

La recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción con disolventes-electrólisis: hacia el siglo XXI^(*)

F.J. Alguacil^(*)

Resumen La obtención de cobre de recursos primarios mediante extracción con disolventes se ha venido desarrollando de forma continua durante los últimos 25-30 años, lo que ha supuesto un esfuerzo continuado, tanto de investigación como de puesta en práctica de los resultados obtenidos de esta investigación básica, y siendo uno de los mayores éxitos en el desarrollo de la industria de un metal. El éxito de esta operación no hubiera sido posible sin que a su vez las dos operaciones que la acompañan (lixiviación y electrólisis), con sus propias innovaciones, permitiesen su perfecto acoplamiento en la secuencia operacional. La recuperación de cobre mediante estos procesos hidrometalúrgicos está firmemente establecida y el hecho de su importancia es el número creciente de plantas construidas o que se van a construir hasta el comienzo del siglo XXI. En el presente trabajo se presentan datos sobre la aplicación de esta secuencia de operaciones en la recuperación de un metal: el cobre.

Palabras clave: **Cobre. Lixiviación. Extracción con disolventes. Electrólisis. Recuperación.**

The recovery of copper by leaching-solvent extraction-electrowinning: Towards the XXI century

Abstract The obtention of copper from primary resources by solvent extraction has been developed continuously over the past 25-30 years, entailing a continuous effort both of research and development and being one of the biggest successes in the industrial development of a given metal. The success of this operation was not possible without the corresponding developments, at the same time, of the two accompanying operations (leaching and electrowinning), which perfectly coupled in the operational sequence. The recovery of copper by means of these hydrometallurgical processes is firmly established and being reflecting in the growing number of operational plants under construction and/or commissioned until the beginning of the XXI century. This work presents data on the successfully application of the sequence of operations on the recovery of a metal: copper.

Keywords: **Copper. Leaching. Solvent extraction. Electrowinning. Recovery.**

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de la extracción con disolventes como técnica para la recuperación y purificación de un metal comienza sobre el año 1840 cuando Peligot emplea el etiléter para extraer el nitrato de uranilo.

El Proyecto Manhattan supone la primera utilización, a una escala importante, de esta técnica en la obtención de un metal.

En el caso del cobre, es en el año 1962 cuando General Mills Chem. identifica una molécula orgánica que forma un complejo con el cobre y que es insoluble en un medio acuoso. El resto de la historia es conocida, se desarrolla este tipo de molécula, fundamentalmente oximas, y en 1968 entra en operación la primera planta (Bluebird) que emplea la extracción con disolventes en la obtención de este metal. La reacción que gobierna la formación de este complejo insoluble no es difícil de entender y responde básicamente a la ecuación general:



(*) Trabajo recibido el día 27 de octubre de 1997 y aceptado en su forma final el 7 de agosto de 1998.

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Av. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

En el proceso de extracción, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, mientras que en la etapa de reextracción el cobre pasa a una fase acuosa (que formará el electrólito de avance) por desplazamiento del equilibrio a la izquierda.

Sin embargo, la técnica sigue en desarrollo presentándose en este trabajo algunos de los últimos datos que se conocen sobre la misma.

2. LIXIVIACIÓN CON H₂SO₄

En la actualidad, la antigua práctica del tratamiento “de cualquier manera y con cualquier rendimiento” está evidentemente fuera de toda cuestión, siendo el rendimiento un objetivo fundamental por el que se han desarrollado mejoras que permitan alcanzarlo: construcción de los montones de forma que se minimice la formación de canales, aumentar la aireación en los montones si se lixivian sulfuros, etc.

En el caso de necesitarse algún tipo de minería, este desarrollo ha alcanzado también a las técnicas explosivas que permiten una mayor aproximación al tamaño de partícula para optimizar la recuperación de este metal, las mismas técnicas de molienda, aglomeración del material y aumento, si es posible, de la actividad bacteriana.

En algunas operaciones de lixiviación en montones de materiales oxidados ya es posible alcanzar rendimientos del 80-85 %, pudiendo aumentar este si el material se muele a un tamaño más adecuado, aglomera y activa antes de lixiviarlo. También es posible conseguir recuperaciones del 75-80 % en un tiempo de operación de cerca de 150 días en la lixiviación de minerales de más alta ley que, como la calcocita, se haya molido, aglomerado y lixiviado adecuadamente en montones.

