

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Profesores Patrocinantes
Dr. Igor Wilkomirsky
Prof. Fernando Parada

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LABORATORIO PARA EL
TRATAMIENTO DE UN CONCENTRADO DE COBRE ALTO EN
ARSÉNICO MEDIANTE TOSTACIÓN SULFATANTE**

VICENTE IGNACIO GARCÍA OPAZO

Informe de Memoria de Título
para optar al Título de
Ingeniero Civil Metalúrgico

Agosto 2017

Resumen

La presente memoria fue desarrollada en el marco del proyecto solicitado por la División de Codelco Ministro Hales para estudiar el proceso de tostación sulfatante y posterior lixiviación de la calcina, con el propósito de eliminar la etapa de fundición y pasar directamente a un circuito de lixiviación y electro obtención de la calcina, en respuesta a la normativa chilena de emisiones, la cual entrará en vigencia completa el año 2018. Esta normativa hará inviable muchas de las fundiciones de Codelco, de las cuales, la División Ministro Hales depende para procesar la calcina producida por tostación desarsenificante. Adicionalmente esta alternativa se ve favorecida por la capacidad disponible de las actuales plantas de EW.

Esta memoria corresponde a un estudio preliminar de laboratorio para estudiar el comportamiento del concentrado de la División Ministro Hales al ser tratado mediante tostación sulfatante en un horno de lecho fijo considerando como variables la temperatura, composición de oxígeno en la fase gaseosa y tiempo de residencia, posteriormente se realizó la lixiviación de la calcina en ácido diluido, para estudiar su efecto en la conversión de sulfuros de cobre a cobre soluble, la fijación de hierro como hematita y la distribución de impurezas correspondiente a arsénico, antimonio y bismuto.

Los resultados obtenidos indican que es posible obtener altas extracciones de cobre, mientras que la mayor parte del hierro es fijado en la calcina. El arsénico es eliminado mediante la fase gaseosa casi en su totalidad, mientras que el antimonio es parcialmente volatilizado y el bismuto no volatiliza a las temperaturas estudiadas permaneciendo casi en su totalidad en la calcina. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 1: Extracción de cobre, hierro insoluble y arsénico removido.

Temperatura [°C]	10% O ₂			19% O ₂		
	PLS Cu [%]	Residuo Fe [%]	Volatilizado As [%]	PLS Cu [%]	Residuo Fe [%]	Volatilizado As [%]
650	65.07	95.34	77.86	86.46	95.81	87.95
680	88.39	94.61	95.84	70.89	97.91	89.95
700	73.45	94.62	97.95	72.96	97.97	90.12
720	75.07	98.13	98.14	65.49	96.85	93.39

Abstract

This report was developed within the framework of the project requested by Codelco División Ministro Hales (DMH) to study the sulfation roasting process and subsequent leaching of the calcine, with the objective of removing the smelting step and process the calcine directly through weak acid lixiviation and electrowinning circuit in response to Chilean emissions regulation which is going to come into full effect in 2018. This regulation will make many Codelco smelters unviable, of which DMH depends on processing the calcine produced by their desarsenifying roasting process. In addition, this alternative is favored by the available capacity of the existing EW plants.

This report correspond to a preliminary laboratory study to investigate the behavior of the DMH concentrate when treated by sulfating roasting in a fixed bed at different temperatures, oxygen composition on the gas phase, different resident times and subsequent weak acid leaching of calcine, to study its effect on the conversion of copper sulphides to soluble copper, the fixation of iron as hematite and the distribution of deleterious impurities such as arsenic, antimony and bismuth.

The obtained results indicates that is possible to obtain high copper extractions while the majority of iron remain in the calcine. Arsenic is removed almost totally through the gas phase, while antimony is partially volatilized and bismuth does not volatilize remaining in the calcine.

ÍNDICE

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 División Ministro Hales (DMH).....	1
1.2 Operación actual.....	2
1.3 Problema	3
1.4 Oportunidad	4
1.5 Objetivo general	5
1.6 Objetivos específicos	5
Capítulo 2 ANTECEDENTES	6
2.1 Tostación	6
2.2 Proceso en estudio	10
2.3 Reacciones principales.....	11
2.4 Volatilización Arsénico	14
2.5 Volatilización antimonio	17
2.6 Volatilización Bismuto.....	18
2.7 Norma chilena de emisión de arsénico	19
2.8 Ejemplos de operación.....	20
2.9 Análisis termodinámico	21
Capítulo 3: ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	36
3.1 Preparación de la muestra.....	36
3.2 Metodología.....	36
3.3 Condiciones experimentales	40
3.4 Perfil de temperatura del horno	42
3.5 Balances	43
Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1 Efecto del tiempo y temperatura	45
4.2 Efecto de la adición de oxígeno	59

Conclusiones	72
Bibliografía	73
Anexos.....	77
Anexo A: Generalidades del Arsénico	77
Anexo B: Tratamientos actuales concentrados en argita	78
Anexo C: Captura del arsénico	81
Anexo D: Disposición de Arsénico	81
Anexo E: Efectos en la salud y medio ambiente	84
Anexo F: Datos de las pruebas	89
Anexo G: Análisis Químico	90



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de flujo de la planta de tostación de la división de Codelco DMH en Calama Chile.	3
Figura 2: Diagrama de bloques del proceso tostación lixiviante en estudio.....	10
Figura 3: Diagrama de Kellogg para el sistema As-S-O a 680°C.	11
Figura 4: Diagrama de Ellingham de las reacciones principales de tostación.....	13
Figura 5: Distribución de equilibrio de las especies gaseosas de arsénico en función del potencial de oxígeno a 700°C.	15
Figura 6: Remoción de arsénico desde concentrado de cobre con alto contenido de enargita durante tostación en lecho fijo en atmósfera neutra.	16
Figura 7: Volatilización de antimonio a 600°C y 1%O ₂ para mezcla de minerales puros MO y concentrado complejo de cobre MH.	18
Figura 8: Emisiones de arsénico de fundidoras de cobre Chilenas años 2008-2010. ..	20
Figura 9: Diagrama de Kellogg para el sistema Cu-O-S a 680,700 y 720°C.....	23
Figura 10: Diagrama de Kellogg para el sistema Fe-O-S a 680, 700 y 720°C.	24
Figura 11: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio para la fase gaseosa.	27
Figura 12: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio para las especies contenedoras de cobre.....	28
Figura 13: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de cobre.	28
Figura 14: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio de las especies contenedoras de hierro.	29
Figura 15: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de hierro.....	30
Figura 16: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio para las especies contenedoras de arsénico.	31
Figura 17: Efecto de la adición de oxígeno sobre las especies de cobre.	32
Figura 18: Efecto de la adición de oxígeno composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de cobre.	33
Figura 19: Efecto de la adición de oxígeno en las especies de hierro.	34

Figura 20: Efecto de la adición de oxígeno composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de hierro.....	34
Figura 21: Efecto de la adición de oxígeno en las especies contenedoras de arsénico.	35
Figura 22: Esquema del reactor y otros equipos.	37
Figura 23: Horno y cámara de reacción (salida de gases).	38
Figura 24: Bomba peristáltica y columna lavadora de gases.....	38
Figura 25: Bombonas de gases con sus rotámetros.	39
Figura 26: Mezclador y entrada de gases.....	39
Figura 27: Perfil de temperatura de la cámara de reacción.	43
Figura 28: Variación de masa del concentrado luego de la tostación.	47
Figura 29: Masa de calcina disuelta durante la lixiviación con ácido diluido.	48
Figura 30: Cobre soluble en ácido diluido en la calcina.	50
Figura 31: Hierro insoluble contenido en la calcina.	52
Figura 32: Arsénico removido en la fase gaseosa.	54
Figura 33: Antimonio volatilizado durante la etapa de tostación en función del tiempo y de la temperatura.	56
Figura 34: Azufre removido del concentrado.	59
Figura 35: Cobre solubilizado durante el proceso de tostación con potencial de oxígeno de 10 y 19%.....	61
Figura 36: Hierro fijado en la calcina para una atmósfera con 10 y 19% de O ₂	63
Figura 37: Contenido teórico de hierro insoluble en la calcina.	63
Figura 38: Arsénico removido para pruebas con 10 y 19% de O ₂	65
Figura 39: Antimonio volatilizado para pruebas con 10% y 20% de O ₂	67
Figura 40: Azufre removido para pruebas con 10% y 19% de O ₂	69
Figura 41: Flowsheet proceso para precipitar arsénico como arseniato de calcio.	83
Figura 42: Flowsheet proceso precipitación de arsénico como escorodita.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Extracción de cobre, hierro insoluble y arsénico removido.	i
Tabla 2: Límites de emisión de As para fundiciones existentes.	19
Tabla 3: Composición mineralógica del concentrado.	22
Tabla 4: Composición por elemento del concentrado.	22
Tabla 5: Especies consideradas para los cálculos de composición de equilibrio.	25
Tabla 6: Datos termodinámicos de la enargita.	25
Tabla 7: Composición de la alimentación utilizada para los cálculos de composición de equilibrio.	26
Tabla 8: Composiciones de la fase gaseosa.	40
Tabla 9: Resumen de variables estudiadas.	40
Tabla 10: Condiciones para la lixiviación.	41
Tabla 11: Datos pruebas con atmósfera 10% O ₂	45
Tabla 12: Variación de masa del concentrado y fracción de masa soluble de la calcina generada.	46
Tabla 13: Distribución del cobre contenido en la calcina entre el PLS y el residuo de lixiviación.	49
Tabla 14: Distribución del hierro contenido en la calcina entre el PLS y el residuo de lixiviación.	51
Tabla 15: Distribución del arsénico contenido inicialmente en el concentrado.	53
Tabla 16: Distribución de antimonio contenido inicialmente en el concentrado.	55
Tabla 17: Distribución de bismuto en las distintas fases involucradas.	57
Tabla 18: Distribución de azufre en las distintas fases involucradas.	58
Tabla 19: Distribución de cobre de la calcina entre el PLS y el residuo en 10%O ₂ y 19%O ₂	60
Tabla 20: Distribución del hierro contenido en la calcina entre el PLS y el residuo de lixiviación para 10%O ₂ y 19% O ₂	62
Tabla 21: Distribución del arsénico para pruebas con 10 y 19% de O ₂	64
Tabla 22: Distribución de antimonio para pruebas con 10% y 19% de O ₂	66
Tabla 23: Distribución de azufre para pruebas con 10% y 19% de O ₂	68
Tabla 24: Extracción de cobre, fijación de hierro y remoción de arsénico en pruebas de tostación con 19%O ₂ y 10%SO ₂	69

Tabla 25: Extracción de cobre, fijación de hierro y remoción de arsénico en pruebas de tostación con 16%O ₂ y 25%SO ₂	70
Tabla 26: Minerales más comunes de arsénico.	77
Tabla 27: Recuperación de elementos valiosos proceso Plastol.	80
Tabla 28: Recuperación de elementos valiosos proceso GeoCoat.	80
Tabla 29: Prácticas para el tratamiento y disposición de arsénico.	82
Tabla 30: Datos de las pruebas realizadas con 10% O ₂	89
Tabla 31: Datos de las pruebas realizadas con 19% O ₂	89
Tabla 32: Valores del análisis químico para la calcina.	90
Tabla 33: Valores del análisis químico para el residuo.	90
Tabla 34: Valores del análisis químico para el PLS.	91
Tabla 35: Valores del análisis químico para la calcina.	91
Tabla 36: Valores del análisis químico para el residuo.	91
Tabla 37: Valores del análisis químico para el PLS.	91



NOMENCLATURA

DMH: División Ministro Hales

MH: Ministro Hales

MS: Sulfuro Metálico

PLS: Solución enriquecida (Pregnant Leach Solution)

SX: Extracción por solvente (Solvent Extraction)

EW: Electro obtención (Electrowinning)

PA: Peso atómico

PM: Peso molecular



Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

Los depósitos de cobre, debido a su explotación han disminuido su ley, por ello se han vuelto progresivamente más complejos por el incremento de impurezas, sumando a esto, la creciente demanda de cobre ha provocado que depósitos de cobre más desafiantes, como los que tienen alto contenido de impurezas, como arsénico, antimonio y bismuto, sean más atractivos para su explotación.

Para tratar los minerales sulfurados con altos contenidos de arsénico por fundición convencional, deben ser pretratados para eliminar el contenido de arsénico antes de la fundición, esto debido a las normas ambientales y el riesgo de producir cobre metálico de mala calidad, ya que el arsénico se distribuye en las distintas fases involucradas en el proceso pudiendo contaminar el producto alterando sus propiedades. La tostación desarsenificante es el pretratamiento preferido de estos tipos de minerales, donde el arsénico y otras impurezas volátiles son eliminados por la fase gaseosa, y corresponde al método usado actualmente en la División Ministro Hales (DMH).

Las variables que afectan el proceso de tostación para la remoción de impurezas y conversión de sulfuros son: el tamaño de partícula, el potencial de oxígeno en la fase gaseosa (el cual determina el potencial de azufre o SO_2), la temperatura y el tiempo de residencia.

1.1 División Ministro Hales (DMH)

La división de Codelco ubicada a 2600 metros de altura, se encuentra a casi 10 km al norte de Calama, Región de Antofagasta, Chile. La mina está en operación desde el año 2010, siendo a la fecha uno de los complejos productores de cobre más modernos de Chile.

Originalmente conocido como Mansa Mina, posee recursos del orden de 1300 millones de toneladas de mineral con una ley de cobre promedio de 0.96%. Esta mina no pudo ser explotada sino hasta 20 años después de su hallazgo, debido a que en ese

entonces no se contaba con la tecnología necesaria para las labores previas a la explotación, al tratarse de un mineral con alto grado de impurezas.

El proceso de tostación, es el sello de DMH, el cual lo distingue de otras plantas mineras. Cuenta con el tostador desarsenificante más grande del mundo. El mineral es concentrado mediante flotación, el cual luego es tostado para eliminar las impurezas. Actualmente DMH produce calcinas y concentrados de cobre y plata.

En el año 2015 DMH produjo más de 238000 toneladas de cobre fino y más de 250 toneladas de plata.

1.2 Operación actual

El reactor de lecho fluidizado de la división de Codelco DMH, es hoy día el reactor de tostación parcial en operación más grande para el tratamiento de concentrados de cobre ricos en arsénico. El reactor de lecho fluidizado convierte el concentrado de cobre rico en enargita (Cu_3AsS_4), en una calcina con bajo contenido de arsénico, adecuado para ser mezclado con otros concentrados de cobre para su posterior tratamiento en un horno flash. Esta mezcla se realiza debido que durante la tostación del concentrado rico en arsénico, se elimina entre 4-6% del contenido de azufre necesario para la etapa de fundición. La Figura 1 muestra la planta de tostación junto con el tratamiento de gases y efluentes.

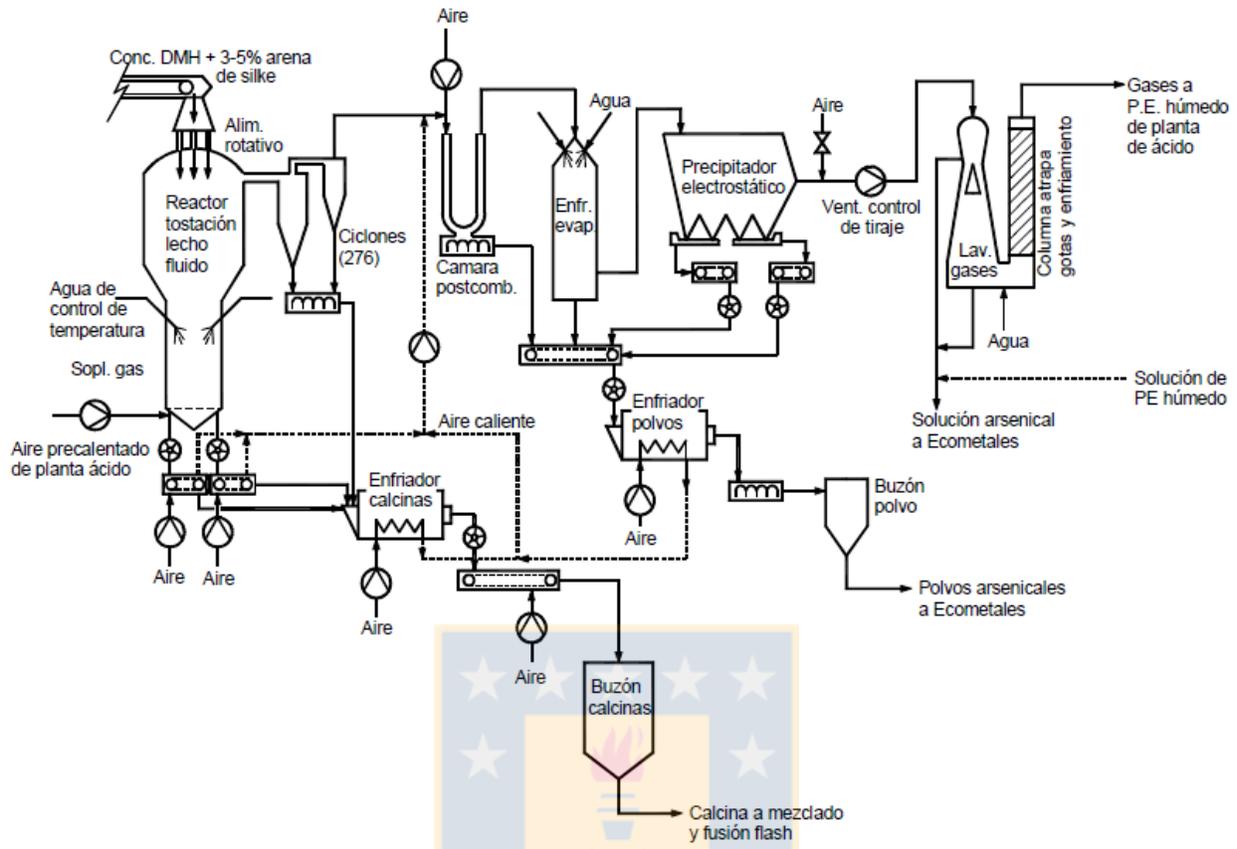


Figura 1: Diagrama de flujo de la planta de tostación de la división de Codelco DMH en Calama Chile.

El SO_2 formado durante la tostación es convertido en ácido sulfúrico mientras que el arsénico volatilizado es capturado en el lavador de gases por vía húmeda junto con una gran porción del antimonio presente en el concentrado de DMH. El arsénico y el antimonio son estabilizados como arseniato y antimoniato de calcio, éstos son enviados a un sitio especial para su disposición [1].

1.3 Problema

El problema del proceso convencional tostación-fundición es que durante la tostación desarsenicante se elimina parte del contenido de azufre del concentrado, el cual es requerido para la etapa de fundición. En el caso de la división DMH de Codelco, el proceso de tostación genera calcina con bajo contenido de arsénico (0.2-0.4%), pero

reduce el azufre a valores de 18-20%. Debido a esto, para procesar estas calcinas se requiere mezclar con concentrados con alto contenido de azufre.

Por otro lado, esta tecnología utilizada para procesar concentrados con alto contenido de arsénico requiere de una fundición para su reducción a cobre metálico, por lo tanto, la división MH actualmente depende de fundiciones para procesar sus calcinas. Además, debido al precario estado de las fundiciones de Codelco, el futuro de estas es incierto.

La normativa chilena de emisiones, norma a cada fundición los límites de emisión de SO₂ y arsénico (Decreto N°28 del 30.07.2013 del Ministerio de Medio Ambiente), que entrará en vigencia completa el año 2018, haría inviable muchas de ellas, ya que no podrían cumplir con la normativa.

1.4 Oportunidad

Para sobrellevar esta dependencia de otras fundiciones y las consecuencias de la entrada en vigencia de la normativa de emisiones, la división MH ha solicitado al Dpto. de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción, un estudio a nivel exploratorio de tostación lixiviante (sulfatante/oxisulfatante) el cual tiene los siguientes objetivos:

- Descomponer la enargita para eliminar el arsénico en la fase gaseosa como As₂O_{3(g)}
- Transformar los sulfuros de cobre en sulfato/oxisulfato de cobre soluble en solución acida diluida, para luego recuperar el metal mediante SX-EW convencional
- Transformar los sulfuros de hierro en hematita insoluble para fijarla en la calcina, permaneciendo en el residuo de lixiviación
- Transformar el máximo de azufre del concentrado, no asociado al cobre, como ácido sulfúrico

Al implementar la tostación lixiviante, le permitirá a DMH, procesar directamente sus calcinas provenientes de la tostación con una nave de electro obtención, y producir cátodos de cobre de alta pureza, obviando las etapas de fundición-refinación bajando

los costos de capital y operación. Además la completa hermeticidad de la etapa de tostación sulfatante y tratamiento de gases y calcinas tiene una clara ventaja sobre la fusión - conversión en cuanto al control de emisiones gaseosas de SO_2 y arsénico, y permitirán un total cumplimiento de las normas ambientales a implementarse el año 2018.

1.5 Objetivo general

Estudiar el comportamiento del concentrado con alto contenido de arsénico, proveniente de la División de Codelco Ministro Hales, al ser tratado mediante tostación sulfatante/oxisulfatante y posterior lixiviación en ácido diluido.

1.6 Objetivos específicos

Estudiar el efecto de la temperatura, tiempo de residencia y potencial de oxígeno utilizando un horno de lecho fijo en:

- Conversión de sulfuros de cobre en cobre soluble en solución de ácido diluido
- Fijación de hierro como hematita insoluble en el producto sólido final
- Distribución de impurezas: arsénico, antimonio y bismuto en las fases involucradas

Capítulo 2 ANTECEDENTES

2.1 Tostación

La tostación es un proceso de pretratamiento de concentrados minerales, la cual involucra reacciones sólido-gas a temperaturas elevadas, para transformar los componentes metálicos en formas más factibles y económicas de tratar para un proceso posterior que en su estado original, así como también eliminar las impurezas volátiles por medio de la fase gaseosa.

La temperatura de operación debe ser menor a la de fusión de la carga a tratar, ya que si la temperatura es igual o mayor a la de fusión sería catastrófico en un reactor de lecho fluidizado, ya que el lecho colapsaría, además a temperaturas menores que la de fusión se favorece las reacciones heterogéneas sólido-gas y se conserva la porosidad inicial del mineral.

Variables que afectan la tostación

Las variables termodinámicas que intervienen en la tostación son:

- La temperatura
- La composición de los gases

Las variables cinéticas:

- Granulometría: tamaño y forma de las partículas
- Composición química de la alimentación
- Porosidad: define el área de contacto sólido-gas
- Transferencia de calor: tiene relación con el tamaño de partícula
- Tipo de horno utilizado

Hay varios tipos de tostación, estos son:

- Oxidante : esta puede ser sulfatante, a muerte o parcial

- Reductora: se usa para reducir completa o parcialmente el oxígeno de los óxidos metálicos sin necesidad de fundir la carga.
- Atmósferas especiales: un ejemplo es la tostación clorurante que busca formar cloruro metálico soluble o volátil.
- Aglomerante

Química de la tostación

La química en la tostación de sulfuros es compleja, involucra numerosas reacciones importantes como las siguientes [2]:

- Descomposición de sulfuros de mayor grado a sulfuros de menor grado



- oxidación de sulfuros para formar óxidos o sulfatos



- Combustión de especies gaseosas



- Sulfatación de óxidos metálicos





- Descomposición de sulfatos



- Interacción sulfuro-sulfato



- Interacción sulfuro-óxido



- Formación de ferritas



Tostación oxidante

Se aplica a minerales sulfurados, generalmente como pretratamiento para la extracción de los metales. Como reactivo se utiliza oxígeno, generando dióxido de azufre en los gases de salida. La temperatura y la composición de la inyección de gases definen la termodinámica de la tostación.

La tostación oxidante es un proceso autógeno como consecuencia de las reacciones exotérmicas que ocurren, por lo tanto se aprovecha esta energía y de este modo no requiere de fuentes externas, con excepción del cebado que corresponde a la puesta en marcha del reactor.

Dependiendo del propósito de la tostación se denomina tostación sulfatante, tostación completa (a muerte) y por último tostación parcial.

- Tostación sulfatante: se utiliza para transformar los sulfuros metálicos insolubles en sulfatos solubles para así poder tratar la calcina resultante mediante vía hidrometalúrgica, además de volatilizar impurezas perjudiciales para las etapas posteriores.
- Tostación a muerte: en este caso todo el mineral sulfurado se convierte en óxido, eliminando por completo el contenido de azufre para su posterior reducción a metal.
- Tostación parcial: tiene como objetivo eliminar impurezas que son perjudiciales o difíciles de eliminar en la etapa siguiente, como producto genera una mezcla de calcina reaccionada y sin reaccionar, a su vez remueve parte del contenido de azufre que es requerido para la etapa de fundición.

La tostación parcial en la industria del cobre se ha utilizado para tratar concentrados con alto contenido de arsénico y así producir una calcina comercializable para las fundidoras.

En la tostación sulfatante de acuerdo a Ferron y De Cuyper [3], las reacciones de sulfatación que ocurren cuando un sulfuro metálico representado por MS es calentado en presencia de aire, puede ocurrir de manera simultánea la sulfatación directa, representada por la ecuación (4) y/o de forma indirecta mediante la formación de óxidos, reacciones (3)(7)(8)(10)(11).

De las reacciones mencionadas, se puede ver que la producción de trióxido de azufre (SO_3) es crítico en la formación de sulfatos, ya sea por la formación directa desde el óxido metálico o mediante productos intermedios.

