

**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA Y DE  
MATERIALES**



**“Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y  
tendencias futuras”**

**Proyecto de trabajo de titulación presentado en conformidad a los  
requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de  
Ingeniero Civil Metalúrgico.**

**Profesor patrocinante: Dr. Juan Patricio Ibáñez**

**JAVIERA ALEJANDRA MENESES CAMPOS**

**VALPARAÍSO , SEPTIEMBRE 2022**

## Resumen

En la actualidad, la mayoría de los sulfuros primarios son tratados por vía pirometalúrgica, la cual a pesar de tener buenos resultados comerciales posee una serie de desventajas considerables que nos obligan a buscar una vía alternativa como la hidrometalurgia para su procesamiento.

La problemática radica principalmente en la cinética lenta y la formación de una capa pasivante durante la lixiviación de concentrados de calcopirita, lo que limita la extracción total del cobre. Este fenómeno no es nuevo por lo que lleva estudiándose hace décadas, por lo que actualmente existe una gran cantidad de información y propuestas de diversos procedimientos para tratar concentrados de forma exitosa.

La presente memoria se centró en estudiar diversas vías tecnológicas para procesar concentrados de calcopirita, llegando a estudiar 6 procesos en total, en el primer grupo se tiene los procesos que trabajan en medio sulfato los cuales corresponden a Total Pressure Oxidation, MT-DEW-SX y BioCop, y por otro lado se tiene a los procesos que trabajan en medio cloruro los cuales corresponden a CESL, Intec e Hydrocopper.

Para efectuar un análisis comparativo efectivo, se puso un mismo escenario para todos los procesos, este corresponde a procesar 100.000 toneladas de cobre por año bajo los mismos parámetros y criterios. Primero se realizan balances de masas en seco para cada proceso, con el fin de obtener sus costos de insumos los cuales son partes de los costos OPEX (ácido sulfúrico, oxígeno, caliza, ácido clorhídrico, etc.), también se obtendrán los costos CAPEX (Costos de instalaciones, construcción, equipos, maquinarias, insumos del proceso, etc.), costos OPEX (Costos de insumos, costos de servicios, arriendos, remuneraciones, etc.), ganancias (Considerando la extracción total de cobre de cada proceso) y beneficios totales, estos últimos son analizados durante el primer y segundo año para tener una referencia más sólida a largo plazo.

Los resultados arrojan que el proceso Intec e Hydrocopper son los más adecuados desde la perspectiva económica durante el primer año, a pesar de que se obtienen

beneficios negativos, se logra una recuperación de la inversión del 75 y 89% respectivamente, Mientras que para el segundo año Intec asciende a un beneficio total de 168.377.028 USD, y el proceso Hydrocopper con 134.913.704 USD. Por lo tanto, el candidato principal posterior al análisis cuantitativo en términos de beneficios totales, costos CAPEX y OPEX pertenecen al proceso Intec.

Posteriormente se llevó a cabo un análisis cualitativo mediante un FODA, el cual nos dio información respecto a las fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas de cada proceso enfocándolo de una perspectiva operacional. Este análisis indica que el proceso más adecuado para trabajar el concentrado de calcopirita es el proceso Intec, esto se debe principalmente a que su única amenaza corresponde a trabajar con cloruro la cual puede corregirse con una elección correcta de material para los equipos. Además de ser el proceso que menor consumo energético posee. Mientras que, por otro lado, se tiene que Hydrocopper el cual además de trabajar con cloruro tiene riesgo de pérdidas de cobre por precipitación mayor a los demás procesos.

También se tiene Total Pressure Oxidation el cual tiene como principal debilidad sus altas temperaturas y presiones, lo que implica altos costos, además de altas concentraciones de oxígeno. Por otro lado, CESL es un proceso el cual requiere de altos costos operacionales y de inversión, debido a su trabajo con cloruro y además a su alta temperatura y uso de autoclave, finalmente se tiene a BioCop que es uno de los procesos con menores recuperaciones por ende el de menor ganancia respecto de los demás.

Finalmente se puede concluir que desde la perspectiva económica y operacional Intec es el proceso más adecuado para procesar concentrados de calcopirita. Además de inferir que la vía hidrometalúrgica tiene altas posibilidades de procesar sulfuros primarios a futuro.

## **ABSTRACT**

Currently, most of the primary sulfides are treated by pyrometallurgy, which despite having good commercial results has a series of considerable disadvantages that force us to seek an alternative route such as hydrometallurgy for processing.

The problem lies mainly in the slow kinetics and the formation of a passivating layer during the leaching of chalcopyrite concentrates, which limits the total extraction of copper. This phenomenon is not new, which is why it has been studied for decades, so there is currently a large amount of information and proposals for various procedures to successfully treat concentrates.

This report focused on studying various technological ways to process chalcopyrite concentrates, studying 6 processes in total, in the first group there are processes that work in sulfate medium which correspond to Total Pressure Oxidation, MT-DEW-SX and BioCop, and on the other hand there are processes that work in a chloride medium which correspond to CESL, Intec and Hydrocopper.

To carry out an effective comparative analysis, the same scenario was set for all the processes, this corresponds to processing 100,000 tons of copper per year under the same parameters and criteria. First, dry mass balances are made for each process, in order to obtain their input costs, which are part of the OPEX costs (sulfuric acid, oxygen, limestone, hydrochloric acid, etc.), CAPEX costs will also be obtained. (Installation costs, construction, equipment, machinery, process inputs, etc.), OPEX costs (Input costs, service costs, leases, remuneration, etc.), profits (Considering the total copper extraction of each process) and total benefits, the latter are analyzed during the first and second year to have a more solid long-term reference.

The results show that the Intec and Hydrocopper processes are the most appropriate from an economic perspective, during the first year negative benefits are obtained, but an investment recovery of 75 and 89% is achieved, respectively, while for the second year Intec amounts to a total benefit of USD 168,377,028, and the Hydrocopper process with USD 134,913,704. Therefore, the leading candidate after

quantitative analysis in terms of total benefits, CAPEX and OPEX costs belongs to the Intec process. Subsequently, a qualitative analysis was carried out through a SWOT, which gave us information regarding the strengths, opportunities, weaknesses and threats of each process, focusing it from an operational perspective. This analysis indicates that the most suitable process for working with chalcopyrite concentrate is the Intec process, this is mainly due to the fact that its only threat corresponds to working with chloride, which can be corrected with a correct choice of material for the equipment. In addition to being the process with the lowest energy consumption. While on the other hand, there is a Hydrocopper which, in addition to working with chloride, has a greater risk of copper losses due to precipitation than the other processes.

There is also Total Pressure Oxidation which has as its main weakness its high temperatures and pressures, which implies high costs, as well as high oxygen concentrations. On the other hand, CESL is a process which requires high operational and investment costs, due to its work with chloride and also its high temperature and use of an autoclave, finally BioCop is one of the processes with the lowest recoveries. therefore the one with the lowest profit compared to the others.

Finally, it can be concluded that from an economic and operational perspective Intec is the most suitable process to process chalcopyrite concentrates. In addition to inferring that the hydrometallurgical route has high possibilities of processing primary sulfides in the future.

## Índice

|                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....</b>                            | <b>12</b> |
| <b>1.1. Definición del problema.....</b>                         | <b>14</b> |
| <b>1.2. Objetivos .....</b>                                      | <b>15</b> |
| 1.2.1 Objetivo general: .....                                    | 15        |
| 1.2.1 Objetivos específicos:.....                                | 15        |
| <b>CAPÍTULO II. REVISIÓN CRÍTICA DE LA LITERATURA.....</b>       | <b>16</b> |
| 2.1. Aspectos generales de la calcopirita .....                  | <b>16</b> |
| 2.2. Pasivación de la calcopirita .....                          | <b>16</b> |
| 2.3. Descripción general procesamiento hidrometalúrgico .....    | <b>20</b> |
| 2.3.1 Hidrometalurgia en concentrados de sulfuros de cobre ..... | <b>22</b> |
| 2.3.1.1 Lixiviación en medio sulfato .....                       | <b>22</b> |
| 2.3.1.2. Lixiviación en medio cloruro .....                      | <b>23</b> |
| 2.4 Estudios previos.....                                        | <b>23</b> |
| <b>2.5.1. Total Pressure Oxidation:.....</b>                     | <b>65</b> |
| 2.5.1.1 Estudios previos.....                                    | 65        |
| 2.5.1.2. Descripción general del proceso .....                   | 70        |
| 2.5.1.3. Variables operacionales y estado .....                  | 71        |
| 2.5.1.4. Aspectos económicos .....                               | 72        |
| <b>2.5.2. MT-DEW-SX process: .....</b>                           | <b>75</b> |
| 2.5.2.1 Estudios previos.....                                    | 75        |
| 2.5.2.2 Descripción general del proceso .....                    | 77        |
| 2.5.2.3 Variables operacionales y estado .....                   | 78        |
| 2.5.2.4 Aspectos económicos.....                                 | 79        |
| <b>2.5.3. BioCopTM process .....</b>                             | <b>79</b> |

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

|                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------|------------|
| 2.5.3.1 Estudios previos.....                                   | 80         |
| 2.5.3.2 Descripción general del proceso .....                   | 85         |
| 2.5.3.3 Variables operacionales y estado .....                  | 87         |
| 2.5.3.4 Aspectos económicos.....                                | 87         |
| 2.6 Tratamientos actuales en lixiviación en medio cloruro ..... | 88         |
| <b>2.6.1. CESL Process .....</b>                                | <b>88</b>  |
| 2.6.1.1. Estudios previos.....                                  | 89         |
| 2.6.1.2 Descripción general del proceso .....                   | 90         |
| 2.6.1.3 Variables operacionales y estado .....                  | 92         |
| 2.6.1.4. Aspectos económicos .....                              | 92         |
| <b>2.6.2. Intec Ltda. ....</b>                                  | <b>94</b>  |
| 2.6.2.1 Estudios previos.....                                   | 95         |
| 2.6.2.2 Descripción general del proceso .....                   | 96         |
| 2.6.2.3 Variables operacionales y estado .....                  | 98         |
| 2.6.2.4 Aspectos económicos.....                                | 98         |
| <b>2.6.3 HydroCopperTM.....</b>                                 | <b>99</b>  |
| 2.6.3.1 Estudios previos.....                                   | 100        |
| 2.6.3.2 Descripción general del proceso .....                   | 101        |
| 2.6.3.3 Variables operacionales y estado .....                  | 104        |
| 2.6.3.4 Aspectos económicos.....                                | 105        |
| <b>CAPÍTULO III ANÁLISIS Y DISCUSIÓN .....</b>                  | <b>106</b> |
| <b>3.1 Costos de insumos y balances de masa .....</b>           | <b>106</b> |
| <b>3.2 Costos CAPEX, OPEX y Total .....</b>                     | <b>114</b> |
| <b>3.3 Ganancias, Beneficio neto y costos de insumos .....</b>  | <b>116</b> |
| <b>3.3 Análisis FODA por proceso .....</b>                      | <b>119</b> |
| <b>CAPÍTULO IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>          | <b>128</b> |

|                                                    |            |
|----------------------------------------------------|------------|
| <b>CAPÍTULO V REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b> | <b>131</b> |
| <b>ANEXOS .....</b>                                | <b>135</b> |

## **Índice de tablas e ilustraciones**

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1. Procesos para concentrados calcopiríticos en medio sulfato .....                       | 14  |
| Tabla 2. Procesos para concentrados calcopiríticos en medio cloruro .....                       | 14  |
| Tabla 3. Condiciones experimentales .....                                                       | 24  |
| Tabla 4. Condiciones iniciales .....                                                            | 30  |
| Tabla 5. Disolución de cobre (%) de calcopirita molida en diferentes condiciones.....           | 48  |
| Tabla 6. Composición química de muestras activadas (ACT) y no activada (NAC) .....              | 50  |
| Tabla 7. Distintos oxidantes, con sus semi-reacciones y potenciales de reducción estándar ..... | 62  |
| Tabla 8. Variables operacionales y estado del proceso Total Pressure Oxidation .....            | 71  |
| Tabla 9. Valores típicos de costos operativos .....                                             | 74  |
| Tabla 10. Variables operacionales y estado del proceso MT-DEW-SX .....                          | 78  |
| Tabla 11. Variables operacionales y estado del proceso BioCop.....                              | 87  |
| Tabla 12. Variables operacionales y estado del proceso CESL .....                               | 92  |
| Tabla 13. Costos operativos de la planta CESL.....                                              | 93  |
| Tabla 14. Variables operacionales y estado del proceso Intec .....                              | 98  |
| Tabla 15. Variables operacionales y estado del proceso Hydrocopper .....                        | 104 |
| Tabla 16. Criterios operativos generales para el análisis comparativo .....                     | 106 |
| Tabla 17. Costos del proceso Total Pressure Oxidation.....                                      | 107 |
| Tabla 18. Costos del proceso MT-DEW-SX.....                                                     | 108 |
| Tabla 19. Costos del proceso BioCop .....                                                       | 109 |
| Tabla 20. Costos del proceso CESL .....                                                         | 110 |
| Tabla 21. Costos del proceso Intec.....                                                         | 111 |
| Tabla 22. Costos del proceso Hydrocopper.....                                                   | 112 |
| Tabla 23. Costos CAPEX, OPEX y totales (año 2021) .....                                         | 115 |
| Tabla 24. Ganancias anuales, costos totales y beneficios durante el 1° año.....                 | 117 |
| Tabla 25. Beneficios generados durante el 2° año de funcionamiento .....                        | 118 |
| Tabla 26. Eficiencias de los procesos respecto al cobre Total Pressure Oxidation .....          | 135 |
| Tabla 27. Eficiencias de los procesos respecto al azufre Total Pressure Oxidation .....         | 135 |
| Tabla 28. Eficiencias de los procesos respecto al cobre MT-DEW-SX.....                          | 135 |

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 29. Eficiencias de los procesos respecto al azufre MT-DEW-SX.....                                                                                                                                                                                                                               | 135 |
| Tabla 30. Eficiencias de los procesos respecto al cobre BioCop .....                                                                                                                                                                                                                                  | 136 |
| Tabla 31. Eficiencias de los procesos respecto al azufre BioCop .....                                                                                                                                                                                                                                 | 136 |
| Tabla 32. Eficiencias de los procesos respecto al cobre CESL.....                                                                                                                                                                                                                                     | 136 |
| Tabla 33. Eficiencias de los procesos respecto al azufre CESL.....                                                                                                                                                                                                                                    | 136 |
| Tabla 34. Eficiencias de los procesos respecto al cobre Intec .....                                                                                                                                                                                                                                   | 137 |
| Tabla 35. Eficiencias de los procesos respecto al cobre Hydrocopper .....                                                                                                                                                                                                                             | 137 |
| <br>Ilustración 1. Diagrama Pourbaix sistema CuFe <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O a 25°C (Córdoba, Muñoz, Blázquez, González & Ballester, 2008) .....                                                                                                                                                   | 20  |
| Ilustración 2. Efecto de la concentración del MSA en el % de extracción de cobre versus tiempo de lixiviación. (T: 90°C, Tamaño partícula: -38 µm, FeCl <sub>3</sub> :3 mol/L).....                                                                                                                   | 25  |
| Ilustración 3. Efecto de la concentración de hierro (III) en el % de extracción de cobre versus tiempo de lixiviación. (T: 90°C, Tamaño partícula: -38 µm, FeCl <sub>3</sub> :3 mol/L).....                                                                                                           | 25  |
| Ilustración 4. Efecto del tamaño de partícula en el % de extracción de cobre versus tiempo para diferentes tamaños. (T: 90°C, Tamaño partícula: -38 µm, FeCl <sub>3</sub> :3 mol/L).....                                                                                                              | 26  |
| Ilustración 5. Efecto de la temperatura en el % de extracción de cobre versus tiempo para diferentes valores de temperatura. (T: 90°C, Tamaño partícula: -38 µm, FeCl <sub>3</sub> :3 mol/L) .                                                                                                        | 27  |
| Ilustración 6. Coeficientes de determinación R <sup>2</sup> para seis ecuaciones experimentales cinéticas para variables experimentales seleccionadas.....                                                                                                                                            | 28  |
| Ilustración 7. Métodos de colocación de sal a) Cloruro de sodio agregado en capas intercaladas b) Cloruro de sodio agregado en la aglomeración. ....                                                                                                                                                  | 30  |
| Ilustración 8. Efecto de la adición de cloruro de sodio. ■ 200 kg/t de NaCl añadidos en capas intercaladas después de la etapa de aglomeración ▲ 100 kg/t de NaCl añadidos en capas intercaladas después de la etapa de aglomeración ● 30 kg/t de NaCl añadidos durante la etapa de aglomeración..... | 31  |
| Ilustración 9. Disolución de cobre por lixiviación de calcopirita aglomerado con diferentes concentraciones de ion cloruro. ◇ 0 kg/t Cl <sup>-</sup> , □ 20 kg/t Cl <sup>-</sup> , ▲ 50 kg/t Cl <sup>-</sup> y ○ 70 kg/t Cl <sup>-</sup> ..                                                           | 32  |
| Ilustración 10. Variación del pH durante la disolución del cobre del mineral de calcopirita que se aglomeró con diferente concentración de iones cloruro. ◇ 0 kg/t Cl <sup>-</sup> , □ 20 kg t Cl <sup>-</sup> , ▲ 50 kg/t Cl <sup>-</sup> y ○ 70 kg/t Cl <sup>-</sup> .....                          | 33  |
| Ilustración 11. El efecto del tiempo de curado sobre la disolución del cobre del mineral de calcopirita. ■ 15 días de curado ♦ 30 días de curado ▲ 50 días de curado ● 80 días de curado .....                                                                                                        | 35  |

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Ilustración 12. Efecto de la concentración de NaCl sobre la disolución de la calcopirita. 1.0 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 1.0 mol/L Fe <sup>3+</sup> y 80 °C. PSD siguiendo la distribución Rosin-Rammler ( $\mu = 19,6 \mu\text{m}$ y CV = 0,83). .....                                                                                                                                                                                       | 38 |
| Ilustración 13. Efecto de las concentraciones de Fe <sup>3+</sup> (a) y Cu <sup>2+</sup> (b) sobre la disolución de calcopirita a 1.0 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2.0 mol/L NaCl y 80 °C. PSD siguiendo la distribución Rosin-Rammler ( $\mu = 19,6 \mu\text{m}$ y CV = 0,83). .....                                                                                                                                                           | 39 |
| Ilustración 14. Efecto de la temperatura en la disolución de calcopirita: (a) 1.0 mol/L Fe <sup>3+</sup> y (b) 0.5 mol/L Cu <sup>2+</sup> y 1.0 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2.0 mol/L NaCl. PSD utilizando la Rosin– Rammler distribución ( $\mu=19.6 \mu\text{m}$ y CV= 0.83). .....                                                                                                                                                          | 41 |
| Ilustración 15. Montaje de datos experimentales (puntos) al modelo SCM (Curvas de unión de los datos experimentales) incorporado por PSD (control químico) a diferentes temperaturas. Condiciones experimentales: 1.0 mol/L Fe <sup>3+</sup> (a) y 0.5 mol/L Cu <sup>2+</sup> (b) en presencia de 1.0 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 2.0 mol/L NaCl. El PSD siguió la distribución de Rosin-Rammler ( $\mu = 19.6 \mu\text{m}$ y CV = 0.83) ..... | 43 |
| Ilustración 16. Gráfica de Arrhenius para la Fe <sup>3+</sup> - Cl y Cu <sup>2+</sup> - Cl. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 44 |
| Ilustración 17. Distribución del tamaño de partículas acumulada para muestras de calcopirita. (NAC: muestra no activada) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 47 |
| Ilustración 18. Extracción de cobre de muestras de calcopirita activadas y no activadas (NAC). (T°:298 K, Zr/C:61, Q=30%) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 48 |
| Ilustración 19. ANAVA de los efectos significativos de la relación Zr/C y porcentaje de cuarzo en la alimentación (Q%) sobre la extracción de cobre. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 49 |
| Ilustración 20. Espectros de borde K de XANES Cu de muestras activadas (ACT) y no activadas (NAC) (condiciones de molienda: 298 K; Zr/C = 61; Q = 30%; tamaño = 35–43 $\mu\text{m}$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                               | 51 |
| Ilustración 21. Extracción de Cu de muestras de calcopirita activada (ACT) y no activada (NAC) en la primera etapa de lixiviación (35–43 $\mu\text{m}$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 52 |
| Ilustración 22. Extracción de Cu a diferentes temperaturas para muestras de calcopirita activadas (ACT) y no activadas (NAC) (rango de tamaño: 35–43 $\mu\text{m}$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 53 |
| Ilustración 23. Gráfica de $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 54 |
| Ilustración 24. Gráfico de Arrhenius para calcopirita activada (ACT) y no activada (NAC). 55                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
| Ilustración 25. Ejemplos de datos de extracción de cobre para concentrados de calcopirita con un tamaño de partícula similar. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 62 |
| Ilustración 26. Diagrama general del proceso Total Pressure Oxidation .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 71 |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ilustración 27. Viscosidad del azufre fundido en función de la temperatura (Adaptado de Bacon y Fanelli 1943)..... | 76  |
| Ilustración 28. Diagrama general del proceso MT-DEW-SX .....                                                       | 78  |
| Ilustración 29. Disolución de cobre desde un concentrado predominantemente calcopirítico .....                     | 81  |
| Ilustración 30. Diagrama general del proceso BioCop.....                                                           | 86  |
| Ilustración 31. Diagrama general proceso CESL .....                                                                | 91  |
| Ilustración 32. Diagrama general proceso Intec .....                                                               | 98  |
| Ilustración 33. Diagrama general proceso Hydrocopper .....                                                         | 104 |
| Ilustración 34. Balance de masa general Total Pressure Oxidation .....                                             | 107 |
| Ilustración 35. Balance de masa proceso MT-DEW-SX.....                                                             | 108 |
| Ilustración 36. Balance de masa general BioCop.....                                                                | 109 |
| Ilustración 37. Balance de masa general CESL .....                                                                 | 110 |
| Ilustración 38. Balance de masa general Intec .....                                                                | 111 |
| Ilustración 39. Balance de masa general Hydrocopper .....                                                          | 112 |
| Ilustración 40. Gráfico comparativo de los costos anuales de cada proceso. ....                                    | 113 |
| Ilustración 41. Gráfico comparativo de los costos CAPEX, OPEX y el Total.....                                      | 115 |
| Ilustración 42. Gráfico comparativo de ganancias, costos totales y beneficio neto .....                            | 117 |
| Ilustración 43. Gráfico comparativo de beneficios totales durante el 2° año para cada proceso .....                | 119 |
| Ilustración 44. Análisis FODA proceso Total Pressure Oxidation .....                                               | 120 |
| Ilustración 45. Análisis FODA proceso MT-DEW-SX.....                                                               | 121 |
| Ilustración 46. Análisis FODA proceso BioCop .....                                                                 | 122 |
| Ilustración 47. Análisis FODA proceso CESL .....                                                                   | 123 |
| Ilustración 48. Análisis FODA proceso Intec .....                                                                  | 124 |
| Ilustración 49. Análisis FODA proceso Hydrocopper.....                                                             | 125 |

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el 80% del cobre primario a nivel global se extrae a partir de minerales sulfurados (primarios, secundarios o mezclas de ambos). Dentro de estos, se puede destacar la calcopirita, la cual es uno de los minerales de cobre más abundantes representando aproximadamente el 70% de las reservas de cobre conocidas a nivel mundial. Este mineral es procesado principalmente por la vía pirometalúrgica, a pesar de ser la más recurrente presenta una serie de desventajas, tales como: (COCHILCO, 2017)

- **Generación de  $\text{SO}_2$ :** Si bien se puede producir ácido a partir de esto, cuando sus concentraciones son altas, su transporte es caro y tiene altas restricciones ambientales. Además, cuando los gases se encuentran diluidos se debe implementar un método de tratamiento elevando más los costos.
- **Manejo de productos:** Se requiere transferir productos como eje y escoria entre los diversos hornos, lo que resulta complejo por la emisión de gases durante el trayecto.
- **Consumo de energía:** Dada las altas temperaturas ( $1250^\circ\text{C}$  aproximadamente), la demanda de energía es bastante alta. A pesar de que esto se contrarresta con la posibilidad de usar los propios sulfuros como combustible, para no perder esa energía se requieren sistemas de recuperación de calor que solo podrán recuperar calor desde los gases, pero no así del eje y la escoria. También hay una pérdida de calor por la radiación de los hornos, en la cual no hay control.
- **Control de emisión de polvo del proceso:** La emisión de polvo complica el manejo de los gases en el horno, implicando equipos recuperadores de mayor costo y volumen.

Debido a las desventajas antes nombradas es que se busca una vía alternativa o complementaria a la pirometalúrgica es aquí donde se considera la vía hidrometalúrgica, dado que, presenta una serie de ventajas respecto a la primera, como por ejemplo, el procesamiento de menas sulfuradas de baja ley (cada vez más

común), un control más sencillo de subproductos, punto importante para mejorar los aspectos medioambientales de la obtención del cobre. (COCHILCO, 2017)

El procesamiento de minerales sulfurados y/o concentrados de cobre por vía hidrometalúrgica es ventajosa, pero a la vez es compleja. Es por esto, que existen una serie de investigaciones en torno a este tema. En el presente trabajo nos centraremos principalmente en la investigación en torno a los concentrados calcopiríticos.

La calcopirita tiene como principal problema su cinética de lixiviación extremadamente lenta y la formación de una capa pasivante que inhibe su disolución. Actualmente, existen diferentes líneas de desarrollo tecnológico en torno a la lixiviación de concentrados calcopiríticos, tales como lo son trabajar en medio sulfato o en medio cloruro, el primero tiene como principal desventaja altos gastos operacionales debido al requerimiento de presiones y temperaturas altas. Mientras que el medio cloruro produce cinéticas rápidas sin la necesidad de altas presiones o temperaturas, pero su principal desventaja es la excesiva corrosión en los equipos. (COCHILCO 1, 2017.)

Además de las líneas de desarrollo mencionadas también se utilizan otras técnicas para tratar los concentrados calcopiríticos, dentro de esta tenemos la lixiviación bacteriana, en donde, la reacción de lixiviación esta catalizada por bacterias específicas. Las ventajas de este proceso son que no requiere molienda fina, posee bajo costo, ausencia de emisiones toxicas al medioambiente, bajo consumo de agua, etc. Mientras, que su principal desventaja es que se requieren condiciones especiales de temperatura, presión y pH, además de largos periodos de tiempo. (COCHILCO, 2017)

En el caso del medio sulfato existe tres procesos probados a escala comercial para concentrados calcopiríticos estos corresponden a “Total Pressure Oxidation”, “MT-DEW-SX- Process” y “BioCop”. En la tabla 1 se adjunta las características principales de cada proceso:

**Tabla 1. Procesos para concentrados calcopiríticos en medio sulfato**

| Proceso                  | Método    | Estado    | T [°C]  | P [atm] | P80 [μm] | Recuperación % |
|--------------------------|-----------|-----------|---------|---------|----------|----------------|
| Total Pressure Oxidation | Alta T°/P | Comercial | 200-230 | 30-40   | 53       | 95             |
| MT-DEW-SX-Process        | Media T/P | Comercial | 140-180 | 14      | 7        | 96-97          |
| BioCop                   | Bacterias | Comercial | 85      | 1       | 37       | 30             |

Fuente: COCHILCO, 2017.

Por otra parte, tenemos la lixiviación en medio cloruro de concentrados calcopiríticos con los procesos “CESL”, “Intec Ltd” e “HydroCopper”. En la tabla 2 se presentan las características principales de cada proceso:

**Tabla 2. Procesos para concentrados calcopiríticos en medio cloruro**

| Proceso     | Método          | Estado | T [°C] | P [atm] | P80 [μm] | Recuperación % |
|-------------|-----------------|--------|--------|---------|----------|----------------|
| CESL        | Alta T°/P       | Piloto | 150    | 15      | 37       | 80-95          |
| Intec Ltd   | Celda EW        | Piloto | 85     | 1       | 40       | 98             |
| HydroCopper | Reactor agitado | Piloto | 90     | 1       | 53       | 98             |

Fuente: COCHILCO, 2017.

Este trabajo tiene como objetivo analizar el estado actual de la lixiviación de concentrados calcopiríticos y encontrar el proceso más adecuado para su procesamiento, para esto se lleva a cabo un análisis cualitativo como el FODA y cuantitativo como lo es un análisis económico, con esto se proyectará las tendencias futuras en el procesamiento de concentrados calcopiríticos.

### 1.1. Definición del problema

La hidrometalurgia presenta desventajas importantes a considerar, tales como: (David Dreisinger, 2006)

- Recuperaciones bajas de cobre en la etapa de lixiviación primaria, debido a la cinética lenta y formación de la capa pasivante.
- Perdidas de cobre debido a co-precipitación de este con productos de hidrolisis de hierro.
- Excesiva corrosión de materiales (En lixiviación con medios clorurados)

Estos inconvenientes se pueden explicar, debido a las transformaciones superficiales que sufre el mineral al ser atacado químicamente en medios oxidantes, en donde, se forman productos intermedios de reacción muy estables en las condiciones iniciales de trabajo. Considerando este punto, es que giran los diversos estudios, para poder solucionar esa problemática que presentan los sulfuros primarios. (David Dreisinger, 2006)

Actualmente, la lixiviación de minerales y concentrados de sulfuros de cobre sigue siendo un amplio desafío, teniendo una gran cantidad de referencias y estudios respecto a este tema, encontrando estudios de lixiviación en medio sulfato, cloruro, amoniacal, bacteriana, entre otros. Pero para el caso de los concentrados la información es más limitada. Es por esta razón, que la presente memoria permitirá obtener una extensa revisión acerca del estado actual de la lixiviación de los concentrados de cobre calcopiríticos considerando las ventajas, desventajas y diferentes variables operacionales y económicas, con el fin de proponer el procesamiento más adecuado para lixiviar concentrados de calcopirita de acuerdo con la situación existente y tendencias futuras.

### **1.2. Objetivos**

#### **1.2.1 Objetivo general:**

- Analizar el estado actual de la lixiviación de concentrados calcopiríticos proyectando las tendencias futuras.

#### **1.2.1 Objetivos específicos:**

- Analizar el estado del arte respecto a la lixiviación de concentrados calcopiríticos.
- Realizar un análisis FODA cualitativo de las diferentes tecnologías disponibles.
- Proyectar la tendencia del procesamiento de concentrados calcopiríticos mediante un análisis cuantitativo que considere las variables operacionales, tecnologías disponibles y variables económicas.

## **CAPÍTULO II. REVISIÓN CRÍTICA DE LA LITERATURA**

### **2.1. Aspectos generales de la calcopirita**

La calcopirita es un mineral sulfurado de cobre cuya fórmula química corresponde a  $\text{CuFeS}_2$ , esta posee en su estructura 34,5% de Cu, 30,5% de Fe y 35% de azufre. Su peso molecular es de 183,51 g/mol con un sistema cristalino tetragonal, Tiene una dureza de 3,5-4,0 en la escala de Mohr, un punto de fusión de 880°C y una densidad relativa de 4,1 - 4,3  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  . (Lázaro, 2001)

Físicamente posee un color amarillo latón y brillo metálico, una raya negra verdosa y es frágil. Su origen es principalmente hidrotermal asociado a vetas hidrotermales y depósitos del tipo pórfido cupríferos, además, representa la mena más común de explotación de cobre a nivel mundial. (Hurlbut, 1960)

La calcopirita es un sulfuro primario que también está asociado con la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), blenda  $\text{ZnS}$ , calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), y diversos minerales de cobre secundarios. Esta es tratada principalmente por vía pirometalúrgica después de una necesaria concentración por flotación del mineral. (Hurlbut, 1960)

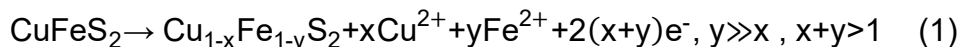
### **2.2. Pasivación de la calcopirita**

Ammou-Chokroum et al. (1977) sugirieron que la velocidad del proceso de disolución está controlada por la formación y evolución de una capa difusional compacta de un polisulfuro de cobre poco soluble. En primera instancia se tiene la formación de la capa pasiva la cual es el resultado de la menor capacidad de difusión en estado sólido del cobre respecto al hierro, mientras que para la segunda reacción corresponde a la disolución de la película pasivante con producción de una película exterior de azufre poroso la cual no afecta las reacciones. (Ammou-Chokroum et al 1977)

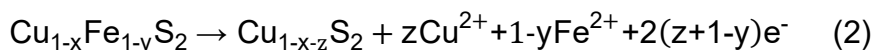
Muñoz et al.(1979) postularon que la etapa limitante de la disolución de calcopirita es el transporte de electrones a través de la capa aislante de azufre elemental. Según este modelo el azufre elemental formado separa las dos semirreacciones

anódica y catódica, lo que trae como consecuencia una limitación de la disolución de la calcopirita. (Muñoz. et al. 1979)

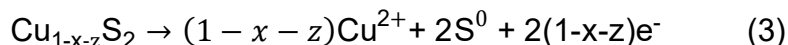
Hackl et al. (1995) proponen un modelo mixto de control difusional y químico para explicar la disolución y posterior pasivación de la calcopirita en un medio sulfato. En este modelo el hierro se lixivia preferencialmente al cobre formándose una fase intermedia de disulfuro como lo indica la semi-reacción (1): (Hackl et al. 1995)



Posteriormente, la segunda etapa es más lenta que la anterior, debido a que ocurre la disolución del disulfuro el cual permite formar un polisulfuro de cobre, como se indica en la semi-reacción (2): (Hackl et al. 1995)



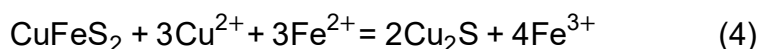
Este polisulfuro sería el responsable de la pasivación de la calcopirita, esto quiere decir que la etapa controlante de la cinética de disolución corresponde a la descomposición de este polisulfuro a iones cúpricos y azufre elemental de acuerdo a lo indicado en la semi-reacción (3). (Hackl et al. 1995)



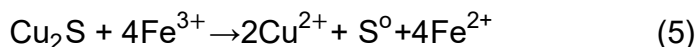
Este modelo es dependiente de la temperatura, aumentando la velocidad de disolución del polisulfuro con el aumento de temperatura a 200°C se evita completamente la pasivación de la calcopirita. (Hackl et al. 1995)

Por otra parte, Hiroyoshi et al. en el 2001, estudiaron el efecto del ion ferroso en la oxidación de la calcopirita con iones férrico en disoluciones de ácido sulfúrico y oxígeno disuelto. En este estudio se encontró que la velocidad de extracción del cobre era promovida por altas concentraciones de iones ferrosos en soluciones de ácido sulfúrico que contenían iones cúpricos. Sin embargo, estos resultados no podían explicarse en términos del modelo oxidativo típico en donde la velocidad de extracción de cobre debería disminuir por la adición de iones cúpricos y ferrosos (debido que estos iones son el producto de las reacciones anódicas y catódicas), para explicar el aumento en la velocidad de extracción causada por los iones férricos

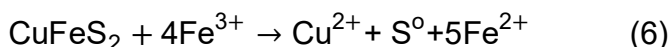
y cúpricos se propone un modelo de reacción en dos etapas, en la primera (4) la calcopirita es reducida por los iones ferrosos: (Hiroyoshi et al. 2001)



Mientras, que en la segunda viene la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  por el ion férrico, esto es de acuerdo a (5): (Hiroyoshi et al. 2001)



La suma de las reacciones (4) y (5) da la reacción global (6) que es la más aceptada para describir la lixiviación de la calcopirita en medio férrico. (Hiroyoshi et al. 2001)



En este modelo la etapa controlante de la cinética de disolución corresponde a la reducción inicial de la calcopirita, ya que, solo ocurre cuando el potencial redox de la disolución está por debajo de un potencial crítico el cual corresponde a 670 mV v/s SHE, que, a su vez es función de la concentración en la solución de los iones ferrosos y cúpricos. (Hiroyoshi et al. 2001)

Nicol et al. en el año 2003 encuentran una falla en el modelo de Hiroyoshi et al. (2001), debido a que este modelo no logra explicar como la reacción (4) se lleva a cabo a potenciales en los que es probable que este proceso no pueda producirse desde la perspectiva termodinámica, esto se debe a que el Fe (II) actúa como un agente reductor y simultáneamente Fe (III) actúa como oxidante, lo que es un mecanismo poco probable. Para plantear posibles soluciones a este problema, Nicol et al. (2003) en su estudio plantean diferentes consideraciones tanto para disoluciones no-oxidantes como disoluciones no-oxidantes/oxidantes para la disolución de calcopirita. (Nicol et al. 2003)

En el año 2015, se llevan a cabo experimentos de voltametría cíclica, los cuales permiten identificar los compuestos formados durante el pretratamiento químico. En este experimento se utilizó tanto la ausencia como la presencia de distintas concentraciones de cloruro de sodio. Obteniendo finalmente que los productos de reacción están asociados a la calcosina, covelina y polisulfuros de cobre. En el

pretratamiento químico se promueve la formación de sulfato de sodio disminuyendo la ocurrencia de azufre elemental condición favorecida sobre los 50°C. Un incremento en la concentración de cloruro a cualquier temperatura promueve la formación de polisulfuros con una mayor cristalinidad y solubilidad. Así mismo, la oxidación del azufre elemental a ion sulfato. (Ibañez et al. 2014)

Como puede notarse, la Pasivación de la calcopirita ha sido ampliamente investigada por diversos autores, consiguiendo un gran número de estudios en torno a este tema. Sin embargo, no se ha llegado a un consenso científico de sus posibles causas y como evitarla.

Hasta la fecha, las diversas investigaciones han arrojado como resultado las siguientes posibles causas:

- I. La formación de una capa de precipitado de hierro que bloquea el contacto entre la calcopirita y su solución lixiviante (Stott et al. 2000, Cordoba et al. 2008)
- II. La formación de una capa de azufre elemental, que reduce la difusión del agente de lixiviación a la superficie de reacción del mineral (Caneiro et al. 2007, Muñoz et al. 1979)
- III. La formación de una capa intermedia durante la reacción de disolución de la calcopirita, como sulfuros disulfuros o compuestos de polisulfuros, que tienen cinética de disolución lenta y por lo tanto controlan la velocidad neta del proceso (Klauber et al. 2008, Harmer et al. 2006, Parker et al. 2008)

Respecto a la termodinámica de la calcopirita, tenemos que la disolución de la calcopirita ocurre posterior a los 0,28V, mediante su transformación en especies menos refractarias como calcosina y covelina cuando aumenta el potencial redox. Mientras, que entre los 0,6V-0,7V y pH bajo 1,6 se tienen los iones cúpricos, azufre elemental y ferroso como resultado de la disolución de la covelina, por lo que bajo esta región la calcopirita estaría sometida a una lixiviación cúprica. Mientras que si se encuentra en potenciales sobre 0,78V es una lixiviación férrica, tal como se muestra en la ilustración 1.

