



Proyecto FONDEF ID20110318

Desarrollo de Prototipo de Oxidación Avanzada para la Estabilización de Efluentes Mineros Arsenicales



ESCUELA DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA

Tecnologías actuales y emergentes en la oxidación del As-(III) a As-(V) y su estabilización en el largo plazo

Dr. Enrique ROMÁN E.

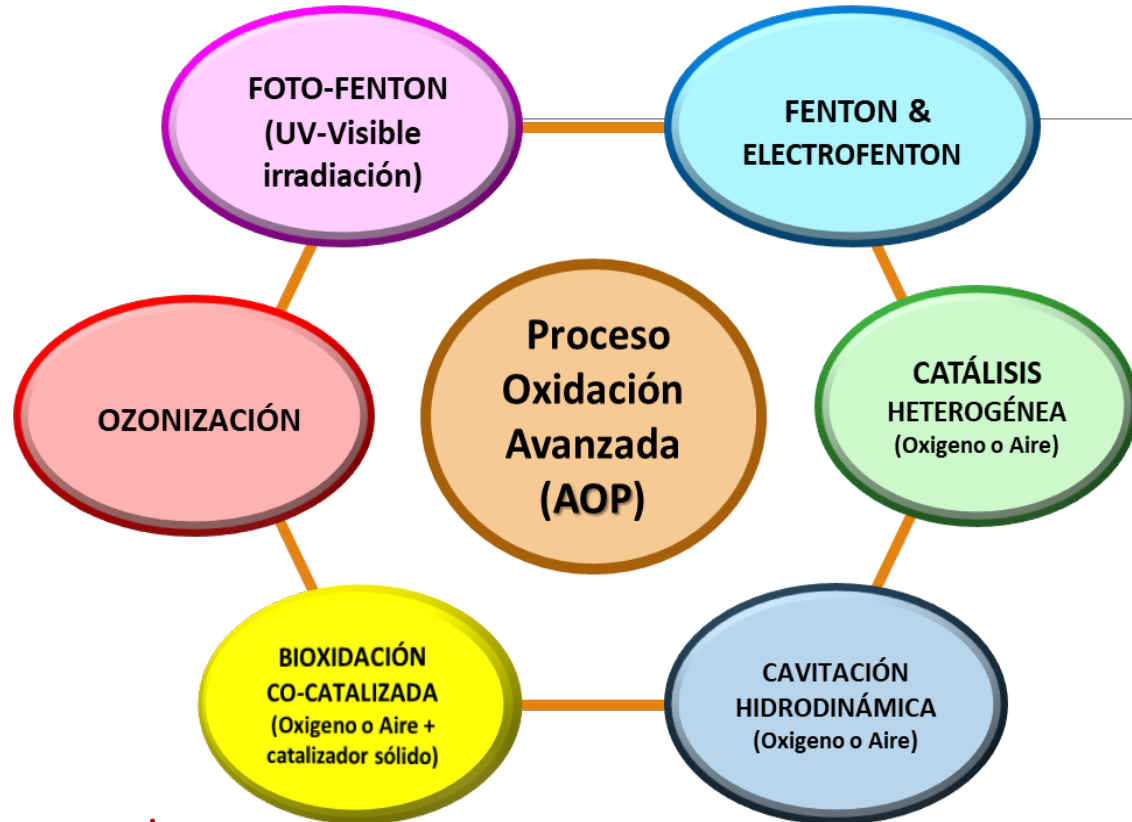
24.11.2022



Agenda

- 1. Definiciones básicas de un Proceso AOP (*Advanced Oxidation Process*)**
- 2. Situación actual de la Oxidación y Estabilización de Arsénico de efluentes ácidos del Área FURE (*Fundición y Refinería Electrolítica*)**
- 3. Tecnologías Avanzadas de Oxidación del Arsénico-III en altas concentraciones en efluentes ácidos del FURE**
- 4. Visiones de la Estabilización del residuo final en el largo plazo**
- 5. Conclusiones**

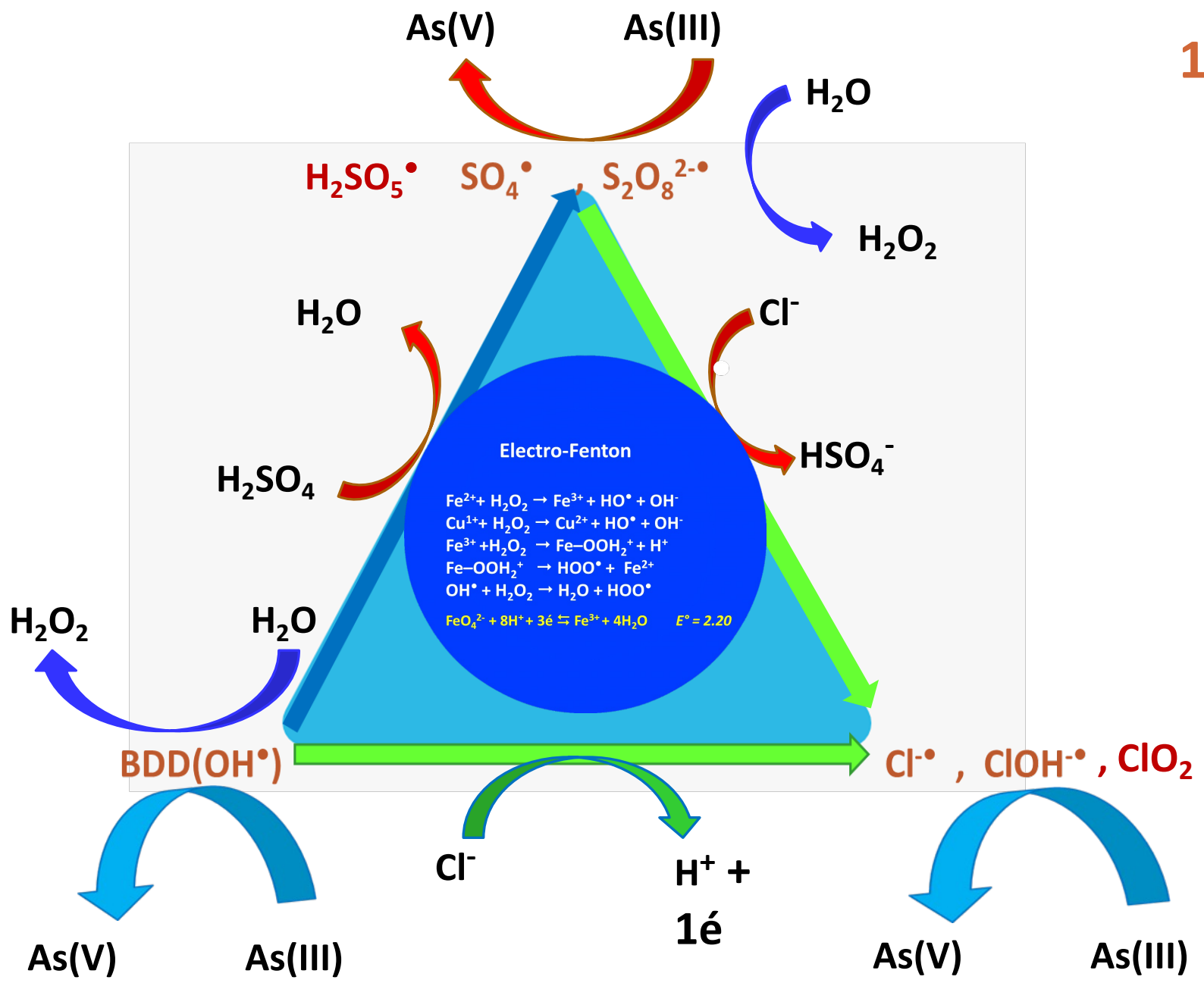
1. Definiciones básicas: Proceso de Oxidación Avanzada del Arsénico-III