A temperaturas bajas solo ocurre la sulfatación directa, y a temperatura más alta, en un rango limitado, puede ocurrir simultáneamente ambos mecanismos.

En el caso de concentrados de cobre se debe evitar temperaturas demasiado altas, ya que sobre los $720^\circ C$, se favorece la formación de ferritas, que es un producto insoluble, perjudicando la recuperación de cobre por vía hidrometalúrgica.

2.2 Proceso en estudio

La Figura 2 muestra el diagrama de bloques del proceso de tostación lixiviante propuesto a ser estudiado. Este trabajo abarca el proceso de tostación y lixiviación como estudio exploratorio para luego realizar pruebas a escala banco en régimen continuo.

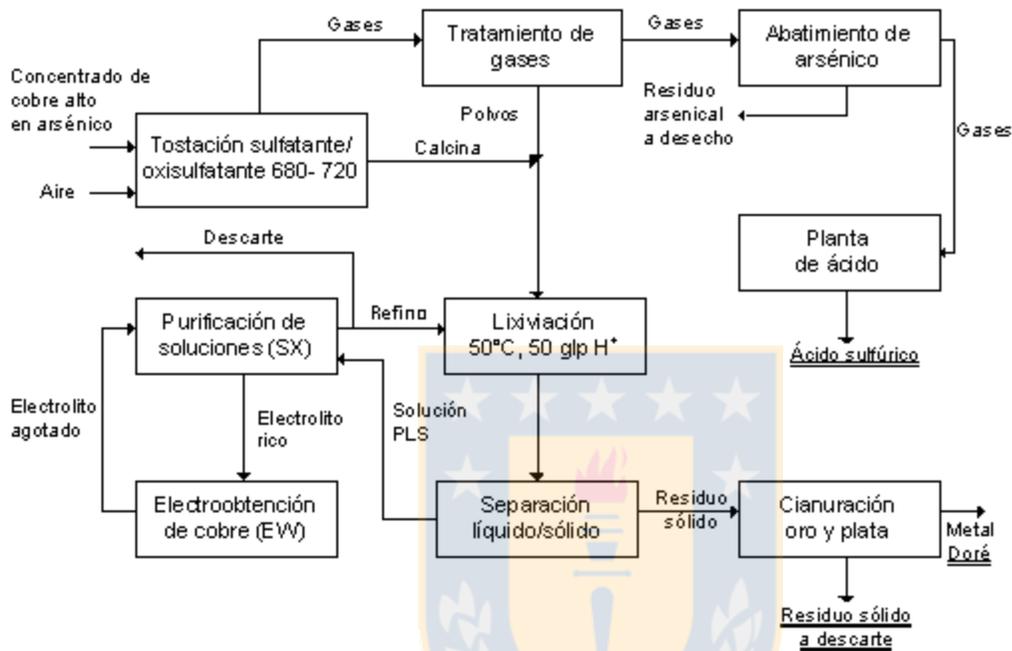


Figura 2: Diagrama de bloques del proceso tostación lixiviante en estudio.

En la etapa de tostación realizada entre 680-720°C la enargita es descompuesta térmicamente, eliminando el arsénico virtualmente en su totalidad como $As_2O_{3(g)}$ o $As_2O_{5(g)}$ dependiendo el potencial de oxígeno como muestra la Figura 3. Por otra parte el hierro es oxidado a hematita el cual es insoluble y los sulfatos de cobre a sulfato/oxisulfato. En cuanto a los gases emitidos son tratados para abatir el arsénico y disponerlo de manera segura para el medioambiente, el gas desarsenificado es tratado en la planta de ácido para abatir el $SO_{2(g)}$ y producir ácido sulfúrico.

La calcina se junta con los polvos recuperados del tratamiento de gases para disolver el cobre en la etapa de lixiviación a con ácido proveniente de la planta de ácido y solución recirculada de SX-EW, donde el cobre contenido en el PLS es recuperado por SX-EW convencional, el residuo sólido es tratado por cianuración para recuperar metales valiosos como el oro y la plata contenidos en la calcina.

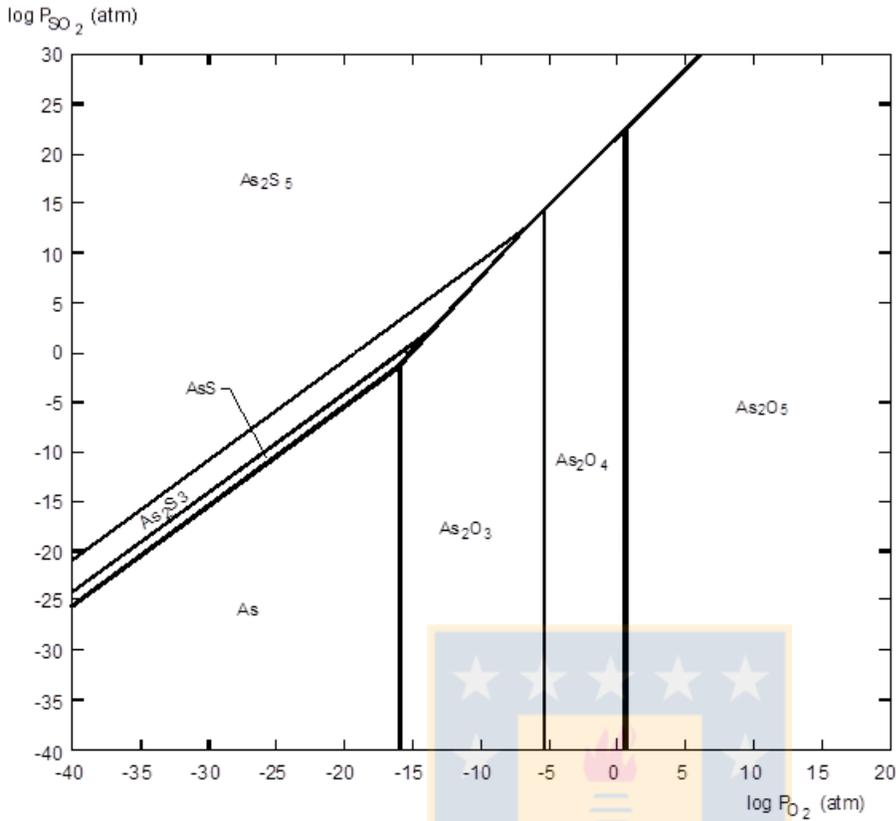
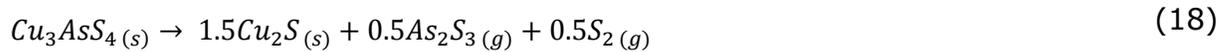


Figura 3: Diagrama de Kellogg para el sistema As-S-O a 680°C.

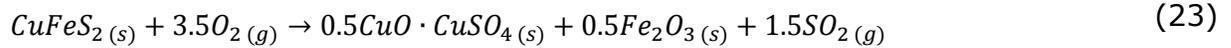
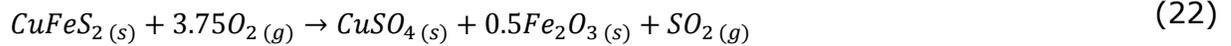
2.3 Reacciones principales

Las reacciones principales que ocurren a 680/720°C son las siguientes:

- Descomposición térmica de la enargita y oxidación de las especies gaseosas



- Oxidación calcopirita



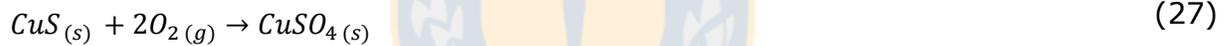
- Oxidación pirita



- Oxidación bornita



- Oxidación covelita



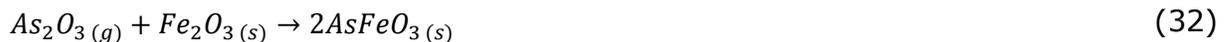
- Oxidación de la calcosita

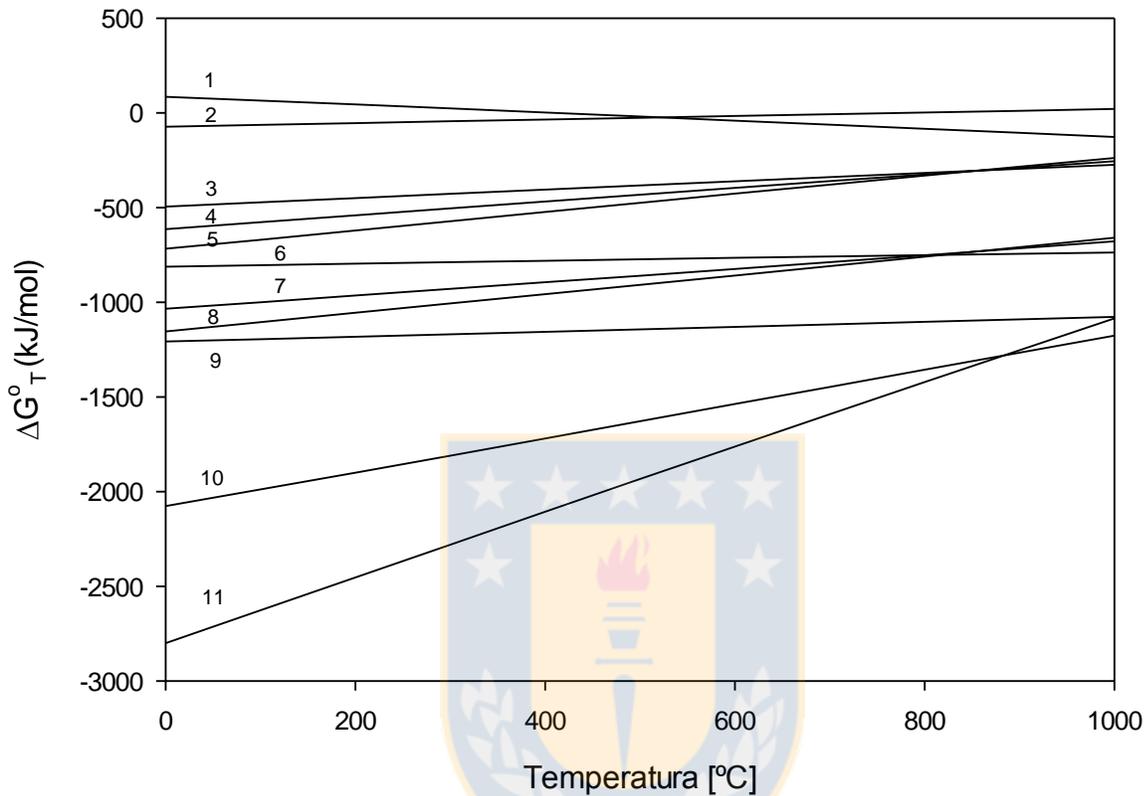
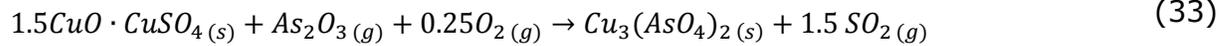


Por sobre aproximadamente 720°C también ocurren reacciones de estado sólido entre el oxisulfato de cobre y la hematita para formar ferrita cúprica:



Otras reacciones que pueden ocurrir:





1. $\text{Cu}_3\text{AsS}_4(s) = 1.5\text{Cu}_2\text{S}(s) + 0.5\text{As}_2\text{S}_3(g) + 0.5\text{S}_2(g)$
2. $\text{SO}_2(g) + 0.5\text{O}_2(g) = \text{SO}_3(g)$
3. $\text{CuS}(s) + 1.75\text{O}_2(g) = 0.5\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(s) + 0.5\text{SO}_2(g)$
4. $\text{CuS}(s) + 2\text{O}_2(g) = \text{CuSO}_4(s)$
5. $\text{Cu}_2\text{S}(s) + 2.5\text{O}_2(g) = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(s) / \text{Cu}_2\text{S}(s) + 2.5\text{O}_2(g) = \text{CuSO}_4(s) + \text{CuO}(s)$
6. $\text{FeS}_2(s) + 2.75\text{O}_2(g) = 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 2\text{SO}_2(g)$
7. $\text{CuFeS}_2(s) + 3.5\text{O}_2(g) = 0.5\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(s) + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 1.5\text{SO}_2(g)$
8. $\text{CuFeS}_2(s) + 3.75\text{O}_2(g) = \text{CuSO}_4(s) + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + \text{SO}_2(g)$
9. $\text{As}_2\text{S}_3(g) + 4.5\text{O}_2(g) = \text{As}_2\text{O}_3(g) + 3\text{SO}_2(g)$
10. $\text{Cu}_5\text{FeS}_4(s) + 7.75\text{O}_2(g) = 3\text{CuO}(s) + \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(s) + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3\text{SO}_2(g)$
11. $\text{Cu}_5\text{FeS}_4(s) + 9.25\text{O}_2(g) = 3\text{CuSO}_4(s) + \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(s) + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$

Figura 4: Diagrama de Ellingham de las reacciones principales de tostación.

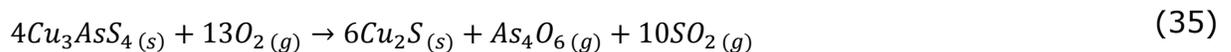
Del diagrama se puede observar que todas las reacciones son termodinámicamente favorables y pueden tener ocurrencia a las temperaturas de operación del proceso de tostación sulfatante.

Las reacciones que consumen calor son las de descomposición térmica de los sulfuros, principalmente la enargita, calcosita y pirita, sin embargo, estas reacciones liberan azufre el cual reacciona con el oxígeno para formar SO_2 , que es altamente exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{700^{\circ}C} = -172.8 \text{ kcal/mol}$), por lo tanto el contenido de azufre es fundamental para que el proceso de tostación sulfatante funcione de manera autógena cuando la alimentación es continua.

2.4 Volatilización Arsénico

El arsénico, sus óxidos y sulfuros son altamente volátiles a temperaturas relativamente bajas, por lo tanto, en procesos a alta temperatura generalmente abandonan el reactor en los gases de salida, por consiguiente, a temperaturas de tostación la volatilización de arsénico puede ocurrir fácilmente; sin embargo, en la práctica cantidades considerables de arsénico quedan retenidas en la calcina como productos de no equilibrio [4]. Debido a la volatilización del arsénico, se hace necesario limpiar los gases para retener el arsénico, que debido a su alta toxicidad e impacto ambiental, los límites de emisión son cada vez más estrictos.

Padilla et al [5, 6] propuso el siguiente mecanismo de oxidación/volatilización de enargita en atmósfera N_2-O_2 a $800^{\circ}C$ y concentración de oxígeno del 5%:



Luego el óxido cuproso se oxida según:



De acuerdo al mecanismo de reacción propuesto, el arsénico contenido en el concentrado de cobre proveniente de la enargita es volatilizado durante su oxidación en atmósfera N_2-O_2 como trióxido de arsénico $As_2O_3(g)$.

Adham y Harris [7] calcularon la composición de equilibrio de las especies gaseosas del sistema As-O-S en función del potencial de oxígeno a $700^\circ C$. La Figura 5 muestra que presiones parciales de oxígeno sobre 10^{-15} atm, el trióxido de arsénico $As_2O_3(g)$ será la especie predominante.

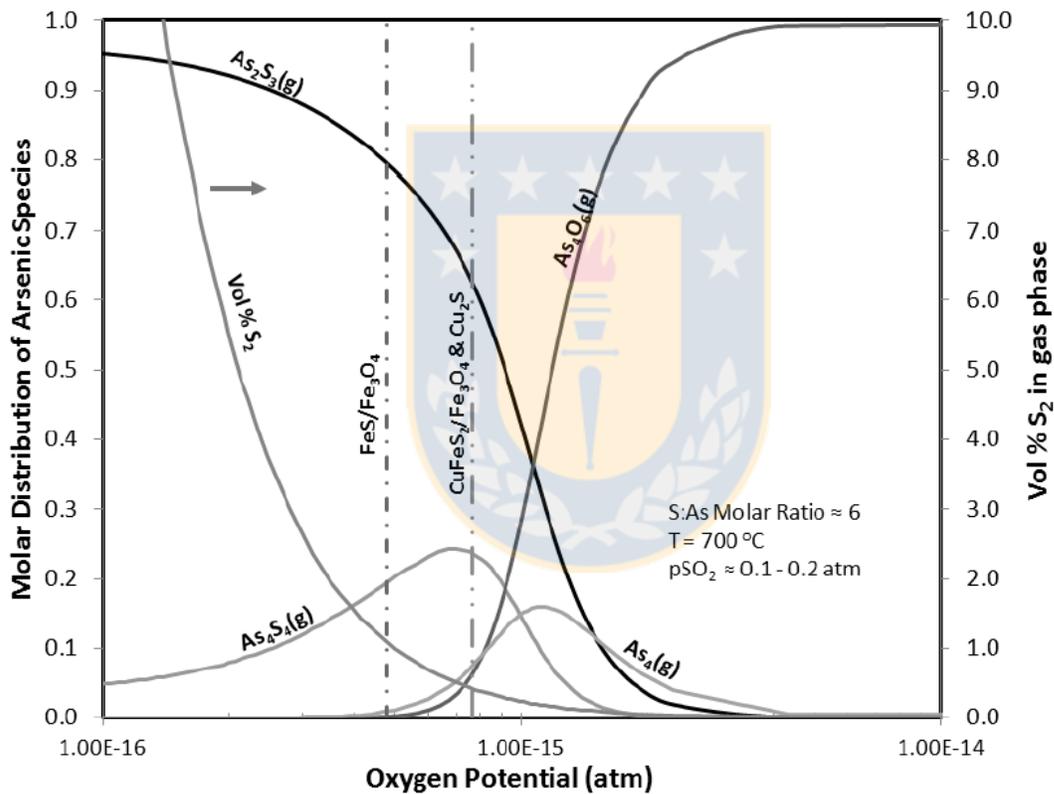


Figura 5: Distribución de equilibrio de las especies gaseosas de arsénico en función del potencial de oxígeno a $700^\circ C$ [7].

Padilla et al [5] mostraron que las variables más influyentes en la volatilización del arsénico desde concentrados de enargita, es la temperatura y la concentración de oxígeno, donde a medida que aumenta la temperatura, el efecto de la presión parcial de oxígeno en la tasa de volatilización se hace menos influyente.

La Figura 6 muestra la tasa de volatilización de arsénico a distintas temperaturas, en pruebas de tostación realizadas en laboratorio con atmósfera neutra. Se puede observar que en estas condiciones se requiere temperaturas mayores a 600°C para lograr una efectiva remoción de arsénico. También se evidencia la rápida volatilización debido a la descomposición de enargita, donde a 650°C en 60 minutos se logra el máximo de remoción, en cambio a 700°C el máximo se alcanza en menos de 20 minutos.

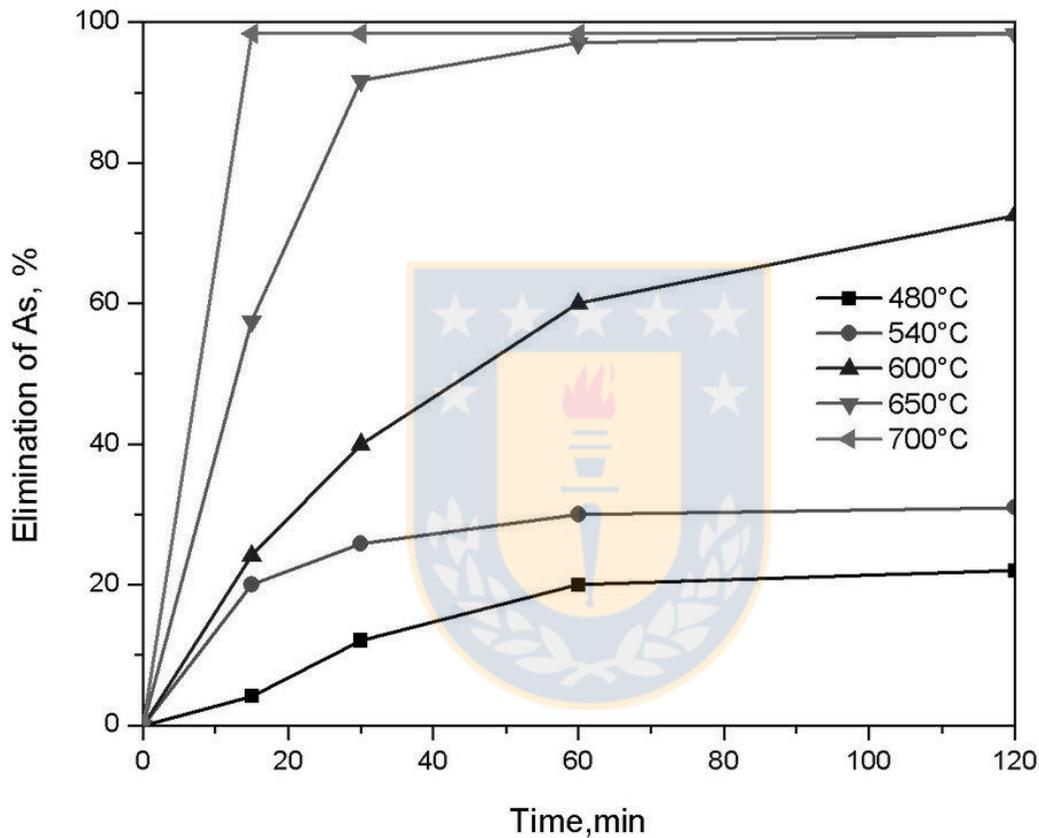


Figura 6: Remoción de arsénico desde concentrado de cobre con alto contenido de enargita durante tostación en lecho fijo en atmósfera neutra [8].

De acuerdo a Padilla et al [9] la remoción de arsénico desde concentrado de enargita mediante tostación en ambiente oxidante es significativamente más rápida que en atmósfera neutra.

2.5 Volatilización antimonio

El mecanismo de oxidación/volatilización de antimonio a partir de estibinita (Sb_2S_3) en atmósfera oxidante ha sido estudiado por Padilla et al [10]. Quien propuso el siguiente mecanismo para el rango de temperatura entre 700-1150°C:

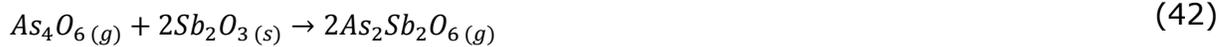


La estibinita y el trióxido de antimonio se encuentran en estado líquido a las temperaturas de tostación, ya que sus puntos de fusión son 656°C y 550°C respectivamente [11], por lo tanto, estos compuestos se encuentran en estado líquido a las temperaturas de tostación.

Estos investigadores concluyeron que el antimonio empieza a volatilizar sobre los 700°C, donde la fracción volatilizada depende de las condiciones a las cuales se opera, las que determinan la relación entre las reacciones (39) y (40). El Antimonio puede ser volatilizado eficientemente como valentinita (Sb_2O_3) entre 900-950°C a bajas concentraciones de oxígeno entre 1 a 5%; de lo contrario, al trabajar con alta presión parcial de oxígeno puede resultar contraproducente en lo que respecta a la volatilización de antimonio, debido a que se favorece la formación de cervantita (SbO_2); el cual corresponde a un sólido no volátil en el rango de temperatura mencionado. Por lo tanto, los parámetros más influyentes en la volatilización de antimonio son la temperatura y la composición de la atmósfera. Estos investigadores también reportaron que volatilización de antimonio a temperaturas menores a 700°C es despreciable, donde la oxidación de la estibinita (38) es la única reacción que ocurre.

Mauser y Li et al [12, 13] reportaron que en presencia de arsénico, la volatilización de antimonio se ve favorecida debido a la formación de compuestos heteronucleares $As_xSb_yO_6$, en comparación a la volatilización desde estibinita pura, así el trióxido de

arsénico $As_4O_6(g)$ puede reaccionar con valentinita Sb_2O_3 para formar especies gaseosas complejas como:



Sin embargo de acuerdo a Padilla et al [6], este efecto es positivo al trabajar con mezcla de minerales puros (enargita y estibina), en cambio, al trabajar con concentrado complejo de cobre; el cual contiene otras especies; la volatilización de antimonio es baja, y puede estar afectada por la presencia de otros óxidos ya sea sólidos o gaseosos.

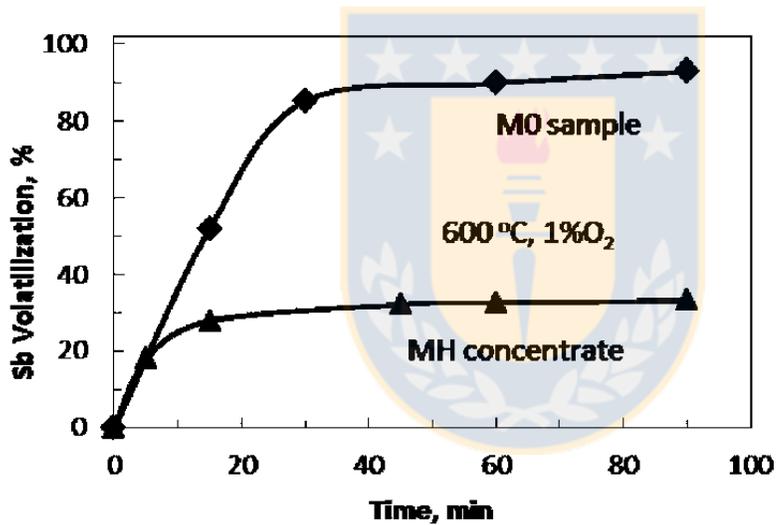


Figura 7: Volatilización de antimonio a 600°C y 1%O₂ para mezcla de minerales puros MO y concentrado complejo de cobre MH [6].