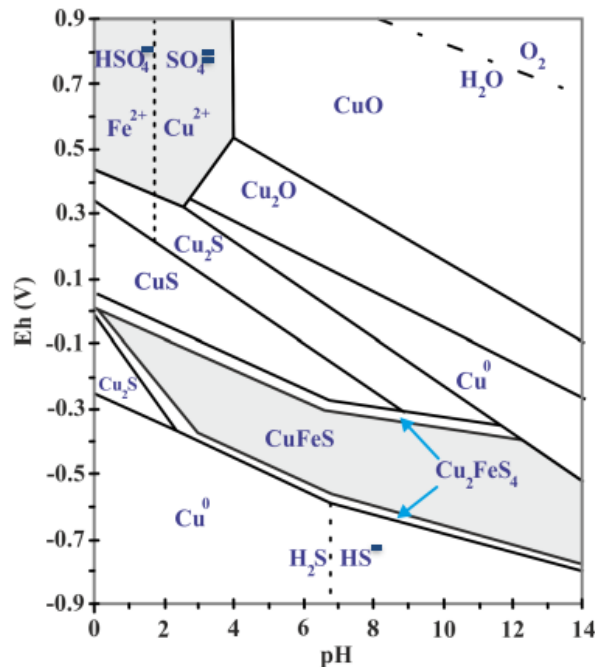


Ilustración 1. Diagrama Pourbaix sistema CuFe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O a 25°C (Córdoba, Muñoz, Blázquez, González & Ballester, 2008)

### 2.3. Descripción general procesamiento hidrometalúrgico

La hidrometalurgia es un área de la metalurgia extractiva que utiliza soluciones acuosas como medio de reacción para disolver, extraer y separar (Lixiviación) y purificar (Extracción por solventes). (Ibáñez et al. 2014)

Dependiendo la ley del mineral, es que se determina el tipo de procesamiento o tecnología de lixiviación a emplear, como por ejemplo:

- **Lixiviación in situ:** esta se lleva a cabo en yacimientos que no pueden ser explotados de forma convencional por razones técnicas o económicas regando directamente el yacimiento. Respecto a la recuperación estas pueden tomar largos periodos de tiempo de la orden de años y son muy variables. Esta se caracteriza por tener bajos costos de inversión y de operación (Simpson et al. 2003, Ibáñez et al. 2014). La ventaja de operar con una lixiviación in situ es que habrá menor perturbación en terrenos, menor consumo energético y menor generación de desechos, por otra parte, su principal desventaja es que existe el riesgo que las soluciones ácidas

contaminen las agua subterráneas y superficiales si no existe un correcto control. (Maksaev et al. 2001)

- **Lixiviación en botaderos:** Ese tipo de lixiviación se aplica a desmontes o sobrecargas de minas a rajo abierto a mineral de baja ley, menor a 0,4% el cual no puede ser procesado por métodos convencionales. Este no requiere inversión en mina, y no tiene costos asociados a transporte, además sus recuperaciones van desde el 40 a 60% de extracción. Por otra parte, cabe destacar que en el caso del cobre es alrededor 3 años de operación. Sin embargo, puede ser posible una lixiviación bacteriana de sulfuros de cobre donde se requiera riego intermitente y nutrientes. (Ibáñez et al. 2014, Simpson et al. 2003)
- **Lixiviación en pilas química y bacteriana:** El mineral puede ser óxido, mixto o sulfuro y puede recibir pretratamiento de lixiviación como curado férrico, curado ácido o aglomeración. En esta lixiviación las pilas se riegan con una solución lixivante de donde se obtiene una solución rica en cobre llamada PLS (Pregnant Leach Solution), la cual tiene una concentración entre 3 a 10 g/L de cobre. Por otra parte, sus extracciones son en un periodo de 2 a 3 meses para el caso de óxidos y unos 12 meses para el caso de los sulfuros secundarios. Mientras que, para la lixiviación bacteriana de minerales sulfurados, las bacterias se pueden reproducir de forma natural en las pilas dependiendo de las condiciones en las que se encuentren. Una de las principales ventajas de este método es su bajo costo y que es amigable con el medio ambiente, mientras que como desventaja se tiene que es complejo mantener en óptimas condiciones a las bacterias. (COCHILCO, 2017)

**Lixiviación por agitación:** La aplicación de este método requiere que el mineral este finamente molido, razón por la cual se aplica a minerales con leyes altas, esto se debe a que se debe justificar la inversión de un proceso de molienda. Esta, se puede llevar a cabo por medios mecánicos o bien con aire, además de tener otros factores que pueden ayudar a mejorar el proceso como la velocidad de agitación, la temperatura, presión y uso de reactivos y

oxidantes altamente agresivos. En el caso que se excedan las condiciones de temperatura o de presión ambientales el reactor es conocido como autoclave, estos se utilizan con frecuencia en concentrados refractarios como es el caso de la calcopirita, la cual tiene procesos que requieren altas temperaturas y presiones. (Domic, 2001)

Independiente el tipo de lixiviación que sea aplicada, el producto esperado es una solución rica en cobre llamada PLS, la cual pasa posteriormente a etapas de purificación como lo es la extracción por solventes. En esta etapa el PLS entra en contacto con un orgánico descargado, donde este se carga del mineral de interés en la primera etapa de extracción, luego el producto obtenido en este proceso pasa a la etapa de re-extracción en donde, el orgánico cargado entra en contacto con un electrolito pobre, obteniendo finalmente como producto un orgánico descargado y una solución rica en cobre llamada electrolito rico.

Finalmente, este electrolito rico es pasado a una etapa de electro-obtención en donde la solución pasará a unas celdas que disponen en su interior ánodos (+) que es por donde entra la corriente eléctrica y cátodos (-) por donde sale la corriente. En estas celdas se hace circular una corriente eléctrica, esto provoca que los iones de cobre presentes en la solución son atraídos por la carga negativa del cátodo, donde estos se reducen depositándose en su superficie dando origen finalmente al producto final con un alto grado de pureza.

### **2.3.1 Hidrometalurgia en concentrados de sulfuros de cobre**

Actualmente, existen diversas líneas de desarrollo para procesar concentrados de calcopirita, estos se pueden clasificar en dos grandes grupos: lixiviación en medio cloruro y lixiviación en medio sulfato. (COCHILCO , 2017.)

#### **2.3.1.1 Lixiviación en medio sulfato**

En medio sulfato existen al menos tres procesos probados a escala comercial para lixiviar sulfuros primarios: Total Pressure Oxidation, MT-DEW-SX process y Alliance Copper BioCop<sup>TM</sup> process. La ventaja que posee trabajar en medio sulfato, es que

es una tecnología probada, con menores costos de inversión, ya que, se puede utilizar las instalaciones de extracción por solventes y electro-obtención. Sin embargo, las desventajas se encuentran en los costos operacionales debido al gran consumo de energía que se debe utilizar para altas presiones y temperaturas, además de una molienda fina, que es la que necesita el proceso. (COCHILCO, 2017.)

Por otro lado, los procesos de biolixiviación requerirían menores costos respecto al resto de las alternativas, ya que no necesitan presiones ni temperaturas elevadas, ni molienda fina ya que el tamaño de partícula requerido es mayor. No obstante, el proceso debe mantener equilibrios delicados para mantener vivos y en condiciones óptimas a los microorganismos, limitando los procesos en cuanto a variables operacionales. Este control se traduce en la utilización de caliza para neutralizar el medio y evitar caídas de pH, con los costos que significa y los problemas operativos que traerían los residuos de cal aguas abajo. (COCHILCO, 2017.)

#### **2.3.1.2. Lixiviación en medio cloruro**

El ion cloruro ha sido estudiado como ion lixiviante para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados de cobre. Dentro de los avances concretados está la lixiviación de sulfuros secundarios con adición de cloruros a escala comercial pero también se ha avanzado en la lixiviación en medio cloruro aplicada a sulfuros primarios. (COCHILCO, 2017)

#### **2.4 Estudios previos**

**“Kinetic study of chalcopyrite dissolution with iron (III) chloride in methanesulfonic acid”**, (Hidalgo et al. 2018).

En este estudio se analiza el comportamiento del ácido metanosulfónico (MSA) como lixiviante de cobre con cloruro férrico como oxidante. Además de estudiar la cinética de lixiviación, efecto de la concentración inicial de ácido MSA, efecto de la concentración inicial de hierro (III), efecto del tamaño de partícula y efecto de la temperatura para una muestra inicial la cual es rica en calcopirita. (Hidalgo et al. 2018).

Para analizar los efectos mencionados, se realizan experimentos en un tanque agitado con una solución que contiene 1 g de calcopirita con 10 mL de solución lixivante, con las condiciones experimentales presentes en la tabla 3.

**Tabla 3. Condiciones experimentales**

| <b>Condiciones experimentales iniciales</b> |                   |
|---------------------------------------------|-------------------|
| Masa de calcopirita                         | 1 g               |
| Volumen de solución                         | 10 ml             |
| Tamaño de partícula                         | -38 $\mu\text{m}$ |
| Concentración $\text{FeCl}_3$               | 3 mol/L           |
| Concentración MSA                           | 0.5 mol/L         |
| Sólidos cargados                            | 10% peso/peso     |
| Temperatura                                 | 90°C              |

De estos experimentos se obtiene el % de extracción de cobre versus tiempo, para distintos valores de las variables a estudiar. Para el efecto de la concentración inicial de ácido MSA se obtiene el % de extracción de cobre para un tiempo aproximado de 25 horas, para concentraciones de ácido  $0.75 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$ ,  $0.5 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$ ,  $0.1 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$  y  $0,05 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$ . Los resultados permiten concluir que la extracción de cobre no varía significativamente con la concentración de MSA, lo que implica que la disolución es independiente de la concentración de ácido inicial. (Hidalgo et al. 2018).

Considerando además que los iones férricos y ferrosos son altamente solubles en MSA debido a la formación de metanosulfonatos solubles, Se puede inferir que la función principal del MSA puede ser prevenir la hidrólisis del hierro mediante la formación de metanosulfonato ferroso  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$  altamente soluble. (Hidalgo et al 2018).

En la ilustración 2, se puede observar que la mayor diferencia en la lixiviación ocurrió para los experimentos con  $0.1$  y  $0.5 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$  de MSA y 4 h, con una diferencia de extracción de cobre del 17.5%. Todos los experimentos que se llevaron a cabo durante 24 horas lograron una extracción de cobre del 100% lo que permitió concluir que no existía variación significativa en el % de extracción de cobre durante las 24 horas para las distintas concentraciones de MSA evaluadas. Además, el pH de la solución final quedó por debajo de -0,5 esto representa una ventaja en términos de

uso de ácido porque se puede lograr un grado de lixiviación similar a una baja concentración de ácido. (Hidalgo et al. 2018).

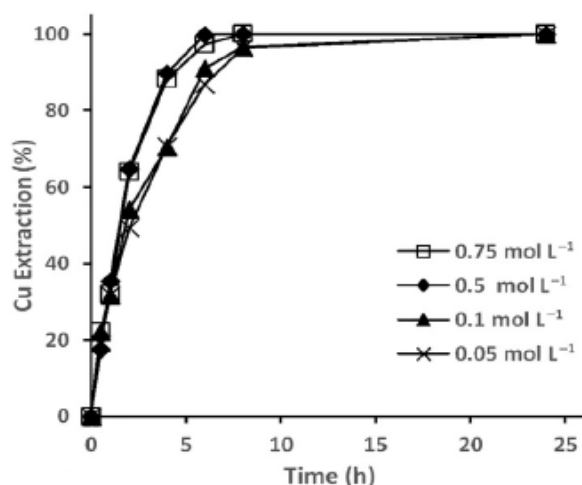


Ilustración 2: Efecto de la concentración del MSA en el % de extracción de cobre versus tiempo de lixiviación. (T: 90°C, Tamaño partícula: -38  $\mu$ m, FeCl<sub>3</sub>:3 mol/L)

En la ilustración 3, se muestra el efecto de la concentración inicial de hierro (III) en el % de extracción de cobre en función del tiempo. Se puede observar que la tasa de lixiviación aumentó ligeramente con un aumento en la concentración de cloruro férrico, debido a que se utilizaron concentraciones iniciales altas, este cambio fue pequeño, por lo que no vario significativamente el % de extracción de cobre para las concentraciones de hierro consideradas. (Hidalgo et al. 2018).

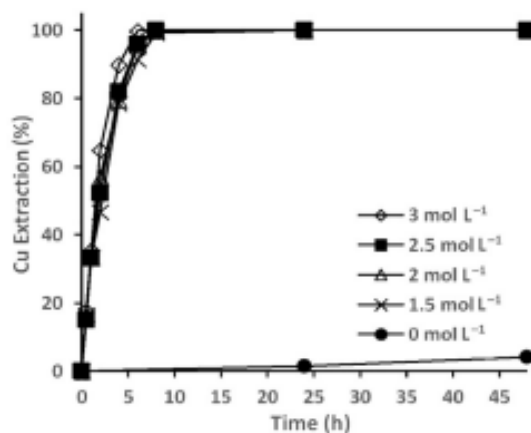


Ilustración 3. Efecto de la concentración de hierro (III) en el % de extracción de cobre versus tiempo de lixiviación. (T: 90°C, Tamaño partícula: -38  $\mu$ m, FeCl<sub>3</sub>:3 mol/L)

En la ilustración 4, se tiene el efecto del tamaño de partícula en el % de extracción de cobre en función del tiempo. De este gráfico puede inferirse que la extracción de cobre fue altamente dependiente del tamaño de partícula, debido a que pequeños aumentos en el tamaño de partícula aumentaron el tiempo de reacción para lograr la recuperación completa del cobre en varias horas. Por ejemplo, se requirieron 120 h para la disolución total del tamaño de partícula más grueso en comparación con 8 h para el tamaño de partícula más fino, por lo que el tamaño de partícula si resulta influyente en el % de extracción del cobre. (Hidalgo et al. 2018).

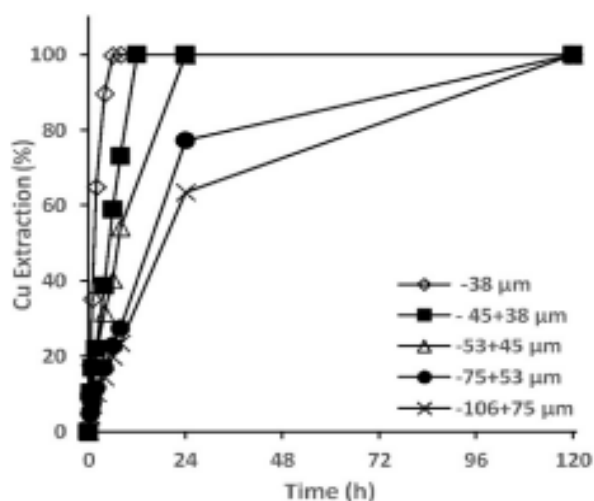


Ilustración 4. Efecto del tamaño de partícula en el % de extracción de cobre versus tiempo para diferentes tamaños. (T: 90°C, Tamaño partícula: -38 µm, FeCl<sub>3</sub>:3 mol/L)

En la ilustración 5 se tiene el efecto de la temperatura en el % de extracción del cobre en función del tiempo. Se puede notar del gráfico adjunto que la extracción del cobre aumenta a medida que incrementa la temperatura, esto se debe, a que el proceso es endotérmico y la adición de energía es un requisito importante para la disolución. Por otra parte, se tiene que no se logró una disolución máxima después de 168 horas a 40 °C, pero el gráfico sugiere que la muestra continuará reaccionando después de 168 horas. Además, existe una diferencia de tiempo de 120 horas hasta la disolución máxima entre 90 °C y 70 °C, lo que significa que un ligero aumento de temperatura tiene un fuerte efecto sobre la cinética de reacción. Este comportamiento puede ser un indicador del mecanismo de reacción porque los

procesos controlados por reacciones químicas exhiben grandes diferencias para pequeños cambios de temperatura (Dreisinger y Abed, 2002).

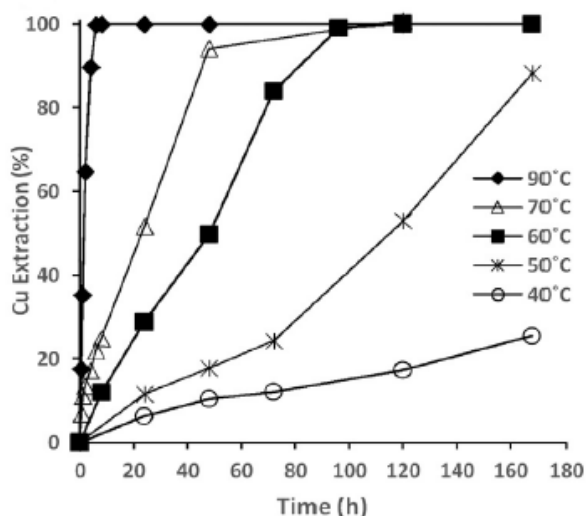


Ilustración 5. Efecto de la temperatura en el % de extracción de cobre versus tiempo para diferentes valores de temperatura. (T: 90°C, Tamaño partícula: -38  $\mu\text{m}$ ,  $\text{FeCl}_3$ :3 mol/L)

Para realizar el estudio cinético se tiene en consideración que la disolución de la calcopirita en condiciones ácidas es una reacción heterogénea y depende de la concentración del reactivo y su cambio durante la reacción (esto se asocia a la fracción transformada y su variación en el tiempo del modelo cinético). Es por esto, que se puede establecer una ecuación de velocidad la cual permite proporcionar una relación entre los datos experimentales y el tiempo, estas funciones suelen ser empíricas y son utilizadas para determinar el mecanismo de reacción y la constante de velocidad. (Hidalgo et al. 2018).

Se elige el modelo del núcleo recesivo sin reaccionar, en el cual se considera que la reacción se produce primero en la superficie exterior de la partícula. La zona de reacción se desplaza entonces hacia el interior del sólido, dejando tras de sí material completamente convertido y sólido inerte (ceniza). (Hidalgo et al. 2018).

Por otro lado, los datos experimentales obtenidos son analizados mediante las seis ecuaciones presentadas en la ilustración 6:

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

Determination coefficients ( $R^2$ ) for six kinetic experimental equations for selected experimental variables.

| $R^2$                                                 |      | Film diffusion control  | Diffusion control through a product layer (cylindrical particles) | Diffusion control through a product layer (spherical particles) | Surface chemical-reaction control (spherical small or large particles) | Film diffusion control (spherical small particles) | Film diffusion control (spherical large particle) |
|-------------------------------------------------------|------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Variable                                              | x    | $x + (1 - x)\ln(1 - x)$ | $1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)$                                   | $1 - (1 - x)^{1/3}$                                             | $1 - (1 - x)^{2/3}$                                                    | $1 - (1 - x)^{1/2}$                                |                                                   |
| Fe <sup>3+</sup> concentration (mol L <sup>-1</sup> ) |      |                         |                                                                   |                                                                 |                                                                        |                                                    |                                                   |
| 3                                                     | 0.70 | 0.98                    | 0.96                                                              | 0.99                                                            | 0.87                                                                   | 0.94                                               |                                                   |
| 2.5                                                   | 0.81 | 0.97                    | 0.97                                                              | 0.99                                                            | 0.94                                                                   | 0.99                                               |                                                   |
| 2                                                     | 0.79 | 0.99                    | 0.97                                                              | 0.99                                                            | 0.93                                                                   | 0.98                                               |                                                   |
| 1.5                                                   | 0.83 | 0.98                    | 0.96                                                              | 0.99                                                            | 0.95                                                                   | 0.98                                               |                                                   |
| Particle size (μm)                                    |      |                         |                                                                   |                                                                 |                                                                        |                                                    |                                                   |
| 38                                                    | 0.70 | 0.98                    | 0.96                                                              | 0.99                                                            | 0.87                                                                   | 0.94                                               |                                                   |
| 45                                                    | 0.97 | 0.90                    | 0.88                                                              | 0.99                                                            | 0.99                                                                   | 0.99                                               |                                                   |
| 53                                                    | 0.95 | 0.92                    | 0.91                                                              | 0.98                                                            | 0.99                                                                   | 0.97                                               |                                                   |
| 75                                                    | 0.91 | 0.97                    | 0.97                                                              | 0.94                                                            | 0.97                                                                   | 0.93                                               |                                                   |
| 106                                                   | 0.97 | 0.98                    | 0.97                                                              | 0.92                                                            | 0.97                                                                   | 0.97                                               |                                                   |
| MSA concentration (mol L <sup>-1</sup> )              |      |                         |                                                                   |                                                                 |                                                                        |                                                    |                                                   |
| 0.75                                                  | 0.70 | 0.98                    | 0.99                                                              | 0.99                                                            | 0.88                                                                   | 0.95                                               |                                                   |
| 0.5                                                   | 0.70 | 0.98                    | 0.96                                                              | 0.99                                                            | 0.87                                                                   | 0.94                                               |                                                   |
| 0.1                                                   | 0.78 | 0.98                    | 0.97                                                              | 0.98                                                            | 0.93                                                                   | 0.96                                               |                                                   |
| 0.05                                                  | 0.82 | 0.98                    | 0.96                                                              | 0.99                                                            | 0.93                                                                   | 0.97                                               |                                                   |
| Temperature (°C)                                      |      |                         |                                                                   |                                                                 |                                                                        |                                                    |                                                   |
| 90                                                    | 0.70 | 0.98                    | 0.96                                                              | 0.99                                                            | 0.87                                                                   | 0.94                                               |                                                   |
| 70                                                    | 0.93 | 0.90                    | 0.88                                                              | 0.97                                                            | 0.97                                                                   | 0.98                                               |                                                   |
| 60                                                    | 0.99 | 0.80                    | 0.77                                                              | 0.94                                                            | 0.98                                                                   | 0.96                                               |                                                   |
| 50                                                    | 0.97 | 0.73                    | 0.72                                                              | 0.94                                                            | 0.96                                                                   | 0.95                                               |                                                   |
| 40                                                    | 0.90 | 0.97                    | 0.97                                                              | 0.91                                                            | 0.91                                                                   | 0.91                                               |                                                   |

Ilustración 6. Coeficientes de determinación  $R^2$  para seis ecuaciones experimentales cinéticas para variables experimentales seleccionadas.

El análisis realizado según las ecuaciones presentadas en la ilustración 6, arrojaron que cuando el proceso es controlado por difusión en la película gaseosa mostraron la correlación más pobre y se descartaron. Mientras, que los coeficientes de determinación más altos se obtuvieron para cuando el proceso es controlado por la reacción química, que confirma el mecanismo sugerido por el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción y concuerda con otros análisis cinéticos publicados que utilizan iones férricos como un oxidante. (Hidalgo et al. 2018).

Finalmente, se puede concluir de este estudio que la concentración de MSA tuvo una influencia menor en la tasa de lixiviación y la extracción de cobre fue posible incluso a la concentración de ácido más baja. Debido a que se proporcionó un exceso de oxidante, no se requirió regeneración de iones férricos y la función principal del ácido fue prevenir la hidrólisis. (Hidalgo et al. 2018).

Por otra parte, se requieren experimentos adicionales para determinar la concentración de ácido más baja antes de que la hidrólisis del hierro se vuelva problemática, cabe recordar, que la pasivación de la calcopirita se produce a causa

de la formación de jarositas a partir de la hidrólisis del hierro, afectando por ende la lixiviación. La concentración de iones férricos no tiene una influencia importante en la cinética dentro del rango probado (1.5-3 mol/L). (Hidalgo et al. 2018).

El tamaño de partícula y la temperatura tuvo una influencia significativa en la cinética, ocurriendo grandes cambios en la velocidad de reacción para pequeñas variaciones en el tiempo. El análisis de los datos de temperatura indicó que la cinética está controlada por la reacción química. Lo anterior es apoyado por un cálculo de la energía de activación por diferentes métodos. La energía de activación promedio fue 101.3 kJ /mol. (Hidalgo et al. 2018).

Para aplicaciones hidrometalúrgicas, como en una lixiviación en pilas o una aplicación de recuperación in-situ, el uso de un ácido reciclable, junto con iones férricos y salmuera que contenga cloruro constituiría una opción confiable para la extracción de calcopirita. Debido a sus ventajas ambientales, como su baja corrosividad, MSA podría representar una opción viable para las operaciones de recuperación in-situ. (Hidalgo et al. 2018).

**“Leaching of chalcopyrite ore agglomerated with high chloride concentration and high curing periods”** (Yévenes et al. 2018).

Este estudio informa sobre el efecto de la adición de iones cloruro en la aglomeración y el efecto del tiempo de curado en el proceso general de lixiviación del mineral de calcopirita. La muestra utilizada contenía 89,3% de calcopirita, 7,2% de calcocita, 1,2% de bornita, 1,1% de covelina y 1,2% de otros minerales. Esta es sometida a distintas pruebas variando cantidad de cloruro de sodio, ácido sulfúrico y tiempo del curado, considerando dos métodos diferentes para colocar la sal durante los ensayos de laboratorio. (Yévenes et al. 2018).

Estos ensayos de aglomeración se realizaron en un tambor de polipropileno discontinuo a escala de laboratorio de 16 cm de diámetro con un volumen de 5 L a través de un sistema de rodillos rotativos operados a una velocidad de rotación de 75 rpm. La selección de la velocidad del tambor se basó en pruebas preliminares

de aglomeración a 50, 60, 75 y 80 rpm, que mostraron que 75 rpm eran las más eficientes. (Yévenes et al 2018).

Para todas las pruebas de aglomeración, se utilizaron 3 kg de mineral triturado bien mezclado con un tamaño superior de partícula de <6,5 mm. Se agregaron a la aglomeración diferentes cantidades de cloruro (como NaCl sólido), ácido y la cantidad requerida de agua para obtener un 10% de humedad. Los aglomerados producidos se colocaron en columnas y se dejaron reposar por períodos específicos, dependiendo de la condición experimental. En la tabla 4 aparece las condiciones experimentales de los 11 test llevados a cabo, bajo las diferentes condiciones de cloruro, ácido sulfúrico, tiempo del curado y los dos métodos de colocación de sal, los cuales están explicados en la ilustración 7.

**Tabla 4. Condiciones iniciales**

| Nº test | Método de colocación de sal | NaCl kg/t | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kg/t | días de tiempo de curado |
|---------|-----------------------------|-----------|-------------------------------------|--------------------------|
| 1       | a)                          | 100       | 20                                  | 48                       |
| 2       | a)                          | 200       | 20                                  | 48                       |
| 3       | b)                          | 30        | 20                                  | 48                       |
| 4       | b)                          | 0         | 20                                  | 48                       |
| 5       | b)                          | 20        | 20                                  | 48                       |
| 6       | b)                          | 50        | 20                                  | 48                       |
| 7       | b)                          | 70        | 20                                  | 48                       |
| 8       | b)                          | 160       | 100                                 | 15                       |
| 9       | b)                          | 160       | 100                                 | 30                       |
| 10      | b)                          | 160       | 100                                 | 50                       |
| 11      | b)                          | 160       | 100                                 | 80                       |

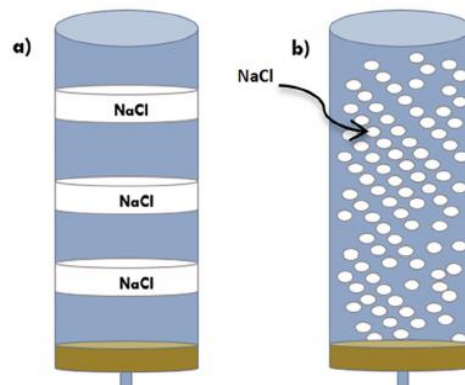


Ilustración 7. Métodos de colocación de sal a) Cloruro de sodio agregado en capas intercaladas b) Cloruro de sodio agregado en la aglomeración.

- Efecto de la adición de sal

El resultado de la influencia de la cantidad de sal agregada se muestra en la ilustración 8, en donde, se visualiza claramente que después de 30 días de lixiviación se obtiene una disolución ligeramente mayor cuando se agrega cloruro de sodio directamente en la etapa de aglomeración (método b), donde la distribución del cloruro de sodio es homogénea en todo el lecho de mineral. Esta distribución homogénea permite que la sal se disuelva fácilmente y participe en la reacción química. Los resultados también demuestran que para obtener velocidades de disolución similares con el método a) es necesario agregar una concentración mucho mayor de NaCl, hasta 200 kg/t. Quizás este hallazgo sea útil para la operación a escala industrial para evitar cualquier problema de corrosión con el uso de cloruro en cualquier equipo (tambores de aglomeración, transportadores, etc.). Por lo tanto, cargar las sales directamente en capas intercaladas (una capa de mineral aglomerado y luego una capa de NaCl sólido) dentro de la pila podría ser una alternativa interesante. (Yévenes et al. 2018).

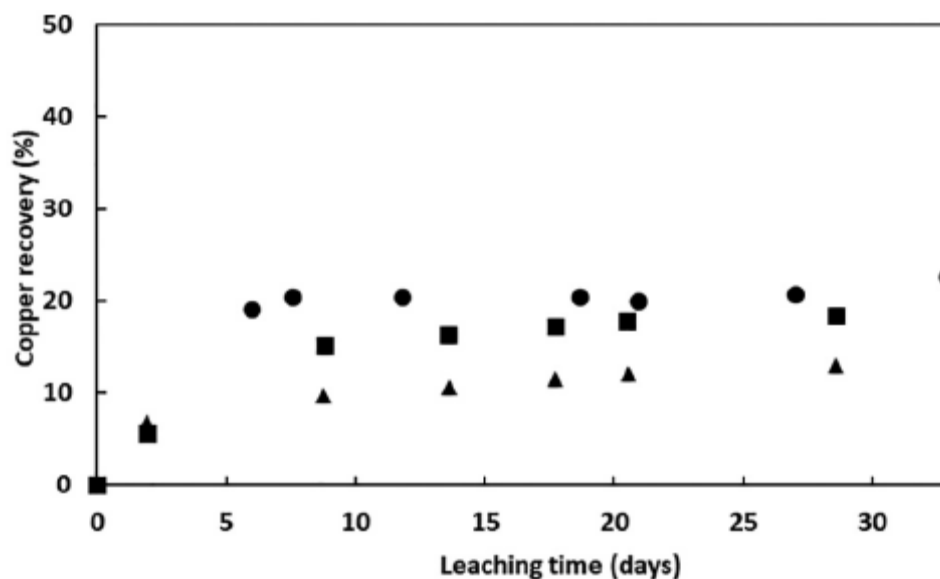


Ilustración 8. Efecto de la adición de cloruro de sodio. ■ 200 kg/t de NaCl añadidos en capas intercaladas después de la etapa de aglomeración ▲ 100 kg/t de NaCl añadidos en capas intercaladas después de la etapa de aglomeración ● 30 kg/t de NaCl añadidos durante la etapa de aglomeración.

- Efecto de la concentración de cloruro

Los resultados del efecto de la concentración de cloruro se pueden observar en la ilustración 9, en donde se presenta la disolución de calcopirita durante la lixiviación en columna bajo las condiciones de aglomeración de 0, 20, 50 y 70 kg/t (kg de sales por tonelada de mineral) de cloruro y 20 kg/t de ácido sulfúrico con 2 días de curado. Los minerales de aglomerado curados se lixiviaron en columnas con una solución de refinado estándar en las mismas condiciones durante 15 días. En la ilustración 9 puede observarse que la mejor tasa de disolución se obtuvo a los 20 kg/t, mientras que a mayores concentraciones de cloruro como 50 y 70 kg/t la disolución de cobre es menor, esto puede explicarse con un estudio realizado por Lu et al. en el año 2000, en donde, se observa que la presencia de mayores concentraciones de cloruro durante la lixiviación de calcopirita provoca precipitación de natrojarosita, lo que trae como consecuencia la pasivación de esta.

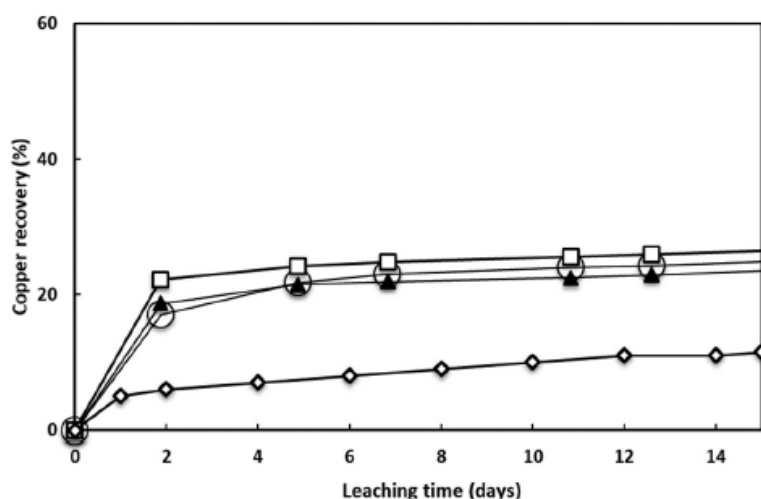


Ilustración 9. Disolución de cobre por lixiviación de calcopirita aglomerado con diferentes concentraciones de ion cloruro.  $\diamond$  0 kg/t  $\text{Cl}^-$ ,  $\square$  20 kg/t  $\text{Cl}^-$ ,  $\blacktriangle$  50 kg/t  $\text{Cl}^-$  y  $\circ$  70 kg/t  $\text{Cl}^-$ .

Por último, se puede inferir que la adición de cloruro es un aporte en la tasa de disolución debido a que el experimento que se lixivio con 0 kg/t de cloruro, fue donde se obtuvo la menor cantidad de disolución de cobre. Finalmente, se tiene que estos resultados confirman observaciones preliminares de que la presencia de iones cloruro es necesaria para mejorar la cinética de lixiviación, pero que altas

concentraciones de cloruro no son esenciales en las condiciones estudiadas por Velásquez-Yévenes et al., 2010; Carneiro et al. 2007; Lu et al. 2000; Hirato et al. 1987; Wilson et al. 1981 y Dutrizac, 1990. (Yévenes et al. 2018)

Además de analizar el efecto del ion cloruro sobre la disolución del cobre, se muestra como varia el pH en la ilustración 10 durante la lixiviación del mineral aglomerado para concentraciones de ion cloruro de 0, 20, 50 y 70 kg/t respectivamente. Todas las muestras comienzan con un pH alto durante los primeros dos días, pero luego de 4 a 6 días la muestra con menor pH es la 20 Kg/t seguido de 70 kg/t, 50kg/t y finalmente 0 kg/ton con el mayor pH. (Yévenes et al. 2018).

También se tiene que los valores del potencial de solución efluente de las cuatro columnas oscilaron entre 590 y 650 mV vs SHE. Este rango es consistente con la ventana de potencial propuesta por Velásquez et al. (2010) y Nicol et al. (2017), en los que se potencia la disolución de la calcopirita. Es bien sabido que la formación de complejos de cloro también es responsable del efecto beneficioso del cloruro sobre la cinética de disolución. Senanayake et al. (2007) y Nicol et al. (2010) afirman que un aumento de la concentración de cloruro en el sistema permite una disminución del potencial de solución debido a la formación de complejos cuprosos. (Yévenes et al. 2018).

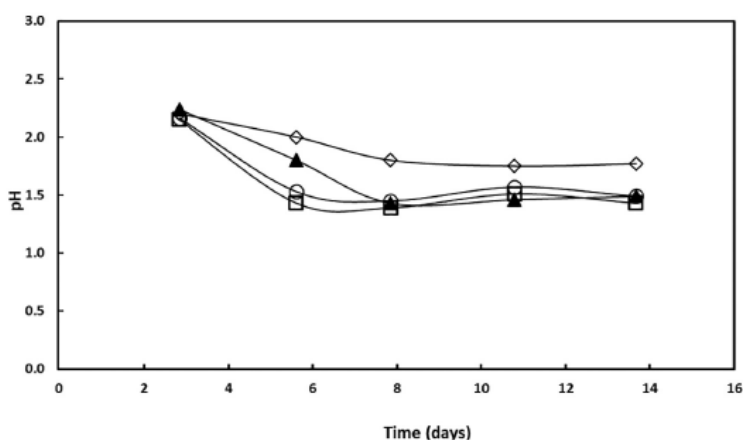


Ilustración 10. Variación del pH durante la disolución del cobre del mineral de calcopirita que se aglomeró con diferente concentración de iones cloruro. ◇ 0 kg/t Cl<sup>-</sup>, □ 20 kg/t Cl<sup>-</sup>, ▲ 50 kg/t Cl<sup>-</sup> y ○ 70 kg/t Cl<sup>-</sup>.

Por otra parte, cabe destacar que se observó un precipitado a través de las columnas acrílicas transparentes durante los primeros días, pero el precipitado desapareció a medida que disminuyó el pH. Se asumió que el precipitado podría ser jarosita como natrojarosita. Esta suposición fue confirmada por las bajas tasas de extracción de hierro obtenidas durante los primeros días de lixiviación (cerca de cero) y el color marrón amarillento del precipitado. (Yévenes et al. 2018).

- Efecto del periodo de curado

Se estudiaron diferentes tiempos de curado utilizando el mineral de la aglomeración con 100 g/L ácido sulfúrico, 160 g/L  $\text{Cl}^-$  y 0.5 g/L Cu (II) a temperatura ambiente. Después del curado, las muestras se lixiviaron con refinado estándar durante 20 días en las mismas condiciones a temperatura ambiente. De los resultados mostrados en la ilustración 11 se desprende claramente que la disolución del cobre del mineral de calcopirita aumenta a medida que aumenta el tiempo de curado, logrando una extracción del 60% cuando el mineral aglomerado se dejó curar durante 80 días, este porcentaje de extracción representa un incremento del 35% sobre los obtenidos cuando la lixiviación se realizó con un mineral aglomerado y curado durante 15 días. Incluso 50 días de curado podrían mejorar la disolución de un mineral de calcopirita y obtener una extracción dentro del 8% del mineral aglomerado curado durante 80 días. (Yévenes et al. 2018).

Como se explicó, durante el período de curado, el ácido en la aglomeración permite la disolución de los minerales solubles en ácido antes del riego, por lo que los iones cloruro en este caso inician la oxidación de los minerales de sulfuro antes del riego. Por lo tanto, períodos de curado más largos permitirían que las partículas de mineral de cobre estuvieran más tiempo en contacto con las altas concentraciones de ácido y cloruro para reaccionar químicamente, generando especies solubles que se solidifican o cristalizan con el tiempo. Estas especies luego se disuelven durante la etapa de lixiviación y, por lo tanto, aumentan la velocidad de disolución. (Yévenes et al. 2018).

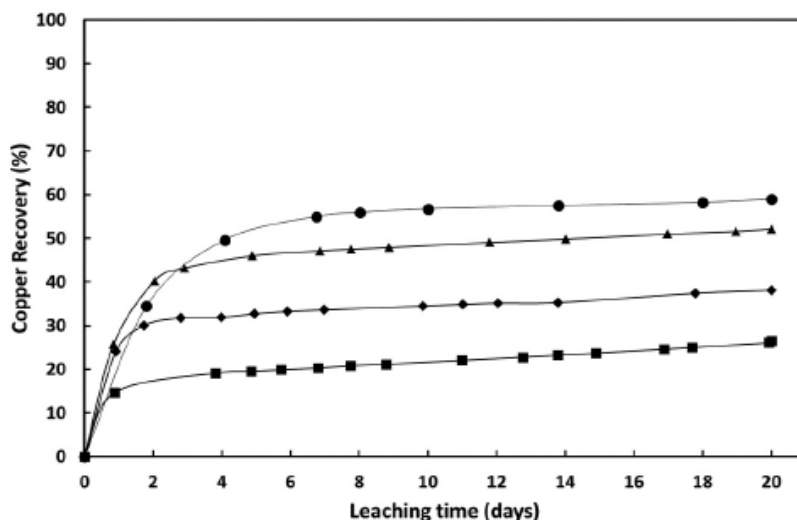


Ilustración 11. El efecto del tiempo de curado sobre la disolución del cobre del mineral de calcopirita. ■ 15 días de curado ◆ 30 días de curado ▲ 50 días de curado ● 80 días de curado.

Se podría proponer que, a escala industrial, una planta de lixiviación en pilas con mineral de sulfuro en condiciones ambientales, la aglomeración podría realizarse con concentraciones más altas de ácido y adición de sal sólida como fuente de cloruro y curar los aglomerados por períodos más prolongados. Esto reduciría los períodos de riego y aumentaría la extracción general de cobre en una planta de lixiviación en pilas. (Yévenes et al. 2018).

En el estudio se vio la importancia de la influencia de los iones cloruros y los días de curado, variando diferentes condiciones obteniendo así información relevante en torno a este tema, concluyéndose que: (Yévenes et al. 2018).

- Durante los 2 primeros días de riego se observó una disolución similar independientemente de la concentración de cloruro del aglomerado y curado durante 48 h. Sin embargo, la columna con mineral aglomerado sin adición de cloruro se lixivió a la velocidad más baja. Posteriormente, en todos los experimentos, se obtuvo una velocidad similar de disolución lenta. Los resultados confirman las observaciones de investigaciones anteriores de que la presencia de iones de cloruro es necesaria para mejorar la cinética de lixiviación, aunque las concentraciones altas de cloruro no son esenciales.

- Se ha demostrado que el mineral aglomerado con altas concentraciones de ácido y cloruro, curado durante períodos prolongados mejora la velocidad de disolución de un mineral de calcopirita. En estas condiciones, los valores de pH permanecen bajos debido a un aumento en la actividad de los protones en presencia de iones cloruro.
- Los períodos prolongados de curado pueden ser beneficiosos para una operación de lixiviación en pilas a escala industrial que procesa minerales de sulfuro de cobre, ya que acorta el ciclo de lixiviación, lo que reduce los requisitos de riego y la consecuente mejora general de la gestión de la solución/agua.

**“Kinetics of chalcopyrite leaching in either ferric sulphate or cupric sulphate media in the presence of NaCl”.** (Veloso et al. 2016)

Este estudio investiga la cinética de lixiviación de una muestra de calcopirita, teniendo en cuenta el efecto de la distribución del tamaño de partícula (PSD) a través del enfoque de Gbor y Jia (2004) para el SCM (Shrinking core model). También se estudian los efectos de la temperatura y el tipo de oxidante (iones férrico o cúprico) sobre la velocidad de disolución de la calcopirita en medios combinados de cloruro de sulfato. (Veloso et al. 2016)

El modelo que se utiliza en los estudios cinéticos considera el efecto de la distribución del tamaño de partícula (PSD de Rosin-Rammler), y está representado por la siguiente expresión (7): (Veloso et al. 2016)

$$X_B = 1 - \int_{D_t}^{D_{\max}} (f(D,t))(p(D))dD \quad (7)$$

$X_B$  = Fracción convertida.

$f(D,t)$  = Función del tamaño de partícula y tiempo para control de reacción química, control de difusión de película líquida y control de difusión en las cenizas.

$p(D)$  = Función de densidad del tamaño de partícula, basado en la masa de las partículas.

$D_{\max}$  = Partícula con la mayor densidad del sistema.