Procesos **AOP** comprenden la oxidación catalítica de una especie química orgánica o inorgánica y su consiguiente separación posterior del sistema, caracterizado por:

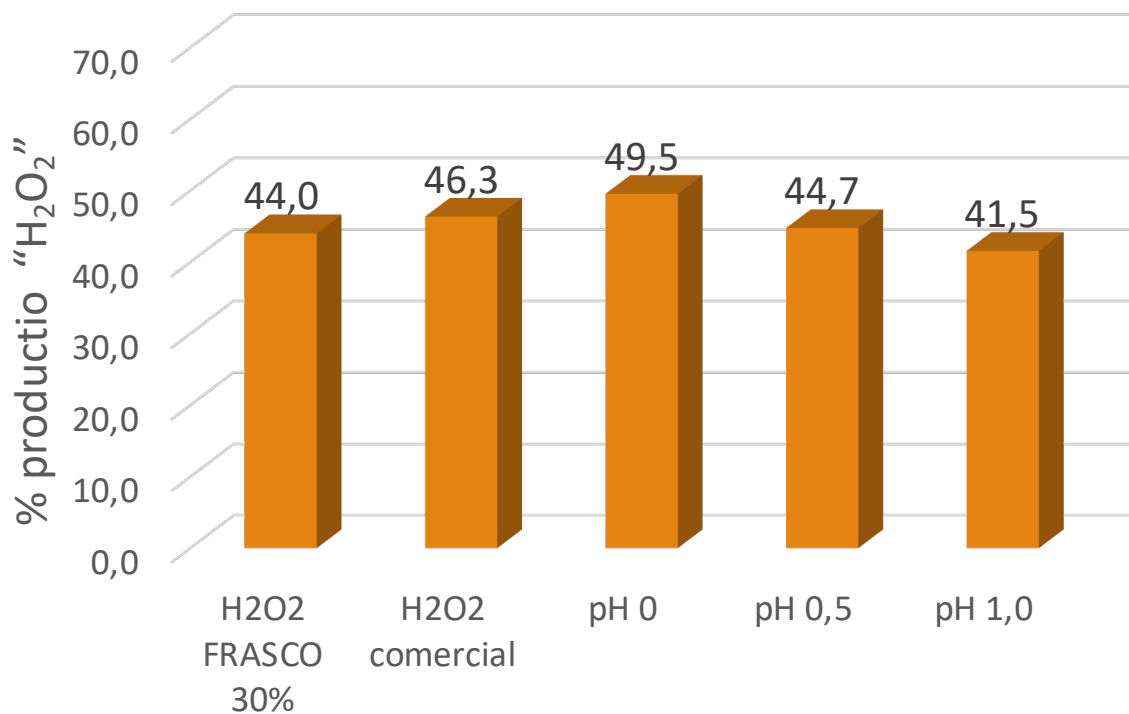
- I. Un proceso basado en la activación de la molécula agua generando especies oxigenadas reactivas (**ROS**) del tipo radicales libres tales como **HO[•]** , **HOO[•]** , **O₂^{-•}**
- II. Un proceso químico o electroquímico, que genera otras especies **ROS** o radicalarias en medio de ácido sulfúrico, Fe²⁺ y iones cloruros, tales como las **ROS** siguientes: **H₂SO₅[•]** , **SO₄^{•-}** , **Cl[•]** , **ClOH^{-•}** , incluyendo el ion paramagnético ferrato **HFeO₄¹⁻** en medio ácido

1. Definiciones básicas: Mecanismo ECC Electrochemical-Catalytic- Chemical Mechanism

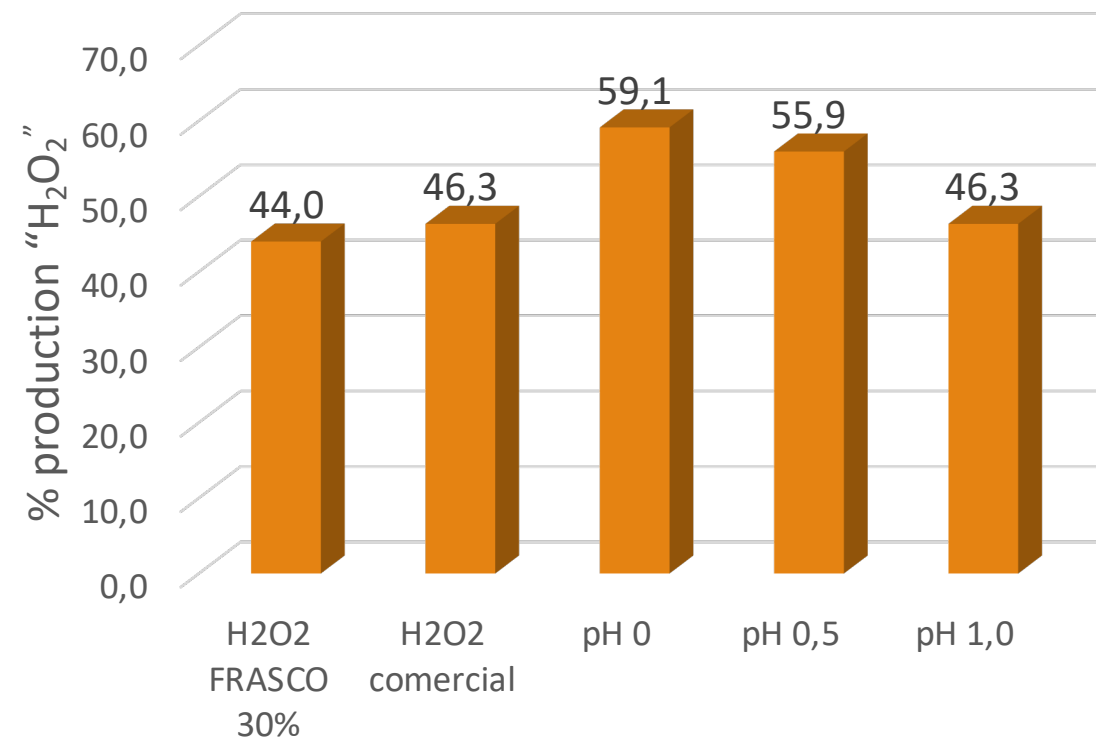


**H₂O₂ + ROS analizadas por Titulación Permanganométrica Generadas por electrólisis de H₂SO₄ 1M + Na₂SO₄ 1 M a 40°C
Ánodo BDD Cátodo de Ti**