La operación en la planta de Quebrada Blanca (Chile), realizada a elevada altitud, es un ejemplo de lo último en el desarrollo tecnológico de esta operación de lixiviación en montones aplicada al

tratamiento de un mineral cuprífero como la calcocita. Actualmente, la operación de lixiviación con ácido sulfúrico da lugar a disoluciones acuosas que contienen desde menos de 1 g/L a cerca de 35 g/L Cu, valores de pH comprendidos entre 1,1 y 3,0, hasta 50 g/L de cloruros y una serie de impurezas, dependiendo del tipo de material tratado, el agua empleada y la evaporación sufrida. Todas estas disoluciones se pueden tratar mediante extracción con disolventes (1).

3. AGENTES DE EXTRACCIÓN

Las mejoras en las propiedades de los agentes de extracción diseñados para la extracción de cobre de disoluciones sulfúricas se resumen en la tabla I. Estas mejoras se deben a varias razones como: a) el desarrollo de nuevas moléculas, por ejemplo el componente activo de los agentes P-1, SME 529 y LIX 860, b) mejora en los procesos de producción de estos agentes, por ejemplo la fabricación del LIX 84; c) posibilitar el cambio en las propiedades de un determinado agente de extracción, por ejemplo las mezclas entre las aldoximas y los modificadores y/o cetoximas.

Existen dos clases de agentes de extracción que se pueden considerar como modernos, las cetoximas, en los que el grupo oxima está unido a un grupo metilo, y las aldoximas, donde el grupo oxima se une a un hidrógeno.

En la figura 1 se muestran las estructuras generales de ambos compuestos genéricos. La tabla II compara las propiedades de ambos compuestos así como de mezclas de ambos.

Las cetoximas son unos agentes de extracción del cobre que operan mejor cuando la disolución de lixiviación está templada y con un valor de pH igual o superior a 1,8. Casi todas presentan una buena transferencia de cobre incluso cuando el circuito emplea una etapa de extracción.

TABLA I.- Evolución en las propiedades de los agentes de extracción de cobre

TABLE I.- Trends in extractant properties for copper

Propiedad	1965	1970	1980	Actual
Extracción	Moderada	Moderada	Excelente	A la medida
Selectividad Cu-Fe	Suficiente	Buena	Buena	Excelente
Cinética	Lenta	Moderada	Rápida	Rápida
Estabilidad	Excelente	Excelente	Buena	Muy buena
Formación lodos	Moderada	Buena	Moderada	Buena
Versatilidad	Mala	Regular	Buena	Excelente

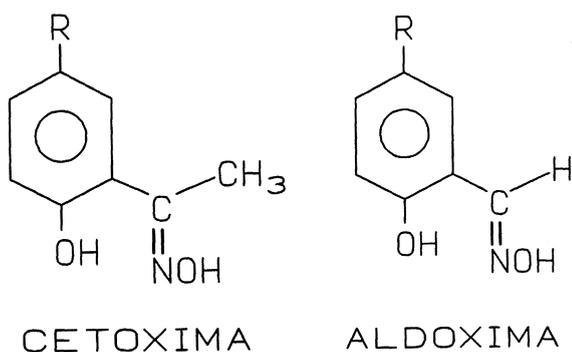


FIG. 1.- Estructura general de las oximas empleadas para la recuperación de cobre.

FIG. 1.- General structure of oxime reagents used for copper recovery.

Las aldoximas presentan buenas propiedades incluso cuando la operación se realiza a temperatura y/o valores de pH bajos o cuando la concentración de cobre en la disolución a tratar es alta. Sin embargo, sus propiedades se ven afectadas cuando es importante el arrastre de fase acuosa en la disolución orgánica cargada o cuando en el sistema se forman lodos.