$D_t = k_{rn}t$  control de reacción química,  $k_{mn}t$  control de difusión de película líquida,  $(k_{dn}t)^{0,5}$  (Control de difusión en las cenizas)

La muestra utilizada en los experimentos de lixiviación fue calcopirita, la cual se trituró y molió en un molino, posteriormente se somete la muestra a un analizador de tamaño de partícula laser obteniendo un tamaño de partícula promedio de 19,6  $\mu\text{m}$ . Para las pruebas de lixiviación se utilizó un reactor de vidrio encamisado sin deflectores (7,5 cm de diámetro x 14 cm de altura) de 500 mL. La temperatura se controló mediante circulación de agua calentada por un baño termostático equipado con una bomba de circulación externa. Se prepararon soluciones de lixiviación de sulfato férrico, sulfato cúprico, ácido sulfúrico y cloruro de sodio) y agua destilada y se determinó el efecto de los iones de cloruro (0 mol/L a 2 mol/L) en la lixiviación de calcopirita a 80 °C. , usando 1 mol/L de ácido sulfúrico y 1 mol/L de sulfato férrico. También se evaluó la influencia del hierro férrico (0 mol/L a 1 mol/L) a 80 °C, en presencia de 1 mol/L de ácido sulfúrico y 2 mol/L de cloruro de sodio. Se utilizaron condiciones similares para analizar el efecto del sulfato cúprico (0 mol/L a 0,5 mol/L) sobre la tasa de lixiviación. Finalmente, la temperatura se varió de 70 °C a 90 °C, en los experimentos realizados con 1 mol/L de ácido sulfúrico, 2 mol/L de cloruro de sodio y 1 mol/L de hierro férrico o 0,5 mol/L de sulfato cúprico.

- Efecto del tipo de agente de lixiviación sobre la lixiviación de calcopirita

En la ilustración 12 se muestran las extracciones de cobre en función del tiempo para concentraciones de cloruro de 0, 1.0, 1.5 y 2.0 mol/L en presencia de 1 mol/L de  $\text{Fe}^{+3}$  y 1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La disolución de cobre aumentó del 5% (Con 0 mol/L de NaCl) al 22% (con 1,5 mol / L de NaCl), en tres horas, lo que confirma el efecto positivo de los iones cloruro sobre la lixiviación de calcopirita por hierro férrico. (Veloso et al. 2016)

Este aumento considerable de la extracción de cobre entre 0 y 1.5 mol/L se redujo drásticamente a un incremento del orden del 2% entre 1.5 y 2.0 mol/L ya que en este rango solo incremento en un 2% llegando así a un 24% de extracción de cobre- No obstante, se utilizaron soluciones de NaCl 2,0 mol /L durante todo el estudio

cinético para asegurar que las concentraciones de cloruro no limitaran la extracción de metales durante el proceso. Por otra parte, estos resultados son consistentes con el trabajo de Carneiro et al. (2007), quienes también observaron un aumento significativo en la extracción de cobre por hierro férrico con concentraciones de cloruro de hasta 1.5 mol/L en las primeras 3 h del experimento. (Veloso et al. 2016)

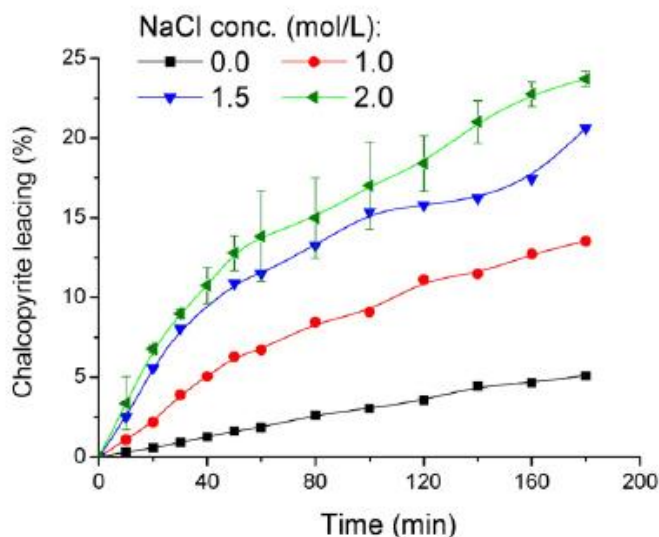


Ilustración 12. Efecto de la concentración de NaCl sobre la disolución de la calcopirita. 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1.0 mol/L  $\text{Fe}^{3+}$  y 80 °C. PSD siguiendo la distribución Rosin-Rammler ( $\mu = 19,6 \mu\text{m}$  y  $\text{CV} = 0,83$ ).

Se estudia el efecto del agente lixiviante  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  sobre la lixiviación de calcopirita. En la ilustración 13, se observa la disolución de la calcopirita a diferentes concentraciones (0, 0.02, 0.1, 0.25, 0.5 y 1.0 mol/L) de férrico (a) y diferentes concentraciones (0, 0.125, 0.25 y 1.0 mol/L) de cúprico (b). Del gráfico a) de la ilustración 13 se observó una extracción del 15% de cobre en ausencia de férrico, mientras que la disolución de calcopirita aumentó alrededor de un 10% entre 0.02 y 0.5 mol/L de férrico alcanzando 24% de disolución de calcopirita, mientras que para 1 mol/L no se observó mayor incremento en la disolución. (Peixoto et al. 2016)

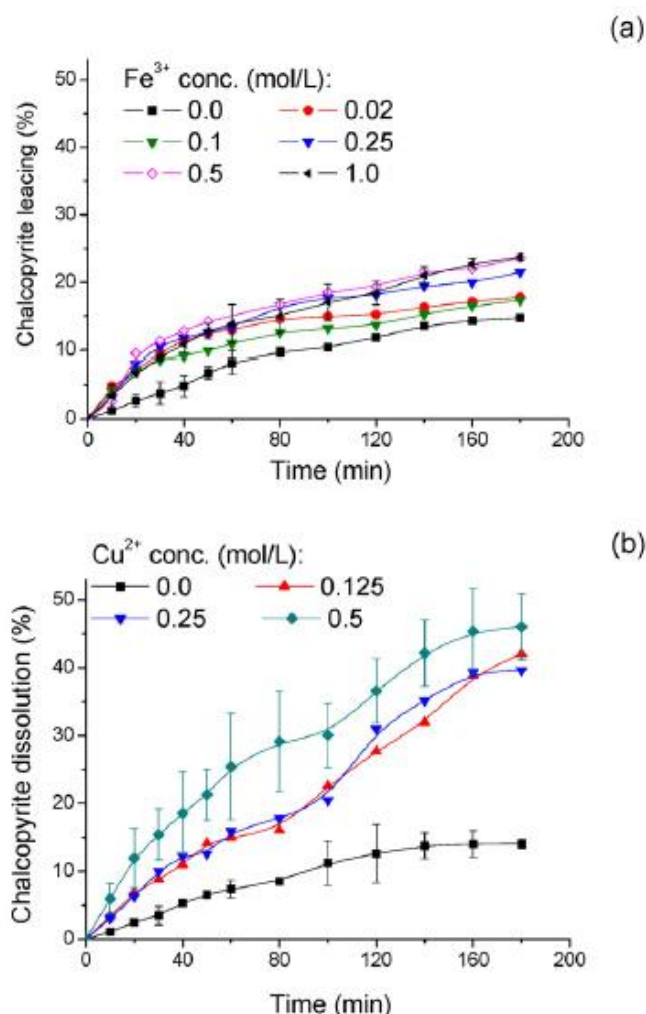


Ilustración 13. Efecto de las concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  (a) y  $\text{Cu}^{2+}$  (b) sobre la disolución de calcopirita a 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2.0 mol/L NaCl y 80 °C. PSD siguiendo la distribución Rosin-Rammler ( $\mu = 19,6 \mu\text{m}$  y  $\text{CV} = 0,83$ ).

Por otra parte, del gráfico b) de la ilustración 13 se puede notar que la disolución de calcopirita alcanza un 46% con 0,5 mol/L de cobre en tres horas, lo cual es mucho mayor que lo obtenido con férrico a la misma concentración. Esto implica rendimientos en disolución dos veces más altos que los observados con férrico. Sin embargo, la disolución de calcopirita en experimentos con 0.125 mol/L y 0.25 mol/L cúprico fue similar y no presento variaciones significativas. Si bien se advierte una ligera tendencia a una mayor disolución al inicio de las pruebas, los errores experimentales (barra de errores) no permiten ser asertivo. Además, Yévenes (2010) no reportaron ningún efecto de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  sobre la lixiviación

de calcopirita con cloruro, pero enfatizaron que una pequeña cantidad de iones cúpricos (1.6 mmol/L) catalizó la lixiviación del sulfuro de cobre. (Peixoto et al. 2016)

Finalmente, se puede concluir de la comparación que la velocidad de disolución de la calcopirita no varió fuertemente con la concentración del agente oxidante. Sin embargo, la oxidación de la calcopirita por iones cúpricos fue notablemente más efectiva que la lograda con sulfato férrico en soluciones mixtas de cloruro de sodio y ácido sulfúrico. Tal resultado se atribuye a una reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  más rápida y reversible a  $\text{Cu}^+$  (en la superficie de la calcopirita) en comparación con la del par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  + (Dutrizac, 1992).

- Efecto de la temperatura en la disolución de calcopirita

En la ilustración 14, el gráfico (a) presenta la lixiviación de calcopirita en función del tiempo para una solución que contiene 1.0 mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , 1.0 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 2.0 mol/L de NaCl, mientras que el gráfico (b) muestra los mismos resultados para el  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$  para 0,5 mol/L de iones cúpricos, 1,0 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 2,0 mol/L de NaCl. En ambos casos, el rango investigado fue de 70 ° C a 90 ° C en pasos de 5 °C. (Peixoto et al. 2016)

Al aumentar la temperatura de 70 a 90, se logra un incremento de la extracción de cobre 17 a 50%, cuando el sistema era de 1.0 mol/L  $\text{Fe}^{+3}$ , 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 2.0 mol/L NaCl (gráfico (a)). Con iones cúpricos (gráfico (b)), la extracción de cobre aumentó de 35% a 70%, en tres horas de experimento. Estos resultados enfatizan la dependencia de la disolución de la calcopirita de la temperatura, además de la concentración de cloruro. Como se indicó, la disolución de la calcopirita fue mayor cuando la lixiviación se realizó con iones cúpricos. Cabe destacar, que el rendimiento de ambos oxidantes con respecto a la extracción de cobre tuvo valores similares entre 85-90°C, pero en el rango 70-80° C la disolución de la calcopirita con iones cúpricos fue el doble que con iones férricos.

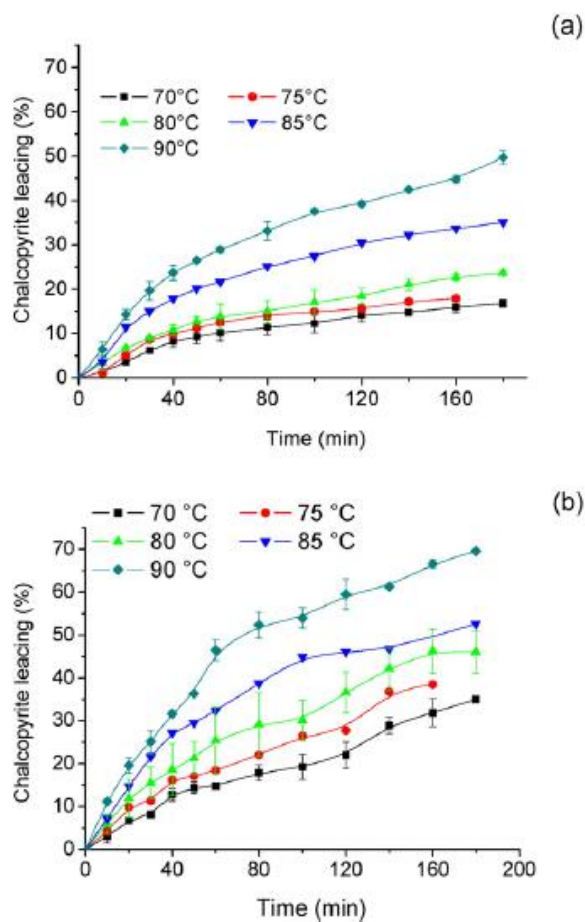


Ilustración 14.Efecto de la temperatura en la disolución de calcopirita: (a) 1.0 mol/L Fe<sup>3+</sup> y (b) 0.5 mol/L Cu<sup>2+</sup> y 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.0 mol/L NaCl. PSD utilizando la Rosin– Rammler distribución ( $\mu=19.6 \mu\text{m}$  y  $\text{CV}= 0.83$ ).

El efecto de la temperatura sobre la disolución de calcopirita se ha estudiado extensamente y los resultados varían sustancialmente dependiendo del oxidante y del rango de temperatura investigado Yévenes et al. en el año 2010 informaron que las extracciones de cobre mejoraron del 10% al 80% en 800 h cuando la temperatura se varió de 25 °C a 50 °C en presencia de 0.2 mol/L HCl, 7.8 mmol/L Cu<sup>2+</sup> y a potencial constante (580 mV - Ag/AgCl). Del mismo modo, Lu et al. en el año 2000 describieron un aumento en el rendimiento de lixiviación de aproximadamente 30% a 95% en una prueba de 9 horas cuando la temperatura se varió de 60 °C a 95 °C. Además, Bonan et al. en 1981 observaron una elevación de diez veces (5% a 50%) en la extracción de cobre al cambiar la temperatura de 75 °C a 95 °C durante un período de tres horas, utilizando iones cúpricos como

oxidante en un medio de ácido clorhídrico desgasificado (0,1 mol/L HCl y 3 mol/L NaCl), de esto podemos inferir que la extracción de cobre depende de la temperatura y el tipo de oxidante.

- Cinética de la disolución de calcopirita

Cabe recordar, que la forma clásica del SCM es válida solo para partículas de igual tamaño, pero Gbor y Jia en el año 2004 desarrollaron un modelo matemático para incluir en el SCM una distribución de partículas de distinto tamaño. Este modelo fue incluido en este estudio para analizar la cinética de disolución de calcopirita. Los resultados obtenidos por Veloso et al. demuestran que las curvas cinéticas encajan con la ecuación de difusión en la capa de ceniza con un  $R^2 = 0,98$ , mientras que el control químico no produjo una relación lineal con los datos experimentales. Sin embargo, se sabe de antemano que el control químico es el predominante, por otra parte, se obtiene la energía de activación de 122,3 kJ/mol para experimentos con 1 mol/L de  $\text{Fe}^{+3}$  y 92,9 kJ/mol para 0,5 mol/L de iones  $\text{Cu}^{+2}$ , las cuales no son valores consistentes con procesos acuosos que son controlados por difusión, debido a que se espera que la energía de activación este por debajo de 20 kJ/mol. (Levenspiel, 1999).

Por lo tanto, plantean que los resultados inconsistentes obtenidos se debe a una consecuencia de modificar el modelo SCM agregando la distribución de tamaño de partículas PSD, por lo que para comprobar esta hipótesis procedieron a utilizar el programa “mathematica 9.0” obteniendo un valor para la constante  $k_m$  del modelo químico y se minimizo los errores experimentales y del modelo, los nuevos valores encontrados fueron bastantes consistentes, esto puede verse en la ilustración 15 donde se muestran las curvas cinéticas encontradas, en estas gráficas los puntos corresponden a datos los experimentales, mientras que la curva corresponde al modelo de Gbor y jia.

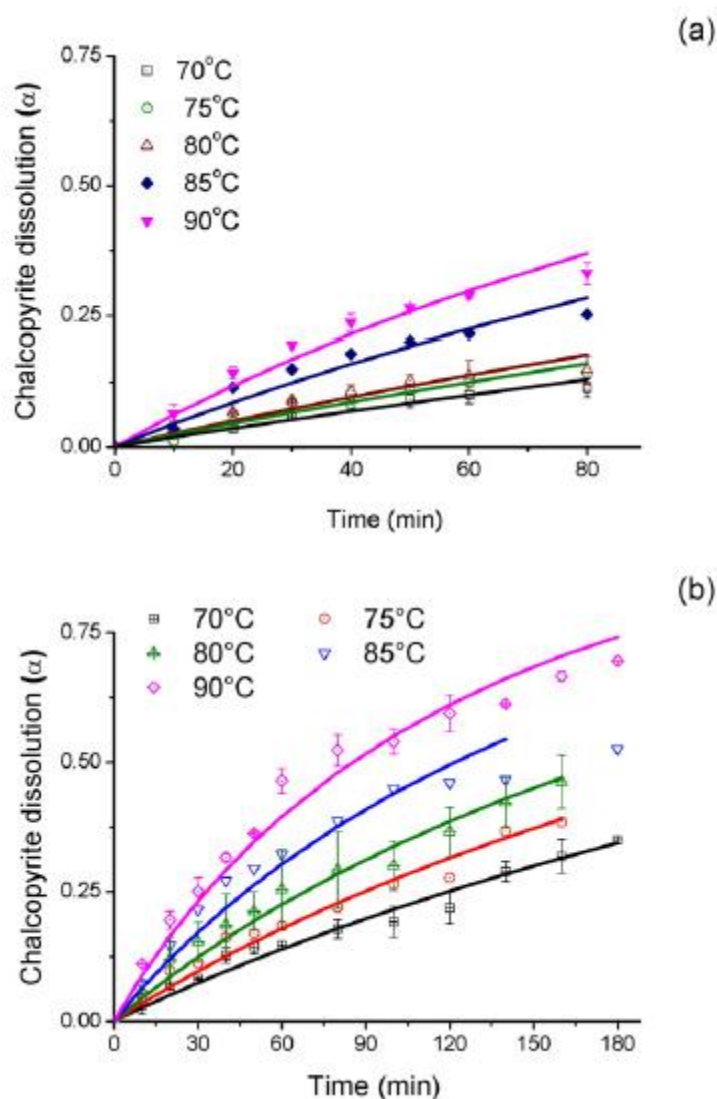


Ilustración 15. Montaje de datos experimentales (puntos) al modelo SCM (Curvas de unión de los datos experimentales) incorporado por PSD (control químico) a diferentes temperaturas.

Condiciones experimentales: 1.0 mol/L  $\text{Fe}^{+3}$  (a) y 0.5 mol/L  $\text{Cu}^{+2}$  (b) en presencia de 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 2.0 mol/L NaCl. El PSD siguió la distribución de Rosin-Rammler ( $\mu = 19.6 \mu\text{m}$  y  $\text{CV} = 0.83$ )

Los valores de la constante de velocidad fueron mayores (50% en promedio) en los experimentos con  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$  en comparación con  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , esto se esperaba debido a un estudio anterior de Parker en 1981, donde plantea que las soluciones  $\text{CuCl}_2$  son más efectivas que los medios  $\text{FeCl}_2$  debido a que el par  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$  es más rápido y más reversible que el par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en una superficie de calcopirita en medio cloruro.

Posteriormente, las energías de activación se calcularon a partir de los valores de  $k_m$  alcanzados a cada temperatura y la gráfica de Arrhenius se muestra en la ilustración 16, donde los valores de  $E_a$  fueron similares en ambos sistemas, es decir, 66,6 kJ/mol para 0,5 mol/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y 66.8 kJ/mol con 1.0 mol/L  $\text{Fe}^{3+}$ , lo que confirma la reacción química como el paso determinante de la velocidad. Se informan valores de energía de activación que oscilan entre 38 kJ/mol y 130 kJ/mol para la lixiviación de hierro férrico en el rango de temperatura de 35 °C a 100 °C (Córdoba et al. 2008; Dutrizac et al. 1981). Particularmente en el medio de cloruro férrico se reportan valores de 1.1 kJ/mol a 87 kJ/mol para temperaturas entre 3.5 °C y 110 °C (Al-Harashseh et al. 2008). Por el contrario, la lixiviación con iones de cobre y cloruro (de 60 °C a 105 °C) produjo energías de activación de 59,5 kJ/mol a 134,7 kJ/mol (Bonan et al. 1981; Hirato et al. 1987). Por lo tanto, los valores aquí reportados son consistentes con las cifras publicadas anteriormente. Además, los valores similares de energía de activación observados en ambos procesos implican que la temperatura afecta ambas tasas de lixiviación por igual, aunque la cinética de lixiviación del cobre en el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^-$  es intrínsecamente más rápida (valores de  $k_m$  mayores). (Peixoto et al. 2016)

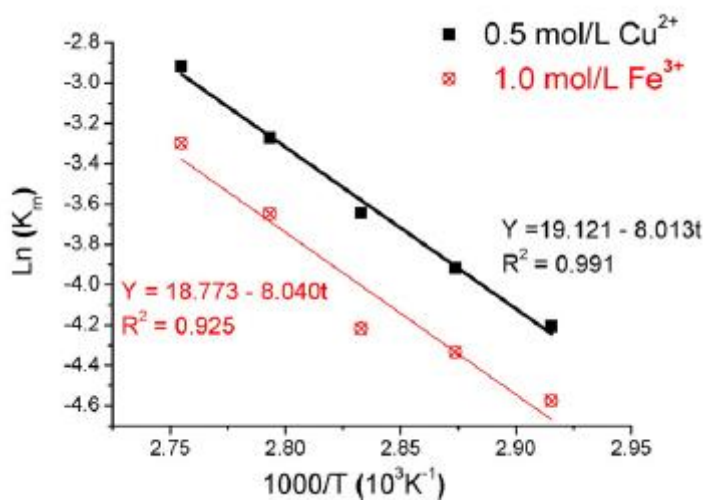


Ilustración 16. Gráfica de Arrhenius para la  $\text{Fe}^{3+}$ -Cl y  $\text{Cu}^{2+}$ -Cl

La energía de activación encontrada con iones cúpricos, 66,6 kJ/mol, es similar a la informada por Yévenes et al. (2010) a pesar de las diferentes condiciones

experimentales. Los autores determinaron un valor de  $E_a$  de 72-73 kJ/mol, para dos concentrados de calcopirita diferentes y también propusieron la reacción química como el paso determinante de la velocidad (Yévenes et al. 2010). Asimismo, Ruiz et al. (2011) estimaron una energía de activación de 91,2 kJ/mol en el rango de temperatura de 80 °C a 100 °C. (Peixoto et al. 2016)

Finalmente, se concluye que los altos valores de energía de activación, para la lixiviación de calcopirita con iones de cloruro depende en gran medida de la temperatura, con una cinética más rápida en los medios  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^-$  en comparación con las soluciones de  $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^-$  (constantes de velocidad 1,5 veces mayores). Además, la extracción de cobre también fue mayor (50%) con iones cúpricos. Se requirió y permitió incorporar la distribución del tamaño de partícula en el SCM para determinar un valor de energía de activación que sea consistente con el régimen cinético propuesto. La temperatura parece afectar a ambos sistemas de lixiviación ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) de manera similar con energías de activación de 66 kJ/mol en ambos casos. (Peixoto et al. 2016)

**“Mechanochemical activation of chalcopyrite: Relationship between activation mechanism and leaching enhancement”** (Granata et al. 2018).

Este estudio abordó la activación mecanoquímica de la calcopirita mediante molienda de bolas con agitación vertical (VSBM). Primero, se realizaron experimentos de molienda y lixiviación para confirmar la eficiencia de la molienda de alta intensidad en la extracción de cobre y para optimizar las condiciones de molienda. Después de este paso, el mecanismo de activación en las mejores condiciones de molienda fue dilucidado por el tamaño de partícula, difracción de rayos X (XRD), estructura fina de absorción de rayos X (XAFS) y experimentos de lixiviación. Para identificar los cambios debidos a la reacción mecanoquímica y minimizar los que se deben simplemente a la disminución del tamaño de las partículas, todas las investigaciones del mecanismo se realizaron en muestras originales y activadas en el mismo rango de tamaño. Se llevaron a cabo experimentos de lixiviación en dos etapas para determinar posibles cambios en la

composición de las fases y evaluar el cambio de energía de activación tras la activación mecanoquímica. Este enfoque permitió identificar los diferentes fenómenos de activación y evaluar cómo cada uno de ellos contribuyó a la mejora general de la lixiviación. (Granata et al. 2018).

Primero se comienza con la caracterización química de las muestras, en primera instancia, se utiliza el método de fusión alcalina, en donde, las soluciones combinadas se analizaron mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente. Luego, para la trituration de alta intensidad se utilizó un molino de medio agitado vertical (Powder Lab, Nippon Coke, Japón) equipado con 80 bolas de circonio ( $\varnothing = 1$  cm) y ajustado a 700 rpm durante 60 min. Para aumentar la superficie de trituration, se mezcló arena de cuarzo con calcopirita antes de triturar. (Granata et al. 2018).

El efecto del porcentaje de arena de cuarzo en la alimentación (Q) y la relación en peso de bolas de Zr/concentrado (Zr/C) sobre la distribución del tamaño de partícula y la disolución del cobre se investigó mezclando bolas de 80 Zr con arena de cuarzo y concentrado de cobre hasta las proporciones deseadas. (Granata et al. 2018).

Finalmente, la lixiviación se llevó a cabo en dos etapas. La primera etapa se realizó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a 298 K, durante 30 min, con agitación magnética a 500 rpm para disolver las especies de cobre soluble (por ejemplo,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ). La concentración de oxígeno disuelto en el medio de lixiviación se mantuvo continuamente a  $<1$  mg/L mediante lavado con Ar para evitar la oxidación de la calcopirita. La lixiviación de la segunda etapa se realizó en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y Fe (III) se establecieron en 1 M y 23 g/L respectivamente, mientras que la concentración de la suspensión fue de 1,5 g/L. El potencial redox y el pH fue medido durante la lixiviación de forma continuamente a través de un medidor de pH-OPR (Thermo Orion 9179BNMD). Por último, para el estudio cinético el muestreo se realizó a los 2, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 y 1440 min. (Granata et al. 2018).

- Efecto de los parámetros de molienda sobre el rendimiento de la lixiviación

En la ilustración 17, se muestra la distribución del tamaño de partículas acumulada de las muestras de calcopirita antes y después de la VSBM en diferentes condiciones operativas. Se puede notar que el P80% del concentrado de calcopirita antes de la molienda fue de 110  $\mu\text{m}$  (línea del NAC), mientras que después de esta el P80% disminuyó drásticamente a valores entre 15 y 30  $\mu\text{m}$ . También se encontró que la relación en peso de Zr/C era uno de los principales factores que afectaba el tamaño de partícula, debido a que el P80% disminuyó de 23,7  $\mu\text{m}$  a 19,5  $\mu\text{m}$  al disminuir la relación en peso de 85 a 61, esta tendencia se muestra solo en relación con Zr/C y no frente a el % de cuarzo en la alimentación Q.

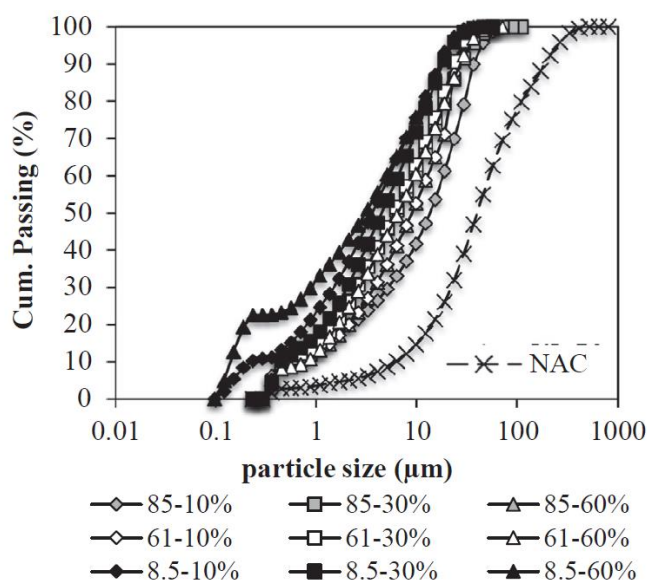


Ilustración 17. Distribución del tamaño de partículas acumulada para muestras de calcopirita. (NAC: muestra no activada)

Para evaluar la eficiencia de VSBM en la activación mecanoquímica y optimizar las condiciones de molienda, se lixiviaron calcopirita no molida y muestras molidas bajo diferentes condiciones de molienda en medios  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe (III)}$  durante 24 h a 298 K. La extracción de cobre observada a través de la lixiviación de 24 h se muestra en la ilustración 18, en donde, la disolución de cobre aumentó significativamente con la molienda, mientras que la disolución de cobre de calcopirita no activada (NAC) fue la más baja. La molienda por VSBM produjo un aumento en la extracción de cobre de un mínimo de 20% a un máximo de 50%. La disolución de cobre fue más alta

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

cuando Zr/C se estableció en 61 y Q=30%, no obstante, esta condición no es la que posee el tamaño de partícula más pequeño (Ver ilustración 17), por ende se sugiere que la trituración no era el mecanismo principal detrás de la activación de la calcopirita.

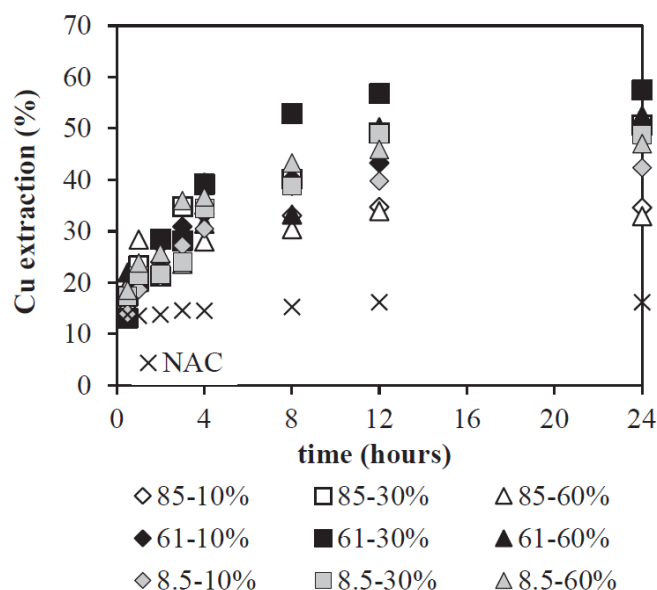


Ilustración 18. Extracción de cobre de muestras de calcopirita activadas y no activadas (NAC). ( $T^{\circ}$ : 298 K, Zr/C: 61, Q=30%)

Posteriormente, se realiza un análisis estadístico mediante ANAVA, el cual tiene como finalidad cuantificar los efectos significativos sobre la extracción del cobre y también encontrar las mejores condiciones de activación. Para el análisis se utilizan los datos de extracción obtenidos bajo las condiciones de 24 h de lixiviación y 298 K de temperatura, los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5:

**Tabla 5. Disolución de cobre (%) de calcopirita molida en diferentes condiciones.**

| Q (%) | Zr/C       |            |            |
|-------|------------|------------|------------|
|       | 85         | 61         | 8.5        |
| 10    | 42.4 ± 2.1 | 51.1 ± 2.8 | 34.6 ± 4.8 |
| 30    | 48.9 ± 3.3 | 60.8 ± 3.9 | 50.8 ± 6.5 |
| 60    | 33.0 ± 4.7 | 52.6 ± 4.6 | 47.1 ± 3.2 |

(Tiempo de lixiviación: 24h,  $T^{\circ}$ : 298 K)

ANAVA resaltó los efectos significativos (definido como  $F_{cal} > F_{crit}$ ) de la relación en peso de Zr/C ( $F_{cal}=11.763$ ;  $F_{crit}=4.256$ ) y el porcentaje de cuarzo en la alimentación ( $F_{cal}=17.121$ ;  $F_{crit}=4.256$ ) en la extracción de cobre. Los efectos

fueron positivos en el rango bajo-medio y negativos en el rango medio-alto (Ver ilustración 19). En otras palabras, aumentar la relación Zr/C de 8,5 a 61 y la arena de cuarzo de 10 a 30 % resultó en un aumento significativo de la extracción de cobre en +10,7 % y +10,8 % (total +21,5 %). En cambio, al aumentar los mismos factores de 61 a 85 (Zr/C) y de 30% a 60% (Arena) se determinó una disminución de la extracción de cobre de -13,3 y -9,3% respectivamente (total -22,6%). Esta evidencia implica que la molienda por VSBM para activar la calcopirita requiere una estricta optimización de las condiciones de molienda.

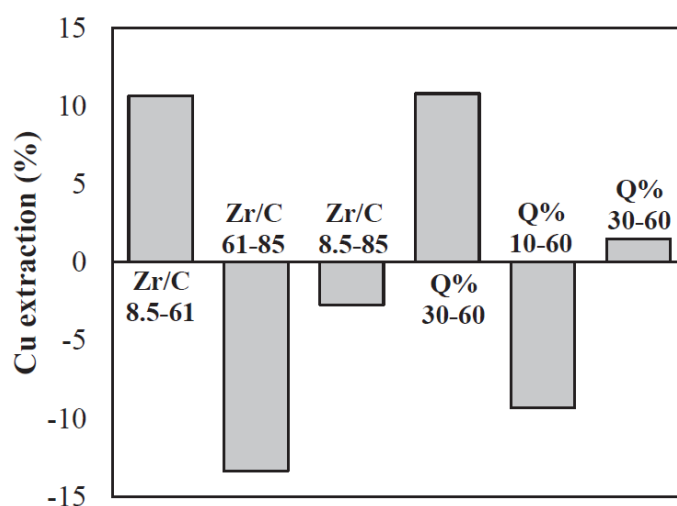


Ilustración 19. ANAVA de los efectos significativos de la relación Zr/C y porcentaje de cuarzo en la alimentación (Q%) sobre la extracción de cobre.

Los resultados del ANAVA confirmaron que las mejores condiciones para la activación mecanoquímica de la calcopirita por VSBM correspondieron a Zr/C 61 y Q=30%. Con base en los resultados de ANAVA, se eligió la condición de molienda correspondiente a bolas de Zr/C 61 y 30 % de arena de cuarzo para investigar el mecanismo de activación mecanoquímica.

- Mecanismo de activación mecanoquímica

Debido a que la trituración aumentaría intrínsecamente el área de superficie de la muestra, los experimentos para investigar el mecanismo de activación se realizaron a partir de muestras en el mismo rango de tamaño, es decir, 35-43  $\mu\text{m}$ . (Se eligió este rango de tamaño porque se podía encontrar en las curvas de distribución de tamaño acumulativo presentes en la ilustración 17) Las muestras de calcopirita

utilizadas para dilucidar el mecanismo de activación se obtuvieron en las condiciones de molienda que determinaron la mayor extracción de cobre ( $Zr/C = 61$ ;  $Q = 30\%$ ). (Granata et al. 2018).

#### Composición de estructura y fase:

La composición química de muestras activadas y no activadas de la fracción 35-43  $\mu\text{m}$  se presenta en la tabla 6, Claramente, la muestra activada exhibió una concentración de Si mayor a 10.7%, lo cual, es mayor debido a que el cuarzo se usó como agente dispersante en la molienda. Este número fue consistente con el 30% de cuarzo en la alimentación de molienda, por lo que la concentración de cobre y otros elementos en las muestras activadas disminuyó debido a la dilución. Por otra parte, es importante señalar que la disolución relativa del cobre de los experimentos de lixiviación se basa en los resultados de la digestión química y el análisis de ICP. Según este análisis, la concentración de cobre en la fracción de 35 a 43  $\mu\text{m}$  de muestras activadas y no activadas fue de 151 mg/g y 226 mg/g, respectivamente. (Granata, et al. 2018).

**Tabla 6. Composición química de muestras activadas (ACT) y no activada (NAC)**

| Elemento   | NAC  | ACT  |
|------------|------|------|
| S (%w)     | 30.2 | 22.3 |
| Fe (%w)    | 30.1 | 21.5 |
| Cu (%w)    | 28.1 | 19.7 |
| Si (%w)    | 1.4  | 12.1 |
| O (%w)     | 7.8  | 21.9 |
| Al (%w)    | 0.8  | 0.7  |
| Zn (%w)    | 0.55 | 0.45 |
| Otros (%w) | 1.05 | 1.35 |

\*Resultados como % en peso basados en análisis XRF (fracción de tamaño: 35–43  $\mu\text{m}$ ).

Las muestras activadas y no activadas también fueron analizadas por XAFS para identificar posibles modificaciones químicas ocurridas en la calcopirita. Los resultados de los espectros XAFS se muestran en la ilustración 20 para muestras y materiales de referencia ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{CuO}$ ). La trituration por VSBM produjo un aumento de  $\text{CuO}$  del 5 al 10% y la generación de aproximadamente el 8% de  $\text{CuS}$  a expensas de  $\text{CuFeS}_2$ . Dado que ni  $\text{CuO}$  ni  $\text{CuS}$  fueron detectados por

XRD, es razonable suponer que estas especies no exhibieron una cristalinidad relevante. (Granata et al. 2018).

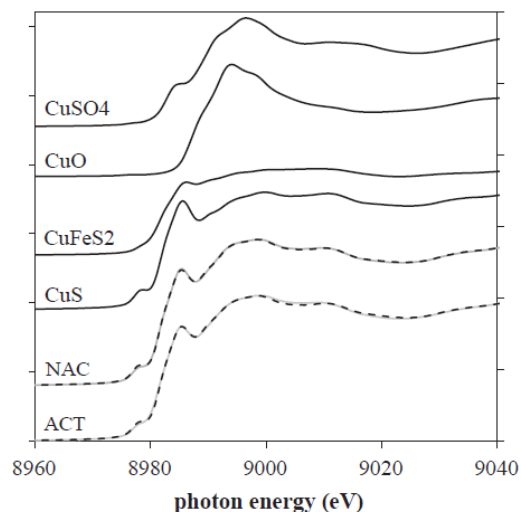
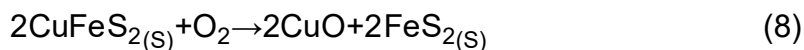


Ilustración 20. Espectros de borde K de XANES Cu de muestras activadas (ACT) y no activadas (NAC) (condiciones de molienda: 298 K; Zr/C = 61; Q = 30%; tamaño = 35–43  $\mu\text{m}$ ).

Los resultados de XANES destacaron la oxidación ocurrida de la calcopirita en la atmósfera de aire de la cámara del molino debido a la gran cantidad de energía transferida a la muestra. Razonablemente, las reacciones mecanoquímicas que resultan en la generación de CuO y CuS serían (8) y (9):



Agnew et al. (2005) ya informaron sobre la ocurrencia de estas reacciones después de moler durante 20 y 50 h bajo atmósfera de aire controlado. Sin embargo, los autores no cuantificaron el cambio. En este trabajo, estas reacciones ocurrieron en 60 min debido al aire contenido en la cámara del molino, lo que representa una condición sustentable en operaciones reales. La oxidación mejorada podría ser una consecuencia de la mayor cantidad de energía transferida a la muestra por el VSBM. (Granata et al. 2018).

- Lixiviación en dos etapas:

La molienda de alta intensidad por VSBM dio como resultado cambios tanto en la

composición de la fase como en las propiedades del cristal. Por tanto, la posible activación mecanoquímica de la calcopirita puede deberse a estos dos mecanismos. Se llevó a cabo una lixiviación en dos etapas para evaluar la contribución de cada una de ellas a la mejora de la lixiviación. La primera etapa de lixiviación se realizó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a 298 K y en condiciones no oxidantes para disolver especies de cobre solubles como  $\text{CuO}$  y/o  $\text{CuSO}_4$  los resultados de la lixiviación de la primera etapa se muestran en la ilustración 21.

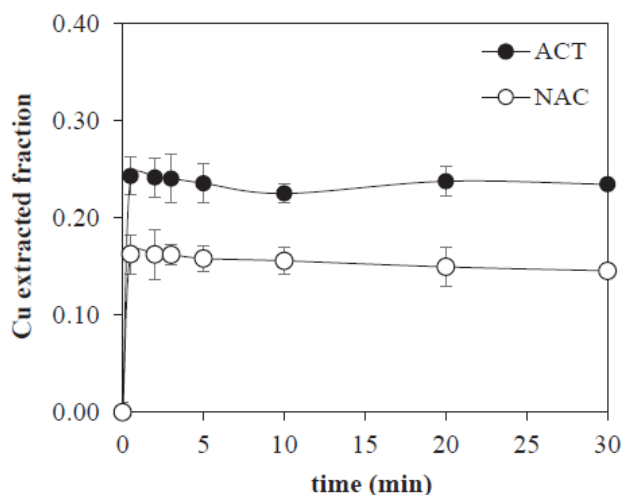
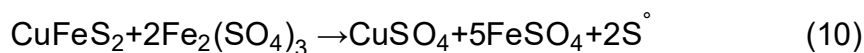


Ilustración 21. Extracción de Cu de muestras de calcopirita activada (ACT) y no activada (NAC) en la primera etapa de lixiviación (35–43  $\mu\text{m}$ ).

Los resultados de la ilustración 21 revelan que el cobre soluble se disolvió completamente en 1 min tanto para las muestras activadas como para las no activadas. La extracción de cobre de la muestra no activada fue de aproximadamente el 15%. Esta evidencia estuvo de acuerdo con los resultados de XANES ya que el cobre de  $\text{CuO}$  y  $\text{CuSO}_4$  representó el 15% del total. Por el contrario, la disolución del cobre de las muestras activadas fue de aproximadamente el 25%. Dado que los resultados de XANES evidenciaron alrededor del 19% de cobre de  $\text{CuO}$  y  $\text{CuSO}_4$ , el 6% restante debe haberse extraído de la covelita tal como se generó. Aunque la covelita a menudo se considera un mineral refractario que requiere lixiviación oxidante (Yong Cheng et al. 1991), es razonable suponer que la covelita generada por la activación mecanoquímica presenta muy baja cristalinidad facilitando su disolución (Minagawa et al. 2018). (Granata et al. 2018).