% H₂O₂ + ROS a 40°C



% H₂O₂ + ROS a 10°C



2. Situación actual de la Oxidación y Estabilización de Arsénico de efluentes ácidos del FURE

Efluente EPAS a tratar Planta ATP	Caudal m ³ /d	H ₂ SO ₄ g/l	As ³⁺ g/l	Fe ²⁺ g/l	Cu ²⁺ g/l	Sb ³⁺ g/l	Bi ³⁺ g/l	Cl ⁻ g/l	F ⁻ g/l	SO ₂ g/l
Chuquicamata, (Codelco)	2.000	35	12	0,5	0,5	0.15	0,08	0.18	0.65	0,93
Teniente, (Codelco)	500	65,5	8,5	0,56	3,10	0.26	0,20	0,2	0.50	0,60
Potrerosillos, (Codelco)	525	27	7	0,5	0,5	0,014	ND	ND	ND	ND
Ventanas, (Codelco)										
K1	15	60	30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K2	220	12	0.6- 1,0	0,5	0.5	ND	ND	ND	ND	ND
DMH, (Codelco)	1.920	31,2	18,2	0,10	0,7	0,28	0,15	0,47	0,13	0,5
Chagres (Anglo)	76,8	30 a 50	10	ND	4	ND	ND	6	5,3	1,4
Alto Norte (Glencore)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HVL (ENAMI)	480	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ecometales (Efluente PLS)	ND	46.3	3,0 13,3 (As(V))	7.8	40	0.13	ND	ND	ND	ND

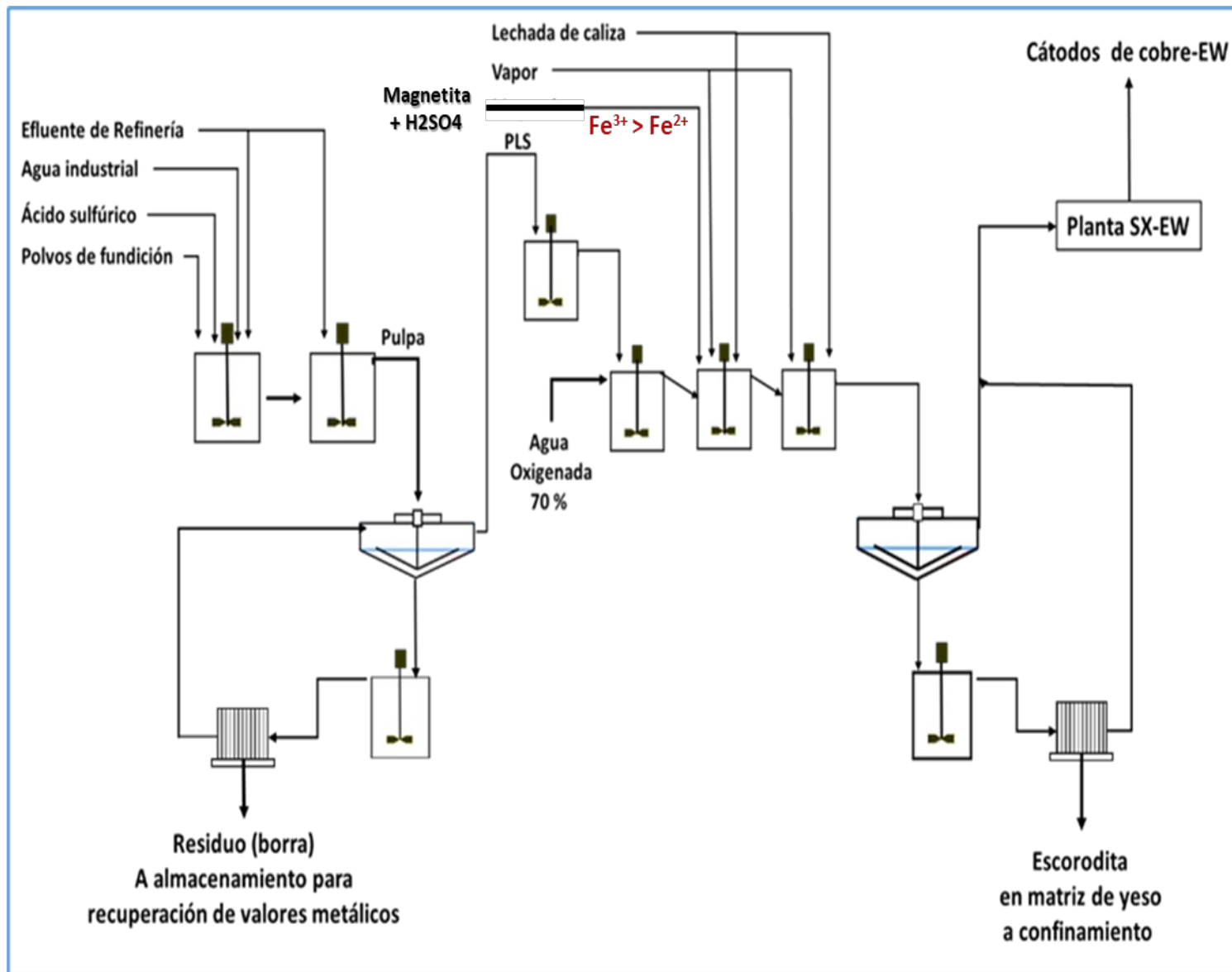
*ND: no disponible

Efluentes de Ácidos de Fundiciones de Cobre y de

- Todos presentan altas concentraciones de ácido
- Todos presentan altas concentraciones de arsénico As(III)
- Valor económico presente:
 - ✓ Cu
 - ✓ H₂SO₄
 - ✓ Agua
 - ✓ Sb y Bi
- Estimación: **50.000 ton/año de arsénico deben ser estabilizados en el largo plazo desde estos efluentes ácidos generados en el área FURE**

Tecnología Vigente	Oxidación de Arsénico	Residuo Final a confinamiento	Fundiciones que la aplican	Fortalezas	Debilidades
<p>Outotec (proceso antiguo)</p> <p>Lurgi-Mitsubishi</p> <p>Ambos procesos precipitan el As(III) con cal a pH 10 a 11</p>	<p>No aplica</p>	<p>Arsenito de calcio, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$, en matriz de yeso</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Efluente EPAS: Todas en Chile. Parcialmente la Fundición de Caletones, Div. Teniente ▪ Mundialmente se aplica todavía en Fundiciones de la mediana Minería 	<p>Presenta los menores costos comparativos de CAPEX y OPEX</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuo final no cumple con Tests TCLP ▪ No cumple normativas de confinamiento del residuo de manera sustentable ▪ Altos volúmenes de residuo final generado: requiere vertederos gigantes

