



Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades

DEPP 17/2017

Resumen Ejecutivo

Los sulfuros de cobre son cada vez más abundantes, mientras los óxidos de cobre, los cuales son procesados por hidrometalurgia, son cada vez más escasos (pasarán de ser un 30,8% en el 2015 a un 12% en el 2027 según proyecciones de Cochilco). El tratamiento tradicional que se les da a los sulfuros de cobre es el de flotación y pirometalurgia. Esta situación traerá consigo una sub-utilización de las instalaciones de hidrometalurgia (que corresponden a un 38,3% de la capacidad instalada para procesamiento de minerales de cobre), lo cual motiva a encontrar maneras de tratar sulfuros de cobre para aprovechar las instalaciones existentes. Por otro lado, la pirometalurgia tiene asociados una serie de dificultades, tales como generación de relaves de flotación, generación de gases como SO_2 y arsénico, alto consumo de energía y difícil manejo de sub-productos.

Los sulfuros de cobre también pueden ser lixiviados, pero tienen ciertas dificultades, como que su cinética es menor, sobre todo para los sulfuros primarios (que están más profundo que los sulfuros secundarios), y que tienden a formar una capa pasivante que impide que el agente lixivante reaccione con el mineral. Existen algunas técnicas para lixiviar sulfuros, como la biolixiviación o lixiviación bacteriana, en donde la reacción de lixiviación está catalizada por bacterias específicas. Las ventajas de este proceso son su bajo costo, ausencia de emisiones tóxicas, menor consumo de agua y no necesitar molienda fina, pero por otro lado requiere de condiciones especiales para las bacterias (de temperatura, presión y pH) y que requiere largos períodos de tiempo.

Con respecto a los sulfuros primarios, específicamente, se ha investigado su procesamiento a través de hidrometalurgia, siendo sus principales desafíos su cinética muy lenta y la formación de capa pasivante. Las líneas de desarrollo tecnológico de la lixiviación de sulfuros primarios son dos, en medio sulfato y en medio cloruro. El medio sulfato tiene la ventaja de ser una tecnología probada, que permite recuperar metales preciosos, permitiría usar las instalaciones de SX-EW instaladas, y tiene altas recuperaciones, pero tiene las desventajas de tener altos costos, requerir molienda fina, y bajo control de la oxidación en presencia de arsénico. El medio cloruro tiene la ventaja de tener cinéticas rápidas a temperatura y presión atmosféricas, puede usar las instalaciones existentes, se puede llevar a cabo usando agua de mar, y tiene fácil regeneración de reactivos. Pero tiene la desventaja de que hay una excesiva corrosión, tiene problemas en etapas posteriores, requiere electro refinación, y no ha sido probado a escala comercial. Otra dificultad que tienen asociados los sulfuros primarios es la presencia de impurezas, ya que tienen que recibir tratamientos especiales y por eso, son penalizadas. Las penalizaciones dependen del tipo de impureza, de su concentración, y del país que compre el concentrado.

El desarrollo de tecnologías de tratamiento de sulfuros primarios, distintos a la pirometalurgia, y para remoción de impurezas es de gran importancia para el país, tanto en términos económicos (para la utilización de instalaciones existentes) como ambientales (por la reducción de impactos ambientales respecto del tratamiento convencional de flotación-pirometalurgia).



Índice

Resumen Ejecutivo	1
1. Introducción	3
2. Antecedentes generales	4
2.1. Capacidad instalada de operaciones hidrometalúrgicas	4
2.2. Sulfuros en recursos y reservas mineras	6
3. Sulfuros de cobre y metalurgia	7
3.1. Procesamiento pirometalúrgico de sulfuros de cobre en Chile	7
3.2. Procesamiento hidrometalúrgico de sulfuros de cobre	8
3.2.1. Biolixiviación.....	9
4. Procesamiento hidrometalúrgico de sulfuros primarios	10
4.1. Desafíos	11
4.2. Desarrollo tecnológico	11
4.2.1. Lixiviación en medio sulfato	11
4.2.2. Lixiviación en medio cloruro.....	14
4.2.3. Nuevos proyectos e investigaciones recientes	16
5. Impurezas en mineral y concentrados de cobre	19
5.1. Antecedentes.....	19
5.2. Tecnologías para la remoción de impurezas de los minerales y concentrados de cobre	22
5.2.1. Tostación de sulfuros (Sulphating roasting)	22
5.2.2. Lixiviación alcalina con sulfuro (ASL)	22
5.2.3. Lixiviación con hipoclorito	23
5.2.4. Co-precipitación de impurezas en el cobre electrolítico	23
6. Comentarios finales.....	24
7. Bibliografía	26
8. Anexos	30
8.1. Minerales sulfurados	30
8.1.1. Yacimientos de cobre y su mineralogía	31
8.2. Procesamiento pirometalúrgico.....	33
8.3. Lixiviación de minerales	35



Índice de figuras

Figura 1-1 Producción de cobre 2015 y proyección esperada 2016 – 2027, según producto.	3
Figura 1-2: Estructura del informe	4
Figura 1-3: Capacidad instalada en plantas de procesamiento de sulfuros (flotación) y de óxidos (lixiviación) y por región en 2015	5
Figura 1-4. Recursos y reservas contenidos en los yacimientos asociados a la cartera de proyectos de Cochilco, con el respectivo procesamiento que se llevará a cabo en cada proyecto.	6
Figura 1-5. Listado de los proyectos con sus respectivos recursos y reservas, según el método de procesamiento que utilizará el proyecto.	7
Figura 2-1 Mecanismo de biolixiviación de minerales sulfurados.	10
Figura 7-1. Esquema de la zonificación de un pórfido cuprífero en profundidad.	32
Figura 7-2: Proceso pirometalúrgico de cobre	35
Figura 7-3 Alternativas de lixiviación para el procesamiento hidrometalúrgico de minerales.	37

Índice de tablas

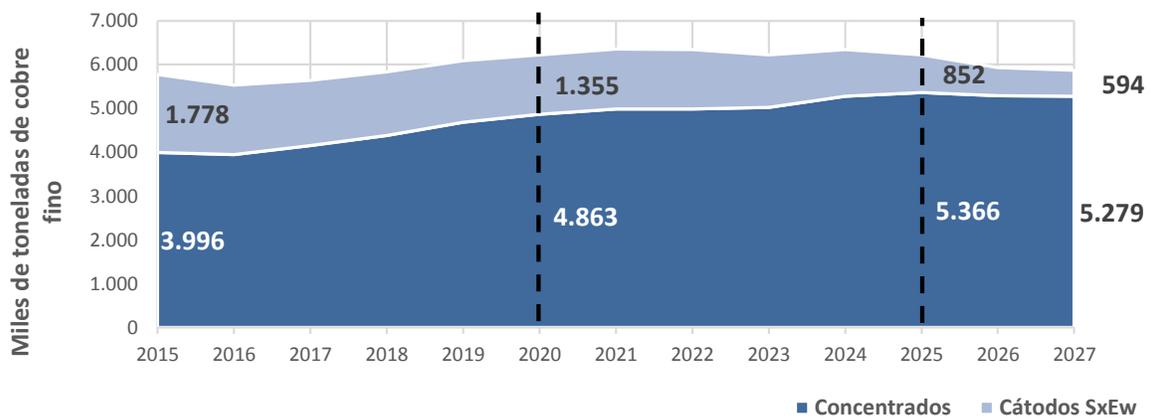
Tabla 3-1 Procesos en medio sulfato para sulfuros de cobre.	14
Tabla 3-2 Procesos en medio cloruro para sulfuros de cobre.	16
Tabla 4-1: Valores referenciales de penalizaciones de impurezas en concentrados.	20
Tabla 4-2 Límites de concentración de impurezas para la importación de concentrados de cobre en China	21
Tabla 4-3 Elementos penalizados en las fundiciones de cobre de Japón	21
Tabla 7-1. Ejemplos de sulfuros que son menas de metales.	30
Tabla 7-2. Características de minerales sulfuros primarios.	31
Tabla 7-3. Características de minerales sulfuros secundarios.	31



1. Introducción

Según las proyecciones de producción de cobre se estima que, con la realización de la cartera actual de proyectos, la producción podría pasar de las actuales 5.775 miles de toneladas de cobre fino declaradas en 2015, a alrededor de las 5.873 miles de toneladas de cobre fino hacia el 2027, con un máximo de 6.355 miles de toneladas para el 2021 (COCHILCO, 2016b). Por otra parte, se observa un importante cambio en la estructura de producto final de la minería del cobre: la producción hidrometalúrgica pasa de una participación de 30,8% de la producción total en 2015, a un 12% el 2027, y la producción de concentrados pasa de una participación del 69,2% al 89,9% hacia el 2027 (Figura 1-1). Esta variación en la proporción de tipo de mineral extraído, implica una generación de capacidad ociosa de las instalaciones que tratan óxidos de cobre (por procesos hidrometalúrgicos).

Figura 1-1 Producción de cobre 2015 y proyección esperada 2016 – 2027, según producto.



Fuente: Cochilco, 2016.

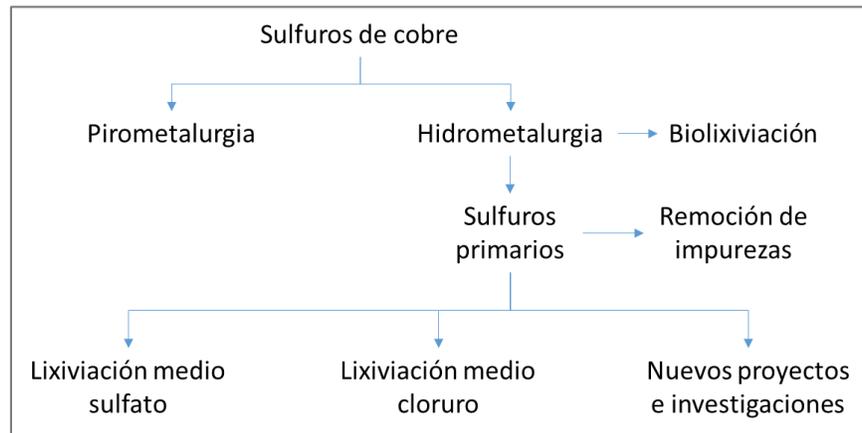
Por otro lado, los sulfuros de cobre también sufren cambios en su estructura. Yacimientos más profundos implica mayor proporción de sulfuros primarios, los cuales son tratados mayoritariamente por procesos pirometalúrgicos.

Con este escenario futuro, este trabajo tiene como objetivo realizar un diagnóstico de la situación actual de los sulfuros primarios, sus características, los desafíos que implica tener una mayor proporción de éstos en los minerales extraídos de los yacimientos chilenos, y las oportunidades de procesamiento, distinto de pirometalúrgia convencional, que podrían tener junto con sus ventajas y desventajas. Por otro lado, se busca analizar la capacidad ociosa que se generará de instalaciones de procesamiento hidrometalúrgico de minerales de cobre, como son utilizadas con minerales distintos de óxidos de cobre, los cambios que habría que realizar, las tecnologías y experiencias existentes.

Cabe destacar que este informe considera la información disponible acerca de las nuevas tecnologías de tratamiento de sulfuros primarios, por lo cual es posible que existan otras tecnologías que no se encuentran descritas en este trabajo. La estructura del informe está representada en esquema de la Figura 1-2.



Figura 1-2: Estructura del informe



Fuente: Cochilco, 2017.

2. Antecedentes generales

En el presente capítulo se disponen los antecedentes más importantes acerca del procesamiento de minerales de cobre actual, los cuales entregan la línea base de justificación de este informe

2.1. Capacidad instalada de operaciones hidrometalúrgicas

En la estimación realizada, la disminución de producción de cátodos SX-EW se debe principalmente al agotamiento de recursos lixiviables y cierre de operaciones hidrometalúrgicas de algunas faenas de cobre hacia fines del próximo decenio. Entre las minas que cerrarían sus operaciones de lixiviación antes de 2030 se encuentran: Carmen de Andacollo (2016), Franke (2019), Quebrada Blanca (2019), Cerro Negro (2019), Las Cenizas (2019), Mantoverde (2023), El Abra (2023), Mantos Blancos (2024), Spence (2024), Lomas Bayas (2024), Cerro Colorado (2026), Gabriela Mistral (2025), Sagasca (2025), Tres Valles (2026), Pampa Camarones (2026), Los Bronces (2027) y CEMIN-Catemu (2027). Asimismo, se observa que algunas operaciones de CODELCO, tales como Chuquicamata (Hidrosur), Radomiro Tomic y Salvador, reducirán sus producciones debido al agotamiento de recursos. Además de lo anterior, no se proyectan nuevos proyectos en la cartera de inversiones que reviertan esta tendencia a la baja.

