

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**

Facultad de ingeniería

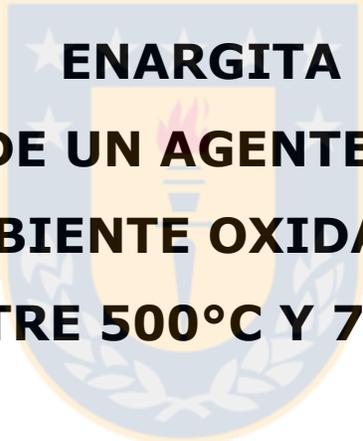
Departamento de Ingeniería Civil Metalúrgica

**Profesores Patrocinantes**

Rafael Padilla Duran, Ph.D.

María Cristina Ruiz, Ph.D.

**VOLATILIZACIÓN DE ARSÉNICO DESDE  
ENARGITA  
EN PRESENCIA DE UN AGENTE CLORURANTE EN  
AMBIENTE OXIDANTE  
ENTRE 500°C Y 700°C**



CRISTÓBAL PLACENCIA URRUTIA

Informe de Memoria de Título

Para Optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Abril 2018





A mi familia de sangre y la que he ido encontrando y recolectando.

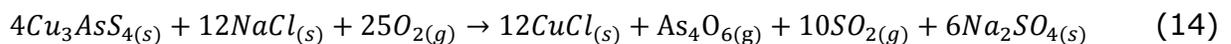
## RESUMEN

El arsénico es un elemento tóxico para el ser humano que está presente en forma de enargita en algunos concentrados de cobre chilenos. La vía pirometalúrgica usual para extraer el cobre de estos concentrados en forma de cátodos es un proceso de fusión- Conversión-refinado a fuego-electrorefinado. Cuando la concentración de arsénico en los concentrados de cobre es muy alta, es necesario un tratamiento para reducir su contenido antes de tratarlo mediante fusión, para ello, estas impurezas son volatilizadas mediante tostación del concentrado, sin embargo, a pesar de aplicarse los tratamientos mencionados, parte de este arsénico permanece no solo en las calcinas, sino que baja la pureza del cobre luego de pasar por procesos de refinación pirometalúrgicos.

Por otra parte, datos termodinámicos indican que el arsénico presente en forma de enargita, reacciona con cloruro de sodio o cloruro de calcio para formar cloruro de arsénico volátil a las temperaturas de tostación.

Para determinar el comportamiento de enargita en presencia de cloruro, se realizaron pruebas isotérmicas de volatilización en presencia de cloruro de sodio y cloruro de calcio, esto es, se calentó una mezcla de mineral y agente clorurante a diferentes temperaturas en el rango de temperaturas de 400°C a 700°C, bajo atmósferas con concentraciones de oxígeno entre 0,01% y 10%. Se determinó la pérdida de peso en función del tiempo de reacción y se analizaron las calcinas obtenidas mediante difracción de rayos X para determinar los compuestos cristalinos formados.

Finalmente se concluyó que el agente clorurante no influyó de manera significativa en la volatilización de arsénico, la enargita simplemente se oxida. Para periodos largos de reacción se cloruró el cobre presente en la enargita como CuCl, y para temperaturas mayores volatilizó probablemente como Cu<sub>x</sub>Cl<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 3), factor que podría ir en desmedro de la recuperación de cobre, en definitiva, la siguiente ecuación describe el proceso mencionado:



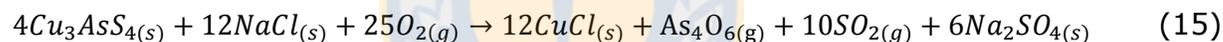
Esta memoria se desarrolló en el marco del proyecto FONDECYT 1150339

## ABSTRACT

Arsenic is a toxic element and can be found in Chilean copper concentrates. In roasting processes, arsenic can be volatilized rather easily. Nevertheless, part of this element has been found to remain in calcines and after the pirometalurgical treatment, it is possible to find arsenic in the final copper product.

On the other hand, thermodynamic data indicates that arsenic as enargite can react with sodium chloride to form a gaseous arsenic chloride at roasting temperature. Therefore, in the framework of the FONDECYT project 1150339, this study objective was the determination of the behavior of enargite mixed with sodium chloride or calcium chloride, at roasting temperatures 500-700°C in 0,1-10% oxygen atmospheres. The weight loss fraction as a function of time was determined and the calcines were analyzed by XRD.

Finally, it was concluded that arsenic does not react with sodium chloride or calcium chloride. Longer time of reaction chlorinates copper and form CuCl. Higher temperatures can volatilize CuCl, probably as  $Cu_xCl_x(1 \leq x \leq 3)$ , the following reaction can describe the studied process.



## ÍNDICE

RESUMEN.....	IV
ABSTRACT .....	V
ÍNDICE.....	VI
<i>ÍNDICE DE TABLAS</i> .....	VIII
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
I.1) <i>OBJETIVO GENERAL</i> .....	2
I.2) <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i> .....	2
<b>II. ANTECEDENTES</b> .....	<b>3</b>
II.1) <i>ANTECEDENTES GENERALES DE ENARGITA</i> .....	3
II.2) <i>COMPORTAMIENTO DE ENARGITA EN AMBIENTE OXIDANTE Y NEUTRO</i> .....	3
II.3) <i>CLORURACIÓN</i> .....	5
II.4) <i>TERMODINÁMICA DE REACCIONES DE ENARGITA-CLORURO</i> .....	5
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>7</b>
III.1) <i>PREPARACIÓN DE MUESTRAS</i> .....	8
III.2) <i>EQUIPOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</i> .....	8
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	<b>11</b>
IV.1) <i>PRUEBAS PRELIMINARES</i> .....	11
IV.2) <i>EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO EN LA PÉRDIDA DE MASA DE UNA MEZCLA ENARGITA/CLORURO DE SODIO</i> . ....	24
IV.3) <i>COMPORTAMIENTO DE ENARGITA EN PRESENCIA DE CLORURO DE CALCIO</i> . ....	26
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	<b>32</b>
<b>VI. REFERENCIAS</b> .....	<b>33</b>
<b>VII. ANEXOS</b> .....	<b>34</b>
VII.1) <i>FRACCIONES TEÓRICAS DE MASA PERDIDA</i> .....	34
VII.2) <i>FRACCIONES TEÓRICAS DE MASA PERDIDA PARA ALGUNAS ECUACIONES QUÍMICAS</i> ....	34
VII.3) <i>CÁLCULO DE ENARGITA EN MINERAL (TABLA 4)</i> .....	35
VII.4) <i>CALCULO DE INSOLUBLES EN MINERAL</i> .....	35
VII.5) <i>ECUACIONES QUÍMICAS CON SU FRACCIÓN DE MASA PERDIDA</i> .....	35

<i>UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA</i> .....	36
<i>DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</i> .....	36
<i>HOJA RESUMEN MEMORIA DE TÍTULO</i> .....	36



## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Concentración promedio de compuestos presentes en concentrados de cobre de diferentes divisiones de CODELCO [2]. .....	2
<b>Tabla 2</b> Puntos de Fusión y ebullición de algunos compuestos (Software HSC6.0) .....	6
<b>Tabla 3:</b> Composición porcentual en peso de muestras de mineral de enargita determinados mediante espectroscopia de absorción atómica. El porcentaje de enargita se calculó suponiendo todo el arsénico como enargita.....	7
<b>Tabla 4.</b> Composición de mezclas usadas durante la investigación .....	8
<b>Tabla 5:</b> Fracciones de pérdida máxima de masa teórica para reacciones propuestas en base a análisis DRX.....	21
<b>Tabla 6.</b> Reacción propuesta para la primera etapa de pérdida de masa con sus respectivos porcentajes. ....	31
<b>Tabla 7.</b> Reacciones termodinámicamente posibles y su fracción de masa de pérdida teórica correspondiente. ....	35



## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para algunas reacciones de mezcla de enargita con agente clorurante en ambiente oxidante.....	6
<b>Figura 2.</b> Esquema de sistema termogravimétrico usado para pruebas continuas en horno vertical.....	10
<b>Figura 3.</b> Esquema de sistema usado para pruebas batch en horno horizontal.....	10
<b>Figura 4</b> Fracción de pérdida de masa en función del tiempo. Muestra de mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , flujo de gas de 0,6l/min y composición del gas de 10,4% $\text{O}_2$ .....	12
<b>Figura 5.</b> Influencia del flujo de gas en la fracción de pérdida de masa en función del tiempo. Muestra de mezcla $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , flujos de gas desde 0,6 l/min a 1 l/min, temperatura de 600°C y composición del gas de 10% $\text{O}_2$ . ....	13
<b>Figura 6</b> Comparación de la fracción de masa perdida en función del tiempo. En verde una muestra de mineral enargita sin cloruros hecha según expresión (11). En azul una muestra $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ . Se utilizaron temperaturas de 500°C, 600°C y 700°C, flujo de gas 0,6l/min y 1% de concentración de $\text{O}_2$ . ....	14
<b>Figura 7.</b> Comparación de la fracción de masa perdida en función del tiempo. En verde una muestra de mineral enargita sin cloruros hecha según expresión (11). En azul una muestra de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ . Se utilizaron temperaturas de 500°C, 600°C y 700°C, flujo de gas 0,6l/min y 5% de concentración de $\text{O}_2$ .....	15
<b>Figura 8.</b> Fracción de masa perdida en función del tiempo de residencia. Datos obtenidos al aplicar pruebas batch a muestras tomadas a mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , bajo condiciones de 5% $\text{O}_2$ , flujo de gas de 0,5 l/min y 600°C. En rojo: Calcinas analizadas por rayos X cuyos difractogramas se exponen en Figura 9, Figura 10, Figura 11.....	16
<b>Figura 9</b> Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ a 600°C por 11,5 minutos, flujo de gas 0,6 l/min con una concentración de 5,4% de $\text{O}_2$ .....	16
<b>Figura 10.</b> Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura 600°C por 31,0 minutos de exposición, flujo de gas de 0,6 l/min con una concentración de 5,4% $\text{O}_2$ . ....	17
<b>Figura 11.</b> Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura 600°C por 56,9 minutos y a un flujo de gas de 0,6 l/min con una concentración 5,4% $\text{O}_2$ . ....	17

