

Comportamiento de minerales sulfurados de arsénico en la tostación.

Ernesto Nielson.

Facultad de Ingeniería- Instituto de Investigaciones Mineras.

Resumen:

En los últimos años la presencia de arsénico acompañando a minerales sulfurados de cobre se ha incrementado debido al agotamiento de depósitos limpios y en un futuro cercano la presencia de este metal será aun mayor. Al considerar que la demanda de cobre no ha visto signos de estancamiento, si no por el contrario se ve a futuro un crecimiento en la demanda del metal rojo, el arsénico se convertirá en un serio problema a enfrentar y todo un reto para quienes desarrollamos la industria minera la cual podría verse seriamente afectada.

En la práctica industrial, una de las rutas para atrapar el As, en el proceso de fundición es purgar los polvos y tratando por vías hidrometalúrgicas.

Con el objeto de que el concentrado de Cu llegue a las plantas de fusión libre de As se estudia el comportamiento de este tipo de minerales frente al proceso de tostación.

Para tal objeto se estudia su comportamiento en un ambiente oxidado a diferentes temperaturas de oxidación, granulometrías y tiempo de exposición. Determinando de esta manera la transformación efectuada por las especies originarias de la muestra, caracterizadas en forma química y mineralógica, además de su cinética en un ambiente oxidante.

Palabras Claves: Arsénico, Tostación, Concentrado.

1- Introducción:

Minerales de cobre conteniendo arsénico en su estructura como por ejemplo enargita (Cu_3AsS_4) son comúnmente encontrados en pequeñas cantidades en muchos depósitos minerales. Esta presencia de arsénico acompañando a minerales sulfurados de cobre se ha incrementado últimamente debido al agotamiento de depósitos limpios y será aun mayor su presencia en el futuro.

Es importante recordar que el contenido de los concentrados de metales tales como el cobre siempre es distinto. Esto se puede atribuir al lugar de procedencia (ya que cada yacimiento tiene sus características particulares) y a que el contenido del yacimiento no es homogéneo. Por tal motivo el concentrado tendrá contenidos similares pero no iguales, a pesar de que se trate de mineral del mismo yacimiento. Por lo tanto, cada concentrado tendrá un grado de concentración distinto y un valor diferente dependiendo de sus características.

Los concentrados son un producto que se comercializa a nivel mundial y deben pasar por la fundición y refinación para obtener de ellos metales con un mayor nivel de pureza.

En el caso que el concentrado tenga presencia de arsénico, el contenido de este elemento es penalizado. Se ha establecido en el contrato que se castigará el contenido de arsénico que esté por encima de 0.2% por tonelada (consistiendo la penalidad en US\$ 1.5 por cada 0.1% de exceso). Como el concentrado tiene 0.5% de arsénico por

tonelada, deberá pagar por los 0.3% de exceso, entonces se penalizará con US\$ 4.5 por cada tonelada de concentrado.

En miras a resolver este problema algunos procesos han sido propuestos. Algunos de estos métodos propusieron la separación de minerales con arsénico por medios de flotación selectiva utilizando vías electroquímicas. Otro enfoque que se dio fue la lixiviación acida de minerales conteniendo arsénico. Durante la lixiviación química se pudo determinar que la enargita no tiene una rápida cinética de lixiviación. Además se determinó que uno de los productos que se forman podría ser el causante de la lenta disolución del mineral. Azufre elemental, que es también mencionado como el causante de la pasivación de calcopirita, fue observado en dicho estudio como el elemento pasivante.

Otra opción estudiada en profundidad en aquellos concentrados con altos contenidos de arsénico es la tostación, en donde permite la eliminación del As mediante la volatización, los elementos eliminados en el gas son colectados por condensación a la forma de sulfuros. Tiene la ventaja de ser un proceso intensivo, con reactores de volúmenes pequeños y versatilidad en la operación. Se requiere en este caso el análisis de la condensación y estabilización de los sulfuros, donde la vitrificación es una opción atractiva.

