of acidic groundwater seepage from Uranium-tailings impoundments, 1. Field study and conceptual hydrogeochemical model,” 1988.
- [40] M. B. J. Lindsay, M. C. Moncur, J. G. Bain, J. L. Jambor, C. J. Ptacek, and D. W. Blowes, “Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings,” Jun. 01, 2015, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.01.009.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

CAPÍTULO 8. ANEXOS

Tabla 8.1 Mineralogía por XRD [4]

Mineral	Fórmula
Albita	$\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$
Calcita	CaCO_3
Cuarzo	SiO_2
Calcopirita	CuFeS_2
Clinocloro	$(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Hematita	Fe_2O_3
Molibdenita	MoS_2
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Tabla 8.2 Caracterización SERNAGEOMIN 12 elementos formadores de roca [26]

Masa Depósito (t)	6405000
Óxido	Ley %
SiO_2	40,10
Al_2O_3	9,99
TiO_2	1,13
Fe_2O_3	28,96
CaO	5,24



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

MgO	4,41
MnO	0,14
Na ₂ O	3,83
K ₂ O	1,00
P ₂ O ₅	0,55
SO ₃	1,12
PPC	2,87

Tabla 8.3 Ley de mineral modificada

Óxido	Ley %
SiO ₂	38,240
Al ₂ O ₃	9,99
Fe ₂ O ₃	28,09
CaO	5,24
MgO	4,41
Na ₂ O	3,83
K ₂ O	1,00
P ₂ O ₅	0,55
SO ₃	6,70
CO ₂ (g)	1,28



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Tabla 8.4 Ley por elemento depósito de relaves las luces

Elemento	Ley %
Cu	0,21
Mo	0,001
Si	18,10
Al	5,29
Fe	19,81
Ca	3,75
Mg	2,66
Na	2,84
K	0,83
P	0,24
S	2,68
C	0,35
H	0,30
O	41,80
Otros	0,69

“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

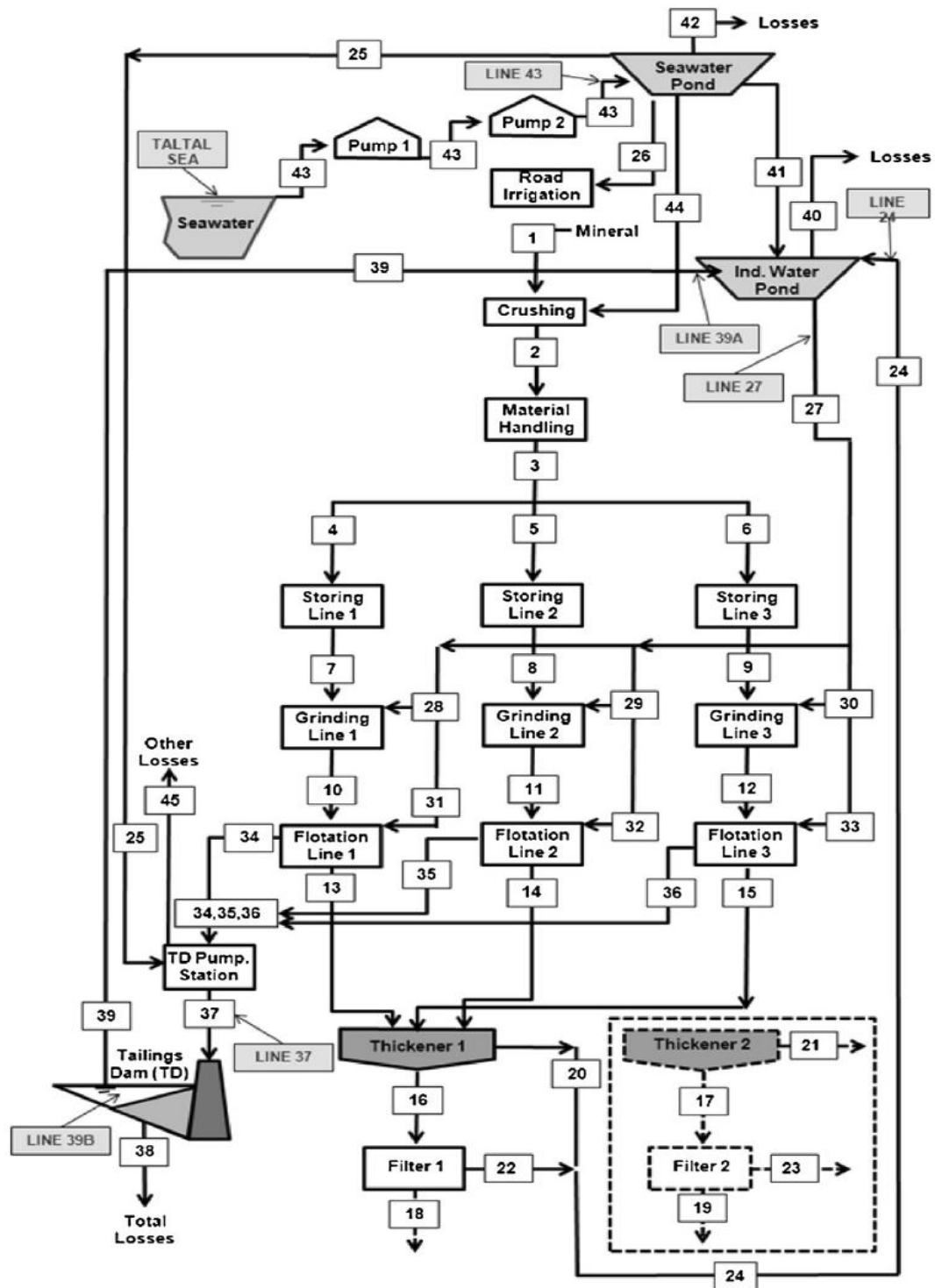


Figura 8.1 Flowsheet planta Las Luces[4]



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Tabla 8.5 Caudales de agua de proceso por línea en planta[4]

Flowsheet line No.	Description	m ³ /day
1	Plant feed	56
2	Material handling	175
3	Material handling	175
4	Storing line N°1	75
5	Storing line N°2	75
6	Storing line N°3	24
7	Grinding line N°1	75
8	Grinding line N°2	75
9	Grinding line N°3	24
10	Collective flotation line N°1	2719
11	Collective flotation line N°2	2687
12	Collective flotation line N°3	864
13	Concentrate line N°1	90
14	Concentrate line N°2	74
15	Concentrate line N°3	37
16	Feed filter plant	37
18	Concentrate lines 1, 2 & 3	5
20	Thickener 1 overflow	164
22	Filtered water 1	31
24	Recycled process water	194
25	Seal water	134
26	Road irrigation water	30
27	Plant process water	6250
28	Grinding feed water line N°1	2644
29	Grinding feed water line N°2	2612
30	Grinding feed water line N°3	839
31	Flotation feed water line N°1	47
32	Flotation feed water line N°2	49
33	Flotation feed water line N°3	60
34	Flotation tailings line N°1	2677
35	Flotation tailings line N°2	2662
36	Flotation tailings line N°3	887
37	Tailings dam feed	6250
38	Tailings dam total Losses	2566



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

39	Recycled water from tailing dam	3684
40	Ind. water stage. pond losses	12
41	Sea water overflow to industrial water pond	2384
42	Sea water storage pond losses	12
43	Sea water from sea uptake	2859
44	Water used for dust suppress.	299
45	Tailings pumping station losses	110

8.1. Drenaje Ácido Minero (DAM)

Considerando la importancia que tiene el agua y las normativas mencionadas anteriormente es que se hace el nexo con el potencial drenaje ácido minero (DAM) que pueden generar los depósitos de relave en cada uno de sus estados, abandonados, inactivos o activos.

El drenaje ácido es un problema ambiental presente en la minería que puede causar grandes estragos al medio ambiente si no es detectado a tiempo, debido a su potencial toxicológico por la presencia de metales que son absorbidos por el ecosistema, dañando a toda la flora y fauna presente en la zona; pero ¿Qué es el drenaje ácido y cómo se genera?, es un tipo de contaminación que se genera por la formación de aguas ácidas, abundante en sulfatos y metales pesados, provocado por la lixiviación de sulfuros metálicos como la pirita presente en alto porcentaje en suelos y rocas, por lo general proviene de ripios, relaves o botaderos que se mezclan con el oxígeno, bacterias y agua ambiental (agua de lluvia). Existen cuatro formas de clasificar el DAM; drenaje minero ácido (DMA), este tipo de drenaje se da a pH menores a 6 con elevados contenidos de sulfatos y frecuentemente con un contenido significativo de metales disueltos; drenaje minero neutro (DMN), a pH mayor a 6 cercano al pH neutro y elevada concentración de metales en solución; drenaje minero alcalino (DMAL), pH mayor a 7; finalmente el drenaje minero salino (DMS), contiene elevados niveles de sulfato en rangos de pH cercanos al neutro sin una carga significativa de metales en solución, siendo sus principales constituyentes el cloruro, sulfato, magnesio y calcio [36]; por ejemplo, si el drenaje ácido llegase a contraminar un curso de agua superficial se produciría la oxidación del hierro

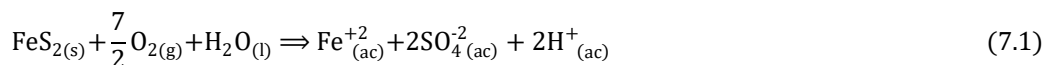


“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

ferroso disuelto, a férrico, precipitándose una capa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en el fondo del cauce, la presencia de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en el lecho del río, tiene diversas consecuencias negativas [37]:

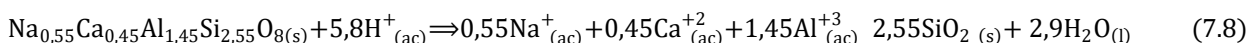
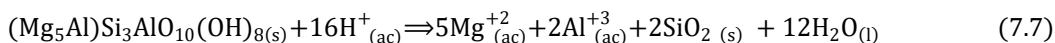
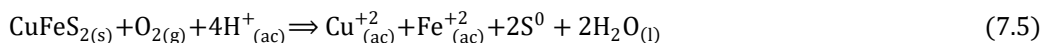
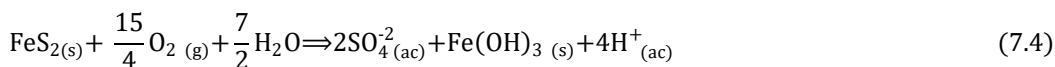
- Los cationes ferrosos consumen oxígeno, lo cual reduce la cantidad disponible para el consumo de los organismos acuáticos.
- Los lechos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ son de colores vivos, entre amarillo y rojo, predominando los tonos ocres, que producen un efecto estético desagradable. La presencia de hidróxido férrico, en el agua, es detectable a simple vista, incluso cuando su concentración no supera los 5 mg/L. Habitualmente, la presencia de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es el primer indicador de que el agua está contaminada.
- Se ve impedido el desove de numerosas especies de peces, alterando su ciclo reproductivo. Esto, unido a la disminución del alimento disponible, suele conducir a la destrucción de poblaciones de peces tan cotizados como las truchas. Los salmónidos no pueden desovar en aguas de pH inferior a 5.
- Las aguas transportan cationes metálicos que se acumulan en los tejidos de los organismos, concentrándose finalmente en los depredadores superiores, con riesgos para el consumo humano. Por otra parte, se producen mortandades de peces cuando, tras las avenidas, las concentraciones de cationes aumentan. En este sentido, el cobre es especialmente tóxico.
- Unas pocas especies de algas e invertebrados se adaptan a las nuevas condiciones del cauce y, ante la falta de competencia, pueden llegar a constituir una plaga.