La segunda etapa de lixiviación se realizó en presencia de sulfato de Fe (III) para oxidar y disolver la calcopirita mediante la reacción (10):



La extracción de cobre observada en 24 h se muestra en la ilustración 22 para muestras activadas y no activadas. Las fracciones extraídas indicadas en el gráfico adjunto se refieren a la cantidad total de cobre contenida en la muestra inicial (NAC: 226 mg / g; ACT: 151 mg / g). Los resultados destacaron que se podría extraer más cobre con la activación mecanoquímica. La disolución del cobre en 24 h aumentó del 64% al 75% aproximadamente a 353 K, y del 3% al 9% a 298 K. Debido a que el cobre soluble ya se lixivió en la primera etapa de lixiviación, la mayor disolución después de la activación debe estar relacionado con un mecanismo adicional, a saber, la amorfización parcial.

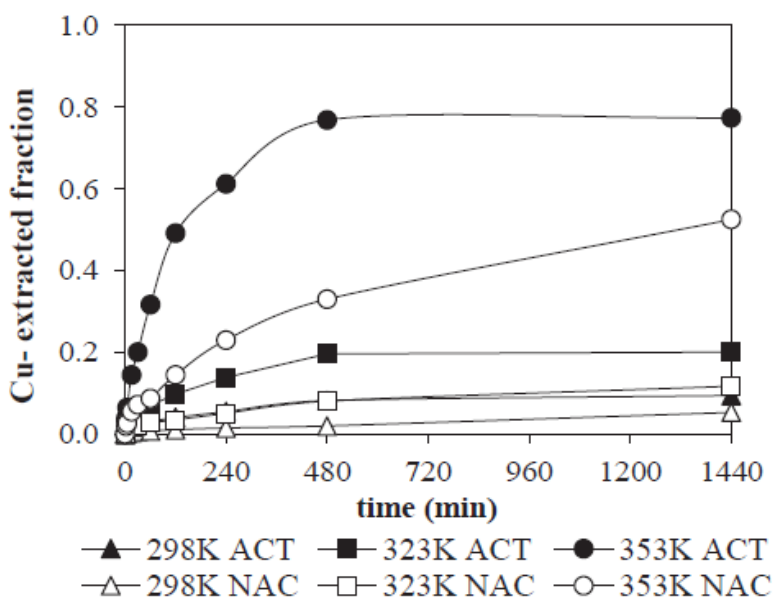


Ilustración 22. Extracción de Cu a diferentes temperaturas para muestras de calcopirita activadas (ACT) y no activadas (NAC) (rango de tamaño: 35–43  $\mu\text{m}$ ).

También de la ilustración 22 también destaca el gran papel de la activación y la temperatura en la mejora de la cinética de lixiviación. Esto se puede observar particularmente a temperaturas más altas. Después de 24 h, el cobre de la calcopirita no activada todavía se estaba extrayendo, mientras que la extracción de la calcopirita activada se completó. (Granata et al. 2018).

Para cuantificar la mejora desde el punto de vista cinético, los resultados experimentales de la ilustración 22 se utilizaron para ajustar el modelo de núcleo sin reaccionar (SCM) (Levenspiel, 1999). Se eligió el SCM porque el azufre elemental que se forma en la superficie de la calcopirita en la lixiviación oxidante puede controlar la cinética general de la lixiviación (Li et al., 2013). Según el modelo, la lixiviación se controla mediante la difusión de reactivos/productos a través de la capa de producto. (Granata et al. 2018).

En la ilustración 23, queda confirmado como la difusión a través de la capa de producto fue el mecanismo de control de la lixiviación tanto para muestras activadas como no activadas. Esta también confirmó que la lixiviación de muestras activadas da como resultados pendientes más grandes, es decir, cinética acelerada. (Granata et al. 2018).

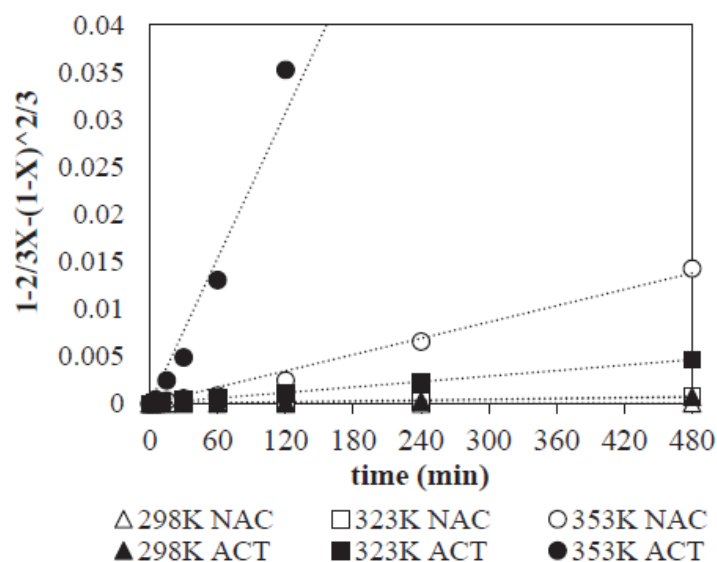


Ilustración 23. Gráfica de  $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$

La gráfica de Arrhenius se muestra en la ilustración 24. A partir de las pendientes de las líneas rectas, se encontró que la energía de activación de la lixiviación para muestras activadas y no activadas era 79,4 kJ/mol y 91,0 kJ/mol, respectivamente. Las energías de activación de esta magnitud suelen ser expresión del control de la reacción de superficie (Córdoba et al. 2008).

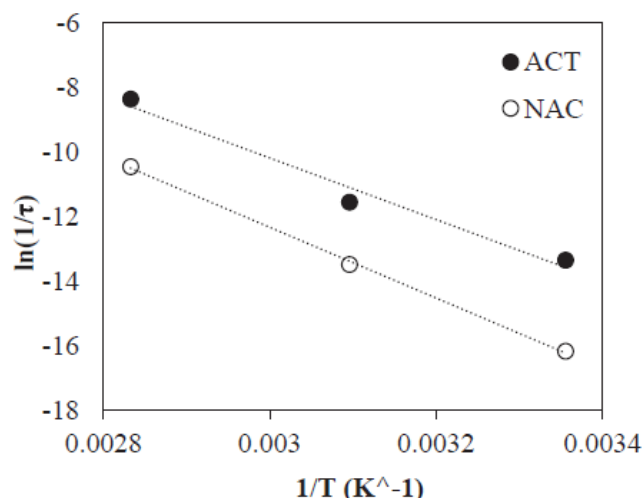


Ilustración 24. Gráfico de Arrhenius para calcopirita activada (ACT) y no activada (NAC).

Más importante aún, la molienda por VSBM produjo una disminución de la energía de activación de lixiviación de aproximadamente -11 kJ/mol. Dado que la contribución de la oxidación a la mejora de la lixiviación ya se aisló en la lixiviación de la primera etapa, este resultado puede considerarse como una consecuencia directa de las microdeformaciones inducidas en la estructura cristalina de la calcopirita. (Granata et al. 2018).

Finalmente, del estudio se concluye que la molienda de alta intensidad mediante molienda de bolas con agitación vertical mejoró la extracción de cobre de una muestra de concentrado de calcopirita. ANAVA evidenció que se requiere una optimización estricta de las condiciones de molienda para que VSBM mejore efectivamente la lixiviación. La molienda durante 60 min con bolas de Zr en presencia de 30% de cuarzo produjo una disminución del tamaño de partícula, ligera aglomeración, oxidación parcial y amorfización de la calcopirita. En la lixiviación, la activación mecanoquímica resultó en un aumento significativo de la disolución del cobre y una cinética acelerada. La lixiviación en dos etapas destacó un aumento de 10% en la extracción de cobre debido a la oxidación de calcopirita y un aumento adicional de 6 a 11% debido a la microdeformación. La energía de activación para la lixiviación de calcopirita tras la activación disminuyó de 91,0 a 79,4 kJ/mol debido a la microdeformación y la ruptura parcial de la red cristalina. Dada la simplicidad de operación, la molienda por VSBM podría integrarse dentro de un proceso bien

establecido en la etapa de procesamiento de minerales para mejorar la lixiviación de calcopirita. (Granata et al. 2018).

**Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options** (Watling et al. 2013).

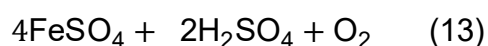
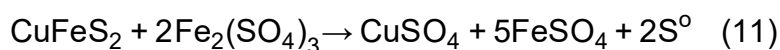
Los propósitos de esta revisión fueron describir la química de la lixiviación de calcopirita a presión atmosférica, en medios sulfatos con diferentes oxidantes o reductores y/u otros aditivos y tratamientos y, cuando sea posible, comparar extracciones de cobre. Dichas pruebas utilizaron una matriz simple, en gran parte libre de minerales de ganga que podrían ocultar importantes relaciones entre los materiales de partida y del producto. Sin embargo, una de las dificultades de hacer comparaciones directas entre los resultados de los estudios publicados ha sido la incapacidad de muchos investigadores para incluir detalles suficientes en los métodos o en las propiedades de los minerales de prueba. Cuando los datos se presentan en diferentes formatos o se disfrazan por razones de confidencialidad, las comparaciones entre estudios se vuelven aún más difíciles. (Watling, H. 2013).

En los últimos años se han desarrollado muchos procesos para la extracción de cobre a partir de concentrados de calcopirita, algunos de ellos a presión atmosférica. En estos procesos, se pudieron lograr extracciones altas de cobre, donde se pudo separar y purificar utilizando tecnologías bien establecidas, como la extracción por solventes y la electro-obtención, y se recuperaron productos metálicos puros de alta calidad (Dreisinger, 2006). Utilizando ejemplos de sistemas químicos basados en sulfatos ácidos, se emplearon cuatro estrategias para maximizar la extracción de cobre, en particular de la calcopirita: (i) un proceso de temperatura tan alta como pueda manejarse a presión atmosférica (ii) trituración fina para aumentar la reactividad de la calcopirita y superar la pasivación (iii) el uso de aditivos y (iv) explotación de combinaciones innovadoras de tecnologías de procesamiento, como la lixiviación en pilas de concentrados. (Watling, H. 2013).

#### 1. Sistemas de ácido sulfúrico-sulfato férrico

El proceso hidrometalúrgico más comúnmente empleado para la oxidación de calcopirita y extracción de cobre es el sistema ácido sulfúrico-sulfato férrico. Es el sistema de elección para los procesos de biolixiviación a presión atmosférica, incluidas las tecnologías de tanque agitado para concentrados (Batty et al. 2006) y las tecnologías de pila o vertedero para minerales de baja ley (Watling, 2006). Sin embargo, ya sea que se lleve a cabo una lixiviación química o bioasistida, la oxidación de la calcopirita es lenta e incompleta, posiblemente como consecuencia de la estructura cristalina del mineral y los cambios en la misma (de Oliveira et al. 2012; Klauber et al. 2003) pero también inhibida por productos de reacción secundaria insolubles (azufre elemental, hidróxidos férricos o hidroxisulfatos) que forman lo que se denomina "pasivación" o capas superpuestas sobre superficies de calcopirita. (Watling et al. 2013).

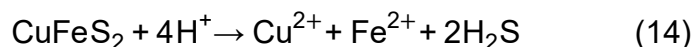
Las reacciones generalmente aceptadas para la extracción de cobre de la calcopirita por oxidación (oxígeno, iones férricos) o lixiviación ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) son: (Watling et al. 2013).



Dutrizac (1981) revisó la literatura sobre lixiviación de iones férricos de calcopirita (reacción 11) y, con datos de estudios auxiliares, resumió el conocimiento existente en ese momento como: (i) la lixiviación era independiente del ácido por encima del requerido para mantener el hierro en solución, (ii) las tasas de lixiviación fueron proporcionales al área de la superficie de la calcopirita, dependieron sólo ligeramente de las concentraciones de iones férricos y aumentaron con el aumento de temperatura y (iii) el aumento de la concentración de iones sulfato contribuyó a velocidades de lixiviación más lentas. Hiroyoshi et al. en 1997 propuso que la calcopirita se oxidaba con oxígeno disuelto (reacción 12) y que los iones ferrosos generados se oxidaban a iones férricos (reacción 13). Su evidencia de estas reacciones fue que el pH aumentó con el tiempo cuando se agregó sulfato ferroso

al medio ácido que contenía calcopirita, lo que indica el consumo de protones. Los estudios posteriores de los autores se incorporaron a un modelo de reacción de dos etapas para explicar la disolución de la calcopirita promovida por ferrosos (Hiroyoshi et al. 2000 y sus referencias) en el que (i) la calcopirita se redujo por iones ferrosos en presencia de iones cúpricos a la forma de calcocita y (ii) la calcocita se oxida (más fácilmente que la calcopirita) por oxígeno disuelto y/o iones férricos para formar iones cúpricos y un producto insoluble en azufre elemental. De los cálculos termodinámicos, la formación de calcocita solo ocurrió cuando el potencial redox de la solución era menor que el potencial crítico (una función de las actividades de los iones ferroso y cúprico); y el potencial óptimo de oxidación-reducción (ORP) para la lixiviación de calcopirita aumentó con el aumento de las concentraciones de cobre (II). La conversión del potencial redox normalizado al potencial redox de la solución mostró que el ORP óptimo para la lixiviación de calcopirita es una función de las concentraciones de iones cúpricos y ferrosos (Hiroyoshi et al. 2008). Sandström et al. en 2005) examinaron los productos de reacción formados durante la lixiviación química de calcopirita y encontraron especies de Cu (I) en todas las muestras, de acuerdo con Hiroyoshi et al. (2000) modelo de dos etapas. (Watling et al. 2013).

Nicol et al. en 2003 demostraron que la disolución de la calcopirita podría ocurrir en ausencia de cualquier reactivo oxidante a potenciales inferiores a 0,4 V frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE), con la formación de una especie de azufre soluble detectable, como el sulfuro de hidrógeno. Presentaron datos que indicaban que la reacción (16) era la reacción que consumía más protones y plantearon la hipótesis de que se regía por dos pasos: (i) disolución rápida para establecer el equilibrio entre las especies solubles en la superficie de la calcopirita y el bulk (ii) difusión determinante de la velocidad de las especies solubles lejos de la superficie. Nicol et al. en 2003 examinaron la viabilidad termodinámica de la reacción (14) a 25 °C y temperaturas superiores utilizando el software Outokumpu HSC y la técnica Criss Cobble. (Watling et al. 2013).



### 1.1 Recubrimientos superficiales de calcopirita:

Los productos de reacción que se cree que están implicados en la pasivación de calcopirita incluyen: (Watling et al. 2013).

- Películas complejas de sulfuros, polisulfuros y/o azufre elemental o una capa rica en cobre no reactiva sobre superficies de calcopirita parcialmente oxidadas (Fu et al. 2012; Hackl et al.1995; Linge et al.1976; Nicol et al. 2003; Warren et al.1982);
- Óxidos de hierro, hidróxidos, hidroxisulfatos de hierro y/o jarosita (Córdoba et al. 2008; Gómez et al. 1996; Parker et al. 2003; Sandström et al. 2005; Stott et al. 2001).

En una revisión crítica de las investigaciones científicas en torno a los componentes que impedían la disolución de la calcopirita en los sistemas de sulfato férrico, Klauber et al. en 2008 aclaró algunas de las discrepancias entre los estudios, concluyó que los polisulfuros podrían rechazarse como 'candidatos de pasivación' porque eran demasiado reactivos y se oxidaban a azufre elemental al exponerse al aire, especialmente en presencia de humedad y sulfuros deficientes en metales y que la presencia de sulfuros deficientes en metales era cuestionable. Las superposiciones de azufre elemental formadas en las superficies de calcopirita podrían dificultar la disolución, pero posteriormente podrían desprenderse, permitiendo una mayor disolución. Las superposiciones de compuestos insolubles en hierro (III) como la jarosita eran una consecuencia inevitable de los tiempos de lixiviación prolongados, provocados por la formación de un compuesto intermedio de 'sulfato férrico' en la superficie de la calcopirita como parte integral del mecanismo de lixiviación de iones férricos. (Watling et al. 2013).

Más recientemente, Debernardi et al. (2012) presentaron una revisión de la pasivación de calcopirita en la que describieron las capacidades y limitaciones de las técnicas de análisis electroquímico y de superficie para resolver la naturaleza de la pasivación de calcopirita. Como parte de su revisión, en la que resumieron

muchos de los artículos discutidos por Klauber et al. 2008, Debernardi et al. 2012 cuestionaron si las técnicas actuales en electroquímica y análisis de superficies podrían proporcionar datos confiables sobre fenómenos superficiales y si esos datos estaban siendo interpretado correctamente. Identificaron posibles temas de investigación que podrían ayudar en la interpretación futura de los datos obtenidos utilizando instrumentación sofisticada. (Watling et al. 2013).

Posteriormente, Li et al. (2013) realizaron una revisión exhaustiva de la literatura sobre la lixiviación de la calcopirita, si bien revisaron muchas de las publicaciones discutidas por Klauber (2008) y Debernardi y Carlesi (2012), Li et al. (2013) adoptó un enfoque más amplio, teniendo en cuenta investigaciones donde se utilizaban oxidantes distintos del ion férrico, Concluyendo que quedaban por responder tres preguntas importantes para explicar los mecanismos de lixiviación de calcopirita, relacionadas con: (i) la interacción entre las superficies de calcopirita y los oxidantes; (ii) las relaciones entre los oxidantes y los productos de reacción de la superficie secundaria y (iii) la aclaración del factor clave que determina si una superficie de calcopirita se pasivará. (Watling et al. 2013).

### 1.2 Control redox en sistemas de sulfato:

Bruynestein et al. 1986 estableció un potencial de suspensión de 540-660 mV frente a SHE mediante la adición inicial de tiosulfato e iones cúpricos en un proceso que fue diseñado específicamente para promover la extracción de cobre de la calcopirita y la oxidación parcial del sulfuro a azufre elemental (no sulfato).

Kametani et al. en 1985 mantuvieron una suspensión de biolixiviación con un ORP (potencial óxido-reducción) relativamente bajo de 635 mV (en comparación con SHE) mediante adiciones controladas de solución de permanganato de potasio, para maximizar la extracción de cobre de un concentrado de calcopirita.

Sandström et al. en 2005 mantuvieron un ORP de 635 mV (versus SHE) durante la lixiviación química de un concentrado de calcopirita usando permanganato de potasio, pero redujeron el flujo de aire (oxígeno) y agregaron sulfito de sodio para

mantener un ORP igualmente bajo durante la biolixiviación. Third et al. (2002) y Gericke et al. (2010) también utilizaron la limitación de oxígeno para controlar el ORP durante la biolixiviación, el primero deteniendo temporalmente el suministro de aire al reactor cuando el ORP era mayor que un punto de ajuste designado, y el segundo ajustando la velocidad del impulsor para controlar la transferencia de masa de oxígeno. Ahmadi et al. en 2010 ejercieron el control electroquímico de ORP aplicando una corriente continua en la suspensión de mineral con/sin bacteria (Watling et al. 2013).

Viramontes-Gamboa et al. en 2010 recopilaron datos de estudios en los que se investigó la cinética de lixiviación de calcopirita en condiciones de ORP controlado y encontraron que se informó que la pasivación de calcopirita ocurría en uno de dos potenciales, ya sea mayor de aproximadamente 680 mV o mayor de aproximadamente 750 mV (versus SHE) para muestras de diferentes lugares y con diferentes impurezas. Luego demostraron electroquímicamente que las transiciones de activo a pasivo y viceversa no ocurrieron al mismo potencial; a temperaturas de 50 °C o más y condiciones de potencial creciente, la calcopirita se pasivaba a aproximadamente 750-755 mV (en comparación con SHE) pero si la calcopirita ya estaba pasivada y el potencial disminuía, la calcopirita solo se activaba a aproximadamente 680 mV (versus SHE). Viramontes et al. 2010 señaló que este resultado ofrecía una posible explicación para las aparentes discrepancias entre los estudios de lixiviación de ORP controlado publicados, pero no aclaraba los factores que determinaban si la calcopirita sería activa o pasiva durante la lixiviación en el rango potencial de 680-755mV (versus SHE). (Watling et al. 2013).

### 2. Ácido sulfúrico - oxidantes alternativos

El sistema ácido sulfúrico-sulfato férrico para la lixiviación oxidativa de calcopirita se ha estudiado ampliamente y se comprenden bien la química redox, los productos de reacción y las consecuencias de adoptar ciertas condiciones controladas. Los reactivos son económicos y, con ayuda biológica, se pueden regenerar durante el procesamiento. Sin embargo, el potencial oxidante del ion férrico no es

particularmente alto y se ha probado la capacidad de varios oxidantes más fuertes para extraer cobre de la calcopirita. En la tabla 7 se presentan las semi-reacciones con sus potenciales de reducción estándar respectivo para diferentes oxidantes, además de la ilustración 25 que presenta datos de extracción de cobre para estos oxidantes. (Watling et al. 2013).

**Tabla 7. Distintos oxidantes, con sus semi-reacciones y potenciales de reducción estándar**

| Oxidante              | Semi-reacción                                                                                               | E°[V] |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Ion cúprico           | $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$                                                       | 0,153 |
| Ion férrico           | $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$                                                | 0,771 |
| Dicromato             | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,232 |
| Clorato               | $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$                  | 1,451 |
| Permanganato          | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$               | 1,507 |
| Peróxido de hidrógeno | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                          | 1,776 |
| Ozono                 | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$                        | 2,076 |
| Peroxisulfato         | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HSO}_4^-$                     | 2,123 |
|                       | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{iniciador} \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot -}$                       | 2,6   |

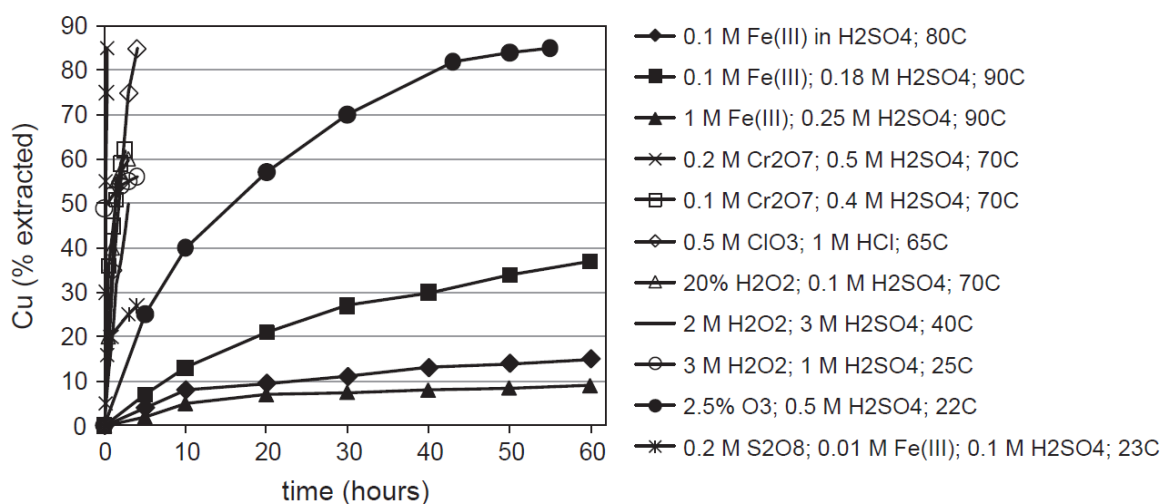


**Ilustración 25.** Ejemplos de datos de extracción de cobre para concentrados de calcopirita con un tamaño de partícula similar.

### 3. Sistemas híbridos de sulfato-cloro

#### 3.1. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2$

La ventaja de usar ácido sulfúrico y cloruro de sodio para crear un lixiviante de cloruro es que estos reactivos son más baratos que el cloruro férrico o el cloruro

cúprico. La adición de cloruro a un sistema de sulfato cambia radicalmente la especiación de la solución, ya que tanto los iones de hierro como los de cobre pueden formar especies complejas con iones de cloruro que pueden ayudar a la lixiviación. El oxidante en este sistema es oxígeno. No debería ser necesario agregar iones férricos al sistema inicialmente; Los iones ferrosos producidos durante la lixiviación de calcopirita se oxidarán a iones férricos y posteriormente contribuirán a la extracción general de cobre. Con una cuidadosa selección de las condiciones de lixiviación, la mayor parte del hierro y algo de sulfato pueden precipitarse como jarosita de sodio. (Watling, H. 2013).

La adición de cloruro a un sistema de sulfato cambia la especiación tanto del cobre como del hierro a través de la formación de iones de cloruro complejos de Cu y Fe en concentraciones que reflejan la composición general de la solución. Sin embargo, todavía no existe consenso sobre qué especies complejas son beneficiosas para la extracción de cobre en diferentes condiciones. Li et al. (2010) examinaron las tasas de extracción de cobre de un concentrado de calcopirita para un conjunto de sistemas de lixiviación y concluyeron que la actividad del ion férrico era un parámetro clave. En pruebas realizadas a 75 °C, midieron cinéticas más rápidas para el sistema NaCl (0.25M)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=2 (97% de extracción de Cu en 170 h) que a pH=1 (58% de extracción de Cu en 170 h). La velocidad más lenta a pH=1 se atribuyó al aumento de la solubilidad de los minerales secundarios que contienen hierro debido a la formación de especies de solución de FeCl<sup>+2</sup> y las consecuentes menores actividades de ion férrico en presencia de cloruro. Ruiz et al. (2011) informaron que la lixiviación de un concentrado de calcopirita finamente molida en soluciones de sulfato-cloruro fue rápida, el 90% del cobre se extrajo en 180 min a 100 °C. La presencia de iones de cloruro 0.5 M (29 g/L – NaCl) mejoró la tasa de lixiviación significativamente, pero la adición de 3 g/L Fe<sup>+3</sup> causó tanto un aumento en el ORP como una gran disminución en la tasa de lixiviación. (Watling, H. 2013).

Finalmente, se concluye que la gama de parámetros de la química de la solución que influyen en la disolución de la calcopirita en sistemas ácidos de sulfato han

generado resultados consistentes con tasas de lixiviación que son: (Watling, H. 2013).

- En gran medida independiente de la concentración de ácido por encima de la requerida para mantener una concentración de iones férricos suficiente.
- Depende de la concentración de sulfato y el ORP de la solución (el ORP óptimo depende de las concentraciones de iones férrico-ferroso y cúprico-cuproso)
- Potenciado por microorganismos (catalizadores biológicos) o la adición de una sal de cloruro, en algunas condiciones.

En estudios que utilizan concentrados, las superficies de calcopirita pueden cubrirse con "capas" de azufre elemental u compuestos de oxihidroxisulfato férrico como la jarosita. A menudo se ha culpado a estos precipitados en masa por las velocidades de disolución más lentas obtenidas después de un período inicial de extracción de cobre relativamente rápida durante la lixiviación o biolixiviación. Los efectos pueden superarse cambiando el mecanismo de lixiviación utilizando un catalizador o aprovechando la interacción galvánica con otro mineral (por ejemplo, pirita). Es poco probable que las capas superpuestas presenten un problema significativo en la mayoría de los sistemas de lixiviación de mineral completo (en pilas) a menos que las cantidades de hierro (III) suministradas a través de la disolución de la ganga sean excesivas. (Watling, H. 2013).

Además, los estudios en los que se optimizan conjuntamente múltiples variables y se establecen controles para mantener las condiciones óptimas, pueden verse recompensados con una mayor extracción de cobre de la calcopirita. Si bien es difícil pero no imposible ejercer ese grado de control en las pilas de lixiviación, también deben considerarse otros tipos de reactores. En cualquier estilo de reactor, un requisito principal de la lixiviación del mineral completo es la exposición de los granos de calcopirita al lixivante y oxidante seleccionados. Esto puede requerir una preparación especial del mineral y/o puede excluir la lixiviación en pilas como una opción de proceso. (Watling, H. 2013).

El desarrollo de procesos que utilizan ácido sulfúrico como lixiviante y oxidantes distintos de los iones férricos es un área de investigación interesante que aún no se ha llevado más allá de la escala de laboratorio. La principal desventaja es que los oxidantes alternativos son más caros que el ion férrico. Contrarrestando el costo, los oxidantes alternativos son agentes oxidantes más fuertes que los iones férricos y las extracciones de cobre son mucho más rápidas. (Watling, H. 2013).

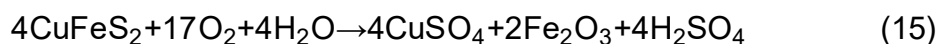
## **2.5. Tratamientos actuales en lixiviación en medio sulfato**

### **2.5.1. Total Pressure Oxidation-TPOx (Freeport-McMoRan ex Phelps Dodge):**

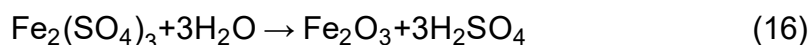
A principios de 1958, Phelps Dodge llevó a cabo un programa para investigar tecnologías alternativas para la extracción y recuperación de cobre y otros metales valiosos a partir de concentrados de cobre. Este programa de lixiviación a altas presiones y temperaturas, resultó ser el primero desarrollado a escala comercial a nivel mundial. Este fue llevado a cabo en un concentrado de calcopirita en Bagdad, Arizona. Poniéndose en marcha en el segundo trimestre del 2003. (Marsden et al. 2003)

#### **2.5.1.1 Estudios previos**

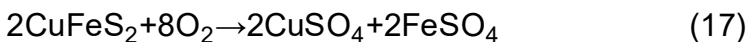
La reacción de oxidación general de la lixiviación a altas presiones y temperaturas (>200°C) de concentrados de calcopirita en medio ácido sulfato y en presencia de suficiente oxígeno disuelto es (15): (Marsden et al. 2003)



La oxidación tiene lugar a través de una serie de pasos, pero no hay acuerdo en la literatura acerca del mecanismo exacto de oxidación a temperaturas sobre 200°C. Por otra parte, la hematita no parece aparecer en los residuos como pseudomorfos después de que la calcopirita se haya disuelto. De esto puede inferirse que el hierro primero se disuelve en la superficie de la calcopirita, luego se hidroliza con agua para formar hematita, de acuerdo a la siguiente ecuación (16): (Marsden et al. 2003)

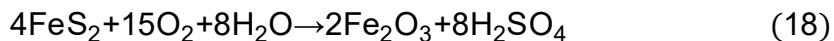


En el caso que no haya suficiente oxígeno presente, se tiene lugar a la siguiente reacción (17): (Marsden et al. 2003)

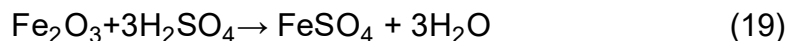


El sulfato ferroso tiene una solubilidad inversa que es muy limitada a temperaturas superiores a 200°C. Esto puede conducir a la acumulación de un precipitado sólido de sulfato ferroso en el recipiente de lixiviación a presión cuando no hay suficiente oxígeno disponible en la solución, esto debe considerarse en el diseño, ya que, es importante para la oxidación a altas presiones y temperaturas del concentrado de calcopirita (Marsden et al. 2003)

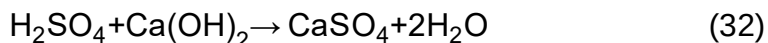
La pirita en el concentrado también se oxida bajo condiciones de lixiviación a altas presiones y temperaturas. La reacción que describe esto corresponde (18): (Marsden et al. 2003)



Bajo estas condiciones el hierro precipita como hematita. Al enfriarse, parte de la hematita precipitada se redisuelve, consumiendo ácido libre por el proceso inverso de la reacción (19): (Marsden et al. 2003)

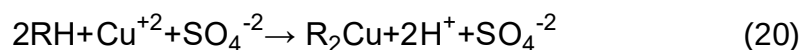


El residuo sólido de la lixiviación a presión (figueroa, 2016) se separa de la solución que contiene cobre mediante un espesamiento a contracorriente. El residuo sólido, predominantemente hematita, también contiene una pequeña cantidad de ácido residual que debe neutralizarse mediante la adición de cal en un sistema de tanque agitado. (Marsden et al. 2003)

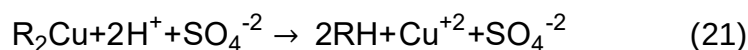


La solución que contiene cobre se mezcla con una solución pobre en cobre de aproximadamente 1-2 [g/L] de cobre. La solución resultante es sometida a un

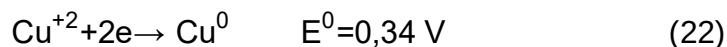
proceso de extracción por solventes, de acuerdo a la siguiente expresión (20): (Marsden et al. 2003)



Posteriormente, el cobre se separa del orgánico cargado con un electrolito pobre y a pH bajos, obteniendo así una solución concentrada de cobre de 35-45 g/L, con algunas impurezas aun, este proceso está definido por la siguiente reacción (21): (Marsden et al. 2003)



Las impurezas no son extraídas del orgánico, por lo que se obtiene una solución que pasa a la etapa de electro-obtención dominada por la siguiente reacción en el cátodo (22): (Marsden et al. 2003)



Mientras que en ánodo (23):



Cabe destacar, que se produce ácido durante el proceso, es por esto que se debe purgar una pequeña cantidad de electrolito del circuito de forma continua o semicontinua para poder controlar las impurezas en el electrolito. (Marsden et al. 2003)

Por otra parte, se tiene que para validar los datos de las pruebas batch se genera información de ingeniería adecuada con el fin de respaldar los análisis económicos y estudios de factibilidad. En el año 2000, se llevan a cabo 31 ensayos de lixiviación a presión utilizando una planta piloto de funcionamiento continuo en Hazen Research Inc. Con concentrados de la minera candelaria (91% Calcopirita). (Marsden et al. 2003)

Cada prueba se operó durante un periodo de al menos 6 tiempos de residencia antes del muestreo, esto para garantizar la estabilización de los parámetros

## Lixiviación de concentrados calcopirítricos: situación actual y tendencias futuras

operativos y obtener información metalúrgica confiable. Por otra parte, se llevan a cabo pruebas extendidas con el fin de corroborar que la operación continua a largo plazo no produjera resultados adversos. (Marsden et al. 2003)

La planta piloto constaba con los siguientes componentes principales:

- Una estación de control de densidad y mezcla de lechada de cal.
- Un recipiente de lixiviación a presión completo con mezcladores (radial y axial), tubería de dilución, ventilación.
- Tuberías, tuberías de descarga, válvulas adecuadas e instrumentación requerida.
- Un sistema de bajada de flash de dos etapas para reducir la temperatura y la presión de la lechada.
- Un sistema de filtración para separar sólidos y líquidos para la validación del balance de masa.
- Intercambiadores de calor para gases y soluciones, analizadores en línea.
- Un sistema de control por computadora PLC que permite el control de parámetros.
- Un área de almacenamiento para concentrado y solución de lixiviación a presión y residuos.

Las pruebas arrojaron excelentes extracciones de cobre las cuales rondan entre un 95-98% bajo diversas condiciones operativas, tales como, la temperatura, tiempo de residencia en el recipiente a presión y sobrepresión de oxígeno. A continuación, se resumen algunos resultados importantes: (Marsden et al. 2003)

- A temperaturas entre los 215 – 230 °C, la reacción es rápida considerando una sobrepresión por encima de los 700 kPa (100 psi).
- La extracción de cobre para 215°C ronda entre un 97-98%, mientras que para 226°C se encuentra entre un 98-99%.
- La extracción del cobre para los tiempos 47, 62 y 89 minutos es 48, 96 y 98% respectivamente.

## Lixiviación de concentrados calcopirítricos: situación actual y tendencias futuras

- La extracción del cobre para una sobrepresión de oxígeno por debajo de 700 kPa (100 psi) disminuye de forma significativa.
- No fue necesario volver a moler el concentrado antes de la lixiviación. Los concentrados probados poseen un P80 de 50-60 micrones.
- No se requirió dispersante ni para la supresión/control de espuma, ni para la dispersión/control de azufre.

Además de estos resultados, se observó cierta formación de incrustaciones de hematita en el primer compartimiento de los cuatro existentes. Pero esta capa fue autodestructiva a medida que aumentaba el espesor de las incrustaciones. Además, como se señaló anteriormente, la deposición de sulfato ferroso se produjo cuando no había suficiente oxígeno disponible para la reacción química en el primer compartimiento, por lo tanto, el control especial del suministro de oxígeno es de suma importancia para tener éxito en el funcionamiento de la planta, por lo que se debe prestar mucha atención en este factor en el diseño del circuito de lixiviación a presión. (Marsden et al. 2003)

A mediados del 2000, Bagdad fue identificado como el lugar de demostración para la lixiviación de concentrados a escala comercial. En septiembre-octubre de 2000 ("Campaña 2000") y marzo-abril ("Campaña 2001"), se llevaron a cabo campañas continuas de prueba en plantas piloto con muestras de concentrado de Bagdad. También se probó algo de concentrado de Candelaria como punto de referencia llevando a cabo esta prueba en Hazen Research Inc. Los resultados de este trabajo mostraron que el concentrado de Bagdad se comportó de manera similar al concentrado de Candelaria. Por otra parte, en el año 2001, posterior a la finalización de las pruebas, Phelps Dodge y Placer Dome celebraron un acuerdo para la comercialización, uso y posible licencia de este futuro proceso a terceros. (Marsden et al. 2003)

Phelps Dodge adquirió la mina Bagdad en el noroeste de Arizona como parte de la adquisición de Cyprus Amax en 1999. El concentrador de Bagdad utiliza molienda totalmente autógena, molienda secundaria de bolas y flotación, esto para procesar

en promedio 74.000 toneladas métricas de mineral por día. Cabe mencionar, que cuando opera a plena capacidad el concentrador produce aproximadamente 340.000 toneladas métricas de concentrado por año, las cuales, contienen 97.000 toneladas métricas de cobre metálico. (Marsden et al. 2003)

Como se dijo anteriormente en el año 2001 se logra un acuerdo para la comercialización de la planta (por un mínimo de 15 años) de lixiviación de concentrados por un valor de \$ 40 millones en Bagdad. Esta planta, está diseñada para procesar 157 toneladas métricas por día de concentrado, con una disponibilidad del 85%, equivalentes a 57.300 toneladas métricas por año. Por otro lado, se espera que la recuperación aproximada del cobre alcance un promedio del 98%, logrando en estado estacionario aproximadamente 16.000 toneladas métricas de cátodos de cobre. (Marsden et al. 2003)

#### **2.5.1.2. Descripción general del proceso**

La planta de lixiviación de concentrados consta de un sistema de repulpación de concentrados, lixiviación a presión, lavado de gases, cuatro etapas de decantación en contracorriente, un sistema de neutralización de residuos sólidos con cuatro etapas y un estanque de almacenamiento con solución de cobre, se tiene de manera adicional una planta de oxígeno (contrato de suministro de oxígeno con un proveedor externo), sistemas de agua de refrigeración, suministro de agua, sala de control e infraestructura eléctrica.

En primera instancia el concentrado es mezclado con agua en un tanque agitado para obtener una pulpa la cual va a la etapa de lixiviación de concentrados. Esta, se lleva a cabo en un autoclave a una temperatura de 220-230 °C y una presión de 30-40 atm. Una vez que se lixivia el concentrado, pasa a una etapa de separación de sólidos y líquidos la cual cuenta con un enfriamiento en suspensión y una etapa de lavado en un circuito de decantación a contracorriente (CCD) el cual consta de 4 etapas.