Mediante la evaluación de diferentes estudios se puede analizar que en el procesamiento de concentrados de cobre (Figura 1), las mayores emanaciones de Arsénico ocurren en el proceso de Fusión, es por tal motivo que el objetivo fundamental de este proyecto es analizar de que manera se puede evitar que llegue el arsénico a este proceso.

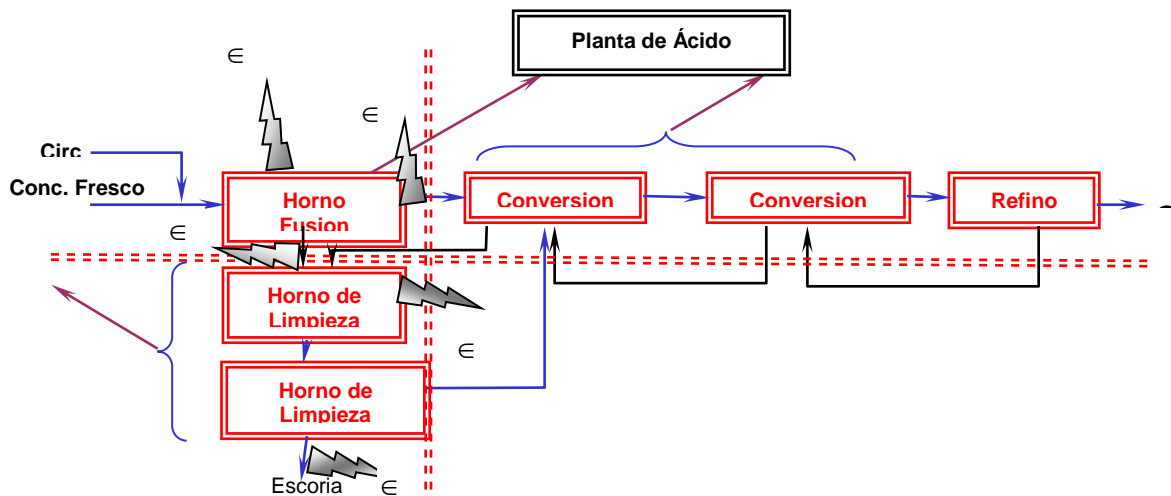


Figura 1: Flowsheet de Procesamiento de concentrados de Cobre.

2-Metodología Experimental:

Una vez determinado que el proceso de mayor emanación es el proceso de fusión, se analiza como tratamiento previo la tostación de concentrados. Por lo tanto se analizan concentrados nacionales proveniente del norte del país para verificar el comportamiento del As frente al proceso.

Se realiza un estudio microestructural en muestras de concentrados de cobre provenientes de los procesos de flotación “rogueher”. Resulta relevante para este estudio

poder determinar los distintos constituyentes minerales presentes en los concentrados e identificar las fases que se hallan en las partículas. Como primera media se realiza una caracterización mineralógica en microscopio electrónico de barrido (SEM) del IFIR y se le aplicó la técnica de espectroscopia de energía dispersa (EDS) con el software Phoenix. Antes de ser introducidas al microscopio las mismas fueron metalizadas con oro paladio para que sean conductoras.

Conjuntamente con esta caracterización se realizaron análisis químicos con digestión acida y determinación instrumental por medio del ICP Perkin Elmer para elementos minoritarios y para los elementos mayoritarios se determinó la concentración por medio de AA Perkin Elmer 100.

Posteriormente se diagramaron ensayos experimentales con el fin de estudiar el comportamiento del As frente a la Tostación en donde se estudiaron las siguientes variables:

- ✓ Temperatura de operación.
- ✓ Tiempo de exposición.
- ✓ Granulometría de los concentrados.
- ✓ Efecto de atmosfera

Todos los ensayos se realizaron sobre 0.5 gramos de concentrado, en crisoles de porcelana que no afecta las reacciones durante el proceso, posterior al pesado se colocó el crisol en horno mufla con atmosfera contraída según los ensayos diagramados.

Los productos obtenidos se volvieron a pesar y posteriormente se analizaron su composición química de las mismas formas que la materia prima.

3- Análisis de Resultados.