<b>Figura 12.</b> Fracción de masa perdida en función del tiempo de residencia. Datos obtenidos al aplicar pruebas Batch a muestras tomadas a mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura $600^\circ\text{C}$ , flujo de gas $0,5 \text{ l/min}$ con concentración de $5\% \text{ O}_2$ . En rojo: Calcinas analizadas por rayos X cuyos difractogramas se exponen en Figura 13, Figura 14 y Figura 15 .....	18
<b>Figura 13.</b> Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura $700^\circ\text{C}$ por $5,1$ minutos y a un flujo de gas de $0,6 \text{ l/min}$ con una concentración de oxígeno gaseoso de $5,4\%$ .....	19
<b>Figura 14</b> Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura $700^\circ\text{C}$ por $20$ minutos y a un flujo de gas de $0,6 \text{ l/min}$ con una concentración de oxígeno gaseoso de $5,4\%$ . .....	19
<b>Figura 15.</b> Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura $700^\circ\text{C}$ por $64$ minutos y a un flujo de gas de $0,6 \text{ l/min}$ con una concentración de oxígeno gaseoso de $5,4\%$ .....	20
<b>Figura 16.</b> Máxima fracción de masa perdida experimental de mezclas $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ en proporción molar $1/3$ (azul) y $2/9$ (rojo), temperatura $600^\circ\text{C}$ , flujo de gas de $0,6 \text{ l/min}$ y concentración de oxígeno de $5\%$ . En líneas puntadas se exponen los máximos alcanzados por las curvas. ....	22
<b>Figura 17.</b> Puntos de inflexión de curva de fracción de pérdida de masa en función del tiempo. Muestra de mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , flujo $0,6 \text{ l/min}$ $10\%$ concentración $\text{O}_2$ , temperatura $500^\circ\text{C}$ . ....	23
<b>Figura 18.</b> Fracción de cobre perdido. Puntos azules muestran la fracción de cobre perdido correspondiente con la fracción de masa total perdida graficada en negro. ...	23
<b>Figura 19.</b> Influencia de la temperatura en la pérdida de masa en función del tiempo de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , con un flujo de gas de $0,6 \text{ l/min}$ y concentración de oxígeno gaseoso de $10\%$ . ....	25
<b>Figura 20.</b> Influencia de la concentración de oxígeno gaseoso en la pérdida de masa en función del tiempo de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , con un flujo de gas $0,6 \text{ l/min}$ y temperatura de $600^\circ\text{C}$ . ....	25

**Figura 21.** Influencia de la temperatura en la pérdida de masa en función del tiempo, mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$ , flujo de gas 0,6 l/min y concentración de oxígeno gaseoso de 10%. .....26

**Figura 22.** Influencia de la concentración de oxígeno gaseoso en la pérdida de masa en función del tiempo de mezcla de enargita/cloruro de sodio en, flujo de 0,6 l/min y temperatura de 600°C.....27

**Figura 23.** Fracción de masa perdida según expresión 15, en función del tiempo. En azul se presenta una mezcla de enargita- $\text{CaCl}_2$  en proporción molar de 1/1.5. En verde, mezcla de enargita- $\text{NaCl}$  en proporción molar de 1/3. Concentración de oxígeno 10% y flujo de 0,6 l/min.....28

**Figura 24.** Fracción de masa perdida en función del tiempo de residencia. Datos obtenidos al aplicar pruebas Batch a muestras de mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$ , bajo condiciones de 10%  $\text{O}_2$ , flujo de gas 0,5 l/min y 500°C. En rojo: Calcinas analizadas por rayos X cuyos difractogramas se exponen en: Figura 25, Figura 26 y Figura 27.....29

**Figura 25.** Difractograma de un análisis de DRX que fue aplicado a una calcina hecha a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$  a 500°C por 5,6min y a un flujo de gas de 0,6l/min con una concentración de oxígeno gaseoso de 10%.....29

**Figura 26.** Difractograma de un análisis de DRX que fue aplicado a una calcina hecha a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$  a 500°C por 15,7min y a un flujo de gas de 0,6l/min con una concentración de oxígeno gaseoso de 10%.....30

**Figura 27.** Difractograma de un análisis de DRX que fue aplicado a una calcina hecha a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$  a 500°C por 30,5min y a un flujo de gas de 0,6l/min con una concentración de  $\text{O}_2$  de 10% .....30

**Figura 28.** Fracción de pérdida de masa en función del tiempo de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$ , flujo de gas 0,6 l/min y concentración de  $\text{O}_2$  10%, temperatura 700°C. ....31

## I. INTRODUCCIÓN

Gran parte de la producción mundial de cobre se obtiene a través de tratamiento de minerales sulfurados y la vía tradicional pirometalúrgica para tratarlos es mediante un proceso de fusión para obtener una fase rica en cobre y otra pobre llamadas eje o mate y escoria respectivamente, además de una fase gaseosa. Luego a través de un proceso de conversión el eje es transformado en cobre blíster, el cual es refinado a fuego y vaciado para formar ánodos que son electrorefinados para obtener cátodos de 99,9% de cobre.

El arsénico es un elemento de considerable toxicidad para el ser humano [1], que está presente en algunos concentrados sulfurados de cobre en Chile y se encuentra como enargita junto con otros minerales como calcopirita y calcosina. La tabla 1 muestra la composición mineralógica de concentrados de algunas divisiones de CODELCO y se puede apreciar que la enargita forma parte de ellos.

Cuando la cantidad de arsénico en los concentrados de cobre es muy alta, estos deben tener un tratamiento previo para reducir el contenido de este elemento. Actualmente el proceso usado es la tostación. Éste es un proceso pirometalúrgico donde mediante el uso de altas temperaturas, concentrados principalmente sulfurados son oxidados e impurezas como arsénico, bismuto y antimonio son volatilizados a través de una fase gaseosa. En la división Ministro Hales de CODELCO, se usa un horno de lecho fluidizado para tostar el concentrado, la calcina es tratada vía fusión flash, mientras que el arsénico presente en los polvos y gases de tostación es precipitado.

Sin embargo, a pesar de la alta presión de vapor de los compuestos de arsénico, parte de este elemento nocivo permanece en la calcina, y análisis hechos al producto final de cobre muestran cantidades de arsénico remanente que van en detrimento del valor y calidad del producto final

Por esto se hace necesario buscar una alternativa más eficiente para poder eliminar el arsénico de mejor manera en etapas tempranas del proceso de obtención de cobre desde concentrados.

Por lo anterior, esta tesis trata del estudio de cloruración de enargita a temperaturas de tostación, usando como agente clorurante, cloruros de metales alcalinos, esto se presenta como alternativa al proceso de tostación oxidante.

**Tabla 1.** Concentración promedio de compuestos presentes en concentrados de cobre de diferentes divisiones de CODELCO [2].

Especie	Compuesto	División			
		Andina %p/p	Chuquicamata %p/p	Salvador %p/p	Teniente %p/p
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	77.14	14.9	6.04	54.79
Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$	1.91	-	23.54	0.82
Digenita	$\text{Cu}_9\text{S}_5$	-	24.4	-	10.38
Covelina	$\text{CuS}$	1.77	7.9	0.79	2.36
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	0.42	1.8	1.33	2.62
Enargita	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	0.42	3.3	-	0.21
Molibdenita	$\text{MoS}_2$	0.72	0.2	0.4	0.2
Pirita	$\text{FeS}_2$	10.21	39.3	64.7	15.59
Pirrotita	$\text{FeS}_2$	-	-	-	0.3
Esfalerita	$\text{ZnS}$	0.19	1.9	-	0.18
Galena	$\text{PbS}$	0.04	-	-	0.03
Ganga	Otros	5.04	5.9	-	11.24

### I.1) Objetivo General

El objetivo principal fue determinar la factibilidad de la volatilización de arsénico presente en enargita, mediante tostación clorurante en ambiente oxidante.