Las minas que no cerrarían antes de 2030 representan el 12% de producción de cátodos electro-obtenidos al 2027 y corresponden a:

- Encuentro Óxidos: esta mina, contigua a Centinela Óxidos (ex Tesoro), hará uso de la planta de Tesoro cuando se agoten sus minerales oxidados. Según las proyecciones, la puesta en marcha de Encuentro Óxidos tendrá lugar a mediados de 2017.
- Escondida: Los óxidos de la mina se agotarían en 2025, pero no así el Run Off Mine (ROM), que corresponde a mineral con baja ley de cobre que se extrajo de la mina y que fue enviado a grandes pilas sin el proceso previo de chancado, el que seguiría proveyendo soluciones a

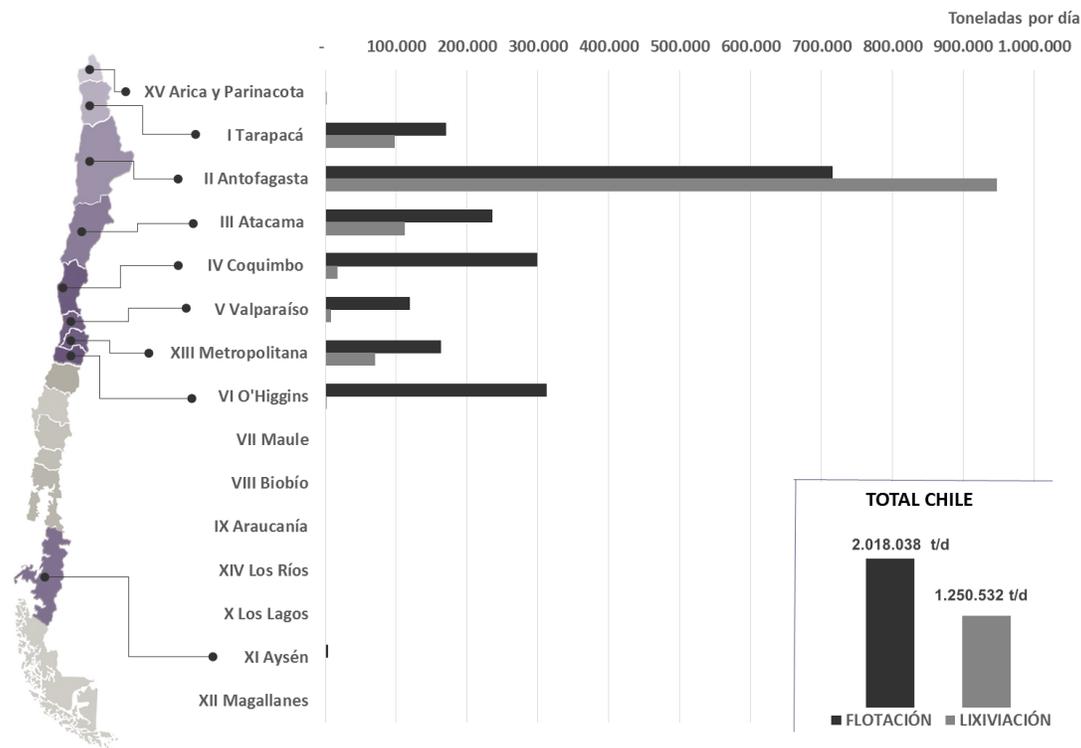
la planta SX-EW. En 2020 se considera que entre en explotación la mina Pinta Verde, contigua a Zaldívar, en la vecindad de Escondida.

- Chuquicamata Óxidos: El ROM proveniente de esta mina podría proporcionar soluciones a las plantas SX-EW de Chuquicamata. Sin embargo, la producción de cátodos bajaría sustancialmente con respecto a la producción de cátodos obtenida por esta vía hasta 2014 (Lagos, Peters, & Jara, 2015).

Según a los datos reportados en el “Anuario de la minería de Chile 2015” elaborado por SERNAGEOMIN, nuestro país cuenta con una capacidad instalada de lixiviación de aproximadamente 435 millones de toneladas métricas anuales. Esto considera plantas de lixiviación, extracción por solventes y electro obtención¹.

En la Figura 2-1, se muestra la capacidad instalada a lo largo del país para el procesamiento de mineral mediante flotación y de lixiviación. Se observa que la capacidad de procesamiento de mineral se concentra en el centro y norte del país, tanto de concentración como de lixiviación, principalmente está en la región de Antofagasta con un 35% de la capacidad de flotación y un 75% de la capacidad nacional de lixiviación.

Figura 2-1: Capacidad instalada en plantas de procesamiento de sulfuros (flotación) y de óxidos (lixiviación) y por región en 2015



Fuente: COCHILCO sobre datos de SERNAGEOMIN.

¹ Se incluyen solo los establecimientos que han sido registrados por el organismo que tuvieron producción durante el 2015 y cuya capacidad excede las 10 t/día de tratamiento.

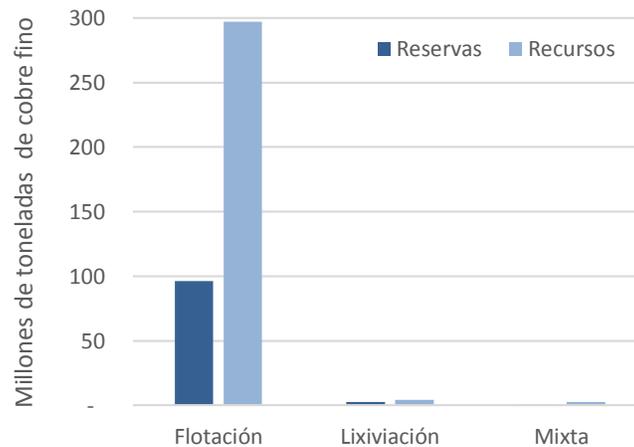
Del total de la capacidad instalada en las plantas de beneficio del país, un 61,7% es para el procesamiento de sulfuros mientras un 38,3% para la obtención de cátodos electro-obtenidos. Esta distribución se ha dado gracias a la disponibilidad de mineral, sin embargo, a futuro quedará una amplia capacidad instalada para la lixiviación de minerales en desuso.

Ante este escenario surgen una serie de inquietudes sobre cómo enfrentar este cambio en los tipos de los minerales disponibles. En este sentido, investigadores y desarrolladores de tecnologías han enfocado los esfuerzos en buscar maneras de aprovechar la capacidad instalada de lixiviación a través del procesamiento de los sulfuros en estas instalaciones.

2.2. Sulfuros en recursos y reservas mineras.

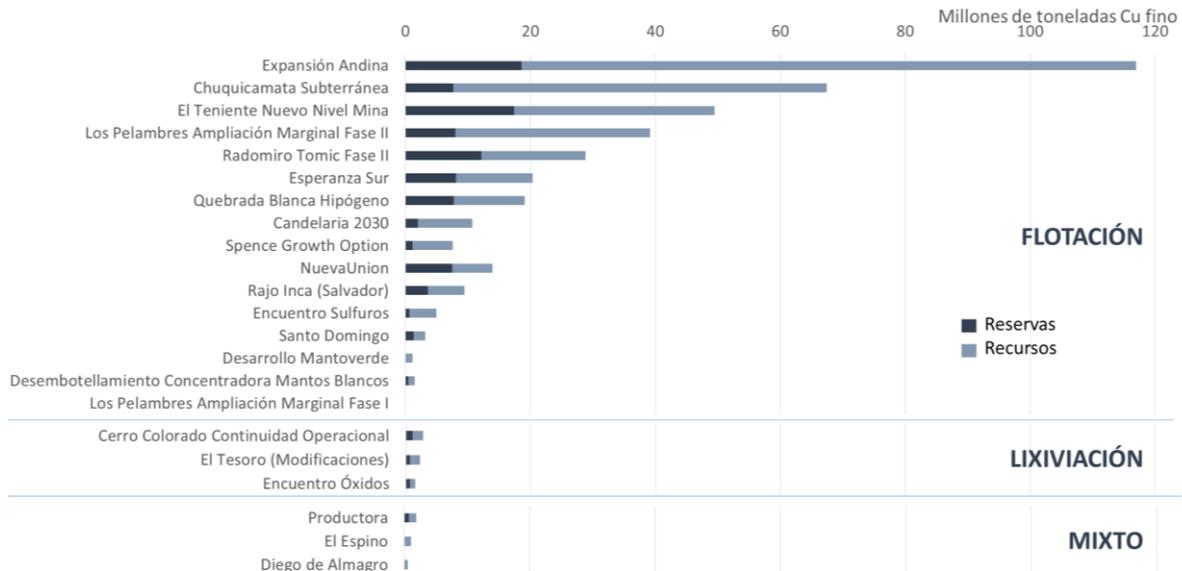
El cobre contenido en los recursos y reservas de los yacimientos que entrarán próximamente en explotación, será procesado en su gran mayoría (96,9% del cobre en reservas y el 97,7% del cobre en recursos) con métodos de concentración por flotación (Figura 2-2 y Figura 2-3). Esto quiere decir que la mineralogía predominante son los sulfuros, primarios o secundarios. En adición a lo expuesto en la sección anterior, estos datos permiten contextualizar el escenario que afrontará la minería de cobre en Chile en los próximos años.

Figura 2-2. Recursos y reservas contenidos en los yacimientos asociados a la cartera de proyectos de Cochilco, con el respectivo procesamiento que se llevará a cabo en cada proyecto.



Fuente: Cochilco, 2016.

Figura 2-3. Listado de los proyectos con sus respectivos recursos y reservas, según el método de procesamiento que utilizará el proyecto.



Fuente: Cochilco, 2016.

3. Sulfuros de cobre y metalurgia

En metalurgia², el tipo de mineral es la base para determinar el conjunto de procesos que se deben aplicar para la recuperación de las especies de interés. Los sulfuros primarios de cobre presentan características favorables a la flotación y tienen una tendencia selectiva de los distintos elementos a reaccionar a altas temperaturas con la presencia oxígeno. Por lo anterior, el tratamiento tradicional que se les ha dado es la concentración por flotación seguida por la pirometalurgia.

3.1. Procesamiento pirometalúrgico de sulfuros de cobre en Chile

El 80% del cobre primario mundial se extrae de minerales sulfurados. En Chile el 70% del cobre mina producido es procesado por beneficio de minerales (chancado, molienda y flotación) y el 25% del cobre mina producido, es tratado por vía pirometalúrgica (COCHILCO, 2016).

El proceso de flotación tienen como producto final un concentrado con aproximadamente un 30% de cobre. Posterior a este se realiza la pirometalurgia que corresponde a un conjunto de procesos a alta temperaturas, prescindiendo de una fase acuosa. Estos procesos son: secado, tostación, fusión, conversión y refinación. Para mayor información ver anexo 8.2.

² Para información adicional sobre minerales sulfurados ver anexo 8.1.

Si bien la vía pirometalúrgica corresponde a la manera preferida para procesar minerales sulfurados de cobre, no está exenta de ciertas problemáticas generales. Dentro de las dificultades que presenta se pueden mencionar las siguientes:

- a) **Generación de SO₂:** Si bien se puede producir ácido a partir de éste, cuando sus concentraciones son altas, su transporte es caro y tiene altas restricciones de carácter ambiental. Cuando los gases se encuentran muy diluidos se debe implementar un método de tratamiento, ya que su emisión al medioambiente está restringida, y esto siempre tiene altos costos asociados.
- b) **Generación de Arsénico:** Algunos minerales de cobre contienen arsénico, que es altamente tóxico y se libera al aire en el proceso de pirometalurgia. Sus emisiones también están restringidas, y una vez que se capta se debe almacenar de manera estable, para lo cual debe ser sometido a un tratamiento posterior.
- c) **Generación de otros gases:** Al igual que el SO₂ y el arsénico, en el proceso pirometalúrgico se generan otros gases tóxicos para el ambiente, los cuales deben ser captados y tratados posteriormente.
- d) **Manejo de productos:** Se requiere transferir productos como eje y escoria entre los diversos hornos, lo que puede resultar complejo ya que es difícil controlar las emisiones de gases como SO₂ durante el trayecto.
- e) **Consumo de energía:** Dadas las altas temperaturas de los procesos, alrededor de los 1250°C, la demanda de energía es bastante alta (el proceso de fundición utiliza 2.523 MJ por tonelada de mineral procesado, versus el proceso de lixiviación que utiliza 39 MJ por tonelada de mineral procesado) (Cochilco, 2017). Esto se contrarresta con la posibilidad de utilizar los propios sulfuros como combustible, pero para no perder esta energía se requieren sistemas de recuperación de calor, lo que se logra desde los gases pero no así para eje y escoria. Por otra parte un gran porcentaje del calor se pierde, por ejemplo en los hornos por radiación, para lo que no hay una medida de control.
- f) **Control de emisión de polvo del proceso:** La emisión de polvo complica el manejo de los gases en los hornos, lo que implica equipos recuperadores de mayor costo y volumen.

3.2. Procesamiento hidrometalúrgico de sulfuros de cobre

La hidrometalurgia es el conjunto de procesos para la extracción de metales desde los minerales oxigenados que los contienen a través de medios físico-químico acuosos. Se desarrolla en tres etapas distintivas y secuenciales: disolución selectiva conocida como lixiviación, purificación y/o concentración llamada extracción por solventes (SX del inglés *Solvent Extraction*), y precipitación o electro-obtención (EW de *Electro Winning* en inglés) (Domic, 2001).