✓ Análisis Mineralógicos:

El Análisis mineralógico mediante DRX utilizando un Difractómetro Philips WP 1011, en donde se determina que en general las muestras están compuestas en su mayoría por calcopirita (CuFeS_2), la cual se encuentra en gran porcentaje como partículas libres, en cuanto al hierro lo encontramos como pirita (FeS_2) en menor proporción, así mismo se observan trazas de molibdenita (MoS_2), como partículas muy finas. A modo de ejemplo se plasma el difractograma correspondiente a la muestra M1. (Figura 2)

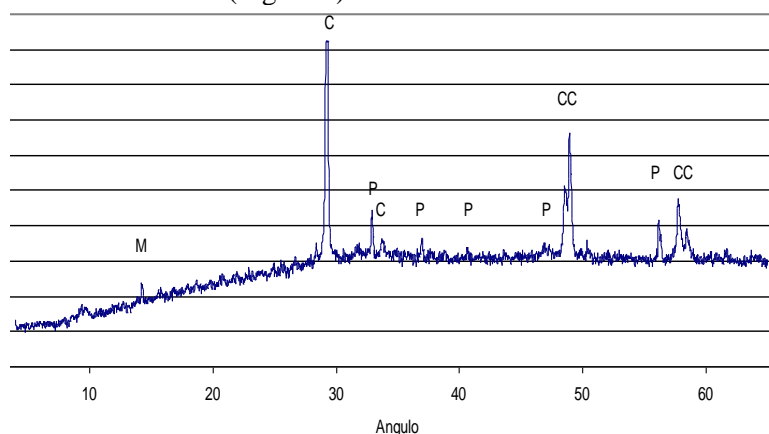


Figura 2: Difractograma de concentrado M1, donde: C = Calcopirita, P = Pirita y M = Molibdenita.

La especie de Arsénico en este caso no se puede determinar con exactitud debido al contenido en forma de trazas.

El análisis complementario a través del microscopio electrónico sobre granos específicos de las muestras se observan en la figura 3:

En donde se determina la presencia de granos claramente preponderante de calcopirita como especie mayoritaria.

Como estudio complementario se identifican las fases cristalinas presentes en las muestras (Tabla 1):

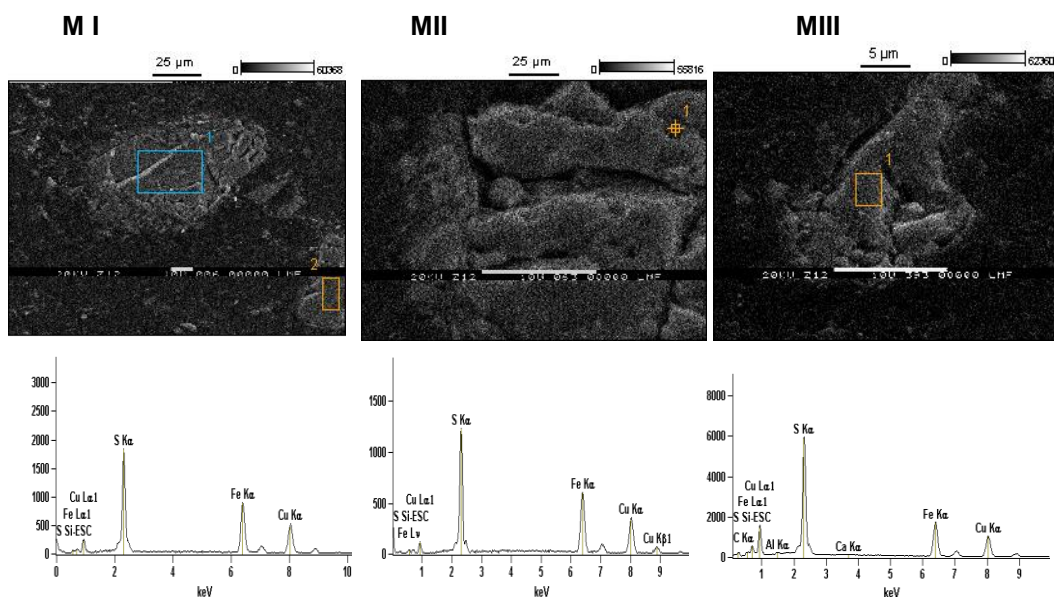


Figura 3: Caracterización mineralógica de la muestras

Tabla 1: Fases cristalinas presentes en los concentrados nacionales.