### I.2) Objetivos Específicos

Determinar el efecto del uso de cloruro de sodio como agente clorurante en la volatilización de arsénico mediante tostación en ambiente oxidante

Determinar el efecto en el uso de cloruro de calcio como agente clorurante en la volatilización de arsénico mediante tostación en ambiente oxidante

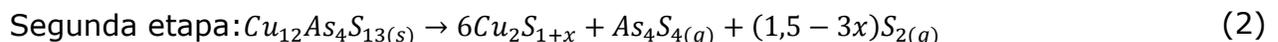
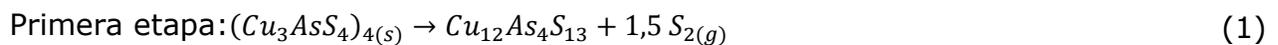
## II. ANTECEDENTES

### II.1) Antecedentes Generales de Enargita

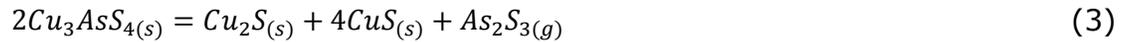
La enargita es un mineral gris negruzco de lustre metálico, de densidad 4,5 g/cm<sup>3</sup>. Se compone de un 48,3% de cobre, 19,1% de arsénico y 32,6% de azufre, además, se puede encontrar algo de hierro y zinc. Desde el punto de vista de su estructura cristalina la enargita puede considerarse como un derivado de la wurtzita, donde tres cuartos de zinc son reemplazados por cobre y el cuarto restante por arsénico. Por otra parte, el antimonio puede sustituir al arsénico hasta un 6% en peso. En un estudio realizado por Maske y Skinner [3] se determinó que su punto de fusión es 671°C, que este mineral es ortorrómbico, y la luzonita su dimorfo de más baja temperatura, presenta una estructura tetragonal, su transición fluctúa entre 275°C y 320°C. En la naturaleza se encuentra en filones y en depósitos de reemplazamiento formados a temperaturas moderadas y asociado a la pirita, blenda, bornita, galena, tetraedrita, covelina y calcocina.

### II.2) Comportamiento de Enargita en Ambiente Oxidante y Neutro

La descomposición térmica de enargita en nitrógeno fue estudiada por Padilla, Fan y Wilkomirsky [4], en el rango de temperaturas de 575°C a 700°C, estos investigadores determinaron que la enargita forma tenantita ( $Cu_{12}As_4S_{13}$ ) en una primera etapa de descomposición según la reacción 1, y una mezcla de sulfuros de cobre no estequiométricos ( $Cu_{1,8}S, Cu_{1,96}S$ ) en una segunda etapa consecutiva según la reacción 2.



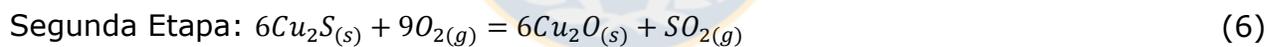
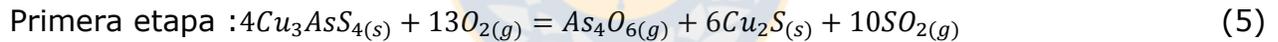
Smith y Paredes [5] investigaron la volatilización de arsénico desde enargita en atmosfera de nitrógeno, y propusieron la descomposición de enargita y la formación de dos sulfuros de cobre, tal como se muestra en la reacción 3.



Una investigación realizada por Yoshimura [6] en atmósfera de nitrógeno muestra que la enargita se descompone en sulfuro de cobre, sulfuro de arsénico y azufre gaseoso como se muestra en la ecuación 4.



Por otra parte, Padilla, Aracena y Ruiz [7] determinaron el mecanismo de reacción de enargita en ambiente oxidante, mediante análisis de difracción de rayos X y métodos termogravimétricos para temperaturas entre 375°C y 625°C y cantidades variables de oxígeno. Los resultados indicaron que la descomposición de enargita ocurre en las siguientes tres etapas secuenciales de reacción:



Además, un estudio de concentrados de cobre con contenido de arsénico, realizado por Fan [8], concluyó que el arsénico puede ser eliminado casi en su totalidad en 60 minutos a 650°C en atmosfera neutra, mientras tanto, la cinética de la descomposición de enargita, bajo 600°C, es determinada por control de difusión de los gases formados, a través de la capa de producto, esto es representado por el modelo de obstrucción de poro, por otra parte, sobre 600°C, el control está determinado por la reacción que puede ser representado por el modelo cinético de nucleación y crecimiento de grano.

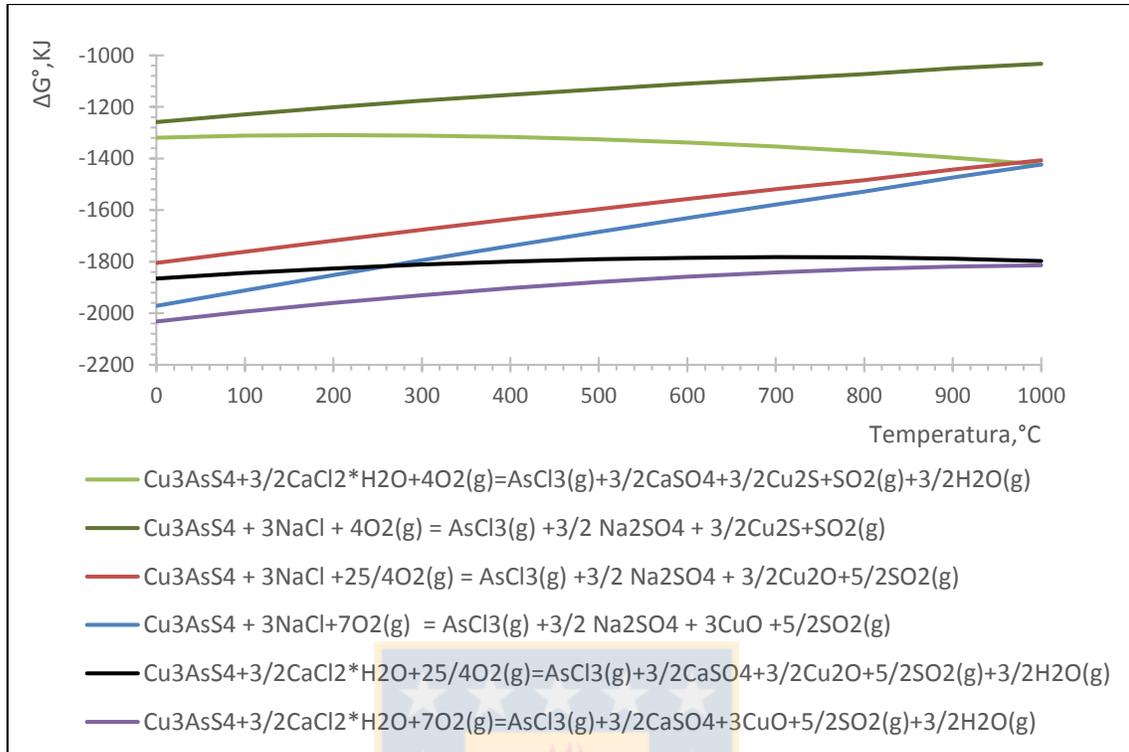
### II.3) Cloruración

Si bien los estudios mencionados hacen referencia al comportamiento de la enargita en ambiente oxidante y neutro, no hay estudios relacionados con el tratamiento de enargita mediante sales clorurantes, sin embargo, en vista que cobre es un elemento que compone a la enargita cabe mencionar que Micco, Bohé y Pasquevich [9] hicieron un estudio sobre cloruración de cobre metálico en un rango de temperaturas entre 100°C y 800°C, donde se dio cuenta de formación de  $\text{CuCl}_{(s)}$ ,  $\text{CuCl}_{2(s)}$  y  $\text{Cu}_x\text{Cl}_{x(g)}$  ( $1 < x < 3$ ) en distintas proporciones dependiendo de la temperatura.

Por otra parte, considerando que  $\text{Cu}_2\text{S}$  es un producto de descomposición térmica de enargita, es plausible mencionar que Vracar y Cerovic [10] estudiaron la cloruración de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) en ambiente oxidante entre 200°C y 500°C. Los resultados mostraron un aumento del grado de cloruración de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con la temperatura, además, por sobre 300°C es mayor el grado de cloruración para la formación de  $\text{CuCl}$  que  $\text{CuCl}_2$ . Por otra parte, sobre 500°C y tiempos sobre una hora, es más rápida la descomposición de  $\text{CuCl}_2$  en  $\text{CuCl}$  y  $\text{Cl}_2$  que su formación.

### II.4) Termodinámica de Reacciones de Enargita-Cloruro

A pesar que el cloruro de sodio y el cloruro de calcio son altamente estables, es posible la formación de sulfato de sodio o calcio y liberación de cloro para formar tricloruro de arsénico, así, en la Figura 1 se muestra la energía libre de Gibbs de algunas reacciones donde el arsénico volatiliza como tricloruro de arsénico y cobre queda como sulfuro u óxido. Todas las reacciones presentan una energía libre estándar negativa, por ende, desde el punto de vista termodinámico, son reacciones espontáneas bajo condiciones estándares, para los cálculos se consideraron datos termodinámicos del software HSC 6.0. además de los datos termodinámicos de la enargita y tenantita obtenidos por Padilla, et al. [4], cabe mencionar que la proporción molar de enargita y cloruro para todas las reacciones es de 1 a 3 y esta misma proporción fue la que se usó para las mezclas usadas en esta investigación, además, en la Tabla 2 se muestran puntos de fusión y ebullición de algunos compuestos.



**Figura 1** Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para algunas reacciones de mezcla de enargita con agente clorurante en ambiente oxidante.