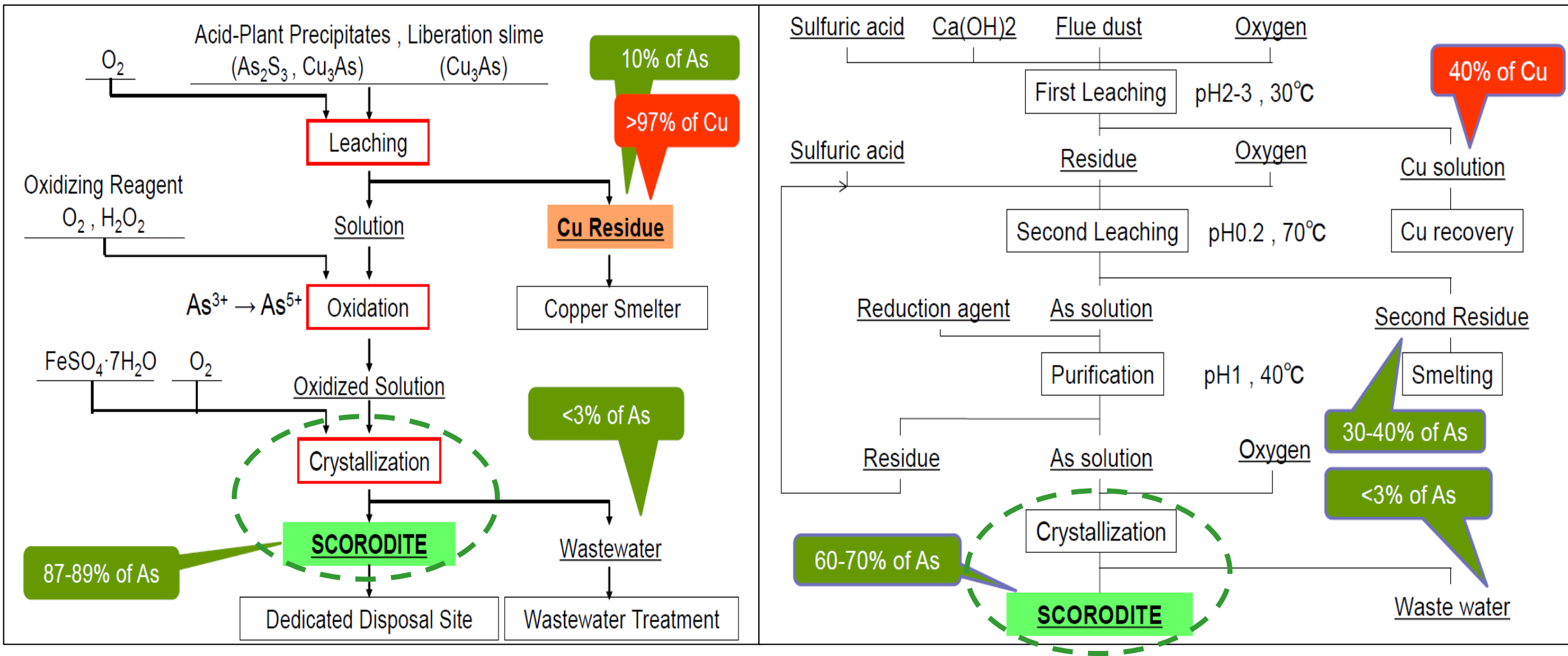
Tecnología Vigente	Oxidación de Arsénico	Residuo Final a confinamiento	Fundiciones que la aplican	Fortalezas	Debilidades
<p>Ecometales Ltd.</p> <p>Proceso Triple A</p> <p>Actualmente proceso implementado rata polvos de fundición y Descartes de Refinería</p>	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O₂ al 70% (w/w) - Magnetita: fuente de Fe - Caliza (40 μm) - Temperatura oxidación y precipitación de arsénico. 85 a 90°C - Tiempo residencia > 8 hrs 	<p>Escorodita cristalina</p> <p>FeAsO₄x2H₂O (2 a 5μm) en matriz de yeso con un 10 a 12 % de contenido de As total</p>	<p>Se aplica solo en Ecometales Ltd., y a nivel mundial</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuo final estable en el largo plazo: aprueba tests TCLP y normas de disposición en vertederos de residuos peligrosos ▪ Recupera valores económicos: cobre, agua y en el corto plazo Ge, Sb, Ag (R&D en curso) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto costo: triplica los costos unitarios del proceso Lurgi-Mitsubishi. ▪ Tiempo de residencia: 8 a 10 hr a 90°C ▪ Insumo energía: alto ▪ Insumo H₂O₂: alto, sobre consumo del reactivo 50 a 90 % ▪ Cristales de escorodita (2 a 5 μm) ▪ Alto volumen y masa a confinar por la presencia de yeso .