2.6 Volatilización Bismuto

Bismutina (Bi_2S_3) es un compuesto estable a 400°C, temperatura a la cual comienza a oxidarse [14], este empieza a fundir a los 775°C.

Diversos trabajos [6, 15] han llegado a la conclusión que el bismuto no volatiliza entre 600-1000°, por lo tanto, en la tostación no se elimina el bismuto por la fase gaseosa.

Padilla [16], propuso el siguiente mecanismo de oxidación de bismutina.



La tasa de oxidación al igual que con el arsénico y antimonio aumenta al incrementar la temperatura y la presión parcial de oxígeno.

2.7 Norma chilena de emisión de arsénico

La norma chilena de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico publicada el 12-12-2013 por el Ministerio del Medio Ambiente, exige a las fuentes emisoras existentes cumplir con un porcentaje de captura y fijación de arsénico, igual o superior a un 95%; no obstante, la OMS sugiere un 99%. En cuanto a la concentración emitida al aire para fuentes emisoras no puede exceder 1 mg/Nm³.

De acuerdo a esta norma los límites máximos de emisión de arsénico se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Límites de emisión de As para fundiciones existentes [17].

Límites de emisión para arsénico Fundición	Límite As Norma (ton/año)
Hernán Videla Lira	17
Ventanas	48
Chagres	35
Potrerosillos	157
Altonorte	126
Caletones	130
Chuquicamata	476

La Figura 8 muestra las emisiones de arsénico de las fundidoras de cobre chilenas para los años 2008 al 2010.

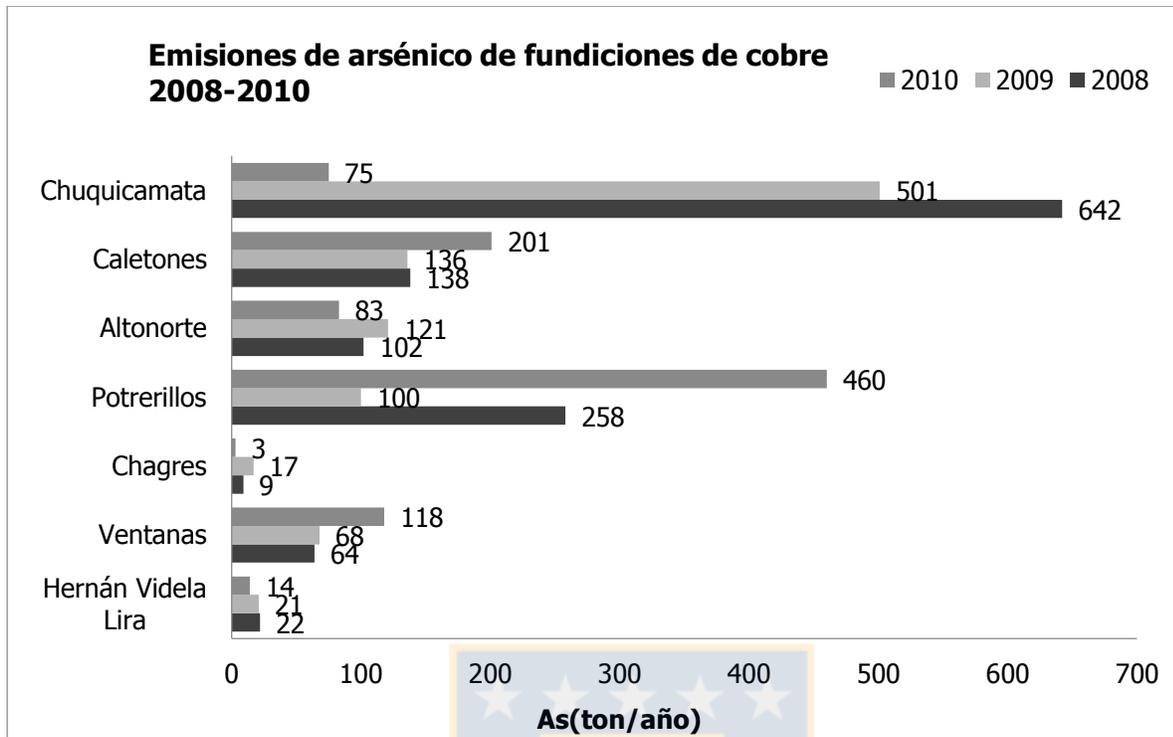


Figura 8: Emisiones de arsénico de fundidoras de cobre Chilenas años 2008-2010 (Fuente: Sistema Nacional de Información Ambiental).

2.8 Ejemplos de operación

El proceso de tostación sulfatante es y ha sido aplicado en varias plantas del mundo; sin embargo, no ha sido aplicado en concentrados con altos contenidos de arsénico. A continuación se mencionan algunas plantas que han aplicado esta tecnología.

En Finlandia, el proceso de tostación sulfatante se ha usado en Outokumpu Oy Kokkola Works, para la extracción de cobalto y níquel de calcinas provenientes de tostación y concentrados de piritita-pirrotita en los años 1967, la planta operó durante 16 años hasta agotar su fuente con recuperaciones de cobalto sobre el 98% [18].

En Canadá, Falconbridge usó el proceso de tostación sulfatante para tratar mineral con contenido de sulfuros de níquel, cobre y cobalto a 680°C, donde estos metales eran lixiviados mientras se producía hierro como hematita para la industria

siderúrgica. Debido a la alta emisión de SO_2 relacionada con la producción de níquel y condiciones económicas desfavorables la plata dejó de operar [19].

En Arizona, Lakeshore Mine procesó concentrados calcopiríticos el cual consistía en una mezcla de sulfuro y óxidos a escala comercial tratando 1600 TPD, estos se separaban para ser tratados por distintos procesos, los sulfuros eran tratados por tostación sulfatante, el residuo de la lixiviación con alto contenido de hierro era procesado para producir hierro esponja. Los óxidos se lixivaban directamente y eran precipitados con el hierro esponja producido. La sección de tostación sulfatante operó varios años exitosamente, pero el sistema de reducción a hierro esponja operó erráticamente finalizando la operación [20].

La tostación sulfatante está actualmente en aplicación para concentrados de cobrecobalto en la planta de Chambishi en Zambia, donde el cobalto como, carrolita (CuCo_2S_4) se oxida en sulfato y el hierro como pirita en hematita. Luego la calcina es lixiviada para recuperar los metales por EW.

2.9 Análisis termodinámico

Material

El concentrado usado en esta investigación proviene de la División Ministro Hales de Codelco, el cual está compuesto principalmente por pirita (FeS_2), calcosina (Cu_2S), enargita (Cu_3AsS_4), calcopirita (CuFeS_2), y en menor cantidad por bornita (Cu_5FeS_4), chalcantita (CuSO_4), tenorita (CuO) y óxido de zinc (ZnO). En la Tabla 3 se muestra la composición mineralógica del concentrado, los cuales se usaron en los cálculos de composición de equilibrio. También hay presente otros elementos menores, los cuales se muestran en la composición por elemento correspondiente a la Tabla 4.

Tabla 3: Composición mineralógica del concentrado (proporcionado por DMH).

Mineral	Formula	Composición [%]
Pirita	FeS ₂	31.5
Calcosita	Cu ₂ S	21.0
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	19.5
Calcopirita	CuFeS ₂	9.0
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	1.5
Chalcantita	CuSO ₄	1.4
Tenorita	CuO	1.0
Blenda	ZnS	0.5
Insoluble		14.6

Tabla 4: Composición por elemento del concentrado (proporcionado por DMH).

Elemento	Composición [%]
Cu	31.65
S	23.60
Fe	11.00
As	3.71
Zn	0.97
Sb	0.36
Pb	0.105
Mo	0.035
Bi	0.012
Ag	0.04
SiO ₂	12.6



Diagramas de estabilidad de fase

Sistema Cu-S-O

La siguiente figura muestra los diagramas de Kellogg para el sistema Cu-S-O a 680, 700 y 720°C superpuestos, donde el cuadrado corresponde a la zona de operación esto es $p_{O_2}=p_{SO_2}=0.1$ atm.

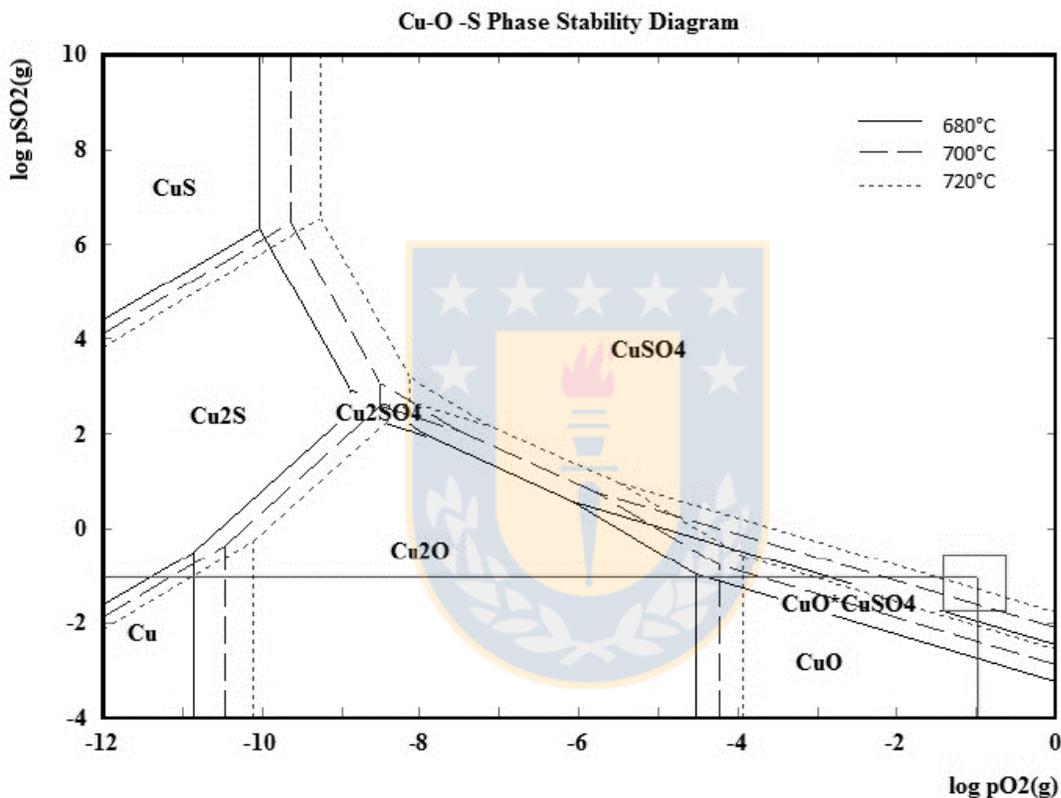


Figura 9: Diagrama de Kellogg para el sistema Cu-O-S a 680,700 y 720°C.

De la Figura 9 se observa que en el sistema Cu-O-S a las temperaturas y condición atmosférica dadas las especies predominantes son el sulfato de cobre ($CuSO_4$), oxisulfato de cobre ($CuO \cdot CuSO_4$), por lo tanto, los sulfuros de cobre presentes en el concentrado se oxidan en estos compuestos. Al superponer los diagramas de estabilidad de fases se puede observar que a medida que aumenta la temperatura el sulfato de cobre se hace menos estable, descomponiéndose en oxisulfato de cobre y óxido de

cobre, el área de operación correspondiente al cuadrado, se acerca a la zona de estabilidad del sulfato básico de cobre.

Sistema Fe-O-S

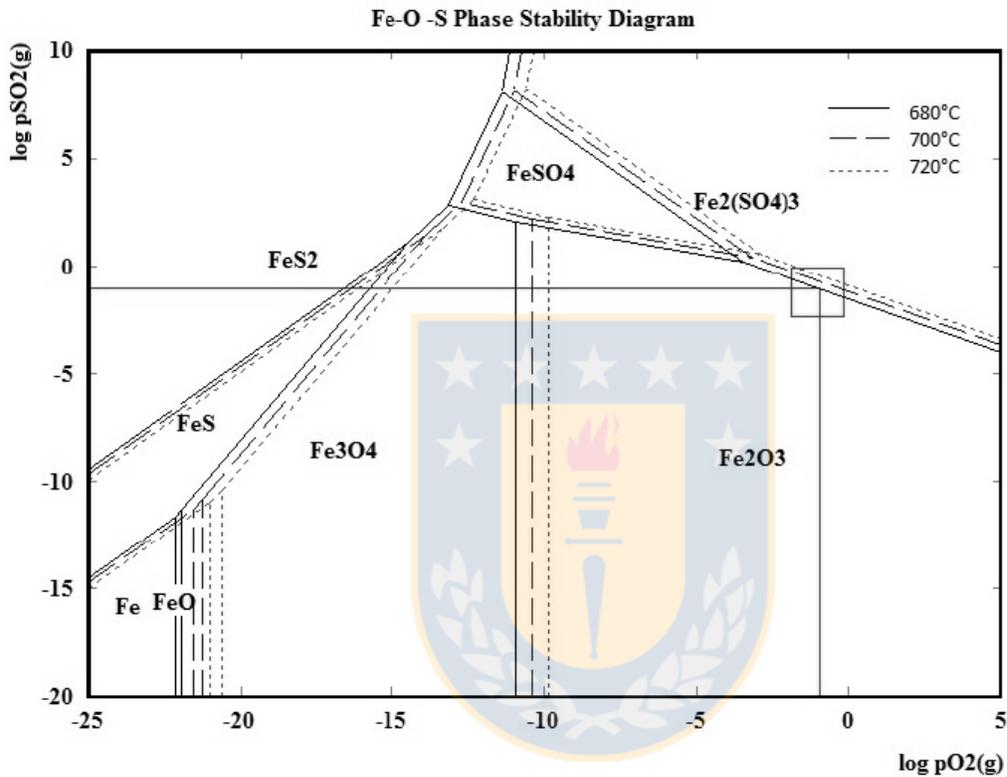


Figura 10: Diagrama de Kellogg para el sistema Fe-O-S a 680, 700 y 720°C.

Del sistema Fe-S-O se observa que a las condiciones de operación, las especies de hierro que predominan son hematita (Fe_2O_3) y sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). A medida que aumenta la temperatura el sulfato férrico se hace menos estable, predominando principalmente la hematita, por lo tanto, se espera que al aumentar la temperatura mayor será el contenido hierro insoluble en la calcina.

Cálculo composición de equilibrio

La herramienta Equilibrium Composition del programa HSC Chemistry 6.0, se ha utilizado para los cálculos de composición de equilibrio, utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs.

Al digitar los elementos Cu, Fe, As, S y O, el programa generó una lista de 112 posibles especies, sin embargo, muchas de ellos no son estables en las condiciones de operación y estarán presentes en cantidades despreciables, por lo tanto, se eliminaron simplificando la lista a 31 especies mostradas en la Tabla 5, agrupadas en fase gaseosa, sulfuros, óxidos, sulfatos y arsenitos/arseniato.

Tabla 5: Especies consideradas para los cálculos de composición de equilibrio.

Gases	Sulfuros	Óxidos	Sulfatos	Arsenitos/Arseniato
N ₂	Cu ₂ S	CuFeO ₂	CuO·CuSO ₄	Cu(AsO ₂) ₂
As ₂	Cu ₃ AsS ₄	CuO	CuSO ₄	Cu ₃ AsO ₄
As ₄ O ₆	Cu ₅ FeS ₄	Cu ₂ O	Cu ₂ SO ₄	Cu ₃ (AsO ₄) ₂
O ₂	CuFeS ₂	CuO·Fe ₂ O ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeAsO ₄
S ₂	FeS ₂	Cu ₂ O·Fe ₂ O ₃	FeSO ₄	Fe ₃ (AsO ₄) ₂
SO ₂	FeS	FeO		
SO ₃		Fe ₂ O ₃		
		Fe ₃ O ₄		

Los datos termodinámicos de la enargita fueron añadidos a la base de datos del programa y estos corresponden a los de la Tabla 6 [21].

Tabla 6: Datos termodinámicos de la enargita, capacidad calorífica, entalpía y entropía.

$\Delta H_{298\text{ K}}$	$S^{\circ}_{298\text{ K}}$	$C_p(T) = a + 0.001bT + 10^5c(1/T^2)$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)			
(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	a	b	c	
-179	256.6	196.7	1.2	49.6	-19.18

Como la herramienta utiliza medidas en kg para los sólidos y m^3 para los gases, y la alimentación en este trabajo utilizada es de 20 g por prueba, la alimentación para los cálculos de equilibrio se multiplicó por mil, esto es, se alimentan 20 kg y el flujo de gas es $0.5 \text{ m}^3/\text{min}$, con el propósito de no generar cálculos con números demasiado pequeños. La composición de la alimentación se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7: Composición de la alimentación utilizada para los cálculos de composición de equilibrio.

Especie	[kg]	Especie	[kmol]
Cu_2S	4.20	$\text{N}_{2(\text{g})}$	4.286
Cu_3AsS_4	3.90	$\text{O}_{2(\text{g})}$	0.536
Cu_5FeS_4	0.30	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	0.536
CuSO_4	0.28		
CuO	0.20		
CuFeS_2	1.80		
FeS_2	6.30		
SiO_2	3.02		

La temperatura se varió entre 600 y 800°C , ya que en esta investigación nos interesa saber que se forma en el rango de temperatura correspondiente a la tostación sulfatante/oxisulfatante entre 650 y 720°C .

Los productos deseados a formar son sulfatos de cobre, óxidos de hierro, principalmente como hematita (Fe_2O_3) y la remoción de arsénico en la fase gaseosa.

Fase gaseosa

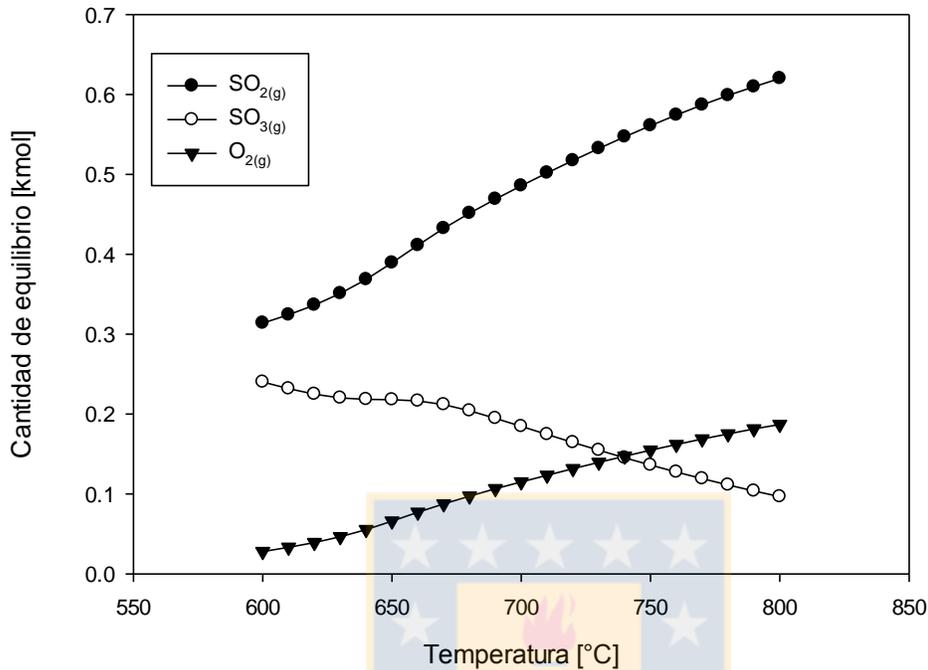


Figura 11: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio para la fase gaseosa.

La Figura 11 muestra el efecto de la temperatura en la composición de equilibrio para la fase gaseosa, donde se puede observar que a bajas temperaturas las especies predominantes son el dióxido de azufre y el trióxido de azufre. A temperaturas altas el trióxido de azufre no es estable, por lo tanto, éste disminuye y aumenta la cantidad de oxígeno y dióxido de azufre. De acuerdo con lo anterior la sulfatación es más favorable a temperaturas bajas ya que el trióxido de azufre es crítico para la formación de sulfatos.

Como se puede apreciar, no aparece el trióxido de arsénico en el cálculo de composición de equilibrio de la fase gaseosa, ya que estos cálculos se realizan en el equilibrio del sistema y las especies que son termodinámicamente favorables corresponden a especies condensadas de arsénico las que se muestran en la Figura 16.

Especies contenedoras de cobre

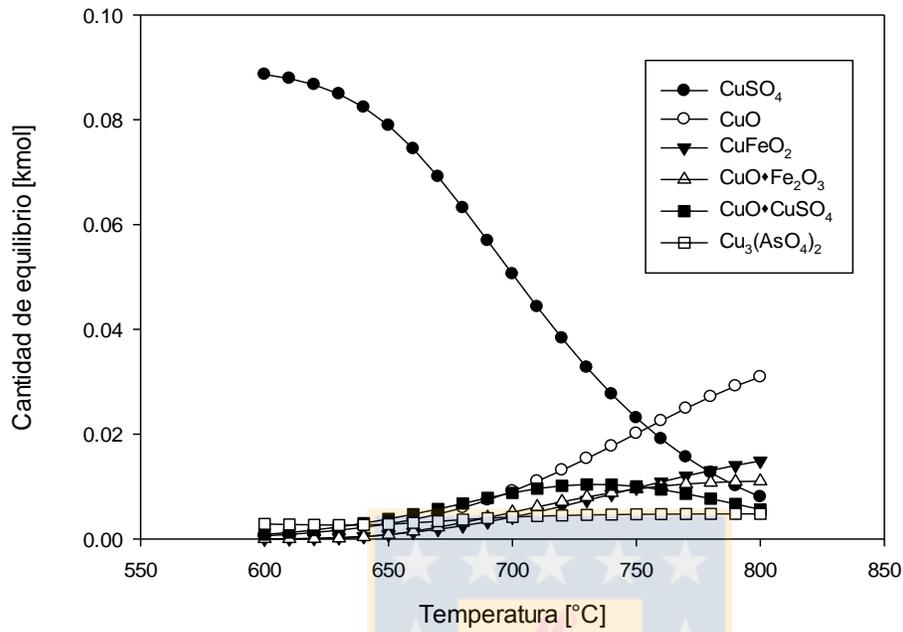


Figura 12: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio para las especies contenedoras de cobre.

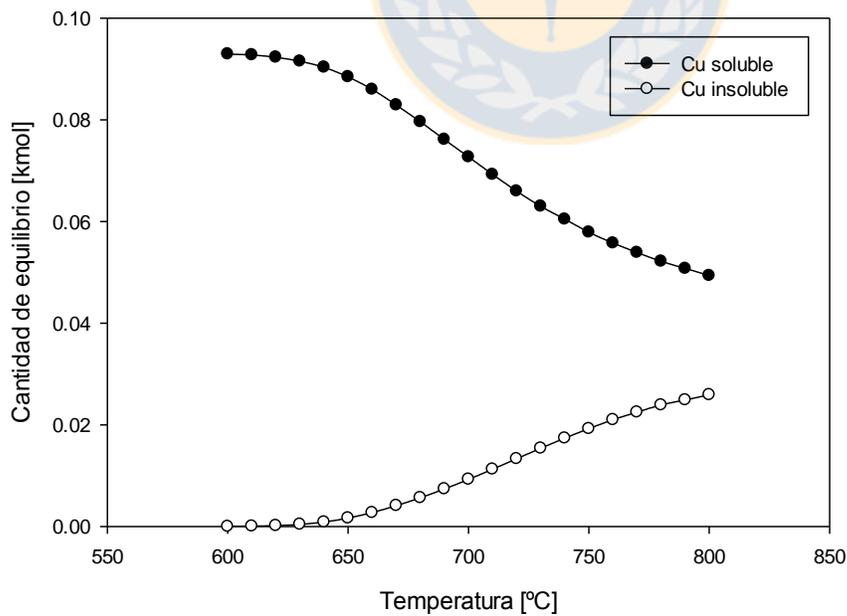


Figura 13: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de cobre.

La Figura 12 muestra que la especie de cobre predominante es el sulfato de cobre, donde a temperaturas bajas la cantidad de equilibrio de este compuesto es mayor y a medida que aumenta la temperatura el sulfato de cobre se hace menos estable, descomponiéndose oxisulfato de cobre y óxido de cobre. Sobre los 700°C se observa un aumento en la estabilidad del óxido de cobre, hasta ser la especie predominante aproximadamente a los 760°C. En el rango de temperatura estudiado se forma arseniato cúprico, el cual puede reducir la volatilización del arsénico, además de llevarlo al PLS en la etapa de lixiviación. Por otro lado, a partir de los 640°C se produce una reacción solido-solido, ésta es la formación de ferrita cúprica, que se hace más estable a temperaturas mayores, perjudicando la recuperación de cobre al tener una baja solubilidad en ácido diluido. De acuerdo a la Figura 13: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de cobre. sobre los 650°C comienzan a aumentar la estabilidad de las especies insolubles de cobre.