La lixiviación depende de la naturaleza del sólido y puede ser un proceso físico, químico o electroquímico. En el caso de los óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos y algunos haluros, corresponde a un proceso de disolución química (Ibañez, 2014). Distintos tipos de usos de la lixiviación en minería se presentan en el anexo 8.3.

Desde el punto de vista de la velocidad de disolución, cualitativamente se aprecian grandes diferencias entre las especies minerales, así se pueden agrupar en cinco categorías según su cinética



relativa: muy rápida, rápida, moderada, lenta y muy lenta. Los sulfuros primarios entran en la categoría de cinética muy lenta, ya que al ser expuestos en una solución de ácido diluido, requieren en primer lugar de un agente oxidante, su disolución tarda años y no llega a completarse (Domic, 2001). En base a los fundamentos físico-químicos que intervienen en los procesos de hidrometalurgia, para que ocurran las reacciones químicas se requiere de una fuerza motriz o energía que la provoque y la velocidad de reacción está determinada por la magnitud activadora de esa fuerza. En el caso de los minerales sulfurados, la fuerza activadora es proporcionada por la presencia y concentración en la solución de lixiviación de oxígeno disuelto o de ion férrico, que actúan como captadores de electrones (Domic, 2001).

En lixiviación química los agentes lixiviantes más comunes son sulfatos, cloruros, nítricos y amoniacales. La lixiviación de sulfuros en medio sulfato se ha estudiado principalmente con ácido sulfúrico y la adición de iones férricos como agente oxidante, debido a sus bajos costos, mínimos problemas de corrosión, y la posibilidad de regenerar el ácido sulfúrico durante la electro-obtención del cobre. Sin embargo, en estas soluciones sulfuros como la calcopirita tienen una cinética muy lenta, del orden de años en comparación con los minerales oxidados que tardan horas. (Quipe, 2014). La inhibición de su disolución de los sulfuros es debida a la formación de una capa insoluble en la superficie del mineral denominada capa pasivante (Burkin, 1969). La naturaleza de esta capa pasivante y las condiciones en las cuales se forma es aún objeto de debate y ha dado lugar a diferentes hipótesis. Algunos investigadores lo atribuyen a la formación de una capa de azufre (Muñoz, Miller, & Wadsworth, 1979; Dutrizac, 1990). Sin embargo, otros autores han propuesto la formación de un polisulfuro (Linge, 1976; Klauber, Bronswijk, & Watling, 2001), polisulfuros de cobre (Parker, RL, & Power, 1981; Hackl, 1995) o bien precipitados de hierro (Stott & Watling, 2000; Wang, Gan, & Hongbo, 2016). Dilucidar la naturaleza y bajo qué condiciones se forma la capa pasivante resulta clave para el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de sulfuros primarios de cobre.

3.2.1. Biolixiviación

La lixiviación bacteriana o biolixiviación, es un proceso basado en la oxidación del ion ferroso (Fe^{+2}) y del azufre elemental a ion férrico (Fe^{+3}) e ion sulfato (SO_4^{2-}) respectivamente, catalizada por la acción de bacterias (Menadier, 2009).

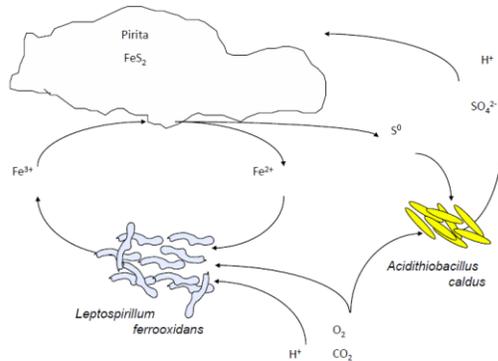
Las bacterias son microorganismos que tienen un tamaño del orden de 0,5 a 2 μm que se reproducen por fisión binaria³ y se pueden clasificar según su fuente de energía, utilización de oxígeno y temperatura del medio. Estas actúan produciendo enzimas catalizadoras de los procesos de oxidación. Microorganismos conocidos como *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Acidithiobacillus ferrooxidans* aislados desde aguas de mina y aguas termales sulfuradas, son capaces de acelerar la velocidad de disolución de minerales sulfurados, así como también pueden acelerar la oxidación de azufre elemental, ion ferroso, ion sulfito y tiosulfato⁴. La *Acidithiobacillus Caldus* utiliza el azufre

³ Reproducción asexual que consiste en la duplicación del ADN, seguida de la división del citoplasma dando lugar a dos células hijas.

⁴ Ion sulfito: SO_3^{-2} , tiosulfito: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

como fuente de energía produciendo ion sulfato así como la *Leptospirillum Ferrooxidans* utiliza oxígeno para oxidar el ion ferroso a férrico (Figura 3-1).

Figura 3-1 Mecanismo de biolixiviación de minerales sulfurados.



Fuente: Ibañez (2014)

La biolixiviación de minerales sulfurados está basada en el uso combinado de ion férrico y oxígeno como agentes oxidantes y se puede describir mediante el uso colaborativo de dos mecanismos: directo e indirecto, los que fueron propuestos por Silverman y Ehrlich en 1964 (Ibañez, 2014). El mecanismo directo supone la adhesión de los microorganismos a la superficie de los minerales sulfurados, produciendo la disolución del mineral por procesos electroquímicos que tienen lugar en la interfaz entre la pared del microorganismo y la superficie del sulfuro. El mecanismo indirecto consiste en la oxidación del sulfuro sin que entren en contacto los microorganismos con superficie del mineral. (Menadier, 2009).

Cabe mencionar que la cinética del proceso de biolixiviación está influenciada por factores como la actividad de los microorganismos, concentración bacteriana, pH, concentración de Fe^{+3} , y suministro de oxígeno. Además se ha estudiado que en reactores agitados existe un efecto del tamaño y forma de las partículas de mineral. Por ejemplo, se ha detectado que partículas esféricas desactivan las bacterias antes que partículas con forma irregular. En ausencia de partículas sólidas la viabilidad de los microorganismos se ve afectada por el tipo de agitador y su velocidad (Gautier, 2009).

4. Procesamiento hidrometalúrgico de sulfuros primarios

De acuerdo a la revisión tecnológica realizada por Larenas (Larenas, 2013), en los últimos 20 años se han realizado varios proyectos de investigación y desarrollo con el fin de incrementar la eficiencia de los procesos ya existentes, tanto de las vías hidrometalúrgica como pirometalúrgica del cobre. En ese contexto, los desarrollos aplicados para aprovechar los beneficios de cada tipo de procesamiento han sido escasos, por lo cual la brecha entre ellos y el foco de aplicación se ha mantenido, salvo esfuerzos aislados de algunas empresas productoras de cobre (Larenas, 2013).



4.1. Desafíos

Existen diversos desafíos al procesamiento hidrometalúrgico de sulfuros primarios, por lo que se han explorado distintas alternativas que motivan el desarrollo de tecnologías que los solucionen. Entre estos desafíos se destacan (Dreisinger, 2006):

1. **Cinética muy lenta:** Los sulfuros primarios poseen una cinética catalogada como “muy lenta” en el proceso de lixiviación del cobre del mineral que lo contiene, por lo que se requiere encontrar las condiciones que aceleraran el proceso.
2. **Formación de capa pasivante:** Uno de los mayores desafíos en la lixiviación de sulfuros, ya que limita el acceso del agente lixivante al mineral. El mayor desafío es impedir o limitar su formación.
3. **Utilización de las plantas hidrometalúrgicas existentes:** estas plantas se están quedando sin alimentación debido al agotamiento de minerales oxidados de cobre, pero los procesos podrían ser funcionales para el procesamiento sulfuros.
4. **Economías de escala:** las opciones hidrometalúrgicas permiten expansiones modulares, al ser menos sensibles a los efectos de escala que las fundiciones, lo que sería útil para ampliaciones de capacidad productiva.

La hidrometalurgia del cobre ha sido ampliamente estudiada como una ruta alternativa para el tratamiento de concentrado de calcopirita, pero el desafío es superar la lixiviación lenta e incompleta de la calcopirita a bajas temperatura, que se debe principalmente a la capa de pasivación que se forma en la superficie del mineral. A pesar de la amplia gama de estudios y procesos desarrollados estos no han permitido una producción comercial sostenida en el tiempo debido a las siguientes problemáticas (Dreisinger, 2006):

- Recuperaciones bajas de cobre en la etapa de lixiviación primaria.
- Pérdidas de cobre debido a co-precipitación de este con productos de hidrólisis de hierro.
- Dificultades en la etapa de electrólisis.
- Excesiva corrosión de materiales (en caso de lixiviación en medios clorurados)
- Altos requerimientos de energía para mezcla y dispersión de oxígeno.
- Mala calidad del producto final con necesidad de electro refinación.

4.2. Desarrollo tecnológico

Las líneas de desarrollo tecnológico se pueden clasificar en dos grandes grupos: (1) Lixiviación en medio sulfato y (2) Lixiviación en medio cloruro. A su vez aquellos en medio sulfato se pueden sub dividir según alta presión- temperatura y en lixiviación química y biológica.

4.2.1. Lixiviación en medio sulfato

En medio sulfato existen al menos tres procesos probados a escala comercial para sulfuros primarios: Total Pressure Oxidation, MT-DEW-SX process, Alliance Copper BIOCOP™ process, y a escala piloto los procesos que se destacan son The Anglo American Corp/University of British



Columbia Copper process (ACC/UBC) y Biosigma de Codelco. Estos procesos se describen a continuación.

- a) Total Pressure Oxidation-TPOx (Freeport-McMoRan ex Phelps Dodge):** Como dice su nombre, es un proceso a alta presión y temperatura de manera que se oxidan todos los minerales sulfurados y azufre en ellos. Esta tecnología se desarrolló en Estados Unidos en 1950 para la recuperación de cobre, cobalto y níquel de minerales complejos. Phelps Dodge aplicó esta tecnología a gran escala en la planta Bagdad de Arizona. La lixiviación de concentrados se lleva a cabo en autoclave a una temperatura de 220-230 °C y una presión de 30-40 atm. Una vez que se lixivia el concentrado, se realiza un enfriamiento en suspensión y un lavado en un circuito de decantación a contracorriente (CCD). El flujo del autoclave se fusiona con una solución de lixiviación de reserva (reciclada de SX) para proporcionar PLS a la etapas de SX-EW. El residuo del proceso de lavado se neutraliza con cal en cuatro etapas. En caso de existir metales preciosos, el residuo neutralizado puede ser lixiviado con cianuro. (Marsden, Brewen, & Hazen, 2003) Se puede decir que es un proceso probado (Dreisinger, 2006) y podría ser parte de las posibilidades para algunos yacimientos de Chile (BASF, 2017).
- b) MT-DEW-SX process (Freeport-McMoRan ex Phelps Dodge):** el proceso consiste en lixiviación a presión y temperatura media en medio sulfato. El concentrado de calcopirita es molido hasta obtener un tamaño de partícula (P_{80}) de 7 micrones, que posteriormente ingresa a un autoclave dónde es lixiviado a presión de 14 atm y a una temperatura entre 140-180°C. Luego se realiza una separación sólido-líquido, obteniendo una solución de lixiviación que pasa directamente a electro-obtención (EW). El electrolito (con un contenido de cobre muy bajo) se recicla y se devuelve al autoclave o se mezcla con solución de lixiviación de retorno y se alimenta a extracción por solvente (SX). El refinado de SX se envía a las reservas de lixiviación (stockpile leach) y la solución descargada es enviada a EW para la obtención del cátodo de cobre final. (Wang S. , 2005) 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 preparado aplicación industrial (Marsden, Wilmot, & Smith, 2007).
- c) BioCop™ process:** Ha sido desarrollado por el grupo de biotecnologías de BHP Billiton, en Sudáfrica, pero el año 2000 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. (Batty & Rorke, 2006) 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 un tecnología probada para concentrados de cobre (Dreisinger, 2006).

- d) The Anglo American Corp/University of British Columbia Copper process (ACC/UBC):** Consiste en lixiviación a temperatura media para concentrados de calcopirita. El concentrado pasa por una etapa de remolienda hasta obtener un P_{80} entre 5 y 20 micrones luego es lixiviado a temperatura de 150°C con tiempo de residencia de 2 horas y presión moderada en un sistema ácido-sulfato. Se añade un surfactante⁵ que dispersa el azufre elemental, evitando la pasivación de la calcopirita durante la lixiviación. El cobre es recuperado por SX-EW para la producción de cátodos. Se distingue de otros procesos por altas recuperaciones de cobre, alrededor del 95%, formación de jarosita y azufre elemental. Es posible recuperar metales nobles de los residuos del autoclave mediante cianuración directa, obteniéndose recuperaciones del orden del 80%. El proceso fue probado en planta piloto y podría ser aplicado a escala comercial (Dreisinger, 2006).
- e) Biosigma (Codelco):** El proceso consiste en el riego de pilas con soluciones enriquecidas con bacterias y otros microorganismos específicos que son generadas en una planta de producción de biomasa por bioreactores, el PLS obtenido es enviado a SX y luego a EW. Las bacterias son capaces de disolver hierro y azufre, liberando el cobre y dejándolo en forma soluble. Las pruebas piloto se realizaron en la División Radomiro Tomic de Codelco en pilas de 25 mil toneladas de mineral que presentaba sulfuros y minerales oxidados de cobre. El tiempo de lixiviación fue de 30 días alcanzando una recuperación del 46%, 10 puntos por sobre la tecnología convencional de biolixiviación, destacando un aumento de 17% en la recuperación de cobre desde calcopirita (COCHILCO, 2016).