ECOMETALES-Patente Ch.-2014

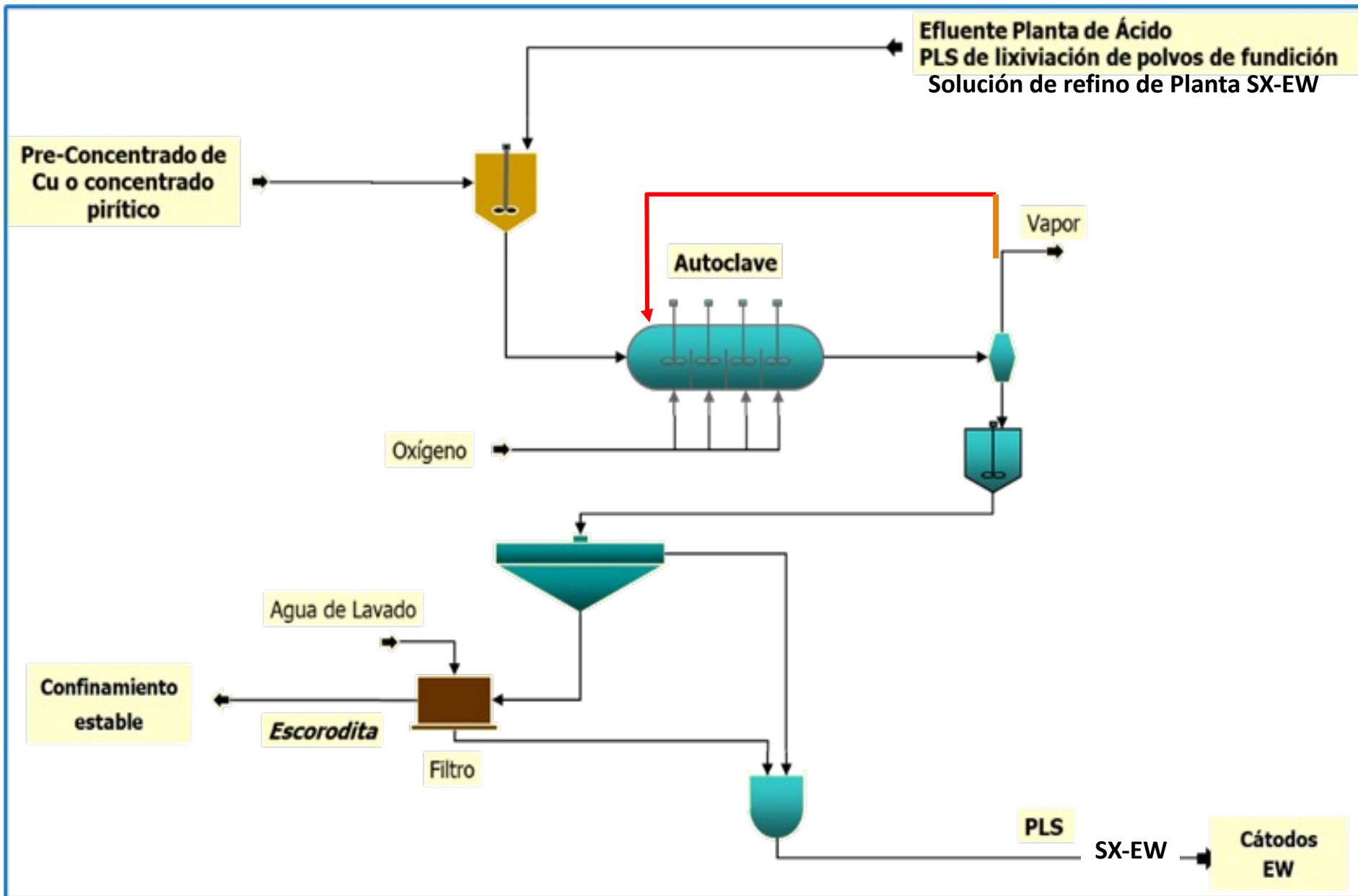
Tecnología Vigente	Oxidación de Arsénico	Residuo Final a confinamiento	Fundiciones que la aplican	Fortalezas	Debilidades
<p align="center">DMSP® (Dowa Mining Scorodite Process)</p> <p>Vigente en Kosaka Smelter y en otras fundiciones de Japón</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Inyección de O₂ o aire - Caliza - Temperatura oxidación y precipitación de arsénico. 85 a 90°C - Tiempo residencia < 3 hrs, (NOTA: es una reciente innovación) operar en presencia de óxidos férricos 	<p>Escorodita cristalina FeAsO₄x2H₂O (30 μm) en matriz de yeso y óxidos férricos</p>	<p>Se aplica en varias FURE de Japón</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuo final estable en el largo plazo: aprueba tests TCLP y normas de disposición en vertederos de residuos peligrosos en la misma FURE ▪ Recupera valores económicos: cobre, agua y otros elementos de valor: Cu, Ag, Au (PGM), Pb, Sb, Bi, Se, Te, SiO₂, etc. Bajo un concepto de Planta de Tratamiento integral de Efluentes y residuos industriales (Minería urbana) (ECO-Town en Kosaka) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto costo: pero el beneficio económico de una Planta Integral de Tratamiento supera los costos. (Kosaka Eco-Town) ▪ Tiempo de residencia con innovación reciente: < 3 h a 90°C ▪ Insumo energía: alto ▪ Cristales de escorodita (20 a 30 μm), en condiciones semi-anóxicas, microorganismos reducen el As(III) a As(V) liberándolo al ecosistema vía nivel freático

DMSP[®] Process



DOWA Metals & Mining Co. Ltd. Seminario de Arsénico en Tokyo. 2018

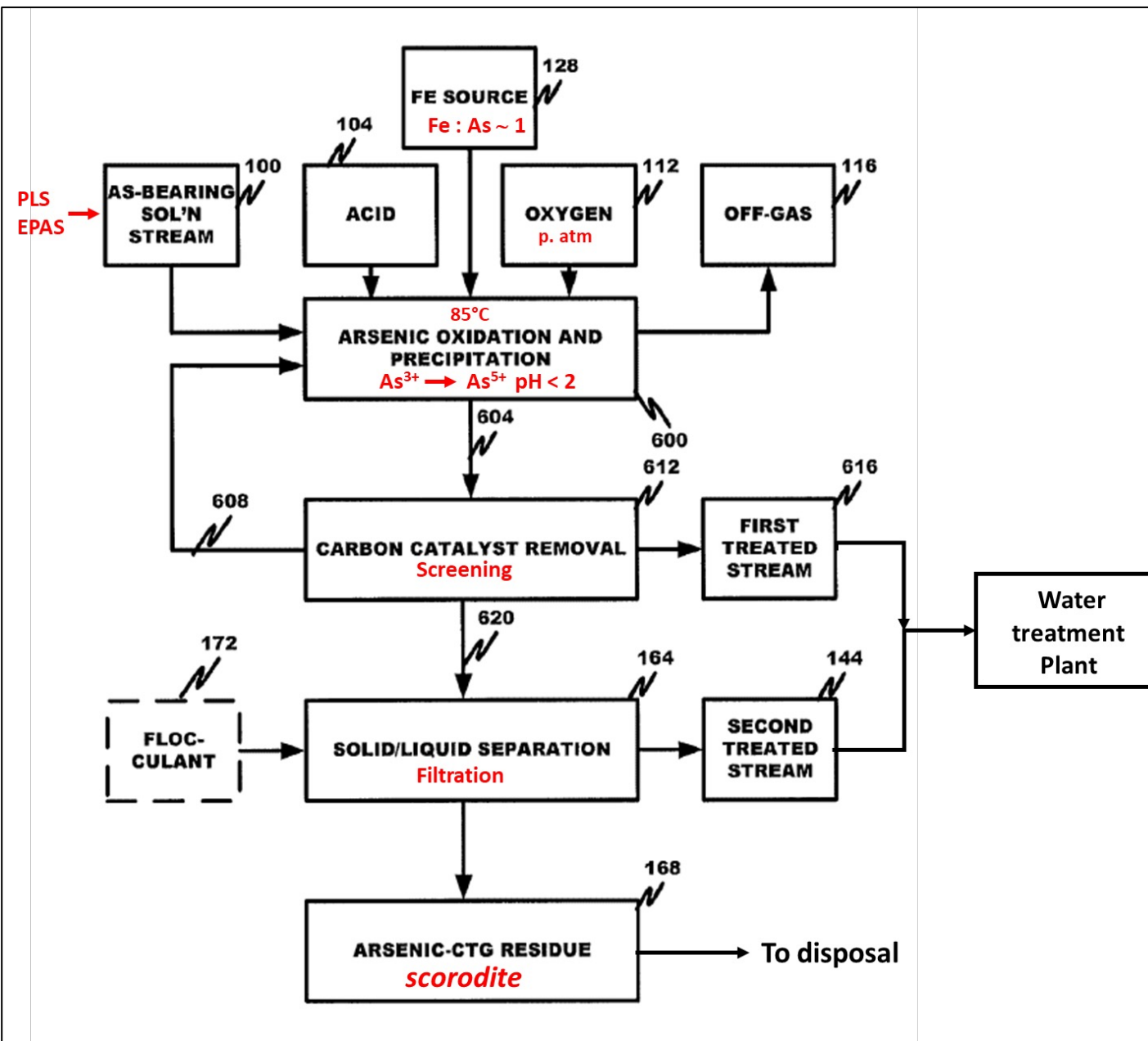
Tecnología Vigente	Oxidación de Arsénico	Residuo Final a confinamiento	Fundiciones que la aplican	Fortalezas	Debilidades
<p align="center">Proceso Hidrotermal de precipitación de escorodita</p>	<ul style="list-style-type: none"> - O₂ a presión (110 psi); temperatura (150 o 200°C) en autoclave - Arsénico presente en <u>concentrados de cobre</u> - Agua (Refino de Plantas LIX-SX-EW) y ácido - Tiempo de residencia: < 1 ½ hr 	<p align="center">Escorodita en matriz de óxidos férricos y de ganga</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kennecott Copper Min. (USA) ▪ FreeportMcMoRan (Morenzi) USA ▪ Saganoseki, Tamano smelters and refineries (Japón) ▪ Fundiciones China (Donging-2018) ▪ Ecometales (en etapa de decisión gerencial de Codelco) 	<ul style="list-style-type: none"> - Tiempo residencia corto (1 ½ hrs). - Residuo estable en el largo plazo. - Autógeno: alimentación contienen fuente de azufre-sulfuro, calculada - Pueden operar bajo un concepto de tratamiento integral de efluentes lo cual el beneficio supera los costos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ CAPEX alto, comparativamente mayor a otros procesos, pero OPEX es competitivo ▪ Elementos PGM (Ag, Au, Pd, e6c.) se concentran en fases sólidas asociadas a la ganga. Requiere otro proceso especial para recuperar estos elementos de valor.