Especies contenedores de hierro

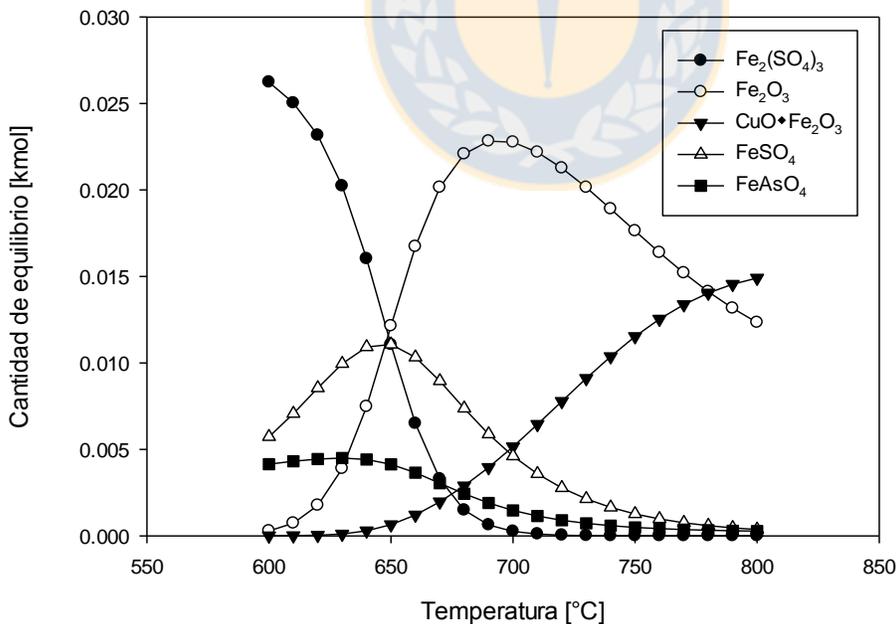


Figura 14: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio de las especies contenedoras de hierro.

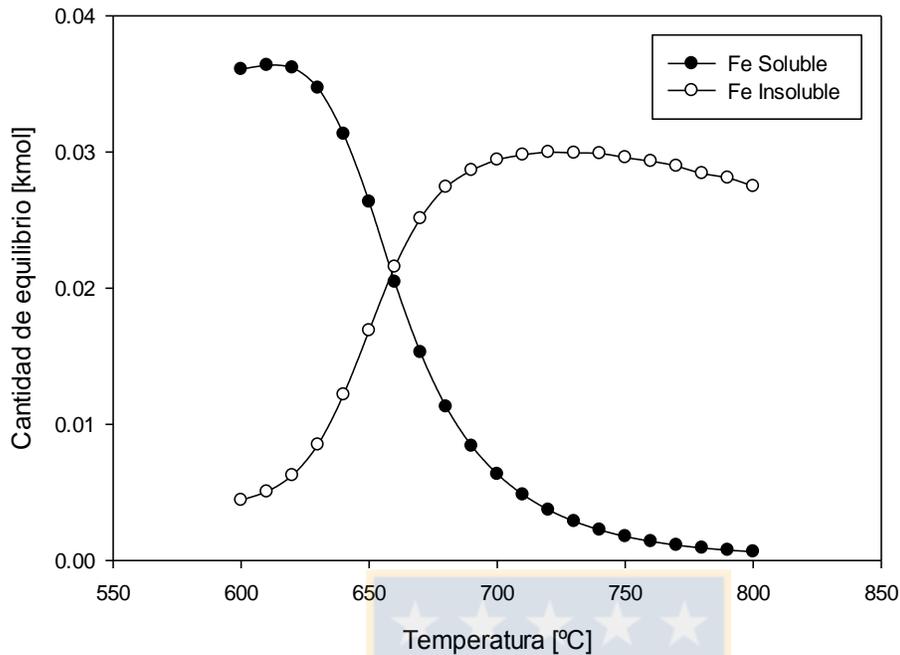


Figura 15: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de hierro.

De la Figura 14 se puede observar que para fijar la mayor cantidad de hierro en la calcina como hematita insoluble es posible en un rango acotado de temperatura, esto es entre 680 y 720°C, donde se maximiza la formación de hematita, siendo esta la razón de las temperaturas estudiadas en este trabajo. Sulfatos de hierro también pueden formarse en el rango de temperatura a estudiar, disminuyendo su estabilidad al aumentar la temperatura, estas especies pueden movilizar hierro a al PLS en la etapa de lixiviación. Por otro lado puede formarse arseniato férrico en el rango de temperatura estudiado pudiendo impedir una incompleta volatilización de arsénico. La Figura 15: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de hierro. muestra que las especies insolubles de hierro comienzan a aumentar sobre los 600°C hasta ser las especies mayoritarias sobre los 660°C.

Especies contenedoras de arsénico

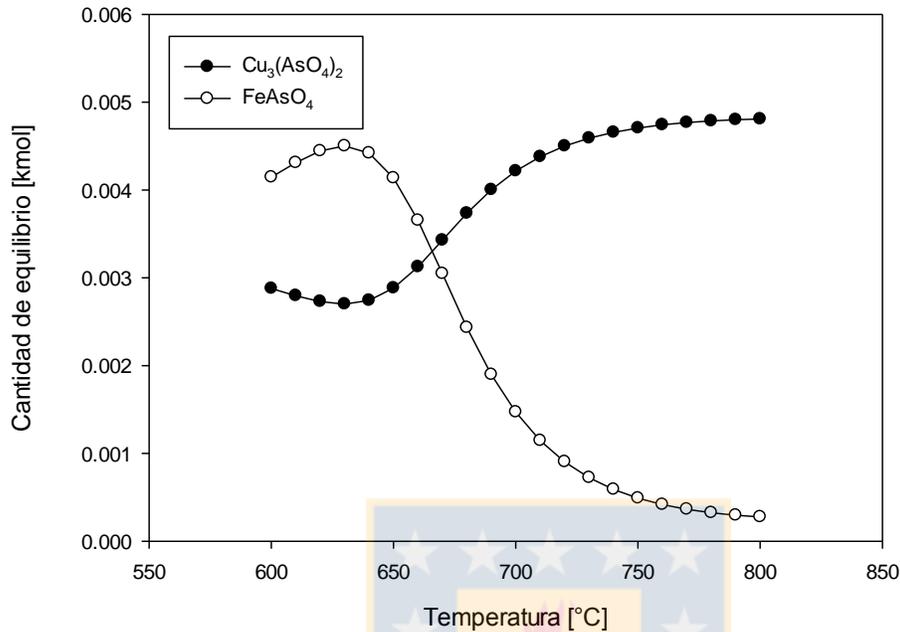


Figura 16: Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio para las especies contenedoras de arsénico.

La Figura 16 muestra que bajo aproximadamente los 665°C la especie predominante es el arseniato férrico con formación de arseniato cúprico, sin embargo, al aumentar la temperatura, el arseniato férrico disminuye su cantidad rápidamente mientras que el arseniato cúprico incrementa su composición hasta ser la especie predominante.

El análisis anterior muestra que el arsénico puede estabilizarse en la calcina como arseniatos de cobre y hierro, sin embargo, hay que tener en consideración la alta presión de vapor del trióxido de arsénico, debido a la descomposición de la enargita, lo que se traduce en una rápida volatilización de arsénico que será removido del sistema. Para que la formación de los arseniatos se lleve a cabo es necesario retener el arsénico en el sistema, por lo tanto, es de esperar que la mayor parte del arsénico será volatilizado como trióxido de arsénico.

Efecto de adición de oxígeno

Se estudió el efecto que tiene la adición de oxígeno al sistema en la composición de equilibrio a 720°C. Las siguientes figuras muestran la cantidad de equilibrio de las especies estables versus la adición de oxígeno al sistema.

Especies contenedoras de cobre

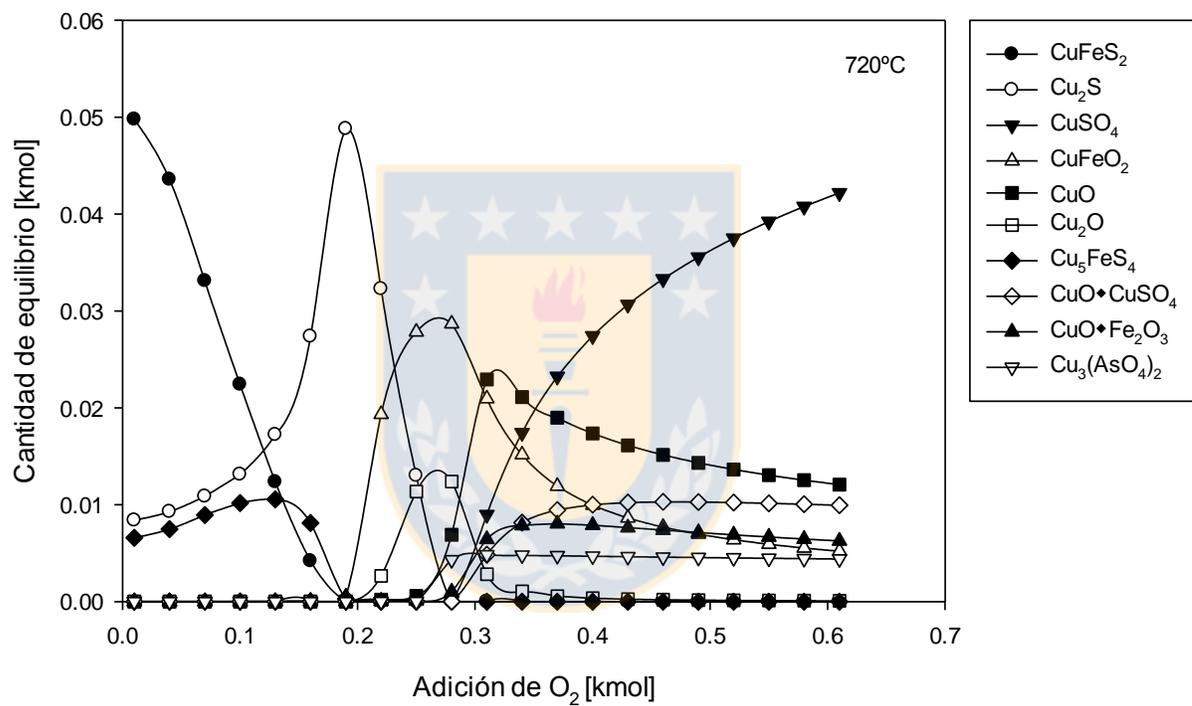


Figura 17: Efecto de la adición de oxígeno sobre las especies de cobre.

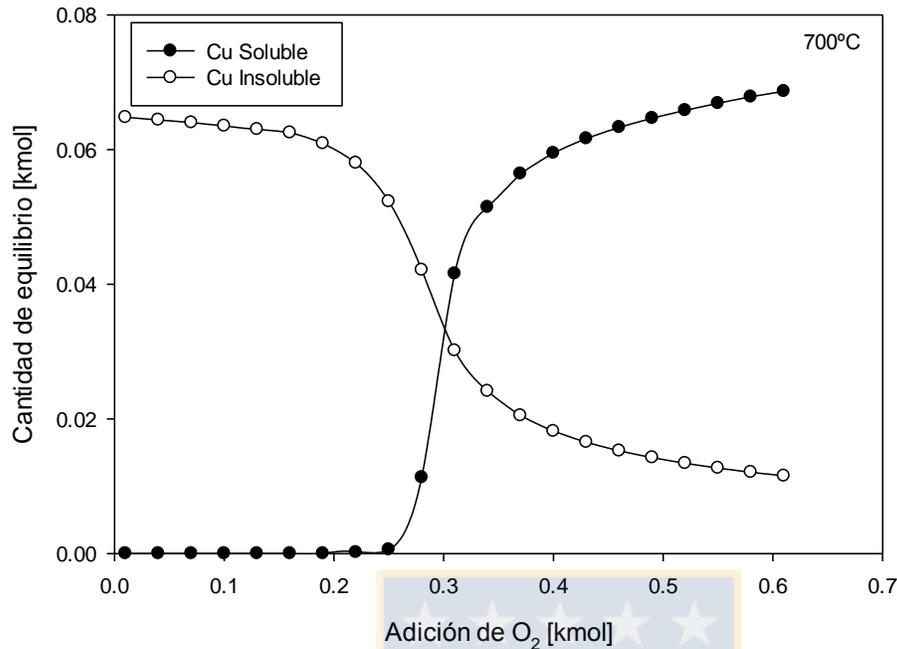


Figura 18: Efecto de la adición de oxígeno composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de cobre.

La Figura 19 muestra que a bajas adiciones de oxígeno las especies que predominan son los sulfuros de cobre, mientras que a concentraciones de oxígeno intermedias las especies predominantes son los óxidos, y a concentraciones altas de cobre predomina el sulfato de cobre junto con el oxisulfato de cobre y el óxido de cobre dependiendo la temperatura, donde a altas adiciones de oxígeno a 680°C es más estable el oxisulfato de cobre que el óxido de cobre, lo que se invierte sobre los 700°C. La adición de oxígeno tiene un efecto estabilizador del sulfato de cobre, mientras que disminuye la estabilidad del óxido de cobre. De acuerdo a lo anterior y lo mostrado Figura 18, la adición de oxígeno favorece la formación de especies solubles de cobre.

Especies contenedoras de hierro

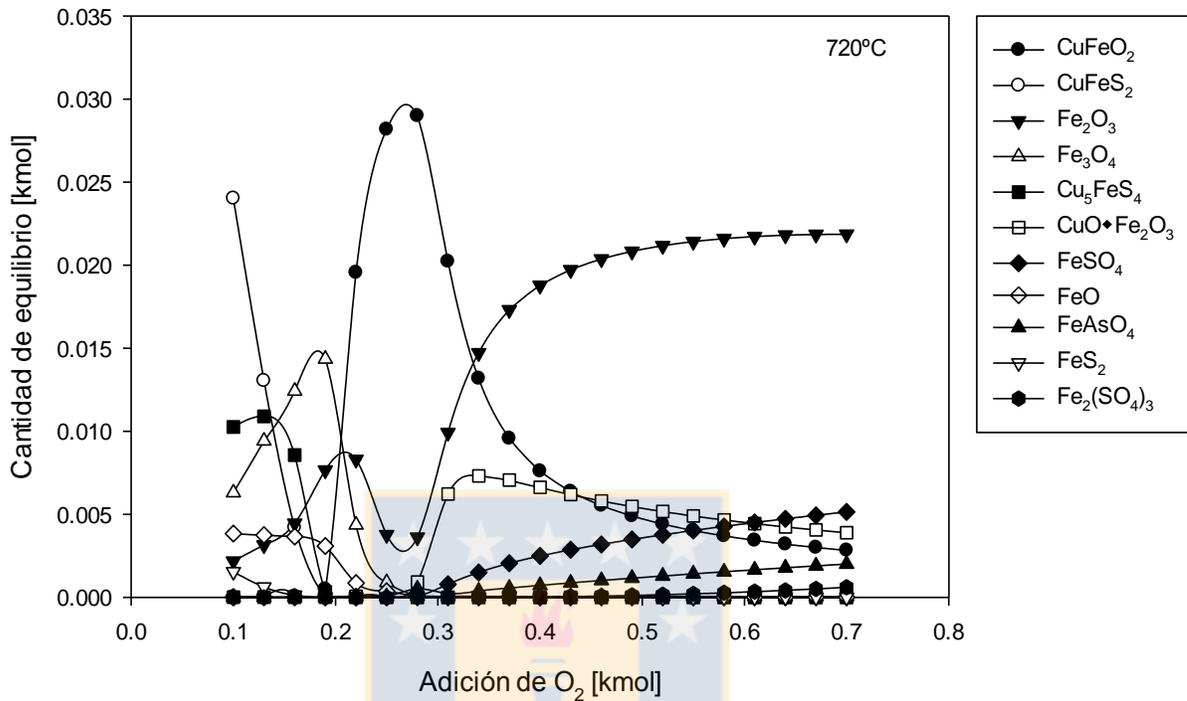


Figura 19: Efecto de la adición de oxígeno en las especies de hierro.

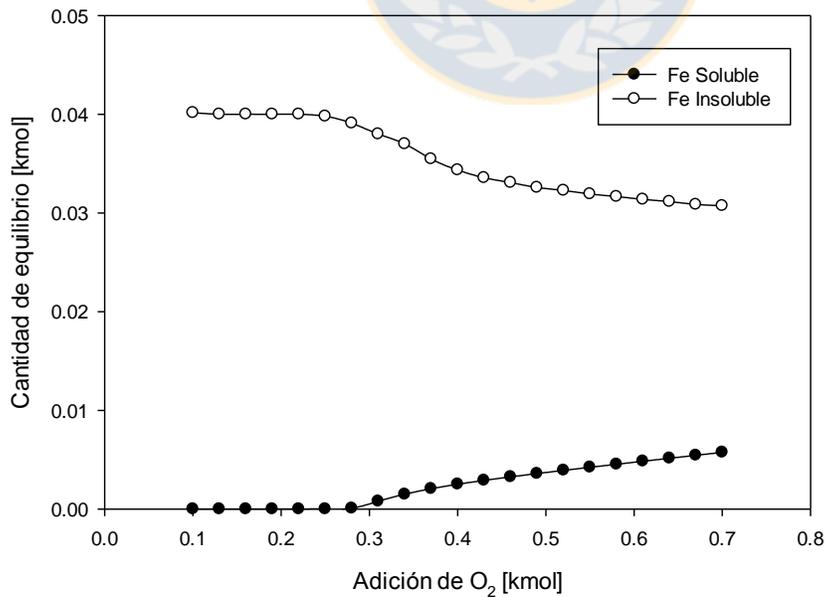


Figura 20: Efecto de la adición de oxígeno composición de equilibrio agrupado en especies solubles e insolubles de hierro.

A bajas concentraciones de oxígeno predominan los sulfuros de hierro, magnetita y hematita, por otro lado, adiciones intermedias de oxígeno la especie predominante es la ferrita cuprosa, luego adiciones más altas de oxígeno provocan que la cantidad de hematita comience a aumentar, hasta ser la especie predominante. Se puede formar pequeñas cantidades de sulfato ferroso, el cual aumenta su estabilidad a temperaturas menores al igual que el sulfato férrico, los cuales pueden movilizar hierro al PLS en la etapa de lixiviación.

Especies contenedoras de arsénico

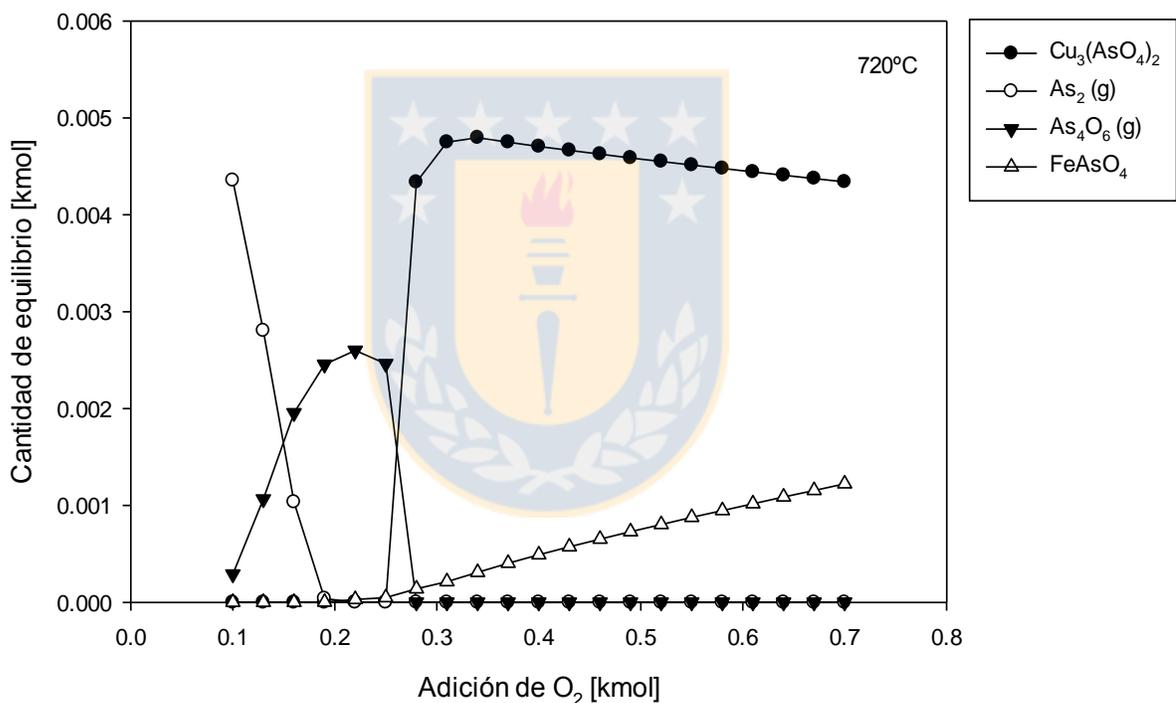


Figura 21: Efecto de la adición de oxígeno en las especies contenedoras de arsénico.

De la Figura 16 se aprecia que a bajas adiciones de oxígeno la especie estable es el trióxido de arsénico, el cual es volátil y abandona el sistema, por lo tanto, se evita la formación de especies condensadas de arsénico como las que se forman a medianas y altas adiciones de oxígeno, estas son el arseniato cúprico y el arseniato ferroso. A pesar de que el arsénico abandona el sistema, a mayores concentraciones de oxígeno se puede

esperar una mayor formación de las especies condensadas, como el arseniato cúprico y férrico, al aumentar la adición de oxígeno.

Capítulo 3: ESTUDIO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la muestra

Se dispuso de suficiente concentrado de cobre para realizar el set de pruebas, este concentrado se secó durante aproximadamente 3 horas en una estufa a 60°C para eliminar la humedad. Luego el material fue tamizado por malla #100, donde todo el mineral se encontró bajo esta malla, después de este procedimiento, el concentrado fue almacenado en un vaso precipitado en la estufa para la posterior toma de muestra.

3.2 Metodología

Montaje de los equipos

Para la realización de las pruebas de tostación, se utilizó un horno tubular Lindberg modelo 54233 con un controlador del mismo fabricante, al cual se le acopló un tubo de acero inoxidable de 2" de diámetro, 2 mm de espesor y 1 m de largo correspondiente a la cámara de reacción. El espacio entre el tubo de acero y el horno se selló con lana de vidrio en los extremos del horno para reducir la pérdida de calor. En cuanto a la cámara de reacción se utilizaron tapones formados por ladrillo refractario poroso para sellar los extremos del tubo de acero, este ladrillo se unió mediante pasta térmica gris a un tapón de goma y se le insertó un tubo de acero, donde se conectó la entrada y salida de gases en el extremo correspondiente. Al tapón usado en la salida de los gases se acopló una termocupla tipo k, para el control riguroso de la temperatura durante toda la prueba de tostación. Para homogenizar la alimentación de gases se utilizó un mezclador de vidrio que une los tres flujos de gases: oxígeno, nitrógeno y dióxido de azufre, antes de la entrada a la cámara de reacción. Por otro lado, en la salida se instaló un lavador de

gases con una solución de hidróxido de sodio 1 M y como apoyo a la extracción de gases se utilizó una bomba peristáltica Masterflex modelo 7554-96.

En cuanto a la lixiviación, ésta se llevó a cabo en un vaso precipitado con un agitador mecánico. Luego se filtró la pulpa en un matraz kitasato con embudo Buchner y el residuo fue secado en una estufa.

Esquema y fotos de los equipos

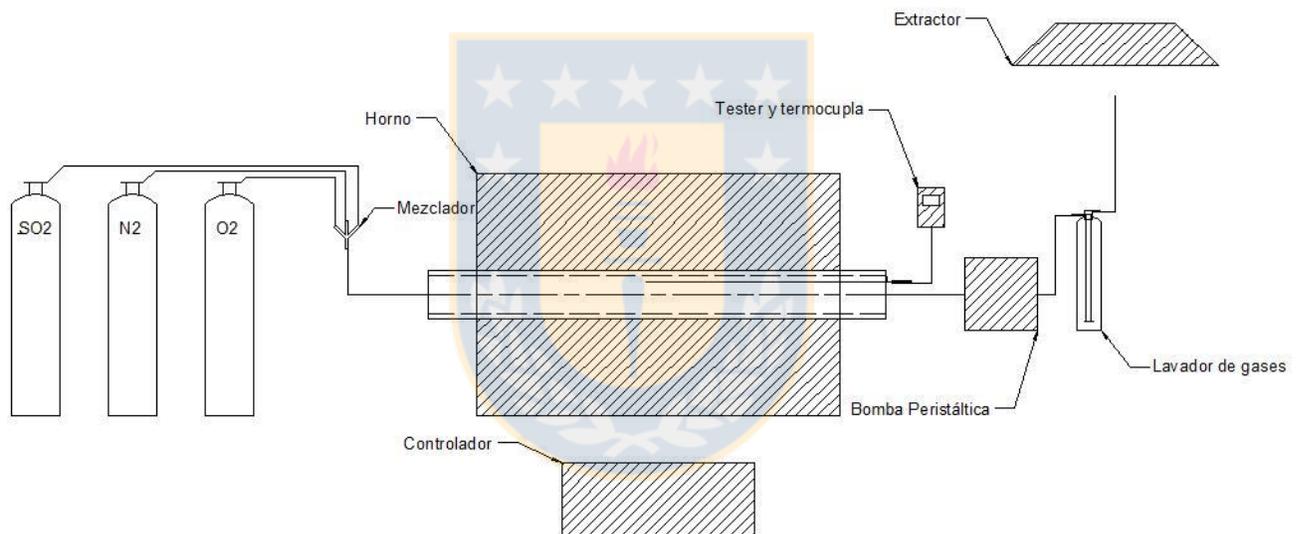


Figura 22: Esquema del reactor y otros equipos.



Figura 23: Horno y cámara de reacción (salida de gases).