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

El producto de la etapa de lavado corresponde al PLS, esta pasa a una etapa de extracción por solventes y posteriormente a electro-obtención donde se obtienen los cátodos de cobre. Mientras que los desechos de la etapa de lavado pasan a una etapa de neutralización en 4 etapas donde se agrega caliza y se envía al relave de desechos, en caso de tener metales preciosos estos residuos se lixivian con cianuro para recuperar el material de interés. (Marsden et al. 2003)

A continuación, en la ilustración 26 se encuentra la descripción general del proceso TPOX:

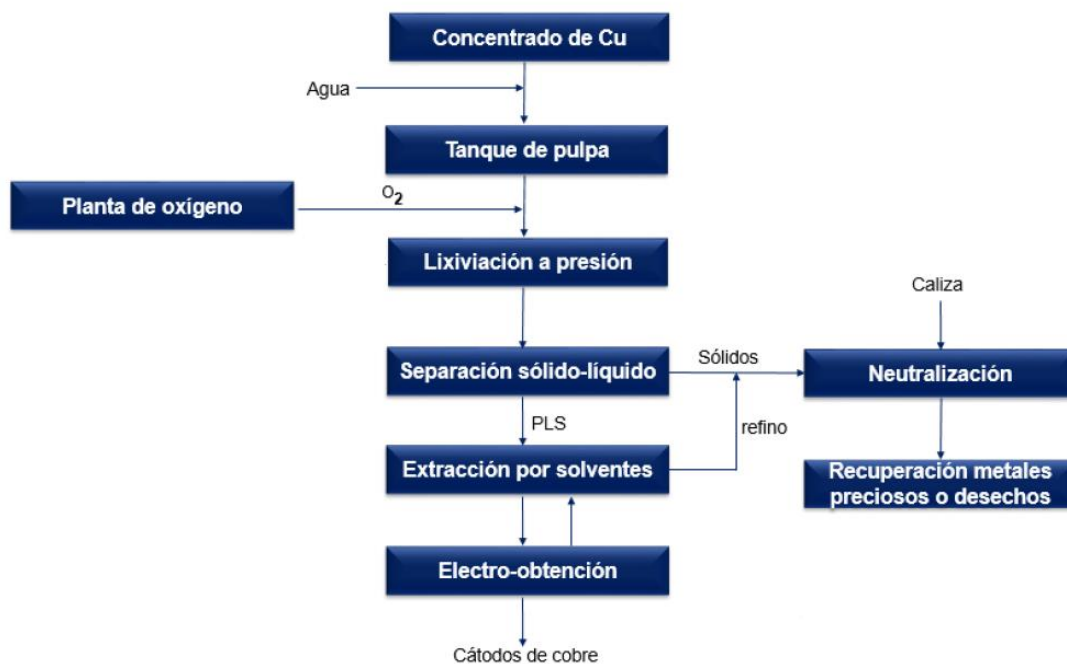


Ilustración 26. Diagrama general del proceso Total Pressure Oxidation

### 2.5.1.3. Variables operacionales y estado

Tabla 8. Variables operacionales y estado del proceso Total Pressure Oxidation

| Proceso          | Total POX                  |
|------------------|----------------------------|
| Método           | Alta presión y temperatura |
| Estado           | Comercial                  |
| Temperatura [°C] | 200 - 230                  |
| Presión [atm]    | 30 - 40                    |
| P80              | 53 $\mu$ m                 |
| % Recuperación   | 95                         |

Fuente: COCHILCO, 2017

#### **2.5.1.4. Aspectos económicos**

La planta de lixiviación de concentrados de Bagdad genera ácido sulfúrico como subproducto, característica clave en la parte económica de la operación. Si la planta opera establemente la instalación producirá 140 toneladas de ácido sulfúrico por día en la solución de lixiviación que contiene cobre, la solución contiene aproximadamente 40 g/L de ácido sulfúrico. (Marsden et al. 2003)

Esta planta se dimensionó para satisfacer las necesidades de ácido de Bagdad evitando compensar el hecho de traer ácido de Miami (Bajando los costos del proceso). El ácido generado por el proceso se usa de manera beneficiosa para lixiviar cobre en pilas de baja ley. (Marsden et al. 2003)

Los costos de fundición y refinación, a veces denominados TCRC (Cargos por tratamiento y Cargos por refinación), son el factor de costo más importante para la lixiviación de concentrados. Las tasas comerciales de fundición y refinación de terceros son cíclicas y siguen el precio del cobre. Las tasas típicas de fundición y refinación son aproximadamente el 25% del precio del cobre, pero esto varía según el grado de cobre (y otros valores de metales) y las concentraciones de impurezas. (Marsden et al. 2003)

La tecnología de lixiviación de concentrados debe poder competir favorablemente con las tasas de fundición y refinación a largo plazo (durante todo el ciclo de costos). Mirando los períodos más recientes de 10, 15 y 20 años, el precio del cobre ha promediado \$ 0,91, \$ 0,99 y \$ 0,91 /lb (años 2000 cuando se realizó el estudio), respectivamente. Las proyecciones de precios del cobre de los principales productores de cobre se encontraban en el rango de \$ 0,85- \$ 0,90 /lb. Tomando una vista del ciclo de precios completo de \$ 0.90 /lb en el futuro, se espera que los cargos de fundición y refinación a largo plazo estén en el rango de \$ 0.23 /lb para un concentrado de calcopirita limpio que contenga 30% de cobre. Dependiendo de los costos de energía, los costos del proceso de oxidación a presión a alta temperatura son significativamente más bajos que los cargos/costos de fundición y refinación a largo plazo. (Marsden et al. 2003)

Otro costo importante a considerar es el transporte, ya que, el costo de transportar el concentrado a la fundición es en general el componente de costo mayor. Para un concentrado típico de calcopirita que contiene 30% de cobre, un cambio de \$10 en las tarifas de transporte es equivalente a un cambio de \$0,017/lb en el costo unitario de producción. A pesar, de que los costos de transportes del concentrado varían mucho según la ubicación, la calidad del concentrado y el método de transporte (camión, ferrocarril, barco) son costos significativos y hay que considerarlos cuidadosamente. (Marsden et al. 2003)

También se tiene el costo del transporte pero del cátodo al mercado, que al igual que el transporte del concentrado varía según la ubicación y el método de transporte. Por lo general, los costos de transporte de cátodos varían de \$0,015/lb a \$0,035/lb en el mercado. Finalmente cabe destacar que puede existir diferencia en el costo de transporte del cátodo cuando se utiliza lixiviación de concentrados en comparación con el cátodo producido en la refinería. (Marsden et al. 2003)

Como se nombró anteriormente, la planta produce ácido como subproducto lo que es altamente favorable considerando que el costo de transporte del ácido sulfúrico concentrado (92-96%) se hace en camiones o trenes desde la fundición hasta las operaciones de lixiviación a tarifas que varían entre \$0,03/ton/km y \$0,10/ton/km dependiendo del método de transporte y factores específicos relacionados con la ubicación y el mercado, es por esto, que el hecho de generar ácido elimina un costo importante en la lixiviación de concentrados a alta temperatura.

Por otro lado, se tiene un posible costo que hace referencia a la capacidad del proceso de extracción por solventes y al proceso de electro-obtención el cual puede requerir modificaciones para poder implementar el proceso de lixiviación de concentrados.

Para el caso de extracción por solventes, en muchos casos existe la capacidad suficiente para manejar toda la producción de la lixiviación de concentrados a altas temperaturas, pero existe una serie de problemas con los cuales debe tenerse consideración, estos son:

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

- Cambio de configuración del circuito con el fin de optimizar la extracción y minimizar los costos.
- Posible cambio en la concentración del extractante con el fin de optimizar la extracción.
- Necesidad de proporcionar una alimentación constante a extracción por solventes con el fin de garantizar que el proceso de electro-obtención tenga siempre alimentación.
- Necesidad de manejar especies formadoras de suciedad en la solución, como por ejemplo sílice soluble, sólidos finos, etc.

A pesar de que, estos costos no siempre se dan, puede haber la posibilidad de que no se cumpla algunos de los puntos anteriores y se deberá de recurrir a un costo adicional, por lo que hay que tenerlo en cuenta cuando se implemente el proceso.

Mientras que para el caso de la electro-obtención, se tiene que la instalación de manera convencional requiere una inversión de capital entre \$0,25/lb y \$0,35/lb de forma anual. Es por esto, que la lixiviación de concentrados tendrá un motor económico importante en los lugares donde ya haya una instalación tanto de extracción por solventes como de electro-obtención.

A continuación, en la tabla 9 se presentan algunos costos típicos asociados a la lixiviación de concentrados:

**Tabla 9. Valores típicos de costos operativos**

| Costos                                            | Valor                                                                                                 |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fundición (A largo plazo)                         | \$80-\$90 por tonelada métrica de concentrado                                                         |
| Refinación (A largo plazo)                        | \$176-198\$ por tonelada métrica de cobre                                                             |
| Ácido sulfúrico                                   | \$10-\$50 por tonelada métrica                                                                        |
| Transporte (Concentrado, ácido sulfúrico, cátodo) | Depende de la locación, pero aproximado \$0,02-\$0,06 por ton/km por camión y \$25-30 por ton por mar |

Cabe destacar, que se tiene la creencia que tanto los costos de fundición como de refinación disminuirán a medida que se vaya implementando la lixiviación de concentrados en la industria del cobre, si bien existe la posibilidad de que esto

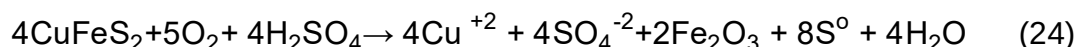
ocurra, no se tiene certeza de que así sea, lo único cierto es que la tasa de implementación de lixiviación de concentrados será lenta a lo largo del tiempo.

### **2.5.2. MT-DEW-SX process (Freeport-McMoRan ex Phelps Dodge):**

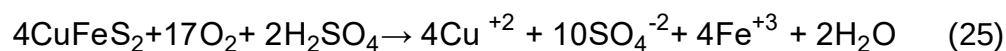
En el año 1998, Phelps Dodge, ahora subsidiaria de FreeportMcMoran Copper & Gold, (Vigente desde el 19 de marzo del 2007), llevo a cabo las ideas desarrolladas en su programa para la lixiviación a presión basada en medio sulfato para el tratamiento de sulfuros de cobre como una alternativa para la fundición y refinación, los impulsores para buscar vías alternativas corresponden al alto costo, altas tarifas de tratamiento de refinación y en la fundición, la disponibilidad limitada estas en algunos casos y finalmente el alto costo de capital de instalar una nueva fundición.

#### **2.5.2.1 Estudios previos**

A temperaturas mayores de 200°C la lixiviación de la calcopirita está regida de manera general por la ecuación (7). Sin embargo, a temperaturas medias en un rango de 119°C y 200°C y en presencia de ácido libre, una porción de sulfuro de azufre se convierte en azufre elemental de acuerdo a la siguiente reacción (24): (Marsden et al.)



Pero bajo estas condiciones de oxidación también puede ocurrir de acuerdo a la siguiente expresión (25): (Marsden et al.)



Cabe destacar, que la ecuación (24) consume aproximadamente un 70% menos de oxígeno por mol de calcopirita oxidada que las ecuaciones (24) y (25). En el caso de la ecuación (24) requiere 1 mol de ácido sulfúrico por cada de mol de calcopirita en alimentación, mientras que la ecuación (25) requiere 0,5 moles de ácido sulfúrico por cada mol de calcopirita. (Marsden et al.)

Por otra parte, se tiene que la lixiviación a temperaturas medias se complica debido a la relación de la viscosidad del azufre y la temperatura, como se puede ver en la

ilustración 27, a temperaturas por encima del punto de fusión del azufre esta tiende a humedecer la superficie del mineral de sulfuro. Además, dependiendo las condiciones puede darse que este se aglomere en forma de gránulos e interferir en la oxidación del mineral al recubrir u ocluir las partículas de mineral activas. (Marsden et al.)

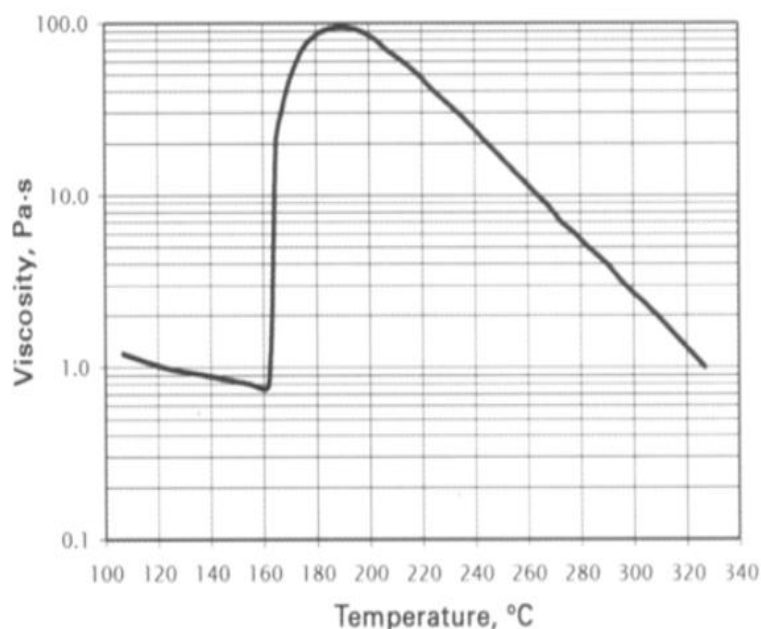


Ilustración 27. Viscosidad del azufre fundido en función de la temperatura (Adaptado de Bacon y Fanelli 1943)

Además, de lo mencionado anteriormente se puede notar que en la ilustración 27 el azufre aumenta drásticamente al aumentar la temperatura por encima de 160°C aproximadamente, y alcanza un valor máximo en 185° y 188°C. Cabe destacar, que a medida que aumenta la viscosidad, aumenta la tendencia del azufre elemental a interferir con la oxidación al recubrir las partículas de minerales de sulfuro sin reaccionar. Estas restricciones prácticas limitan a que en la practica la lixiviación a presión de la calcopirita este en un rango de 160 a 170°C. (Marsden et al.)

También se tiene la hidrólisis del hierro que ocurre entre 150° y 165°C con bajas concentraciones de ácido, la reacción principal durante la lixiviación con presión y altas temperaturas (>200°C) es la formación de hematita. Sin embargo, algunas especies de sulfato de hierro como las jarositas también pueden estar presentes en los residuos del proceso de lixiviación. (Marsden et al.)

Finalmente, luego de lixiviar el concentrado este pasa a etapas de extracción por solventes, en este se obtiene un electrolito rico que es llevado al proceso de electro-obtención en donde se obtiene finalmente un producto con alto grado de pureza. (Marsden et al.)

#### **2.5.2.2 Descripción general del proceso**

El proceso consiste en una lixiviación a presión y temperatura media en medio sulfato. En primera instancia, el concentrado calcopirítico es mezclado con agua para formar una pulpa la cual es llevada a una etapa de remolienda con el objetivo de obtener un tamaño de partícula (P80) de 7  $\mu\text{m}$ . Este, posteriormente ingresa al autoclave donde se agrega oxígeno, agua y ácido sulfúrico para ser lixiviado a una presión de 14 atm a una temperatura de 140-180°C.

El producto de la lixiviación pasa a una etapa de separación sólido-líquido, en donde se obtiene un PLS el cual es neutralizado y separado de las impurezas para pasar directamente a electro-obtención. Mientras, que el residuo de la etapa de separación sólido-líquido se va a una etapa de limpieza en donde se obtiene un PLS débil el cual es llevado a la etapa de extracción por solventes.

El electrolito pobre proveniente de electro-obtención se recicla y se devuelve al autoclave o la extracción por solventes, mientras que en la etapa de extracción por solventes es alimentada con reservas de lixiviación provenientes del Stockpile obteniendo así un PLS que es alimentado a electro-obtención, finalmente el refinado de extracción por solventes es llevado al Stockpile de lixiviación, tal como lo muestra la ilustración 28 adjunta a continuación: (Wang S, 2005).

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

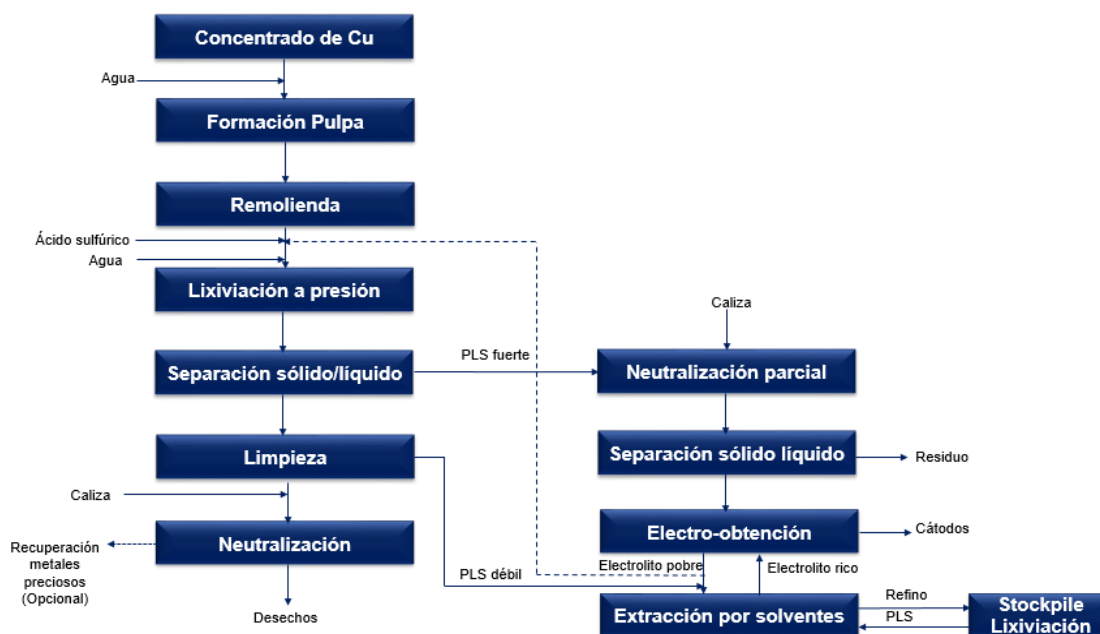


Ilustración 28. Diagrama general del proceso MT-DEW-SX

Cabe destacar, que a finales del año 2003 se realizaron pruebas piloto en Hazen Research Inc usando el circuito MT-DEW-SX para el tratamiento de concentrados de la mina Bagdad (Arizona) y Cerro Verde (Perú), cuya mineralogía es principalmente calcopirita. Las recuperaciones de cobre fueron 97,5% para el caso de Bagdad y entre 96% y 97% para Cerro Verde. Luego se decidió convertir Bagdad de lixiviación a alta temperatura a MT-DEW-SX. El año 2005 se completaron las pruebas de demostración comercial, por lo que se puede considerar que el proceso está preparando aplicación industrial (COCHILCO, 2017)

### 2.5.2.3 Variables operacionales y estado

Tabla 10. Variables operacionales y estado del proceso MT-DEW-SX

| Proceso          | MT-DEW-SX                   |
|------------------|-----------------------------|
| Método           | Media presión y temperatura |
| Estado           | Comercial                   |
| Temperatura [°C] | 140 - 180                   |
| Presión [atm]    | 14                          |
| P80              | 7 $\mu$ m                   |
| % Recuperación   | 96 - 97                     |

Fuente: COCHILCO, 2017

#### **2.5.2.4 Aspectos económicos**

Este proceso tiene varias ventajas claves en comparación con la lixiviación a alta presión y temperatura, como por ejemplo, el consumo de oxígeno que es significativamente menor (entre 40-50%). Una operación con temperaturas y presiones menores implican menores costos de capital y de materiales de construcción. Sin embargo, la desventaja que presenta es la adición significativa de ácido fresco a la alimentación de lixiviación a presión la cual equivale a una cantidad de \$0,03-0,05/lb de cobre, molienda superfina del concentrado, adición de dispersante y la necesidad de neutralizar cualquier exceso de ácido que no pueda usarse de manera beneficiosa en el sitio. Se encontró también que los requisitos de ácido y la necesidad de neutralizar el exceso de ácido eran importantes generadores de costos para el proceso y se dirigió la atención hacia el desarrollo de un proceso que evitara o mitigara estos costos. (Marsden et al.)

El costo de capital para la instalación de lixiviación a presión del concentrado se estimó en un valor de \$109 millones, según un estudio de factibilidad llevado a cabo en el año 2005. Se espera que en base a este estudio el costo operativo fuera de \$0,14/lb por cobre catódico producido. En comparación con los transportes, fundición y refinación del concentrado de Miami, Arizona del proceso Total Pressure, se espera que esta tecnología proporcione a la operación ahorros en efectivo y costos totales de aproximadamente \$0,15/lb y \$0,08/lb respectivamente. En esta aplicación, la tecnología proporciona un retorno de inversión aceptable hasta los TCRC (Cargos por tratamiento y Cargos por refinación) equivalentes a \$75 por tonelada métrica y \$0,075/lb, sin embargo, cabe señalar que no se requirió instalar una nueva capacidad de SX o EW para la planta piloto diseñada en Morenci. (Marsden et al.)

#### **2.5.3. BioCop™ process**

El proceso BioCop™ es propiedad BHP Billiton, este ha sido desarrollado específicamente para el tratamiento de concentrados no aptos para fundición comercial debido al contenido de elementos nocivos como el arsénico el cual es

dañino para el medio ambiente. El proceso utiliza microorganismos termófilos los cuales operan a temperaturas de hasta 80°C para lixiviar concentrados de sulfuros de cobre. (COCHILCO, 2017)

Las primeras pruebas con un concentrado de cobre se realizaron en el centro de tecnología de Johannesburgo (JTC) de BHP Billiton en el año 1995. Las pruebas tipo Batch implican la suspensión de una muestra de concentrado con un porcentaje de solidos predeterminado en un reactor pequeño con agitación. Los resultados de estas pruebas de laboratorio son los que comienzan a dar una idea del proceso. (Batty. J et al.)

### **2.5.3.1 Estudios previos**

Los resultados de las pruebas iniciales mostraron que el cultivo mesófilo estándar (40°C) fue muy exitoso en la oxidación de minerales de sulfuros secundarios, pero no fue efectivo para minerales de sulfuros primarios como lo es el caso de la calcopirita. La oxidación de esta se detuvo en un valor relativamente bajo, aproximadamente entre 30-60%, y el tiempo de lixiviación adicional no logro mejorar la recuperación, llegando como conclusión que se necesitaba algo diferente. (Batty. J et al.)

Posteriormente, se comienzan las pruebas con un microorganismo termófilo, las cuales dan como resultado que el cultivo lucho contra el cizallamiento y solo sobrevivió en suspensiones diluidas con bajas tasas de agitación. El problema de la sensibilidad del cizallamiento identifica una limitación potencial en la selección del agitador industrial, pero este cultivo sigue teniendo ciertas ventajas sobre el cultivo mesófilo. A continuación, se presentan algunas diferencias entre estos cultivos: (Batty. J et al.)

- Sensibilidad al cizallamiento: como se dijo anteriormente es un factor industrial importante a considerar, en el caso de los mesófilos su límite de carga de solidos se redujo en un 20% mientras que para el caso de los termófilos un 12,5%.

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

- Temperatura de funcionamiento: para el caso del organismo termófilo este requiere una temperatura de 78°C mientras que los mesófilos unos 45°C.
- Limitaciones de oxígeno: en los termófilos al tener temperaturas más elevadas significó una reducción de un tercio en la presión parcial de oxígeno a diferencia de los mesófilos. Por lo que, se debe considerar que a tasas de oxidación más altas sea probablemente necesario un gas enriquecido con oxígeno para lograr los requerimientos de transferencia de oxígeno suficiente.
- Materiales de construcción: la temperatura de operación más alta trajo como consecuencia que los materiales de construcción que antes eran adecuados, ahora no estarían aptos por los niveles de corrosión.
- Tolerancia al cobre: el cultivo termófilo exhibió mejor tolerancia al cobre que la cepa mesófila, para el caso del primero se tiene una cantidad de 35 g/L de cobre soluble mientras que para los mesófilos unos 25 g/L.

En la ilustración 29 se puede notar el impacto de la temperatura de funcionamiento en la disolución de cobre en los sulfuros primarios. Esta diferencia de disolución es predominante utilizando los termófilos en vez de los mesófilos, aumentando del 45% al 90% mediante el uso de termófilos.

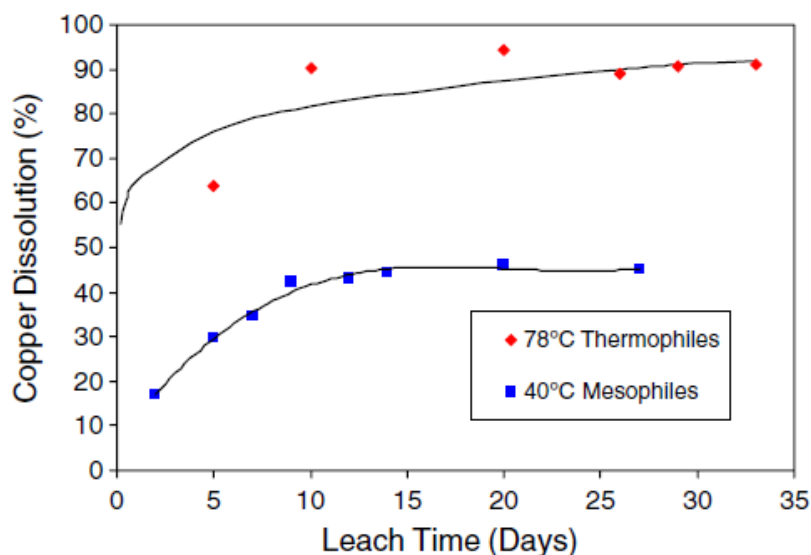


Ilustración 29. Disolución de cobre desde un concentrado predominantemente calcopirítico

En 1995, se inician también pruebas piloto para un concentrado de cobre usando termófilos en reactores de 10 L cada uno. En el año 1997, se construyeron las primeras dos unidades pilotos más grandes, estas constan de dos tanques agitados de 240 L los que funcionan en paralelo como reactores primarios, estos se desbordan a cuatro tanques agitados de 140 L que operaban en serie como reactores secundarios. Cada reactor, estaba equipado con control de temperatura independiente y medidores de flujo másico de gas independientes. Por otra parte, los medidores de flujo de gas permiten mezclar el oxígeno con el dióxido de carbono y aire, así como también controla el suministro total de gas de cada reactor. Los gases salen por debajo de los agitadores que proporcionan una suspensión sólida y una dispersión de gas para la transferencia de oxígeno. (Batty. J et al.)

El trabajo de prueba de esta planta piloto se inició en noviembre del año 1997 hasta junio de 1998. Se llevaron a cabo experimentos con dos cepas de diferentes microorganismos, uno de ellos opera a 68°C mientras que el otro opera a 78°C. Los informes sobre estas pruebas indican que en ese periodo ambos cultivos dan resultados insatisfactorios que se atribuyen al control deficiente o el exceso de cambios en el proceso. Como resultado, se decide que el trabajo solo se enfocaría en estudiar la temperatura más alta, ya que, se esperaba lograr mayores tasas de disolución de minerales a altas temperaturas. A pesar de centrarse en un solo proceso, el personal del proyecto siguió avanzando hasta lograr obtener algunos resultados aceptables. Es así, como a fines de agosto del 1998 la modificación de las adiciones de nutrientes y la tasa de alimentación a la planta habían dado lugar a que las poblaciones de bacterias aumentaran en un factor de 10 a 10<sup>9</sup> bacterias/mL. (Batty. J et al.)

En diciembre del año 1998, una nueva unidad piloto comenzó a operar, esta consistía en un solo reactor de 5 m<sup>3</sup>, equipado con calefacción, enfriamiento, agitador, mezcla de gas, control de alimentación de gas, análisis de descarga de gas, monitoreo de oxígeno disuelto, control de alimentación de lechada. Siendo el objetivo de estas pruebas el responder preguntas acerca de la operabilidad del proceso. (Batty. J et al.)

Esta unidad fue alimentada por una mezcla de pirrotita y pirita como fuente de sulfuro, esto con el fin de que los microorganismos crecieran y se oxidaran. Esto funcionó a una temperatura de 78°C, además de operar con diferentes mezclas de gas de alimentación, niveles de oxígeno disuelto, potencia del agitador y distintas velocidades de alimentación con el objetivo de generar una demanda de oxígeno variable. Esta planta estuvo en funcionamiento hasta el primer trimestre del año 2000. (Batty. J et al.)

Los resultados de estas pruebas demostraron que se podía utilizar el oxígeno hasta un 90%. Para maximizar la eficiencia con fines industriales, se necesitaría gas de alimentación que contenga más del 90% (v/v) de oxígeno. Sin embargo, había un problema extra, que grandes concentraciones de oxígeno afectan a la vida de los microorganismos, cuanto mayor sea la concentración de oxígeno, mayor será el potencial de saturación y por lo tanto garantizar un equilibrio entre la cantidad de oxígeno y la supervivencia de los microorganismos se torna cada vez más complejo. (Batty. J et al.)

El problema anteriormente nombrado, se superó mediante una estrategia automatizada de control de oxígeno disuelto desarrollada e implementada hacia el proyecto final. En este proyecto también se determinó que había una cantidad finita de cizallamiento que los microorganismos tolerarían. Sin embargo, a pesar de tener aquella información se logra conseguir información aún más importante como lo son datos de transferencia de oxígeno correctos. (Batty. J et al.)

También, existía una segunda parte de este proyecto el cual no estaba orientado al proceso. Este consistía en la construcción de un reactor más pequeño, este con el fin de probar distintos materiales de construcción, específicamente, tecnología patentada por Stebbins de tanques revestidos con azulejos resistentes al ácido. El éxito de estas pruebas conduce al uso de Stebbins en operaciones posteriores. (Batty. J et al.)

Este proyecto, fue construido en la mina Pering, sitio seleccionado debido a ser propiedad de la empresa BHP Billiton. Esta planta constaba de dos reactores

primarios, uno de ellos de 50 m<sup>3</sup> y el otro de 300 m<sup>3</sup>. Estos reactores fueron contruidos por Stebbins utilizando su tecnología patentada para tanques revestidos con baldosas resistentes a los ácidos. (Batty. J et al.)

La planta, permitió la evaluación continua entorno a la eficiencia del proceso en termino de utilización de oxígeno, tanto en función de la potencia del agitador como de la pureza del gas oxígeno. Esta instrumentación también permitió el cálculo de la tasa de absorción de oxígeno y la tasa total de transferencia de oxígeno en función de la potencia del agitador, el tipo de agitador, la tasa de aireación, el oxígeno disuelto, la temperatura del reactor y el oxígeno del gas de alimentación. Esto permitió el desarrollo de distintas correlaciones para predecir las tasas de transferencias de oxígeno a operaciones a mayor escala. (Batty. J et al.)

La planta se puso a operar en octubre del año 2000, siendo alimentada con un concentrado de pirrotita, la cual es extremadamente reactiva, siendo esta una prueba para el peor de los casos del sistema de control de oxígeno disuelto. Cualquier cambio en la velocidad de alimentación tuvo un efecto rápido sobre la demanda de oxígeno, por lo que el sistema de control debia ser lo suficientemente rápido para evitar muerte de los microorganismos debido al alto contenido de oxígeno disuelto. (Batty. J et al.)

Inicialmente hubo problemas con el control de oxígeno disuelto, pero este se elimino cuando el personal adquirió experiencia y pudo tener un mejor control. Dando como resultados buenos datos y nuevas correlaciones para la predicción de transferencia de oxígeno. Sin embargo, los componentes internos de los reactores 316L fallaron catastróficamente durante los primeros 3 meses. Debido a esta falla estructural se reacondicionaron con SAF2205 o 904 L. (Batty. J et al.)

Posterior a estas pruebas se crea la planta propotipo de cátodo 20KTPA, la cual se forma debido a la alianza entre BHP Billiton y Codelco, el propósito de esta alianza era explotar la tecnologia de BioCop la cual abarca tecnologías tanto mesófilas como termófilas. La empresa BHP Billiton realizó pruebas de biolixiviación y Codelco uso su conocimiento interno en extracción por solventes y electroobtención para

desarrollar el proceso aguas abajo con el fin de tratar el PLS resultante. El trabajo piloto inicial se llevo a cabo con la tecnología mesófila de baja temperatura, la unidad piloto en el sitio de chuquicamata se convirtió a operaciones termófilas en mayo del año 2000. Esta prueba piloto no solo se utilizó para establecer parámetros de biolixiviación, si no también todos los requisitos para el diseño de plantas a escala industrial, como de sedimentación, filtración, etc. (Batty. J et al.)

La planta se puso en servicio en agosto del 2003, produciendo el primer PLS el 16 de septiembre del año 2003. Esta planta ha experimentado problemas mínimos con la operación de biolixiviación, sin embargo ha tenido fallas en la tubería de suministro de PLS y fallas en los equipos en unidades auxiliares que han resultado como información importante para el estudio de una planta comercial. (Batty. J, Rorke. G)

En el año 2006, se disolvió la alianza ACL y CODELCO compró las acciones a BHP Billiton, adquiriendo el nuevo nombre de EcoMetales Limited. Como la tecnología BioCop está patentada por BHP, en la venta se retiró la licencia de BioCop, los equipos y tecnologías asociadas a este proceso, quedándose Codelco con los demás activos de la planta, los que podía emplear en desarrollar otros procesos distintos a BioCop. Según los terminos del fin de la alianza Codelco no podría utilizar este proceso hasta el año 2016, actualmente ecometales procesa polvos de fundición chuquicamata y ventanas. (COCHILCO, 2009)

#### **2.5.3.2 Descripción general del proceso**

Desarrollado por BHP Billiton, en Sudáfrica, Codelco y BHP Billiton constituyen Alliance Copper Ltd. Empresa que comienza el proceso de validación tecnológica de biolixiviación de concentrados a escala industrial en Chuquicamata, planta que fue puesta en servicio en el año 2003 con capacidad para 200 toneladas por día.

Se caracteriza por la utilización de bacterias termófilas a una temperatura de 78°C y a una presión de 1 atm, para la oxidación y lixiviación de cobre desde concentrados de sulfuros obteniendo PLS con concentraciones de 35 g/L de cobre soluble. El sistema consistía en un circuito de chancado, molienda, biolixiviación en

tanques, decantación, filtración y almacenamiento del PLS. Luego el PLS es dirigido a SX-EW. El proceso es similar al de TPOX, la diferencia es que proceso de biolixiviación se realiza una neutralización del ácido en dos etapas con la adición de caliza a la pulpa de biolixiviación, lo que puede elevar los costos, pero se ve compensando en comparación con TPOX, donde se requieren elevadas presiones para el proceso. Si bien existen dificultades con la temperatura y los esfuerzos de cizalla con las bacterias, se considera una tecnología probada para concentrados de cobre. El diagrama general esta adjuntado en la ilustración 30: (Dreisinger, 2006),

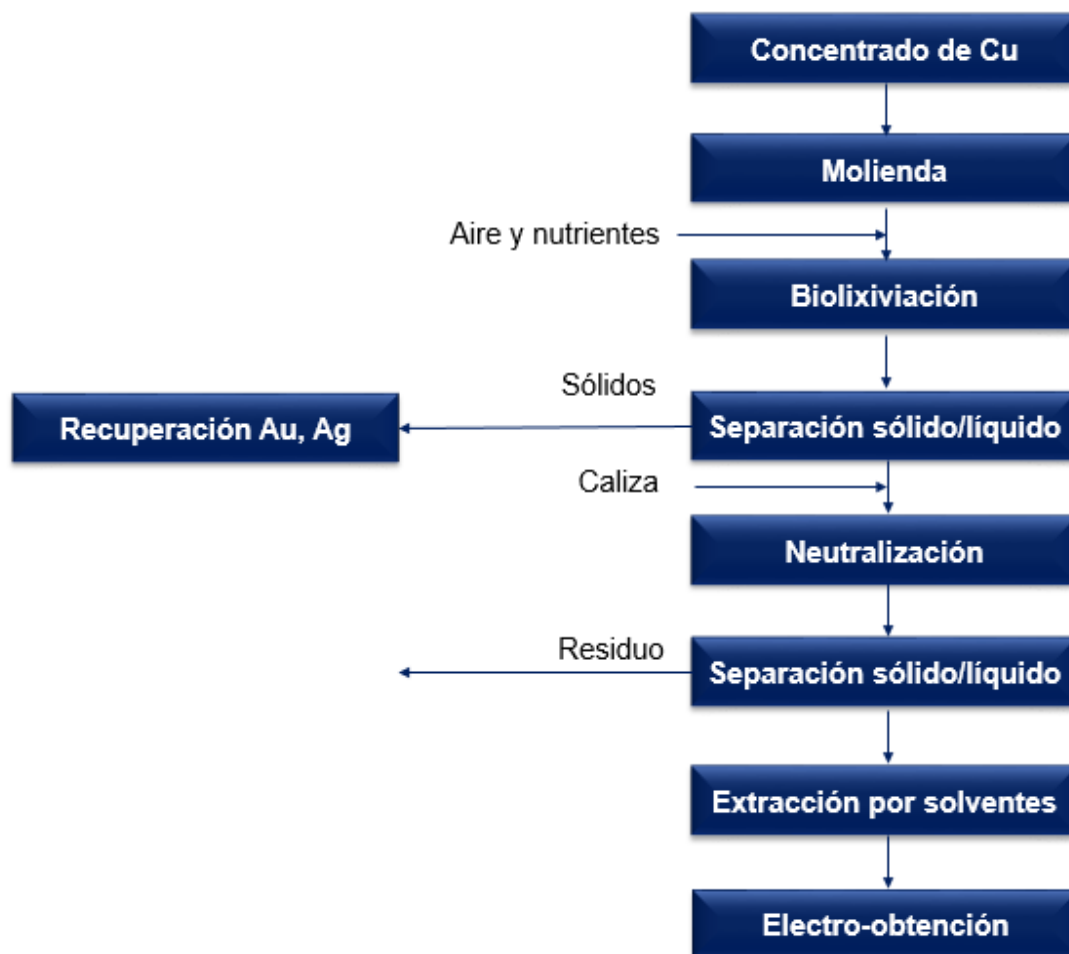


Ilustración 30. Diagrama general del proceso BioCop

### 2.6.3.3 Variables operacionales y estado

Tabla 11. Variables operacionales y estado del proceso BioCop

|                  |                  |
|------------------|------------------|
| Proceso          | BioCop           |
| Método           | Bacterias        |
| Estado           | Comercial        |
| Temperatura [°C] | 85               |
| Presión [atm]    | 1                |
| P80              | 37 $\mu\text{m}$ |
| % Recuperación   | 30               |

Fuente: COCHILCO, 2017

### 2.5.3.4 Aspectos económicos

A pesar, de que la alianza se disolvió en el año 2006, el año anterior correspondiente al 2005 se habían llevado a cabo diferentes estimaciones económicas considerando la planta industrial de biolixiviación, los trazados de los sistemas de transporte hidráulico de insumos (concentrado y polvos de fundición) y productos (PLS y subproductos) y un depósito de ripio de lixiviado ubicado colindante a la planta. (Antofagasta, 2005)

El producto de la planta industrial será un valor medio de 14.800 m<sup>3</sup>/día de solución con alto contenido de cobre (PLS) que sería enviado para ser procesado en plantas de extracción por solventes y electro-obtención y así obtener una cantidad de 153.000 ton/año de cátodos. (Antofagasta, 2005)

El monto de inversión asociado al proyecto es de US \$328 millones. La mano de obra requerida en la etapa de construcción es de 1000 personas, llegando a un máximo de 1500 personas y en la etapa de operación es 98 personas. Siendo estimado una vida útil del proyecto de 15 años a partir de su puesta en operación.

Algunos insumos, servicios y suministros requeridos para este proyecto corresponden a: (Antofagasta, 2005)

- Concentrados de cobre: aproximadamente 1410 ton/día de composición 30-36% Cobre y 3-5% Arsénico.

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

- Caliza: 270-440 ton/día transportada por camiones
- Ácido sulfúrico: 30-42 ton/día suministrado para pre-lixiviación, biolixiviación y CCD-filtrado.
- Microorganismos mesófilos: del tipo Acidithiobacillus Thiooxidans, Acidithiobacillus Ferrooxidans y Leptospirillum Ferrooxidans, estos se inoculan al proceso una única vez y posteriormente se auto reproducen en los reactores de biolixiviación.
- Nutrientes: aproximadamente 9-10 ton/día
- Suministro de energía eléctrica: se requerirá 54 MW de potencia aproximadamente.

Además de diferentes suministros de agua fresca, agua de lavado, agua potable, entre otros gastos. A pesar de que los gastos dependen de la empresa que vaya a llevar a cabo este proceso, estas estimaciones son un buen número para ver la conveniencia económica del proceso BioCop y poder analizar su rentabilidad frente a los otros procesos. (Antofagasta, 2005)

## 2.6 Tratamientos actuales en lixiviación en medio cloruro

### 2.6.1. CESL Process

Este proceso comenzó a desarrollarse en 1992, con el propósito expreso de obtener una nueva alternativa hidrometalúrgica para concentrados de sulfuros de cobre. El objetivo es obtener cobre metálico utilizando tecnologías conocidas de manera innovadora. (Barr, G et al.)

Los exitosos resultados de las pruebas iniciales a escala de laboratorio iniciaron el diseño y la construcción de una planta piloto totalmente integrada, la cual comenzó a operar en 1994. Esta planta piloto, es capaz de producir 13 toneladas por año de cátodos de cobre. Por otra parte, también se llevó a cabo la realización de un trabajo de prueba de concentrados de sulfuro durante 1994 y 1995, la operación de la planta piloto confirmó la metalurgia del proceso. (Barr, G et al.)

#### **2.6.1.1. Estudios previos**

En el año 1996, CESL diseñó y construyó una planta a escala de demostración la cual es capaz de producir 730 toneladas por año de cátodos de cobre. El propósito de la planta era minimizar el riesgo de ampliación mediante la obtención de datos precisos de ingeniería y diseño de pequeños equipos comerciales. Del año 1997 al 2000, la planta de demostración probó concentrados de cobre con calidad diferente (Se utiliza el termino de calidad para indicar concentrados con composición química variada). (Barr, G et al.)

A medida que el proceso maduraba hasta convertirse en una alternativa viable a la pirometalurgia, CESL comenzó a realizar pruebas personalizadas del proceso para tratar una variedad de concentrados con distinta mineralogías y calidad. Se realizaron pruebas de concentrados de cobre-zinc y cobre-níquel-cobalto en la planta piloto en 1996 y nuevamente en el 2001-2002. Entre los años 2002 y 2005 el trabajo de prueba a escala piloto realizado por CESL indicó que el oro se podía recuperar mediante cianuración de los residuos de la planta de cobre. Los resultados preliminares han demostrado una extracción de oro excepcional y un consumo mínimo de cianuro. (Barr, G et al.)

El proceso CESL ha estado en desarrollo durante más de 10 años, Teck Cominco ha apoyado continuamente los esfuerzos de desarrollo de procesos de CESL, una subsidiaria de propiedad absoluta, durante un período en el cual los importantes recursos de capital se aplicaron al desarrollo de los activos de energía, oro, zinc y carbón de Teck Cominco. (Barr, G et al.)