Existen otros procesos en medio sulfato los cuales son variantes de los procesos descritos anteriormente.

En la Tabla 4-1 se presentan algunos de los procesos que han avanzado más allá de pruebas de laboratorio en medio sulfato y sus características principales.

⁵ Surfactante o tensoactivos corresponden a agentes químicos que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

Tabla 4-1 Procesos en medio sulfato para sulfuros de cobre.

Proceso	Método	Estado	Temperatura (°C)	Presión (atm)	P ₈₀	Recuperación %	Ventaja	Desventaja
Total POX	Alta presión, alta temperatura	Comercial	200-230	30-40	53 um	95	Usa SX-EW	O ₂ Altas temperaturas
MT-DEW-SX	Media T/P	Comercial	140-180	14	7um	96-97	Buenos resultados comerciales	Remolienda
ACC/UBC	Temperatura media	Piloto	150	10-12	5 -20 um	95	Recuperación de oro	Ácido como sub producto
BioCop	Bacterias	Comercial	85	1	37um	30	No hay problemas con As	Requiere neutralización
Biosigma	Bacterias	Piloto	25	1	1 ½ in	46	No requiere bajos molienda	Recuperación baja

Fuente: Elaborado por Cochilco, 2017.

De acuerdo a los antecedentes recopilados, la lixiviación de sulfuros de cobre en medio sulfato se puede catalogar como una tecnología probada, conocida de hace años, con modelos a escala industrial y que permite recuperar metales preciosos, sin implementar una mayor inversión. En el período actual, esta técnica permitiría utilizar la capacidad instalada de los circuitos de extracción por solventes y electro-obtención para la lixiviación de sulfuros de cobre. Algunas de las desventajas de esto son los elevados costos de operación por uso de energía para aumentar presiones y temperaturas, y para molienda fina ya que se necesita un tamaño de partícula pequeño. Una dificultad extra ocurre en el caso de minerales con arsénico, donde no existe un control de la oxidación de elemento por lo que puede precipitar como arseniatos, que disminuyen la recuperación de metales como el oro.

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, 2009).

4.2.2. 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 (Larenas, 2013) pero también se ha avanzado en la lixiviación en medio cloruro aplicada a sulfuros primarios:

- a) **CuproChlor:** El proceso se caracteriza por la adición de sal de cloruro de calcio (CaCl₂) en la etapa de aglomeración lo que permite mejorar las propiedades de la pila y proporciona un medio cloruro para la lixiviación. El proceso posee una etapa de lixiviación con solución

intermedia y tres etapas de lavado con refinado. Se obtienen altas recuperaciones entre 80% y 95% en ciclos de 90 días de riego efectivo. Se ha aplicado principalmente a sulfuros secundarios de cobre, calcosina y covelina. (Minera Michilla, 2016)

- b) **CESL Process:** 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. El concentrado debe pasar por una etapa de molienda, para obtener una granulometría de 37 micrones antes de ingresar al autoclave. Luego 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. Minera Vale (CVRD) puso una prueba en planta piloto para tratar 10 mil toneladas por año de mineral con recuperaciones del 95-98% obteniéndose cátodos comercializables (Teck-Cominco, 2001). Existían planes de aplicar el proceso a escala comercial (250 mil toneladas por año), pero el proyecto fue cancelado (BASF, 2017).
- c) **Intec:** la técnica consiste en tres circuitos secuenciales de lixiviación, purificación y electro-obtención de un concentrado con un P80 de 40 micrones. La sección de lixiviación es una configuración en contracorriente con el concentrado y un oxidante haluro. La purificación consiste en la reducción de cobre, y remoción de plata presente en el concentrado. 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 atmósfera inerte. A diferencia de todos los demás procesos, el producto final no es un cátodo, sino que corresponde a dendritas de cobre que pueden ser fundidas y moldeadas posteriormente. El circuito de lixiviación opera a 95-100°C a presión atmosférica y el agente lixivante es regenerado en la etapa de electro-obtención. (Intec Copper, 2001)
- d) **HydroCopper:** 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. Para la lixiviación se utiliza un reactor agitado a una temperatura de 90°C a presión atmosférica. A través de este proceso es posible recuperar oro y plata. En particular, el oro se puede recuperar desde la solución de lixiviación sin añadir etapas de lixiviación adicionales, sino que a través de carbón activado o por precipitación. En el caso de concentrados con altos niveles de arsénico, este puede ser precipitado durante la lixiviación como ferriarsenato, que es un compuesto relativamente estable. Fue probado en planta piloto el año 2004 obteniendo una recuperación del 98%. (Outokumpu Research, 2005).

En la Tabla 4-2 se resumen las características de los procesos descritos.



Tabla 4-2 Procesos en medio cloruro para sulfuros de cobre.

Proceso	Método	Estado	Temperatura (°C)	Presión (atm)	P80	Recuperación %	Ventaja	Desventaja
CESL	Alta T/P	Piloto	150	15	37um	80-95	Menor consumo O ₂	Incorporar lavados
Cuprochlor	Pilas a Condiciones estándar	Comercial	25	1	½ in	95-98	No requiere molienda	Comercialmente sólo para sulfuros secundarios
Intec Ltd	Celda EW Vía Diafragma	Piloto	85	1	40 um	98	Se regenera el lixiviante	Actualmente sólo aplicado a metales pesados
HydroCopper™	Reactor agitado	Piloto	90	1	53 um	98	Posible recuperar oro.	Infraestructura

Fuente: Cochilco, 2017.

La lixiviación en medio cloruro destaca por introducir mejoras en la cinética de disolución a presiones y temperatura ambiente. Además, este tipo de procesamiento permite la utilización de agua de mar directamente, contribuyendo a la menor presión sobre fuentes continentales, además de la posibilidad de regenerar los agentes lixiviantes.

Por otra parte su mayor desventaja es la corrosión excesiva de los materiales utilizados comúnmente en los circuitos de LX-SX-EW por la presencia de cloro. Esto genera problemas en etapas posteriores a la lixiviación por los residuos de ion cloruro, produciendo cátodos de menor calidad que podrían requerir una etapa adicional de electro refinación. Este tipo de tecnologías no han sido probadas para sulfuros primarios a escala comercial.

4.2.3. Nuevos proyectos e investigaciones recientes

A continuación e indican distintas vías de desarrollos tecnológicos potenciales.

4.2.3.1. Lixiviación de minerales sulfurados en medio mixto cloruro-sulfato

Outotec, en conjunto a Hindustan Copper Limited (HCL), ha desarrollado un proceso para los concentrados calcopiríticos de la mina Malanjkhand, ubicada en Madhya Pradesh, India. El proceso consiste en lixiviación de concentrados con una solución de cloruro de cobre en un tanque agitado a presión atmosférica, seguido de las etapas de extracción por solventes y electro-obtención. El mineral de Malanjkhand presenta cantidades importantes de plata y oro, razón por la que se incorporan procesos para la recuperación de éstos. La plata es lixiviada junto al cobre y puede ser recuperada de la solución residual del proceso de SX para el cobre. Los residuos de cobre se vuelven a lixiviar en una solución con mayor concentración de cloruro. El oro es recuperado de la solución con carbón activado (Outotec-HCL, 2016).

En la etapa de lixiviación, el concentrado con una granulometría de 67 micrones, es incorporado al reactor donde se añade cloruro de sodio, ácido sulfúrico y oxígeno. El PLS obtenido es purificado en la etapa de SX y el electrolito cargado pasa a la etapa de EW, mientras que el refino se recircula a la fase de lixiviación. La purga de SX contiene cobre que no fue extraído, precipitado como atacamita

por efecto del cloruro presente en la solución. Luego, esta atacamita es lixiviada con ácido sulfúrico y el PLS obtenido es recirculado al proceso de lixiviación de concentrado (Outotec-HCL, 2016).

El proceso completo LX-SX-EW ha sido probado en planta piloto obteniendo una recuperación de cobre de 95-97% y de oro de 97-98%. Los resultados obtenidos han permitido a la empresa realizar estimaciones de costo capital de US\$ 4.130 US\$/t cobre y un costo de operación de 30,4 c/lb (Outotec-HCL, 2016).

La escasez hídrica del norte de Chile y el comportamiento favorable de los sulfuros primarios en soluciones con ion cloruro, como rápida cinética de lixiviación y menor consumo de ácido, ha incentivado a realizar estudios con el uso directo de agua de mar, como es el caso del trabajo colaborativo del Departamento de Metalurgia y Materiales de la Universidad Técnica Federico Santa María y la empresa K+S Chile, quienes han estudiado el pre-tratamiento de sulfuros primarios de cobre de cobre en medio mixto NaCl-H₂SO₄ (Ipinza, Ibañez, & Flaquer, 2016).

El pre-tratamiento óptimo se logra con el contacto sólido-sólido del mineral, que tiene una granulometría P₈₀ bajo malla 70# ASTM (210 micrones), con NaCl en una proporción de 15 kg por tonelada de mineral. Bajo estas condiciones experimentales se obtuvo una recuperación de 58% de cobre, 18 puntos porcentuales más que el pre-tratamiento sin la adición de NaCl (Ipinza, Ibañez, & Flaquer, 2016).

El pre-tratamiento es fundamental para éxito de la lixiviación, debido a la formación de sulfato de sodio poroso, que inhibe la formación de capas de azufre elemental en la superficie del mineral. Pero se debe evitar llegar a un pH menor a 1,5 para no afectar las recuperaciones en el proceso posterior (Ipinza, Ibañez, & Flaquer, 2016). El proceso está siendo probado actualmente en Chile, en Minera Amalia, Catemu, Provincia de San Felipe, sin resultados publicados hasta la fecha.

4.2.3.2. *Lixiviación de minerales con alto contenido de arsénico*

Las menas de calcopirita y bornita se encuentran asociadas a minerales de arsénico como enargita y tennantita, lo que redundaría en el contenido de arsénico en concentrados de cobre, las dificultades medioambientales relacionadas y la calidad final de los cátodos de cobre producidos por la vía pirometalúrgica. Por esta razón es necesaria la eliminación de arsénico de los minerales que la contienen para reducir las consecuencias medioambientales y reducir costos en el proceso de producción de cobre por la vía pirometalúrgica.

Científicos de la Universidad de Akita, Japón han estudiado alternativas hidrometalúrgicas para la eliminación de arsénico, probando diferentes medios lixiviantes como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, sulfato férrico, cloruro férrico y cloruro de sodio, en condiciones de alta presión. El mineral utilizado (P₈₀ de 45 micrones) proviene del depósito Chinkuwa-Taiwán (9,3% Cu y 12,3% As) y Nagano en Japón (10,4% Cu y 10,3%As). Luego se lixivió en una autoclave de 200 ml a una temperatura de 160°C y una presión de 10 atm por una hora con cada reactivo. Los mejores resultados se obtuvieron para una solución de ácido clorhídrico 0,1M con una disolución 75% Cu y 12% de As. Además se obtuvo que el sulfato férrico 0,1M disuelve el arsénico 9 veces más lento que



el cloruro férrico, sin embargo, la disolución de cobre es de 65%, menor al 75% del cloruro férrico. La máxima tasa de disolución de Cu fue de 95,3% con una disolución de 18% de As, utilizando un medio de sulfato férrico con cloruro de sodio (Shibayama, Altansukh, & Ryuji, 2016).

En la misma línea, investigadores de la Universidad de Kyushu-Japón, estudiaron el efecto de la disolución de enargita con la adición de iones y sulfuros de plata a la solución de lixiviación. Para los experimentos se utilizaron minerales de tres locaciones: Huancavelina, Perú (enargita con contenido de plata); Kinkaseki, Taiwán (enargita con contenidos de calcopirita y sílice) y Superior, Arizona (enargita pura). Los análisis demostraron que la lixiviación con iones de plata mejora la disolución de enargita impidiendo la formación de la capa pasivante, formando una capa porosa de sulfuros de plata y/o permitiendo la reducción de enargita a calcosina. Se obtuvo una disolución de cobre de 75% en 24 horas (Miki, Iguchi, Hirajima, & K., 2016).

Ambas alternativas, han sido trabajadas sólo a nivel de laboratorio y no presentan una propuesta de tratamiento posterior al proceso de lixiviación, o propuestas de escalamiento de la misma.