Figura 24: Bomba peristáltica y columna lavadora de gases.



Figura 25: Bombonas de gases con sus rotámetros.



Figura 26: Mezclador y entrada de gases.

3.3 Condiciones experimentales

a) Condiciones de Tostación

Concentrado

La muestra de concentrado utilizada en cada prueba corresponde a 20 g los cuales son depositados en una navicilla de alúmina, cuyas dimensiones permiten que la muestra tenga un espesor no muy grueso para que no se dificulte la difusión de la fase gaseosa a través de la capa de concentrado.

Condiciones de la fase gaseosa

Con el objetivo de estudiar el efecto que tiene el potencial de oxígeno en la alimentación, se realizaron pruebas con 10 y 19% de oxígeno cuya composición se muestra en la Tabla 8. El flujo de gas alimentado fue de 0.5 l/min.

Tabla 8: Composiciones de la fase gaseosa.

Composición	O ₂	SO ₂	N ₂
I	10%	10%	80%
II	19%	10%	71%

Temperatura y tiempo de residencia

Las temperaturas estudiadas se encuentran dentro de la zona de estabilidad del sulfato de cobre y estas fueron 650, 680, 700 y 720°C. En cuanto a los tiempos de residencia de las distintas pruebas fueron 2, 4 y 6 h.

Tabla 9: Resumen de variables estudiadas.

Temperatura [°C]	650-680-700-720
Tiempo de residencia [h]	2-4-6
Composición de oxígeno [%]	10-19

b) Condiciones de lixiviación

Para la lixiviación se utilizaron 10 g de calcina previamente homogenizada y 150ml de solución con 25 g/l de ácido, lo cual corresponde a una relación sólido/líquido 1:15. En la Tabla 10 se muestran las condiciones experimentales para la etapa de lixiviación de la calcina luego de la etapa de tostación, las cuales son fijas para todas las pruebas.

Tabla 10: Condiciones para la lixiviación.

Volumen solución acida [ml]	150
Concentración de ácido [g/l]	25
Revoluciones del agitador [RPM]	300
Tiempo de lixiviación [min]	30
Temperatura lixiviación	Ambiente

c) Condiciones de muestreo

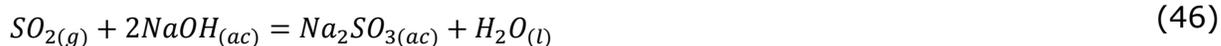
Para cada prueba se utilizó 20 g de concentrado previamente secado. Finalizada la prueba, la calcina es muestreada luego de ser homogenizada mediante la técnica de roleo de la siguiente manera, 5 g de calcina para análisis químico y 10 g para realizar la lixiviación. De la solución resultante aproximadamente 50 ml y la totalidad del residuo es enviado a análisis químico.

Neutralización de los gases

Los gases son neutralizados al hacerlos pasar por una columna de lavado con solución de soda 1 M, formando sales que se quedan en la solución. Las reacciones son las siguientes:

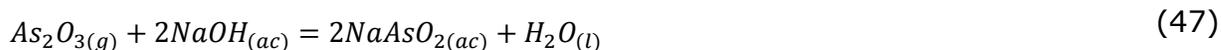
a) Neutralización dióxido de azufre

El SO_2 reacciona con el hidróxido de sodio de la solución de lavado para formar sulfito de sodio.



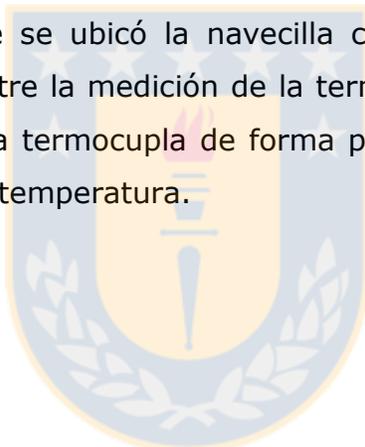
b) Neutralización trióxido de arsénico

El trióxido de arsénico liberado, al pasar por la columna con solución de hidróxido de sodio, reacciona formando arsenito de sodio el cual permanece en la solución.



3.4 Perfil de temperatura del horno

La Figura 27 muestra el perfil térmico del horno tubular, ajustando el set point de temperatura mediante el controlador del horno a 630 y 680°C, y midiendo la temperatura a distintos puntos con una termocupla. Se puede ver que existe una zona en el centro de la cámara de reacción de aproximadamente 20 cm donde la temperatura es homogénea, punto donde se ubicó la navecilla con el concentrado. Debido a la diferencia de temperatura entre la medición de la termocupla y el controlador, es que se hizo necesario acoplar una termocupla de forma permanente durante las pruebas, para el control riguroso de la temperatura.



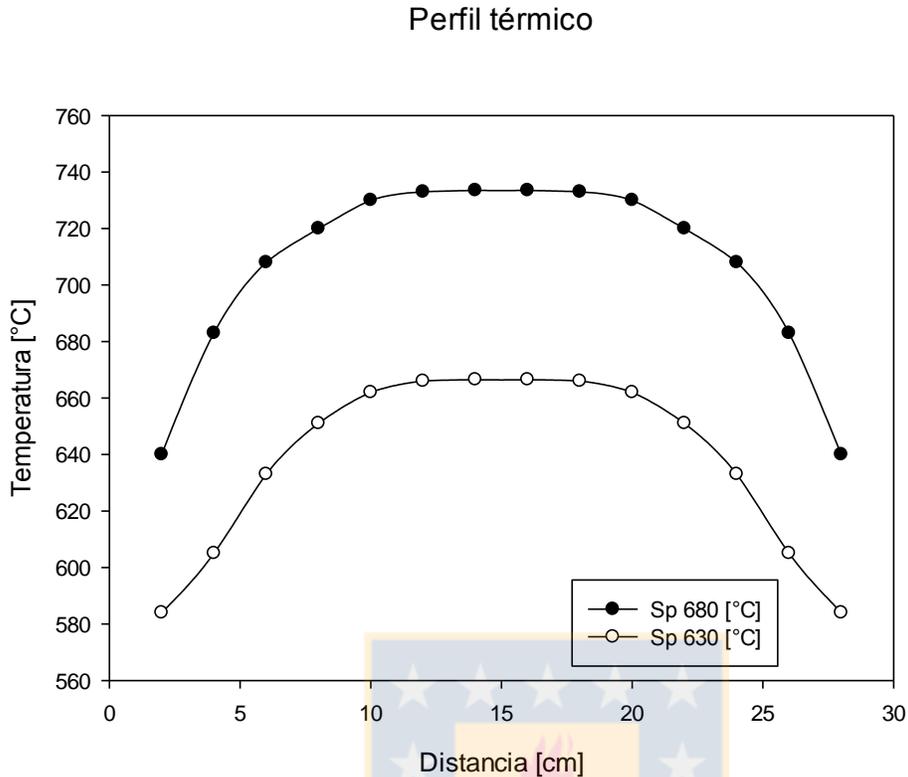


Figura 27: Perfil de temperatura de la cámara de reacción.

3.5 Balances

La masa de cobre y hierro total se puede escribir de la siguiente manera, cuyo valor corresponde al contenido inicial de estos elementos en la muestra de concentrado de la prueba correspondiente.

$$m_{Cu_T, Fe_T} = m_{Calcina} * \%_{Cu, Fe(calcina)} \quad (48)$$

En cambio para los elementos volátiles como el arsénico, antimonio, bismuto y azufre; como estos salen del sistema; no se puede determinar la cantidad inicial mediante el análisis químico realizado a la calcina generada. En este caso se considera la cantidad inicial contenida en la Tabla 4 correspondiente al análisis químico por elemento del concentrado, así la ecuación queda de la siguiente forma.

$$m_{As_T, Sb_T, Bi_T, S_T} = m_{Concentrado} * \%_{As, Sb, Bi, S(Concentrado)} \quad (49)$$

La cantidad volatilizada de estos elementos se puede representar como la diferencia entre el total y el contenido en la calcina luego de la tostación como sigue.

$$m_{As_{vol},Sb_{vol},Bi_{vol},S_{vol}} = m_{As_T,Sb_T,Bi_T,S_T} - m_{Calcina} * \%_{As,Sb,Bi,S(Calcina)} \quad (50)$$

La masa de cobre extraído como de impurezas solubilizadas se expresa de la siguiente manera.

$$m_{Cu,Fe,As,Sb,Bi_{PLS}} = C_{Cu,Fe,As,Sb,Bi_{lix}} * Vol_{PLS} \quad (51)$$

Y el remanente en el residuo

$$m_{Cu,Fe,As,Sb,Bi} = m_{Residuo} * \%_{Cu,Fe,Sb,Bi(Residuo)} \quad (52)$$



Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de tostación sulfatante/oxisulfatante en horno tubular del concentrado DMH a distintas condiciones. Primero se hizo un set de pruebas variando la temperatura de 680 a 720°C y el tiempo de residencia de 2 a 6 h, con una atmósfera 10% O₂, 10% SO₂ y 80% N₂ y un flujo de 0.5 l/min, los resultados se muestran a continuación y el segundo set de pruebas se realizó sólo a 6 h, pero con una atmósfera de 19% O₂, 10% SO₂ y 71% N₂.

4.1 Efecto del tiempo y temperatura

En la Tabla 11 se muestran las masas utilizadas y obtenidas en las pruebas de tostación. Para las pruebas de tostación se utilizó 20 g de concentrado y para la lixiviación se utilizó 10 g de calcina.

Tabla 11: Datos pruebas con atmósfera 10% O₂.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Concentrado [g]	Calcina [g]	Calcina lix [g]	Residuo [g]
680	2	20.06	19.57	10.10	6.29
	4	20.04	20.66	10.11	5.23
	6	20.06	23.37	10.19	3.04
700	2	20.11	19.10	10.13	6.49
	4	20.06	18.89	10.11	6.26
	6	20.03	21.61	10.13	4.18
720	2	20.10	17.75	10.11	7.79
	4	20.11	19.26	10.13	5.36
	6	20.06	20.88	10.14	4.32

Variación de masa

En la Tabla 12 muestra la variación de masa que sufre el concentrado durante el proceso de tostación a distintas temperaturas y tiempos de residencia y la fracción de masa de calcina disuelta en la lixiviación con ácido diluido.

Tabla 12: Variación de masa del concentrado y fracción de masa soluble de la calcina generada.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Variación de masa [%]	Masa soluble [%]
680	2	-2.44	37.72
	4	3.09	48.27
	6	16.50	70.17
700	2	-5.02	35.93
	4	-5.83	38.08
	6	7.89	58.74
720	2	-11.69	22.95
	4	-4.23	47.09
	6	4.09	57.40

De la Figura 28 se observa que al principio de la tostación el concentrado disminuyó su masa, esto se debe a la volatilización del azufre como elemento volátil mayoritario y en menor parte a la volatilización del arsénico y antimonio. La volatilización de azufre ocurre por descomposición térmica de los componentes sulfurados del concentrado, pero a medida que va aumentando el tiempo de residencia, se observa que aumentó la masa de la calcina debido a la sulfatación de ésta. También, se evidencia que la pérdida de masa aumentó mientras mayor fue la temperatura de operación, por otro lado, a 6 horas de tiempo de residencia la masa final de la calcina fue mayor mientras menor es la temperatura, ya que los sulfatos son más estables a temperaturas bajas, en cambio a temperaturas más altas los sulfatos se descomponen en oxifuslfatos y finalmente a óxidos a temperaturas mayores como se vio en el análisis termodinámico (Figura 12).

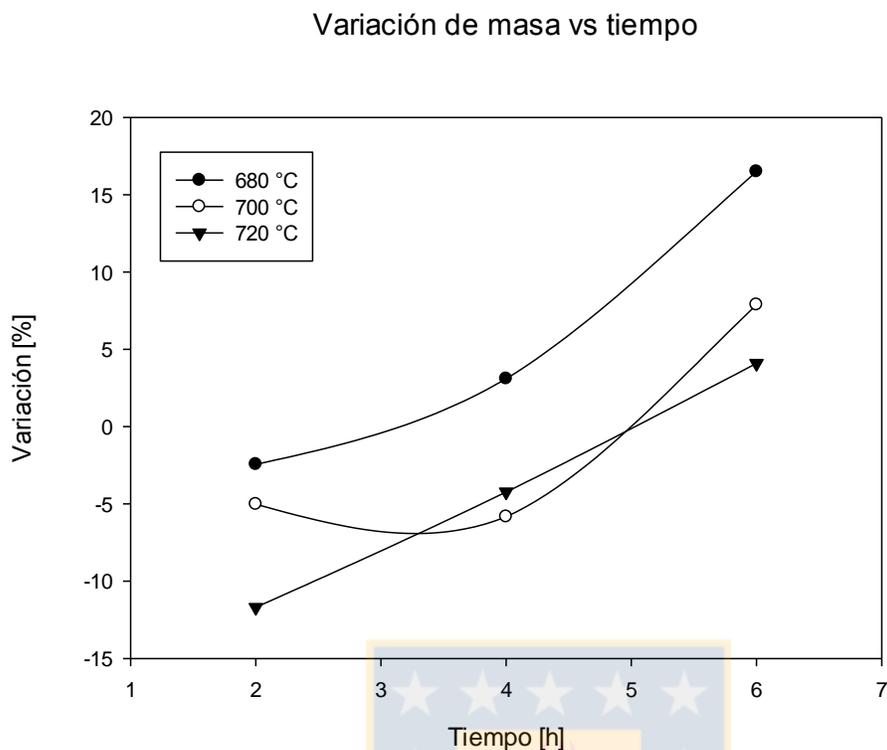


Figura 28: Variación de masa del concentrado luego de la tostación.

Masa soluble

A mayor tiempo de residencia la masa soluble en ácido diluido de la calcina aumentó. Al comparar la Figura 28 con la Figura 29 se aprecia una relación entre el aumento de masa con la fracción de masa de la calcina soluble en ácido diluido, mientras más aumenta la masa de la calcina durante la tostación, mayor fue la masa disuelta ya que el aumento de masa tiene relación con la sulfatación, el cual reemplaza átomos de azufre (PA 32 g/mol) por moléculas de sulfato (PM 96 g/mol). A temperaturas mayores a 680°C se forman oxisulfatos, el cual tiene menor solubilidad y menor peso molecular que los sulfatos, lo que concuerda con el análisis termodinámico previo.

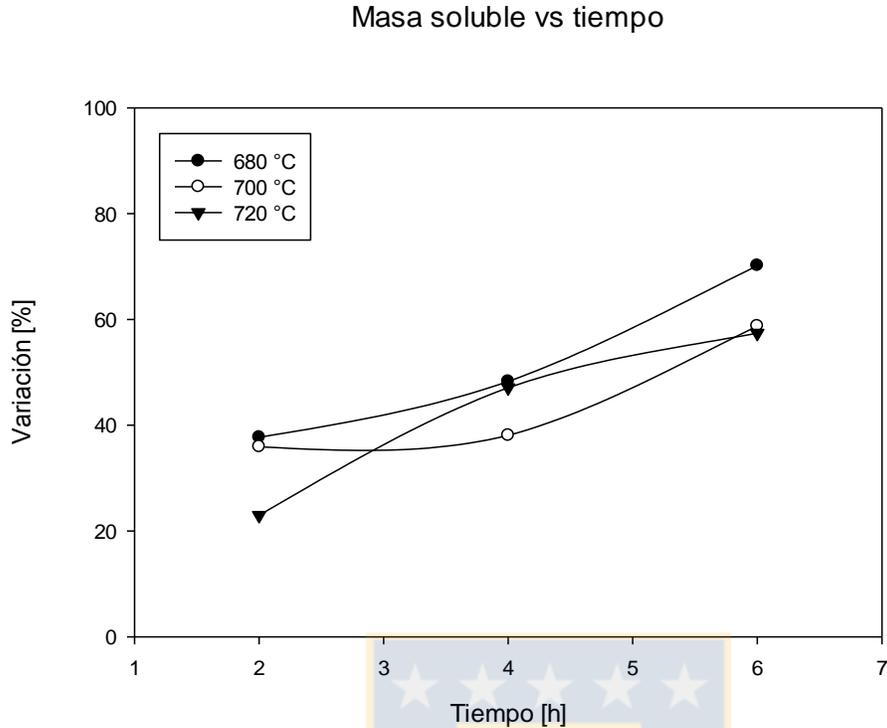


Figura 29: Masa de calcina disuelta durante la lixiviación con ácido diluido.

Cobre solubilizado

La Tabla 13 muestra la fracción de cobre contenida tanto en el PLS como en el residuo de lixiviación, con respecto al cobre contenido en la calcina. De estos resultados se puede concluir que se requiere 6 horas de residencia del concentrado en el horno de lecho fijo, para obtener una recuperación de cobre mayor al 70%. Las pruebas a 700 y 720°C generaron residuos de lixiviación con alto contenido de cobre, posiblemente por una mayor formación de óxidos y ferritas de cobre insolubles en ácido diluido. Según lo visto en el análisis termodinámico, a 720°C se debería observar una disminución en la solubilidad de cobre, en comparación con la prueba 700°C debido a la mayor estabilidad del óxido de cobre y formación de ferritas a mayor temperatura, sin embargo, ésta fue mayor a 720°C.

Tabla 13: Distribución del cobre contenido en la calcina entre el PLS y el residuo de lixiviación.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Residuo Cu [%]	PLS Cu [%]
680	2	59.96	40.04
	4	47.28	52.72
	6	11.61	88.39
700	2	63.09	36.91
	4	56.91	43.09
	6	26.55	73.45
720	2	71.88	28.12
	4	36.10	46.02
	6	24.93	75.07

La Figura 30 muestra que el máximo de cobre soluble se obtuvo a 680°C posiblemente por la mayor estabilidad de sulfato de cobre el cual es soluble en agua donde a 6 horas de reacción se obtuvo 88.39% de cobre soluble en ácido diluido, en cambio, al aumentar la temperatura el porcentaje de cobre soluble en la calcina disminuyó a 73.45% y 75.07% a 700 y 720°C respectivamente, debido a la formación de compuestos menos solubles en ácido diluido como el óxido y ferritas de cobre.

Cobre soluble vs tiempo

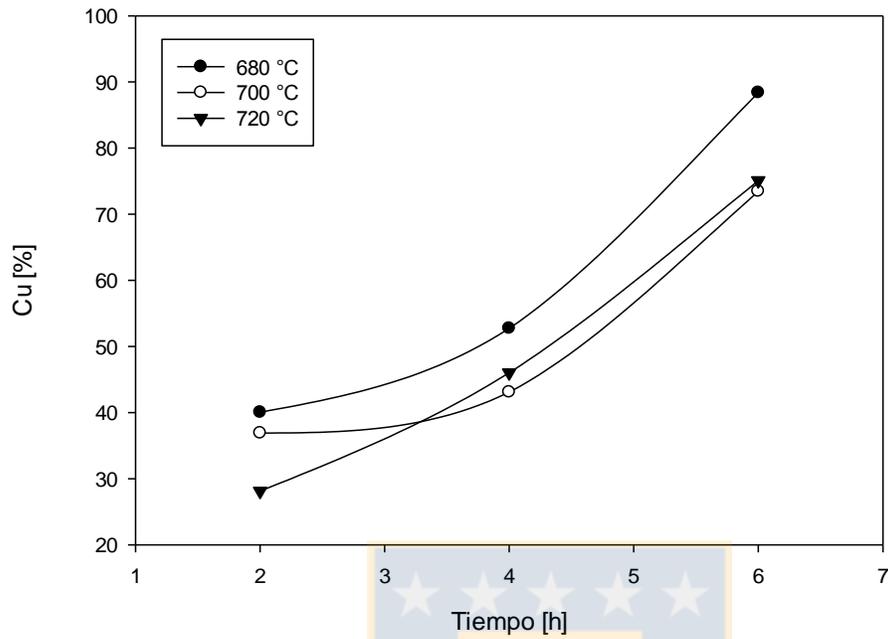


Figura 30: Cobre soluble en ácido diluido en la calcina.

Hierro fijado en la calcina

La Tabla 14 muestra la distribución del hierro contenido inicialmente en la calcina luego de ser esta tratada por el proceso de tostación-lixiviación.

Tabla 14: Distribución del hierro contenido en la calcina entre el PLS y el residuo de lixiviación.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Residuo Fe [%]	PLS Fe [%]
680	2	92.69	7.31
	4	92.64	7.36
	6	94.61	5.39
700	2	93.97	6.03
	4	94.63	5.37
	6	94.62	5.38
720	2	92.84	7.16
	4	98.02	1.98
	6	98.13	1.87

La Figura 31 muestra que el hierro insoluble en la calcina superó el 90% para toda temperatura y tiempo de residencia estudiado, también al aumentar el tiempo de residencia, mayor fue la cantidad de hierro insoluble. El aumento de la temperatura tuvo un efecto positivo en la fijación de hierro, donde a 720°C y 6 h se obtuvo la mayor fijación de hierro con un 98.13% remanente en el residuo de lixiviación, el cual generó un PLS con 0.17 g/l de hierro.

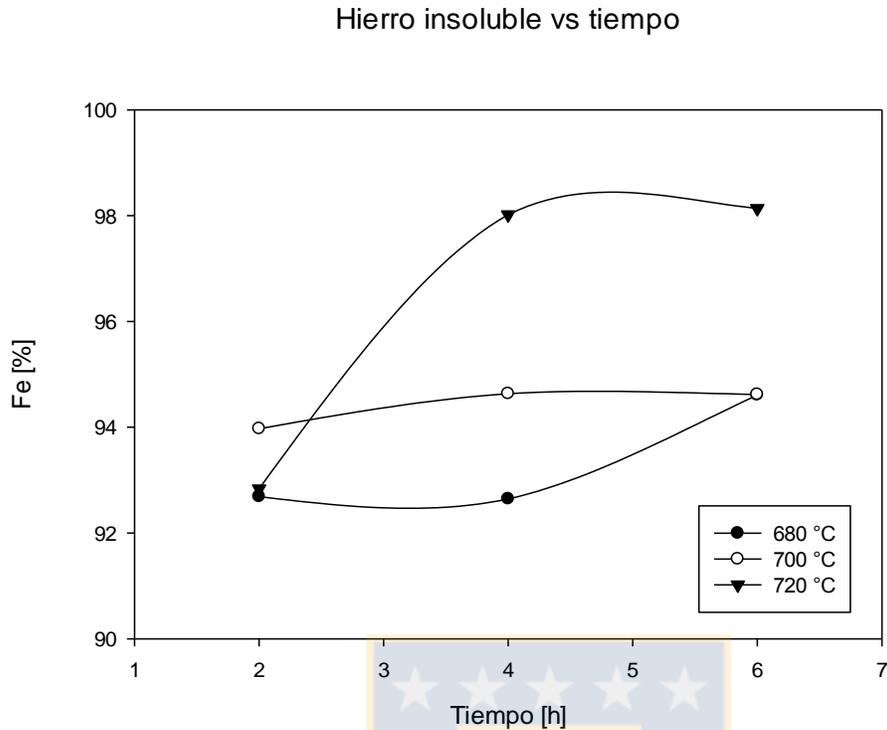


Figura 31: Hierro insoluble contenido en la calcina.

Remoción de arsénico

La Tabla 15 muestra la distribución del arsénico contenido inicialmente en el concentrado luego de la tostación y posterior lixiviación. De la tabla se observa que la mayor parte del arsénico, fue removido en la fase gaseosa y solo un pequeño porcentaje permaneció en la calcina.

Tabla 15: Distribución del arsénico contenido inicialmente en el concentrado.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Volatilizado As [%]	Calcina As [%]	Residuo As [%]	PLS As [%]
680	2	94.47	5.53	2.75	0.04
	4	95.82	4.18	2.30	0.00
	6	95.84	4.16	2.62	0.00
700	2	95.46	4.54	2.36	0.01
	4	98.08	1.92	1.63	0.00
	6	97.95	2.05	1.55	0.00
720	2	97.01	2.99	1.11	0.00
	4	97.30	2.70	1.09	0.05
	6	98.14	1.86	0.87	0.65

De la Figura 32 se puede ver que la remoción de arsénico fue eficiente y rápida, a las 2 horas de reacción se alcanzó una remoción de arsénico sobre 94%. Con respecto al efecto que tiene la temperatura con la volatilización de arsénico, se obtuvo que a mayor temperatura, ésta aumentó, sin embargo, la diferencia es pequeña. A 700 y 720°C entre 4 y 6 horas la remoción de arsénico alcanzó aproximadamente un 98%. Además, en todas las pruebas se generó una calcina baja en arsénico como se muestra en la Tabla 32.