A continuación, se presentan las reacciones de oxidación de la piritita y calcopiritita más la carbonatación de la cal y las de disolución de aluminio-silicatos (i.e. clorito y plagioclasa), reacciones típicas presentes en los DAM:





“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

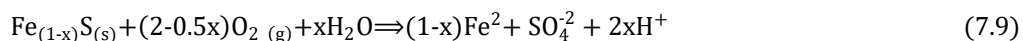


Considerando las estequiometrías planteadas se puede inferir que el drenaje ácido genera bajos valores de pH, elevadas concentraciones de sulfato e iones metálicos y la presencia de agentes oxidantes (i.e. O_2 y Fe^{3+}). Abraham & Susan, (2017) caracterizaron los depósitos de relave producidos por la mina de cobre Kilembe en Uganda. También caracterizaron el agua de la mina y del río Nyamwamba ubicado en las cercanías de mina, este río es la principal fuente de abastecimiento de agua para los procesos de la mina. Dentro de los resultados obtenidos se destaca que el pH del agua cercana a los depósitos de relaves (agua del río) es de 3,5 y que son varios los metales pesados presentes en dicha agua, como, por ejemplo: aluminio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, en concentraciones aproximadas de 100, 63, 185, 36, 9 y 59 ($\mu\text{g/L}$), respectivamente [38].

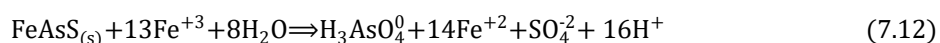
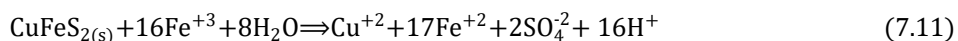
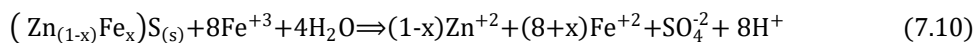
La piritita es el sulfuro más común en la superficie de la tierra y su oxidación ocurre cuando la superficie del mineral es expuesto a oxígeno molecular (O_2) y agua (H_2O), como se detalla en la ecuación (7.1), elementos trazas también pueden ser liberados vía oxidación de la piritita (e.g. As, Pb, Sb, Bi, Cu, Co, Ni, Zn, Au, Ag, Se, Te), en presencia de exceso de oxígeno $\text{Fe}(\text{II})$ puede ser subsecuentemente oxidado a $\text{Fe}(\text{III})$, consumiendo un mol de H^+ , como se detalla en la ecuación (7.2), la hidrólisis de $\text{Fe}(\text{III})$, que típicamente ocurre a pH mayores a 5, promueve la precipitación de hidróxidos de $\text{Fe}(\text{III})$ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), combinando las tres primeras ecuaciones, tenemos la ecuación general ecuación (7.4), en esta ecuación general cada mol de piritita libera 2 moles de sulfato, cuatro protones



más un mol de Fe (III) (oxi) hidróxido precipitado. Cabe señalar que las reacciones anteriores para la oxidación de pirita son ecuaciones simplificadas y no describen completamente las reacciones complejas necesarias para llegar a los productos de reacción finales. Otro sulfuro importante en los depósitos de relaves es la pirrotita, la estructura cristalina de este mineral es desordenada con vacantes por la deficiencia de Fe (II) que puede ser compensada por Fe (III), similar a la pirita, la pirrotita puede contener elementos trazas (i.e Ni, Co), la oxidación de la pirrotita por oxígeno se describe por medio de la siguiente estequiometría.



La tasa de oxidación de la pirrotita es **20 a 100** veces más rápido que la de la pirita cuando se oxida con O₂. La generación de Fe (III) en soluciones ácidas producto de la oxidación de la pirita y pirrotita mejora la oxidación de otros sulfuros como la esfalerita, calcopirita y arsenopirita. La disolución oxidativa de estos minerales por férrico se muestra por:

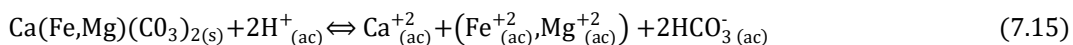
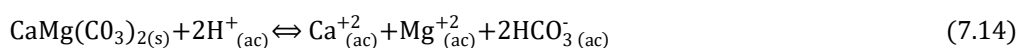


El ciclo biogeoquímico de azufre y hierro influye fuertemente en la oxidación de minerales sulfurados y, por lo tanto, en la generación de ácido y la liberación de metales en los depósitos de relaves. En consecuencia, los microorganismos que obtienen energía al oxidar formas reducidas de S y Fe son comunes en estos depósitos. Se han detectado bacterias capaces de oxidar S o Fe en relaves y otros desechos mineros que contienen sulfuro. Sin embargo, estas bacterias generalmente exhiben un crecimiento óptimo entre 20 y 45°C (i.e. mesófilos). Los depósitos de relaves de sulfuros caracterizados como DAM comúnmente exhiben una población elevada de bacterias acidófilas oxidantes de Fe, conocidas como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, estas bacterias obtienen su energía a través de la oxidación de Fe(II) a Fe(III), estequiometría (7.2). Los depósitos de relaves suelen contener una diversidad de minerales de sulfuros, cada uno con una



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

susceptibilidad específica a la oxidación, el comportamiento de la resistencia relativa a la oxidación sigue el siguiente orden ascendente, pirrotita, galena, esfalerita, bornita, arsenopirita, pirita calcopirita, molibdenita. El ácido generado a través de la oxidación de minerales de sulfuro se neutraliza mediante la disolución de minerales de carbonato, (oxi)hidróxido y silicato dentro de los depósitos de relaves de sulfuro. Morin et al., (1988) propusieron un modelo conceptual para la neutralización de ácidos mediante el cual los aumentos escalonados en el pH del agua intersticial con la profundidad resultaron de la disolución sucesiva de calcita, siderita $[\text{FeCO}_3]$, (oxi)hidróxidos de Al, (oxi)hidróxidos de Fe(III) y silicatos. La disolución en equilibrio de calcita, dolomita y ankerita puede mantener condiciones de pH (neutro) en el drenaje y el agua intersticial de los relaves. La disolución de calcita comúnmente produce valores de pH en el agua intersticial que oscilan entre 6,5 y 7,5, sin embargo, se han informado valores de pH cercanos a 8,0 para relaves en los que la dolomita y la ankerita son los carbonatos principales. En general, la disolución de minerales de carbonato consume H^+ , libera cationes divalentes (i.e Ca, Mg, Fe) y genera especies de carbonato acuoso [39]:



La contribución relativa de estos minerales de carbonato a la neutralización del ácido depende en última instancia de su abundancia y reactividad. Los estudios de laboratorio de la disolución de carbonato en la roca estéril de sulfuro han demostrado que el tamaño del grano y, por lo tanto, el área superficial son factores importantes en la neutralización del ácido. Además, encontraron que la disolución de carbonato puede estar restringida cinéticamente por las limitaciones de transporte y la pasivación de la superficie mineral, que puede resultar de la precipitación de fases secundarias, por ejemplo, yeso o de Fe(III) (oxi)hidróxidos, en los márgenes de los granos de minerales carbonatados. Estas limitaciones cinéticas tienen el potencial de disminuir las tasas de disolución de carbonato y, por lo tanto, inhibir la neutralización del ácido [40].



8.2. Ordenes de Reacción Tradicionales

8.2.1. Orden Cero

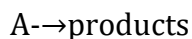
Una reacción de primer orden obedece la siguiente relación.

$$\frac{-dC}{dt} = k \quad (7.16)$$

$$C = C^{\circ} - kt \quad (7.17)$$

En la ecuación anterior C° es la concentración inicial. La gráfica de concentración versus tiempo se representará a través de una línea recta.

8.2.2. Primer Orden



La expresión anterior indica que la velocidad dependerá solo de la concentración de A, cuanto más A, mayor será su descomposición por unidad de tiempo. Si todos los exponentes en la ecuación (2.49) son cero excepto $n_A=1$, la ley de velocidad se convierte en:

$$R = \frac{d\xi}{dt} = \frac{-dC_A}{dt} = v \cdot C_A^1 \quad (7.18)$$

Es decir la reacción será de primer orden. El decaimiento radiactivo es un ejemplo de este tipo de reacciones.

Si se simplifica C_A por C y dejamos $C = C^{\circ}$ a tiempo $t=0$, la integración de la ecuación (7.18) queda de la siguiente forma:

$$\int_{C^{\circ}}^C \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt \quad (7.19)$$

$$\ln\left(\frac{C^{\circ}}{C}\right) = kt \quad (7.20)$$



$$\ln(C) = \ln(C^\circ) - kt \quad (7.21)$$

$$C = C^\circ - kt \quad (7.22)$$

Estas ecuaciones sugieren varias formas de representar gráficamente los datos para ver si se ajustan a una ley de tasas de primer orden. Por ejemplo, una gráfica de $\ln(C^\circ/C)$ frente a t dará una línea recta con una pendiente igual a la constante de velocidad para los datos de concentración de una reacción de primer orden.

8.2.3. Segundo Orden

La ecuación de segundo orden más común se aprecia a continuación.



La frecuencia de la reacción será proporcional a las concentraciones de los reactivos, mientras que la concentración de los productos no tendrá ningún efecto, por lo que la ley de velocidad para una reacción de segundo orden queda de la siguiente manera.

$$R = \frac{d\xi}{dt} = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{-dC_B}{dt} = k \cdot C_A^1 C_B^1 \quad (7.24)$$

Si las concentraciones iniciales de A y B son C_A° y C_B° , entonces la estequiometría de la ecuación (7.23) indica que:

$$C_A^\circ - C_A = C_B^\circ - C_B \quad (7.25)$$

Reacomodando términos, tenemos que la ecuación (7.24) puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$R = \frac{d\xi}{dt} = \frac{-dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot (C_A - C_A^\circ + C_B^\circ) \quad (7.26)$$

Integrando la ecuación anterior se tiene:

$$\ln \left(\frac{C_A^\circ C_B}{C_B^\circ C_A} \right) = (C_B^\circ - C_A^\circ) kt \quad (7.27)$$



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Por lo tanto, un gráfico entre la expresión (7.28) vs. tiempo, dará como resultado una línea recta con una pendiente igual a la constante de velocidad para las concentraciones tomadas de una reacción de segundo orden

$$\left(\frac{1}{C_B^{\circ} - C_A^{\circ}} \right) \ln \left(\frac{C_A^{\circ} C_B}{C_B^{\circ} C_A} \right) \quad (7.28)$$

Se pueden derivar ecuaciones similares para reacciones con diferentes coeficientes estequiométricos. Existen otras leyes de velocidad, pero las mostradas anteriormente ayudan a tener una idea de los procedimientos implicados. Es importante mencionar que la comprensión de las reacciones químicas generales por medio de reacciones elementales fundamentales es un objetivo que no se logra fácilmente.