**Tabla 2** Puntos de Fusión y ebullición de algunos compuestos (Software HSC6.0)

Compuesto	Fusión, °C	Ebullición, °C
$\text{Cu}_2\text{S}$	1099	
$\text{CuS}$	507	812
$\text{Cu}_2\text{O}$	1235	
$\text{CuO}$	1446	
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	884	
$\text{CaSO}_4$	1500	
$\text{NaCl}$	800	1465
$\text{CaCl}_2$	775	1935
$\text{CuCl}$	430	1400
$\text{CuCl}_2$	598	827
$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	671 [3]	

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### Materiales

Para la realización de este estudio se utilizó: mineral de enargita, mezclas gaseosas de nitrógeno con 1%, 5% y 10% de oxígeno proporcionadas por INDURA, además de cloruro de sodio ( $NaCl$ ) y cloruro de calcio dihidratado ( $CaCl_2 \cdot H_2O$ ) suministrados por Merck KGaA.

Para poder utilizar el mineral de enargita primeramente se lixivió con ácido sulfúrico con el objetivo de remover material oxidado formado por exposición a la atmósfera, posteriormente, se separó por tamaños de partícula en tres fracciones expuestas en la Tabla 3. Con el objeto de determinar la cantidad de enargita en el mineral, se hizo un análisis químico de absorción atómica donde se determinaron las concentraciones de cobre y arsénico a muestras de 3 gramos tomadas desde cada fracción de tamaño, los resultados se muestran en la Tabla 3. Suponiendo que todo el arsénico presente está en forma de enargita se determinó el porcentaje en masa de enargita presente en el mineral mediante un cálculo estequiométrico, los resultados se exponen en la última columna de la tabla 3.

**Tabla 3:** Composición porcentual en peso de muestras de mineral de enargita determinados mediante espectroscopia de absorción atómica. El porcentaje de enargita se calculó suponiendo todo el arsénico como enargita.

Tamaño	Muestra	%p/p Cu	%p/p As	%p/pCu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>
<b>-100 +140</b>	B	41,40	15,36	80,73
	B*	41,42	15,10	79,39
<b>-140 +200</b>	C	42,76	16,40	86,20
	C*	42,74	16,48	86,61
<b>-200 +270</b>	D	42,95	16,42	86,33
	D*	42,47	16,44	86,43

\* contramuestra

### III.1) Preparación de muestras

Las muestras utilizadas fueron tomadas de una mezcla de enargita de tamaño –200+270 mallas y agente clorurante, la proporción molar de la mezcla se determinó en base al supuesto de que el arsénico volatiliza como  $AsCl_3$  tal como se muestra en las reacciones expuestas en la Figura 1, por lo tanto, se preparó una primera mezcla en proporción de un mol de enargita por tres moles de cloruro de sodio, además de otra mezcla en proporción de un mol de enargita por un mol y medio de cloruro de calcio. Los porcentajes en masa de cada mezcla se exponen en la tabla 4.

**Tabla 4.** Composición de mezclas usadas durante la investigación

Mezcla Estequiométrica	Especie	% p/p
1 mol $Cu_3AsS_4$ /3 mol NaCl	Enargita	62,40
	otro	9,84
	NaCl	27,76
1 mol $Cu_3AsS_4$ /1,5 mol $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Enargita	58,11
	otro	9,30
	$CaCl_2$	32,59

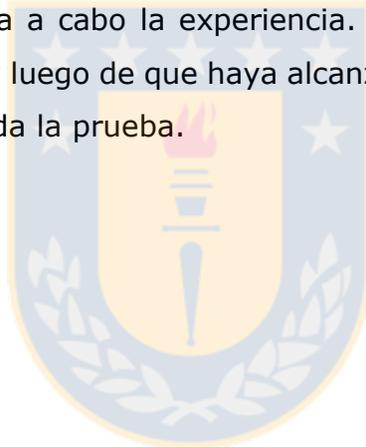
### III.2) Equipos y procedimiento experimental

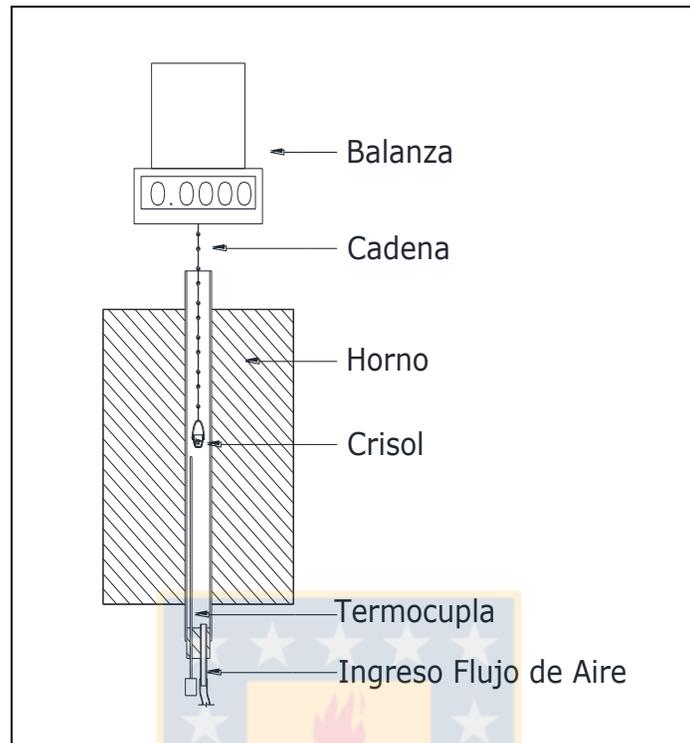
Se procedió midiendo la pérdida de masa de una muestra sometida a temperaturas de tostación en atmósfera controlada por un tiempo determinado. Las muestras usadas se tomaron de una mezcla de enargita con cloruro de sodio o enargita con cloruro de calcio en las proporciones que muestra la Tabla 3, con el uso de un horno vertical u horizontal fue posible manejar la temperatura a la cual se sometió la muestra. Producto de la exposición de la muestra a temperaturas entre 500°C y 700°C y a atmosferas con una concentración de oxígeno de 1%, 5%,10% o 28,5% se obtuvo una calcina cuya composición química y mineralógica pudo ser determinada mediante absorción atómica y difracción de rayos X respectivamente.

El equipo utilizado para las pruebas continuas se ilustra en la figura 2, donde se muestra una cadena de silicio pendiendo de una balanza hacia el interior de un tubo de alúmina que forma parte de un horno vertical. Del extremo inferior de la cadena se sujeta un crisol donde se pone una muestra de 200 mg. Por otra parte, el extremo

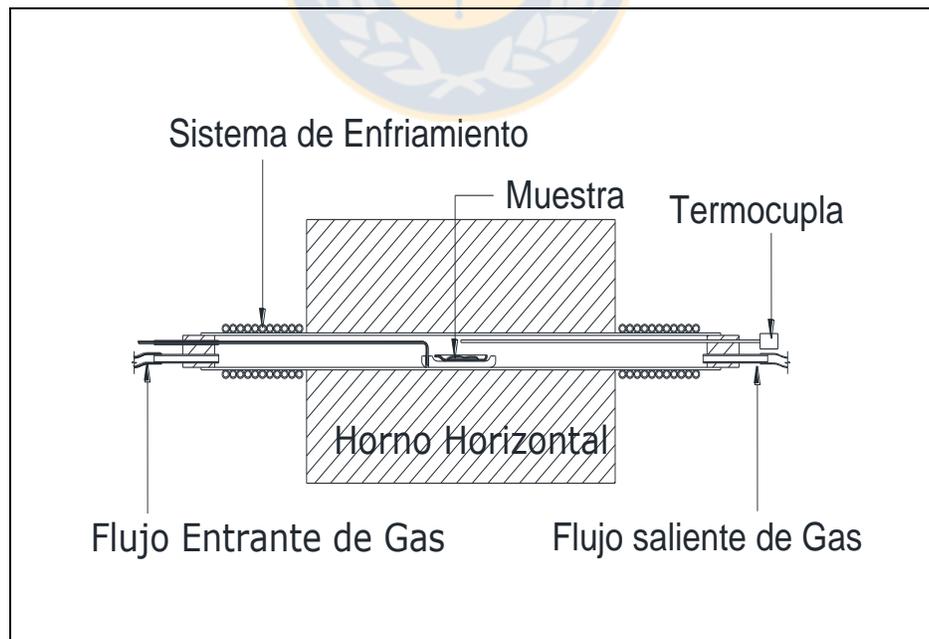
inferior del tubo es sellado con un tapón que tiene dos entradas, la primera para insuflar gas controladamente y la segunda para introducir una termocupla tipo K cuyo extremo llega a las proximidades del crisol. Un computador registra los datos de masa que la balanza toma cada 5s.

El equipo utilizado para las pruebas tipo batch se ilustra en la figura 3. Para este caso, una navecilla con la muestra es introducida en un tubo que forma parte de un horno horizontal. Ambos extremos del tubo son sellados con tapones para poder manejar las condiciones a las que se somete la muestra. El tapón frontal es removible para introducir la navecilla con la muestra y además es atravesado por un tubo para insuflar gas de manera controlada al interior, el tapón posterior es atravesado por una termocupla tipo k y un tubo que permite la salida de los gases internos. El extremo de la termocupla llega a las inmediaciones de la bandeja con el objeto de medir la temperatura a la que se lleva a cabo la experiencia. La masa de la muestra se mide antes de introducirla al tubo y luego de que haya alcanzado la temperatura ambiente en un disecador una vez finalizada la prueba.