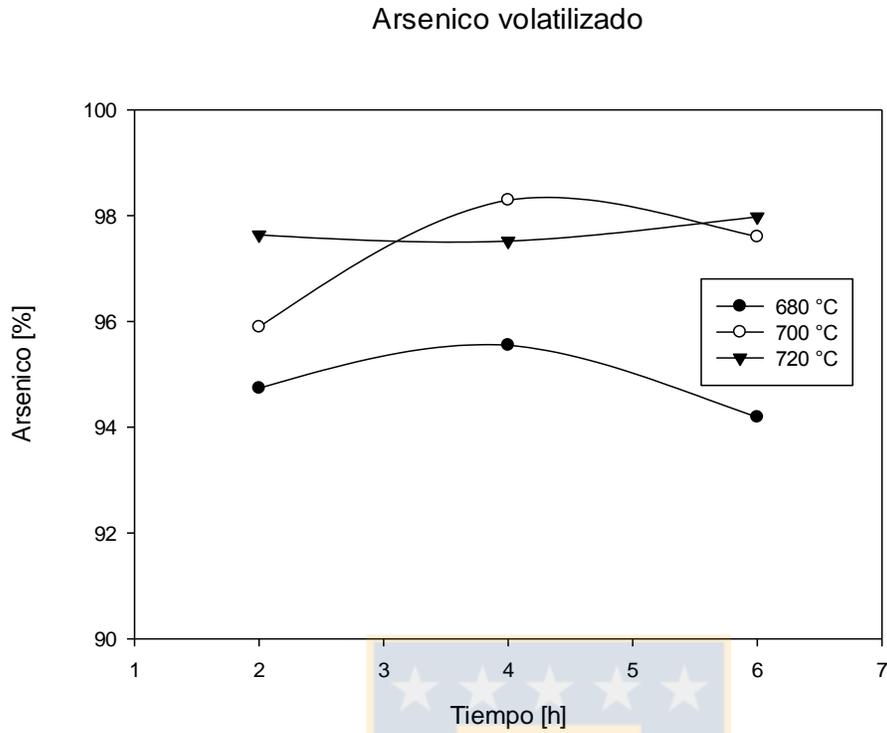


Figura 32: Arsénico removido en la fase gaseosa.

Remoción de antimonio

La Tabla 16 muestra la distribución de antimonio contenido inicialmente en el concentrado luego del proceso de tostación y posterior lixiviación.

Tabla 16: Distribución de antimonio contenido inicialmente en el concentrado.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Volatilizado Sb [%]	Calcina Sb [%]	Residuo Sb [%]	PLS Sb [%]
680	2	58.36	41.64	31.92	7.56
	4	60.59	39.41	26.66	3.71
	6	65.13	34.87	20.81	0.78
700	2	53.94	46.06	35.84	6.82
	4	53.54	46.46	36.99	5.02
	6	59.45	40.55	28.68	1.44
720	2	46.92	53.08	38.17	10.71
	4	47.79	52.21	48.34	1.20
	6	54.97	45.03	37.09	0.91

La Figura 33 muestra que la remoción de antimonio aumenta con el transcurso del tiempo, pero disminuye al aumentar la temperatura, donde a 680°C en 6 horas se alcanzó una volatilización del 65% de antimonio y a 720°C en 6 horas la remoción bajó a 55%. Cabe mencionar que la remoción de antimonio no es completa debido a reacciones con otros óxidos presentes, a pesar de que en presencia de enargita la volatilización de antimonio se ve favorecida según Padilla et al [6].

El remanente de antimonio en la calcina se puede observar en la Tabla 16, se vuelve más insoluble a medida que aumenta el tiempo de residencia de la muestra en el horno, donde a 6 horas pasa a solución aproximadamente el 1% del total contenido en el concentrado inicialmente, reduciendo así la contaminación con antimonio del PLS.

Remoción de antimonio vs tiempo

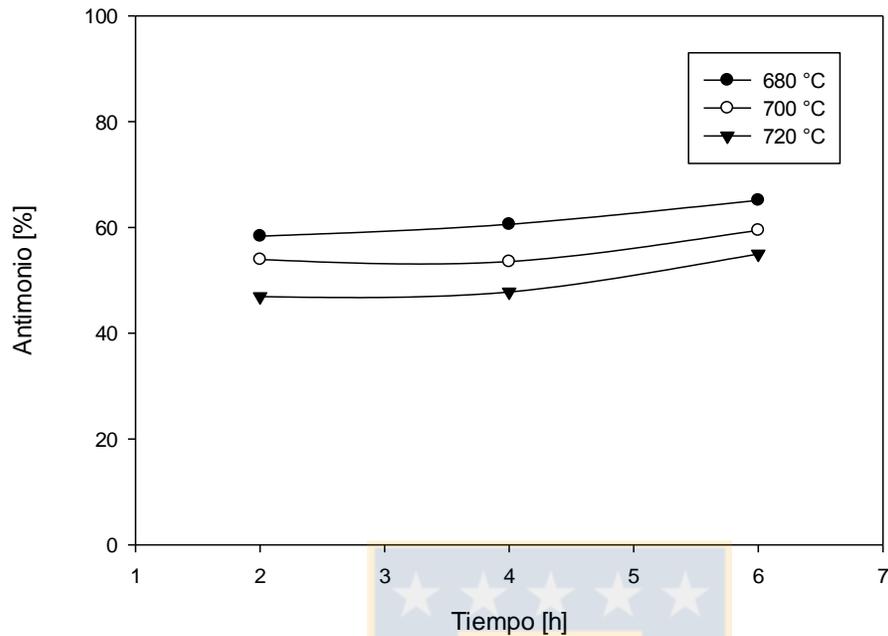


Figura 33: Antimonio volatilizado durante la etapa de tostación en función del tiempo y de la temperatura.

Bismuto

La Tabla 17 muestra la distribución de bismuto en las distintas fases involucradas en el proceso de tostación-lixiviación. Se puede apreciar que no se volatilizó el bismuto como era de esperar, ya que éste no es volátil en el rango de temperaturas estudiadas y entre un 4-10% es disuelto en el PLS.

Tabla 17: Distribución de bismuto en las distintas fases involucradas.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Concentrado Bi [%]	Volatilizado Bi [%]	Calcina Bi [%]	Residuo Bi [%]	PLS Bi [%]
680	2	100	9.58	90.42	82.24	8.18
	4	100	0.00	100	95.18	4.82
	6	100	0.00	100	93.95	6.05
700	2	100	8.73	91.27	82.52	8.75
	4	100	8.56	91.44	84.02	7.42
	6	100	0.00	100	93.67	6.33
720	2	100	4.69	95.31	89.60	5.71
	4	100	6.27	93.73	85.67	8.07
	6	100	4.87	95.13	85.04	10.10

Azufre

La Tabla 18 muestra la composición de azufre de las distintas fases generadas durante el proceso de tostación-lixiviación en comparación con el total contenido en el concentrado. De la tabla se puede observar que la composición de azufre originalmente contenida en el concentrado disminuyó luego de la tostación. Esto es esperable, ya que algunos sulfuros con más de un mol de azufre por mol de cobre o hierro pasan a sulfato y/u oxisulfato. En cuanto al residuo se puede observar que en pruebas con 2 horas de tiempo de residencia el contenido de azufre fue alto, posiblemente porque quedaron sulfuros sin reaccionar.

Tabla 18: Distribución de azufre en las distintas fases involucradas.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Volatilizado S [%]	Calcina S [%]	Residuo S [%]	PLS S [%]
680	2	41.08	58.92	34.90	43.04
	4	38.15	61.85	2.34	32.53
	6	35.29	64.71	1.10	55.56
700	2	46.14	53.86	29.87	55.35
	4	58.12	41.88	22.35	41.03
	6	45.92	54.08	7.62	43.43
720	2	49.36	50.64	42.81	41.87
	4	72.18	27.82	3.28	50.18
	6	60.61	39.39	1.99	64.89

La Figura 34 muestra que el concentrado a temperatura de 700 y 720°C perdió azufre entre 2 y 4 horas, y que esta pérdida fue en aumento con el transcurso del tiempo por la descomposición térmica de los sulfuros metálicos; sin embargo, a mayor tiempo de residencia el concentrado volvió a captar azufre debido a las reacciones de sulfatación, además a mayor temperatura la pérdida de azufre del concentrado aumenta. Esta tendencia no se observó en la prueba a 680°C, donde el concentrado capta azufre, luego de la pérdida de aproximadamente el 40% del azufre inicial en el concentrado a 2 horas de reacción, debido a la mayor estabilidad de los sulfatos a esta temperatura.

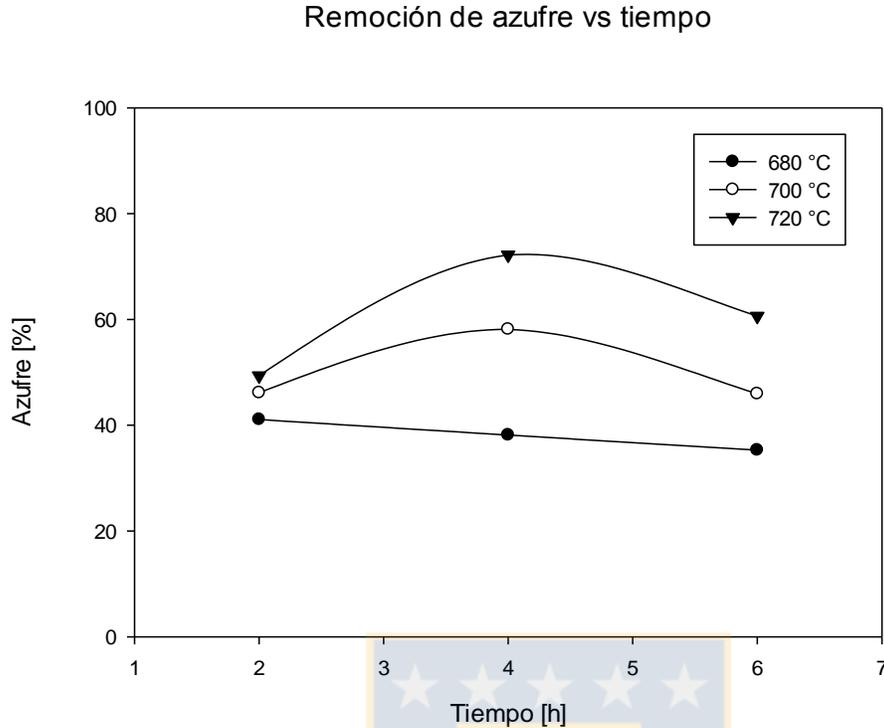


Figura 34: Azufre removido del concentrado.

4.2 Efecto de la adición de oxígeno

Del primer set de pruebas con una atmósfera con 10% de O_2 , se obtuvo que a 6 horas de prueba se maximiza la conversión a cobre soluble junto con la fijación de hierro, remoción de arsénico y antimonio. Por esta razón, el set de prueba con atmósfera de 19% de O_2 se realizó únicamente con 6 horas de tiempo de residencia y se comparó con las pruebas con 10% de O_2 al mismo tiempo de residencia. Además se agregó pruebas a 650°C a ambas composiciones para estudiar su efecto.

Cobre soluble

La Tabla 19 muestra la distribución del cobre contenido en la calcina, obtenida en pruebas de tostación con una composición gaseosa con 10 y 19% O_2 , en las prueba de lixiviación.

Tabla 19: Distribución de cobre de la calcina entre el PLS y el residuo en 10%O₂ y 19%O₂.

Temperatura [°C]	10% O ₂		19% O ₂	
	Residuo Cu [%]	PLS Cu [%]	Residuo Cu [%]	PLS Cu [%]
650	34.93	65.07	13.54	86.46
680	11.61	88.39	29.11	70.89
700	26.55	73.45	27.04	72.96
720	24.93	75.07	34.51	65.49

La Figura 35 muestra que las curvas obtenidas son simétricas y opuestas, es decir, cuando una aumenta la otra disminuye. Con una atmósfera de 10% O₂ y temperatura 680°C se alcanzó la máxima solubilización de cobre, aproximadamente un 88% de éste pasó a la fase líquida en la lixiviación, en cambio con una atmósfera de 19% O₂ la máxima solubilización se alcanzó a 700°C con un 73% aproximadamente. Analizando ambas curvas, a 650°C y 19% de O₂ se obtuvo una mayor recuperación de cobre que con 10% de O₂, 86% contra 65% de solubilización respectivamente, esto se revierte a 680°C donde con una atmósfera de 10% O₂ se logró un 88% de solubilización, en comparación con un 71% al utilizar una atmósfera con 19% O₂, a 700°C las recuperaciones son similares en ambas atmósferas y finalmente al aumentar la temperatura a 720°C la recuperación de cobre a una atmósfera con 10% O₂ aumentó 1.5% mientras que con 19% O₂ disminuyó aproximadamente 6%.

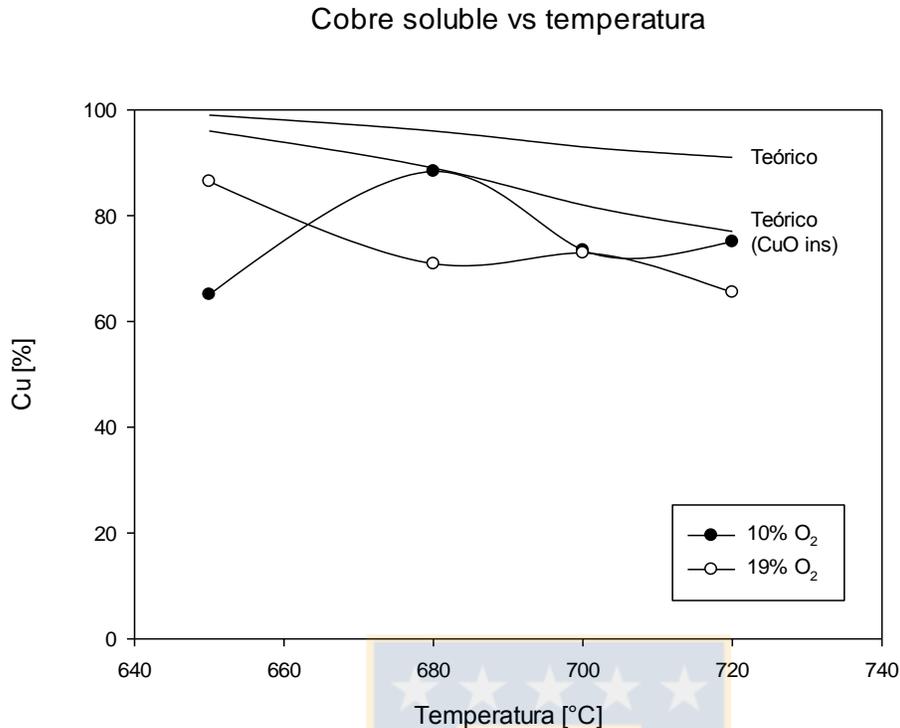


Figura 35: Cobre solubilizado durante el proceso de tostación con potencial de oxígeno de 10 y 19%.

De estos resultados se puede decir que con una fase gaseosa con composición alta de oxígeno la solubilización de cobre es más alta a temperaturas menores a 680°C, en cambio al disminuir la disponibilidad de oxígeno los resultados son más altos a temperaturas igual o sobre los 680°C.

Las curvas teóricas se calcularon de acuerdo al análisis termodinámico de las especies de cobre en función de la temperatura. Se consideró una curva con la hipótesis de que la tenorita no se disuelve a las condiciones de lixiviación utilizadas (0.25M H₂SO₄). De acuerdo a Habbache et al [22], la tenorita se disuelve completamente a concentraciones de H₂SO₄ 0.5M, en contraste con 0.1M donde es disuelto un 40% de cobre. Por lo tanto un aumento en la concentración de ácido, como también del tiempo de residencia en la lixiviación de la calcina debería resultar en una mayor extracción de cobre.

Los resultados obtenidos son contradictorios con el análisis termodinámico ya que, según este análisis, el aumento en la composición de oxígeno favorece la formación de especies solubles de cobre.

Hierro fijado en la calcina

La Tabla 20 muestra la distribución de hierro contenido en la calcina, obtenidos en las pruebas de tostación con una atmósfera de 10 y 19% O₂, luego de la lixiviación.

Tabla 20: Distribución del hierro contenido en la calcina entre el PLS y el residuo de lixiviación para 10%O₂ y 19% O₂.

Temperatura [°C]	10% O ₂		19% O ₂	
	Residuo Fe [%]	PLS Fe [%]	Residuo Fe [%]	PLS Fe [%]
650	95.34	4.66	95.81	4.19
680	94.61	5.39	97.91	2.09
700	94.62	5.38	97.97	2.03
720	98.13	1.87	96.85	3.15

En la Figura 36 se observa que el hierro se fijó en la calcina por sobre un 94% en el rango de temperatura estudiado para ambas composiciones gaseosas. Respecto a la adición de oxígeno, al usar una fase gaseosa con 19% O₂ se observa un pequeño aumento en la fijación de hierro en comparación con una fase gaseosa de 10% O₂, sin embargo ésta observó una disminución a 720°C, posiblemente por una mayor formación de arseniato férrico.

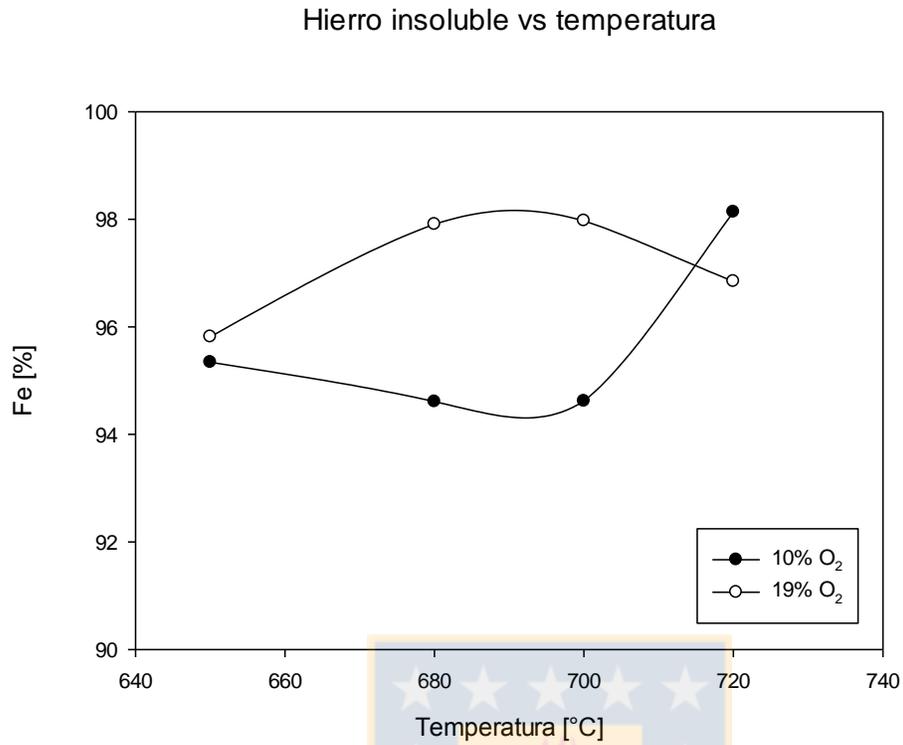


Figura 36: Hierro fijado en la calcina para una atmósfera con 10 y 19% de O₂.

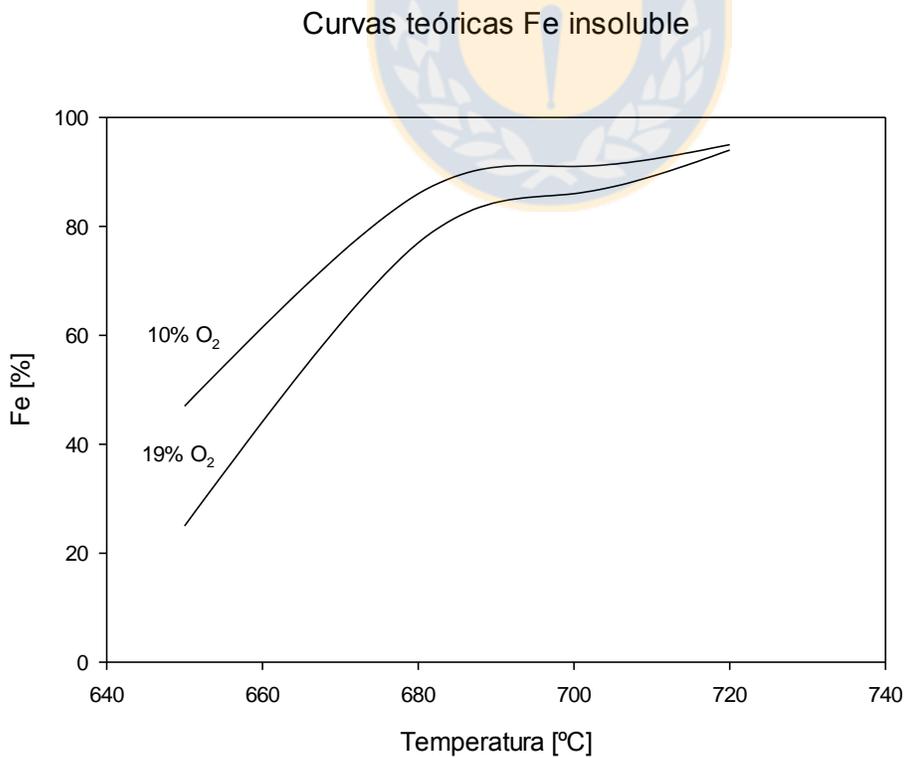


Figura 37: Contenido teórico de hierro insoluble en la calcina.

Al comparar las curvas teóricas de hierro insoluble en la calcina con los resultados obtenidos, se observa que en la práctica se obtuvo mayor fijación de hierro, sobre todo a 650°C, donde el análisis termodinámico predice que la mayor parte del hierro se encuentra como especies solubles. También se observa una contradicción con el efecto de la adición de oxígeno ya que se obtuvo mayor fijación de hierro en las pruebas con 19% O₂ con excepción de las pruebas a 720°C.

Remoción de arsénico

La Tabla 21 muestra la distribución del arsénico contenido en el concentrado de cobre luego del proceso de tostación, con una composición gaseosa de 10 y 19% de O₂ y lixiviación de la calcina generada. Se puede observar que se obtuvo una calcina con menor contenido de arsénico con una atmósfera de 10% O₂, exceptuando la calcina generada a 650°C donde se obtuvo una mayor cantidad de arsénico.

Tabla 21: Distribución del arsénico para pruebas con 10 y 19% de O₂.

10% O ₂				
Temperatura [°C]	Volatilizado As [%]	Calcina As [%]	Residuo As [%]	PLS As [%]
650	77.86	22.14	8.63	0.01
680	95.84	4.16	2.62	0.00
700	97.95	2.05	1.55	0.00
720	98.14	1.86	0.87	0.65
19% O ₂				
Temperatura [°C]	Volatilizado As [%]	Calcina As [%]	Residuo As [%]	PLS As [%]
650	87.95	11.69	1.51	0.21
680	89.95	9.91	4.76	0.67
700	90.12	9.72	3.89	0.81
720	93.39	6.54	2.30	0.94

La Figura 38 muestra que mientras mayor es la temperatura, se alcanzó una mayor volatilización de arsénico, a 650°C se obtuvo la menor volatilización en ambas composiciones de oxígeno. Con una composición gaseosa de 10% O₂ la volatilización de

arsénico alcanzó un máximo de 98% a 720°C, en cambio con 19% de O₂ la volatilización fue menor, alcanzando un 93% a 720°C, esta diferencia se debe a que al disponer de mayor cantidad de oxígeno se favorece la oxidación de arsénico a su estado pentavalente (As₂O₅), además de la formación arseniatos los cuales no son volátiles, aun así se generaron calcinas con bajo contenido de arsénico (Tabla 32 y Tabla 35).

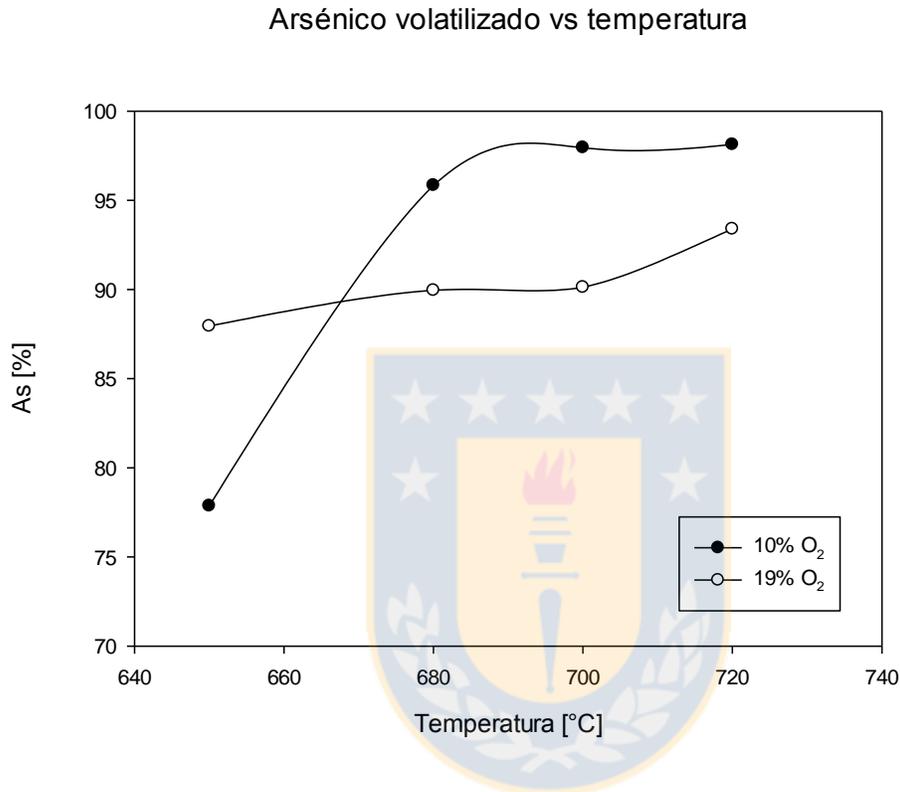


Figura 38: Arsénico removido para pruebas con 10 y 19% de O₂.

Distribución antimonio

La Tabla 22 muestra la distribución del antimonio contenido en el concentrado, luego de las pruebas de tostación y lixiviación de la calcina generada con una composición de oxígeno de 10 y 19%.