Este proceso está listo para su comercialización, Teck Cominco se asoció con CVRD para ayudar con el desarrollo comercial del proceso CESL. CVRD aprobó la construcción de una planta a escala industrial con una cantidad de 10.000 toneladas por año, cuya puesta en marcha estaba programada para mediados del año 2007. (Barr, G et al.)

Actualmente en el año 2022, el proceso CESL es utilizado para procesar concentrados de sulfuro a elevada presión y temperatura, no produce ninguna emisión gaseosa salvo vapor, además de no existir efluentes líquidos importantes, los subproductos sólidos del proceso CESL son residuos de lixiviación y yeso ambientalmente estables, además de tener una cantidad menor de contaminantes precipitados como magnesio o zinc. La minera TECK RESOURCES ha invertido mas de 50.000 horas de operación en tratar 20 concentrados de diversas mineralogías en la planta piloto integrada de CESL. Casi 300 toneladas de cobre grado A de LME han sido producidas con 5000 horas de operación en la planta de demostración. (Teck Resources)

### **2.6.1.2 Descripción general del proceso**

El proceso de Cobre CESL consiste en la lixiviación de concentrados de calcopirita en autoclave a temperatura media de 150°C y presión de 15 atm. En primera instancia se debe disminuir el tamaño del concentrado para aumentar el área superficial de los minerales de sulfuro de cobre, esto para mejorar la cinética de reacción del autoclave. Es por esto, que el concentrado pasa por una etapa de molienda la cual permite obtener una granulometría de 37  $\mu\text{m}$  antes de ingresar al autoclave. (COCHILCO, 2017)

Posteriormente, se mezcla ácido sulfúrico, cloruro que actúa como catalizador de oxidación y oxígeno en el reactor. Bajo estas condiciones los minerales de cobre se oxidan rápidamente y se obtiene sulfato de cobre básico (sólido), hematita y azufre elemental. Luego el producto del autoclave pasa a espesarse y filtrarse. Aquí se obtiene una torta de filtración que se mezcla con una solución de refino (baja en cobre) y se procesa mediante lixiviación atmosférica. (COCHILCO, 2017)

En la lixiviación atmosférica el refino proviene de extracción por solventes, y se mezcla con el fin de mantener un pH entre 1,6 y 1,9. Este permanece un tiempo de retención total en los reactores de una hora. El producto de este proceso pasa a una etapa de lavado en donde se encuentra un circuito de decantación en

contracorriente con 5 etapas, esto para lavar el cobre soluble del residuo de lixiviación. (Barr, G et al.)

El producto del lavado se convierte en el PLS el cual pasa a la etapa de extracción por solventes, En el caso que el residuo de la etapa de lavado no contenga metales preciosos este pasa a un estanque de relaves, en caso de haber metales preciosos se desplaza a una planta de oro para su posterior tratamiento. (Barr, G et al.)

El PLS es tratado en una etapa de extracción por solventes la cual utiliza una mezcla de orgánico al 40% v/v (LIX 973N) y diluyente de queroseno al 60% v/v (Conosol 170E). Para lograr extraer el cobre selectivamente la configuración típica para el circuito principal de extracción por solventes corresponde a 2 etapas de extracción, una etapa de lavado y 2 etapas de re-extracción. Por último, el producto de extracción por solventes es un electrolito rico en cobre el cual es enviado al proceso de electro-obtención donde se obtienen finalmente los cátodos (Ver ilustración 31). (Barr, G et al.)

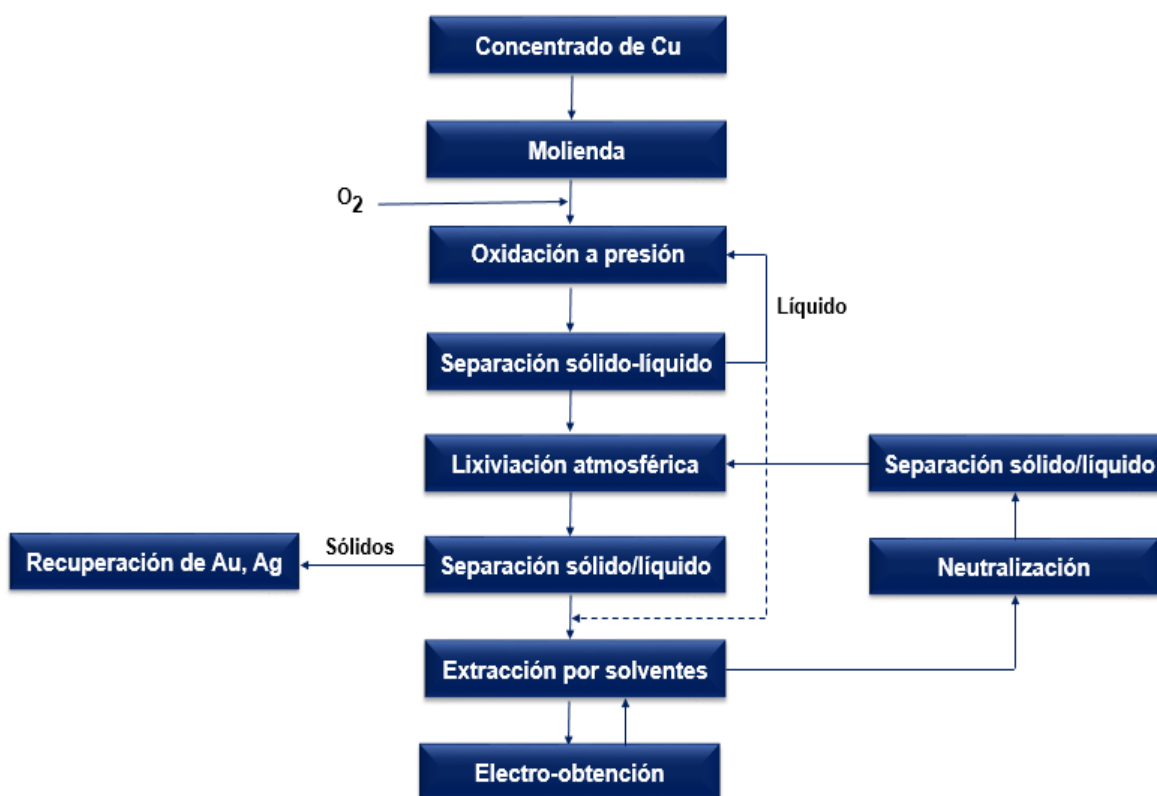


Ilustración 31. Diagrama general proceso CESL

Cabe destacar finalmente, que minera Vale puso una prueba de planta piloto para tratar 10 mil toneladas por año de mineral con recuperaciones del 95-98% obteniéndose cátodos comercializables. Existían planes de aplicar el proceso a escala comercial (250 mil toneladas por año), pero el proyecto fue cancelado (BASF, 2017). (COCHILCO, 2017)

#### 2.6.1.3 Variables operacionales y estado

Tabla 12. Variables operacionales y estado del proceso CESL

|                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
| Proceso          | CESL                                |
| Método           | Altas presiones, Altas temperaturas |
| Estado           | Piloto                              |
| Temperatura [°C] | 150                                 |
| Presión [atm]    | 15                                  |
| P80              | 37 $\mu$ m                          |
| % Recuperación   | 80 - 95                             |

Fuente: COCHILCO, 2017

#### 2.6.1.4. Aspectos económicos

En los últimos años se han llevado a cabo diversas estimaciones de costos para verificar la factibilidad de las plantas de cobre de CESL en varias capacidades y ubicaciones. A continuación, se presentan diversos casos los cuales comparan la economía del proyecto para construir una refinería CESL en el sitio versus enviar un concentrado para fundición. (Barr, G et al.)

Para el estudio del caso 1, se comparan los gastos de capital y de explotación de una refinería CESL de 60.000 toneladas por año respecto a los gastos de transporte y de fundición posterior para un concentrado de cobre del 30%. Para construir este modelo se han utilizado las siguientes hipótesis: (Barr, G et al.)

- Se asignó un gasto de capital de US\$75 millones para la construcción de una refinería CESL donde cuenta con la capacidad de SX/EW existente, este costo incluye construcción, ingeniería, adquisiciones, costos de propietarios y una planta de oxígeno en el sitio.
- Los gastos operativos anuales de la planta equivalen a US\$19 millones o US\$0,144/lb Cu.

**Tabla 13. Costos operativos de la planta CESL**

| <b>Elemento de costo</b> | <b>Costo operacional US USD/lb Cu</b> | <b>Costo operacional anual US/año</b> |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| General y administración | 0,01                                  | \$1.3 M                               |
| Labor                    | 0,027                                 | \$3.5 M                               |
| Utilidades               | 0,052                                 | \$6.9 M                               |
| Reactivos y consumibles  | 0,023                                 | \$3.0 M                               |
| Mantenimiento            | 0,019                                 | \$2.6 M                               |
| Sub total                | 0,131                                 | \$17 M                                |
| Contingencia             | 0,013                                 | \$1.7 M                               |
| Total                    | 0,144                                 | \$19 M                                |

- Precio del cobre \$US 0,9/lb. (Precio del año que se realizó el estudio)
- Costos de fundición son equivalentes a \$US 0,305/lb Cu, mientras que por año tienen un valor de \$US40 M.

En resumen, la economía del proyecto indica que si se construye una refinería CESL en un sitio de lixiviación en pilas existente, se puede esperar que los ingresos totales aumenten en una cantidad de US \$21 millones por año. Esto equivale a una recuperación simple de 3,6 años, si se considera una inversión de capital de 75 millones de dólares. (Barr, G et al.)

Por otra parte, para el caso 2 se tiene la construcción de la planta en el sitio, se tiene que el refinado de concentrado en el sitio a través del proceso CESL tiene varias ventajas inherentes, estas incluyen: (Barr, G et al.)

- Proporción de una mayor certeza de costo en un proyecto que los ingresos son independientes de los costos posteriores asociados con la fundición.
- Procesar concentrados sucios sin penalización por cargos de tratamiento.
- Es económicamente viable para tratar un concentrado de baja ley sin tener el costo del transporte.

Para el estudio del caso 2, se comparan los gastos de capital y de explotación de una refinería CESL de 100.000 toneladas por año respecto a los costos de fundición de un concentrado de cobre del 30%. En la construcción de este modelo se utilizaron los siguientes supuestos: (Barr, G et al.)

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

- Se asigna una inversión de capital de \$US 175 millones para la construcción de una nueva refinería CESL. Este costo incluye la construcción, ingeniería, adquisiciones, costos de propietarios y una panta de oxígeno en el sitio.
- Los gastos operativos anuales de la planta CESL equivalen a \$US 26,7 millones.
- El precio del cobre es \$ US 0,9/ lb. (Precio en el año que se realizó el estudio)

En resumen, se tiene que para el primer caso se comparó el costo de construir una planta CESL de 60.000 toneladas por año versus vender el concentrado para fundir en un sitio donde la infraestructura de extracción por solventes y electro-obtención existe. La economía de este proyecto indica que mediante la construcción de una refinería los ingresos totales pueden aumentar en 21 millones de dólares estadounidense por año, el costo de capital de la inversión se estima en US\$ 75 millones, lo cual es una inversión que se puede recuperar en un periodo de 3,6 años. (Barr, G et al.)

Mientras, que para el segundo caso se comparó el costo de construir una planta CESL de 100.000 toneladas versus vender el concentrado para una fundición donde no existe la infraestructura de refinación existente. En lo económico este proyecto indica que al construir una refinería CESL, el beneficio neto por ahora es de 49 millones de dólares al año. Mientras que el costo del capital de la inversión se estima en unos \$US 175 millones, los cuales son equivalentes en una recuperación simple de 3,6 años. (Barr, G et al.)

En ambos casos de estudio, la comparación de costos de una refinería CESL con la tecnología de fundición existente es favorable, dado que se prevee que los costos de fundición posteriores sigan siendo altos, por eso un proceso de refinación fijo y asquible es una opción atractiva para las empresas potenciales al proceso CESL. (Barr, G et al.)

### **2.6.2. Intec Ltda.**

El proceso Intec es un proceso hidrometalúrgico comprobado y patentado para la extracción de cobre puro y metales preciosos a partir de concentrados de sulfuros.

Este consta de una deposición electrolítica del cobre en el cátodo de grado A LME (London Metal Exchange) de pureza, a partir del electrolito purificado de cloruro de sodio-bromuro. Durante la electrodeposición la mezcla de haluros es regenerada en solución en el ánodo. (Copper, I. 2001)

Este ha sido desarrollado y probado durante los últimos 10 años con un costo de \$US15 millones. El desarrollo comenzó en un laboratorio a pequeña escala, posteriormente en una planta piloto de 50 Kg de cobre por día y fue probada consecuentemente en una planta de demostración de 350 toneladas por año de cobre. Como consecuencia, las metodologías de diseño, materiales de construcción y el control del proceso han sido todos refrendados, luego de una revisión completa, H.G Engineergin en Toronto, Canadá, han concluido que el proceso de cobre Intec es adecuado para su aplicación comercial. (Copper, I. 2001)

#### **2.6.2.1 Estudios previos**

Luego del trabajo en laboratorio y en la pequeña planta piloto, se ganó experiencia operacional práctica con el proceso de cobre Intec, esto ocurre en dos etapas distintas. (Copper, I. 2001)

La primera etapa fue la planta piloto de 50Kg-Cu/día, la cual opero durante un tiempo total de 290 días durante el período de agosto de 1994 a noviembre de 1995. Como resultado, para noviembre de 1995, el proceso de cobre Intec había demostrado funcionar satisfactoriamente. (Copper, I. 2001)

La planta piloto logró extracciones de cobre de hasta 99,5%, extracciones de oro hasta de 95% y extracciones de plata hasta 99% de cinco cargas de concentrados diferentes. Se lograron eficiencias de corriente en el circuito de electro-obtención de hasta 98% y el residuo de lixiviación probó que es estable, lo cual es equivalente a decir que es desechable, esto de acuerdo con la prueba de procedimiento controlado de toxicidad de lixiviación (TCLP). (Copper, I. 2001)

Por otra parte, se tiene la segunda etapa la cual consistió en la construcción y operación de una planta de demostración de 350 toneladas de cobre por año a un costo de US\$10 millones. Esta planta operó desde agosto de 1998 hasta mayo de

1999, con una mezcla de concentrados de Cobar, Neves Corvo y Northparkes. (Copper, I. 2001)

Finalmente, como resultado de las operaciones de la planta de demostración se obtiene lo siguiente: (Copper, I. 2001)

- Completo entendimiento de la química del proceso y su control
- Especificación de los materiales de construcción para una planta comercial
- Se demostró la aceptación ambiental del residuo del desecho en un relleno sanitario
- Se produce un producto de cobre comercializable que se vendió a un fabricante de cobre nacional.

#### **2.6.2.2 Descripción general del proceso**

La técnica consiste en tres circuitos secuenciales de lixiviación, purificación y electro-obtención de un concentrado con un P80 de 40  $\mu\text{m}$ . La sección de lixiviación es una configuración en contracorriente de tres etapas y opera a 95-100°C con presión atmosférica. El concentrado de cobre después de remolerse se alimenta a la etapa uno de la lixiviación, la etapa dos se alimenta del lixiviado anterior, las etapas tres se disuelve el oro, el cual se recupera a un Eh de 550 a 650 mV y es absorbido sobre un filtro de carbono.

La extracción de cobre es comúnmente 98,5% y se logra con un tiempo de residencia de 12 a 14 horas en la etapa de lixiviación, el líquido lixivante Halex<sup>TM</sup>, generado en el ánodo, es cargado hacia la etapa tres aumentando su contenido a medida que avanza el circuito de lixiviación saliendo del paso 1 como cobre a 75 gpl en forma de radical cuproso. El residuo lixiviado es separado y lavado en antes de descargarlo a un relleno sanitario o a una represa de desechos, cualquier parte de arsénico que esté presente en el concentrado está contenido en los residuos sólidos de forma benigna de ferroarseniato. (Copper, I. 2001)

Posteriormente a la lixiviación se tiene el sistema de purificación el cual consiste en la reducción de cobre y remoción de plata presente en el concentrado. Este consta

de tres etapas, en donde la primera etapa es la encargada de la reducción de los iones cúpricos residuales a los cuprosos, mientras que la segunda etapa incluye la adición de mercurio y cobre soluble para eliminar la plata como una amalgama que se trata posteriormente para producir producto de plata, finalmente en la tercera etapa, las impurezas tales como el hierro, indio y bismuto se precipitan por la adición de caliza. (Copper, I. 2001)

Por último, La etapa de electro-obtención es la etapa más importante en el proceso, aquí se produce cobre en forma de dendritas que son lavadas y secadas bajo una atmosfera inerte. Este proceso consiste en la recuperación del metal de cobre de pureza de grado A LME a partir de un electrolito purificado (con aproximadamente 250 gpl de cloruro de sodio, 28 gpl de bromuro de sodio y 75 gpl de ion cobre) con una densidad de corriente de  $1000 \text{ A/m}^2$  en una única celda de electro-obtención, la cual está dividida en dos compartimientos mediante una tela filtrante convencional, la solución de alimentación se dirige al compartimiento donde está el cátodo de titanio, mientras que la solución empobrecida pasa a través de la tela hacia la cámara del ánodo donde se genera  $\text{NaBrCl}_2$  en el ánodo. (Process, 2008)

Como se dijo anteriormente, el producto de cobre está en forma de dendritas que son lavadas y secadas bajo una atmósfera inerte, las dendritas son una forma versátil del producto de cobre que, a diferencia del cátodo, pueden ser transportadas neumáticamente, bombeadas como una mezcla ligera o briqueteadas. Sin embargo, comúnmente el producto dendrítico es fundido en un horno de inducción eléctrica, del cual se crean diversas formas para satisfacer los requerimientos de los clientes, el cual generalmente es en forma de lingote o barras. (Process, 2008)

El diagrama general del proceso Intec es presentado a continuación en la ilustración 32: (Copper, I. 2001)

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

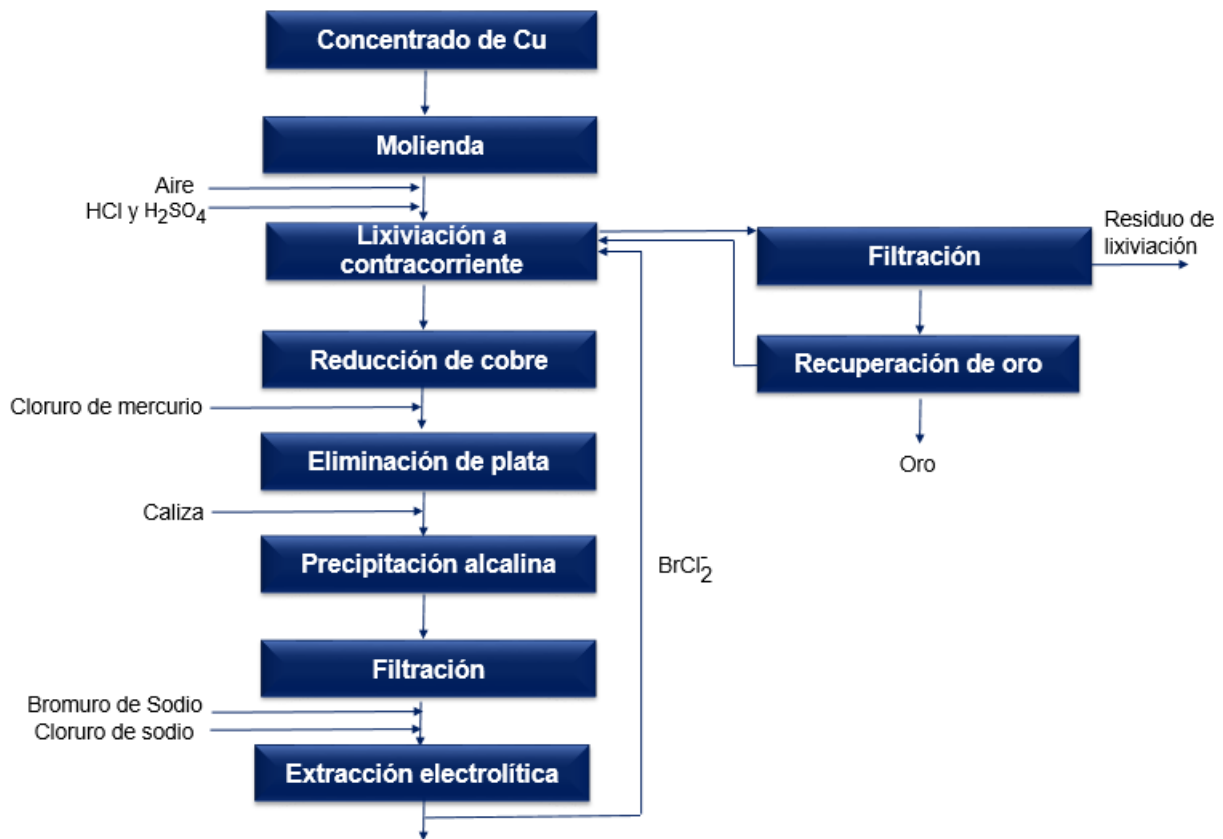


Ilustración 32. Diagrama general proceso Intec

### 2.6.2.3 Variables operacionales y estado

Tabla 14. Variables operacionales y estado del proceso Intec

| Proceso          | Intec                  |
|------------------|------------------------|
| Método           | Celda EW vía diafragma |
| Estado           | Piloto                 |
| Temperatura [°C] | 85                     |
| Presión [atm]    | 1                      |
| P80              | 40 $\mu\text{m}$       |
| % Recuperación   | 98                     |

Fuente: COCHILCO, 2017

### 2.6.2.4 Aspectos económicos

Se han llevado a cabo varias evaluaciones de costos del proceso Intec, una de ellas realizada por H.G Engineering de Toronto (Canadá) en junio del año 1999, calculó que el costo de una planta de 50.000 toneladas por año funcionara con un capital global de 70.515.000 dólares, lo que representa un costo de capital de 1.410 dólares por tonelada de cobre producida anualmente. (Wood, P. 2001)

Esta información coincide en líneas generales con el estudio realizado en 1995 por Egid Consulting, el cual evaluaba el proceso en un contexto australiano. En este caso, se preveía que la planta de capacidad satelital costaría algo más de 200 dólares por tonelada anual de capacidad de cobre instalada. Cabe mencionar que la cifra parece depender en cierta medida del lugar y la moneda, pero sigue siendo inferior a los costos de fundición. (Wood, P. 2001)

El estudio de H.G Engineering de 1999 también tenía en cuenta los costos de explotación, para una planta de 50.000 toneladas por año de Intec Copper en estados unidos, la cual funciona con una densidad de corriente de 1000 A/m<sup>2</sup> en la sección de electro-obtención. El costo de explotación se cifró en 0,22 dólares por libra de cobre, pero este costo de explotación dependerá de la capacidad que tenga la planta. (Wood, P. 2001)

En el año 2003, se realizó otro estudio económico el cual fue presentado en un informe el año 2008, que en terminos de los costos OPEX el costo de fabricar una libra de cobre estaria entre 0,2-0,8 USD/lb dependiendo a que escala se produzca (6000 tpa, 20.000 tpa y 50.000 tpa en este caso). (Process, 2008)

### **2.6.3 HydroCopper™**

Desde la década de 1970, se han desarrollado diversos procesos hidrometalúrgicos para procesar concentrados de sulfuros de cobre. Sin embargo, la gran mayoría de estos procesos incluyen extracción por solventes y electro-obtención para producir un cátodo de cobre. Outokumpu Technology desarrollo el proceso HydroCopper el +cual consta de cuatro etapas para producir polvo de cobre. Estos corresponden a la lixiviación del concentrado de cobre, purificación de la solución, precipitación de óxido cuproso y reducción a polvo de cobre. (Hydrocopper, 2004)

### **2.6.3.1 Estudios previos**

Con el fin de confirmar la operatividad del nuevo proceso y dimensionar equipos, Outokumpu Technology diseñó e implementó una planta de demostración en conexión con las instalaciones pilotos hidrometalúrgicas de Outokumpu Research, Pori, Finlandia. La capacidad de la planta tiene la capacidad de 1 tonelada de cobre por día, lo que corresponde a unas 4 toneladas de concentrado por día.

Se han utilizado muchos productos patentados de Outokumpu Technology, tales como reactores de lixiviación con agitadores, espesantes, filtros de prensa, filtros de banda, sistemas de intercambio iónico, equipos y sistemas automáticos de análisis y control de procesos. La instalación, prueba y calibración de los equipos del proceso de la planta de demostración y la realización de la primera campaña de operación en el año 2003. Los resultados obtenidos durante la campaña serán utilizados para diseñar una planta de referencia del proceso HydroCopper con una capacidad de 20.000-150.000 toneladas anuales. (Hydrocopper, 2004)

Durante la campaña del 2003, la parte de lixiviación del proceso demostró su eficacia en la lixiviación de concentrados de cobre calcopiríticos. El rendimiento de lixiviación de cobre ha sido de un 98% durante todo el período de balance de las operaciones, que duro 8 semanas, el rendimiento total del cobre ha sido del 96% para el proceso de concentrado. Sin embargo, en el primer reactor de lixiviación que tomo un concentrado pesado tuvo un problema de desgaste significativo en el mezclador, esto permitió que la solución salina ingresara al núcleo de acero, lo que provoco que este no durara mucho tiempo. (Hydrocopper, 2004)

Durante la etapa de purificación hubo una pérdida de cobre del 2%, esto debido a que se precipito algo de cobre en el precipitado de carbonato. En el filtrado de residuos de carbonatos se utiliza un filtro de prensa Hoesch, el residuo se seleccionó para ser carbonato en vez de hidróxido, debido a los carbonatos se filtran más fácilmente. (Hydrocopper, 2004)

También en la etapa de purificación hubo otros inconvenientes, se operó con polvo de cobre muy fino, observándose algunas dificultades para hacer flotar el polvo de un reactor a otro, porque el polvo se llevó consigo la amalgama ya formada. Sin embargo, los filtros no permitieron pasar el mercurio. Es por esto que se llega a la conclusión de que cuando se lleve a cabo la planta comercial los reactores serán de lecho fluidizado los cuales se han encontrado más confiables para las operaciones requeridas. (Hydrocopper, 2004)

Una ventaja encontrada durante la operación es que la concentración de salmuera se establece de forma natural en la concentración requerida, y la purificación de la solución y la precipitación del óxido de cobre están diseñadas para eliminar impurezas. Además, la celda está protegida con su propio intercambio iónico para garantizar que se eliminen los últimos restos de calcio, magnesio y cobre. Terminada las campañas las pruebas arrojaron que no se observaron signos por contaminación por cobre en la celda lo que es sumamente importante para el proceso. (Hydrocopper, 2004)

Finalmente, a pesar de las dificultades mostradas en la planta de demostración se logra cumplir cómodamente con los requisitos de calidad para el cobre de grado A LME, lo que a su vez da confianza a su desempeño, circuito y rendimiento. (Hydrocopper, 2004)

#### **2.6.3.2 Descripción general del proceso**

Ideado para minerales refractarios por medio de lixiviación ácida utilizando iones cúpricos como oxidantes y altas concentraciones de NaCl. La solución obtenida pasa a la etapa de purificación, donde precipita óxido cuproso. El proceso se divide en tres etapas: lixiviación de concentrado de cobre, regeneración química y producción de semi-productos de cobre. (Hydrocopper, 2004)

La lixiviación tiene lugar en reactores agitados a presión atmosférica y temperatura de 95-100°C. Se requieren tres etapas en contracorriente para lixiviar el concentrado de calcopirita el cual está mezclado con cloruro de sodio, aire u

oxígeno en todas las etapas de lixiviación, esto con el fin de generar un ambiente fuertemente oxidante para que el cobre y el oro en el concentrado se lixivien de la manera más efectiva posible. (Hydrocopper, 2004)

En la primera etapa de lixiviación el concentrado se mezcla con la solución de lixiviación de la segunda etapa lixiviando aproximadamente entre un 15-30% del cobre. En la segunda etapa, el pH se controla para mantenerse entre 2,0 -2,4 mediante aire u oxígeno lixiviando la mayor parte de cobre. Finalmente, en la tercera etapa se lixiviará el 2-5% restante de cobre en el concentrado. (Hydrocopper, 2004)

Luego de cada etapa de la lixiviación, debe utilizarse un espesante para la separación de líquidos y sólidos. El tiempo de retención de la lixiviación de cobre varía entre 15 y 25 horas respectivamente, obteniendo finalmente el residuo de lixiviación el cual contiene principalmente azufre elemental y hematita. (Hydrocopper, 2004)

En el caso de existir oro en el concentrado, este comienza a lixiviarse después que se haya lixiviado la mayor parte del cobre, el oro se lixivia, cuando el potencial redox de la solución de lixiviación se eleva a un nivel de 650 Mv (Ag/AgCl). Cabe destacar, que el factor más importante en la lixiviación es la mineralogía de la materia prima utilizada, esto se debe a que puede diferir las tasas de lixiviación, la ganga y el hierro disueltos los cuales influyen directamente en la lixiviación. (Hydrocopper, 2004)

Terminada la lixiviación prosigue la etapa de purificación la cual es llevada a cabo en cuatro etapas:

- Precipitación cúprica: En la primera fase, el cobre divalente se precipita como hidroxiclорuro aumentando el pH de la solución a 4-5 con hidróxido de sodio.
- Remoción de plata: La plata se recupera mediante cementación con polvo de cobre. Para completar la reacción se agrega una pequeña cantidad de cloruro de mercurio que forma una amalgama con plata, esta amalgama se separa y se lixivia en ácido débil de modo que se recupera como cloruro de plata sólido y el mercurio soluble se recicla de nuevo a la recuperación de plata

## Lixiviación de concentrados calcopiríuticos: situación actual y tendencias futuras

- Precipitación de metales: En esta etapa se agrega carbonato de sodio y la mayoría de los metales (Zn, Pb, Ni, entre otros) precipitan como carbonatos a pH DE 6-6,5.
- Intercambio iónico: Debido a que no es posible alcanzar niveles de impurezas suficientes con precipitación debido a que si se aumenta el pH pueden existir pérdidas de cobre, para este caso está la última etapa de purificación final con resinas de intercambio iónico que eliminan las impurezas finales.

Finalizada la purificación la solución obtenida pasa a la etapa de extracción de cobre, esto se lleva a cabo agregando hidróxido de sodio hasta llegar a pH 9 para precipitar el óxido de cobre (I) en forma de polvo. La suspensión se lava y filtra, obteniendo una solución de filtrado de cloruro de sodio. Esta se redirige a la regeneración de productos químicos, mientras que el polvo de cobre pasa a la siguiente etapa. El óxido cuproso obtenido en la etapa de precipitación pasa a una etapa de reducción la cual es realizada con hidrógeno en un horno rotatorio a una temperatura de aproximadamente 400°C. (Hydrocopper, 2004)

Una característica específica del método Hydrocopper es el uso de electrólisis cloro-alcalina en la regeneración de productos químicos. La solución de cloruro de sodio puro formada en la precipitación de óxido de cobre (I) se envía a la electrólisis cloro-alcalina, donde la sal se descompone por electricidad en hidróxido de sodio, cloro e hidrogeno. La solución de hidróxido de sodio se recircula a la precipitación de óxido de cobre (I) y el gas hidrógeno se usa en la reducción de óxido de cobre (I), el cloro gaseoso se utiliza para la oxidación de cobre (I) a cobre (II) en la solución durante la lixiviación. (Hydrocopper, 2004)

En la ilustración 33, se muestra la descripción del proceso Hydrocopper:

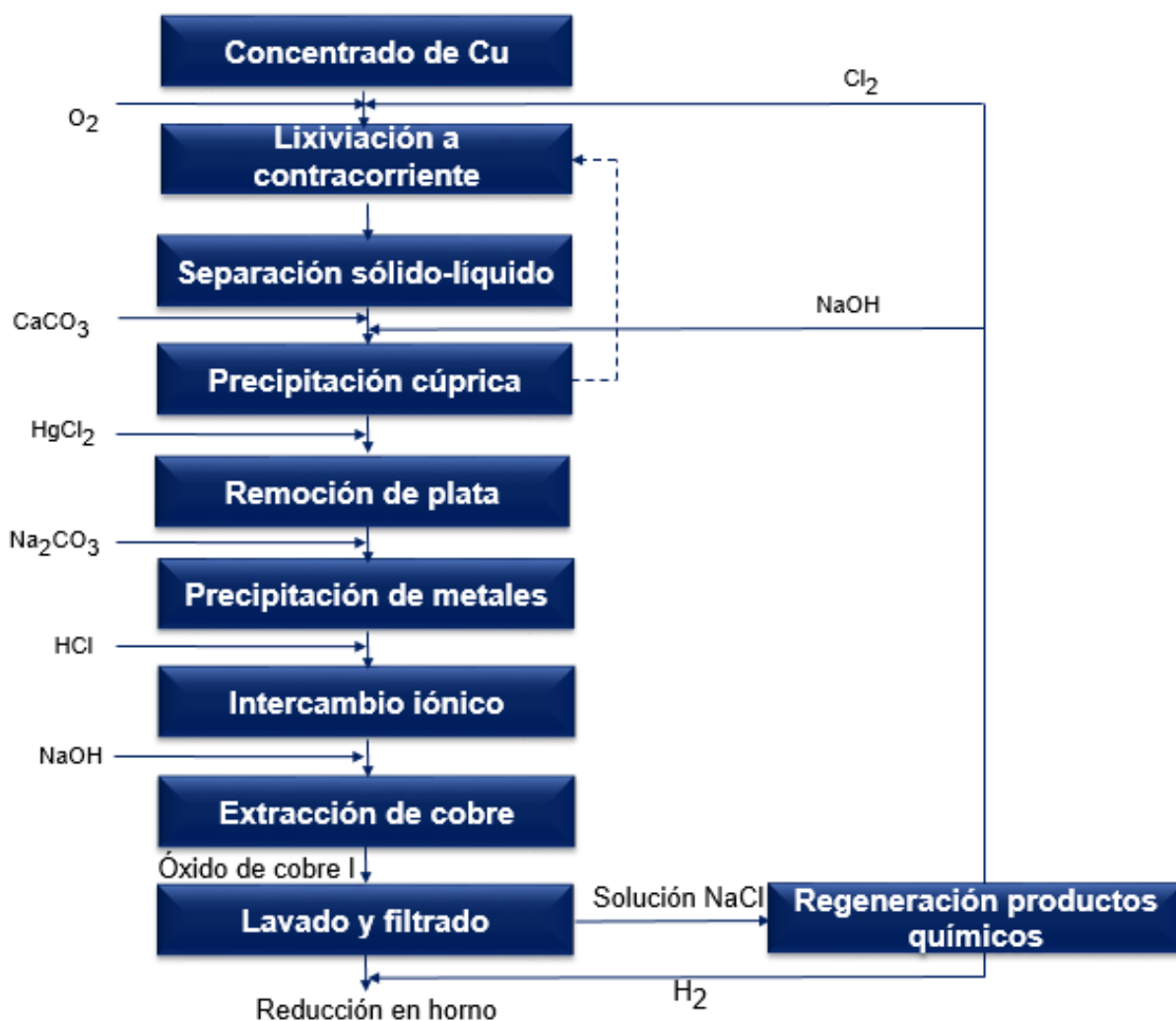


Ilustración 33. Diagrama general proceso Hydrocopper

### 2.6.3.3 Variables operacionales y estado

Tabla 15. Variables operacionales y estado del proceso Hydrocopper

|                  |                 |
|------------------|-----------------|
| Proceso          | HydroCopper™    |
| Método           | Reactor agitado |
| Estado           | Piloto          |
| Temperatura [°C] | 90              |
| Presión [atm]    | 1               |
| P80              | 53 μm           |
| % Recuperación   | 98              |

Fuente: COCHILCO, 2017

#### **2.6.3.4 Aspectos económicos**

Los bajos costos de inversión son el principal beneficio del proceso HydroCopper, En general, los costos de capital de las plantas hidrometalúrgicas están entre \$1000 y \$2500 por tonelada anual de producción de cobre. Las operaciones de lixiviación en pilas están en el extremo inferior y las de lixiviación a presión en el superior respectivamente. Este proceso se encuentra en un término medio del rango, dependiendo de la mineralogía del depósito de cobre, infraestructura, etc. (Hydrocopper, 2004)

Los costos operativos son favorables, dependiendo principalmente de la composición y mineralogía de la alimentación. Además de existir altas recuperaciones de cobre, oro y plata, alrededor de 96-98% se justifica la economía del proceso. En particular, la disolución del oro después de la lixiviación de sulfuros de cobre es ventajosa, porque no necesitan etapas adicionales de lixiviación, el oro se recupera de la solución de lixiviación con carbón activado o precipitación. (Hydrocopper, 2004)

Por otra parte, se pueden utilizar concentrados de baja calidad, es decir bajas concentraciones de cobre o altos en impurezas. El arsénico, una impureza común, que de otro modo podría causar daños ambientales, en este proceso es manejable debido a que precipita durante la lixiviación como un ferriarsenato relativamente estable. (Hydrocopper, 2004)

El factor de costo más importante en el proceso Hydrocopper es la electricidad que representa más del 40% del costo total. Por lo tanto, el precio de la energía puede ser determinante para la construcción de una planta de este tipo. (Hydrocopper, 2004)

## CAPÍTULO III ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Costos de insumos y balances de masa

Considerando la información recopilada de cada proceso se procede a realizar un análisis comparativo entre estos. Para lograr este objetivo se plantea realizar balances de masas generales para cada proceso, con los mismos parámetros y condiciones, obteniendo así, información acerca de los costos básicos que cada uno de ellos tendría. Para el análisis se utilizan los siguientes criterios generales presentados en la tabla 16:

**Tabla 16. Criterios operativos generales para el análisis comparativo**

| Parámetros            | Cantidad | Unidad  | Referencia                                 |
|-----------------------|----------|---------|--------------------------------------------|
| Tonelaje              | 100.000  | ton/año | Intec, 2001                                |
| Tonelaje diario       | 285      | ton/día | Intec, 2001                                |
| Operación anual       | 350      | días    | Intec, 2001                                |
| Mantención            | 15       | días    | Intec, 2001                                |
| Turnos                | 8        | horas   | Intec, 2001                                |
| Funcionamiento        | 1        | año     | Intec, 2001                                |
| % Ley del concentrado | 25,6     | cobre   | Bazan, Sarquis, Brandaleze, & Orozco, 2010 |
| %Ley del concentrado  | 34,5     | Azufre  | Bazan, Sarquis, Brandaleze, & Orozco, 2010 |

Además, se consideran los siguientes supuestos:

- El concentrado ingresado es calcopirita, no se considerarán otros compuestos para simplicidad de análisis.
- Los procesos que utilicen etapas de extracción por solventes y electro-obtención se aplicarán solo bajo empresas que ya presenten las instalaciones.
- La planta será instalada en el mismo sitio para ahorrar costos de transporte del concentrado a la planta.
- No se considerará en los balances la recuperación de metales preciosos, por simplicidad de cálculos.
- El balance de masa es en seco, debido a la falta de información de % de sólidos, agua, densidades, etc.