4.2.3.3. *Proyecto lixiviación de Concentrados Complejos, Ecometales*

Un proyecto que se ha estado desarrollando en Chile para hacer frente al problema de las impurezas, es el denominado Lixiviación de Concentrados Complejos (PLCC), de la empresa Ecometales Ltd, filial de CODELCO. Está pensado para la lixiviación de concentrados con altos niveles de arsénico y otras impurezas, provenientes del Distrito Norte de Codelco, en particular del proyecto Chuquicamata subterráneo y División Ministro Hales. El proyecto utiliza la tecnología autoclave, caracterizada por oxidación a alta presión y temperatura para la lixiviación de concentrados y polvos de tostación. El abatimiento de arsénico se realiza en un autoclave diseñado para procesar 220 ktpa, a una presión de 27 atm y una temperatura de 220 °C, obteniendo como producto un PLS rico en cobre y residuo arsenical no peligroso (escorodita, que es estable a temperatura y presión ambiental). El proceso producirá alrededor de 60 ktpa de cobre fino, como cátodo (SGA Soluciones en Gestión Ambiental, 2016). Dentro de sus fortalezas se destaca su consumo menor de agua y la no emisión de arsénico y azufre a la atmosfera. Los gases son filtrados y liberados al ambiente como vapor de agua. El sistema no considera la recuperación de oro y plata, pero podría ser incluido en una segunda etapa. El proyecto hace uso de la capacidad ociosa de plantas de SX y EW, requiriendo una inversión adicional de 324 millones de US\$ (Ecometales Limited, 2017). El proyecto se encuentra con aprobación ambiental para entrar en etapa de construcción y operación (SEIA, 2017).

4.2.3.4. *Tostación sulfatante (lixiviación de calcinas)*

Los compuestos sulfurados no pueden ser lixiviados directamente, es por ello que una tostación previa en lecho fluidizado, permite oxidar los contenidos de hierro a hematita y sulfatar los minerales de cobre y cobalto. La sulfatación permite que los compuestos sean disueltos en la etapa de lixiviación y recuperados a través de los procesos de extracción por solventes (Günter & Hammerschmidt, 2012).



La tostación parcial de concentrados de cobre con contenido de arsénico, y posterior lixiviación de calcinas, genera menores emisiones de arsénico a través de los gases que la tostación sulfatante completa, generando residuos de arsénicos estables en la forma de escorodita, en donde la etapa de extracción por solventes actúa como una barrera para esta y otras impurezas. Los gases generados a través de la tostación corresponden principalmente a SO_2 que se aprovecha para la generación de ácido sulfúrico (Outotec, 2017).

La lixiviación de calcinas sulfatadas se realiza a temperatura ambiente, sin necesidad de una planta de oxígeno. La cinética de reacción es rápida, con una alta recuperación y aprovechando las instalaciones de SX-EW existentes. Tal como en otras alternativas, los metales preciosos pueden ser recuperados a través de procesos de cianuración (Outotec, 2017).

5. Impurezas en mineral y concentrados de cobre

Existen concentrados de cobre producidos en el mundo que contienen impurezas. Esto debido a que provienen de yacimientos con una mineralogía diseminada, y están compuestos, principalmente, de calcopirita y bornita, pero es común encontrar enargita, tennantita, tetraedrita, pirita, pirrotina, entre otros. Dependiendo del tipo de impurezas presentes en los concentrados de cobre, su precio puede ser penalizado o, en extremo, imposibilitar su venta. Por esta razón los concentrados deben reducir su nivel de impurezas por debajo de los límites establecidos por las fundiciones y las normativas de los países productores e importadores.

5.1. Antecedentes

Las principales impurezas presentes en los concentrados de cobre, corresponden a arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), zinc (Zn), plomo (Pb), mercurio (Hg), sílice (SiO_2), Fluor (F), Cloro (Cl), alúmina (Al_2O_3) y magnesia (MgO) las cuales pueden tener un efecto significativo en los procesos posteriores al beneficio de minerales, tales como (Waidenbach, Dunn, & Teo, 2016; Lane, Cook, Grano, & Ehrig, 2016):

- Impacto en la salud y seguridad de los operarios de la fundición y refinería, y de las personas que viven en el área de influencia.
- Aumento en el costo de eliminación de desechos y de operación en general (incluyendo fundición y refinería).
- Reducción de la calidad del cátodo lo que implica reducción del flujo de ingresos.

Algunas de estas impurezas son de mayor preocupación por su toxicidad, mientras otras lo son por los efectos que causan en las instalaciones del proceso de fundición. El arsénico, antimonio, plomo y mercurio, son tóxicos para la salud humana, mientras que el bismuto, sílice, alúmina y magnesia, junto también con el arsénico y el antimonio, producen efectos en la calidad del cobre refinado y además pueden causar daños o menores eficiencias en los equipos del proceso de fundición. Los halógenos, como el F y el Cl, pueden causar corrosión en los equipos y en los tubos de limpieza de gas, mientras que el zinc reduce la recuperación de cobre en el proceso de fundición porque hace aumentar la viscosidad (Lane, Cook, Grano, & Ehrig, 2016)



Los límites tolerables y máximos de impurezas en los concentrados se definen en los contratos entre vendedores y compradores. En la venta de concentrados de cobre, se consideran principalmente tres variables para la determinación del precio de venta:

- La masa del concentrado y del cobre pagable, una vez eliminada la humedad. Se mide en toneladas métricas secas.
- El precio, considerándose como referencia la cotización internacional del metal.
- La calidad, es decir la presencia de otros elementos los cuales pueden ser metales pagables como oro y plata y elementos considerados como impurezas, los que son penalizables.

Tanto para la penalización y el pago de otros metales, se establece un contenido mínimo a partir del cual se considera el cálculo de la penalidad o pago. En caso de existir un contenido menor éste estaría exento de pagos o penalizaciones. (Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía de Perú, 2011). Valores referenciales de cargos típicos para distintos elementos presentes en concentrados de cobre se muestran en la Tabla 5-1 a continuación.

Tabla 5-1: Valores referenciales de penalizaciones de impurezas en concentrados.

Tolerancia		Penalización		
Elemento	Unidad	Valor	Unidad	Rango Cargo
As	%	0,2	US\$/TMS-0,1%	1,5-2,5
As	%	0,5	US\$/TMS-0,1%	6-7,5
As	%	1	US\$/TMS-0,1%	8,5-15
Sb	%	0,05	US\$/TMS-0,01%	1-2
Zn	%	3	US\$/TMS-0,1%	0,1-0,5
Pb	%	1	US\$/TMS-0,1%	0,1-0,5
Hg	ppm	5	US\$/TMS-10 ppm	1-5
Cd	ppm	50	US\$/TMS-10 ppm	1-5
MgO	%	0,8	US\$/TMS-0,1%	0,5
Cr ₂ O ₃	%	0,1	US\$/TMS-0,1%	1
Cl	%	0,5	US\$/TMS-0,1%	4
Bi	ppm	200	US\$/TMS-100 ppm	1,5-3
Al ₂ O ₃	%	3	US\$/TMS-1%	2
F	Ppm	300	US\$/TMS-100 ppm	1-2
Ni+Co	%	0,5	US\$/TMS-1%	1
Se	Ppm	300	US\$/TMS-100 ppm	1,5
SiO ₂	%	10	US\$/TMS-1%	1
Humedad	%	10	US\$/TMS-1%	2-3
MgO+Al ₂ O ₃	%	4	US\$/TMS-1%	4,5
Zn+Pb	%	4	US\$/TMS-1%	3

Fuente Cochilco 2015

Hay países como China y Japón donde se establece un contenido máximo de impurezas, un “*no charge maximum (NCM)*”. En el caso de China, no se aceptan concentrados que sobrepasen este límite, en cambio Japón cobra una penalidad si se pasa el límite. En las tablas a continuación se muestra el caso de China y de Japón.



Tabla 5-2 Límites de concentración de impurezas para la importación de concentrados de cobre en China

Elementos	Límites superior (%)
Pb	≤ 0,6
As	≤ 0,5
F	≤ 0,1
Cd	≤ 0,05
Hg	≤ 0,01

Fuente: (Waidenbach, Dunn, & Teo, 2016)

Tabla 5-3 Elementos penalizados en las fundiciones de cobre de Japón

Elementos	Cargo (US\$/t)	Por cada (%)	Que exceda (%)
As	2,5	0,1	0,2
Sb	0,5	0,01	0,1
Bi	0,3	0,01	0,05
Cl	0,5	0,01	0,05
Pb	1,5	1,0	1,0
Zn	1,5	1,0	3,0
Ni + Co	0,3	0,1	0,5
Al₂O₃ + MgO	4,5	1,0	5,0
F	0,1	10 ppm	350 ppm
Hg	0,2	1 ppm	10 ppm

Fuente: (Waidenbach, Dunn, & Teo, 2016)

En los depósitos de cobre el arsénico se encuentra usualmente en forma de tennantita o enargita (sulfuros primarios) con altos niveles de cobre (51,6% y 48,4% respectivamente) por lo que la flotación no es selectiva y los concentrados obtenidos contienen altos niveles de arsénico. En la etapa de tostación y fundición se puede llegar a volatilizar hasta un 95% del arsénico en forma de trióxido de arsénico (As₂O₃). (Gestión y Economía Minera Ltda, 2016)

Para el caso de Chile, el arsénico es el elemento de impureza que más preocupa, debido al gran contenido de este metal en los minerales de cobre de Chile. Los yacimientos más complicados por este tema corresponden a Ministro Hales, que ha generado concentrados con rangos estimados de 2 a 5% de arsénico, pudiendo llegar incluso a 8%, y el proyecto Chuquicamata Subterránea, que también se espera produzca concentrados con alto contenido de arsénico (alrededor del 1%) (Codelco, 2009).

Actualmente el método implementado por Ministro Hales de Codelco, para la eliminación de arsénico en sus concentrados, es la instalación de un tostador antes del proceso de fundición, pero también existen otros métodos en estudio como flotación selectiva posterior a la concentración tradicional, que busca separar los compuestos de arsénico del resto del concentrado, pero se requieren estudios específicos para ser aplicado al proceso productivo real. (Gestión y Economía Minera Ltda, 2016)

5.2. Tecnologías para la remoción de impurezas de los minerales y concentrados de cobre

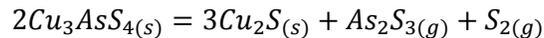
Dado que el problema de la presencia de impurezas en los minerales y concentrados es un problema global, en el mundo se ha estudiado diversas técnicas para la remoción de elementos no deseados.

Uno de los principales principios utilizados es el de la lixiviación selectiva, lo cual “desprende” las impurezas de los minerales de cobre que las contienen, las cuales pueden precipitar en forma de otro mineral. Esto, sin embargo, no soluciona el problema de qué se hace con las impurezas una vez removidas, pero sí permite reducir o eliminar las penalizaciones, y evitar las emisiones de las impurezas en el proceso de fundición en pirometalurgia.

A continuación, se explican algunas de las tecnologías estudiadas para la remoción de impurezas de los minerales y concentrados de cobre.

5.2.1. Tostación de sulfuros (Sulphating roasting)

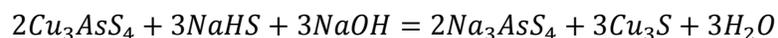
Se basa en convertir una parte considerable de los sulfuros a una forma oxidada de cobre, a través de una tostación de oxidación-sulfatación. Actualmente esta tecnología se usa en la División Ministro Hales (DMH) de Codelco, principalmente con el objetivo de reducir el contenido de arsénico del concentrado. El concentrado ingresa con una concentración de arsénico de 5,8% (como enargita), se somete a un proceso de tostación parcial a 670-690°C, en un reactor de lecho fluidizado mediante oxidación parcial de azufre en el concentrado, y sale una calcina con un contenido de 0,3% de arsénico. El porcentaje de enargita se reduce de cerca del 15% al 1,23%, ya que se produce una descomposición térmica de este mineral.



El proceso incluye también una etapa de tratamiento de gases con arsénico, de manera de estabilizarlos en forma de escorodita, un mineral de arsénico (Codelco, 2009).

5.2.2. Lixiviación alcalina con sulfuro (ASL)

Se ha estudiado la remoción de arsénico de minerales y concentrados de cobre, tales como la enargita, a través de lixiviación alcalina con NaHS + NaOH. Las condiciones de operación son un ambiente alcalino (pH > 12,5) para lo cual es necesaria la adición de NaOH, una temperatura de 80°C y presión atmosférica. La reacción que gobierna este método se muestra a continuación (Tongamp, Takasaki, & Shibayama, 2009).

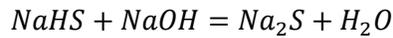


Estudios muestran que a 80°C, presión atmosférica, pH mayor a 12,5 y con adición de iguales cantidades de NaHS y NaOH, se puede reducir el contenido de arsénico de 4 a 0,5% en una 1 a 3 horas, mientras que contenidos de arsénico del 8 al 10% se puede reducir a 0,5% en 3 a 6 horas. Si un concentrado de cobre tiene concentración de arsénico menor al 4% y la razón molar S/As es mayor a 12, la disolución de arsénico será casi completa (del orden del 98%). De la enargita se puede



obtener una disolución casi completa si esta razón es mayor a 2. La lixiviación es altamente selectiva con el arsénico, lo que la hace altamente eficiente (Tongamp, Takasaki, & Shibayama, 2009).