8.2.4. Ejemplo Codificación Cinética de la Pirita

Tabla 8.6 Ejemplo velocidad de reacción para la pirita

Pyrite_2

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=2.82E+02

12 E1=56900

13 n1=-0.500

14 n3=0.500

30 rem neutral solution parameters

31 a3=2.64E+05

32 E3=56900

33 n2=0.500

36 rem Rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Pyrite_2")

41 if (m<0) then goto 200

42 if (m=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (m0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(m/m0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

#51 Fe_di = TOT("Fe_di")



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
#52 Fe_tri = TOT("Fe_tri")
#53 Fe_trion = MOL("Fe_tri+3")          #Ferrico ión
60 R=8.31451
64 if TOT("Fe_di")<=0 then Fe_di = 1E-4          #goto 200
65 if TOT("Fe_tri")<=0 then Fe_tri = 1E-4          #goto 200
68 if ACT("O2")<0 then goto 200
75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1*ACT("Fe_tri+3")^n3    #acid rate
expression ##ver con Fe_trion
80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK)*ACT("O2")          #neutral rate expression
90 Rate=(Rate1+Rate2)*(1-SR_mineral)*SA*PARM(2)* 1E6 ## revisar factor
100 moles= Rate*Time
110 if (moles > m0) then moles = 0
200 save moles
-end
```

8.3. Consideraciones Modelo Cinético PHREEQC

Mineral	Densidad [g/cm ³]	Masa [g]	Moles	Volumen Superficial Esp [m ³]	Área Partícula [m ²]	Volumen Partícula [m ³]	Área Superficial Esp [m ²]
Halita	2,16	14,06	0,24	6,51,E-06	6,79,E-08	1,66,E-12	0,27
Brucita	2,39	5,00	0,09	2,09,E-06	6,79,E-08	1,66,E-12	0,09
Calcopirita	4,30	11,25	0,06	2,62,E-06	6,79,E-08	1,66,E-12	0,11
Pirita	5,00	60,82	0,51	1,22,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	0,50
Hematita	5,10	476,31	2,98	9,34,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	3,81
Cuarzo	2,65	118,08	1,97	4,46,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	1,82
Calcita	2,75	54,06	0,54	1,97,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	0,80
Anorita	2,76	59,62	0,21	2,16,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	0,88
Enstatita	3,20	195,41	1,95	6,11,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	2,49
Portlandita	2,24	24,01	0,32	1,07,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	0,44
Yeso	2,31	71,84	0,46	3,11,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	1,27
Albita	2,62	531,91	2,03	2,03,E-04	6,79,E-08	1,66,E-12	8,29
Muscovita	2,80	157,06	0,39	5,61,E-05	6,79,E-08	1,66,E-12	2,29
Apatito	3,20	24,11	0,05	7,53,E-06	6,79,E-08	1,66,E-12	0,31



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

8.4. Concentración acuoso pozos de monitoreo tranque de relaves Las Luces II y III

Pozo de Monitoreo N° 2									
Especie	Año	Semestre	Concentración [mg/L]	Año	Semestre	Concentración [mg/L]	Año	Semestre	Concentración [mg/L]
Na			16765			18425			10607
Ca			1699			4972			1169
Mg			-			-			1507
K			-			-			-
Cl	2		25853	2		28413	2		27068
SO4	0		4659	0		4373	0		3878
HCO3	1	2	2605	1	2	7569	1	2	110
Cu	2		0,43	5		0,24	8		0,005
Al			-			-			0,005
Fe			-			-			0,005
Mn			-			-			2,76
P			6,5			0,5			0,5

Propiedades Físicoquímicas			Propiedades Físicoquímicas			Propiedades Físicoquímicas		
Propiedad	Unidad	Valor	Propiedad	Unidad	Valor	Propiedad	Unidad	Valor
Temperatura	°C	25	Temperatura	°C	25	Temperatura	°C	25
Conductividad	ms/cm	67,9	Conductividad	ms/cm	75,5	Conductividad	us/cm	79,7
pH	upH	6,1	pH	upH	6,19	pH	upH	7,3

Pozo de Monitoreo N° 3						
Especie	Año	Semestre	Concentración [mg/L]	Año	Semestre	Concentración [mg/L]
Na			12177			12314
Ca			1520			1556
Mg			1687			1719
K			-			364
Cl	2		31517	2		26154
SO4	0		5928	0		3825
HCO3	2	2	119	2	2	124
Cu	1		0,0044	3		0,0245
Al			0,18			0,83
Fe			1,434			1,494
Mn			0,153			0,0686
P			0,13			0,13

Propiedades Físicoquímicas			Propiedades Físicoquímicas		
Propiedad	Unidad	Valor	Propiedad	Unidad	Valor
Temperatura	°C	25	Temperatura	°C	21,3
Conductividad	ms/cm	68,5	Conductividad	ms/cm	68,1
pH	upH	7,29	pH	upH	7,61

8.5. Preparación para la Construcción de un Modelo Hidrogeoquímico

Para configurar un modelo Hidrogeoquímico, es necesario:

- Información específica que describe el sistema geológico de interés.
- Conceptualización de qué reacciones químicas están ocurriendo y qué reacciones químicas son importantes para las preguntas que se buscan responder.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

- Propiedades termodinámicas, cinéticas y superficiales del sistema químico específico, más la composición de las soluciones acuosas presentes en el sistema.

Los objetivos del modelado hidrogeoquímico determinarán qué tipo de modelos desarrollar y qué tan detallados deben ser. También determinan qué muestras recolectar y qué parámetros medir. Los propósitos pueden variar desde establecer la línea de base geoquímica o concentraciones de fondo, predicción del destino y transporte de contaminantes, y evaluar alternativas de remediación. Generalmente, no importa cuáles sean los objetivos finales, es necesario utilizar modelos hidrogeoquímicos para caracterizar la relación agua-roca dominante en el sitio de interés.

Se necesitan algunos conocimientos básicos sobre las direcciones y tasas del flujo de agua subterránea en un sitio, es importante para decidir la recolección de muestras y la conceptualización del modelo. La dirección del flujo de agua subterránea determina la secuencia en la que el agua entrará en contacto con diferentes conjuntos de minerales en los acuíferos. El conocimiento de la ruta del flujo garantiza que la variación química observada sea el resultado de una ruta evolutiva, y esta variación se puede utilizar en nuestra conceptualización de las reacciones químicas dentro del acuífero. La tasa de flujo de agua subterránea determina, por ejemplo, si se puede aplicar el supuesto de equilibrio local. Sin embargo, nuestra comprensión de los patrones de flujo de agua subterránea es a menudo un proceso iterativo. Los productos químicos y los isótopos pueden ser excelentes indicadores de las direcciones y velocidades del flujo de agua subterránea. Uno de los objetivos del modelado geoquímico puede ser ayudar a determinar las direcciones y tasas de flujo de agua subterránea.

En muchos estudios de aguas subterráneas, sólo los componentes de interés ambiental, (i.e. los metales que están regulados) son analizados en el laboratorio. Sin embargo, si el propósito de recolectar y analizar muestras de agua subterránea es realizar modelos geoquímicos, para lo cual, también es necesario analizar los componentes y parámetros que no son de interés ambiental, pero que son esenciales para caracterizar las interacciones agua-minera en el depósito de relaves. Eso normalmente incluiría pH,



temperatura del agua, oxígeno disuelto, mediciones de alcalinidad en el campo y análisis de laboratorio de : Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, SiO₂, Cl, SO₄²⁻ , y CO₃²⁻.

8.5.1. Utilidad y Limitaciones del Modelo

El modelado geoquímico puede ser extremadamente útil en la comprensión de las distribuciones espaciales y temporales de las concentraciones de solutos en la práctica ambiental. Esto significa que las reacciones químicas deben modelarse en una escala de tiempo real y con coordenadas espaciales reales. En general, este objetivo sólo se puede lograr parcialmente en la actualidad mediante el uso de modelos geoquímicos. La predicción precisa del modelo, por práctica que sea, sólo puede obtenerse mediante la comprensión de la ciencia subyacente. En este caso, la predicción del transporte masivo en el subsuelo sólo puede ser exacto si entendemos las reacciones geoquímicas que ocurren en el acuífero. Esto requiere que comprendamos las propiedades geoquímicas del acuífero, tener a mano las propiedades termodinámicas y cinéticas del sistema químico, y comprender la interacción entre los procesos químicos, físicos y biológicos. Actualmente, existen una serie de procesos fundamentales en geoquímica que son no se comprenden bien, limitando las aplicaciones y la utilidad de los métodos geoquímicos de modelado.

1. La mayoría de los modelos sólo simulan condiciones discontinuas o batch de sistemas químicos y carecen del tiempo e información espacial necesaria para abordar un problema específico del sitio, por ejemplo, la llegada de un contaminante en un punto particular del espacio. Este tipo de modelo, sin embargo, puede ser útil para evaluar algunos experimentos de laboratorio
2. Existe una falta general de datos cinéticos para análisis ambientales y geoquímicos críticos. Además, a pesar de los recientes avances en cinética química, la aplicabilidad de los datos cinéticos de laboratorio a situaciones de campo aún es incierta. Hay una gran discrepancia entre las constantes de velocidad derivadas de laboratorio y de campo.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

3. Aunque la importancia de la adsorción superficial es bien reconocida, existen aspectos relevantes, como por ejemplo, caracterizar las superficies efectivas de los sorbentes y la aplicabilidad de los datos de laboratorio al campo.
4. La falta de equilibrio entre los pares redox en los sistemas acuáticos naturales es bien conocida, sin embargo, no está del todo claro cómo manejarlo en los modelos.
5. La heterogeneidad química en la matriz sólida de los acuíferos no suele estar bien caracterizada ni apreciada. Sin embargo, la heterogeneidad química puede desempeñar un papel importante papel en la evaluación de la incertidumbre del modelo.

8.5.2. Verificación y Validación del Modelo

La utilidad de los modelos geoquímicos u otros modelos complejos está determinada por dos etapas:

1. *Verificación del modelo.* ¿el modelo hace lo que pretende hacer?, es decir, el código de computadora resuelve la ecuación establecida correctamente y ¿está libre de errores graves?, errores que conducirán a resultados no deseados.
2. *Validación del modelo.* ¿el modelo produce resultados realistas, dada la información realista de datos?, es decir, ¿las ecuaciones codificadas simulan adecuadamente los modelos conceptuales subyacentes?, ¿realmente “representan” procesos naturales?.

En teoría, la verificación de un código informático es una tarea realizable, si se cuenta con suficiente tiempo, financiación y mano de obra. Sin embargo, con programas cada vez más complejos, completar y la verificación inequívoca se está volviendo muy difícil, o incluso inviable.

Sin embargo, Oreskes, Shrader-Frechette & Belitz (1994), tienen una descripción más detallada de estos conceptos en el contexto de la simulación, señalan que para verificar y validar un modelo en el sentido tradicional de la palabra no es posible. Sugieren que a menudo los modeladores utilizan incorrectamente los términos validación y verificación;



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

ya sea como sinónimos, cuando el modelador muestra que las predicciones coinciden con los datos observados o cuando sugieren que un modelo válido es una representación precisa de la realidad.

Verificar un modelo significa que se ha demostrado que el modelo es “verdadero”, para que se demuestre que un modelo es “verdadero”, idealmente debería ser un sistema cerrado. En un sistema cerrado, todos los componentes del sistema han sido determinados de forma independiente y son correctos. Sin embargo, los modelos para propósito científico natural rara vez están cerrados porque los parámetros de entrada que son requeridos no se conocen completamente.

Los parámetros a menudo se estiman o aplican de un sistema diferente (quizás un experimento de laboratorio a menor escala). Por lo tanto, los supuestos que se toman al construir el modelo conceptual y los supuestos que se toman en la recopilación de datos para un modelo hacen que el sistema bajo estudio sea abierto.

De este modo, la verificación de un modelo de un sistema natural requeriría parámetros, cálculos matemáticos y datos de entrada absolutamente impecables y sin supuestos hechos en el modelo conceptual. Estos criterios son esencialmente imposibles de alcanzar para un sistema natural. Si se intenta la verificación de un modelo, luego, los errores de verificación se dividen en dos tipos, a saber, errores mecánicos (que implican depurar y corregir los códigos informáticos y matemáticos) y errores lógicos (lo que implica evaluar la lógica del programa y con qué precisión el código representa las ideas alrededor de las cuales se construye).

La validación se utiliza para determinar si un modelo es aceptable para el uso previsto. Un modelo validado es aquel que funciona bajo condiciones específicas con un cierto nivel de precisión que se requiere para la aplicación prevista. Por su parte, *Rykiel, (1996)*, entiende que un modelo validado no es necesariamente el mejor modelo posible para el sistema y no se espera que un modelo validado sea completamente veraz respecto del sistema real que está simulando. Un modelo “válido” simplemente funciona con un nivel



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

de precisión para un sistema específico bajo condiciones específicas. Si las condiciones del sistema cambian, entonces el modelo debe ser revalidado.

La “validación” puede verse como un medio para probar un modelo. Si el desempeño de modelo durante la validación no es aceptable, entonces el modelo se puede recalibrar, los parámetros y datos de entrada de precisión pueden ser investigados y los datos subyacentes. El modelo conceptual podrá ser revisado. Sin el proceso de intentar validar una modelo, no se puede determinar la calidad del modelo, por lo mismo es importante conocer las categorías de validación. La validación se puede subdividir en tres categorías.

- **Validación operativa:** esto implica evaluar qué tan bien el resultado de un modelo se correlaciona con los datos observados. Este tipo de validación no se ve afectada por la estructura interna del modelo (una validación de “caja negra”). Internamente, la estructura científica del modelo puede ser incorrecta, pero el modelo todavía podría dar un resultado preciso. Por lo tanto, la validación operativa no implica que la mecánica interna de un modelo sea razonable. Sin embargo, si la validación operativa no es posible, entonces podría implicar que existen problemas subyacentes problemas con el modelo.
- **Validación conceptual:** implica determinar si los aspectos estructurales, las relaciones matemáticas y lógicas que subyacen al modelo son sólidas. Cualquiera de estas debe tener una explicación científica para las relaciones o una justificación razonable para su simplificación. Un modelo se construye para un propósito previsto, por lo que podría ser razonable excluir algunos aspectos que podrían generar complicaciones en el modelo. Estas exclusiones pueden justificarse en este tipo de validación.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

- **Validación de datos:** al igual que el modelo, los datos obtenidos para un sistema también son solo una representación del sistema real. La calidad de los datos y la calidad de su interpretación debe ser evaluada. Un modelo podría ser una mejor representación de un sistema en el que la acumulación de datos se ve obstaculizada por dificultades de medición o en el que los datos están sesgados por nuestra percepción del sistema. Finalmente, no es razonable esperar que un modelo proporcione resultados mejores que los datos de entrada.

8.6. Balances iónicos caso alternativo

Tabla 8.7 Caso alternativo mitad de precipitados en depósito de relaves

Especie	Unidad	AT	AP	RF	RTR
Na	g/L	11,38	13,09	13,07	14,18
Ca	g/L	2,26	1,91	1,90	1,89
Mg	g/L	0,09	0,11	0,13	0,13
K	g/L	0,38	0,39	0,39	0,39
Cl	g/L	20,44	23,12	23,09	24,81
Fe	g/L	0,00	0,45	0,44	0,75
SO ₄	g/L	2,32	2,32	2,32	2,82
HCO ₃	mg/L	0,28	2,80	4,35	4,39
Densidad	g/cm ³	1,024	1,027	1,027	1,029
pH	-	10,07	9,74	10,50	7,38
Temperatura	°C	25	25	25	25
STD	g/L	36,88	41,39	41,34	44,97
Conductividad	uS/cm	54812	60227	60246	64130
Fuerza Iónica	Mol/kg H ₂ O	0,719	0,794	0,794	0,865
SI, Anhidrita	-	-0,33	-0,44	-0,44	-0,39
SI, Aragonita	-	-0,19	0,64	0,95	-1,07
SI, Brucita	-	0,00	-0,56	1,01	-5,23
SI, Calcita	-	0,00	0,82	1,14	-0,89
SI, Dolomita	-	-0,85	0,96	1,63	-2,40
SI, Magnesita	-	-1,70	-0,71	-0,35	-2,36
SI, Yeso	-	0,00	-0,11	-0,11	-0,06



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Tabla 8.8 Caso alternativo mitad de precipitados en depósito de relaves en equilibrio

Especie	Unidad	AT	AP	RF	RTR
Na	g/L	11,38	13,04	13,03	14,14
Ca	g/L	2,26	1,91	1,90	1,89
Mg	g/L	0,09	0,11	0,11	0,12
K	g/L	0,38	0,39	0,38	0,39
Cl	g/L	20,44	23,04	23,02	24,75
Fe	g/L	0,00	0,45	0,44	0,74
SO ₄	g/L	2,32	2,30	2,31	2,80
HCO ₃	mg/L	280	12,23	0,40	4,86
Densidad	g/cm ³	1,024	1,027	1,027	1,029
pH	-	10,07	7,41	10,03	6,94
Temperatura	°C	25	25	25	25
STD	g/L	36,88	41,25	41,19	44,83
Conductividad	uS/cm	54812	60209	60171	64124
Fuerza Iónica	Mol/kg H ₂ O	0,719	0,793	0,792	0,864
SI, Anhidrita	-	-0,33	-0,33	-0,43	-0,33
SI, Aragonita	-	-0,19	-0,53	-0,19	-1,53
SI, Brucita	-	0,00	-5,23	0	-6,14
SI, Calcita	-	0,00	-0,35	0	-1,34
SI, Dolomita	-	-0,85	-1,42	-0,71	-3,33
SI, Magnesita	-	-1,70	-1,92	-0,11	-2,84
SI, Yeso	-	0,00	0	-1,55	0
Precipitados					
Calcita	g/kg H ₂ O	0,667		0,007	
Brucita	g/kg H ₂ O	3,125		0,013	
Yeso	g/kg H ₂ O	0,935	0,538		1,68

8.7. Inputs Corrientes Principales

Tabla 8.9 Alimentación Agua de Mar

SOLUTION 1 Agua de Mar
units g/l
temp 25



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```

pH              7,9
density         1,0      calculate

      Cl         19,8      charge
      S(6)       2,84      as SO4
      Na         11,4
      Ca         0,39
      Mg         1,39
      K          0,38
      C(4)       0,15      as HCO3

EQUILIBRIUM_PHASES 1
CO2 (g)         -3,5      # Presión
                        atmosférica

END