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

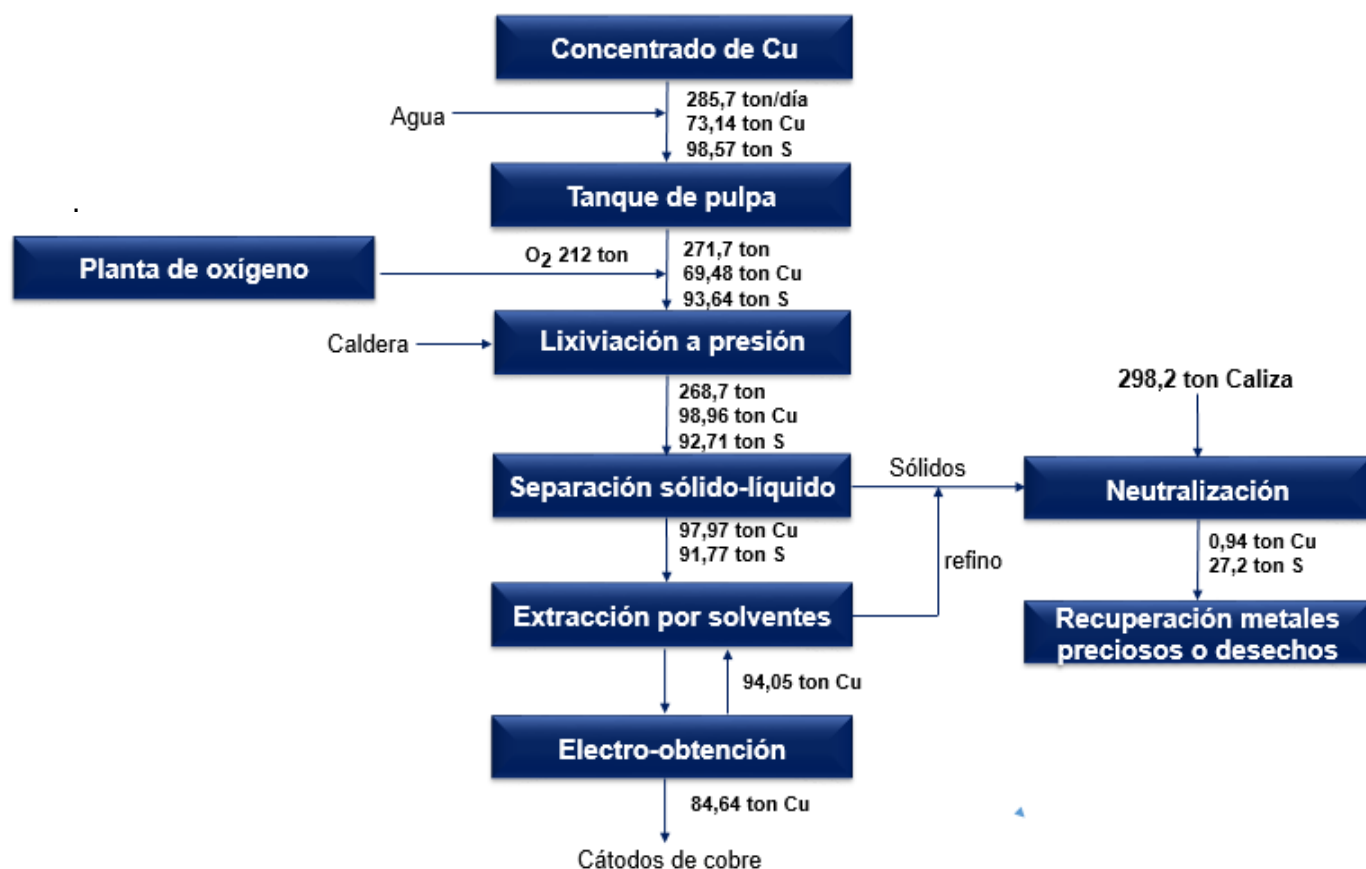


Ilustración 34. Balance de masa general Total Pressure Oxidation

Tabla 17. Costos del proceso Total Pressure Oxidation

| Proceso Total Pressure Oxidation                  |          |          |            |          |             |
|---------------------------------------------------|----------|----------|------------|----------|-------------|
| Insumos                                           | Cantidad | Unidad   | Valor 2021 | Unidad   | Costo anual |
| Oxígeno                                           | 212      | ton/día  | 12.000.000 | 1 planta | 12.000.000  |
| Ácido sulfúrico                                   | 153      | ton/día  | 107        | USD/Ton  | 5.729.850   |
| Caliza                                            | 93       | ton/día  | 149,1      | USD/Ton  | 4.854.457   |
| Electricidad                                      | 1675     | KWh/t Cu | 0,13       | USD/KWh  | 5.295.680   |
| Electricidad SX                                   | 200      | KWh/t Cu | 0,13       | USD/KWh  | 855.869     |
| Electricidad EW                                   | 2100     | KWh/t Cu | 0,13       | USD/KWh  | 8.087.966   |
| Costo total anual en USD (basado en precios 2021) |          |          |            |          | 36.823.823  |

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

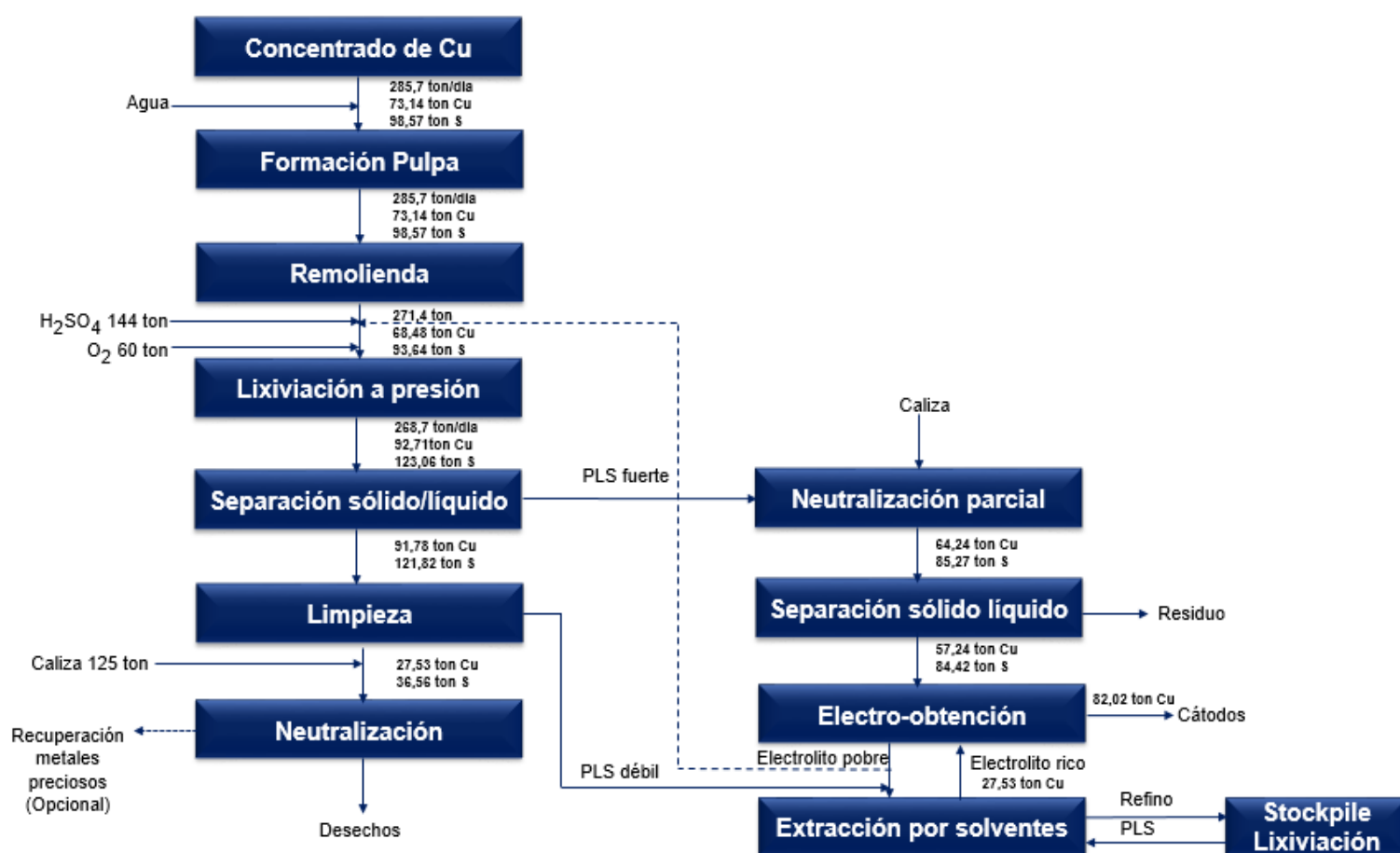


Ilustración 35. Balance de masa proceso MT-DEW-SX.

Tabla 18. Costos del proceso MT-DEW-SX

| Proceso MT-DEW-SX                                 |          |          |           |          |             |
|---------------------------------------------------|----------|----------|-----------|----------|-------------|
| Insumos                                           | Cantidad | Unidad   | Valor     | Unidad   | Costo anual |
| Oxígeno                                           | 62       | ton/día  | 6.000.000 | 1 planta | 6.000.000   |
| Ácido sulfúrico                                   | 153      | ton/día  | 107       | USD/Ton  | 5.729.850   |
| Caliza                                            | 125      | ton/día  | 149,1     | USD/Ton  | 6.522.808   |
| Electricidad                                      | 1675     | KWh/t Cu | 0,13      | USD/KWh  | 5.295.680   |
| Electricidad SX                                   | 200      | KWh/t Cu | 0,13      | USD/KWh  | 250.567     |
| Electricidad EW                                   | 2100     | KWh/t Cu | 0,13      | USD/KWh  | 8.100.716   |
| Costo total anual en USD (Basado en precios 2021) |          |          |           |          | 31.899.621  |

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

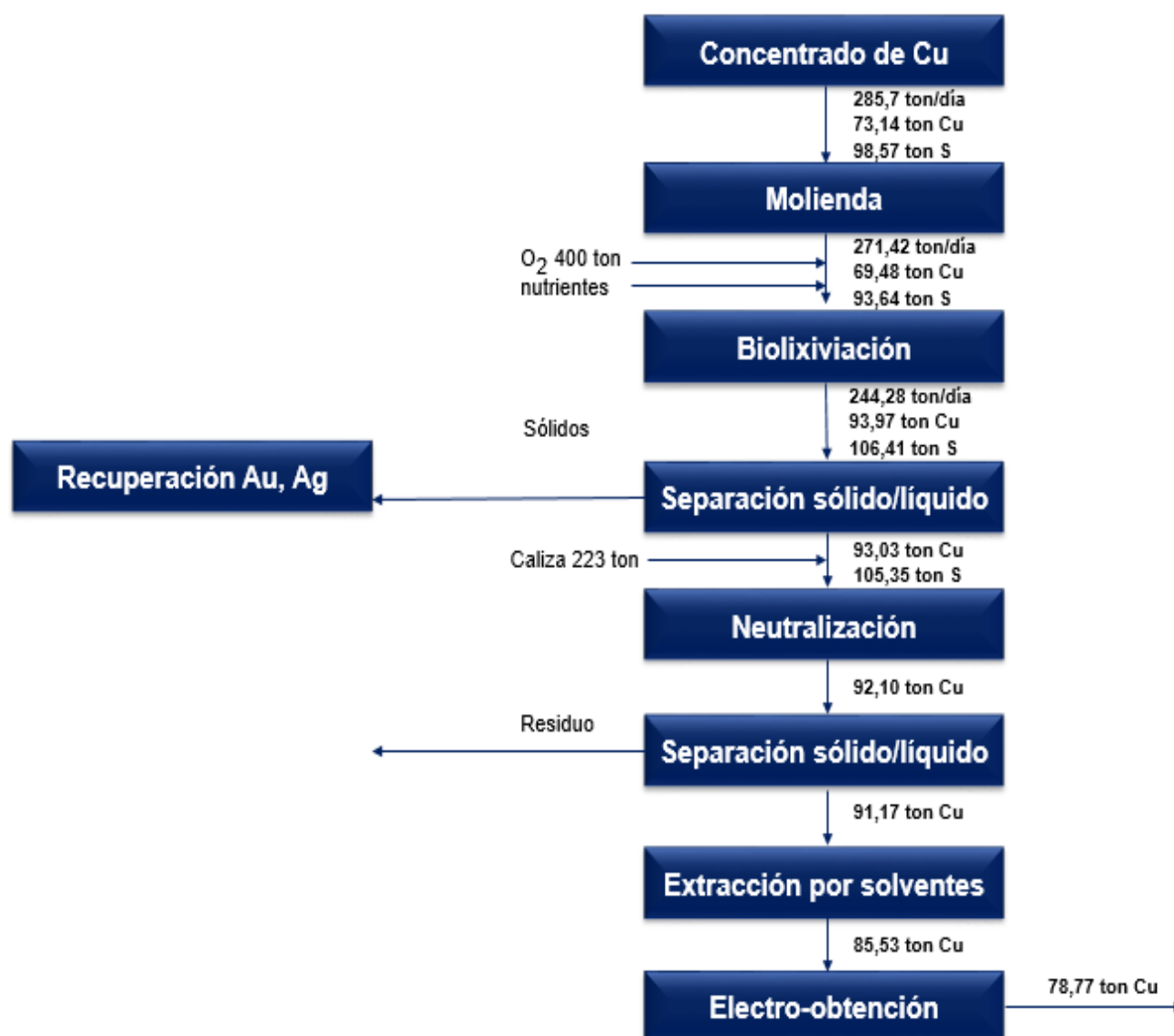


Ilustración 36. Balance de masa general BioCop

Tabla 19. Costos del proceso BioCop

| Proceso BioCop                                    |          |          |          |          |             |
|---------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| Insumos                                           | Cantidad | Unidad   | Valor    | Unidad   | Costo anual |
| Caliza                                            | 223      | Ton/día  | 149,1    | USD/Ton  | 11.637.255  |
| Oxígeno                                           | 400      | Ton/día  | 22000000 | 1 planta | 22.000.000  |
| Ácido sulfúrico                                   | 73       | Ton/día  | 107      | USD/Ton  | 2.733.850   |
| Electricidad                                      | 1675     | KWh/t Cu | 0,13     | USD/KWh  | 5.295.680   |
| Electricidad SX                                   | 200      | KWh/t Cu | 0,13     | USD/KWh  | 796.540     |
| Electricidad EW                                   | 2100     | KWh/t Cu | 0,13     | USD/KWh  | 7.527.300   |
| Costo total anual en USD (Basado en precios 2021) |          |          |          |          | 49.990.625  |

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

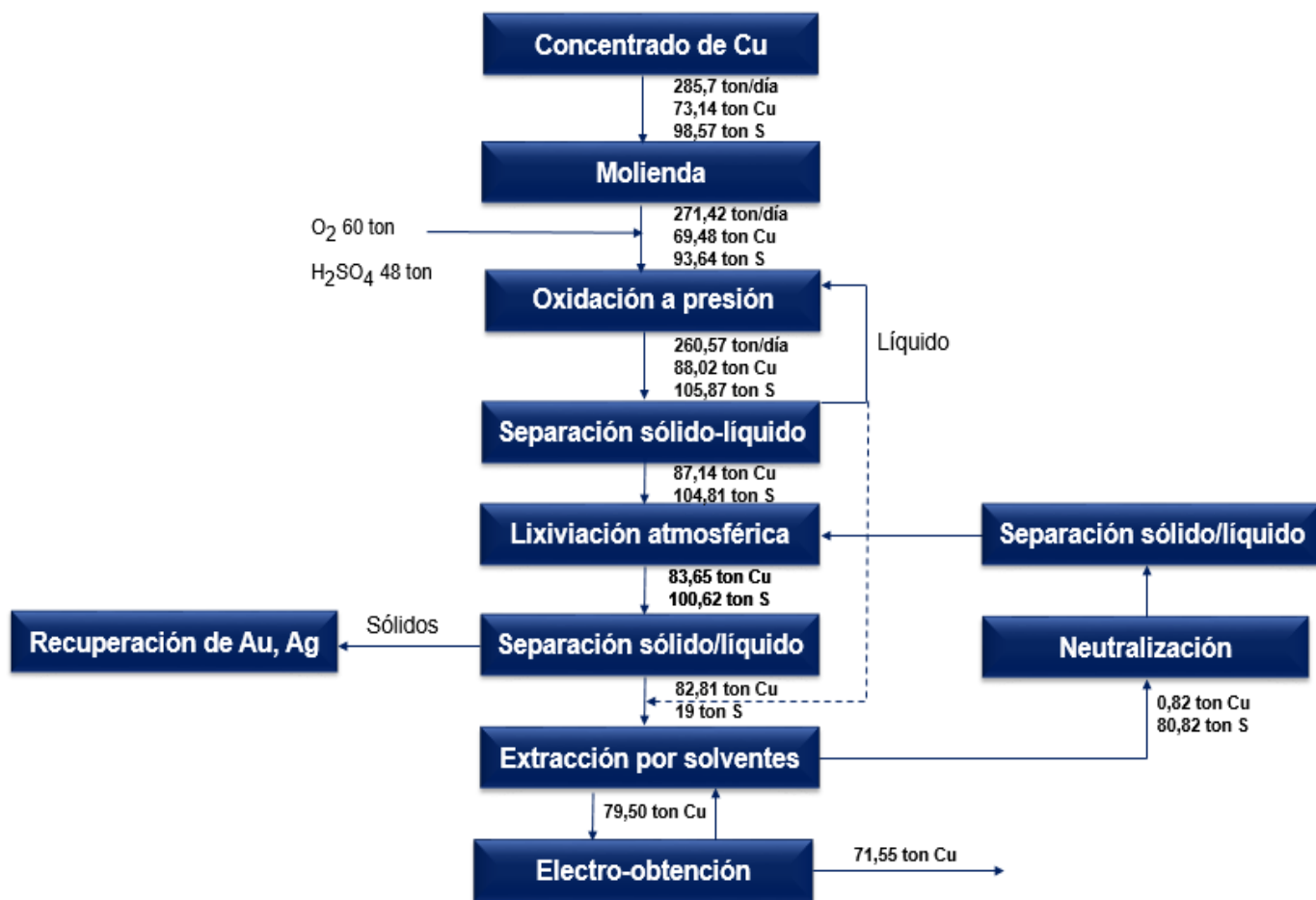


Ilustración 37. Balance de masa general CESL

Tabla 20. Costos del proceso CESL

| Proceso CESL             |          |          |           |          |                   |
|--------------------------|----------|----------|-----------|----------|-------------------|
| Insumos                  | Cantidad | Unidad   | Valor     | Unidad   | Costo anual       |
| Caliza                   | 26       | Ton/día  | 149,1     | USD/Ton  | 1.335.936         |
| Oxígeno                  | 60       | Ton/día  | 6.000.000 | 1 planta | 6.000.000         |
| Ácido sulfúrico          | 48       | Ton/día  | 107       | USD/Ton  | 1.797.600         |
| Ácido clorhídrico        | 92       | Ton/día  | 150       | USD/Ton  | 4.830.000         |
| Electricidad             | 900      | KWh/t Cu | 0,13      | USD/KWh  | 2.845.440         |
| Electricidad SX          | 200      | KWh/t Cu | 0,13      | USD/KWh  | 723.515           |
| Electricidad EW          | 2100     | KWh/t Cu | 0,13      | USD/KWh  | 7.596.906         |
| Costo total anual en USD |          |          |           |          | <b>25.129.397</b> |

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

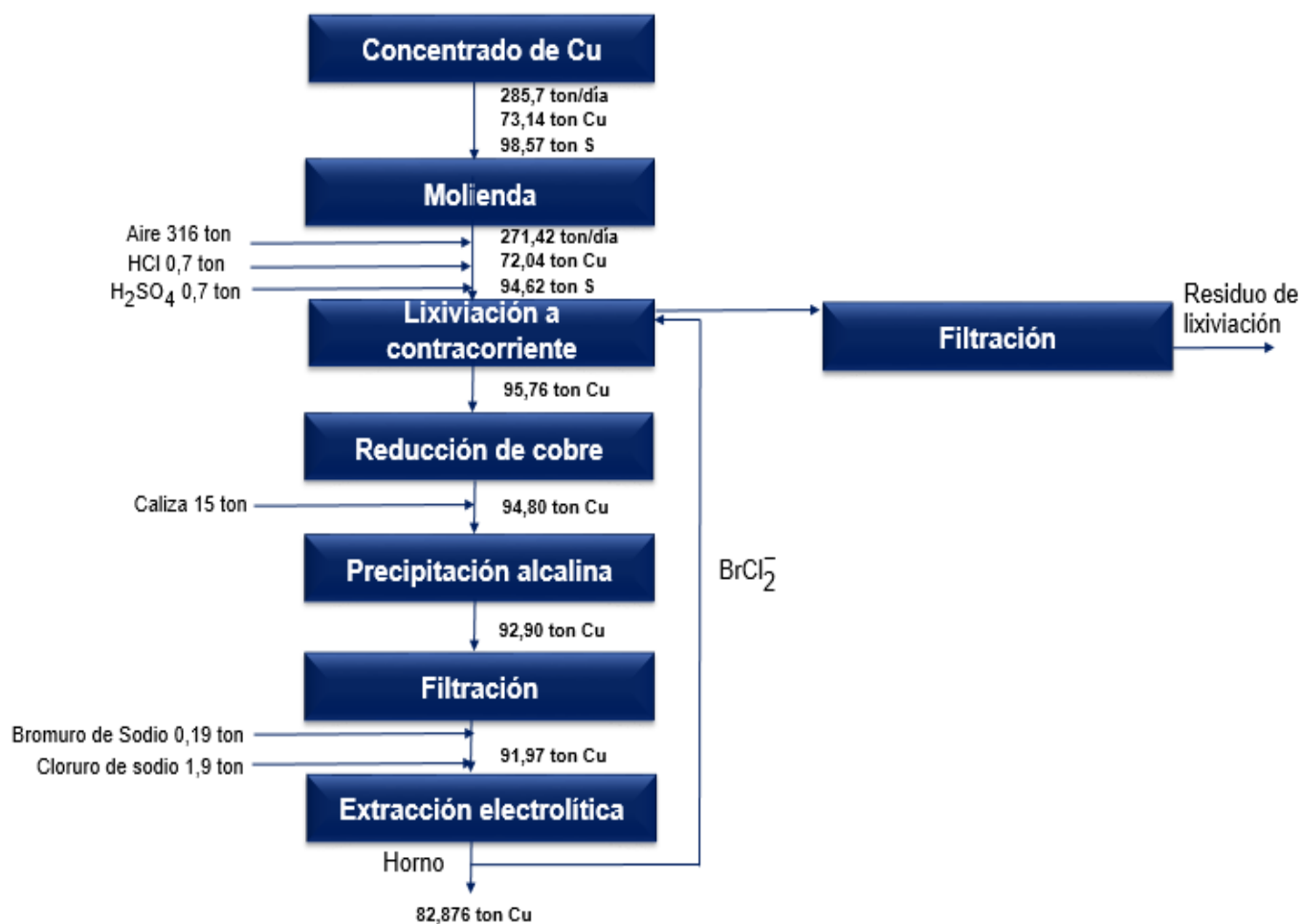


Ilustración 38. Balance de masa general Intec

Tabla 21. Costos del proceso Intec

| Proceso Intec                 |          |          |        |         |            |
|-------------------------------|----------|----------|--------|---------|------------|
| Insumos                       | Cantidad | Unidad   | Valor  | Unidad  | costo      |
| Caliza                        | 15       | ton/día  | 149,1  | USD/Ton | 799.558    |
| Ácido clorhídrico             | 0,7      | ton/día  | 83     | USD/Ton | 20.929     |
| Ácido sulfúrico               | 0,7      | ton/día  | 107    | USD/Ton | 26.981     |
| Aire                          | 316      | ton/día  | 10.000 | USD/Ton | 10.000     |
| Cloruro de sodio              | 1,9      | ton/día  | 70     | USD/Ton | 46.922     |
| Bromuro de sodio              | 0,19     | ton/día  | 4000   | USD/Ton | 268.128    |
| Electricidad                  | 535      | KWh/t Cu | 0,13   | USD/KWh | 2.331.038  |
| Electricidad EW               | 1650     | KWh/t Cu | 0,13   | USD/KWh | 7.189.182  |
| Costos totales anuales en USD |          |          |        |         | 10.692.738 |

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

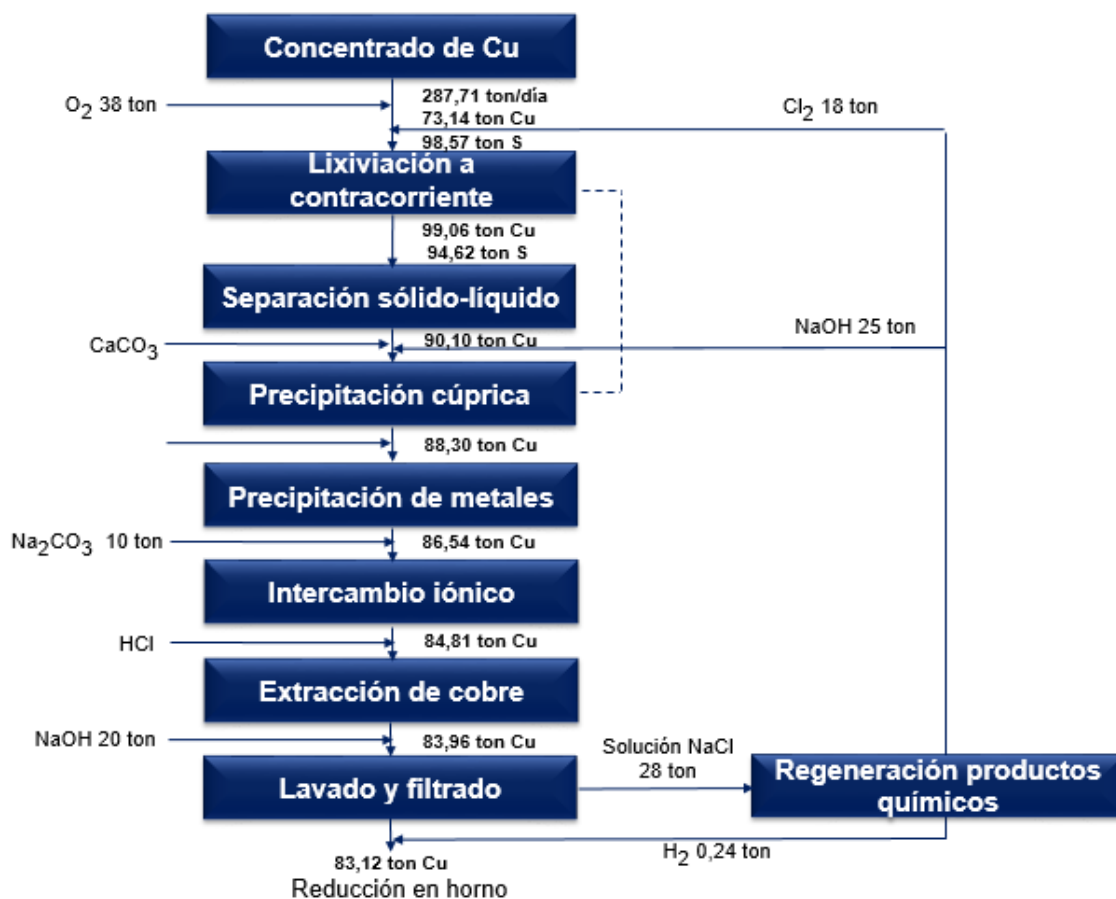


Ilustración 39. Balance de masa general Hydrocopper

**Tabla 22. Costos del proceso Hydrocopper**

| Insumos                         | Cantidad | Unidad   | Valor \$US/ton | Unidad   | Costo anual       |
|---------------------------------|----------|----------|----------------|----------|-------------------|
| Oxígeno                         | 38       | ton/día  | 6000000        | 1 planta | 6.000.000         |
| Caliza                          | -        | ton/día  | -              | USD/Ton  | -                 |
| NaOH ppt.                       | 25       | ton/día  | 320            | USD/Ton  | 2.800.000         |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 10       | ton/día  | 200            | USD/Ton  | 700.000           |
| HCl                             | -        | ton/día  | -              | USD/Ton  | -                 |
| NaOH Ext.                       | 20       | ton/día  | 0              | USD/Ton  | subproducto       |
| H <sub>2</sub>                  | 0,25     | ton/día  | 0              | USD/Ton  | subproducto       |
| Cl <sub>2</sub>                 | 18       | ton/día  | 0              | USD/Ton  | subproducto       |
| Electricidad                    | 600      | Kwh/t Cu | 0,13           | USD/KWh  | 1.996.800         |
| Electricidad Ext. Cu            | 2100     | Kwh/t Cu | 0,13           | USD/KWh  | 8.103.655         |
|                                 |          |          |                |          | <b>19.600.455</b> |

Considerando los balances antes expuestos y los costos totales de cada proceso, Se logra obtener el siguiente gráfico de la ilustración 40:

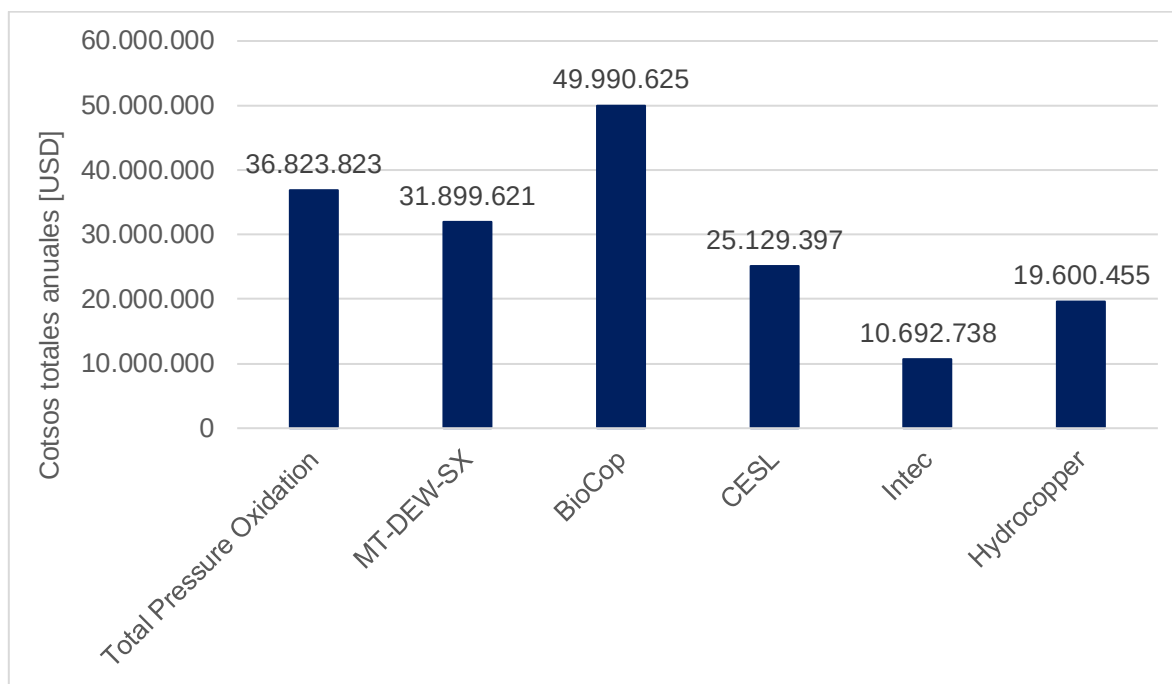


Ilustración 40. Gráfico comparativo de los costos anuales de cada proceso.

Del gráfico adjunto se puede concluir que el proceso BioCop es el proceso más caro en términos de costos durante el primer año, esto se debe a la cantidad de oxígeno requerido por este proceso, ya que, para cumplir los requerimientos establecidos para su operación se necesita la instalación de una planta de oxígeno con una capacidad de 400 toneladas por día, lo cual encarece totalmente los costos, además de su alto consumo energético.

Total Pressure es el segundo proceso más caro, a pesar de que tiene la gran ventaja de producir ácido sulfúrico como subproducto, este ahorro no compensa el costo de la instalación de una planta de oxígeno de alta capacidad, como también la energía gastada en el proceso de lixiviación. Lo mismo ocurre con el proceso MT-DEW-SX, debido al uso de altas presiones y temperaturas encarecen el proceso debido a su alto consumo energético, a diferencia de Total Pressure Oxidation que produce ácido sulfúrico como subproducto, MT-DEW-SX tiene como ventaja respecto a este utilizar una cantidad mucho menor de oxígeno, pero no se ve totalmente reflejada

en los costos, debido a que este necesita grandes cantidades de ácido sulfúrico lo cual compensa esa ventaja, por ende, ese es el motivo que tengan costos similares.

Por otra parte, tenemos a CESL el cual funciona también con un autoclave, consumiendo alta energía en el proceso, su ventaja principal sobre los procesos anteriores es que utiliza alrededor del 80% menos de oxígeno, por lo que requiere una planta de baja capacidad respecto a los demás, por ende, es más económico.

Seguido de estos se tiene como el segundo más económico a Hydrocopper, el cual posee como ventaja la etapa de regeneración química, la cual logra recuperar una parte del NaOH, todo el hidrógeno y cloro gaseoso requerido para el proceso. Pero la desventaja es que requiere de otros insumos que encarecen el proceso como por ejemplo el oxígeno el cual requiere una instalación de una planta, Cal y HCl y carbonato de sodio.

Finalmente se tiene que el proceso con menores costos durante el primer año corresponde al proceso Intec, esto es porque a pesar de necesitar variados insumos, requiere pocas cantidades de estos, su energía también es menor debido a que no utiliza un autoclave ni etapas de extracción por solventes o electro-obtención. además de ser el que menos energía requiere, es el único que utiliza aire, y no requiere oxígeno puro para funcionar, por lo que no es obligatorio implementar una planta de oxígeno basta con utilizar un compresor que otorgue la cantidad requerida de aire.

### **3.2 Costos CAPEX, OPEX y Total**

Los costos CAPEX incluyen todos los costos de capital que debe incurrir la empresa para poder adquirir el proceso, estos contabilizan la inversión de las instalaciones, equipos, maquinaria, mejoras, etc. Mientras que los costos OPEX hacen referencia a todos los costos operativos que debe incurrir la empresa para el correcto funcionamiento, como lo son el costo de insumos, remuneraciones de los trabajadores, servicios contratados, bencina, etc.

## Lixiviación de concentrados calcopiríticos: situación actual y tendencias futuras

En la tabla 23, se presentan los costos CAPEX y los costos OPEX y la suma de ambos representado por el costo total, estos, se consideran durante el primer año de funcionamiento de la planta para cada proceso.

**Tabla 23. Costos CAPEX, OPEX y totales (año 2021)**

| Proceso                  | CAPEX USD   | OPEX USD    | Total USD   |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Total Pressure Oxidation | 340.000.000 | 113.000.000 | 453.000.000 |
| MT-DEW-SX                | 286.000.000 | 90.000.000  | 376.000.000 |
| BioCop                   | 268.000.000 | 91.000.000  | 359.000.000 |
| CESL                     | 322.000.000 | 70.000.000  | 392.000.000 |
| Intec                    | 215.000.000 | 63.000.000  | 278.000.000 |
| Hydrocopper              | 268.000.000 | 54.000.000  | 322.000.000 |

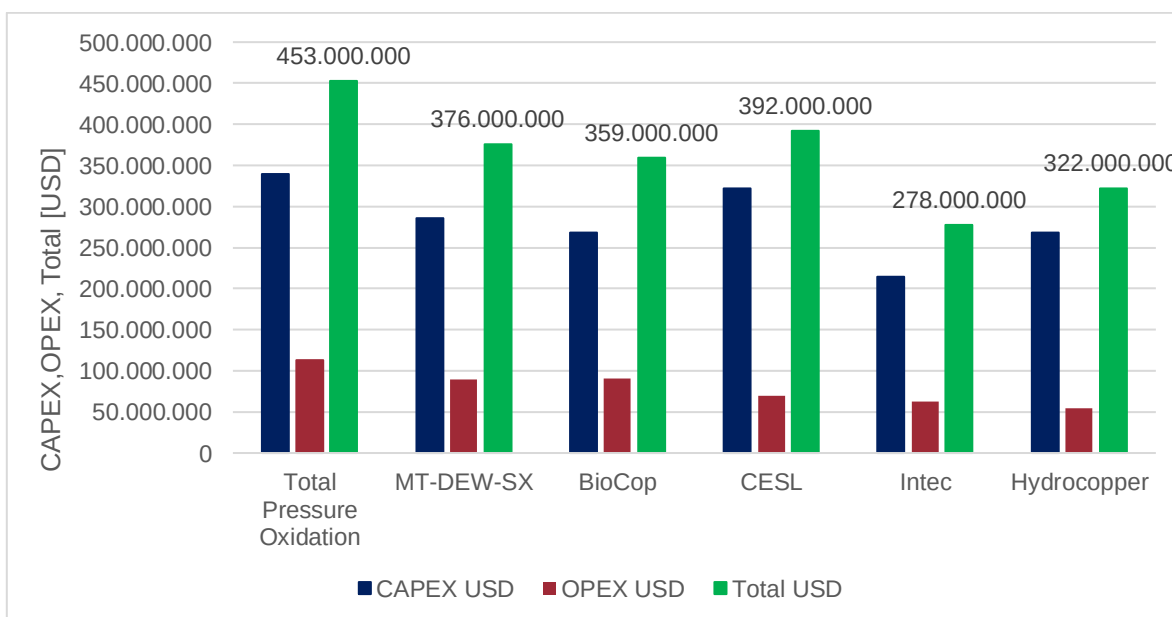


**Ilustración 41. Gráfico comparativo de los costos CAPEX, OPEX y el Total**

Según el gráfico de la ilustración 41, se puede notar que los mayores costos lo presentan los procesos Total Pressure Oxidation (TPOX), CESL y MT-DEW-SX. En el caso de TPOX y MT-DEW-SX estos costos se deben principalmente a que ambos procesos requieren de altas presiones y temperaturas, como también altas cantidades de oxígeno y energía. Mientras, que el proceso CESL tiene un costo elevado debido a que es un proceso que requiere material resistente para trabajar con cloruro, además de utilizar autoclave y diversas instalaciones para llevar a cabo todas las etapas requeridas.

Por otra parte para Hydrocopper y BioCop tienen valores similares, en el caso de Hydrocopper se debe invertir en material resistente debido a su trabajo con cloruro, además de ser un proceso el cual invierte una gran cantidad en costos de insumos debido a las variadas etapas en su proceso, mientras que BioCop a pesar de que sus instalaciones son menores respecto a los demás procesos, lo que encarece su costo es el hecho de que es el proceso que posee una de las más bajas recuperaciones de cobre respecto de los demás, además de requerir grandes cantidades de oxígeno e inversión en el cuidado de las bacterias.

Por último, se tiene a Intec que es el proceso más económico de todos en términos de costos, esto se debe a que posee diversas ventajas dentro de estas se tiene que no utiliza ni extracción por solventes ni electro-obtención, además sus etapas de purificación son altamente eficientes y con buenas recuperaciones, además de ser el único proceso que ocupa aire, por lo cual no requiere la instalación de una planta de oxígeno, lo que disminuye significativamente los costos.

### **3.3 Ganancias, Beneficio neto y costos de insumos**

Considerando los balances propuestos anteriormente, se tiene la cantidad de cobre recuperado por cada proceso de manera anual, se utiliza esta cantidad y el valor del cobre actual el cual corresponde a 8.781 USD/Ton según el sitio Price metal (año 2021) para obtener las ganancias totales de cada proceso.

Por otra parte, se tiene el cálculo del beneficio neto tanto del primer año como del segundo, esto se lleva a cabo porque en el caso del primer año debe contabilizarse los gastos CAPEX referentes a lo que se invirtió al inicio, pero para el segundo año ya no habrá que comprar de nuevo los equipos o construir las instalaciones, es por esto, que para concluir de manera más efectiva cual es el mejor proceso desde la perspectiva económica, es que se prefiere analizar el beneficio tanto del primer año (Tabla 24) como del segundo año, el primero nos servirá para ver en cuanto se recupera la inversión y el segundo para hacer una proyección de las ganancias que se puede tener realmente en un año de funcionamiento.

**Tabla 24. Ganancias anuales, costos totales y beneficios durante el 1° año**

| Proceso                  | Ganancias   | Total USD   | Beneficio    |
|--------------------------|-------------|-------------|--------------|
| Total Pressure Oxidation | 260.128.344 | 453.000.000 | -192.871.656 |
| MT-DEW-SX                | 252.076.167 | 376.000.000 | -123.923.833 |
| BioCop                   | 242.087.779 | 359.000.000 | -116.912.221 |
| CESL                     | 219.898.192 | 392.000.000 | -172.101.808 |
| Intec                    | 254.688.514 | 278.000.000 | -23.311.486  |
| Hydrocopper              | 255.456.852 | 322.000.000 | -66.543.148  |

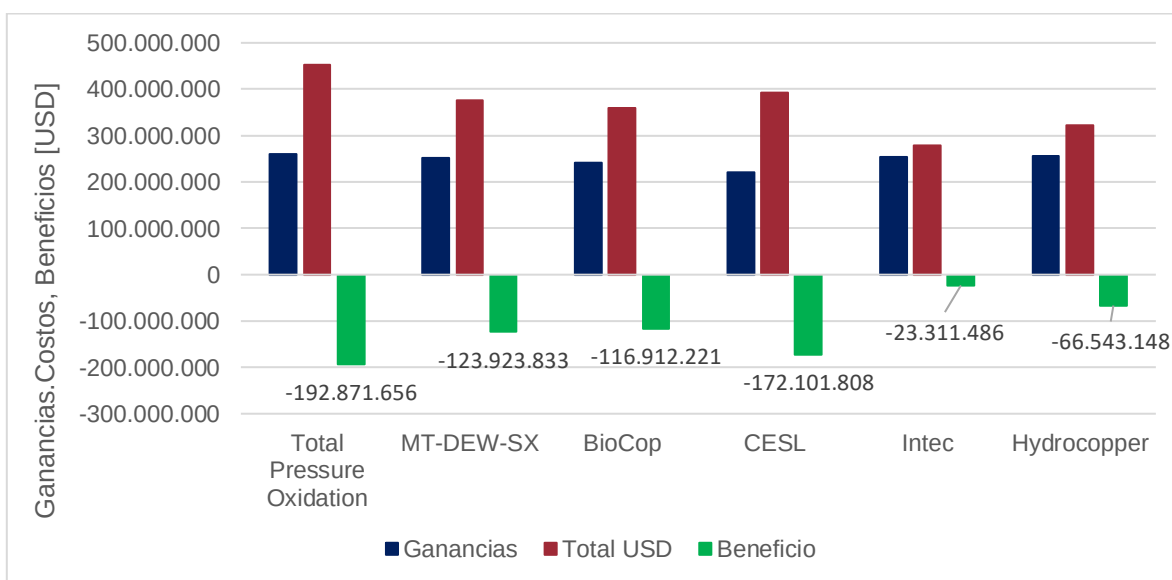


**Ilustración 42. Gráfico comparativo de ganancias, costos totales y beneficio neto**

Según el gráfico adjunto en la ilustración 42, se tienen las ganancias de acuerdo a la cantidad de cobre obtenida por cada proceso, los costos totales los cuales son la suma de los costos CAPEX y OPEX y el beneficio neto que es la resta entre las ganancias y los costos totales. De este se puede inferir que ninguno de los procesos recupera la inversión durante el primer año de funcionamiento, siendo TPOX, MT-DEW-SX y CESL los más lejanos en términos de beneficio, seguido por BioCop el cual también está lejano de recuperar la inversión durante el primer año.