Se ha estudiado y aplicado también la remoción de otro tipo de contaminantes con la adición de Na_2S , lo que sería un equivalente al proceso descrito anteriormente:



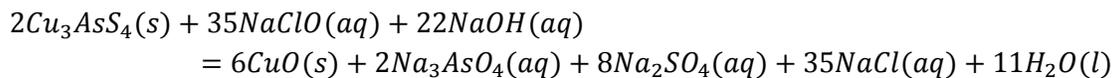
En este proceso, la disolución de arsénico y antimonio (Sb) es altamente selectiva, por eso es que se usa para la remoción de dichos elementos de los minerales de cobre. Se sabe que el Na_2S remueve eficientemente el arsénico de la enargita y la tennantita, y el antimonio de la tetraedrita (Lane, Cook, Grano, & Ehrig, 2016).

Aplicaciones comerciales:

- Mina Sunshine, Idaho EE.UU.: Aplicación de la técnica para remover Sb del concentrado de cobre (mayormente de tetraedrita) y bajar su contenido de 19 a 1%.
- Mina Equity Silver, British Columbia Canadá: Aplicación de la técnica para remover arsénico y antimonio de un concentrado rico en cobre, oro y plata.
- Mina Maria Roznava, Eslovaquia: Aunque no es una aplicación comercial, sino una planta piloto, utilizan la técnica para lixiviar arsénico y antimonio de los concentrados de cobre con mineral de tetraedrita.

5.2.3. Lixiviación con hipoclorito

Es un sistema de lixiviación para la extracción selectiva de arsénico de los concentrados de cobre bajo la utilización de NaClO (hipoclorito de sodio). Funciona a presión atmosférica, a temperaturas relativamente bajas (entre 20 y 60°C) y a pH alcalino (entre 12 y 12,5), similar a la lixiviación alcalina con sulfuro, por lo que a veces es necesaria la adición de NaOH . Esta técnica se utiliza principalmente para remover el arsénico de minerales o concentrados ricos en enargita. La reacción que la gobierna se muestra a continuación.



Las ventajas de esta técnica es que ocurre en un tiempo mucho menor que la ASL, donde en menos de una hora ya ha reaccionado más de un 95% de la enargita. Entre las desventajas se encuentra el hecho de que el hipoclorito de sodio tiene relativamente baja selectividad con el arsénico, así que se debe adicionar una cantidad mayor para que la extracción del arsénico sea efectiva (Lane, Cook, Grano, & Ehrig, 2016).

5.2.4. Co-precipitación de impurezas en el cobre electrolítico

La electro-refinación de los ánodos de cobre implica la eliminación de impurezas menores presentes de los procesos de fundición. Existen diversas alternativas para su eliminación, siendo una de ellas la co-precipitación de As-Bi-Sb.



El ánodo, cuando entra al sistema de electro-refinación se disuelve por completo, generando una solución de cobre electrolítico, para que luego el cobre se pegue al cátodo. Las impurezas del ánodo también están en la disolución y algunas pueden precipitar. Al reaccionar el As(V) y Sb(V) con As(III), Sb(III) y Bi(III) se pueden generar precipitados de antimonio de arseniato, los cuales se depositarán en el fondo del cobre electrolítico evitando que se adhieran al cátodo. Esta reacción estará favorecida si se guarda la proporción adecuada de As/Sb/Bi. Generalmente es necesario agregar arsénico a la solución electrolítica para que esta reacción sea favorecida y se genere el precipitado. La cantidad de arsénico a agregar se definirá según la composición del ánodo (Wang, Chen, Yin, Xiao, & Zhang, 2011)

6. Comentarios finales

La mineralogía de los recursos y reservas de cobre conocidos en Chile hasta el momento, tanto de las minas en operación como de los proyectos futuros, corresponde, en su gran mayoría a sulfuros de cobre. No hay hallazgos significativos de yacimientos de cobre con una cantidad significativa de óxidos, por lo que la producción de cátodos SX-EW disminuirá significativamente durante los próximos años, quedando una importante capacidad instalada de lixiviación en desuso.

El tratamiento vía pirometalurgia de sulfuros de cobre es un proceso que ha sido exitoso y seguirá siendo el principal método de tratamiento de estos minerales durante los próximos años en Chile. Sin embargo, actualmente presenta ciertos desafíos, como son el alto consumo energético, e impactos al medio ambiente tales como el manejo apropiado de productos y residuos, y el control de emisiones como el SO₂, el arsénico y otros gases, en los cuales se deben seguir enfocando los esfuerzos para llegar a tener fundiciones más eficientes y con menor impacto ambiental. La hidrometalurgia por su parte, corresponde a un método de procesamiento exitoso para los óxidos de cobre, y de un impacto ambiental mucho menor, ya que no implica generación de relaves ni genera emisiones por combustión, sin embargo para el caso de los sulfuros aparecen una serie de dificultades que aumentan el costo del proceso.

Otro desafío reciente que enfrenta el procesamiento de los sulfuros de cobre es la presencia de impurezas en los concentrados, los cuales, además de ser penalizados en los pagos, pueden significar una emisión de contaminantes al medio ambiente y perjuicios a la salud de las personas. Actualmente el método implementado por Ministro Hales de Codelco, para la eliminación de arsénico en sus concentrados consiste en un tostador antes del proceso de fundición, pero también existen otros métodos en estudio para abatir este mismo problema.

Es importante seguir fomentando el desarrollo de tecnologías que avancen en la línea de dar uso a la capacidad instalada de hidrometalurgia, para dar continuidad operacional a estas instalaciones y dar una alternativa a la pirometalurgia. Esto, no solo con un fin económico, sino también ambiental, ya que el procesamiento pirometalúrgico, si bien es efectivo, tiene un gran impacto al medio ambiente, asociado, principalmente a la generación de relaves en concentración y de emisiones atmosféricas en fundición. Procesar sulfuros de cobre mediante hidrometalurgia, podría ayudar a



reducir los residuos y contaminación propios del proceso pirometalúrgico, lo cual ayuda a reducir los impactos al medio ambiente y a la salud de las personas.

Además de fomentar el desarrollo de estas tecnologías, se debe fomentar el escalamiento de las tecnologías que ya han sido probadas y que representan una mejora a los procesos productivos, como ya se ha hecho en otros países como Estados Unidos, Canadá y Perú. Otro punto en el que se puede potenciar este desarrollo, es facilitando la disponibilidad de espacios de pilotaje, donde los investigadores y empresas puedan realizar las pruebas necesarias para el desarrollo y mejora de las tecnologías.



7. Bibliografía

- BASF. (Febrero de 2017). Mining Solutions South America Hidrometalurgy Challenges. Santiago, Chile.
- Batty, J., & Rorke, G. (2006). Development and commercial demonstration of the BioCOP™ thermophile process. *Hydrometallurgy*, 83-89.
- Burkin, A. R. (1969). Solid-state transformations during leaching. *MINER SCI ENG*, 4-14.
- Bustamante, R. (2003). Pirometalurgia del cobre. En B. Schulz, *Introducción a la metalurgia*. (págs. 141-187). Santiago: Universidad de Santiago de Chile.
- COCHILCO. (2009). *Biolixivación: Desarrollo actual y sus expectativas*. Santiago: Dirección de Estudios y Políticas Públicas.
- COCHILCO. (2016). Anuario 2016.
- COCHILCO. (2016). Biolixivación industrial. Santiago.
- COCHILCO. (2016b). *Proyección de producción esperada de cobre 2016-2027*. Santiago.
- Cochilco. (junio de 2017). Informe de consumo de energía 2016. Santiago: Cochilco.
- Codelco. (2009). *Declaración de Impacto Ambiental: Proyecto modificaciones mina Ministro Hales*. Santiago: Knight Piésold.
- Domic, E. (2001). Contexto de aplicación de la hidrometalurgia. En E. Domic, *Hidrometalurgia : fundamentos, procesos y aplicaciones*. (pág. 6). Santiago.
- Dreisinger, D. (2006). Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy*, 10-20.
- Dutrizac, J. (1990). Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 153-176.
- Ecometales Limited. (23 de Febrero de 2017). *Proyectos*. Obtenido de Ecometales Limited Web site: <http://www.ecometales.cl/difusion/arsenico-y-mineria/>
- Gautier, V. (Agosto de 2009). Estudio de las interacciones microorganismo-mineral en la biolixivación de calcopirita con *Sulfolobus metallicus*. *Tesis para optar al grado de doctor en ciencias de la ingeniería mención química*. Santiago de Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología.
- Gestión y Economía Minera Ltda. (Abril de 2016). *Optimización de alimentación planta: Diferentes estrategias de mitigación del arsénico*. Obtenido de <https://gem-perspectiva.com>
- Günter, J., & Hammerschmidt, J. (2012). Sulphating roasting of copper-cobalt concentrates. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 455-460.

- Hackl, R. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*, 25-48.
- Ibañez, J. P. (2010). Apunte asignatura "Procesos metalúrgicos I". Valparaíso: Universidad Federico Santa María, Departamento de Metalurgia y Materiales.
- Ibañez, J. P. (2014). Hidrometalurgia. *Apuntes Hidrometalurgia MET-237*. Valparaíso.
- Intec Copper. (Mayo de 2001). Proceso de Cobre Intec: producción de cobre superior y sostenible.
- Ipinza, J., Ibañez, J., & Flaquer, J. (2016). Pre-treatment of primary copper sulfides with NaCl-H₂SO₄ for leaching increasing copper extracción. *Copper 2016*. Kobe-Japón.
- Klauber, A., Bronswijk, H., & Watling, H. (2001). Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, 65-94.
- Lagos, G., Peters, D., & Jara, J. J. (2015). "Potencialidades y desafíos para la minería del cobre chileno a 2035". *Publicación de trabajo CIEM UC*.
- Lane, D. J., Cook, N. J., Grano, S. R., & Ehrig, K. (2016). Selective leaching of penalty elements from copper concentrates: A review. *Minerals Engineering*, 110-121.
- Larenas, J. M. (Agosto de 2013). Innovación para reducir la brecha entre hidrometalurgia y flotación-fundición-refinación. *Tesis para optar al grado de magister en gestión y dirección de empresas*. Santiago.
- Linge, H. G. (1976). A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration. *Hydrometallurgy*, 51-64.
- Maksaev, V. (2001). Impacto ambiental de la actividad minera. *Apunte Metalogénesis*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Física y Matemáticas, departamento de Geología.
- Maksaev, V. (2004). *Pórofidios Cupríferos*. Universidad de Chile, Departamento de Geología, Santiago.
- Maksaev, V., Townley, B., Palacios, C., & Camus, F. (2007). Metallic ore deposits. En T. Moreno, & W. Gibbons (Edits.), *Geology of Chile* (págs. 179-1999). Londres: The Geological Society.
- Marsden, J. O., Wilmot, J. C., & Smith, R. J. (2007). Medium-Temperature Pressure Leaching of Copper Concentrates- Part IV: Application at Morenci, Arizona. *Minerals & Metallurgical Processing*, 226-236.
- Marsden, J., Brewen, R., & Hazen, N. (2003). Copper Concentrate leaching developments by Phelps Dodge Corporation. En J. Marsden, R. Brewen, & N. Hazen, *Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy* (págs. 1429-1446).
- Menadier, M. (2009). Biolixiviación de piritas por *Acidithiobacillus ferrooxidans* y cepas nativas. *Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico e Ingeniero Civil e Biotecnología*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología.

- Miki, H., Iguchi, A., Hirajima, T., & K., S. (2016). Enhanced leaching arsenic containing copper sulfide with silver addition in acid solution. *Copper 2016*. Kobe-Japón.
- Minera Michilla. (2016). *Proceso CuproChlor®: Tecnología Hidrometalúrgica para la lixiviación de minerales sulfurados*. Obtenido de www.sonami.cl: <http://www.sonami.cl/site/wp-content/uploads/2016/03/04.-PROCESO-CUPROCHLOR-TECNOLOGIA-HIDROMETALURGICA-PARA-LA-LIXIVIACION-DE-MINERALES-SULFURADOS.pdf>
- Muñoz, P., Miller, J., & Wadsworth, M. (1979). Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B*, 149-158.
- Outokumpu Research. (2005). HydroCopperk—a new technology producing copper directly. *Hydrometallurgy*, 61-65.
- Outotec. (5 de Mayo de 2017). Hydrometallurgical treatment of copper calcine. Santiago.
- Outotec. (5 de Mayo de 2017). Sulfating Roasting Technology: Outotec-Cochilco meeting. Santiago, Chile.
- Outotec-HCL. (2016). Outotec Copper Chloride Leaching Process For Malankhand Copper Concentrate. *Copper 2016*. Kobe.
- Parker, A., RL, P., & Power, G. (1981). Electrochemical aspects of leaching copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions. *Australian Journal of Chemistry*, 13-34.
- Quipe, N. (2014). *Estudio electroquímico preliminar del mecanismo cinético de la lixiviación de calcopirita en medio ácido sulfúrico-cloruro de sodio*. Valparaíso: Memoria de título.
- Rodríguez, R. (Octubre de 2014). Estudio del comportamiento térmico en pilas de biolixiviación. *Memoria para optar al título de ingeniero mecánico*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
- SGA Soluciones en Gestión Ambiental. (2016). *Declaración de impacto ambiental: Proyecto lixiviación de concentrados*.
- Shibayama, A., Altansukh, B., & Ryuji, O. (2016). Highpressure oxidative leaching of high arsenic bearing copper ore under various conditions. *Copper*. Kobe-Japon.
- Sillitoe, R. (2010). Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105, 3-41.
- Simpson, J. (2003). Hidrometalurgia. En B. Schulz, *Introducción a la metalurgia*. Santiago: Universidad de Santiago de Chile Facultad de Ingeniería.
- Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía de Perú. (2011). *Informe quincenal de la snmpe*. Lima, Perú.
- Stott, M., & Watling, H. (2000). The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. *Minerals Engineering*, 1117-1127.
- Teck-Cominco. (2001). El Proceso CESL: Una alternativa medio ambiental superior a la fundición. Vancouver, Canadá: Cominco Engineering Services Ltd.