Proceso Codelco

- TRL 7 a 8
- Patente chilena concedida, N° 45.005 Agosto, Chile, 2009.

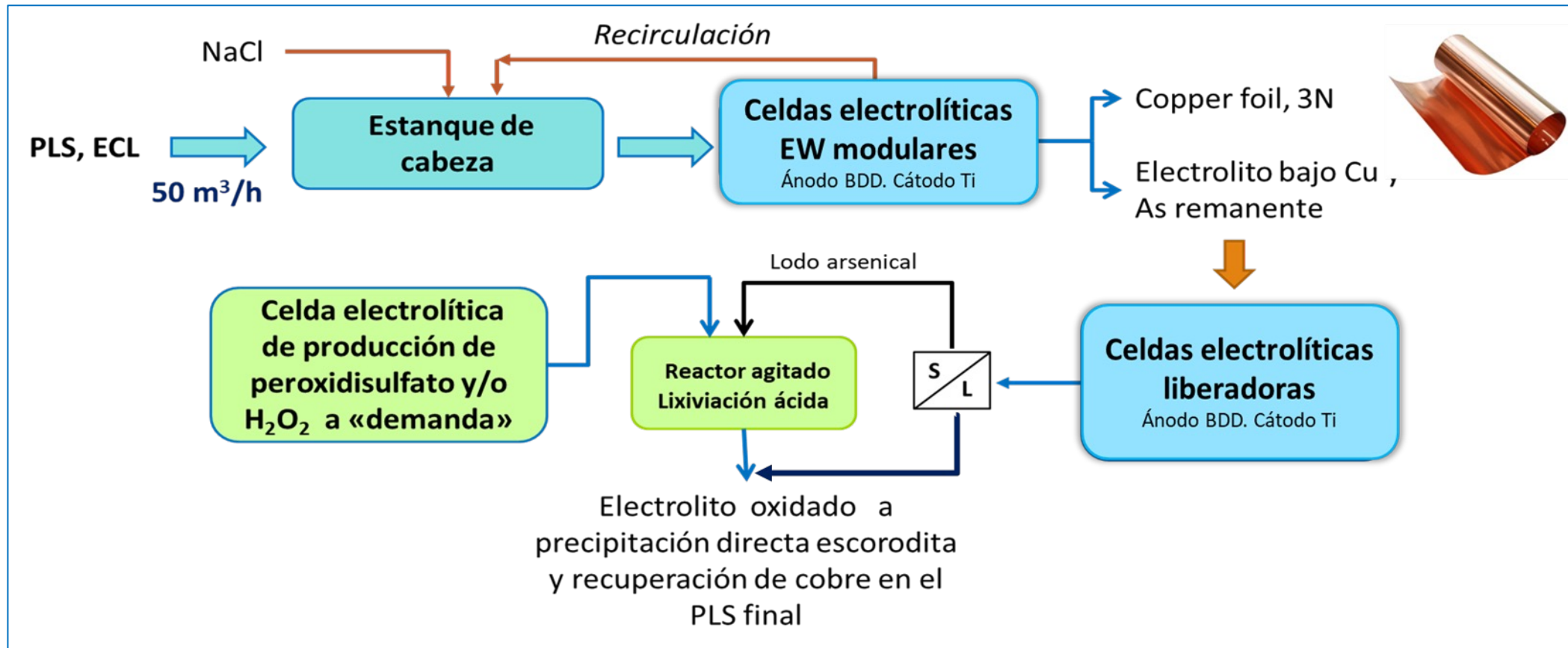
Tecnología Vigente	Oxidación de Arsénico	Residuo Final a confinamiento	Fundiciones que la aplican	Fortalezas	Debilidades
<p>PROCESO Barrick</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Carbón activado cataliza en superficie la oxidación del arsénico-(III) por oxígeno o aire inyectado - Temperatura: 85°C - Adición de sales férricas o ferrosas - Tiempo de residencia alto: 6 hrs 	<p>Escorodita en matriz de óxidos férricos</p>	<p>Vigente en Barrick Gold Co. en la explotación de minerales de oro y minerales complejos</p>	<p>Opera en minería del oro en la cual el carbón activado es un insumo fundamental</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Complejo manejo de la pulpa de carbón activado en cuanto a transferencias y lavado de pulpa, además de la reactivación de la superficie de C* - Residuo final de arsénico contiene C* en micropartículas: se desconoce su efecto en la estabilidad en largo plazo de la escorodita confinada