**Figura 2.** Esquema de sistema termogravimétrico usado para pruebas continuas en horno vertical.



**Figura 3.** Esquema de sistema usado para pruebas batch en horno horizontal.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados experimentales se presentaron graficando la masa de la muestra en función del tiempo, o bien, la fracción de masa perdida en función del tiempo donde cada punto de la curva se obtiene a partir de la relación:

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (8)$$

$\frac{\Delta m}{m_0}$ : fracción de masa perdida

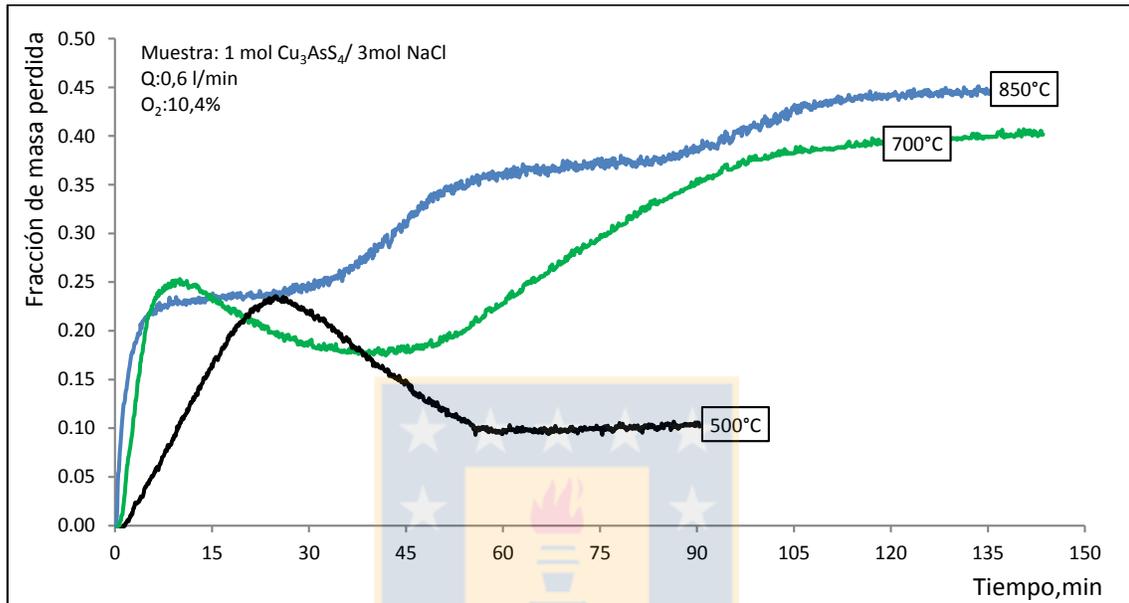
$m_0$ : masa inicial de muestra

$m_t$ : masa en un tiempo  $t$

### IV.1) Pruebas Preliminares

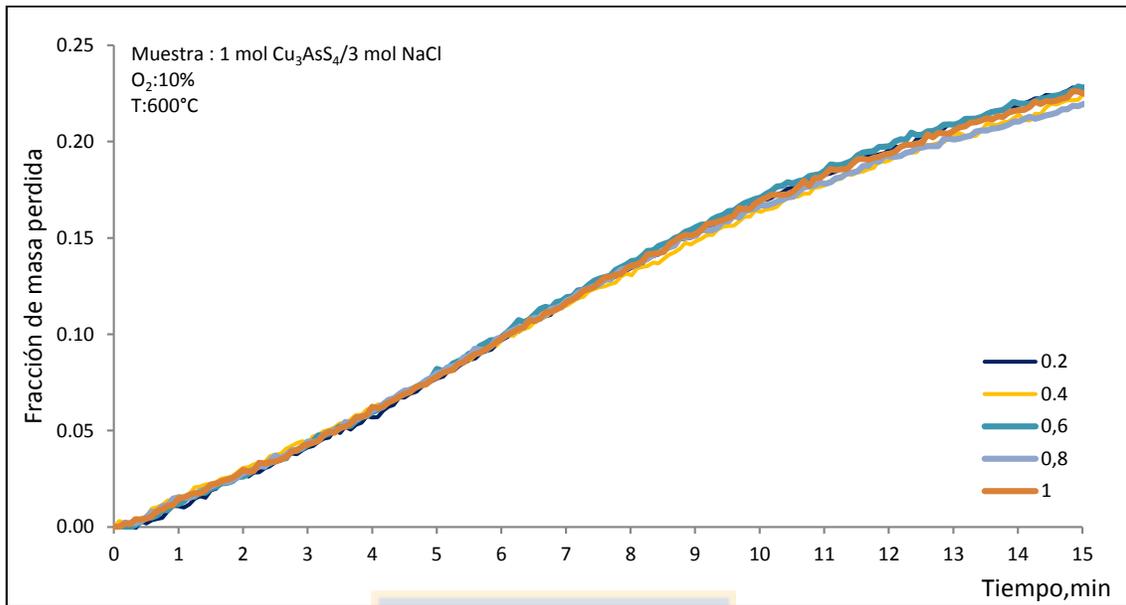
Con el fin de obtener una idea general del comportamiento del mineral a diferentes temperaturas, se realizaron tres pruebas preliminares a 500°C, 700°C, 850°C, pero manteniendo constantes la composición de la mezcla (un mol de enargita por cada 3 moles de cloruro de sodio), el flujo y concentración de oxígeno del gas introducido ( $Q=0,6$  l/min,  $O_2=10,4\%$ ). Respecto de la temperatura, cabe mencionar que 500°C es inferior a la temperatura de fusión de enargita y cloruro de sodio, por otra parte, 700°C está por sobre el punto de fusión de la enargita pero por debajo del punto de fusión del cloruro de sodio, finalmente 850°C es sobre el punto de fusión de enargita y cloruro de sodio, los puntos de fusión mencionados se exponen en la Tabla 2. La pérdida de masa para estas pruebas se presenta en la figura 4, cada curva se caracterizó por una pérdida inicial de masa que alcanzó hasta alrededor de un 24% con un comportamiento similar a una curva lineal, por otra parte, un aumento de pendiente con la temperatura se entiende como aumento en la velocidad de pérdida de masa cuya diferencia es fuertemente más notoria entre 500°C y 700°C que entre 700°C y 850°C. Debido a que experimentos similares realizados en condiciones similares por Padilla et al [7] mostraron que la volatilización de arsénico desde enargita sin cloruros sucede en los primeros minutos de exposición, es que se piensa que la pérdida de masa inicial corresponde en parte con la volatilización del arsénico presente en la muestra. Las dos

curvas hechas a temperaturas menores comienzan a ganar masa luego de la pérdida inicial descrita, esto puede explicarse por oxidación, por otra parte, este comportamiento no se ve en la curva a 850° que sigue perdiendo masa.



**Figura 4** Fracción de pérdida de masa en función del tiempo. Muestra de mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ /NaCl, flujo de gas de 0,6 l/min y composición del gas de 10,4%  $\text{O}_2$ .

Por otra parte, para determinar la influencia del flujo de gas en la pérdida de masa, se hicieron una serie de pruebas de medición continuo de masa a temperatura y composición de gas constante, pero variando el flujo de gas desde 0,2 l/min a 1 l/min. Las curvas de pérdida de masa se ilustran en la figura 5. Al respecto, se aprecia que no hay diferencia entre las curvas trazadas, por lo tanto, se puede decir que el flujo de gas no tiene influencia en la pérdida de masa, en consecuencia, para el resto del estudio se usó el flujo promedio 0,6 l/min.



**Figura 5.** Influencia del flujo de gas en la fracción de pérdida de masa en función del tiempo. Muestra de mezcla  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , flujos de gas desde 0,6 l/min a 1 l/min, temperatura de  $600^\circ\text{C}$  y composición del gas de 10%  $\text{O}_2$ .