- Tongamp, W., Takasaki, Y., & Shibayama, A. (2009). Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media. *Hydrometallurgy*, 213-218.
- Waidenbach, M., Dunn, G., & Teo, Y. Y. (2016). Removal of impurities from copper sulfide mineral concentrates. *Alta 2016 Nickel-Cobalt-Copper Proceeding*. Perth, Australia.
- Wang, J., Gan, X., & Hongbo, Z. (2016). Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis. *Minerals Engineering*, 264-278.
- Wang, S. (2005). Copper leaching from chalcopyrite concentrates. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 48-51.
- Wang, X., Chen, Q., Yin, Z., Xiao, M., & Zhang, F. (2011). Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining. *Hydrometallurgy*, 355-358.
- Williams, P., Barton, M., Johnson, D., Fontboté, L., De Haller, A., Mark, G., . . . Marschik, R. (2005). Iron oxide copper-gold deposits: geology, space-time distribution, and possible modes of origin. *Economic Geology*, 371-405.



8. Anexos

8.1. Minerales sulfurados

Los sulfuros conforman una importante clase de minerales que incluye la mayoría de las menas minerales de metales. Corresponden a minerales en cuya composición química se encuentra la combinación no oxigenada de metales con azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), arsénico(As), antimonio (Sb) o bismuto (Bi), de modo que se incluyen en este grupo los sulfoarseniuros, arseniuros y telururos así como también las sulfosales.

La fórmula general de los sulfuros viene dada por X_mZ_n donde X representa los elementos metálicos y Z el elemento no metálico (S, As, Sb, Se, Te), siendo el azufre el más común en la naturaleza. En los sulfoarseniuros, arseniuros y telururos, los otros semimetales toman el lugar del azufre (Posición Z) en la estructura química.

Las sulfosales por su parte corresponden a aquellos minerales donde el azufre (S) se combina con un semimetal arsénico (As), antimonio (Sb) o bismuto (Bi) y con un metal. Las sulfosales se diferencian de los sulfuros, sulfoarseniuros y arseniuros, en que el As y el Sb tienen un papel más o menos igual al de los metales en la estructura química. Las sulfosales se pueden considerar como sulfuros dobles.

Algunos ejemplos de sulfuros que son importantes menas de metales se muestran en la Tabla 8-1:

Tabla 8-1. Ejemplos de sulfuros que son menas de metales.

Mineral	Fórmula química	Mena
Esfalerita	ZnS	Zinc
Galena	PbS	Plomo
Argentita	Ag ₂ S	Plata
Molibdenita	MoS ₂	Molibdeno
Cinabrio	HgS	Mercurio
Calcopirita	CuFeS ₂	Cobre
Arsenopirita	FeAsS	Arsénico
SULFOSALES:		
Tennantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Cobre
Boulangerita	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	Plomo
Proustita	Ag ₃ AsS ₃	Plata

Los sulfuros de cobre corresponden a minerales de sulfuro con azufre, cobre y, en algunos casos, otros elementos. Para efectos geo-minero-metalúrgicos se subdividen en dos grupos: sulfuros primarios y sulfuros secundarios, los criterios para esta clasificación hacen referencia a la formación geológica de estos minerales. Los sulfuros primarios se forman a mayores profundidades en ambientes reductores, mientras que los segundos, se forman cercanos a la superficie al entrar en contacto con el oxígeno.

Los sulfuros primarios más comunes de cobre presentes en los yacimientos de cobre del país corresponden a bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita ($CuFeS_2$), enargita (Cu_3AsS_4), tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$) y tetrahedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), las cuales se describen a continuación (Tabla 8-2):

Tabla 8-2. Características de minerales sulfuros primarios.

Mineral	Fórmula	Composición	Características
Bornita	Cu_5FeS_4	Fe: 11,13% S: 25,56 % Cu: 63,31 %	Normalmente en forma masiva y recubierta por una pátina púrpura o azulada muy llamativa.
Calcopirita	$CuFeS_2$	Cu 34,6% Fe 30,4 % S 35, 0 %	Tiene brillo metálico, color amarillo de latón, frecuentemente con pátina bronceada o iridiscente
Enargita	Cu_3AsS_4	Cu 48,3% As 19,1% S 32,6%	Es una sulfosal, tiene brillo metálico, color y huella negro grisáceo a negro hierro, opaco.
Tennantita	$Cu_{12}As_3S_{13}$	As 20,37% S 28,33% Fe 3,80% Cu 47, 51%	Es una sulfosal del grupo de la tetraedrita.

Los principales sulfuros secundarios presentes en los yacimientos de cobre chilenos corresponden a calcosina y covelina y, en menor medida, a digenita y djurleita, los cuales se describen a continuación (Tabla 8-3):

Tabla 8-3. Características de minerales sulfuros secundarios.

Mineral	Fórmula	Composición	Características
Calcosina	Cu_2S	Cu: 79,8% S: 20,1%	Típicamente masiva, color gris plomo, séctil.
Covelina	CuS	Cu: 66,4% Fe: 33,6	Agregados masivos o terrosos, color azul índigo oscuro.
Djurleita	$Cu_{31}S_5$	Cu: 79,34% S: 20,66%	Mineral poco común con brillo metálico color gris-negro. Relacionada a calcosina
Digenita	Cu_9S_5	Cu: 78,1% S:21,9%	Mineral negro a azul oscuro típicamente como agregados masivos.

8.1.1. Yacimientos de cobre y su mineralogía

La producción chilena de cobre proviene en su mayoría de depósitos del tipo pórfidos cupríferos, seguido de los depósitos tipo IOCG (*Iron Oxide Copper Gold deposit*). Para comprender la mineralogía de la mena y por lo tanto el proceso metalúrgico que se debe aplicar, es importante tener en consideración la configuración de los principales yacimientos de cobre que se explotan en Chile.

8.1.1.1. Pórfidos cupríferos

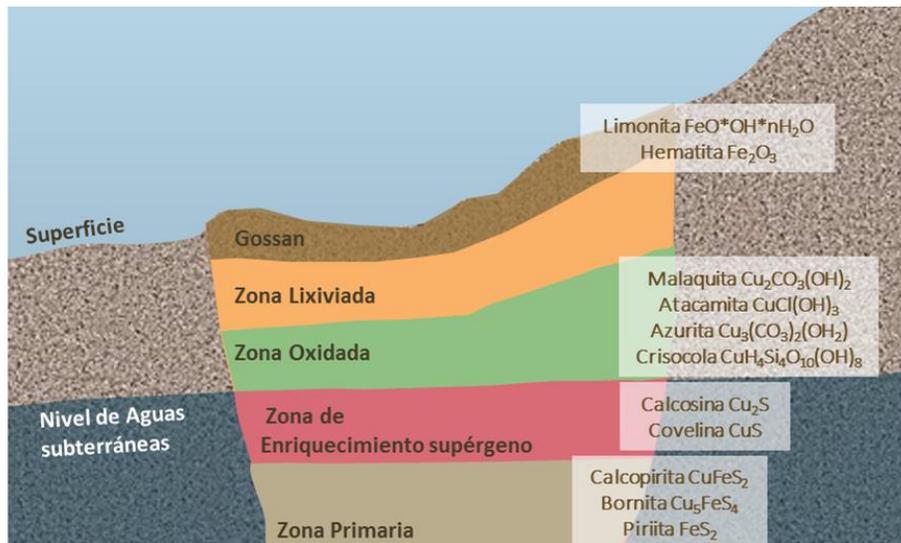
Los pórfidos cupríferos son los depósitos minerales más importantes del país, la mayor parte de la producción chilena de cobre proviene de estos yacimientos. Algunos yacimientos destacados de este grupo son: Chuquicamata, El Teniente, Escondida, Collahuasi, El Salvador, Radomiro Tomic, Rio Blanco-Los Bronces, Los Pelambres.

Estos depósitos corresponden a yacimientos de baja ley y alto tonelaje, son sistemas asociados a intrusionas de magmas de composición intermedia a félsica⁶, con textura comúnmente porfídica⁷, formados a menos de 4 km de profundidad (Sillitoe, 2010). Los magmas asociados a estas rocas intrusivas liberan fluidos hidrotermales⁸ que alteran la roca huésped y transportan metales que luego, al enfriarse, los depositan. Este proceso da lugar a la mineralización primaria o hipógena, que se produce tanto en las rocas intrusivas como en la roca huésped.

Posterior a esto, gracias a procesos supérgenos⁹ de oxidación e hidratación de los minerales, ocurre el enriquecimiento secundario¹⁰, donde el cobre se concentra en ciertos niveles. La zonación vertical queda compuesta por: el Gossan o sombrero de hierro en la parte superior, seguido por una zona lixiviada (con escaso contenido metálico), luego de una zona oxidada con minerales oxidados de cobre, una zona de enriquecimiento supérgeno o secundario y, en la parte más profunda, la zona primaria o hipógena (Figura 8-1).

Durante las primeras etapas de explotación de un pórfido se extraen los minerales oxidados, en los niveles más superficiales, y, al llegar a las partes más profundas del yacimiento, se alcanza la zona primaria o hipógena donde la mineralogía de mena predominante corresponde a calcopirita y bornita.

Figura 8-1. Esquema de la zonificación de un pórfido cuprífero en profundidad.



Fuente: modificado de Makshev 2004.

⁶ Rocas ricas en sílice (Si_2O) alto contenido de cuarzo y feldespato, en general de colores claros y baja densidad.

⁷ Las rocas de textura porfídica son rocas con cristales grandes inmersos en una matriz de cristales más pequeños.

⁸ Fluidos calientes, generalmente dominados por agua, a veces ácidos, que pueden transportar metales y otros compuestos en solución al lugar de deposición o producir alteración de la roca huésped.

⁹ Meteorización de rocas debido a circulación descendente de aguas superficiales (oxidación, hidratación).

¹⁰ Resultado de alteración supérgena en depósitos minerales, en la cual la oxidación produce soluciones ácidas que lixivian metales hacia abajo y los precipitan al pasar a un ambiente reductor (nivel freático).

8.1.1.2. IOCG

Los depósitos tipo IOCG, de óxidos de hierro, cobre y oro, son los segundos en importancia económica en el país, después de los pórfidos cupríferos. En Chile están asociados a rocas de edad Jurásico medio a tardío, y Cretácico inferior en la Cordillera de la Costa. Los yacimientos de este tipo más reconocidos en el país son Manto Verde, Candelaria y el Distrito Punta del Cobre (Maksaev, Townley, Palacios, & Camus, 2007).

Los depósitos de IOCG, corresponden a un grupo diverso de yacimientos de origen magmático-hidrotermal. Se caracterizan por contener abundantes óxidos de hierro (magnetita y hematita), además de sulfuros (<1-5%) y silicatos, carbonatos y fosfatos accesorios (Williams, y otros, 2005). En los yacimientos chilenos de este tipo, los sulfuros en su gran mayoría corresponden a calcopirita y pirita, y, en menor proporción, a pirrotina, arsenopirita, esfalerita y molibdenita. Por efecto de los procesos secundarios o supérgenos estos yacimientos suelen presentar óxidos de cobre, como crisocola, brocantita, antlerita, atacamita, malaquita y cuprita, en sus niveles superiores (p.ej. en Manto Verde hay óxidos hasta los 200 m de profundidad) y sulfuros a mayores profundidades (Williams, y otros, 2005).

Como se ha mencionado anteriormente, la mayor parte de los óxidos de cobre en sus niveles superiores de los yacimientos, estarán prácticamente agotados al 2030, lo que implica que en los próximos años el desarrollo de la industria minera nacional se basará en explotar las reservas mineras de sulfuros primarios, para las cuales actualmente se utilizan los procesos de concentración de minerales.

8.2. Procesamiento pirometalúrgico

La pirometalurgia del cobre distingue diferentes procesos, destacando en algunos casos al secado del concentrado, la tostación, la fusión, la conversión y la refinación.