Como cabría esperar, las propiedades de las mezclas de aldoximas-cetoximas se sitúan entre las de las dos mencionadas con anterioridad, quedando reflejadas también con la relación de ambos componentes en el medio orgánico. Una serie de plantas utilizan esta característica adecuando la composición de la fase orgánica con el tipo de disolución acuosa a tratar o con las condiciones de operación. Así, la fase orgánica presenta una mayor proporción de cetoxima en el verano para aprovechar la mayor

transferencia de cobre, y una menor proporción de estas en invierno para aprovechar que las aldoximas presentan las cinéticas más rápidas.

La figura 2 muestra la extracción de cobre mediante LIX 984 en función de la concentración del agente de extracción, el pH de equilibrio de la fase acuosa y el medio acuoso (2). El aumento de la

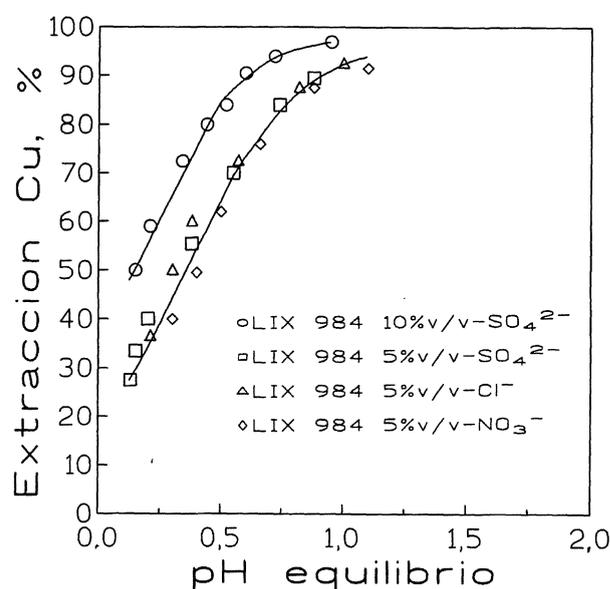


FIG. 2.- Extracción de cobre de distintas fases acuosas mediante LIX 984 disuelto en queroseno. F. acuosa: 1 g/L Cu. Temperatura: 20 °C. Tiempo de equilibrado: 10 min.

FIG. 2.- Copper extraction from various aqueous media by LIX 984 in kerosene. Aqueous phase: 1 g/L Cu. Temperature: 20 °C. Equilibration time: 10 min.

TABLA II.- Comparación de las propiedades de los agentes de extracción basados en cetoximas, aldoximas o mezclas de ambos

TABLE II.- Comparison of properties for extractants based on ketoximes, aldoximes or ketoximes-aldoximes mixtures

Propiedad	Cetoxima	Aldoxima	Mezcla
Extracción	Moderada	Muy buena	A la medida
Reextracción	Muy buena	Buena	A la medida
Selectividad Cu-Fe	Excelente	Excelente	Excelente
Cinética	Muy buena	Excelente	Muy buena
Separación fases	Rápida	Rápida	Rápida
Estabilidad	Muy buena	Muy buena(*)	Muy buena
Formación lodos(**)	Lenta	Variable	Lenta

(*) Según el modificador empleado.

(**) Dependiente de la disolución de lixiviación a tratar y del modificador empleado en la fase orgánica.

concentración de LIX 984 permite la extracción de cobre a pH más ácidos, mientras que el cambio en el medio acuoso (cloruro, nitrato o sulfato) no parece afectar de manera apreciable a la extracción del metal.

Debido a las características del equilibrio mostrado en la ecuación [1], las hidroxioximas deben emplearse sólo en la recuperación de cobre de medios no muy concentrados en el metal. Para el tratamiento de disoluciones muy concentradas en cobre, por ejemplo las obtenidas en la lixiviación en medio cloruro de materiales sulfurados, se ha desarrollado un tipo de agentes de extracción específicos; estos son derivados de la piridina y que como el ACORGA CLX50, se han producido con este fin. El grupo activo de este agente comercial probablemente contenga al diisodecil piridin-3,5-dicarboxilato, cuya estructura se muestra en la figura 3 (3). Utilizando este agente de extracción se ha desarrollado el proceso Cuprex para el tratamiento de materiales sulfurados (4).