Además, para visualizar el efecto del cloruro de sodio en la pérdida de masa, se construyeron las Figura 6 y Figura 7, donde se trazaron en azul, curvas de fracción de masa perdida de una mezcla de enargita y cloruro de sodio en proporción molar de uno es a tres y según la expresión 8, y en verde, se trazó una línea de fracción de masa perdida de una muestra de enargita sin cloruro de sodio pero según la expresión 11, que simula la presencia de cloruro en una muestra de enargita sin cloruro, esto se hace para efecto de comparación de las dos muestras. En ambas figuras se ve que a  $700^\circ\text{C}$  la influencia de cloruro de sodio es despreciable, pero, al parecer a temperaturas menores el cloruro de sodio influye aumentando la velocidad de pérdida de masa, sin embargo, la forma de las curvas es la misma. Según Fan [8] a temperaturas menores el control de la pérdida de enargita está determinado por la porosidad, podría decirse que el cloruro de sodio aumenta la porosidad de la mezcla aumentando la velocidad de pérdida de masa.

$$\frac{\Delta m}{m_0} : \text{fracción de masa perdida}$$

$$\frac{\Delta m_{\text{Cu}_3\text{AsS}_4}}{m_{0\text{Cu}_3\text{AsS}_4}} : \text{fracción de masa perdida de mineral de enargita}$$

$x_{Cu_3AsS_4}$ : fracción en peso de mineral de enargita en una mezcla de  $Cu_3AsS_4/NaCl$

$m_0$ : masa inicial mezcla

$m_t$ : masa de muestra en un tiempo  $t$

$m_{0Cu_3AsS_4}$ : masa inicial de mineral enargita

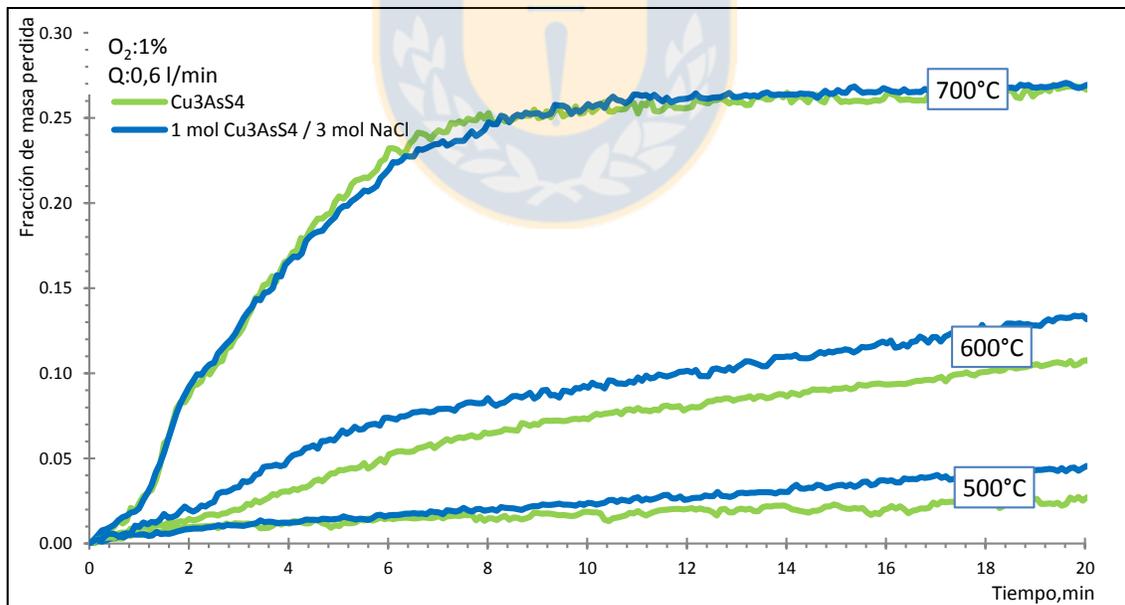
$m_{tCu_3AsS_4}$ : masa en un tiempo  $t$  de mineral de enargita

$m_{0sal}$ : masa inicial de cloruro de sodio teórico

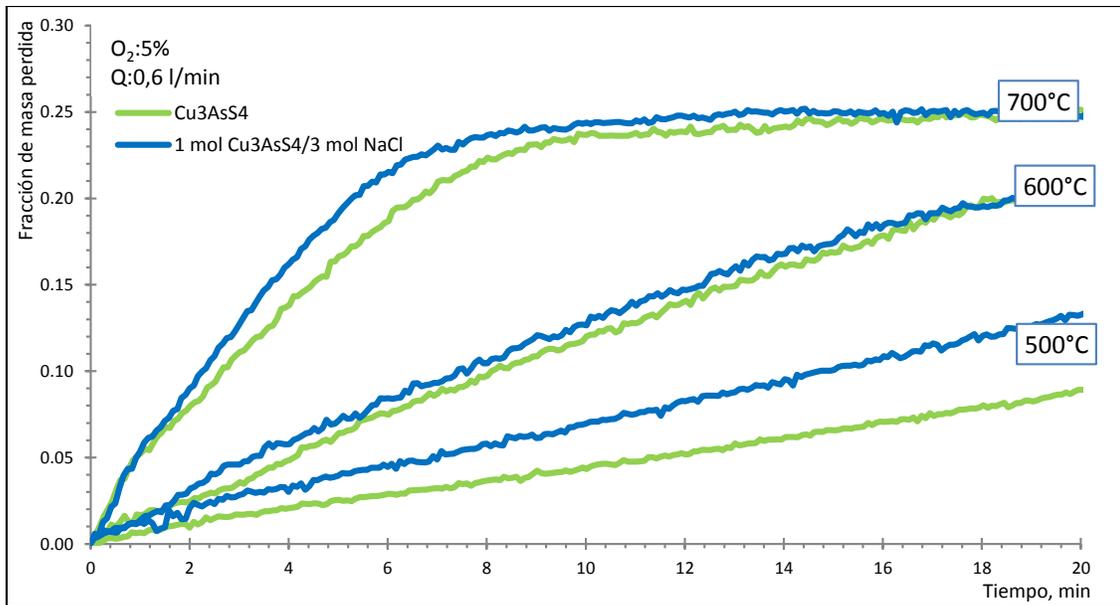
$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{(m_{0Cu_3AsS_4} + m_{0sal}) - (m_{tCu_3AsS_4} + m_{0sal})}{\frac{m_{0Cu_3AsS_4}}{x_{Cu_3AsS_4}}} \quad (9)$$

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \left( \frac{m_{0Cu_3AsS_4} - m_{tCu_3AsS_4}}{m_{0Cu_3AsS_4}} \right) \cdot x_{Cu_3AsS_4} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{\Delta m_{Cu_3AsS_4}}{m_{0Cu_3AsS_4}} \cdot x_{Cu_3AsS_4} \quad (11)$$



**Figura 6** Comparación de la fracción de masa perdida en función del tiempo. En verde una muestra de mineral enargita sin cloruros hecha según expresión (11). En azul una muestra  $Cu_3AsS_4/NaCl$ . Se utilizaron temperaturas de 500°C, 600°C y 700°C, flujo de gas 0,6l/min y 1% de concentración de  $O_2$ .

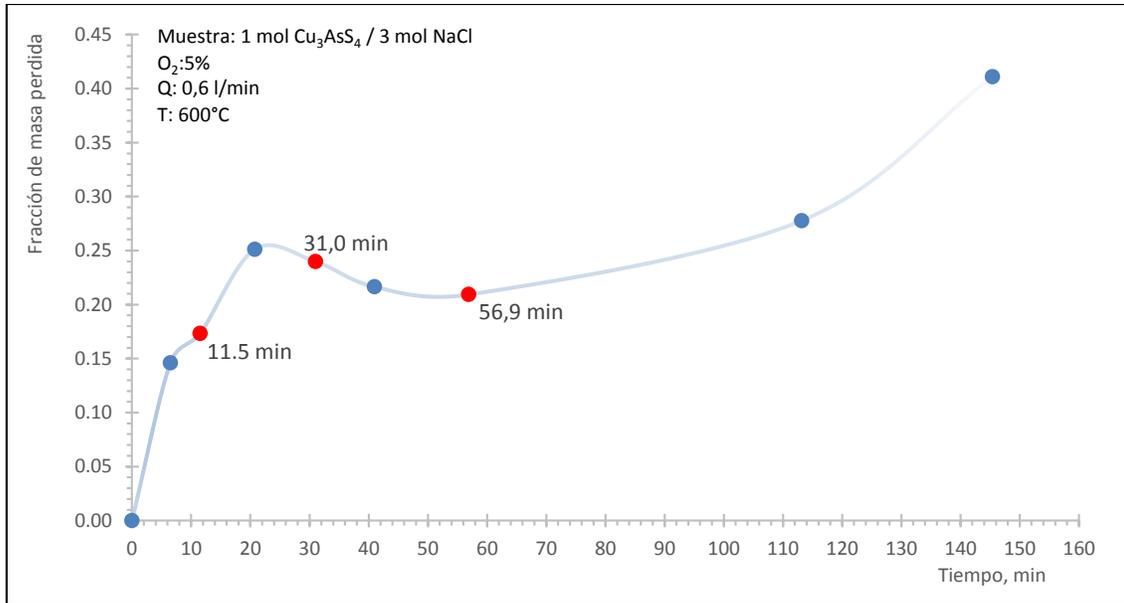


**Figura 7.** Comparación de la fracción de masa perdida en función del tiempo. En verde una muestra de mineral enargita sin cloruros hecha según expresión (11). En azul una muestra de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ . Se utilizaron temperaturas de 500°C, 600°C y 700°C, flujo de gas 0,6l/min y 5% de concentración de  $\text{O}_2$ .