Muestra	Fases cristalinas	Fórmula
MI	Haycockite	$\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$
	Sinnerite	$\text{As}_4\text{Cu}_6\text{S}_9$
	Renierite	$\text{Cu}_{9,36}\text{Fe}_{3,56}\text{Ge}_{1,62}\text{S}_{16}\text{Zn}$
	Nowackiite	$\text{As}_4\text{Cu}_6\text{S}_{12}\text{Zn}_3$
	Chalcopyrite	CuFeS_2
	Mooihoekite	$\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$
MII	Nordstromite	$\text{Bi}_{7,92}\text{Cu}\text{Pb}_{2,08}\text{S}_{10,8}\text{Se}_{3,2}$
	Krennerite	$\text{Ag}_{0,2}\text{Au}_{0,8}\text{Te}_2$
	Nowackiite	$\text{As}_4\text{Cu}_6\text{S}_{12}\text{Zn}_3$
	Renierite	$\text{Cu}_{9,36}\text{Fe}_{3,56}\text{Ge}_{1,62}\text{S}_{16}\text{Zn}$
	Trikalsilite	$\text{Al}_3\text{K}_2\text{NaO}_{12}\text{Si}_3$
	Sinnerite	$\text{As}_4\text{Cu}_6\text{S}_9$
	Skinnerite	$\text{Cu}_6\text{S}_6\text{Sb}_2$
	Chalcopyrite	CuFeS_2
MIII	Chalcopyrite	CuFeS_2
	Colusite	$\text{As}_{2,1}\text{Cu}_{12,67}\text{Ge}_{0,6}\text{S}_{16}\text{Sb}_{0,24}\text{Sn}_{0,06}\text{V}_{0,9}$
	Renierite	$\text{Cu}_{9,36}\text{Fe}_{3,56}\text{Ge}_{1,62}\text{S}_{16}\text{Zn}$
	Sinnerite	$\text{As}_4\text{Cu}_6\text{S}_9$
	Haycockite	$\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$
	Copper iron sulfide	CuFeS_2

✓ Análisis Químico

La composición química de las muestras de concentrados de cobre se pueden observar en la Tabla 3. Tal como se puede notar, las muestras M1 y M3 presentan contenidos de As dentro del mismo rango, en cambio M2 presenta contenido sobre la mitad de las muestras mencionadas.

Tabla 3: Análisis químico de los concentrados nacionales

	Cu	Fe	Mo	As	Ag	Al	Ba	Ca	Cr	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn	Si
	%	%	%	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g
MI	26.83	27.89	1.43	50	104	2420	21	1345	14	1545	1696	210	508	4	681	1368	104
MII	28.77	28.83	0.4	27	102	1254	20	767	52	779	809	118	447	4	623	1479	76
MIII	30.17	30.4	0.99	41	78	748	19	513	0	487	309	69	605	3	608	1568	76

Una vez realizada la caracterización química se analiza cual es la temperatura de operación óptima, teniendo como objetivo aumentar al máximo la recuperación de metales. Se analizó el rango de temperatura de 500°C-750°C, cada 50°C en una ambiente oxidante por un periodo de 90 minutos.

A modo de ejemplo se muestra los valores obtenidos de la Muestra M1. En donde se determina que la temperatura máxima de operación es de 650°C, como se muestra en la figura 4.