Proceso BARRICK

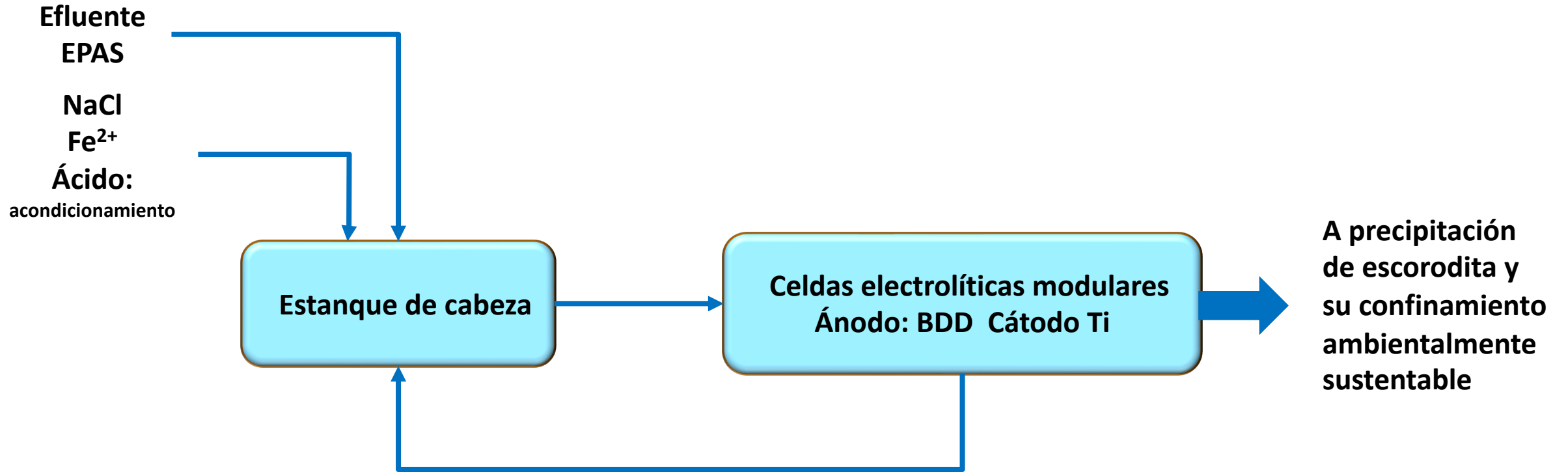
- Oxidación catalítica y precipitación de arsénico desde efluentes ácidos con altas concentraciones de arsénico
- (BARRICK Gold. Co. Patente-2014), con algunas modificaciones introducidas

3. Tecnologías Avanzadas de Oxidación del Arsénico-III en altas concentraciones en efluentes ácidos del FURE



Proceso EA2OP (Patente PUC): Electrolytic Advanced Arsenic Oxidation Process
Aplicación al PLS de Ecometales: Electrowinning con ánodos de BDD





Proceso EA2OP (Patente PUC): *Electrolytic Advanced Arsenic Oxidation Process*
Aplicación a efluentes EPAS: Oxidación electrolítica de As(III) antes de precipitación de scorodita



Otras tecnologías avanzadas que se están anunciando para efluentes ácidos

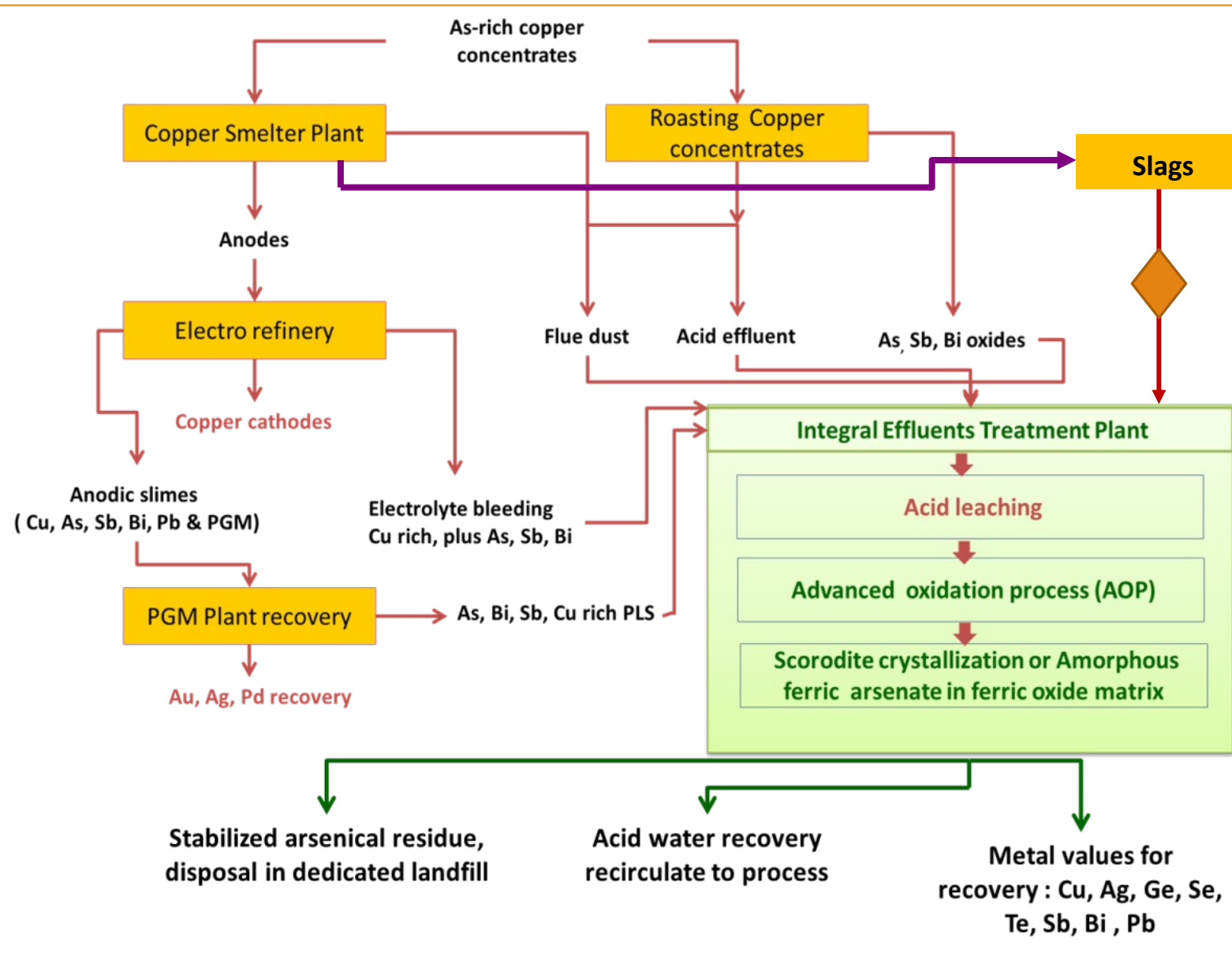
1. **Tecnología chilena *DEMP* patentada que emplean celdas electrolíticas con compartimentos anódicos y catódicos, separados por una membrana de intercambio iónico aplicados a efluentes metalúrgicos, a la fecha sin implementación industrial**
2. **DOWA Metals & Mining Co. Ltd. Optimiza su proceso DMSP® bajo un concepto de AOP de As(III) consistente con una oxidación catalítica del arsénico sobre óxidos férrico soportada con inyección de O₂ y siempre a 90°C, lográndose reducir el tiempo de residencia desde 8 hrs a menos de 3 hrs.**
3. **Foto-electrolisis de efluentes EPAS y PLS con alto arsénico-(III) empleando electrodos de titanio micro y nano-dopados fotoactivos bajo irradiación solar. Grupo de estudio: PUC-Departamento de Ingeniería de Minas. En el marco de este Proyecto FONDEF los resultados preliminares son auspiciosos**
4. **Biooxidación catalítica soportada de As-(III) empleando microorganismos específicos. Resultado rápida oxidación y precipitación de As-V en una matriz de óxidos férricos (tecnología PUC resultante de pruebas de concepto en Proyecto FONDEF) Tiempo de residencia cortos comparativamente con bioprocesos como el THIOTEQ™ Scorodite de Paques**