```

Tabla 8.10 Agua Fresca

```

SOLUTION 1  Agua de Mar
units       g/l
temp        25
pH          7,9
density     1,0      calculate

      Cl         19,8      charge
      S(6)       2,84      as SO4
      Na         11,4
      Ca         0,39
      Mg         1,39
      K          0,38
      C(4)       0,15      as HCO3

EQUILIBRIUM_PHASES 1
CO2 (g)         -3,5      # Presión
                        atmosférica

REACTION 1

      H2O  -1,0
      0,061 moles

SAVE SOLUTION 2
END

```

SOLUTION 3 Agua de Procesos



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

units	g/l	
temp	25	
pH	7,0	
density	1,0	calculate
Cl	24,6	
S(6)	4,88	as SO4
Na	13,3	
Ca	1,40	
Mg	1,79	charge
K	0,40	
C(4)	0,2	as HCO3

EQUILIBRIUM_PHASES 3

Gypsum 0.0 0.0

END

8.8. Submodelo Cinético

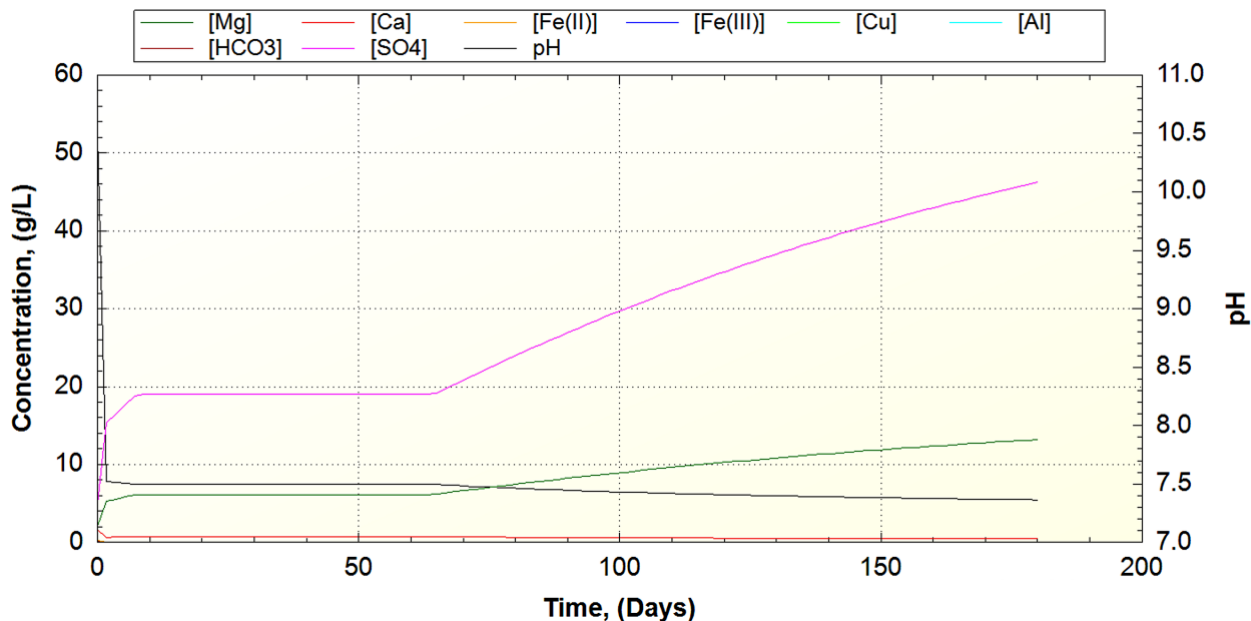


Figura 8.2 Evolución concentración de especies escala normal 180 días.



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

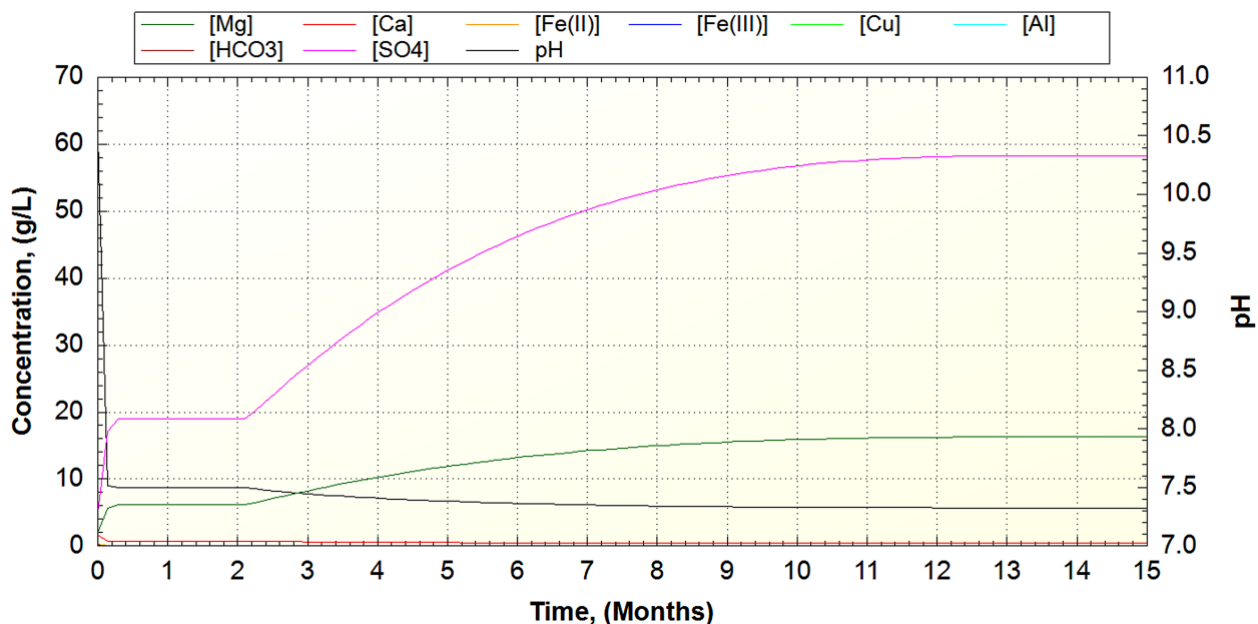


Figura 8.3 Evolución concentración de especies escala normal 15 meses.