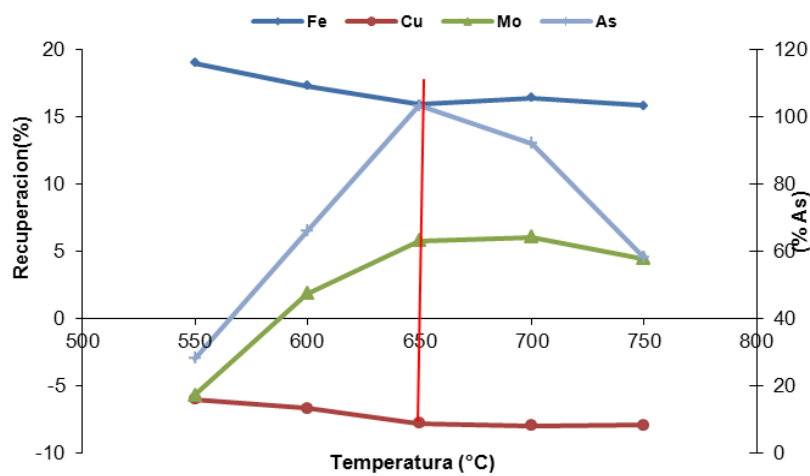


Figura 4. Recuperación de Metales Vs Temperatura.

Las muestras M2 y M3 se comportan de manera similar a la anteriormente expuesta.

A partir de ensayos experimentales anteriores se concluye que la mayor recuperación de metales deseados se ha definido 650°C como temperatura de operación máxima del horno de tostación, para mantener una atmósfera neutra (exenta de O₂) al interior del horno se coloco un leve exceso de S también evita toda reactividad de cualquier traza de O₂. El tiempo de operación fue de 90 minutos

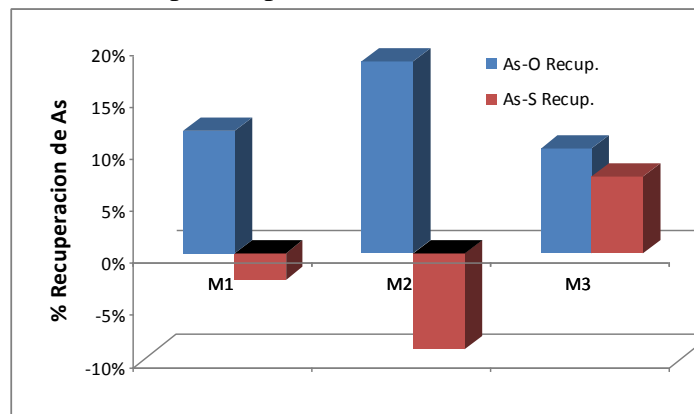


Figura 5: Recuperación de As, en distintas atmósferas.

Posteriormente se analizó el efecto de la granulometría en cada muestra, (Figura 6) en donde se efectuaron ensayos en una atmósfera oxidante a 650°C, durante un tiempo de 90 minutos y se demostró que en la mayoría de los casos existe una influencia ya que a menor área es mayor la recuperación y esto se debe a la mayor área de exposición de la partícula en un ambiente oxidante, además de demostrarse que a menor contenido de As en la muestra original el efecto de tamaño de partícula aumenta considerablemente a clases menores.

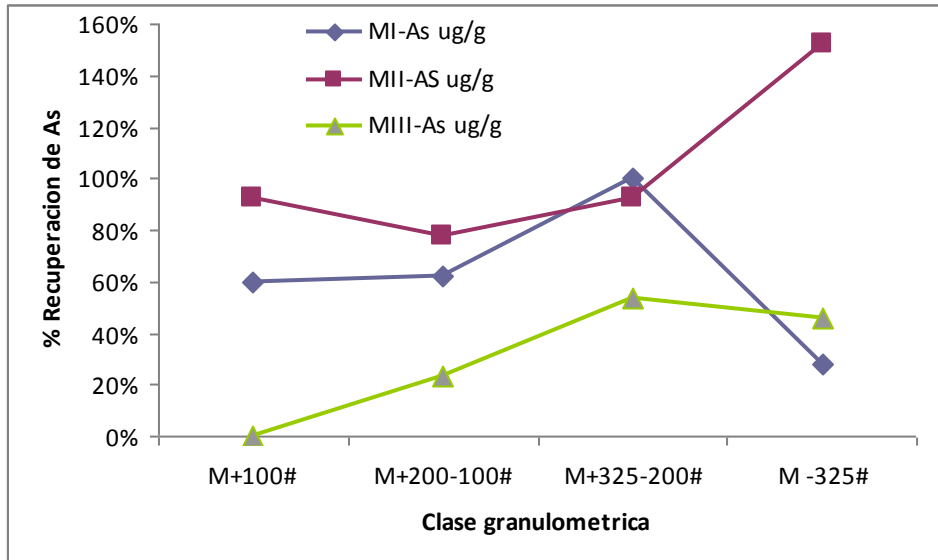


Figura 6: Análisis de la Recuperación de As frente a tamaño de la Partícula.