Tabla 22: Distribución de antimonio para pruebas con 10% y 19% de O₂.

10% O ₂				
Temperatura [°C]	Volatilizado Sb [%]	Calcina Sb [%]	Residuo Sb [%]	PLS Sb [%]
650	52,72	47,28	44,31	2,97
680	65,13	34,87	20,81	0,78
700	59,45	40,55	28,68	1,44
720	54,97	45,03	37,09	0,91
19% O ₂				
Temperatura [°C]	Volatilizado Sb [%]	Calcina Sb [%]	Residuo Sb [%]	PLS Sb [%]
650	47,14	52,86	51,52	1,34
680	47,05	52,95	51,84	1,10
700	46,31	53,69	52,32	1,38
720	44,24	55,76	54,59	1,17

La Figura 39 muestra que la remoción de antimonio en la fase gaseosa no fue completa y que la volatilización disminuye al aumentar la temperatura, con excepción de la prueba realizada a 650°C y 10% O₂. La adicción de oxígeno disminuyó la remoción de antimonio, donde a 19% de O₂ entre 44-47% fue volatilizado, mientras que con 10% O₂ entre 65-58% fue volatilizado, esto puede deberse a que a mayor concentración de oxígeno se favorece la formación de SbO₂, el cual es un sólido no volátil a las temperaturas estudiadas.

Antimonio volatilizado vs temperatura

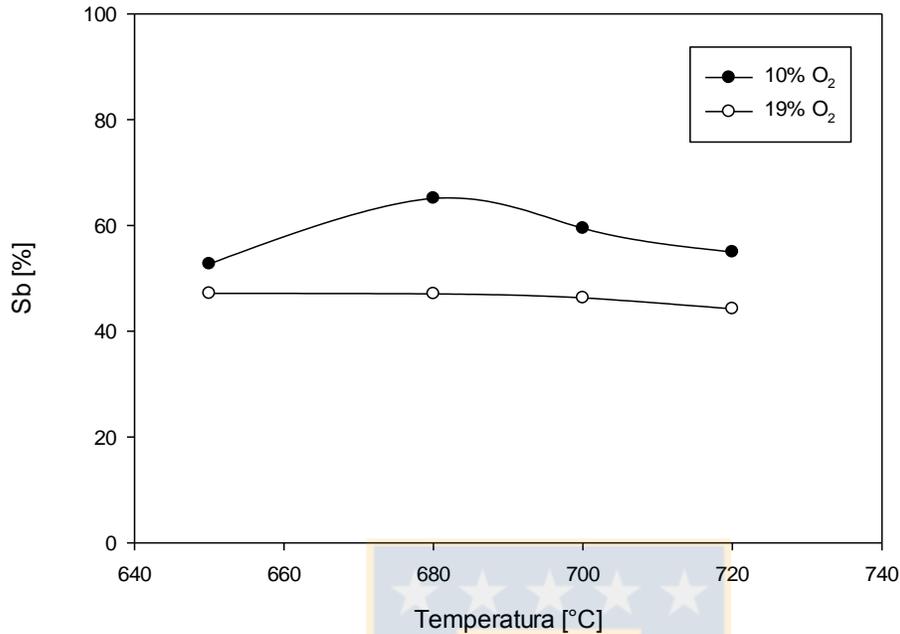


Figura 39: Antimonio volatilizado para pruebas con 10% y 20% de O₂.

Azufre

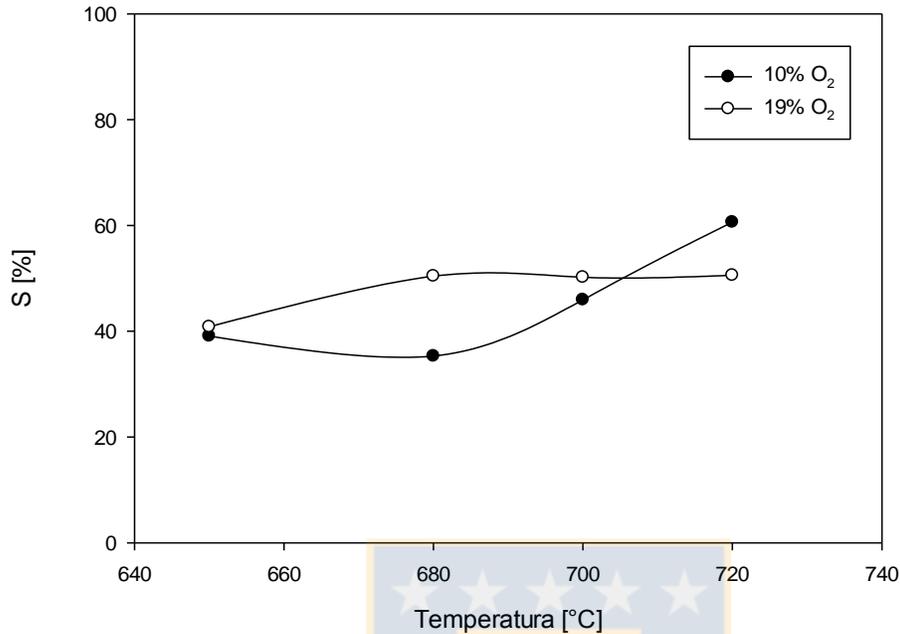
En la Tabla 23 se muestra el azufre que pierde el concentrado en la calcina y el contenido de éste en las fases generadas durante el proceso de tostación lixiviación en porcentaje con referencia al inicial en el concentrado. Los resultados muestran que se generó, para una atmósfera con 19% O₂ una calcina con menor contenido de azufre, que la generada con menos oxígeno, excepto para la temperatura 650°C donde dieron composiciones similares y para la temperatura 720°C que generó una calcina con mayor contenido de azufre. Para el residuo se nota una gran diferencia en la composición de azufre donde, con una atmósfera de 19% O₂, resultó para todas las temperaturas un residuo con nulo contenido de azufre.

Tabla 23: Distribución de azufre para pruebas con 10% y 19% de O₂.

10% O ₂				
Temperatura	Volatilizado	Calcina	Residuo	PLS
[°C]	S [%]	S [%]	S [%]	S [%]
650	39.08	60.92	16.44	82.36
680	35.29	64.71	1.10	55.56
700	45.92	54.08	7.62	43.43
720	60.61	39.39	1.99	64.89
19% O ₂				
Temperatura	Volatilizado	Calcina	Residuo	PLS
[°C]	S [%]	S [%]	S [%]	S [%]
650	40.84	59.16	0.21	95.19
680	50.41	49.59	0.00	79.85
700	50.20	49.80	0.00	83.56
720	50.57	49.43	0.00	80.28

La Figura 40 compara la remoción de azufre del concentrado durante el proceso de tostación para atmósfera con 10 y 19% de O₂. Se puede observar que para temperaturas menores a 700°C la adición de oxígeno aumentó la pérdida de azufre del concentrado, sin embargo, sobre los 700°C la pérdida de azufre con 10% de O₂ sobrepasó a la prueba con mayor disponibilidad de oxígeno.

Azufre removido vs temperatura

Figura 40: Azufre removido para pruebas con 10% y 19% de O₂.

Comparación resultados

Chambers [21] realizó un estudio preliminar sobre la tostación sulfatante de concentrado de enargita, el cual utilizó para todas las pruebas un gramo de concentrado y 1 hora de tiempo de residencia en lecho fijo y una lixiviación de 12 horas, con una solución de ácido diluido 10gpl y una de ácido concentrado 50gpl, también realizó pruebas de lixiviación en agua. Los resultados que obtuvo son los siguientes:

Tabla 24: Extracción de cobre, fijación de hierro y remoción de arsénico en pruebas de tostación con 19%O₂ y 10%SO₂.

Temperatura [°C]	%Cu		%Fe		%As
	10gpl	50gpl	10gpl	50gpl	Removido
650	99.12	100	93.05	89.85	88
750	98.95	100	96.25	85.36	97

Tabla 25: Extracción de cobre, fijación de hierro y remoción de arsénico en pruebas de tostación con 16%O₂ y 25%SO₂.

Temperatura [°C]	%Cu		%Fe		%As
	10gpl	50gpl	10gpl	50gpl	Removido
650	92.63	93.13	90.03	88.15	84
680	93.79	96.31	89.14	79.07	96
700	88.44	88.79	92.21	87.77	98
720	90.32	90.64	91.82	78.08	99

La prueba que realizó este investigador con idéntica composición gaseosa que el presente estudio corresponde a la de 19%O₂ y 10%SO₂. Al igual que Chambers, la prueba realizada a 650°C resultó en una extracción alta de cobre en solución de ácido diluido (88.46%), sin embargo, al aumentar la temperatura la extracción disminuyó considerablemente a una extracción de 65.49% de cobre, lo que difiere de la prueba realizada por Chambers a 750°C donde la extracción se mantuvo alta (98.95%). La fijación de hierro es alta y similar, Chambers obtuvo para ácido diluido a 650°C un 93.05% de hierro insoluble y a 750°C un 96.25%, en el presente trabajo la fijación fue de 95.81% para 650°C y 96.85% para 720°C. Respecto a la remoción de arsénico también fueron similares a la de este estudio, Chambers logró una remoción de 88% para 650°C y 97% a 750°C, en este la volatilización de arsénico fue de 87.95% a 650°C y de 93.39% a 720°C.

Por otro lado, Chambers también realizó pruebas con menor composición de O₂, pero mayor SO₂ (19% y 25% respectivamente), lo que resultó en una menor extracción de cobre, esto concuerda con el análisis termodinámico, no así con los resultados obtenidos en el presente estudio, donde se obtuvo mayor extracción de cobre con 10%O₂ que con 19%O₂ exceptuando la prueba realizada a 650°C. Al igual que en el presente estudio Chambers obtuvo una menor fijación de hierro al trabajar con menor adición de O₂, lo que contradice el análisis termodinámico el cual indica que la adición de oxígeno favorece la formación de especies solubles de hierro. Respecto a la remoción de arsénico en el estudio de Chambers ocurrió el mismo efecto que en el presente trabajo, donde la volatilización de arsénico fue mayor a menor composición de O₂ con excepción de la prueba realizada a 650°C.

Por otro lado Goñi [23] realizó pruebas de tostación-lixiviación para un eje de cobre en un horno mufla y horno de lecho fluidizado utilizando aire. La lixiviación la realizó con una concentración de ácido de 160 g/l y de 2 horas.

El tiempo de residencia en el horno mufla fue de 3 horas y utilizó 50 g de eje. A 650°C obtuvo una extracción de cobre de 72.69%, a 700°C la extracción fue 78.36%. En cambio en las pruebas realizadas en el horno de lecho fluidizado la extracción de cobre aumentó para 650°C y 700°C a 94.7% y 93.38% respectivamente.

Reyes [15] realizó un estudio sobre la volatilización de arsénico, antimonio y bismuto en concentrados de cobre.

Pruebas realizadas en ambiente inerte a 600°C y 700°C con bismutina pura resultaron en que el bismuto no volatiliza en esas temperaturas. Comportamiento similar se obtuvo en el presente trabajo en ambiente oxidante.

En cuanto a la volatilización de arsénico Reyes obtuvo que en ambiente con 1% O₂ alcanzo la máxima volatilización correspondiente a 95.54% a los 10 min de prueba a una temperatura de 700°C, lo que evidencia la rápida desarsenificación del concentrado, también realizó pruebas a distintas concentraciones de oxígeno resultando en una disminución en la remoción de arsénico con el aumento en la disponibilidad de oxígeno, misma tendencia se obtuvo en este trabajo.

Respecto a las pruebas de antimonio, Reyes las realizó a 600°C y a distintas composiciones de oxígeno, donde al igual que con el arsénico el aumento en la disponibilidad de oxígeno mermó la volatilización de antimonio. La volatilización de antimonio con 1% de O₂ fue de 45%, al igual que en este trabajo la volatilización de antimonio fue parcial.

Conclusiones

Basado en los resultados obtenidos en las pruebas de tostación sulfatante del concentrado DMH en lecho fijo, es posible extraer gran parte del cobre contenido en la calcina generada mediante lixiviación en ácido diluido a temperatura ambiente, mientras que el hierro es fijado en la calcina y el arsénico es volatilizado al igual que parte del antimonio.

La adición de oxígeno en la extracción de cobre, tiene un efecto estabilizador del sulfato de cobre a bajas temperaturas, a 19% de oxígeno la mayor extracción de cobre fue a 650°C con 86.46% de cobre soluble, en cambio, con 10% de oxígeno la mayor extracción se obtuvo a 680°C con 88.39% de cobre soluble.

Como en lecho fijo el contacto sólido-gas es bajo, se espera que en un reactor con mayor mezcla, como el reactor de lecho fluidizado u horno rotatorio, se obtenga mayor extracción de cobre a menor tiempo de residencia.

La fijación del hierro contenido en el concentrado DMH es eficiente para todo rango de temperatura y composición de oxígeno estudiado, se obtuvo para todas las pruebas, que sobre el 94% del hierro permaneció insoluble durante el proceso de lixiviación con ácido diluido. La cantidad de hierro insoluble aumenta con la temperatura y disponibilidad de oxígeno.

El arsénico es mayoritariamente removido del concentrado por la fase gaseosa, generando calcinas con contenido menor al 1% de arsénico. Su remoción es rápida, aumenta con la temperatura y disminuye al aumentar la disponibilidad de oxígeno. Sin embargo, al utilizar 10% de oxígeno la volatilización es baja a 650°C.

La volatilización de antimonio no es completa, aumenta con el tiempo y la temperatura, pero al igual que con el arsénico, la volatilización disminuye con la disponibilidad de oxígeno, debido a la formación de $\text{SbO}_{2(s)}$. Además este antimonio no volatilizado se encuentra insoluble en la calcina casi en su totalidad en las pruebas de 6 horas.

El bismuto contenido en el concentrado DMH no volatiliza y permanece en la calcina en su totalidad para las temperaturas y composición de oxígeno estudiados.

Bibliografía

- [1] HEDSTROM, L. [et al]. Processing the Arsenic Rich MMH Copper Concentrate into a High Quality Calcine by Fluidized Bed Roasting. 2015. p. 1.
- [2] SHAMSUDDIN, M. 2016. Roasting of Sulfide Minerals. En su: Physical Chemistry of Metallurgical Processes. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. pp. 39-43. ISBN: 9781119078333
- [3] FERRON, C. J.; DE CUYPER, J. The Recovery of Copper and Zinc From a Sulphide Concentrate Using Sulphate Roasting, Acid Leaching and Solution Purification. *International Journal of Mineral Processing*. vol. 35: 225-236, Agosto 1992. ISSN: 0301-7516.
- [4] NAKAZAWA, S.; YAZAWA, A. y JOEGENSEN, F. Simulation of the Removal of Arsenic during the Roasting of Copper Concentrate. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol. 30: 393-398. Junio 1999. ISSN: 1073-5615
- [5] PADILLA, R.; RUIZ, M. C. y ARACENA, A. Oxidación de Enargita en Atmósferas de Nitrogeno-Oxígeno a Temperaturas Altas. En: XI IBEROMET CONAMET/SAM (2010 : Viña del Mar). pp. 1-9.
- [6] PADILLA, R. y RUIZ, M. C. Behavior of Arsenic, Antimony and Bismuth at Roasting Temperatures. En: BATTLE, P.; DOWNEY, J. Y MAY, L. Drying, Roasting and Calcining of Minerals. Orlando : John Wiley & Sons, 2015, pp. 43-50. ISBN: 9781119073376.
- [7] ADHAM, K. and HARRIS, C. T. Two-stage fluid bed reactor for arsenic removal and fixation. En: Proceedings of Conference of Metallurgist (COM 2014), Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum (2014 : Vancouver). Paper no. 8317.
- [8] FAN, Y. Cinética y Mecanismos de Vaporización de Sulfuros de Arsénico desde Concentrados de Cobre. Tesis (Magister en Ciencias de la Ingeniería, Mención Metalurgia Extractiva), Concepción, Chile: Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, 1997.
- [9] PADILLA, R.; ARACENA, A. Y RUIZ, M. C. Reaction Mechanism and Kinetics of Enargite Oxidation at Roasting Temperatures. *The Minerals, Metals and Materials Society and ASM International*. Vol. 43B: 1119-1125. Octubre 2012. ISSN: 1047-4838.

- [10] PADILLA, R.; RAMÍREZ, G. Y RUIZ, M. C. High-Temperature Volatilization Mechanism of Stibinite in Nitrogen-Oxygen Atmospheres. *The Minerals, Metals and Materials Society and ASM International*. Vol. 41B: 1284-1291. Diciembre 2010. ISSN: 1047-4838.
- [11] LIDE, D. Handbook of Chemistry and Physics. 84a. ed. CRC Press, 2003. pp. 442-443. ISBN: 9780849304842.
- [12] MAUSER, J. Heteronuclear compounds of arsenic and antimony. *Metallurgical and Materials Transactions B*. vol. 13: 511-513. Septiembre 1982. ISSN: 1073-5615.
- [13] LI, T. Y HAGER, J. P. New chemistry for the recovery and separation of arsenic and antimony. *Reinhardt Schumann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extraction Metallurgy*. 1986. pp. 68-845. ISBN: 0873390539.
- [14] JHONSON, V. S. [et al]. Structural Investigation of the High-Temperature Oxidation of the Bismuth Sulfide Using TPO-MS and in Situ X-Ray Diffraction Techniques. *Industrial Engineering Chemistry Research*. Vol. 43: 3127-3130. Mayo 2004. ISSN: 0888-5885.
- [15] REYES, L. A. Volatilización de arsénico, antimonio y bismuto desde concentrados de cobre que contienen enargita, antimonita y bismutina. Tesis (Pregrado Ingeniería Civil Química). Concepción, Chile: Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Química, 2014. pp. 60-65.
- [16] PADILLA, R. [et al]. Kinetics of the Oxidation of Bismuthinite in Oxygen-Nitrogen Atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol 42: 1017-1022. Octubre 2011. ISSN: 1073-5615.
- [17] Decreto 28. Establece Norma de Emisión Para Fundiciones de Cobre y Fuentes Emisoras de Arsénico. Ministerio del Medio Ambiente. Santiago, 30 de julio de 2013.
- [18] HOLAPPA, L. E. Y TIKKANEN, M. H. Sulfation Mechanism of CoO and NiO. En: WOOD, J. [et al]. *Reactivity of Solids*. Springer Science and Business Media. 1977. pp. 635-639. ISBN: 9780306310218.
- [19] YU, D.; UTIGARD, A. Y BARATI, M. Leaching Behavior of the Roasted Nickel Calcine. En: SCHONEWILLE, R. [et al]. *Towards Clean Metallurgical Processing for Profit, Social and Environmental Stewardship*. Quebec: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2012. pp. 275-288. ISBN: 9781926872117.

- [20] MIKESSELL, R. F. The World Copper Industry. New York: Taylor and Francis, 2011. p. 66. ISBN: 9781617260568.
- [21] CHAMBERS, T. B. An Investigation into the Sulphating Roasting of Enargite Concentrates. Tesis (Master en Ciencias Aplicadas). Kingston, Canada: Queen's University, Departamento de Minería, 2012. pp. 6-150.
- [22] HABBACHE, N. [et al]. Leaching of copper oxide with different acid solutions. *Chemical Engineering Journal*. Vol 152: 503-508. Octubre 2009. ISSN: 1385-8947
- [23] GOÑI, C. Estudio del Efecto de la Temperatura en la Tostación-Lixiviación de Eje de Cobre. Tesis (Pregrado Ingeniería Civil Metalúrgica). Concepción, Chile: Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, 1999. pp. 10-198.
- [24] GONZÁLEZ, V. L. Y MONHEMIUS, A. J. Mineralogy of Arsenates Relating to Arsenic Impurity Control. En: REDDY, R. G.; HENDRIX J. L. y QUENEAU P. B. Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications. Phoenix: TMS, 1988, pp. 405-410. ISBN: 9780873390378.
- [25] Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. The Role Arsenic in the Mining Industry. 2015. pp. 1-5.
- [26] FORD, K. J.; [et al]. Processing of Refractory Sulphides at Mantos de Oro, Chile. En: Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum. 41st Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors. Montreal, 2009. pp. 361-382. ISBN: 1894475860.
- [27] HOLMSTROM, A. [et al]. Partial Roasting of Copper Concentrate with Stabilisation of Arsenic and Mercury. En: Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum. 46th Annual Meeting of The Canadian Mineral Processors. Westmount, 2014. pp. 251-263. ISBN: 9781926872216.
- [28] OPIO, F. K. Investigation of Fe(III)-As(III) Bearing Phases and Their Potential for Arsenic Disposal. Tesis (Doctorado en Filosofía). Kingston, Canada: Queen's University, Departamento de Minería, 2013. pp. 11-266.
- [29] BLIGH, R. Y MOLLEHUARA, R. Arsenic-Sources, Pathways and Treatment of Mining and Metallurgical Effluents. Outotec. 2012.

[30] FILIPPOU, D. Y DEMOPOULOS, G. P. Arsenic Immobilization by Controlled Scorodite Precipitation. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. vol. 49: 52-55. Diciembre 1997. ISSN: 1047-4838.

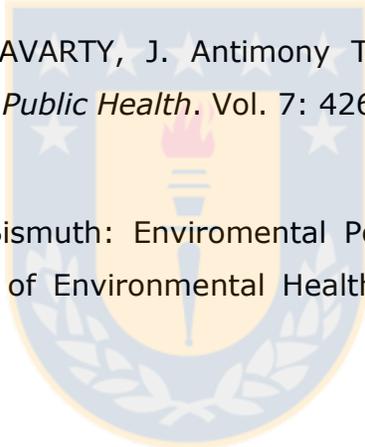
[31] RANGEI, E. A. [et al]. Impacto del Arsénico en el Medio Ambiente y su Transformación por Microorganismos. *Terra Latinamericana*. Vol. 33 (2): 103-118. 2015. ISSN: 2395-8030.

[32] CASTILLO, H. y VENEGAS, G. Impacto y Consecuencias del Arsénico en la Salud y el Medio Ambiente en el Norte de Chile. *Revista Interamericana de Ambiente y Turismo*. Vol. 6 (1): 53-59. 2010. ISSN: 0718-235X.

[33] HE, M. [et al]. Antimony Pollution in China. *Science of the Total Environment*, Vol. 421: 41-50. Abril 2012. ISSN: 0048-9697.

[34] SUNDAR, S. y CHAKRAVARTY, J. Antimony Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Vol. 7: 4268-4273. Diciembre 2010. ISSN: 1660-4601.

[35] YANG, N. Y SUN, H. Bismuth: Environmental Pollution and Health Effects. En: NIGARU, J. O. *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, 2011. pp. 414-420. ISBN: 9780444522726.



Anexos

Anexo A: Generalidades del Arsénico

El arsénico es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre con una concentración aproximadamente de 5 ppm. Actualmente se conocen 180 especies minerales contenedoras de arsénico [24]. Además del aumento en la complejidad de los depósitos de cobre, junto con la disminución de la ley, hacen que el tratamiento de concentrados contaminados con arsénico sea más atractivo. Tabla 26 muestra los más comunes.

Tabla 26: Minerales más comunes de arsénico.

Mineral		Formula
Sulfuros y sulfosales	Arsenopirita	FeAsS
	Pririta arsenical	Fe(As,S) ₂
	Cobalita	CoAsS
	Enargita	Cu ₃ AsS ₄
	Oropimente	As ₂ S ₃
	Rejalgar	As ₄ S ₄
	Tenantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
Óxidos	Arsenolita	As ₂ O ₃
Arseniatos	Escorodita	FeAsO ₄ ·2H ₂ O
	Olivenita	Cu ₂ (AsO ₄)OH
Arseniuros	Niquelina	NiAs ₂
	Safflorita	(Co,Fe,Ni)As ₂
	Escuterudita	CoAs ₃

Durante las últimas décadas, la industria minera ha tenido serios desafíos ambientales, debido a las regulaciones ambientales que son cada vez más estrictas. Específicamente en Chile el 2013 se promulgó una normativa respecto a la emisión de arsénico en la cual se debe capturar el 95% de arsénico y también limita la concentración en los gases de emisión a 1 mg/m³. Obligando a la industria minera a tratar los gases para remover los polvos y el arsénico volatilizado.

En el mercado, el arsénico se vende principalmente como trióxido de arsénico y arsénico metálico, sin embargo la demanda de arsénico ha ido disminuyendo desde 1970 debido a las restricciones ambientales [25]. El tratamiento de concentrados contaminados junto con las estrictas normativas han provocado que la producción de arsénico residual este en aumento, por lo tanto, se hace necesario disponer de estos residuos de forma segura y estable para neutralizar su impacto ambiental. Por lo dicho anteriormente, el arsénico es uno de los elementos más penalizados por las fundidoras externas.

Anexo B: Tratamientos actuales concentrados enargita

Tostación parcial

La tostación parcial es actualmente el único proceso usado comercialmente para tratar grandes cantidades de concentrado de enargita, se opera en un rango de temperaturas entre 600-750°C bajo condiciones atmosféricas levemente oxidante (oxidación controlada) o en atmósfera neutra/reductora ya sea en horno de solera múltiple (El Indio) o reactor de lecho fluidizado (DMH), resultando una calcina baja en arsénico comercializable a fundidoras de cobre para la recuperación del contenido de cobre, plata y oro [26].