Modelo Cinético para Relaves con Agua de Mar

TITLE Kinetics tailings deposit Las Luces II

SOLUTION_MASTER_SPECIES

#

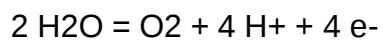
#element	species	alk	gfw_formula	element_gfw
Al	Al+3	0	Al	26.9815
Fe_di	Fe_di+2	0.0	Fe_di	55.847
Fe_tri	Fe_tri+3	0.0	Fe_tri	55.847
O(0)	O2	0	O	16.0



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

P	PO4-3	2.0	P	30.9738
Cu	Cu+2	0	Cu	63.546

SOLUTION_SPECIES

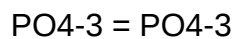


-log_k -86.08

-delta_h 134.79 kcal

-dw 2.35e-9

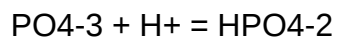
-Vm 5.7889 6.3536 3.2528 -3.0417 -0.3943 # supcrt



-gamma 4.0 0

-dw 0.612e-9

-Vm 1.24 -9.07 9.31 -2.4 5.61 0 0 0 -1.41e-2 1 # ref. 2



-log_k 12.346

-delta_h -3.530 kcal

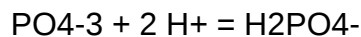
-gamma 5.0 0

-dw 0.69e-9



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

-Vm 3.52 1.09 8.39 -2.82 3.34 0 0 0 0 1 # ref. 2



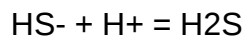
-log_k 19.553

-delta_h -4.520 kcal

-gamma 5.4 0

-dw 0.846e-9

-Vm 5.58 8.06 12.2 -3.11 1.3 0 0 0 1.62e-2 1 # ref. 2



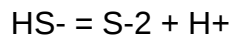
-log_k 6.994

-delta_h -5.30 kcal

-analytical -11.17 0.02386 3279.0

-dw 2.1e-9

-Vm 1.39 28.3 0 -7.22 -0.59 # ref. 1 + Hnedkovsky et al., 1996, JCT 28, 125



-log_k -12.918

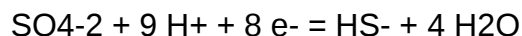
-delta_h 12.1 kcal

-gamma 5.0 0

-dw 0.731e-9



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”



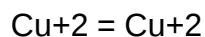
-log_k 33.65

-delta_h -60.140 kcal

-gamma 3.5 0

-dw 1.73e-9

-Vm 5.0119 4.9799 3.4765 -2.9849 1.4410 # supcrt



-gamma 6.0 0

-dw 0.733e-9

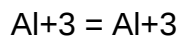
-Vm -1.13 -10.5 7.29 -2.35 1.61 6 9.78e-2 0 3.42e-3 1 # ref. 2



-Vm 1.9 1.7 20.0 -2.7 0.1291

-log_k -0.31

Especies Como Aluminio



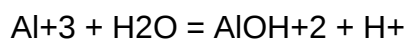
-gamma 9.0 0

-dw 0.559e-9



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

-Vm -2.28 -17.1 10.9 -2.07 2.87 9 0 0 5.5e-3 1 # ref. 2 and Barta and Hepler,
1986, Can. J.C. 64, 353.



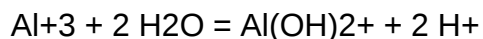
-log_k -5.0

-delta_h 11.49 kcal

-analytic -38.253 0.0 -656.27 14.327

-gamma 5.4 0

-Vm -1.46 -11.4 10.2 -2.31 1.67 5.4 0 0 0 1 # ref. 2 and Barta and Hepler,
1986, Can. J. Chem. 64, 353.

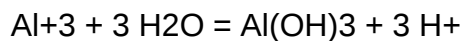


-log_k -10.1

-delta_h 26.90 kcal

-gamma 5.4 0

-analytic 88.50 0.0 -9391.6 -27.121



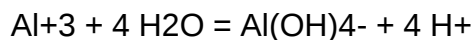
-log_k -16.9

-delta_h 39.89 kcal

-analytic 226.374 0.0 -18247.8 -73.597



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”



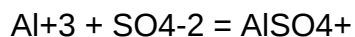
-log_k -22.7

-delta_h 42.30 kcal

-analytic 51.578 0.0 -11168.9 -14.865

-gamma 4.5 0

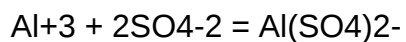
-dw 1.04e-9 # Mackin & Aller, 1983, GCA 47, 959



-log_k 3.5

-delta_h 2.29 kcal

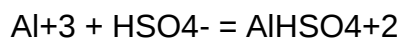
-gamma 4.5 0



-log_k 5.0

-delta_h 3.11 kcal

-gamma 4.5 0

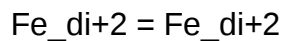


-log_k 0.46

Ferroso



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

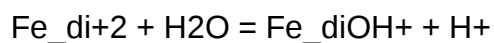


-log_k 0.000

-dw 0.719e-9

-gamma 6.0 0

-Vm -0.3255 -9.687 1.536 -2.379 0.3033 6.0 -4.21e-2 39.7 0.0 1.0

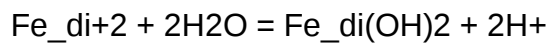


-log_k -9.5

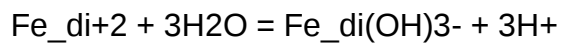
-delta_h 13.20 kcal

-gamma 5.0

-Vm -0.2561 -8.4039 9.0457 -2.4315 0.7003



log_k -20.57



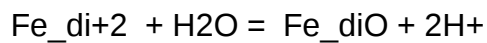
-log_k -31.0

-delta_h 30.3 kcal

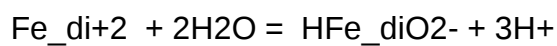
-gamma 5.0 0



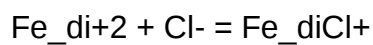
“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”



$$\log_k \quad -20.601$$

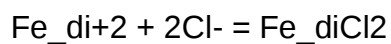


$$\log_k \quad -31.932$$



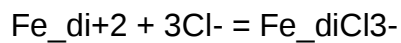
$$-\log_k \quad 0.14$$

$$-\text{Vm} \quad 2.1468 \quad -2.5367 \quad 6.7401 \quad -2.6741 \quad 0.7003$$

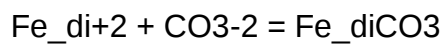


$$-\log_k \quad -0.52$$

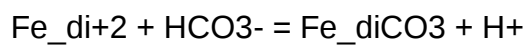
$$-\text{Vm} \quad 5.5057 \quad 5.665 \quad 3.5164 \quad -3.0131 \quad -0.038$$



$$-\log_k \quad 1.02$$



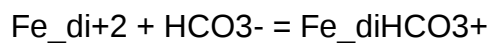
$$-\log_k \quad 4.38$$



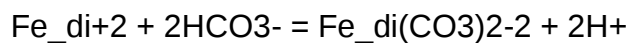


“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

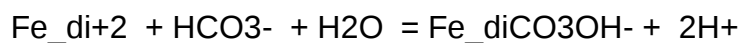
-log_k -4.64



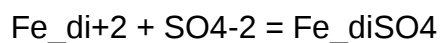
-log_k 2.0



-log_k -13.69



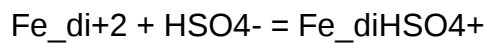
-log_k -14.06



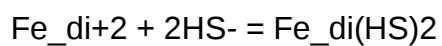
-log_k 2.25

-delta_h 3.230 kcal

-Vm -13 0 123 # ref. 2



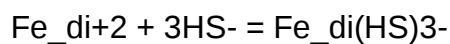
-log_k 1.08



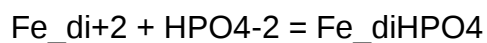
-log_k 8.95



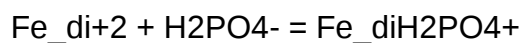
“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”



$$-\log_k \quad 10.987$$



$$-\log_k \quad 3.6$$



$$-\log_k \quad 2.7$$

$$-\gamma \quad 5.4 \quad 0$$

Transformación a Ferrico

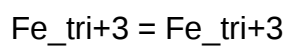


$$-\log_k \quad -13.02$$

$$-\Delta_h \quad 9.680 \text{ kcal}$$

$$-\gamma \quad 9.0 \quad 0$$

Ferrico

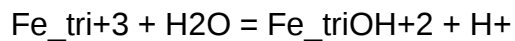


$$-\log_k \quad 0.000$$



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

-Vm -0.3255 -9.687 1.536 -2.379 0.3033 6 -4.21e-2 39.7 0.0 1.0

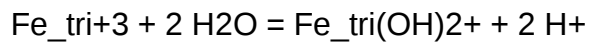


-log_k -2.19

-delta_h 10.4 kcal

-gamma 5.0 0

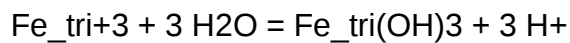
-Vm -1.1562 -10.6009 9.9077 -2.3407 1.43820



-log_k -5.67

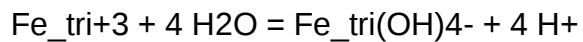
-delta_h 17.1 kcal

-gamma 5.4 0



-log_k -12.56

-delta_h 24.8 kcal



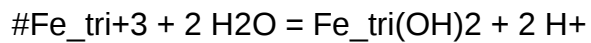
-log_k -21.6

-delta_h 31.9 kcal

-gamma 5.4 0

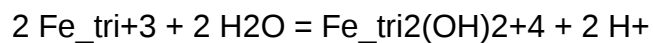


“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”



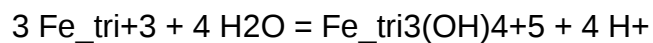
$$-\log_k \quad -20.57$$

$$-\Delta H \quad 28.565 \text{ kcal}$$



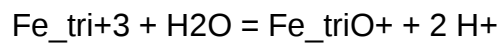
$$-\log_k \quad -2.95$$

$$-\Delta H \quad 13.5 \text{ kcal}$$

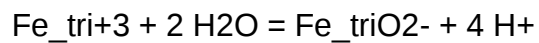


$$-\log_k \quad -6.3$$

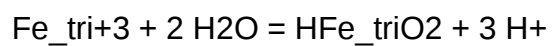
$$-\Delta H \quad 14.3 \text{ kcal}$$



$$-\log_k \quad -5.483$$



$$-\log_k \quad -18.196$$



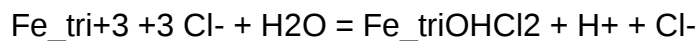
$$-\log_k \quad -14.302$$



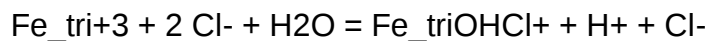
“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”