Analizando el proceso en función del tiempo se puede observar el comportamiento descrito por la figura 7, en donde alcanza un máximo de peso de As a los 15-30 minutos.

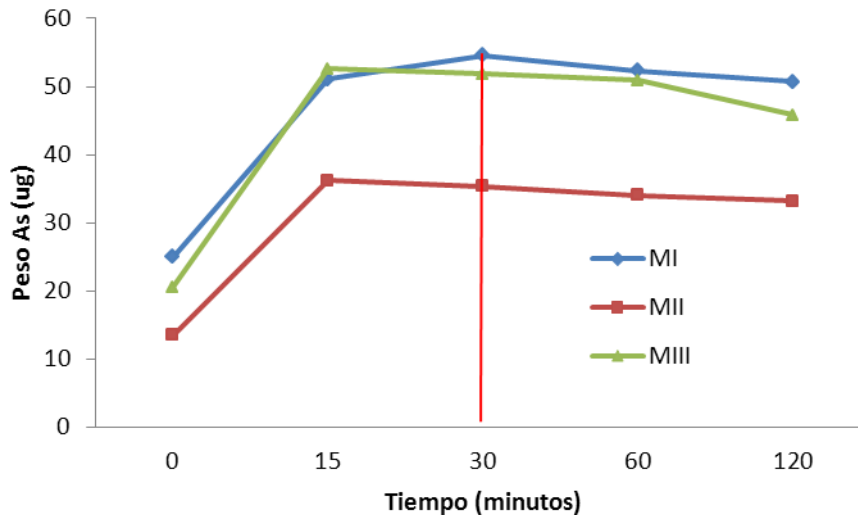


Figura 7: Analisis de As vs tiempo.

Según los resultados obtenidos podemos observar que existe un aumento en la concentración de As esto no coincide con lo descrito por la bibliografía existente ya que en la mayoría de los procesos a altas temperatura en atmosferas oxidante el As se volatiliza como As_2O_3 , tal como se demuestra en el proceso de muestreo.

Sin embargo existe una explicación para lo obtenido experimentalmente en el proceso de tostación oxidante según la caracterización obtenida mineralógicamente la especie que predomina en las tres muestras es la sinerita ($\text{As}_4\text{Cu}_6\text{S}_9$) la cual en condiciones de operación en presencia de S como gas y de CuS se transforma en enargita (Cu_3AsS_4), según las investigaciones realizadas por Muller et Al (figura 8), y es por tal motivo que existe un aumento de la concentración de As hasta llegar a la total conversión de enargita y posterior a esta conversión empieza la volatilización del As como oxido.

Esto puede ser corroborado con lo observando en la curva cinética de figura 7 en donde se observa un aumento a los 30 minutos y posteriormente se observa una disminución de la cantidad de As frente al tiempo esto se debe al mencionado proceso de volatilización.

Existen varios procesos de recuperación de As, uno de ellos es mediante la recuperación del metal a través de los vapores obtenidos de procesos a altas temperaturas. Sin embargo se puede observar claramente que para las concentraciones estudiadas en este trabajo la cinética de volatilización es muy lenta ya que se observa que a los 120 minutos existe solo una baja menor de contenido de As.