Oxidación a presión

Los procesos hidrometalúrgicos son los más sensibles a los cambios de composición y mineralogía, que los procesos priometalúrgicos; sin embargo, HTPOX es el menos sensible de ellos, involucra lixiviación a presión a alta temperatura en autoclave a aproximadamente 220°C con una presión de oxígeno de 10 atm y un tiempo de residencia entre 1 y 3 horas. Virtualmente todos los sulfuros son oxidados a sulfatos mediante el consumo de oxígeno, generando ácido sulfúrico. Este proceso tiene la ventaja que el arsénico precipita como escorodita en el autoclave, debido a que se lixivia

suficiente hierro permitiendo que ocurra esto y además que el ácido sulfúrico producido puede ser utilizado en pilas o botaderos, de lo contrario es necesario neutralizarlo.

En cuanto a la plata, su recuperación desde el residuo de lixiviación mediante cianuración es baja debido a la formación de argento-jarosita. Sin embargo Plastol es el proceso HPTOX modificado por adición de NaCl aproximadamente 20 g/l para solubilizar el oro y PGM (Minerales del grupo del plantino) para su recuperación desde la solución y para precipitar la plata como AgCl para su posterior recuperación desde el residuo por cianuración.

La aplicación de HTPOX en concentrados de enargita puede mitigar las altas penalizaciones debido al contenido de arsénico y además de disponerlo en forma segura para el medio ambiente. Sin embargo la desventaja de este proceso es que es económicamente desfavorable en comparación con la tostación/fundición debido al uso de autoclave, alto requerimiento de oxígeno y neutralización [21, 26].

Biolixiviación

Varios procesos de biolixiviación han sido desarrollados para calcopirita como el proceso BioCOP de BHP Billiton y el proceso GEOCOAT de Geobiotics y que de forma análoga pueden ser aplicados en enargita. A pesar de estos trabajos aún no son aplicables de manera comercial para el procesamiento de enargita

GEOCOAT es el proceso que parece ser más prometedor para el tratamiento de enargita. Como prueba se tiene la planta a escala completa GeoCoat en AP; Agnes Mine, Sudáfrica que en 2003 trato 15000 toneladas por año de concentrado de oro con arsenopirita.

El proceso Geocoat se recubre de rocas de soporte dimensionadas con la pulpa de concentrado, las cuales pueden contener elementos valiosos y/o ser relativamente inertes para las condiciones ácidas de lixiviación. Las rocas recubiertas son apiladas para la biolixiviación usando ya sea bacterias mesófilas, moderadas o termófilas. El cobre lixiviado puede ser recuperado mediante SX/EW y los niveles de Fe y As en solución pueden ser controlados por sangrado y enviado a una etapa de neutralización. Una vez

oxidado el concentrado puede ser recuperado de las rocas de soporte y ser lixiviado por cianidación para recuperar el oro y la plata [21, 26].

Comparación de los procesos descritos

En la Tabla 27 muestra resultados de pruebas realizadas para concentrado de enargita y la Tabla 28 muestra las pruebas realizadas en concentrado de sulfuro de cobre por medio de biolixiviación con distintas bacterias y temperatura de lixiviación. Como en la tostación parcial no se extrae el cobre, si no que se produce una calcina desarsenisada, la cual es vendida a las fundidoras, los autores asumen 99.5% de recuperación para cobre, oro y plata.

Tabla 27: Recuperación de elementos valiosos proceso Plastol.

Elemento	Etapas del proceso	Recuperación %
Cobre	Lixiviación autoclave	95-96
Oro	Residuo a cianuración	97-99
Plata	Residuo a cianuración	70-75

Tabla 28: Recuperación de elementos valiosos proceso GeoCoat.

Bacteria (temperatura de lixiviación [°C])	Recuperación %		
	Cobre	Oro	Plata
Base (sin bacteria)	19.2	66.9	7.2
Mesófila (33-35[°C])	46.8	87.8	16
Moderada (43*45[°C])	60.6	91.9	46.6
Termófila (63-65[°C])	82.6	94.2	64.3

Anexo C: Captura del arsénico

Para cumplir con las normas de emisión y disponer de estos residuos de manera segura y estable, primero es necesario capturar el arsénico desde los gases emitidos.

Antes de capturar el arsénico, los gases pasan por separación sólido-gas mediante ciclones para separar el fino elutriado en los gases de salida, luego se puede seguir dos caminos diferentes para capturar el arsénico volatilizado, esto es por vía seca o en húmeda [27].

En seco

El método en seco consiste en una combinación de una torre acondicionadora de gases para lograr un enfriamiento controlado y un filtro de bolsa donde precipita el trióxido de arsénico y se separa de los gases. La temperatura de operación de la torre acondicionadora de gases usualmente varía entre 120-130°C. Este método se usaba principalmente para producir trióxido de arsénico sólido, pero como el mercado de este compuesto ya no existe, el arsénico es estabilizado y eventualmente almacenado en sitios especiales para desechos tóxicos.

En húmedo

En este caso los gases luego de separadas las partículas finas por un ciclón, pasan por un proceso de enfriamiento (quenching) para luego ser tratados en un lavador venturi donde se satura el gas de agua, así el trióxido de arsénico es disuelto. La solución con el arsénico disuelto es enviada a la planta de tratamiento de efluentes para convertir el trióxido de arsénico en un compuesto más estable. Este procedimiento tiene la ventaja de ser más económico, no genera polvos y el residuo resultante es de fácil manejo ya que el arsénico se encuentra en estado líquido.

Anexo D: Disposición de Arsénico

El efluente proveniente de la disolución de arsénico es tratado en la planta de tratamiento de efluente para precipitar y estabilizar el arsénico. El arsénico inicialmente se encuentra presente en su forma trivalente (As^{+3}), pero en algunos casos se requiere

oxidarlo en su forma pentavalente (As^{+5}). Las formas de precipitado más comunes de arsénico son las siguientes:

- Precipitación como arseniato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), arsénico pentavalente (As^{+5})
- Precipitación como arsenito de calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$), arsénico trivalente (As^{+3})
- Precipitación como arseniato férrico básico ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$), arsénico pentavalente (As^{+5})
- Precipitación como escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), arsénico pentavalente (As^{+5})

En relación a los aspectos económicos la formación de arseniato de calcio es el proceso más económico, en cambio, la formación de escorodita es la más costosa debido al uso de autoclaves. Sin embargo del punto de vista medioambiental la escorodita y arseniatos férricos son mejores opciones que la formación de precipitados basados en calcio, debido a que estos tienen menor solubilidad y por lo tanto mayor estabilidad [27]. En la Tabla 29 se muestran los tratamientos actuales usados para la disposición de arsénico.

Tabla 29: Prácticas para el tratamiento y disposición de arsénico [28].

Proceso	Especie arsenical	Precipitado	Disposición	Fundidora	Costo relativo	Estabilidad del precipitado (EPA TCLP)
Neutralización con cal	As(III)	Arsenito de calcio	Residuo en estanques forrados Caclina en vertederos de residuos peligrosos	Chuquicamata, Chile	Bajo	Bajo
	As(V)	Arseniato de calcio		Caletones, Chile	Medio	
Precipitación con hierro	As(III)	Ferrihidrita arsenical	Estanque de relave	Horne, Canada	Alto si se compra el hierro	Alto
	As(V)	Ferrihidrita arsenical	Estanque de relave	Copper Cliff, Canada		
Precipitación con hierro a alta temperatura	As(V)	Arseniato férrico y/o escorodita	Estanque de relave	HTPOX en industria del oro	Bajo	Alto
Precipitación con NaSH	As(III)	Sulfuro de arsénico	Bloque polimerico guardado en hormigón	Sengenoseki, Japon	Alto si se compra el hierro	Moderado

Precipitación con cal

Se mezcla el efluente con el arsénico disuelto en lechada de cal, donde precipita el arsénico como arsenitos o arseniatos de calcio dependiendo el estado de oxidación del arsénico, luego pasa por un espesador y finalmente por un proceso de filtrado, obteniéndose el residuo sólido de arsénico para su disposición.

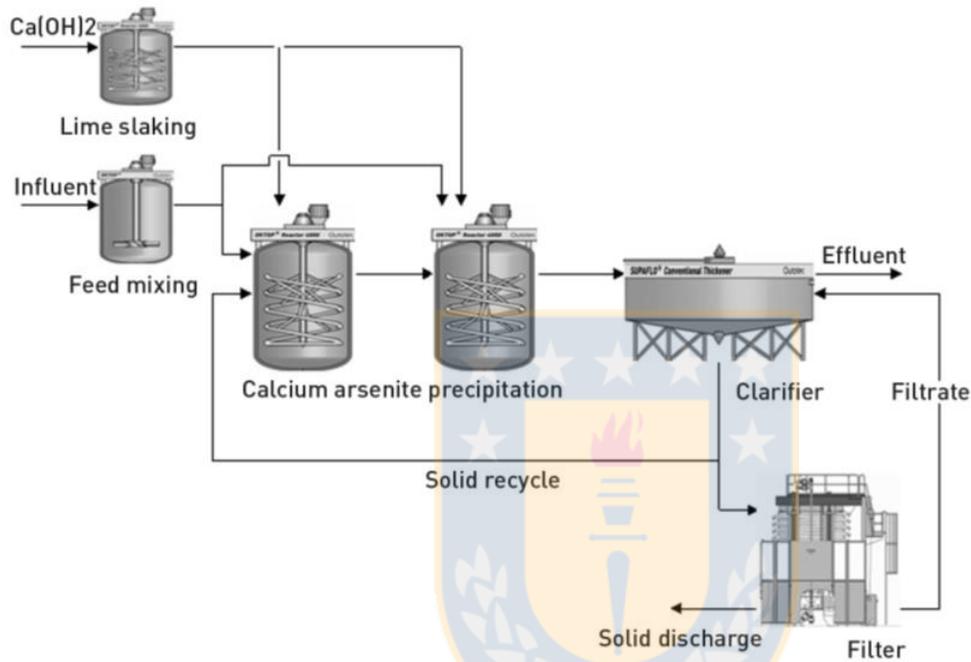
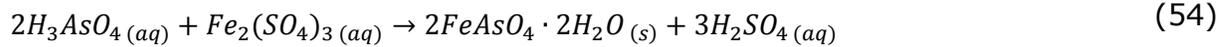
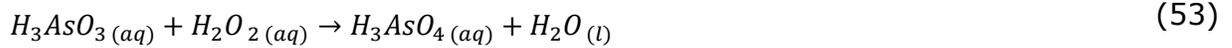


Figura 41: Flowsheet proceso para precipitar arsénico como arseniato de calcio [29].

Precipitación como escorodita

La escorodita es un arseniato férrico hidratado que se forma de manera natural cuya fórmula química es $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para disponer el arsénico como escorodita se mezcla el efluente con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ para añadir iones $\text{Fe}(+III)$ el cual se requiere para la formación de escorodita. Luego se oxida el arsénico con peróxido de hidrógeno para pasar de estado de oxidación $\text{As}(III)$ a $\text{As}(V)$, donde reacciona con el hierro formando escorodita de acuerdo a la siguiente reacción [30]:



Posteriormente se precipita la scorodita neutralizando el pH con hidróxido de sodio y agregando scorodita como semilla para favorecer la cristalización. La pulpa finalmente es espesada y filtrada obteniendo el residuo de arsénico para disposición como scorodita.

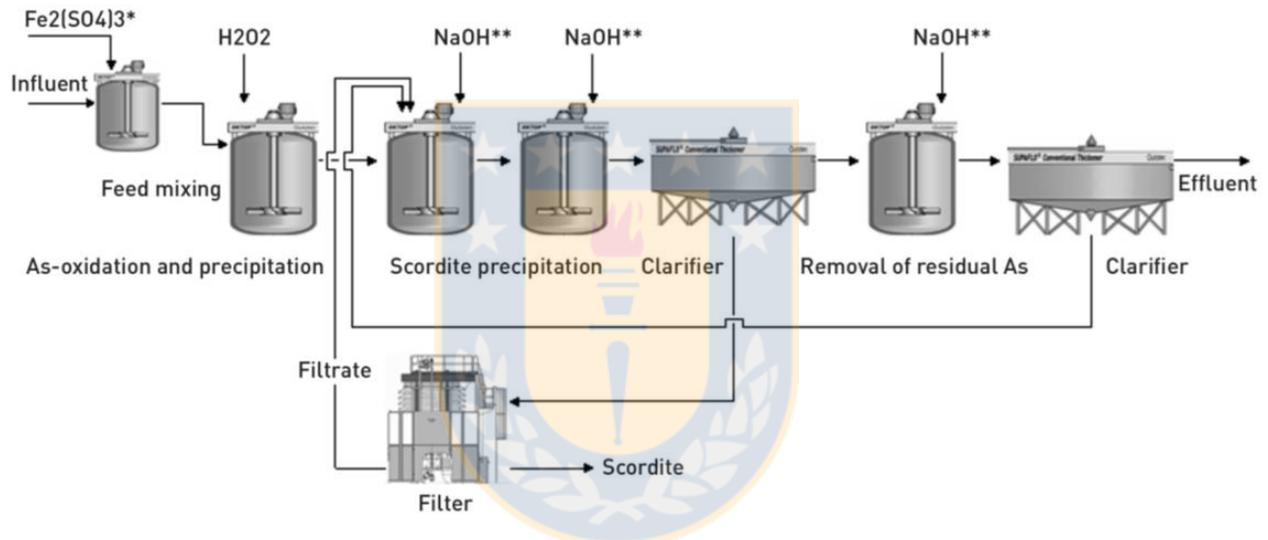


Figura 42: Flowsheet proceso precipitación de arsénico como scorodita [29].

Anexo E: Efectos en la salud y medio ambiente

Efectos del arsénico en la salud

El arsénico se clasifica como uno de los elementos más tóxicos y carcinogénicos, representando un serio problema ambiental. Exposiciones prolongadas a éste pueden causar daños crónicos a la salud. El arsénico se puede encontrar en diferentes estados de oxidación, como arseniato As (V), arsenito As (III), As elemental y arseniuro (-III); donde los más comunes son arsenito y arseniato, siendo el arsenito la forma más tóxica.

Los compuestos inorgánicos de arsénico son los más perjudiciales y se encuentran principalmente en aguas superficiales, generalmente en la forma de pentóxido de arsénico (As_2O_5) o trióxido de arsénico (As_2O_3). Por otro lado las formas orgánicas de arsénico se encuentran frecuentemente en los alimentos y suponen la principal vía de exposición de arsénico a la población [31].

Entre los daños que puede causar la exposición al arsénico se encuentran [32]:

- Efectos cardiovasculares. La exposición aguda o prologada provocan una variedad de efectos cardiovasculares como hipertensión, taquicardias y otras enfermedades.
- Efectos renales. Las principales patologías renales provocadas por arsénico son la necrosis tubular aguda, fallas renales agudas, cálculos, insuficiencia renal y necrosis cortical.
- Efectos neurológicos. Neuropatía periférica, también hay casos en los que una exposición mayor produce encefalopatía, que se caracteriza por adormecimientos cerebrales, calambres musculares, sensibilidad muscular y sudoración en la parte distal de las extremidades, lo que si no es tratado a tiempo puede agravarse en tumores, infartos cerebro vasculares.
- Efectos dérmicos. Estas enfermedades comienzan con una pigmentación de la piel, la cual puede desembocar en una hipermentación y cáncer de piel. El cáncer de piel se caracteriza por afectar zonas expuestas como palmas de la mano, pies y tronco.
- Efectos respiratorios. Los principales efectos del contacto directo con el organismo son lesiones inflamatorias y erosivas en la mucosa respiratoria, las cuales podrían llegar a provocar una perforación en el tabique nasal. El cáncer al pulmón frecuentemente se produce por una exposición al arsénico en trabajadores de fundidoras y ciudades mineras.
- Efectos reproductivos. En mujeres embarazadas puede provocar abortos espontáneos, en el feto malformaciones cognitivas y además físicas. Estos efectos son irreversibles.

Efectos medioambientales del arsénico

La distribución y contaminación del arsénico se debe a procesos naturales y antropogénicos, y su problemática se debe a su fácil movilización en el ambiente. Las altas concentraciones de arsénico tanto en el agua como en el suelo son un problema, ya que exposiciones prolongadas de arsénico pueden causar daños crónicos en la salud.

El arsénico es un elemento difícil de convertir en productos solubles en agua y volátiles. Por ello el arsénico es considerado naturalmente como un elemento móvil, esto significa que grandes concentraciones no aparecen en un mismo sitio, sin embargo, la contaminación de arsénico llega a ser problema global debido a su fácil propagación. El arsénico no se moviliza fácilmente cuando está inmovilizado, por ejemplo en minerales insolubles, pero debido a las actividades humanas como la minería, combustión de carbón y la agricultura (pesticidas), el arsénico naturalmente inmóvil se ha movilitado también y puede ahora ser encontrado en lugares donde antes no existía de forma natural o incrementar su concentración.

Cuando hay mayor presencia geológica natural de arsénico, se puede encontrar altos niveles de este en aguas subterráneas, lo cual es una amenaza para los seres vivos ya que el arsénico puede incorporarse fácilmente en la cadena alimenticia y favorecer su propagación en todo el reino animal y vegetal.

Por su toxicidad la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera que una concentraciones desde 10 $\mu\text{g/l}$ (10 ppb) es perjudicial para la salud humana, también este metaloide ocupa el primer lugar en la lista de productos contaminantes de la Agencia de Protección Ambiental (EPA). En cuanto a la norma chilena NCh 409/1 considera para el agua potable la misma concentración sugerida por la OMS [31].

Efectos del antimonio en la salud

Antimonio es un metaloide que junto a y sus compuestos son considerados peligrosos para la salud humana e incluso carcinogénico [33]. La exposición al antimonio ocurre principalmente en trabajadores involucrados en la industria productora de antimonio, minero metálica, fundición y refinería, plantas termoeléctricas a base de

carbón e incineración de desechos. Los efectos de la exposición al antimonio se describen a continuación [34].

- Efectos respiratorios. Exposición crónica a los polvos de trióxido y/o pentóxido de antimonio (8.87 mg/m^3 o superior) puede causar pneumoconiosis, bronquitis crónica, enfisema crónica, tuberculosis inactiva, adhesión pleural e irritación en el tracto respiratorio.
- Efectos cardiovasculares. Se ha observado en trabajadores expuestos a 2.15 mg/m^3 de trisulfato de antimonio por un periodo entre 8 meses y 2 años un aumento en la presión arterial y cardiografías alteradas.
- Efectos en la piel. Antimonio en el aire afecta la piel con apariciones de pústulas y erupciones en extremidades y tronco.
- Efectos reproductivos. Puede generar infertilidad, casos de aborto espontáneo y perturbaciones en la menstruación.

Efectos medioambientales del antimonio

A pesar de no ser un elemento esencial, las plantas pueden absorberlo fácilmente del suelo. El antimonio y sus compuestos son considerados como contaminantes de alta prioridad por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Unión Europea. La Organización Mundial de la Salud estableció que la concentración en el agua potable de antimonio no puede superar los $20 \text{ } \mu\text{g/l}$. En Chile el antimonio es un parámetro que no está incluido en la Norma Chilena Oficial de Agua Potable (NCh 409/1).

El antimonio es liberado al medio ambiente por vías naturales y antropogénicas. La mayor parte de la contaminación de antimonio se produce por la actividad industrial y minera, como también el uso de combustible fósil e incineración de basura son una fuente importante de emisión [34].

Efectos del bismuto en la salud

A pesar de que el bismuto es considerado como no tóxico, puede causar daños en el hígado, aunque el grado de dicho daño es moderado. Grandes dosis pueden ser mortales, un adulto puede tolerar hasta 15g de bismuto. Industrialmente es considerado uno de los metales pesados menos tóxicos. En casos extremos, envenenamiento grave y a veces mortal, puede ocurrir por la exposición de grandes dosis en espacios cerrados. El bismuto se ha usado ampliamente en la medicina como agente antimicrobiano y para el tratamiento de cáncer. La exposición se puede dar por inhalación, ingestión y contacto con la piel [35].

- Efectos por inhalación. Puede ser un gas desagradable provocando irritación respiratoria, puede causar mal aliento, sabor metálico y gingivitis.
- Efectos por ingestión. Puede causar náuseas, pérdida de apetito y de peso, malestar, albuminuria, diarrea, reacciones cutáneas, estomatitis, dolor de cabeza, fiebre, falta de sueño, depresión, dolores reumáticos y se puede formar una línea negra en las encías debido al depósito de sulfuro de bismuto.
- Efectos en la piel. Puede provocar irritación.

Efectos medioambientales del bismuto

El bismuto metálico no se considera tóxico y presenta una amenaza mínima para el medio ambiente. Los compuestos del bismuto son generalmente poco solubles pero deben ser manejados con cuidado, ya que sólo se dispone de información limitada de sus efectos y destino en el medio ambiente.

Anexo F: Datos de las pruebas

Tabla 30: Datos de las pruebas realizadas con 10% O₂.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	m Conc. [g]	m Calcina [g]	m Cal lix [g]	m Residuo [g]
650	6	20.32	23.18	10.20	3.92
	2	20.06	19.57	10.10	6.29
680	4	20.04	20.66	10.11	5.23
	6	20.06	23.37	10.19	3.04
700	2	20.11	19.10	10.13	6.49
	4	20.06	18.89	10.11	6.26
	6	20.03	21.61	10.13	4.18
720	2	20.10	17.75	10.11	7.79
	4	20.11	19.26	10.13	5.36
	6	20.06	20.88	10.14	4.32

Tabla 31: Datos de las pruebas realizadas con 19% O₂.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	m Conc. [g]	m Calcina [g]	m Cal lix [g]	m Residuo [g]
650	6	20.31	23.81	10.34	3.16
680	6	20.32	22.65	10.33	3.90
700	6	20.32	22.90	10.30	3.66
720	6	20.33	22.43	10.35	3.82

Anexo G: Análisis Químico

a) Pruebas con 10% O₂

Tabla 32: Valores del análisis químico para la calcina.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Cu [%]	Fe [%]	S [%]	Sb [%]	As [%]	Bi [ppm]	Ins [%]
680	2	29.5	12.8	14.3	0.13	0.20	201	16.2
	4	27.9	12.3	14.2	0.13	0.16	214	13.7
	6	23.9	11.6	12.8	0.13	0.18	213	9.71
700	2	30.6	15.0	13.4	0.14	0.16	208	12.6
	4	30.9	15.4	10.5	0.14	0.067	179	12.9
	6	27.2	12.0	11.8	0.14	0.082	208	13.0
720	2	32.8	16.1	13.4	0.15	0.098	231	14.0
	4	29.9	10.9	6.87	0.16	0.096	212	18.3
	6	28.2	13.5	8.95	0.15	0.072	198	12.2

Tabla 33: Valores del análisis químico para el residuo.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Cu [%]	Fe [%]	S [%]	Sb [%]	As [%]	Bi [ppm]	Ins [%]
680	2	28.4	20.7	13.6	0.16	0.16	224	17.3
	4	25.5	23.0	1.04	0.17	0.17	199	21.8
	6	9.3	28.2	0.73	0.26	0.38	219	42.4
700	2	26.8	19.5	11.6	0.17	0.13	214	20.1
	4	28.4	20.5	9.05	0.18	0.092	222	23.8
	6	17.5	24.7	4.03	0.24	0.15	202	31.9
720	2	30.6	17.5	14.7	0.14	0.047	210	17.0
	4	20.4	24.8	1.53	0.28	0.073	222	25.2
	6	16.5	25.8	1.06	0.29	0.079	191	31.2

Tabla 34: Valores del análisis químico para el PLS.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fe [mg/l]	Ag [mg/l]	Sb [mg/l]	As [mg/l]	Bi [mg/l]	SO4 [g/l]
680	2	5525	448	0.7	11.3	61	0.87	21.1
	4	5675	375	0.07	5.07	29.6	0.42	15.1
	6	10250	291	0.09	1.35	33.9	0.51	22.4
700	2	5720	458	0.09	10.5	60.5	1.01	27.9
	4	5400	354	0.07	6.48	26.5	0.73	20.8
	6	8825	296	0.08	2.28	21.2	0.58	19.2
720	2	3625	583	0.04	15.3	46.8	0.7	22.4
	4	8025	99.5	0.81	1.7	41.7	0.84	25.1
	6	9969	121	12.1	1.46	31.6	1.01	29.9

b) Pruebas con 19% O₂

Tabla 35: Valores del análisis químico para la calcina.

Temperatura [°C]	Cu %	Fe %	As %	Sb %	Bi [ppm]	S %	Ins %
650	33.7	23.8	0.37	0.19	285	11.6	12
680	33.8	24.6	0.33	0.15	240	10.4	15
700	34.1	24.4	0.32	0.15	262	10.3	13.1
720	34.3	24.5	0.22	0.16	247	10.5	17.7

Tabla 36: Valores del análisis químico para el residuo.

Temperatura [°C]	Cu %	Fe %	As %	Sb %	Bi [ppm]	S %	Ins %
650	32.2	22.9	0.156	0.24	288	0.83	44.1
680	32.2	22.6	0.42	0.26	271	0	38.9
700	32.2	22.5	0.36	0.28	265	0	39.8
720	33.6	23.3	0.21	0.29	263	0	42.5

Tabla 37: Valores del análisis químico para el PLS.

Temperatura [°C]	Cu [mg/l]	Fe [mg/l]	As [mg/l]	Sb [mg/l]	Bi [mg/l]	S [g/l]
650	15063	515	177	2.45	1.6	38.6
680	12375	266	95.9	2.15	1.7	34.6
700	12813	255	52.1	2.64	1.73	35.6
720	11625	400	50.2	2.32	1.83	35.3