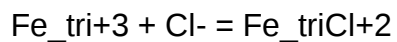
$$-\log_k \quad -1.7$$



$$-\log_k \quad -0.8$$

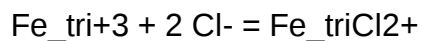


$$-\log_k \quad -1.44$$



$$-\log_k \quad 1.48$$

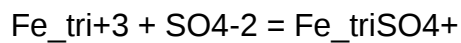
$$-V_m \quad -0.7164 \quad -9.5277 \quad 9.4878 \quad -2.3851 \quad 0.17013$$



$$-\log_k \quad 2.13$$



$$-\log_k \quad 1.13$$

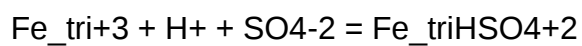




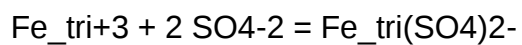
“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

-log_k 4.04

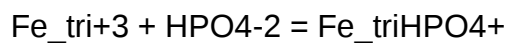
-delta_h 3.91 kcal



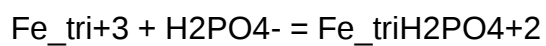
-log_k 2.48



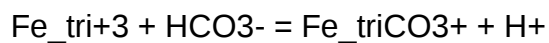
-log_k 5.38



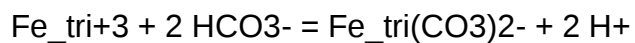
-log_k 5.43



-log_k 5.43



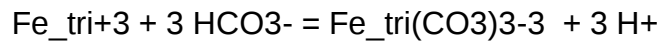
-log_k -0.609



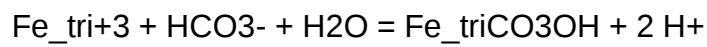
-log_k -1.0534



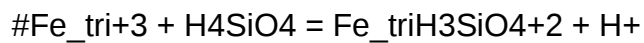
“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”



-log_k -6.747



-log_k -9.9697



-log_k 0.36

PHASES

Gases

O₂(g)

O₂ = O₂

-log_k -2.8983

-T_c 154.6 # critical TK

-P_c 49.80 # critical P, atm

-Omega 0.021 # acentric factor

-analytic -7.5001 7.8981e-3 0.0 0.0 2.0027e5



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

H₂S(g)



-log_k -7.93

-delta_h 9.1

-analytic -45.07 -0.02418 0 17.9205 # H₂S solubilities, 0 - 300°C, 1 - 987 atm,
Jiang et al., 2020, CG 555, 119816

-T_c 373.2 # critical TK,

-P_c 88.20 # critical P, atm

-Omega 0.1 # acentric factor

-analytic -45.07 -0.02418 0 17.9205 # H₂S solubilities, 0 - 300°C, 1 - 987 atm,
Jiang et al., 2020, CG 555, 119816

Fases Ferrosas

Siderite_2



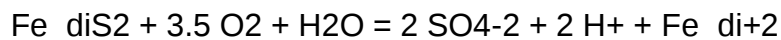
-Vm 29.4300

-analytic	3.551917e+003	1.110076e+000	-1.435798e+005	-
1.390261e+003	6.360966e+006	-3.883590e-004		

Pyrite_2



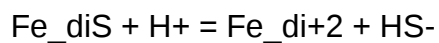
“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”



-Vm 23.94

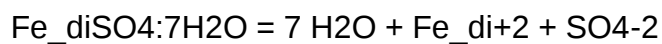
-log_k 350.1

Mackinawite_2



-log_k -4.648

Melanterite_2



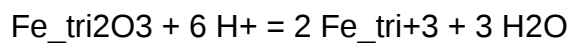
-log_k -2.209

-delta_h 4.910 kcal

-analytic 1.447 -0.004153 0.0 0.0 -214949.0

Fases Ferricas

Hematite_2



-log_k -4.008

-delta_h -30.845 kcal

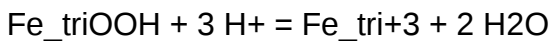


“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

-Vm 30.2700

-analytic -1.463490e+004 -3.990586e+000 6.515383e+005
5.611835e+003 -3.126877e+007 1.186929e-003

Goethite_2

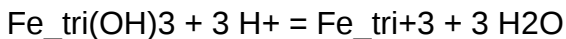


-log_k -1.0

-Vm 20.8200

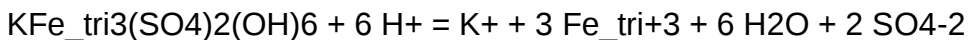
-analytic -7.256759e+003 -1.978556e+000 3.226989e+005
2.782977e+003 -1.548242e+007 5.886823e-004

Fe_tri(OH)3(a)



-log_k 4.891

Jarosite-K_2



-log_k -9.3706

-delta_H -191.343 kJ/mol# Calculated enthalpy of reaction Jarosite

-analytic -1.0813e+002 -5.0381e-002 9.6893e+003 3.2832e+001 1.6457e+002

Magnetite_2

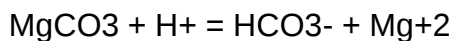


“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”



Otras Fases

Magnesite_2



-log_k 2.2936

-Vm 28.0300

-analytic	2.820078e+003	9.099383e-001	-1.100942e+005	-
1.109264e+003	4.816883e+006	-3.275349e-004		

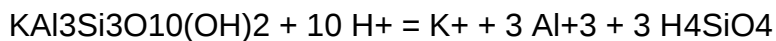
Calcite_2



-analytic	4.764488e+003	1.443789e+000	-1.965495e+005	-
1.855352e+003	8.937845e+006	-4.900053e-004		

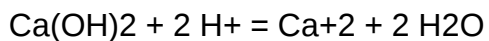
-Vm 36.8900

Muscovite_2



-log_k 1.6458

Portlandite_2

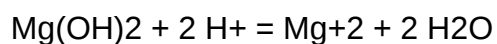




“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

-log_k 22.5552

Brucite_2



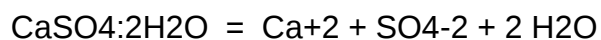
-log_k 16.298

-delta_H -111.34 kJ/mol

-analytic -1.0280e2 -1.9759e-2 9.0180e3 3.8282e1 1.4075e2

-Vm 24.63

Gypsum_2



-log_k -4.4823

-delta_H -1.66746 kJ/mol

-analytic -2.4417e+002 -8.3329e-002 5.5958e+003 9.9301e+001 8.7389e+001

Chalcopyrite



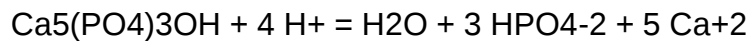
-analytic 3.850517e+003 1.324737e+000 -1.519734e+005 -
1.530582e+003 5.678845e+006 -5.050350e-004

-Vm 42.8300



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Apatite

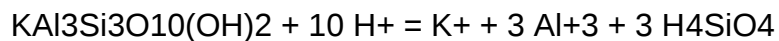


$$-\log_k -3.421$$

$$-\Delta H -36.155 \text{ kcal}$$

$$-V_m 128.9$$

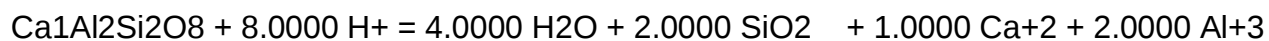
K-mica



$$-\log_k 12.703$$

$$-\Delta H -59.376 \text{ kcal}$$

Anorthite

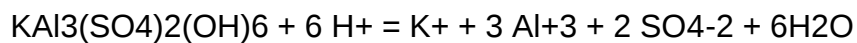


$$-\log_k 43.662$$

$$-\text{analytic} \quad -1.485885\text{e}+004 \quad -3.859362\text{e}+000 \quad 6.925473\text{e}+005 \\ 5.656996\text{e}+003 \quad -3.414232\text{e}+007 \quad 1.094359\text{e}-003$$

$$-V_m 100.7900$$

Alunite



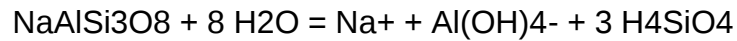
$$-\log_k -1.4$$

$$-\Delta H -50.250 \text{ kcal}$$



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Albite

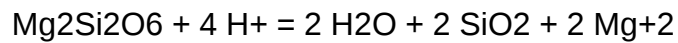


-log_k -18.002

-delta_h 25.896 kcal

-Vm 101.31

Enstatite



-log_k 31.955

-analytic -2.824705e+003 -5.409169e-001 1.586434e+005

1.036852e+003 -8.571920e+006 9.690422e-005

-Vm 62.6200

Arcanite



-log_k -1.776; -delta_h 5 kcal

-analytical_expression 674.142 0.30423 -18037 -280.236 0 -1.44055e-4 # ref.

3

Note, the Linke and Seidell data may give subsaturation in other xpt's, SI = -0.06

-Vm 65.5



Thenardite

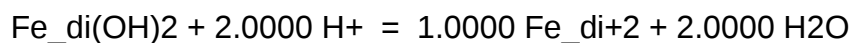


-log_k -0.325

-analytical_expression 57.185 8.6024e-2 0 -30.8341 0 -7.6905e-5 # ref. 3

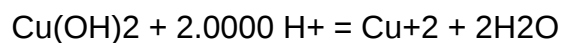
-Vm 52.9

Fe(OH)₂(am2)



-log_k 13.5

Cu(OH)₂(s)



log_k 8.672

Mirabilite



log_k -1.1398

-delta_H 79.4128 kJ/mol

deltafH -4328 kJ/mol

-analytic -2.1877e2 -3.6692e-3 5.9214e3 8.0361e1 1.0063e2

Range 0-200



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```

-Vm      219.80 # thermo.com.V8.R6+.tdat
#      Extrapol      Constant H approx
#      Ref      RHF79

```

Solución Irrigación depósitos de Relaves

SOLUTION 1 AGUA SALIDA PLANTA CONCENTRADORA