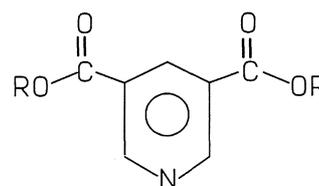


FIG. 3.- Estructura del componente activo del ACORGA CLX50.

FIG. 3.- Structure of the active component of ACORGA CLX50.

En cualquier caso, hoy en día, y con respecto a la elección del agente de extracción, existe en el mercado una amplia variedad de agentes de extracción para el cobre que prácticamente abarcan todas las posibilidades en cuanto al tratamiento de disoluciones acuosas y condiciones operativas, mostrándose en la tabla III algunos de estos reactivos comerciales (5-9). No hay que olvidar que la

TABLA III.- Agentes de extracción basados en hidroxioximas

TABLE III.- Hydroxyoximes based reagents

Tipo	Nombre comercial(*)	Fabricante	Componentes y/o modificador
Cetoxima	LIX 84 LIX 84-IC LIX 84-I LIX 84-R MOC-45	Henkel Henkel Henkel Henkel Allco	
Aldoxima	LIX 860 LIX 860N-IC LIX 860N-I LIX 860-I LIX 622 LIX 6022 LIX 622N LIX 625N MOC-35TD MOC-55TD ACORGA P50 ACORGA P5100 ACORGA P5200 ACORGA PT5050 ACORGA M5615 ACORGA M5397 ACORGA M5640	Henkel Henkel Henkel Henkel Henkel Henkel Henkel Henkel Allco Allco Acorga Acorga Acorga Acorga Acorga Acorga Acorga Acorga	tridecanol tridecanol tridecanol tridecanol tridecanol tridecanol nonilfenol nonilfenol tridecanol alcohol desconocido alcohol desconocido éster
Mezclas	LIX 984 LIX 984N LIX 984N-C LIX 973N MOC-80TD MOC-100TD	Henkel Henkel Henkel Henkel Allco Allco	LIX 860+LIX 84 LIX 860N+LIX 84N LIX 860N-IC+LIX 84-IC LIX 860+LIX 84 MOC-35TD+MOC-45 MOC-55TD+MOC-45

(*) Se suministran en un diluyente tipo queroseno.

elección no resulta tan fácil como parece y debe ser la consecuencia de un extenso trabajo de investigación, empleando en último término disoluciones acuosas similares a las que se desean tratar en planta. Otras consideraciones como la elección del diluyente de la fase orgánica, diseño de los mezcladores-sedimentadores, etc., no se deben despreciar y alguna de las mismas se discuten a continuación.

4. DILUYENTE DE LA FASE ORGÁNICA

Estos agentes de extracción, como se suministran, vienen diluidos en un diluyente alifático (como el Escaid 100), pero en la mayoría de los casos se hace necesario adecuar la concentración del agente de extracción a las condiciones de operación de cada caso particular. En la operación de extracción con disolventes aplicada al cobre, se emplea un diluyente alifático como diluyente de la fase orgánica, y como en el caso de los agentes de extracción existen en el mercado amplias posibilidades de elección. Esta debe estar regida por los mismos conceptos y necesidades que se han considerado en el caso del agente de extracción.

5. DISEÑO DEL MEZCLADOR-SEDIMENTADOR

En este caso, el equipo utilizado más ampliamente es el de perfil bajo. En el mezclador primario, la agitación se realiza mediante un sistema de bombeo, mientras que en los mezcladores secundarios la agitación es mediante una hélice axial especialmente diseñada para mantener la dispersión. Los sedimentadores presentan una relación largo/ancho próxima a 1.

Algunas de las ventajas obtenidas con este diseño son: menor inversión de capital, mejor eficiencia en el mezclado, menor arrastre de una fase en otra, etc.

6. FORMACIÓN DE LODOS

Uno de los mayores problemas que presenta la práctica de la extracción con disolventes en el caso del cobre, y en general en el resto de los metales, es la formación de lodos (10). Estos lodos responden a una emulsión sólida estable que se sitúa en la interfase orgánico-acuosa del sedimentador y que tiende a aumentar en volumen según avanza la operación. La formación, tipo y composición de estos lodos es consecuencia de varios efectos como la composición de la disolución de lixiviación, en especial la presencia de sílice coloidal y la presencia de componentes orgánicos en el material sólido de partida.