Mientras que liderando se encuentran nuevamente Hydrocopper e Intec, procesos los cuales además de tener los menores costos, tienen altas recuperaciones de cobre, en el caso del proceso Hydrocopper este posee mayores costos debido al uso de mayor variedad y cantidad de insumos, además de necesitar oxígeno a

diferencia de Intec que solo utiliza aire. También cabe destacar que Intec no tiene electro-obtención disminuyendo bastante su consumo energético, es más, es el proceso con menor energía consumida, lo cual se ve reflejado que el beneficio neto, el cual a pesar de ser negativo, está muy cercano en el segundo año a recuperar la inversión.

Para esclarecer que proceso es más adecuado desde la perspectiva económica se procede a evaluar los beneficios obtenidos de los procesos luego del primer año. Para esto se consideran los costos OPEX que son costos fijos, es decir, se consumen constantemente, mientras que se asumirá que no habrá costos CAPEX durante el 2do año para efecto de simplicidad de análisis. Para obtener finalmente el beneficio de cada proceso se procede a restarles los costos OPEX a las ganancias considerar el déficit del año anterior, el resumen obtenido para cada proceso se encuentra presentado a continuación en la tabla 25 y graficados en la ilustración 43.

**Tabla 25. Beneficios generados durante el 2º año de funcionamiento**

| <b>Proceso</b>           | <b>OPEX</b>       | <b>Ganancias</b>   | <b>Beneficio 1º año</b> | <b>Beneficio 2º año</b> |
|--------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| Total Pressure Oxidation | 113.000.000       | 260.128.344        | -192.871.656            | -45.743.312             |
| MT-DEW-SX                | 90.000.000        | 252.076.167        | -123.923.833            | 38.152.334              |
| BioCop                   | 91.000.000        | 242.087.779        | -116.912.221            | 34.175.558              |
| CESL                     | 70.000.000        | 219.898.192        | -172.101.808            | -22.203.616             |
| <b>Intec</b>             | <b>63.000.000</b> | <b>254.688.514</b> | <b>-23.311.486</b>      | <b>168.377.028</b>      |
| Hydrocopper              | 54.000.000        | 255.456.852        | -66.543.148             | 134.913.704             |

## Lixiviación de concentrados calcopirítricos: situación actual y tendencias futuras

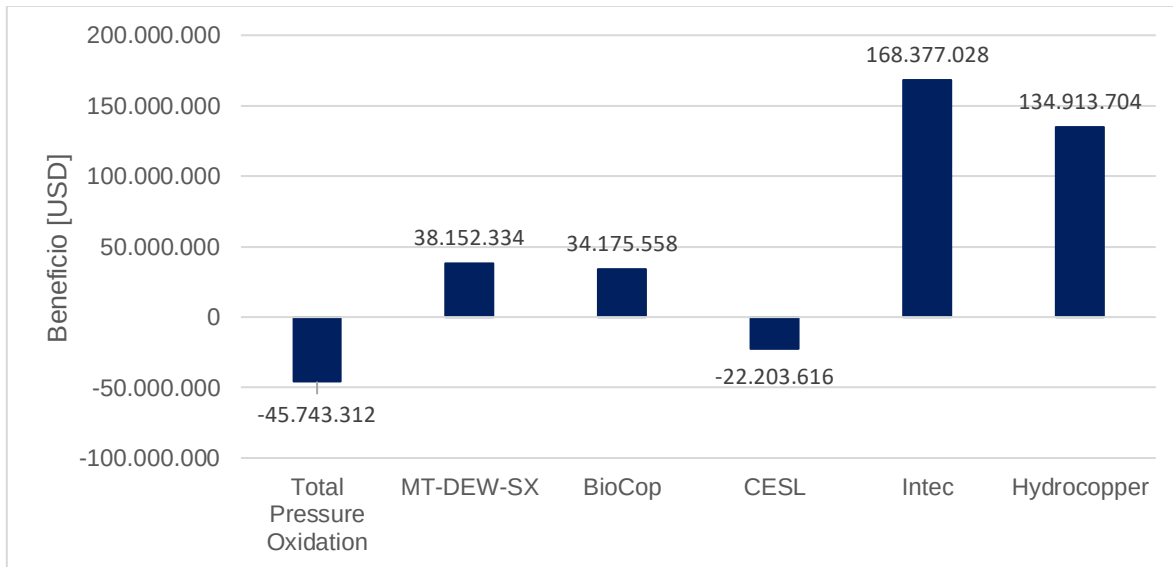


Ilustración 43. Gráfico comparativo de beneficios totales durante el 2º año para cada proceso

Desde el segundo año de funcionamiento, se puede notar que se mantiene la tendencia de Total Pressure Oxidation y CESL como los procesos más caros, debido a que en el segundo año aun no puede recuperarse la inversión, por lo que se empezarán a notar beneficios del tercer año en adelante. Mientras, que MT-DEW-SX y BioCop alcanzan a recuperar la inversión, pero su beneficio neto es bajo.

Finalmente, se tiene los procesos de Hydrocopper e Intec los cuales recuperan ampliamente la inversión durante el segundo año. Liderando Intec con un beneficio neto de 168.377.028 USD versus los 134.913.704 USD de Hydrocopper durante el 2do año, desde el tercer año en adelante estos procesos presentan beneficios totales similares.

Para finalizar y ratificar el resultado obtenido, se procederá en el ítem siguiente a realizar un análisis cualitativo FODA de cada proceso.

### 3.3 Análisis FODA por proceso

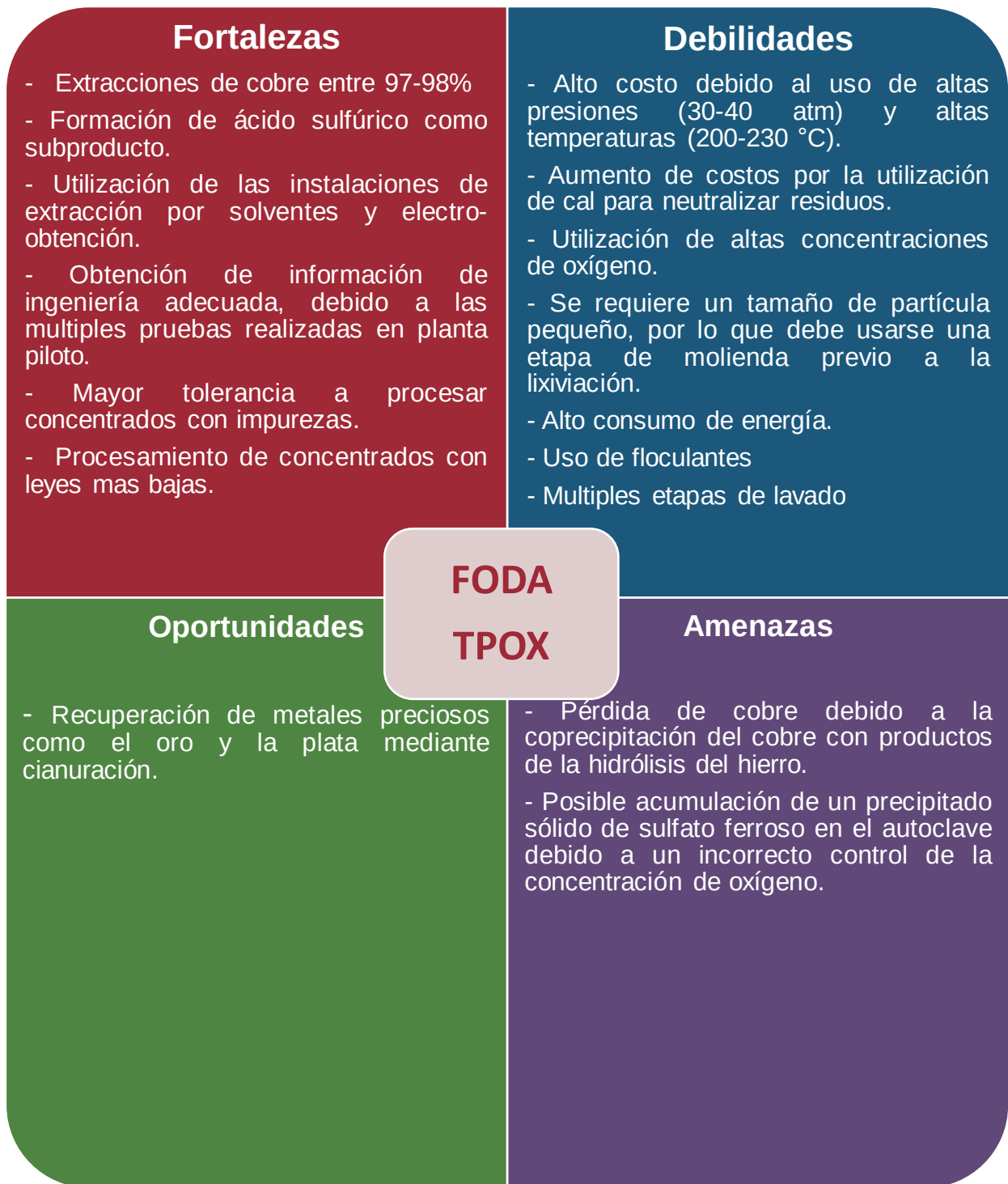


Ilustración 44. Análisis FODA proceso Total Pressure Oxidation

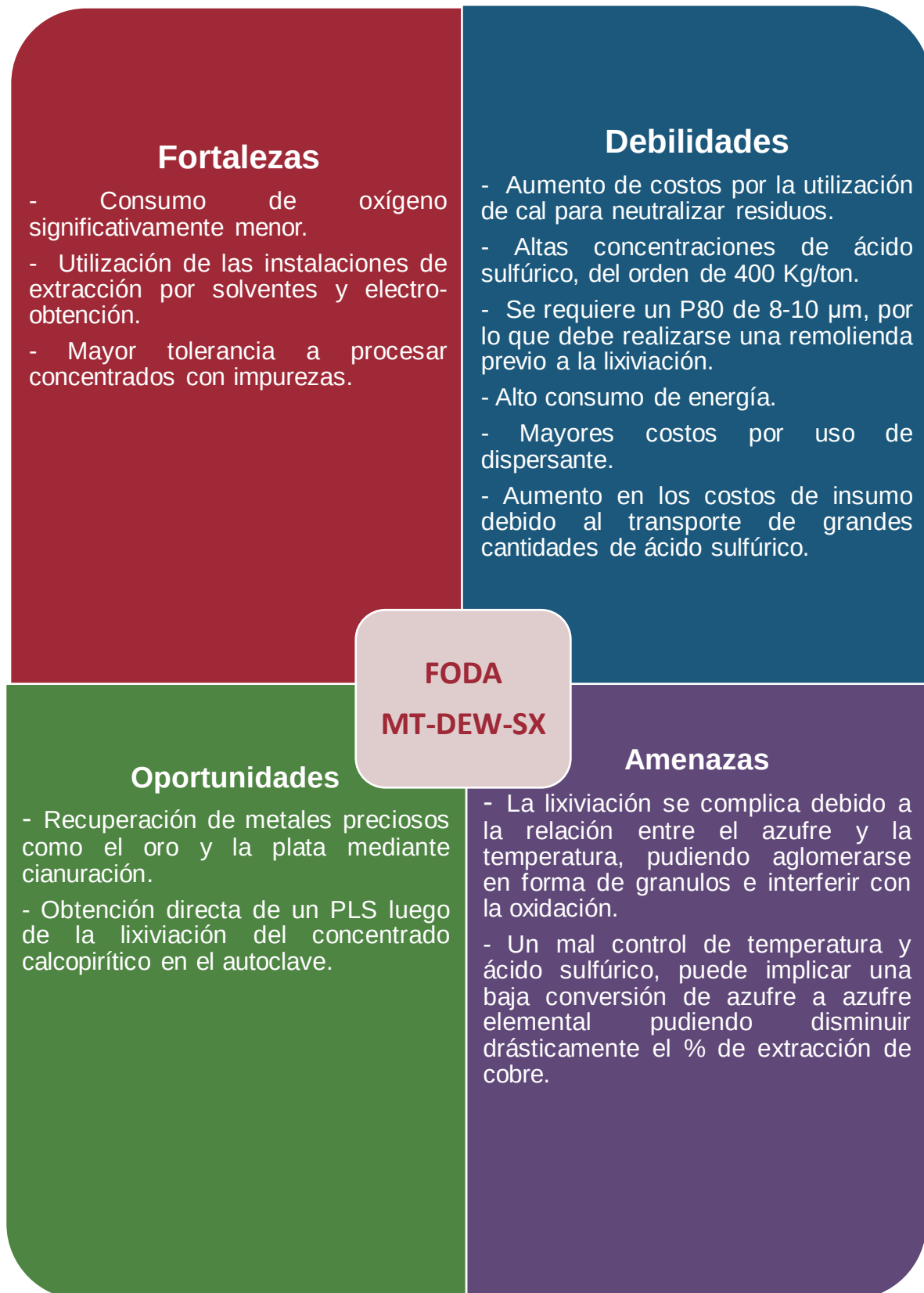


Ilustración 45. Análisis FODA proceso MT-DEW-SX

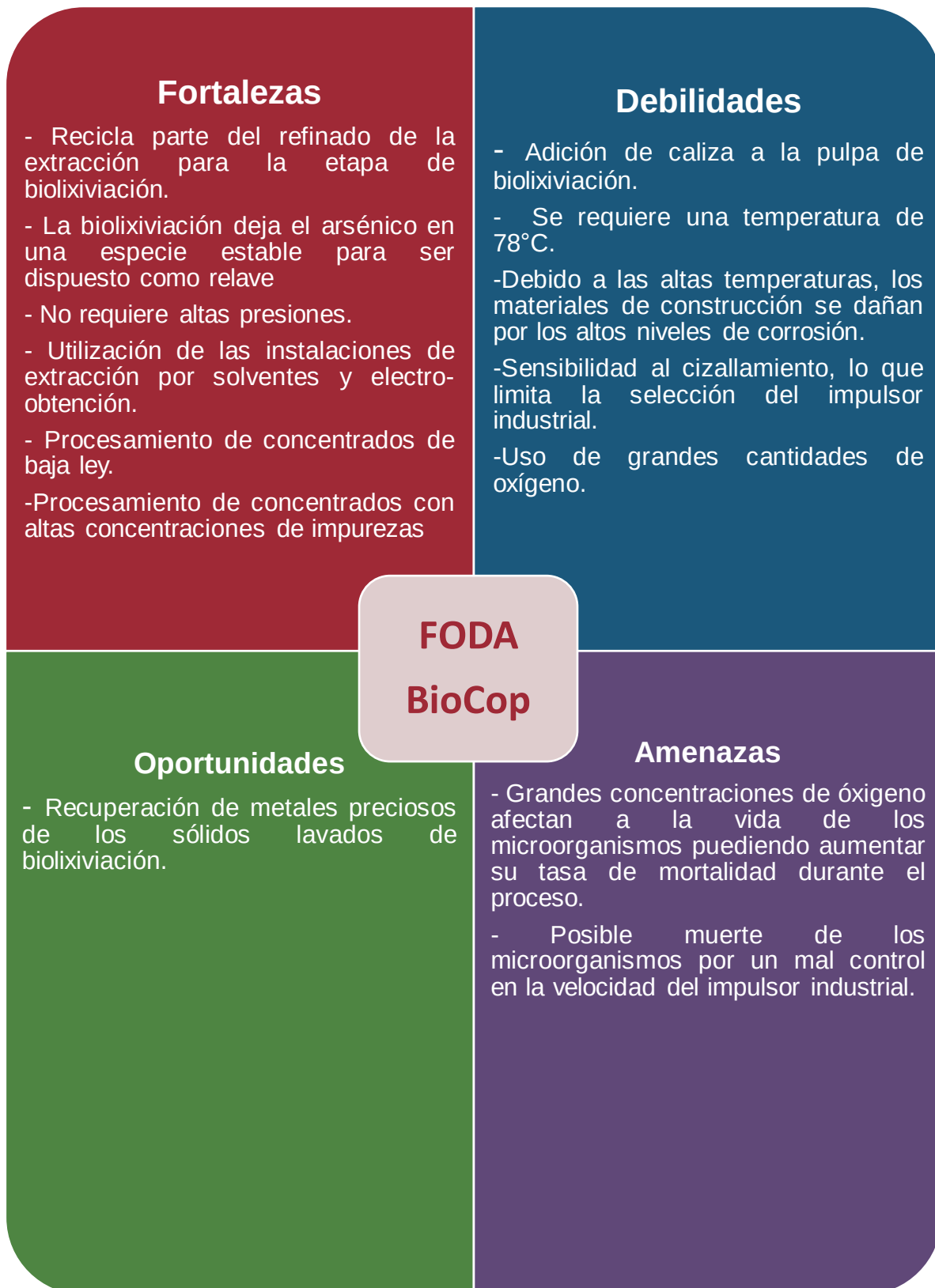


Ilustración 46. Análisis FODA proceso BioCop

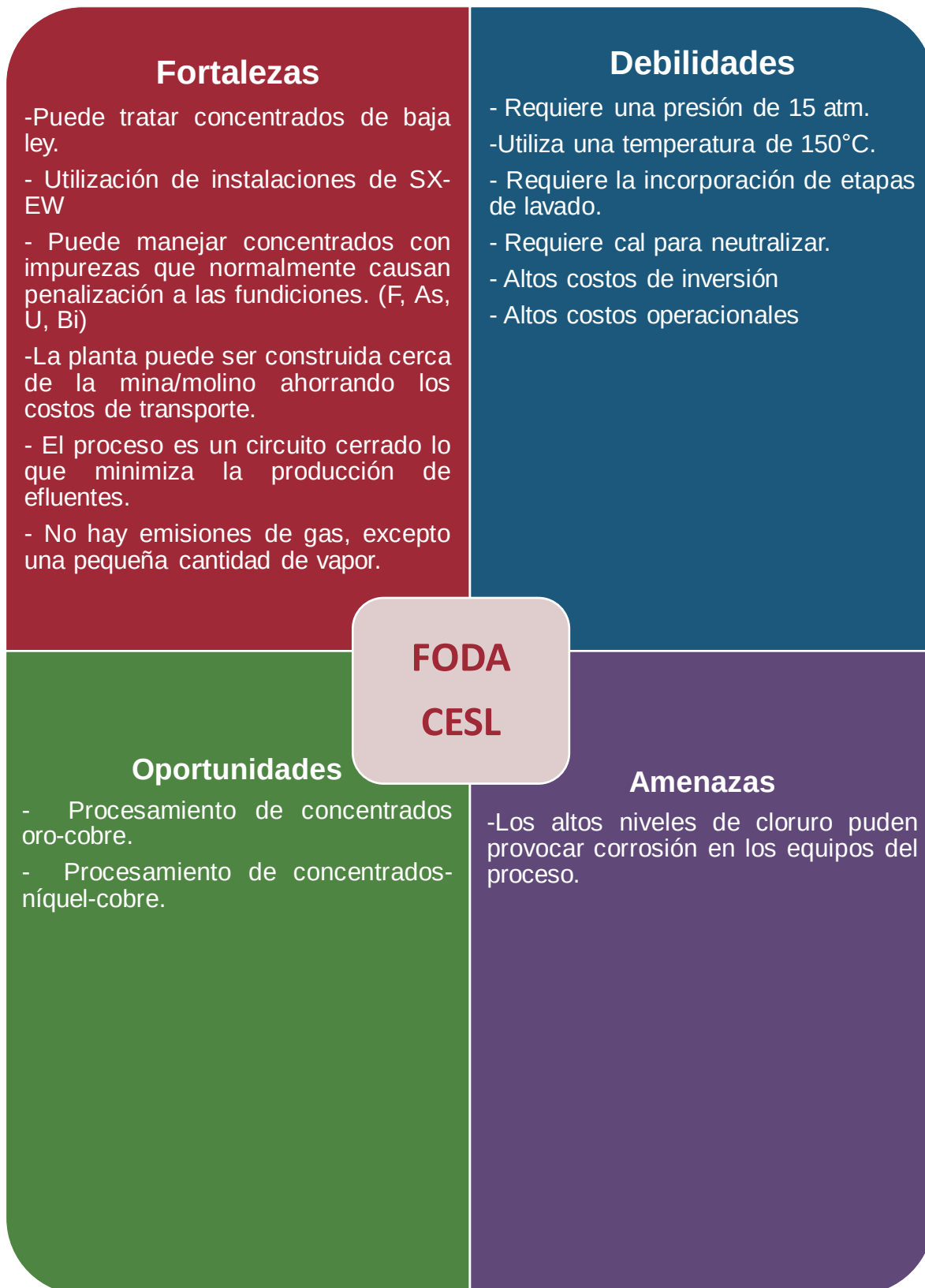


Ilustración 47. Análisis FODA proceso CESL



Ilustración 48. Análisis FODA proceso Intec

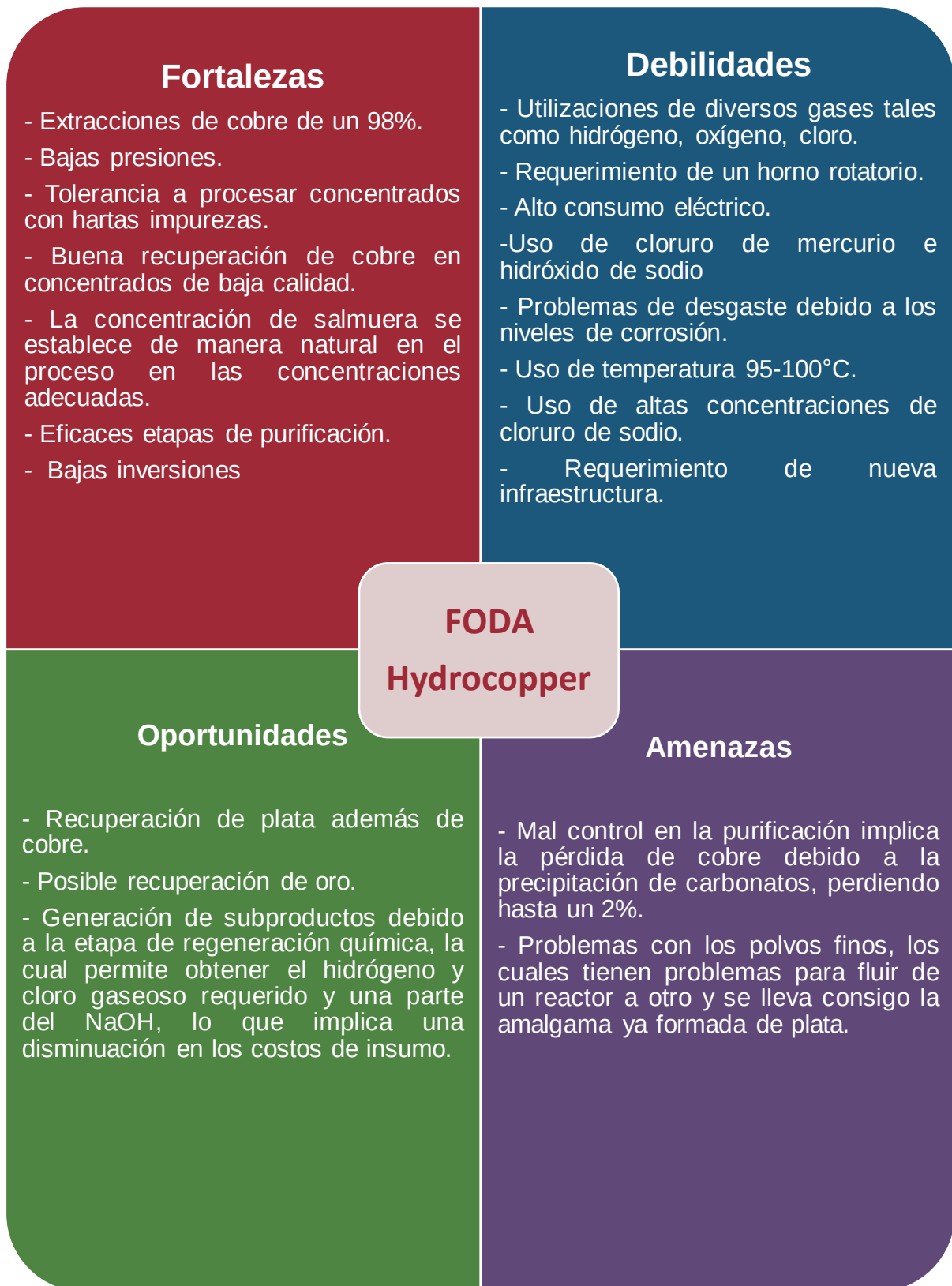


Ilustración 49. Análisis FODA proceso Hydrocopper

Del análisis FODA se puede concluir que todos los procesos presentados son capaces de procesar concentrados de baja ley y con altas cantidades de impurezas obteniendo altas recuperaciones de cobre y productos amigables con el medio ambiente. Además, todos los procesos tienen la oportunidad de extraer minerales preciosos en un circuito aparte y así aumentar las ganancias del proceso.

Por otra parte, se tiene que los procesos realizados en medio sulfato como Total Pressure Oxidation, MT-DEW-SX y BioCop tienen menos riesgo de sufrir corrosión en los equipos que los procesos tratados en medio cloruro como lo son CESL, Intec e Hydrocopper, por lo que esta es la principal amenaza que diferencia a estos procesos, el uso del cloruro.

Los procesos que utilizan altas temperaturas como Total Pressure Oxidation, MT-DEW-SX y CESL son procesos con altos consumos energéticos, lo que provocará grandes costos de inversión y operacionales, complementando con el análisis económico se puede notar que Total Pressure Oxidation, MT-DEW-SX y CESL son los procesos que generan menores beneficios durante el primer año de funcionamiento.

Por otro lado, tenemos a BioCop que es el proceso más complejo de todos por eso es uno de los procesos que menor recuperación tiene, esto se debe principalmente a los problemas con las bacterias, los microorganismos son sensibles tanto al cizallamiento del impulsor industrial como a las concentraciones de oxígeno por lo que debe ser un proceso que tenga alto control además de alto cuidado en su diseño.

Los procesos Hydrocopper e Intec tienen en común que son procesos capaces de generar subproductos importantes, en el caso de Hydrocopper mediante la etapa de regeneración química es capaz de generar el oxígeno y cloruro gaseoso requerido, además de una parte del NaOH, mientras que el proceso Intec produce su propio oxidante. Ambos procesos se centran en etapas de purificación y no utilizan etapa de extracción por solventes, ambos con una excelente recuperación en cada etapa corroborándolo con recuperaciones muy similares de cobre. También

presentan desventajas similares como lo es la amenaza de corrosión de los equipos por cloruro por lo cual se debe invertir más en materiales resistentes para el proceso.

Por otra parte, se tiene que Hydrocopper puede disminuir su recuperación debido a pérdidas de cobre en la purificación las que pueden llegar a ser considerables, alrededor de un 2%, por lo que la diferencia de beneficio neto entre estos puede aumentar debido a este motivo, además puede presentar problemas con los finos en una posible recuperación de plata.

Por último, tenemos que Intec es el proceso con menor consumo energético y la única amenaza real que presenta es la cantidad de cloruro la cual se puede solucionar utilizando equipos de titanio que son lo que propone el proceso, aunque aumente los costos el proceso es rentable, por lo tanto, considerando todo lo anterior expuesto se concluye finalmente que el proceso Intec es el proceso más adecuado para procesar sulfuros de cobre calcopirítico desde la perspectiva operacional.

## **CAPÍTULO IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

Los análisis económicos y el FODA, arrojan como resultado que la vía hidrometalúrgica es beneficiosa para tratar concentrados de cobre, por lo que se espera que a futuro estos procesos vayan mejorando para situarse cada vez más en el mercado internacional. A pesar de los elevados costos, estos son solventados con las ganancias, por otra parte, todos los procesos analizados son capaces de procesar concentrados de baja ley con impurezas logrando buenas recuperaciones y residuos amigables con el medio ambiente, por lo que se infiere que la hidrometalurgia puede ser el proceso del futuro para procesar concentrados de calcopirita.

Del estudio económico realizado se tiene que los procesos con mayores costos totales son Total Pressure Oxidation, CESL y MT-DEW-SX con 453.000.000 USD, 392.000.000 USD y 376.000.000 USD respectivamente. Esto se debe principalmente a que TPOX y MT-DEW-SX trabajan con altas presiones y temperaturas, además de consumir alta energía y oxígeno, mientras que CESL debe invertir en material resistente debido al uso del cloruro, además de ocupar también autoclave y uso de una temperatura de 150°C y presión de 15 atm aproximadamente.

Por otra parte, se tiene que los procesos BioCop e Hydrocopper tienen un costo total de 359.000.000 y 322.000.000 USD respectivamente. En el caso de BioCop los costos se encarecen debido a sus requerimientos de oxígeno y cuidado de las bacterias, además de que es el proceso con las recuperaciones más bajas. Mientras, que en el proceso Hydrocopper se debe invertir en materiales resistentes para trabajar con cloruro, además de tener altos costos de inversión e insumos debido a que presenta varias etapas en su proceso operacional.

Por último, Intec es el proceso con los costos más bajos equivalentes a 278.000.000 USD, esto es porque es el único proceso que utiliza aire, no utiliza extracción por solventes ni electro-obtención, haciéndolo el proceso con menor consumo de

energía de todos, por lo tanto, es el más económico en términos de costos CAPEX Y OPEX iniciales.

La segunda parte del análisis económico se centró en comparar el beneficio neto otorgado por cada proceso. Durante el primer año se tiene que ningún proceso alcanza a recuperar la inversión, TPOX es el que menos alcanza a recuperar, solo un 43%, seguido de CESL con un 46% de recuperación, mientras que MT-DEW-SX y BioCop recuperan un 56% y finalmente Hydrocopper e Intec liderando con una recuperación de 75 y 89% respectivamente.

Del análisis realizado sobre los beneficios netos durante el segundo año, se tiene que TPOX y CESL nuevamente no alcanzan a recuperar su inversión, mientras que MT-DEW-SX y BioCop ya alcanzan a ver beneficios durante el segundo año, mientras que Intec e Hydrocopper logran recuperar la totalidad de su inversión, además de obtener un beneficio neto de 168.377.028 y 134.913.704 USD respectivamente, siendo los candidatos mas óptimos para procesar concentrados calcopirítricos desde la perspectiva económica.

Además, se realizó un análisis cualitativo FODA, de donde se tiene que las fortalezas comunes en todos los procesos es el procesamiento de concentrados impuros y de baja ley con recuperaciones aceptables, mientras que los procesos que trabajan a mayores temperaturas como Total Pressure Oxidation y MT-DEW-SX son los que mayores recuperaciones tienen pero no logran contrarrestar esto, debido a su alto consumo energético que es su principal debilidad.

Por otra parte, se tiene que BioCop es el proceso con mayores amenazas, esto se debe principalmente a lo delicado que es encontrar un equilibrio para que las bacterias funcionen en su máximo potencial sin dañarse, por ende, este es el proceso más complejo de todos a nivel operacional y práctico.

Finalmente, tenemos que Intec, CESL e Hydrocopper tienen como principal amenaza el uso del cloruro, pero esto puede solucionarse utilizando los materiales adecuados. Hydrocopper tiene el riesgo de perder cobre por precipitación, mientras que CESL es un proceso que consume una alta cantidad de energía, mientras que

Intec solo tiene como principal amenaza el uso del cloruro. Por lo que complementando ambos análisis se concluye finalmente que el proceso Intec es el mejor proceso para procesar concentrados de calcopirita por vía hidrometalúrgica.

Como recomendaciones, se plantea lo siguiente:

1. Realizar el balance de masa considerando los líquidos, para esto se propone analizar un concentrado de calcopirita que sea igual para todos los procesos y este procesarlo a escala de laboratorio para obtener la información requerida para un análisis más completo.
2. Realizar los balances para una posible etapa de recuperación de metales valiosos, ya que, todos los procesos pueden recuperar oro y plata, por lo que sería interesante analizar como variarían las ganancias y los costos de cada proceso si se agrega este ítem.
3. Se propone hacer un análisis comparativo desde la perspectiva económica entre la vía pirometalúrgica e hidrometalúrgica para el tratamiento de concentrado de calcopirita, esto con el fin de ver el impacto de utilizar una u otra tecnología.
4. Se propone analizar otros procesos además de los antes expuestos, ya que existen, pero su información es muy acotada, por ende, sería una excelente contribución realizar pruebas para investigar más a fondo otros procesos ligados a la lixiviación de concentrados de calcopirita.

## **CAPÍTULO V REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Ammou-Chokroum et al. (1977). Oxydation ménagée de la chalcopirite en solution acide: analyse cinétique des réactions. Modèles chimiques.
- Antofagasta, (2005). Planta industrial Biolixiviación.
- Astuhuaman et al. (2019). Análisis de los parámetros del molino de bolas en la producción de la planta concentradora en Milpo.
- Barr et al. CESL copper process-an economic alternative to smelting.
- BASF, (2017). Mining Solutions South America Hidrometallurgy Changenlles. Santiago, Chile.
- Batty, J. et al. (2006). Development and commercial demonstration of the BioCOP thermophile process. South Africa.
- Bazan, V. et al. (2010). Characterization of the argentine copper concentrates to evaluate the possibility of a pirometallurgy industry installation.
- Cabezas, R. (2016). Manual de eficiencia energética para minería.
- Carneiro, M. et al. (2007). the role of sodium chloride on surface properties chalcopirite leached with ferric sulphate .
- Celedón, L. B. (2013). Levantamiento de proceso en áreas de extracción por solventes y electro-obtención en compañía minera cerro colorado.
- COCHILCO. (2009). Biolixiviación: Desarrollo actual y sus expectativas.
- COCHILCO. (2014). Análisis histórico de los precios de energía eléctrica en minería y su impacto en competitividad.
- COCHILCO. (2015). Tecnologías en fundiciones de cobre.
- COCHILCO. (2017). Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades.
- COCHILCO. (2018). Análisis del mercado de insumos críticos en la minería de cobre.

- COCHILCO. (2018). Análisis del mercado de insumos críticos en la minería del cobre.
- Copper, I. (2001). El proceso de cobre Intec, producción de cobre superior y
- Córdoba, E. et al. (2008). leaching of chalcopyrite with ferric ion part II: effect of redox potential .
- Domic, E. (2001). Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones.
- dreisinger, D. (2006). Copper leaching from primaty sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper.
- figueroa, R. (2016). Evaluación de la eficiencia en neutralización y remoción de metales pesados (Fe,Cu,Pb,Zn) del drenaje ácido de mina con lodos de baja densidad a nivel planta piloto de Cía minera huancapeti .
- Granata, G. et al. (2018). Mechanochemical activation of chalcopyrite: Relationship between activation mechanism and leaching enhancement.
- Hackl, R. et al. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media .
- Harmer, S. et al. the evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching geochim.
- Hidalgo, T. et al. (2018). Kinetic study of chalcopyrite dissolution with iron (III) chloride in methanesulfonic acid.
- Hiroyoshi, N. et al. (2001). Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions.
- Hurlbut, D. (1959). Mnual de mineralogia.
- Hydrocopper, (2004). Olli Hyvarinen, Matti Hamalainen .
- Intec. (2001). El proceso de cobre Intec, producción de cobre superior y sostenible.

- Ipinza, J. et al. (2015). Identificación de compuestos formados durante el pretratamiento de la calcopirita con NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .
- J.Ibañez. (2014). Apuntes hidrometalurgia MET-237.
- J.Simpson. (2003). Apuntes introducción a la hidrometalurgia. Santiago, Chile: Universidad de Santiago Chile.
- Klauber, C. (2008). A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution .
- Lázaro, M. (2001). electrochemistry of the leaching of chalcopyrite .
- Li, et al. (2019). New insights into chalcopyrite leaching enhanced by mechanical activation .
- Lv,et al. (2019). Characterization of elemental sulfur in chalcopyrite leach residues using simultaneous thermal analysis.
- Maksaev, V. (2001). Impacto ambiental de la actividad minera .
- Marsden, J. et al. Medium- Temperature pressure leaching of copper concentrates - Part I: Chemistry and initial process development.
- Marsden, J. et al. (2003). Copper concentrate leaching developments by Phelps Dodge corporation.
- Muñoz, P. et al. (1979). Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite.
- Nicole, et al. (2003). the role non-oxidative processes in the leaching of chalcopyrite.
- Oy, O. A new method for treating copper concentrates.
- Parker, G. et al. (2008). Gold-enhances Raman observation of chalcopyrite leaching.
- Peixoto, T. et al. (2016). Kinetics of chalcopyrite leaching in either ferric sulphate or cupric sulfate media in the presence of NaCl.

- Process, T. (2008). Intec Ltd Superior and Sustainable Metals Production.
- Soriano, R. (2016). Evaluación de la eficiencia en neutralización y remoción de metales pesados (Fe,Cu,Pb,Zn) del drenaje ácido de mina con lodos de baja densidad a nivel planta piloto de cía minera huancapeti.
- Stott, M. et al. (2000). Role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching.
- Wang, S. (2005). Copper Leaching from Chalcopyrite concentrates.
- Watling, H. (2013). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure:1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. Australia.
- Wood, P. (2001). Intec's dendritic copper process poised for commercialization .
- Yévenes, V. et al. Leaching of chalcopyrite ore agglomerated with high chloride concentration and high curing periods.

## ANEXOS

**Tabla 26. Eficiencias de los procesos respecto al cobre Total Pressure Oxidation**

| <b>Eficiencias Cu</b>            | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                  | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Lixiviación</b>               | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Electro-obtención</b>         | 90           | %             | Cabezas, 2016                  |
| <b>Neutralización</b>            | 99           | %             | Soriano, 2016                  |

**Tabla 27. Eficiencias de los procesos respecto al azufre Total Pressure Oxidation**

| <b>Eficiencias S</b>             | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                  | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Lixiviación</b>               | 100          | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Neutralización</b>            | 99           | %             | Soriano, 2016                  |

**Tabla 28. Eficiencias de los procesos respecto al cobre MT-DEW-SX**

| <b>Eficiencias Cu</b>            | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                  | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Lixiviación</b>               | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2004 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Electro-obtención</b>         | 90           | %             | Cabezas, 2016                  |
| <b>Neutralización</b>            | 99           | %             | Soriano, 2016                  |

**Tabla 29. Eficiencias de los procesos respecto al azufre MT-DEW-SX**

| <b>Eficiencias S</b>             | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                  | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Lixiviación</b>               | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Neutralización</b>            | 99           | %             | Soriano, 2016                  |

**Tabla 30. Eficiencias de los procesos respecto al cobre BioCop**

| <b>Eficiencias Cu</b>            | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                  | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Biolixiviación</b>            | 90           | %             | Batty & Rorke                  |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2004 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Electro-obtención</b>         | 90           | %             | Cabezas, 2016                  |
| <b>Neutralización</b>            | 99           | %             | Soriano, 2016                  |

**Tabla 31. Eficiencias de los procesos respecto al azufre BioCop**

| <b>Eficiencias S</b>             | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                  | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Biolixiviación</b>            | 90           | %             | Batty & Rorke                  |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Neutralización</b>            | 99           | %             | Soriano, 2016                  |

**Tabla 32. Eficiencias de los procesos respecto al cobre CESL**

| <b>Eficiencias Cu</b>            | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                  | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Lixiviación</b>               | 96           | %             | Bar, Defreyne & Mayhew         |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2004 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Electro-obtención</b>         | 90           | %             | Cabezas, 2016                  |
| <b>Neutralización</b>            | 99           | %             | Soriano, 2016                  |

**Tabla 33. Eficiencias de los procesos respecto al azufre CESL**

| <b>Eficiencias S</b>             | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                  | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Lixiviación</b>               | 96           | %             | Bar, Defreyne & Mayhew         |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2003 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Neutralización</b>            | 99           | %             | Soriano, 2016                  |

**Tabla 34. Eficiencias de los procesos respecto al cobre Intec**

| <b>Eficiencias Cu</b>           | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|---------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Molienda</b>                 | 95           | %             | Astuhuaman & Pierre, 2019      |
| <b>Lixiviación</b>              | 98,5         | %             | Bar, Defreyne & Mayhew         |
| <b>Reducción de cobre</b>       | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2004 |
| <b>Precipitación alcalina</b>   | 98           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Filtración</b>               | 98           | %             | Cabezas, 2016                  |
| <b>Extracción electrolítica</b> | 98           | %             | Intec, 2001                    |

**Tabla 35. Eficiencias de los procesos respecto al cobre Hydrocopper**

| <b>Eficiencias Cu</b>            | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> | <b>Referencias</b>             |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Lixiviación</b>               | 96           | %             | Bar, Defreyne & Mayhew         |
| <b>Precipitación</b>             | 98           | %             | Hyvarinen & Hamalainen         |
| <b>Separación Sólido/líquido</b> | 99           | %             | Marsden, Brewen, & Hazen, 2004 |
| <b>Extracción por solventes</b>  | 96           | %             | Celedón, 2013                  |
| <b>Intercambio iónico</b>        | 98           | %             | Cabezas, 2016                  |
| <b>Extracción de cobre</b>       | 99           | %             | Soriano, 2016                  |