El secado consiste en la eliminación parcial o total del agua líquida retenida en los concentrados, con el fin de aumentar el valor comercial a los concentrados por unidad de volumen, reducir los costos de transporte, mejorar el carguío y operación de los hornos de fusión y eliminar el agua que afecta los procesos flash. Para esto se utilizan secadores de lecho fluidizado, secadores flash y rotatorios, que utilizan petróleo o gas natural como fuente de calor principal (Ibañez, 2010).

De ser necesario, cuando los concentrados vienen con altos porcentajes de arsénico, el concentrado pasa por un proceso de tostación. Esto es una operación de tipo unitaria en la que el mineral se pone en contacto con una fase gaseosa dada a una temperatura determinada, normalmente elevada pero inferior a la temperatura de fusión del mineral, a fin de provocar un cambio químico en el sólido alimentado, y así oxidar o reducir los componentes del concentrado. El producto es un sólido denominado calcina. Está la opción de aprovechar la alta presión de vapor de algunas impurezas como el arsénico y el antimonio para eliminarlas, al menos parcialmente por volatilización de sus óxidos. Con la presencia de minerales sulfurados, el proceso de tostación puede llegar a ser completamente autógeno (ignición de sulfuros). Para los concentrados de cobre, la temperatura del proceso varía entre 600 y 700 °C (Ibañez, 2010).



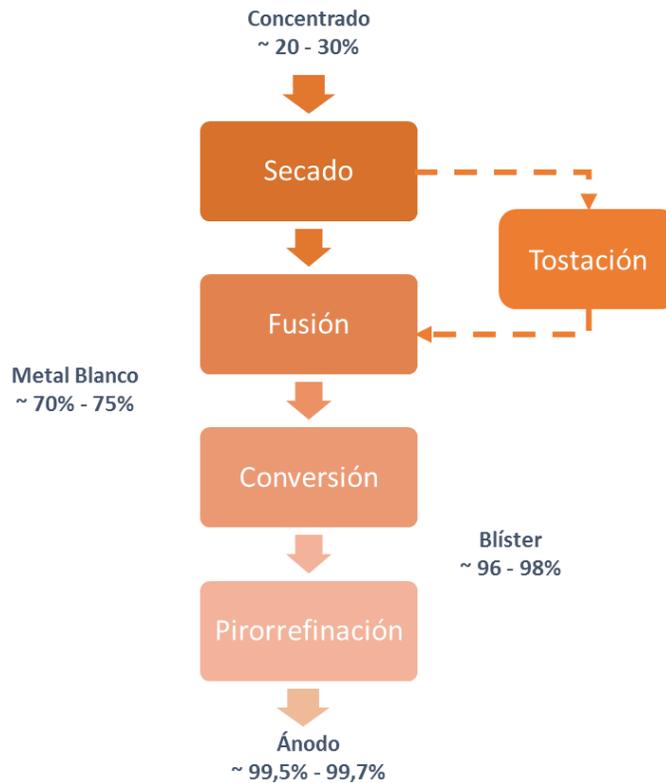
La fusión es una operación de concentración a alta temperatura, que consiste en fundir entre 1.150 y 1.250 °C los concentrados o los concentrados parcialmente tostados para producir dos fases líquidas separables dada la inmiscibilidad que ellas logran en el proceso. La fase rica en cobre, en forma de sulfuro además de hierro sulfurado, se llama "mata" o "eje", y la fase rica en óxidos de hierro se llama escoria. Su objetivo principal es asegurar que el cobre de la carga alimentada esté como sulfuro en la mata (Ibañez, 2010). En Chile la principal tecnología utilizada en fundición son los hornos de fusión en baño, los cuales son más eficientes ya que utilizan la energía que proviene de las reacciones de oxidación que ocurren dentro del reactor (Bustamante, 2003).

Luego del proceso de fusión, la mata en estado fundido se carga a un convertidor para su transformación a lo que se conoce como cobre blíster. El propósito de la conversión de la mata de cobre es eliminar el hierro, azufre y las otras impurezas, produciendo así un cobre metálico líquido no refinado con una pureza de 96-98% aproximadamente (Ibañez, 2010). El proceso se realiza principalmente en convertidores Pierce-Smith, el convertidor Hoboken, Inspiration y Mitsubishi.

Una vez que se obtiene cobre blíster, es necesario el proceso de refinación que tiene como finalidad obtener una pureza comercial aceptable. Las operaciones involucradas son carguío de cobre blíster, refinación por oxidación, vaciado de escoria y reducción donde el resultado final son ánodos de cobre con una pureza del 99,5-99,7%. El proceso puede variar de una operación a otra siguiendo un patrón común, donde sus diferencias radican a condiciones locales, tipo de horno, calidad del cobre blíster y especificación del producto. Los equipos utilizados son hornos de refino basculante (Ibañez, 2010). El proceso descrito se presenta en la Figura 8-2, para mayor comprensión.



Figura 8-2: Proceso pirometalúrgico de cobre



Fuente: Cochilco 2017

8.3. Lixiviación de minerales

Existen diferentes métodos para lixiviar, que corresponden a la forma en que se contactan las soluciones lixiviantes con las menas (Figura 8-3). Los métodos más comunes son:

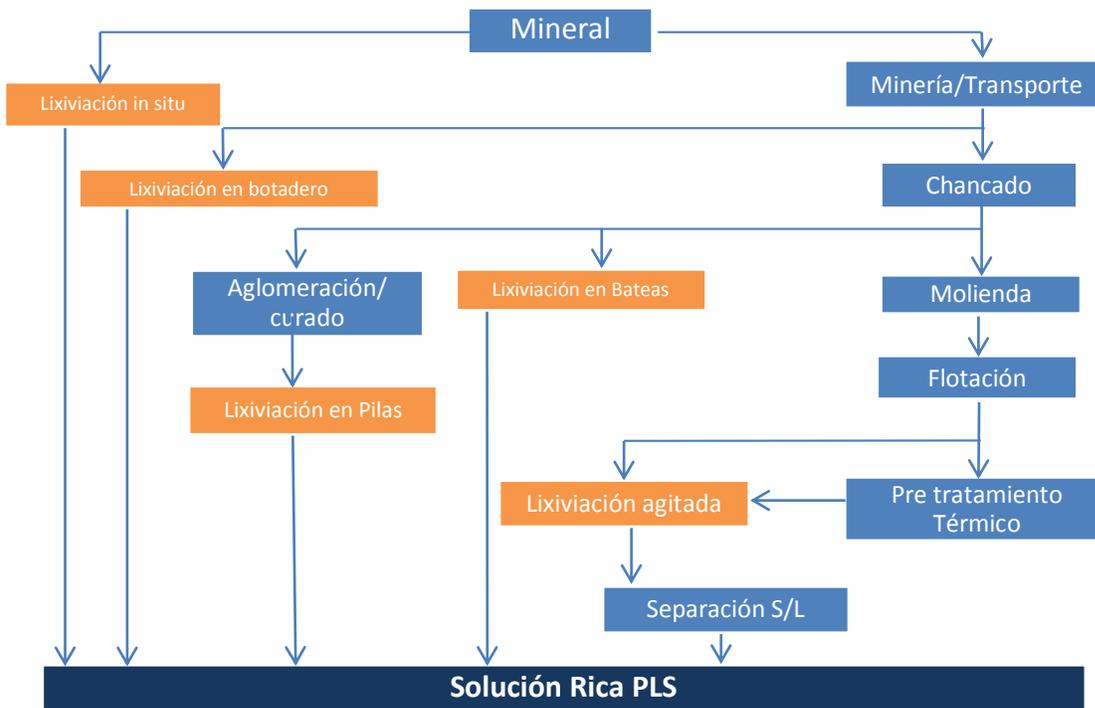
- a) **Lixiviación In Situ:** Se realiza en yacimientos que no se pueden explotar de forma convencional por razones técnicas o económicas regando directamente el yacimiento. Las leyes son variables ya que se puede aplicar a óxidos y mineral mixto. La recuperación de cobre toma periodos largos de tiempo (del orden de años) y las recuperaciones son muy variables. Se caracteriza por tener bajos costos de inversión y de operación (Simpson 2003, Ibañez, 2014). Si bien proveería un método de explotación con menor perturbación de los terrenos, menos consumo de energía y disminución de la generación de desechos, existe el riesgo de que las soluciones ácidas contaminen las aguas subterráneas y superficiales si no existe un control adecuado de sus flujos (Maksaev, 2001).
- b) **Lixiviación en botaderos (dump leaching):** Se aplica a desmontes o sobrecarga de minas a rajo abierto a mineral de baja ley, menor a 0,4%, que no se puede procesar por métodos convencionales. No requiere inversión en mina, no tiene costos asociados a transporte y las recuperaciones fluctúan entre 40 y 60% para el caso del cobre en alrededor de tres años de

operación (Simpson, 2003). Es posible realizar lixiviación bacteriana de sulfuros de cobre, en ese caso se puede requerir riego intermitente y nutrientes (Ibañez, 2014).

- c) **Lixiviación por percolación o en bateas:** Se aplica para mineral con granulometría de $\frac{3}{4}$ " a $\frac{1}{2}$ ". Consiste en llenar una estructura con forma de paralelepípedo, de hormigón con mineral, protegido interiormente provisto de un fondo falso de madera y una tela filtrante. Se inunda con soluciones de lixiviación las cuales se recirculan para traspasarlas a la siguiente batea. Las sucesivas recirculaciones permiten subir el contenido de cobre, las recuperaciones típicas oscilan entre 70 y 85% en un tiempo de 1 a 2 semanas. Este método está prácticamente obsoleto para el cobre (Domic, 2001).
- d) **Lixiviación en pilas química y bacteriana (heap leaching):** En este caso el mineral tiene una mayor ley que el utilizado en botadero (mayor a 0,4% soluble en ácido), por lo tanto se justifica económicamente recurrir un tratamiento más complejo a través de una planta de chancado. El mineral puede ser óxido, mixto o sulfuro y puede recibir pre-tratamientos de lixiviación como curado férrico, curado ácido y /o aglomeración. Se amontona en pilas de 2 a 12 m y se riega con la solución lixivante. Una vez que se agota la pila, se puede construir un nuevo piso sobre la misma (pila estática) o se puede remover el piso lixiviado y construir una nueva pila en su lugar (pila dinámica). La solución rica de lixiviación conocida como PLS –del inglés Pregnant Leach Solution- tiene una concentración de 3 a 10 g/L de Cu. La recuperación varía desde 75% a 90% dependiendo del mineral. El cobre se recupera en un periodo de 2 a 3 meses en el caso de óxidos y sobre 12 meses en el caso de sulfuros (Ibañez, 2014). Para el caso de 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, así como también es posible controlar su reproducción en reactores y ser transportadas a la pila como solución lixivante (Rodríguez, 2014). Es importante considerar que ciertas especies son tóxicas para las bacterias como cloruros y nitratos, pero con tiempo estas se pueden acondicionar para tolerar especies tóxicas en concentraciones de hasta 2 a 3 g/L (Ibañez, 2014).
- e) **Lixiviación por agitación:** Para aplicar este método se requiere que el mineral esté finamente molido, por esta razón se aplica a minerales con leyes muy altas, que por su mayor valor contenido justifican la molienda húmeda, a cambio de mayores recuperaciones y menos tiempos de procesos. Se puede realizar por medios mecánicos o bien con aire. Una particularidad de este método es que es adecuado para la aplicación de factores aceleradores de la cinética como velocidad de agitación, temperatura, presión, uso de reactivos exóticos y oxidantes altamente agresivos, y juntos a ellos, la posibilidad de utilizar materiales de construcción de alta resistencia. Generalmente se requiere de una etapa posterior de lavado a contracorriente. Cuando se exceden las condiciones de temperatura y/o presión ambientales, el reactor es conocido como autoclave. Los autoclaves se utilizan con frecuencia para concentrados más refractarios, como calcopirita o piritas auríferas, que requieren temperaturas y presiones elevadas, manteniendo el requisito de desarrollarse en medio acuoso. Por otra parte la lixiviación bacteriana de concentrados (BioCop-BacTech) utilizan bio-reactores mecánicos, con condiciones de operación controlada: velocidad de

agitación, temperatura, tamaño de partículas sólidas, al igual que el proceso de lixiviación amoniacal de Escondida en Coloso, utiliza un reactor mecánico agitado. Estos procesos obtienen altas recuperaciones, entre 75% y 90% en menos de 24 horas, pero tienen altos costos de operación (Domic, 2001).

Figura 8-3 Alternativas de lixiviación para el procesamiento hidrometalúrgico de minerales.



Fuente: Cochilco sobre Domic (2001).

Este trabajo fue elaborado en la
Dirección de Estudios y Políticas Públicas por¹¹

Daniela Villela Olavarría
Analista de Mercado Minero

Constanza Kutscher Monckeberg
Analista de Estrategias y Políticas Públicas

Emilio Castillo Dintrans
Coordinador de Estrategias y Políticas Públicas

Jorge Cantallopts Araya
Director de Estudios y Políticas Públicas

Agosto / 2017

¹¹ Agradecimientos a la estudiante de Ingeniería Civil en Metalurgia Laura Ramírez Erices por su aporte a este estudio en el marco de la realización de su práctica profesional.