El empleo de los modificadores en la fase orgánica también puede favorecer la formación de estos lodos.

Es muy conveniente eliminar estos materiales sólidos y en muchos casos se hace necesario su tratamiento para recuperar la fase orgánica que inevitablemente se arrastra con estos. Con este fin se suelen emplear centrífugas, aunque otros métodos de tratamiento en los que los lodos se agitan con un exceso de fase orgánica parecen ser más fáciles de manipular, más efectivos y menos costosos (11).

7. TRATAMIENTO CON ARCILLAS

Después de tiempos de operación prolongados las fases orgánicas pierden efectividad, resultando en cinéticas de transferencia de cobre más lentas, peor selectividad cobre-hierro, etc.; en casos extremos se hace necesario reponer totalmente esta fase. En algunos casos, esta reposición se puede alargar en el tiempo o minimizar si la fase orgánica degradada se pone en contacto con bentonitas ácidas (12). Este tipo de tratamiento es operativo en algunas plantas, habiéndose diseñado incluso un método semiautomático en la planta Magma Copper's San Manuel (EE.UU.) (13).

8. ELECTRÓLISIS

Una planta moderna de electrólisis que esté acoplada a una planta de extracción con disolventes de cobre debe producir cátodos de este metal a 240-280 A/m² y partiendo de un electrólito que contenga 32-37 g/L Cu y 160-180 g/L H₂SO₄. La retirada de los cátodos de las celdas se puede llevar a cabo bien manual o automáticamente.

El electrólito se trata en una columna de flotación y se filtra para eliminar la eventual presencia de elementos orgánicos y/o sólidos. La formación de nieblas ácidas se evita empleando supresores químicos, mecánicos o una mezcla de ambos.

Como se ha demostrado en la planta Lince (Chile), una planta moderna puede producir cobre de grado A incluso tratando disoluciones de lixiviación que contienen 50 g/L Cl⁻.

9. OPERACIÓN EN MEDIO AMONIACAL

En la planta Escondida (Chile), se están tratando actualmente concentrados de calcocita con amoníaco; con este proceso se transforma la calcocita en covelita mientras que el azufre no se lixivía; de esta forma se evitan los problemas relativos a la recuperación de amoníaco a partir del sulfato amónico tal

Las posibilidades de empleo de oximas en la extracción de cobre de medio amoniaco se amplían utilizando esta configuración; algunas isotermas de extracción de este metal en medio sulfato amónico/amoniaco mediante oximas comerciales se muestran en la figura 5 (15). No existe una diferencia apreciable en la carga máxima de cobre, en la fase orgánica, con el diferente tipo de oxima empleada, aunque se puede establecer un cierto orden en la forma ACORGA PT5050 (aldoxima) > MOC-80TD (mezcla de cetoxima y aldoxima) > LIX 84 (cetoxima) parecido al encontrado en la extracción de cobre en medio ácido.

10. LA PRODUCCIÓN ACTUAL DE COBRE MEDIANTE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES

En la actualidad existen más de 40 plantas en el mundo que emplean la extracción con disolventes para producir cobre a partir de recursos primarios, aumentando el número de estas en las que el cobre se recupera a partir de recursos secundarios. Como ejemplo de este aumento, la tabla V muestra las nuevas plantas construidas o en proyecto en Chile hasta el año 2000 (16 y 17). Las modernas plantas