```

units      g/L
temp      25
pH      10.501
density    1.02893
Na      12.44
Ca      1.56
Mg      2.03
K      0.35
Cl      24.78
Fe_di     0.20
Fe_tri 1.0E-6
Cu      1.0E-6
Al      1.0E-6
Si      1.0E-6

```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

S(6) 4.86 as SO₄

C(4) 0.14 as HCO₃

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Fases Gaseosas

CO ₂ (g)	-3.5	# Equilibrio con Presión atmosférica
O ₂ (g)	-0.678	# Equilibrio con Presión atmosférica
Apatite	0.0 0.05	# Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH + 4 H ⁺ = H ₂ O + 3 HPO ₄ ⁻² + 5
Ca ⁺²		
Quartz	0.0 1.97	# SiO ₂ + 2 H ₂ O = H ₄ SiO ₄
Anorthite	0.0 0.01	# 0.21 # CaAl ₂ Si ₂ O ₈ + 8H ⁺ = 4 H ₂ O + 2 SiO ₂
+ 1 Ca ⁺² + 2 Al ⁺³		
Enstatite	0.0 1.95	# 1.95 # Mg ₂ Si ₂ O ₆ + 4 H ⁺ = 2 H ₂ O + 2 SiO ₂ + 2
Mg ⁺		
Albite	0.0 2.03	# NaAlSi ₃ O ₈ + 8 H ₂ O = Na ⁺ + Al(OH) ₄ ⁻ + 3 H ₄ SiO ₄
Muscovite_2	0.0 0.39	# KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 10 H ⁺ = K ⁺ + 3 Al ⁺³ + 3
H ₄ SiO ₄		
Hematite_2	0.0 0.01	# 2.98 # Fe _{tri} 2O ₃ + 6 H ⁺ = 2 Fe _{tri} ⁺³ + 3 H ₂ O
#Chalcopyrite	0.0 0.06	# CuFeS ₂ + 2 H ⁺ = 1 Cu ⁺² + 2 HS ⁻ + 1 Fe ⁺²



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Gypsum_2	0.0	0.1	# 0.42	# $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Brucite_2	0.0	0.09	# 0.09	# $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$
Portlandite_2	0.0	0.1	# 0.32	# $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O}$
#Calcite_2	0.0	0.54	# 0.54	# $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^-$
##### Fases a Precipitar #####				
Alunite	0.0	0.0		# $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ = \text{K}^+ +$ $3 \text{Al}^{+3} + 2 \text{SO}_4^{-2} + 6\text{H}_2\text{O}$
Dolomite	0.0	0.0		# $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + 2$ CO_3^{-2}
Fe_tri(OH)3(a)	0.0	0.0		# $\text{Fe_tri}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Fe_tri}^{+3} +$ $3 \text{H}_2\text{O}$
Goethite_2	0.0	0.0		# $\text{Fe_triOOH} + 3 \text{H}^+ = \text{Fe_tri}^{+3} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Jarosite-K_2	0.0	0.0		# $\text{KFe_tri}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ =$ $\text{K} + 3 \text{Fe_tri}^{+3} + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_4^{-2}$
Magnesite_2	0.0	0.0		# $\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{+2}$
#Siderite_2	0.0	0.0		# $\text{Fe_diCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- +$ Fe_di^{+2}
#Talc	0.0	0.0		# $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6$ $\text{H}^+ = 3 \text{Mg}^{+2} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$
#Thenardite	0.0	0.0		# $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{-2}$



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Mirabilite 0.00.0	# Na ₂ SO ₄ :10H ₂ O = 2 Na ⁺ + SO ₄ ⁻² + 10H ₂ O
#Arcanite 0.0 0.0	# K ₂ SO ₄ = SO ₄ ⁻² + 2 K ⁺
#Melanterite_2 0.0 0.0	# FeSO ₄ :7H ₂ O = 7 H ₂ O + Fe ⁺² + SO ₄ ⁻²
#Sylvite 0.0 0.0	# KCl = K ⁺ + Cl ⁻
#Gibbsite 0.0 0.0	# Al(OH) ₃
#Fe(OH) ₂ (am2) 0.0 0.0	
Cu(OH) ₂ (s) 0.0 0.0	#

Definición Cinéticas Minerales

RATES

Cinéticas Principales

Cinética de la Pirita

Nro 1

Pyrite_2

Wiersma & Rimstidt 1984; McKibben and Barnes (1986); Palandri and Kharaka (2004); Zhang (2019)

-start



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m²/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1 = 2.82E+02

12 E1 = 92000 # Wiersma & Rimstidt 1984 ($\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{+3} + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{+2} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$)

13 n1 = -0.5 # McKibben and Barnes (1986)

14 n3 = 0.5 # McKibben and Barnes (1986)

30 rem neutral solution parameters

31 a2 = 2.64E+05

32 E2 = 56900 # McKibben and Barnes (1986) ($\text{FeS}_2 + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$)

33 n2 = 0.5 # McKibben and Barnes (1986)

36 rem Rate = 0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral = SR("Pyrite_2")

41 if (m < 0) then goto 200

42 if (m = 0 and SR_mineral < 1) then goto 200

43 if (m0 <= 0) then SA = PARM(1) else SA = PARM(1)*(m/m0)^{0.67}

50 if (SA <= 0) then SA = 1



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```

51 Fe_di = TOT("Fe_di")

52 Fe_tri = TOT("Fe_tri")

#53 Fe_trion = MOL("Fe_tri+3") # ión ferrico

54 if (SI("Pyrite_2") >= 0) then goto 200

60 R = 8.31451

64 if TOT("Fe_di")<=0 then goto 200 # Fe_di = 1E-4

65 if TOT("Fe_tri")<=0 then goto 200 # Fe_tri = 1E-4

68 if ACT("O2")<0 then goto 200

75 Rate1 = a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1*ACT("Fe_tri+3")^n3 # acid rate expression

80 Rate2 = a2*EXP(-E2/R/TK)*ACT("O2") # neutral rate
expression

90 Rate = (Rate1 + Rate2)*(1 - SR_mineral)*SA*PARM(2)*5 # E3 para disminuir la
disolución de pirita

100 moles = Rate*TIME # *4

110 if (moles > m) then moles = m

200 save moles

-end

##### Ecuación Oxidación del Ferroso #####

# Nro 2

Fe_di_ox

-start

```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
10 Fe_di = TOT("Fe_di")
15 Fe_tri = TOT("Fe_tri")
20 if (Fe_di <= 0.0) then goto 200
25 if (Fe_tri <= 0.0) then goto 200
30 p_o2 = SR("O2(g)")
40 Rate = (2.91e-9 + 1.33e12 *(ACT("OH-"))^2 * p_o2) * Fe_di
50 moles = Rate*Time
200 SAVE moles
-end

##### Cinética de la Calcita #####

# Nro 3

Calcite_2

#Calcite marty et al 2015

#####

# from Marty et al 2015

# pre-exponent coefficient A is calculated from logk using equation  $A=k/\exp(-E_a/RT)$ 

# experimental condition range T=10-100C, pH not specified

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=0

12 E1=0

13 n1=0

20 rem neutral solution parameters

21 a2=6.59E+04

22 E2=66000

30 rem co2 solution parameters

31 a3=1.04E+09

32 E3=67000

33 n2=1.6

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Calcite_2")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1    #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK)                  #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("HCO3-")^n2  #base rate expression

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*Time

150 if (moles>M) then moles=M

200 save moles

-end

##### Cinética de Halita #####

# Nro 4

Halite

# from Palandri and Kharaka 2004

# experimental condition range T=25-80C, pH range not specified, c(NaCl)=5.13mM

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

10 rem acid solution parameters

11 a1=0

12 E1=0

13 n1=0

20 rem neutral solution parameters

21 a2=1.23E+01

22 E2=7442

30 rem base solution parameters

31 a3=0

32 E3=0

33 n2=0

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Halite")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("H+")^n2 #base rate expression



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*Time

150 if (moles>M) then moles=M

200 save moles

-end

Cinética de la Brucita

Nro 5

#####

Brucite_2

from Palandri and Kharaka 2004

experimental condition range T=25-75C, pH=1-5

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=4.00E+05

12 E1=59000



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
13 n1=0.500

20 rem neutral solution parameters

21 a2=1.30E-01

22 E2=42000

30 rem base solution parameters

31 a3=0

32 E3=0

33 n2=0

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Brucite_2")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("H+")^n2 #base rate expression

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*Time

150 if (moles>M) then moles=M
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

200 save moles

-end

Cinética de la Portlandita

Nro 6

from Marty et al 2015

pre-exponent coefficient A is calculated from logk using equation $A=k/\exp(-E_a/RT)$

experimental condition range T=25-80C, pH=5-7

Portlandite_2

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m²/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=1.10E+10

12 E1=75000

13 n1=0.600

20 rem neutral solution parameters



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
21 a2=3.04E+05

22 E2=75000

30 rem base solution parameters

31 a3=0

32 E3=0

33 n2=0

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Portlandite_2")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1    #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK)                  #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("OH-")^n2    #base rate expression

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*TIME

150 if (moles>M) then moles=M

200 save moles

-end
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Cinética de la Calcopirita

Nro 7

Chalcopyrite

experimental condition range T=4-100C, pH=0-5, log C(Fe+++)= -5-0

-start

1 rem assuming Fe(III)>1e-4M is the switch point for Fe-promoted mechanism

10 R=8.31451

20 if TOT("Fe_tri+3")<=1e-4 then J=(10^-1.52)*EXP(-28200/(R*TK))*ACT("H+")^1.68
else J=(10^1.88)*EXP(-48100/(R*TK))*ACT("H+")^0.8*TOT("Fe_tri+3")^0.42

30 if (parm(1)>0) then SA0=parm(1) else SA0=1

40 if (M0<=0) then SA=SA0 else SA=SA0* (M/M0)^0.67

70 SR_mineral=SR("Chalcopyrite")

80 if (M<0) then goto 150

90 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 150

100 Rate=J*SA*(1-SR_mineral)*parm(2)

120 moles=Rate*Time

130 if (moles>M) then moles=M

150 Save moles



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

-end

Cinética de la Hematita

Nro 8

#####

Hematite_2

from Palandri and Kharaka 2004

experimental condition range T=25-50C, pH=0-5

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m²/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=161.6

12 E1=66200

13 n1=01

20 rem neutral solution parameters

21 a2=9.96E-4

22 E2=66210



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
30 rem basic dependence parameters

31 a3=0

32 E3=0

33 n2=0

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Hematite_2")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("H+")^n2 #base rate expression

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*Time

150 if (moles>M) then moles=M

200 save moles

-end
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Cinética de la Enstatite

Nro 9

Enstatite

from Palandri and Kharaka 2004

experimental condition range T=8-72C, pH=1-12

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=1.00E+05

12 E1=80000

13 n1=0.600

20 rem neutral solution parameters

21 a2=2.00E+01

22 E2=80000

30 rem base solution parameters

31 a3=0



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

32 E3=0

33 n2=0

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Enstatite")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("H+")^n2 #base rate expression

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*Time

150 if (moles>M) then moles=M

200 save moles

-end

Cinética de la Muscovita

Nro 10

#muscovite (Lammers et al., 2017)Muscovite_2



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

experimental condition range $T=25-280^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2-9$

-start

1 rem unit should be $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ and second-1

2 rem $\text{parm}(1)$ is surface area in the unit of m^2/g

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals

5 rem M_0 is the initial moles of minerals

6 rem $\text{parm}(2)$ is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 $a_1=3.00\text{E}-03$