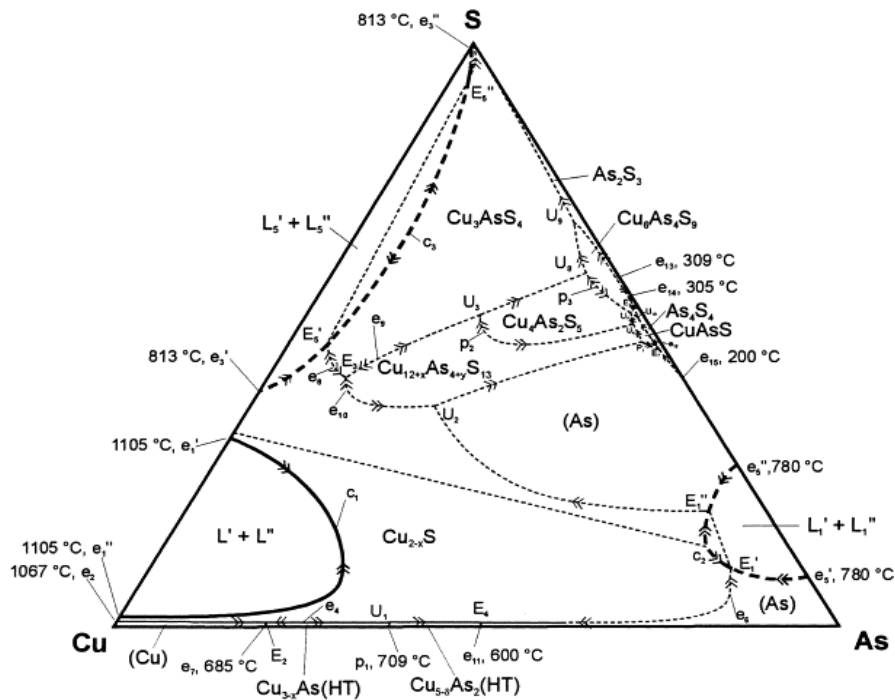


Figura 8: Sistema Ternario Cu-As-S

4-Conclusiones:

Según lo expuesto anteriormente se puede observar que:

1. Los concentrados estudiados en este trabajo no siguen el comportamiento descrito por la bibliografía analizada, esto es debido que en la mayoría de los casos existe una presencia mayoritaria de Arsenopirita, sin embargo según los estudios mineralógicos realizados se detecta la presencia de otras especies presente como la sinerita. Esto explica el porque el aumento de As en la mayoría de los ensayos realizados.

2. Las condiciones optimas de recuperacion de Metales entre ellos el As, las cuales seria atmosfera oxidante, temperatura de 650°C , tiempo de operación de 30 minutos. En cuanto al tamaño de partícula si bien se determino que existe una recuperacion a la mayor area de exposicion el costo de llevar a la partícula a un menor tamaño es muy alto y por lo tanto se procede a trabajar sobre el rango de malla -100+200#.
3. El proceso de tostacion se utilizaría para llegar a un mayor aumento de los concentrados en los metales como el Cu, Mo y Fe.
4. El proceso de tostacion no es util para producir As_2O_3 en los vapores de tostacion ya que la cinetica es muy lenta y lo que provocaria una demenanda mayor de tiempo para una baja recuperacion del As.
5. Se propone llegar al máximo de recuperación, de As mediante el proceso de tostación y demás metales con el objetivo de poder incluir otro tipo de recuperación posterior de As y estabilizarlos por metodos hidrometalúrgicos (por ejemplo lixiviación alcalina) para evitar la contaminación al medio ambiente.

Referencias.

- ✓ Graham Long , Yongjun Peng , Dee Bradshaw. A review of copper–arsenic mineral removal from copper concentrates Minerals Engineering 36–38 (2012) 179–186.
- ✓ G.W. Daventport, M. King, M. Schlesinger and A.K. Biswas, Extractive Metallurgy of copper, Ed.: Pergamon, Chap.4, 4th Edition (2002), pp 57- 72
- ✓ Comité de Encuentro de Operadores Procesos Metalúrgicos TT-151XXIX Convención Minera
- ✓ R. Parra. Optimización del manejo de As: Opciones Tecnológicas y potenciales líneas de Innovación para el caso de Chagres.2005
Muller, R. Blachnik.Reactivity in the system copper–arsenic–sulfurI. The formation of Cu_3AsS_4 , enargite. Thermochemica Acta 387 (2002) 153–171