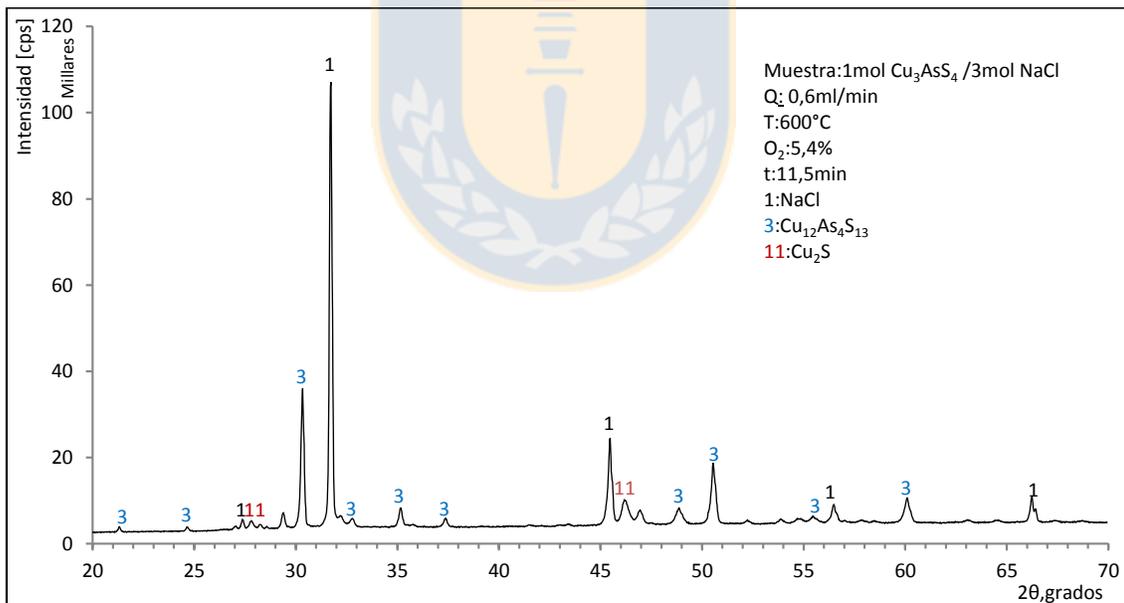
### Análisis Mineralógico de Calcinas

Mediante análisis de difracción de rayos X realizado a calcinas obtenidas con diferentes tiempos de exposición, fue posible determinar la formación de ciertas fases para distintas condiciones. Para condiciones de: flujo de gas 0,6l/min, temperatura 600°C y concentración de  $\text{O}_2$  de 5,4% se tomaron muestras de calcina en tres tiempos distintos, que se indican en la Figura 8.

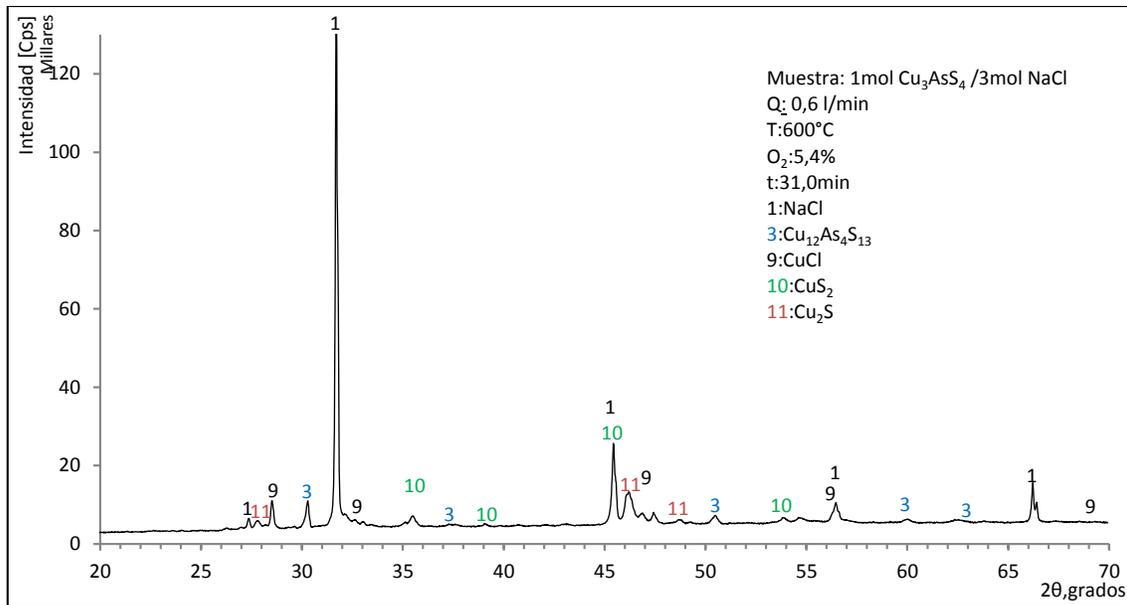
Para 11,5 min de reacción el difractograma de la Figura 9 muestra la formación de tenantita y presencia de cloruro de sodio y de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . En el difractograma de la Figura 10, que corresponda a 31 min se observa presencia de tenantita, cloruro de sodio, cloruro de cobre(I),  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{CuS}_2$ . El último difractograma expuesto en la Figura 11, hecho a partir de calcinas obtenidas después de 56,9 minutos, mostró la presencia de cloruro de sodio, cloruro de cobre(I),  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CuO}$ . En base a las fases obtenidas en las Figura 9, 10 y 11, es posible afirmar que para la primera etapa de pérdida de masa no existe cloruración de arsénico en vista que no aparecen compuestos de sodio diferentes de cloruro de sodio en la calcina. La aparición de cloruro de cobre(I) luego de la formación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y la desaparición de cloruro de sodio, indica que es cobre a partir del sulfuro de cobre el que se está clorurando, además, el aumento de masa podría ser debido a la aparición de sulfato de sodio.



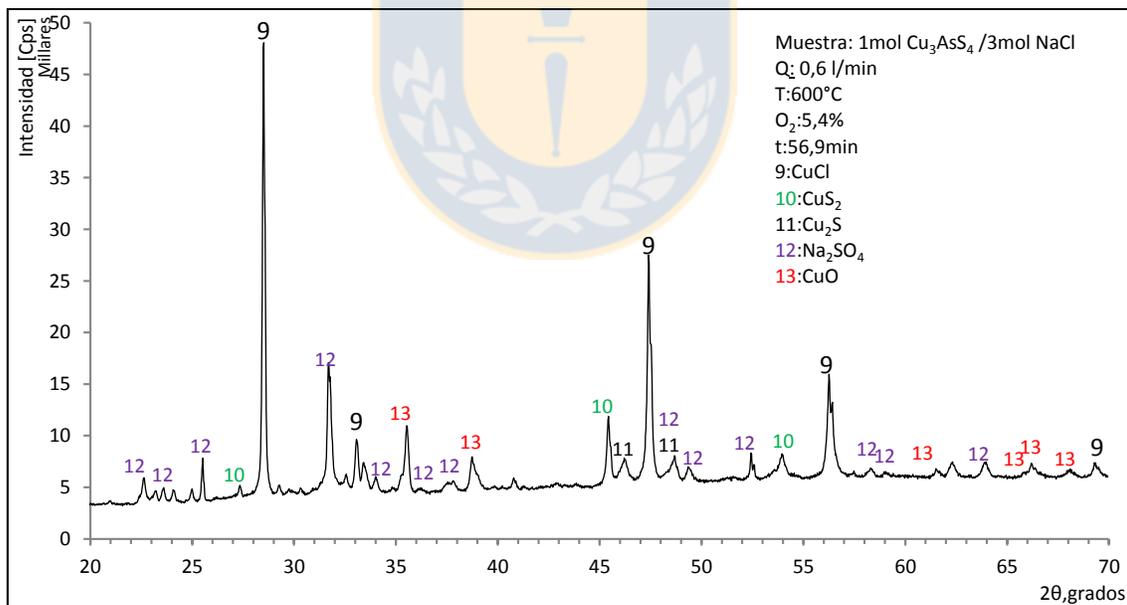
**Figura 8.** Fracción de masa perdida en función del tiempo de residencia. Datos obtenidos al aplicar pruebas batch a muestras tomadas a mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , bajo condiciones de 5%  $\text{O}_2$ , flujo de gas de 0,5 l/min y 600°C. En rojo: Calcinas analizadas por rayos X cuyos difractogramas se exponen en Figura 9, Figura 10, Figura 11.



**Figura 9** Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$  a 600°C por 11,5 minutos, flujo de gas 0,6 l/min con una concentración de 5,4% de  $\text{O}_2$

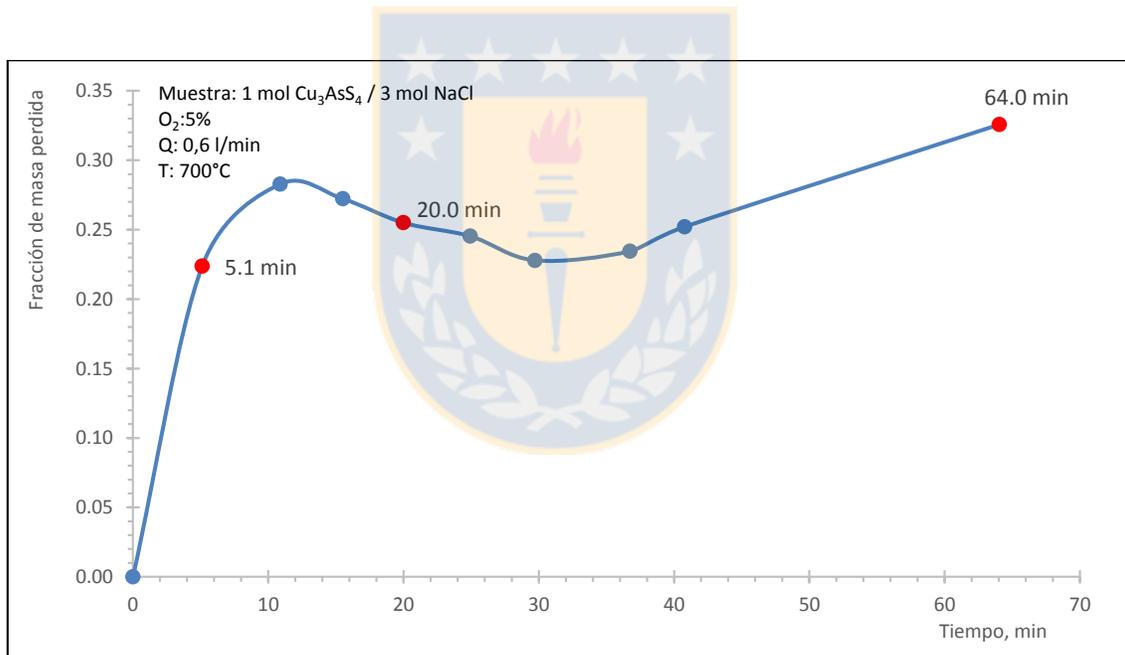


**Figura 10.** Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ /NaCl, temperatura 600°C por 31,0 minutos de exposición, flujo de gas de 0,6 l/min con una concentración de 5,4%  $\text{O}_2$ .