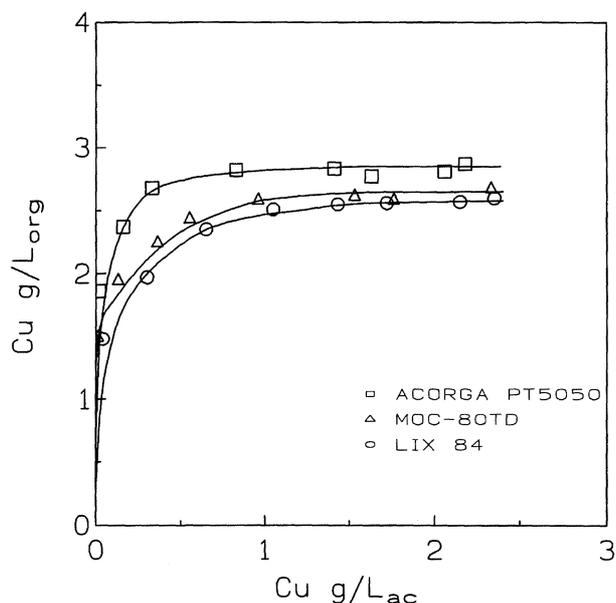


FIG. 5.— Isotermas de equilibrio de extracción de cobre en medio amoniaco mediante oximas (5% v/v en iberfluid). F. acuosa: 3 g/L Cu, 50 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH 9,0. Temperatura: 20°C. Tiempo de contacto: 10 min.

FIG. 5.— Copper loading equilibrium isotherms from ammoniacal media using oximes (5 % v/v in Iberfluid). Aqueous phase: 3 g/L Cu, 50 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH 9,0. Temperature: 20 °C. Contact time: 10 min.

TABLA V.— Plantas que emplean circuitos de lixiviación-extracción con disolventes-electrólisis para recuperar cobre en reciente construcción o en proyecto (Chile) .

TABLE V.— Plants using leaching-solvent extraction-electrowinning circuits for copper recovery in recent production or commissioned (Chile)

Planta	Inversión 10 ⁹ \$	Capacidad (t/año)	Año
Michilla	67	22.500	1994
Chuquicamata	32	12.500	1994
Salvador	34	12.500	1994
Quebrada Blanca	360	75.000	1994
Escondida	260	80.000	1994
Cerro Colorado	290	40.000	1994
Iván-Zar	32	10.000	1994
Punta del Cobre	15	6.000	1994
Tuina	sd	10.000	1994
Salvador	sd	12.500	1994
Collahuasi	300	47.500	1995
Zaldívar	600	120.000	1995
Caleta del Cobre	sd	12.000	1995
Leonor	sd	28.000	1995
Cerro Colorado	sd	15.000	1995
Radomiro Tomic	472	15.000	1995
Mantos Blancos	68	31.500	1996
Manto Verde	178	42.500	1996
Chuquicamata	sd	40.000	1996
Quebrada Teniente	sd	10.000	1996
Punta del Cobre	sd	6.000	1996
Venado Sur	sd	10.000	1996
Enami	sd	10.000	1996
Doña Ada	sd	10.000	1996
Chuquicamata	sd	36.000	1996
Salvador	sd	15.000	1997
El Abra	300	225.000	1997
Andacollo	sd	17.000	1997
Chimborazo	sd	50.000	1998
Escondida	sd	80.000	1998
Mantos Blancos	sd	33.000	1999

tienden a poseer un diseño de dos etapas de extracción y una de reextracción, o dos de extracción y dos de reextracción; en algunos casos puede ser conveniente la inclusión de una etapa de lavado entre las de extracción y reextracción (18).

El tamaño de las plantas de extracción es muy variable, desde las consideradas pequeñas que tratan 0,25 m³/h, hasta los grandes módulos con tratamiento de cerca de 1.440 m³/h. El número de circuitos de extracción-reextracción también es variable, desde sólo un circuito hasta la planta de Phelps Dodge (EE.UU.) donde se tratan cerca de 10.000 m³/h de disoluciones de lixiviación, que provienen de operaciones en montón, en cuatro plantas de extracción con disolventes que alimentan

una sola planta de electrólisis que es capaz de producir 170.000 t/año de cobre como cátodo.

Actualmente, la producción de cobre mediante la secuencia lixiviación-extracción con disolventes-electrólisis está creciendo de forma paulatina, pero continuada. En la figura 6 se muestran datos sobre esta producción comparada con la total y su proyección hasta el año 2000 (19). A comienzos del siglo XXI la producción de cobre mediante esta secuencia operacional será de cerca del 21%.