12 $E_1=44000$

13 $n_1=0.8$

20 rem neutral solution parameters

21 $a_2=9.00\text{E}-6$

22 $E_2=45000$

30 rem base solution parameters

31 $a_3=5.00\text{E}-1$

32 $E_3=61000$

33 $n_2=0.6$

36 rem $\text{rate}=0$ if no minerals and undersaturated

40 $\text{SR_mineral}=\text{SR}(\text{"Muscovite_2"})$



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
41 if (M<0) then goto 200
42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200
43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67
50 if (SA<=0) then SA=1
60 R=8.31451
75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression
80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression
85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*(ACT("OH-"))^n2 #base rate expression
90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)
100 moles=Rate*Time
150 if (moles>M) then moles=M
200 save moles
-end
```

Cinética de la Albite

Nro 11

#Albite Marty et al 2015

Albite

from Marty et al 2015

pre-exponent coefficient A is calculated from logk using equation $A=k/\exp(-E_a/RT)$

experimental condition range $T=5-300^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=1-12$



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un depósito de relaves salinos”

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m²/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=1.45E+0

12 E1=58400

13 n1=0.335

20 rem neutral solution parameters

21 a2=4.97E-10

22 E2=57000

30 rem base solution parameters

31 a3=7.15E-01

32 E3=55500

33 n2=0.317

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Albite")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("OH-")^n2 #base rate expression

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*Time

150 if (moles>M) then moles=M

200 save moles

-end

Cinética de la Anortita

Nro 12

Anorthite

from Palandri and Kharaka 2004

experimental condition range T=25-95C, pH=2-10.2

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=2.58E-01

12 E1=16601

13 n1=1.411

20 rem neutral solution parameters

21 a2=1.00E-06

22 E2=17821

30 rem base solution parameters

31 a3=1.00E-22

32 E3=18150

33 n2=-1.767

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Anorthite")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression
```

```
80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression
```

```
85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("H+")^n2 #base rate expression
```

```
90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)
```

```
100 moles= Rate*Time
```

```
150 if (moles>M) then moles=M
```

```
200 save moles
```

```
-end
```

```
##### Cinética del Yeso #####
```

```
# Nro 13
```

```
Gypsum_2
```

```
# from Palandri and Kharaka 2004
```

```
# experimental condition range T=25C, pH=7
```

```
# No activation energy available. Rate only valid at 25C.
```

```
-start
```

```
1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1
```

```
2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw
```

```
3 rem calculation of surface area can be found in the note
```

```
4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals
```

```
5 rem parm(2) is a correction factor
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

10 rem acid solution parameters

11 a1=0

12 E1=0

13 n1=0

20 rem neutral solution parameters

21 a2=1.64E-03

22 E2=0

30 rem base solution parameters

31 a3=0

32 E3=0

33 n2=0

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Gypsum_2")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("H+")^n2 #base rate expression



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*Time

150 if (moles>M) then moles=M

200 save moles

-end

Cinética del Cuarzo

Nro 14

Quartz

from Marty et al 2015

pre-exponent coefficient A is calculated from logk using equation $A=k/\exp(-E_a/RT)$

experimental condition range T=25-300C, pH=2-13

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m²/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

11 a1=0

12 E1=0



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
13 n1=0

20 rem neutral solution parameters

21 a2=1.98

22 E2=77000

30 rem base solution parameters

31 a3=1.97E+04

32 E3=80000

33 n2=0.34

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR_mineral=SR("Quartz")

41 if (M<0) then goto 200

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200

43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67

50 if (SA<=0) then SA=1

60 R=8.31451

75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression

80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression

85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("OH-")^n2 #base rate expression

90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)

100 moles= Rate*Time

150 if (moles>M) then moles=M
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

200 save moles

-end

Definición Parámetros Cinéticos

KINETICS 1-50

Cinéticas Principales

Fe_di_ox # $\text{Fe}^{+2} + \text{H}^{+} + 0.25\text{O}_2 = \text{Fe}^{+3} + 0.5\text{H}_2\text{O}$

-formula Fe_di -1.0 Fe_tri 1.0 # Fe_di -1.0 H -1.0 O -0.5 Fe_tri 1.0
H 1.0 O 0.5

-cnode true # -runge_kutta 6 #

-bad_step_max 1000000000

Pyrite_2 # $\text{Fe}_{\text{di}}\text{S}_2 + 3.5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^{+} + \text{Fe}_{\text{di}}^{+2}$

-formula Fe_diS2 -1.0 S -2.0 O -8.0 H -2.0 S 2.0 O 8.0 H 2.0 Fe_di 1.0

-m 0.51 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

-m0 0.51 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

-parms 0.5 2.1

#-tol 1e-4



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
-cnode true # -runge_kutta 6 #  
  
-bad_step_max 1000000000  
  
#Calcite_2 #  $\text{CaCO}_3 + 1.0000 \text{ H}^+ = 1.0000 \text{ HCO}_3^- + 1.0000 \text{ Ca}^{+2}$   
  
# -formula Ca -1.0 C -1.0 O -3.0 H -1.0 Ca 1.0 H 1.0 C 1.0 O 3.0  
  
# -m 0.54 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves  
# -m0 0.54 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves  
# -parms 0.80 1.0  
  
#-tol 1e-4  
  
# -cnode true # -runge_kutta 6 #  
# -bad_step_max 1000000000  
  
Portlandite_2#  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O}$   
  
# -formula Ca -1.0 O -2.0 H -4.0 Ca 1.0 O 2.0 H 4.0  
  
-m 0.32 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves  
-m0 0.32 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves  
-parms 0.44 1.0  
  
-tol 1e-4  
  
-cnode true # -runge_kutta 6 #  
-bad_step_max 1000000000
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

Halite # NaCl = Cl⁻ + Na⁺

-formula Na -1.0 Cl -1.0 Na 1.0 Cl 1.0

-m 0.24 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

-m0 0.24 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

-parms 0.27 1.0

-tol 1e-4

-cnode true # -runge_kutta 6 #

-bad_step_max 1000000000

#Brucite_2 # Mg(OH)₂ + 2 H⁺ = Mg⁺² + 2 H₂O

-formula Mg -1.0 O -2.0 H -2.0 Mg 1.0 O 2.0 H 2.0

-m 0.09 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

-m0 0.09 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

-parms 0.09 1.0

-tol 1e-4

-cnode true # -runge_kutta 6

-bad_step_max 1000000000

Chalcopyrite # CuFeS₂ + 2 H⁺ = 1 Cu⁺² + 2 HS⁻ + 1 Fe⁺²

-formula Cu -1.0 Fe -1.0 S -2.0 H -2.0 Cu 1.0 Fe 1.0 H 2.0 S 2.0

-m 0.06 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```

-m0 0.06 # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

-parms 0.11 1.0

-tol 1e-4

-cvode true # -runge_kutta 6 #

-bad_step_max 1000000000

#Hematite_2      # Fe_tri2O3 + 6 H+ = 2 Fe_tri+3 + 3 H2O
#
# -formula Fe_tri -2.0 O -3.0 H -6.0 Fe_tri 2.0 H 6.0 O 3.0
# -m 2.98          # Por balance estequiométrico del depósito de relaves
# -m0 2.98         # Por balance estequiométrico del depósito de relaves
# -parms 3.81 1.0
# -tol 1e-4
# -cvode true # -runge_kutta 6 #
# -bad_step_max 1000000000

#Anorthite      # Ca1Al2Si2O8 + 8H+ = 4 H2O + 2 SiO2 + 1 Ca+2 + 2 Al+3
# -formula Ca -1.0 Al -2.0 Si -2.0 O -8.0 H -8.0 H 8.0 O 8.0 Si 2.0 Ca 1.0 Al 2.0
# -m 0.21        # Por balance estequiométrico del depósito de relaves
# -m0 0.21       # Por balance estequiométrico del depósito de relaves
# -parms 0.88 1.0

```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
# -tol 1e-4

# -cnode true # -runge_kutta 6 #

# -bad_step_max 1000000000

#Enstatite      #  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 4 \text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SiO}_2 + 2 \text{Mg}^{+2}$ 

# - formula      Mg -2.0 Si -2.0 O -6.0 H -4.0 H 4.0 O 6.0 Si 2.0 Mg 2.0

# -m 1.95          # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

# -m0 1.95         # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

# -parms 2.49 1.0

# -tol 1e-4

# -cnode true # -runge_kutta 6 #

# -bad_step_max 1000000000

#Gypsum_2      #  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2 \text{H}_2\text{O}$ 

# -formula      Ca -1.0 S -1.0 O -6.0 H -4.0 Ca 1.0 S 1.0 O 6.0 H 4.0

# -m 0.42          # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

# -m0 0.42         # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

# -parms 1.27 1    # 2.1

# -tol 1e-4

# -cnode true # -runge_kutta 6 #

# -bad_step_max 1000000000
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
#Albite          # NaAlSi3O8 + 8 H2O = Na+ + Al(OH)4- + 3 H4SiO4

# -formula      Na -1.0 Al -1.0 Si -3.0 O -16.0 H -16.0 Na 1.0 Al 1.0 O 8.0 H 16.0 Si
3.0

# -m 2.03          # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

# -m0 2.03        # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

# -parms 8.29 1.0

# -tol 1e-4

# -cnode true # -runge_kutta 6 #

# -bad_step_max 1000000000

#Muscovite_2      # KAl3Si3O10(OH)2 + 10 H+ = K+ + 3 Al+3 + 3 H4SiO4

# -formula      K -1.0 Al -3.0 Si -3.0 O -12.0 H -12.0 K 1.0 Al 3.0 H 12.0 Si 3.0 O 12.0

# -m 0.39          # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

# -m0 0.39        # Por balance estequiométrico del depósito de relaves

# -parms 2.29 1.0

# -tol 1e-4

# -cnode true # -runge_kutta 6 #

# -bad_step_max 1000000000

-steps 15552000 in 100 steps # 2592000 s/month # 31536000 s/year
15552000 s/180 días
```



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

INCREMENTAL_REACTIONS true

Gráfico

USER_GRAPH 1 Disolución Pirita + Periclasa + Portlandita

-headings [Mg] [Ca] [Fe(II)] [Fe(III)] [Cu] [Al] [HCO3] [SO4] pH

-chart_title "Concentrations of [Mg] [Ca] [Fe(II)] [Fe(III)] [Al] [Cu] [HCO3] [SO4] y
pH"

-axis_scale x_axis auto auto auto auto # log

-axis_scale y_axis 1E-8 1E3 auto auto log

#-axis_scale x_axis 25 75 5 0

#-axis_scale y_axis auto 0.05 0.1

-axis_titles "Time, (Days)" "Concentration, (g/L)" "pH"

-initial_solutions true

-active true

-connect_simulations false

-start

10 plot_xy TOTAL_TIME/(86400), TOT("Mg")*24.305*TOT("water")/(SOLN_VOL),
y_axis = 1, color = Green, symbol_size = 0 # Concentración g/L

11 plot_xy TOTAL_TIME/(86400), TOT("Ca")*40.78*TOT("water")/(SOLN_VOL),
y_axis = 1, color = Red, symbol_size = 0 # Concentración g/L



“Simulación de la composición del agua de procesos en una planta
concentradora de cobre que trabaja con agua de mar y recirculación desde un
depósito de relaves salinos”

```
12 plot_xy TOTAL_TIME/(86400), TOT("Fe_di")*55.85*TOT("water")/(SOLN_VOL),  
    y_axis = 1, color = Orange, symbol_size = 0    # Concentración g/L  
  
13 plot_xy TOTAL_TIME/(86400), TOT("Fe_tri")*55.85*TOT("water")/(SOLN_VOL),  
    y_axis = 1, color = Blue, symbol_size = 0      # Concentración g/L  
  
14 plot_xy TOTAL_TIME/(86400), TOT("Cu")*63.546*TOT("water")/(SOLN_VOL),  
    y_axis = 1, color = Lime, symbol_size = 0      # Concentración g/L  
  
15 plot_xy TOTAL_TIME/(86400), TOT("Al")*26.9815*TOT("water")/(SOLN_VOL),  
    y_axis = 1, color = Cyan, symbol_size = 0      # Concentración g/L  
  
16 plot_xy TOTAL_TIME/(86400), TOT("C(4)")*61.008*TOT("water")/(SOLN_VOL),  
    y_axis = 1, color = Brown, symbol_size = 0    # Concentración g/L  
  
17  plot_xy  TOTAL_TIME/(86400),  TOT("S(6)")*96.07*TOT("water")/(SOLN_VOL),  
    y_axis = 1, color = Magenta, symbol_size = 0  # Concentración g/L  
  
31 plot_xy TOTAL_TIME/(86400), -LA("H+"),  
    y_axis = 2, color = Black, symbol_size = 0    # pH  
  
-end
```

END