4. Visión de la Estabilización del residuo final en el largo plazo



My way

En el escenario de una Planta TIE “Tratamiento Integral de Efluentes”



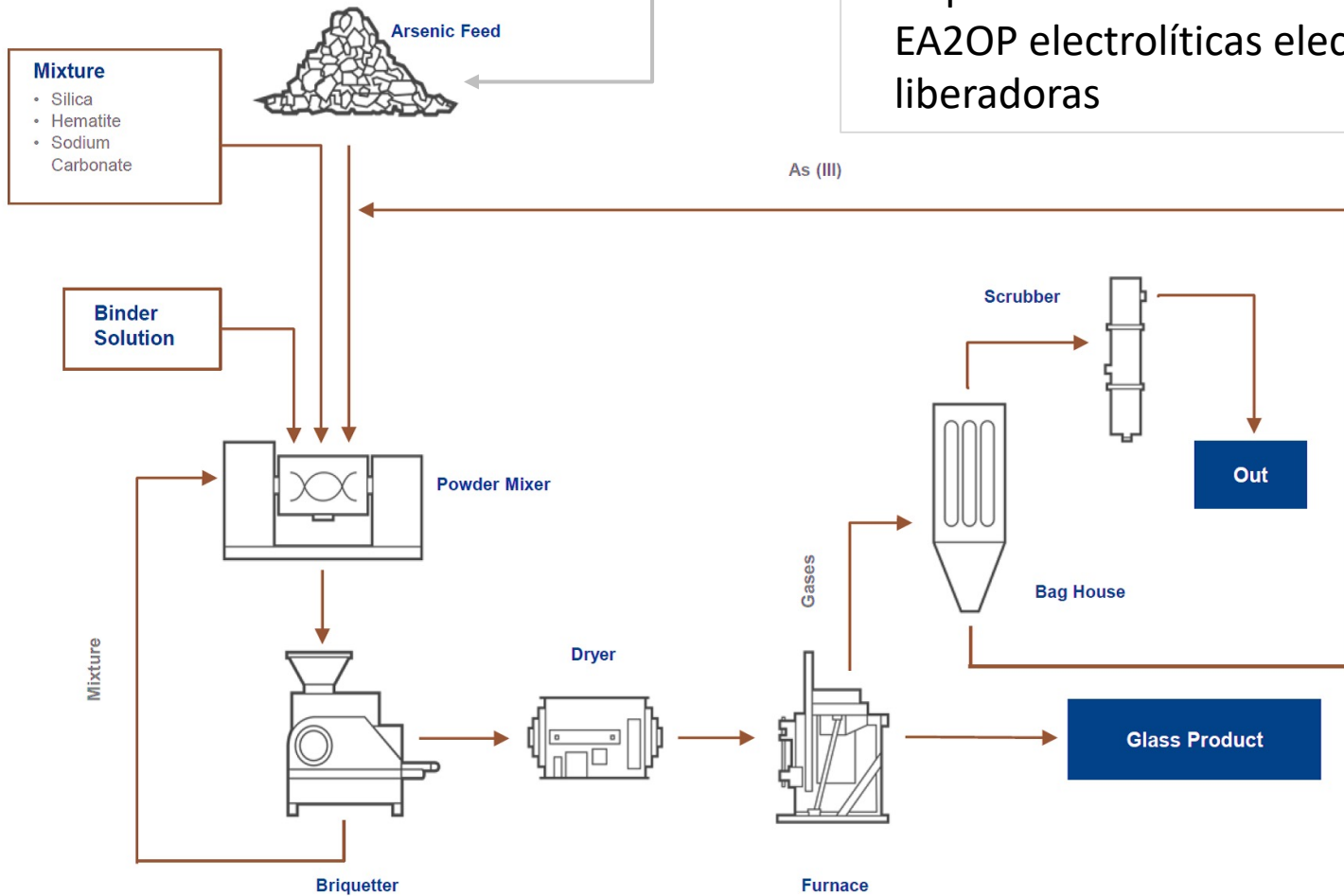
- Término acuñado en el año 1991 en el CIMM
- Unifica todos los efluentes ácidos y residuos sólidos en una sola Planta de Tratamiento en orden racionalizar instalaciones y recursos secundarios
- Los residuos pasan a ser recursos secundarios que se reciclan para extraer los elementos de valor contenidos en el contexto de una economía circular incluyendo la minería urbana
- Racionaliza el uso de agua: la recupera y la recicla a distintos procesos
- Residuos peligrosos finales: son encapsulados con materiales propios derivados de la Planta TIE de la Compañía Minera
- **TIE:** Tecnología amigable con el ecosistema

Focos de R&D que entregarán una mayor sustentabilidad de tratamiento del Arsénico

- TCLP es un tests de toxicidad; bien podría ser un tests distinto que cubra la acción de microorganismos reductores de As-(V) que están presentes en profundidades de los vertederos sujetos a lluvia, nieve o humectación por el nivel freático. Un fenómeno que ocurre en la naturales y demostrado por el ciclo de vida del As.
- A la fecha se está requiriendo encapsular la scorodita y los arseniatos y arsenitos férricos adsorbidos a matrices de óxidos férricos para no solo cumplir con el test TCLP sino para demostrar impermeabilidad del residuo al contacto con microorganismos, agua y sustancias bio-orgánicas presentes que se introducen al vertedero por drenaje o por contacto con el nivel freático
- Líneas de R&D en encapsulamiento de la scorodita más recurrentes son:
 - ❖ En gel de hidróxido de aluminio
 - ❖ En alúmino silicato-Fe₂O₃ (geopolímero) a escala micrométrica y macro en el bloque resultante (sin yeso)
 - ❖ En fosfato alúmino silicato
 - ❖ Por vitrificación

GlassLock™ Process – Circuit

- Vidrio reciclado
- Escoria HLE = FeSiO_4
- Depósitos catódicos de celdas EA2OP electrolíticas electro liberadoras



Una solución pirometalúrgica

- Arsénico total del residuo es integrado a una fase vidrio
- Estabilidad ambiental más que en el “largo plazo”
- Oportunidad de explorar esta vía?
- Se instaló una Planta demo en Namibia (África)



5. Conclusiones

1. En este Proyecto Fondef se logra una solución tecnológica de oxidación del arsénico contenido en altas concentraciones en efluentes metalúrgico del área FURE de la minería del Cobre, basada en los conceptos que entrega la AOP
2. Esta Tecnología A2OP elimina el uso de agua oxigenada insertándose perfectamente en una Planta Integral de Tratamiento de efluentes metalúrgicos con recuperación de elementos de valor, además de agua.
3. Lo anterior permite afirmar que una Planta TIE más reciclaje, se sustenta tanto económicamente como con el cumplimiento real de la estabilidad en “largo plazo”
4. El residuo final sin valor, debería ser encapsulado de manera eficiente (impermeable en el “bloque depositado”), y a escala micro, el Arsénico es fijado en su matriz de óxido férrico y protegido por una envoltura compacta e inerte frente a una adherencia de microorganismos y/o acción de sustancias bio-orgánicas que pudieren permear en el vertedero. **Y sin yeso presente**