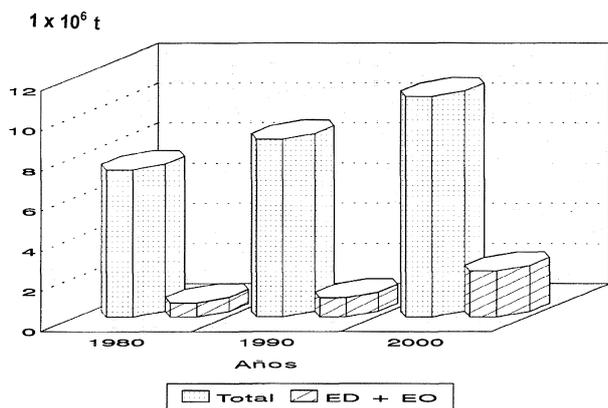


FIG. 6.- Producción mundial de cobre refinado.

FIG. 6.- Worldwide production of refined copper.

REFERENCIAS

- (1) KORDOSKY, G.A. Chemical Metallurgy, Vol. III, I. Wilkomirsky, M. Sánchez y C. Hecker (Eds.), Universidad de Concepción, Chile, 1994.
- (2) ALGUACIL, F.J., MAGNE, L., COEDO, A.G. y DORADO, M.T. Proc. of the XX International Mineral Processing Congress, Vol. 4. H. Hoberg y H. von Blottnitz (Eds.), GDMB, Clausthal-Zellerfeld (Alemania) 1997.
- (3) BOGACKI, M. *Solvent Extr. Ion Exchange*, 15 (5), 1997: 731-755.
- (4) DALTON, R.F., PRICE, R., HERMANA, E. y HOFFMAN, B. *Min. Eng.*, 40, 1988: 24-31.
- (5) ALGUACIL, F.J. *Rev. Metal. Madrid*, 23 (3), 1987: 172-188.
- (6) Henkel/Mid, Red Line LIX Technical Bulletins, Tucson, (EE.UU.), 1990-1995.
- (7) Cox, M. Principles and Practices of Solvent Extraction. J. Rydberg, C. Musikas y G.R. Choppin (Eds.). Marcel Dekker, Nueva York (EE.UU.), 1992.
- (8) Allco Chem. Corp. Moc Extractants Technical Bulletins, Gilbert (EE.UU.), 1993-1996.
- (9) SZYMANOWSKY, J. Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy. CRC Press. Boca Raton (EE.UU.), 1993.
- (10) RITCEY, G.M. Principles and Practices of Solvent Extraction. J. Rydberg, C. Musikas y G.R. Choppin (Eds.). Marcel Dekker, Nueva York (EE.UU.), 1992.
- (11) JENKINS, J.G., WHITMAN, B.A., WITT, J.K. y GORT, W.M. Reagents for Better Metallurgy. P.S. Mulukutla (Ed.), SME, Albuquerque (EE.UU.), 1994.
- (12) MATTISON, P.L., KORDOSKY, G.A. y CHAMPION, W.H. Hydrometallurgy: Research, Development and Plant Practice. K. Osseo-Asare y J.D. Miller (Eds.), TMS. Warrendale (EE.UU.), 1983.
- (13) JENKINS, J.G. 1991 Arizona Conference of AIME. Tucson (EE.UU.), diciembre 1991.
- (14) SCHWAB, W. y KEHL, R. Proc. of the XX International Mineral Processing Congress. Vol. 4, H. Hoberg y H. von Blottnitz (Eds.). GDMB (Clausthal-Zellerfeld) Alemania, 1997.
- (15) ALGUACIL, F.J. Resultados sin publicar.
- (16) CORTES, R. Proc. Congreso Hidro-Electrometalurgia del Cobre. Viña del Mar (Chile), agosto-septiembre 1994.
- (17) HURTUBIA, M.A. Tesis de Grado de Ingeniero Civil Metalurgista. Universidad de Santiago. Santiago (Chile), noviembre 1994.
- (18) AVENDAÑO, C. y DOMIC, E. Chemical Metallurgy, Vol. III. I. Wilkomirsky, M. Sánchez y C. Hecker (Eds.). Universidad de Concepción, Chile, 1994.
- (19) AMORES, M., COEDO, A.G. y ALGUACIL, F.J. *Hydrometallurgy*, 48, 1998: 239-249.