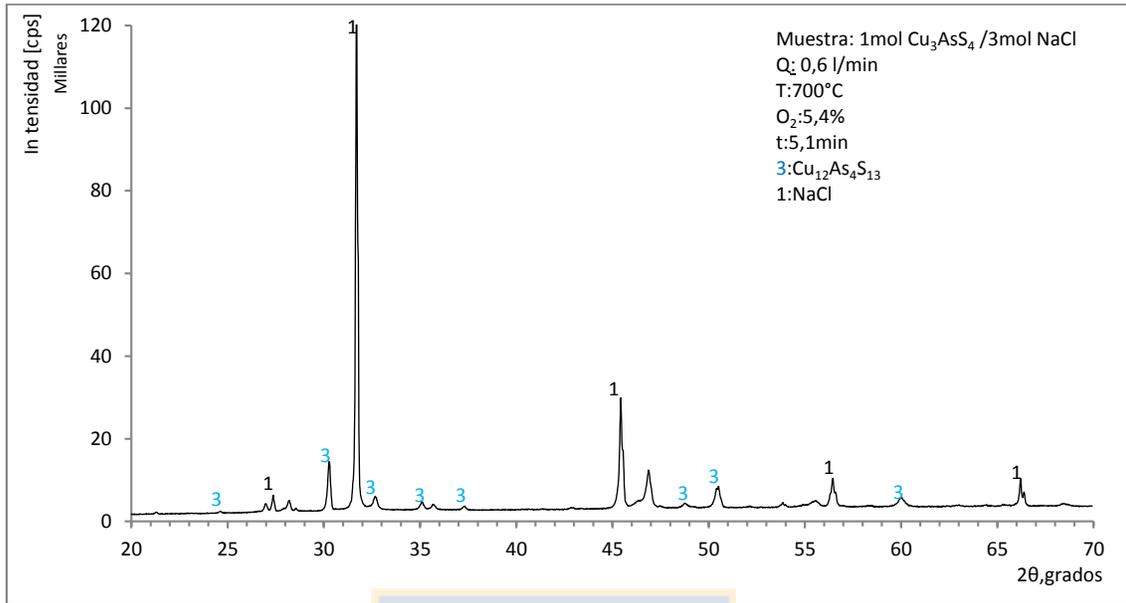


**Figura 11.** Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ /NaCl, temperatura 600°C por 56,9 minutos y a un flujo de gas de 0,6 l/min con una concentración 5,4%  $\text{O}_2$ .

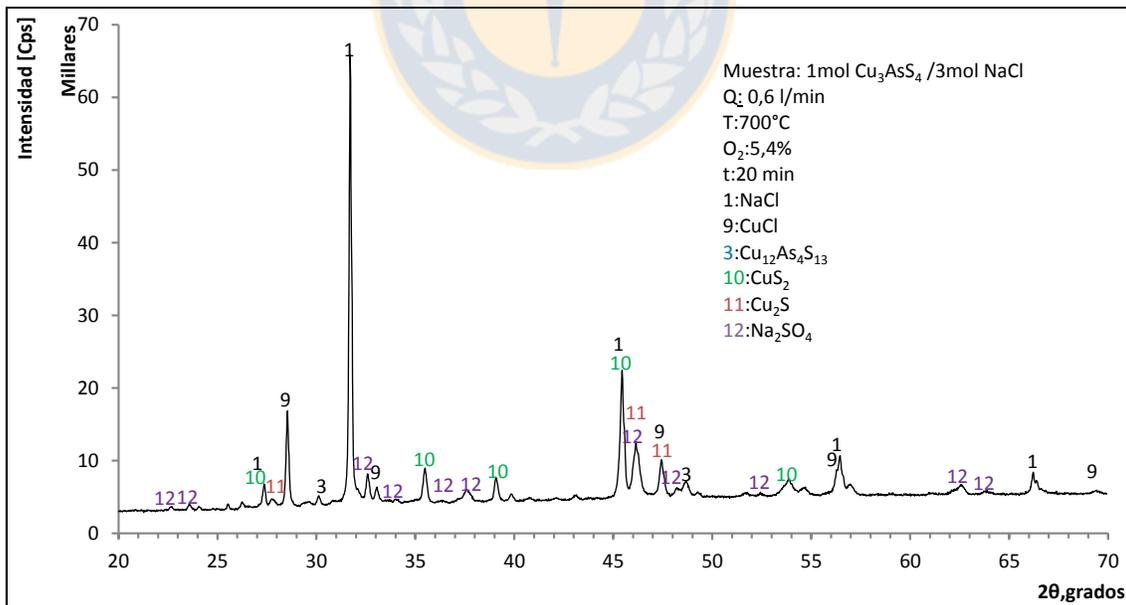
A su vez, para condiciones de flujo 0,6 l/min, temperatura de 700°C y concentración de O<sub>2</sub> de 5,4% se prepararon otras tres muestras de calcina con tres tiempos de reacción distintos que se muestran en la Figura 12. Para las calcinas obtenidas a 5,1 min el difractograma de la Figura 13 muestra la formación de tenantita y la presencia de cloruro de sodio. Para la calcina de 20 minutos el difractograma que se presenta en la Figura 14 muestra tenantita, cloruro de sodio, cloruro de cobre(I), Cu<sub>2</sub>S y CuS<sub>2</sub>. Para calcinas obtenidas en 64,05 min, el difractograma de la Figura 15 muestra la presencia de cloruro de sodio, cloruro de cobre(I), Cu<sub>2</sub>S, CuS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y algo de CuO. En definitiva, al aumentar la temperatura desde 600°C a 700°C manteniendo constantes las otras variables, las fases cristalinas obtenidas no varían mayormente.



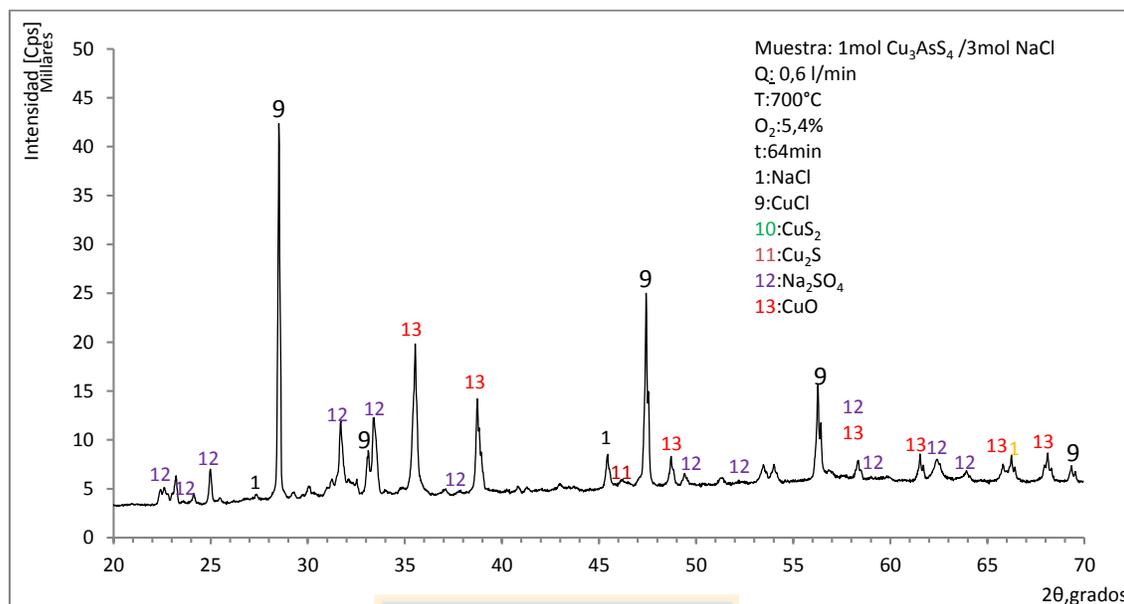
**Figura 12.** Fracción de masa perdida en función del tiempo de residencia. Datos obtenidos al aplicar pruebas Batch a muestras tomadas a mezcla de Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>/NaCl, temperatura 600°C, flujo de gas 0,5 l/min con concentración de 5% O<sub>2</sub>. En rojo: Calcinas analizadas por rayos X cuyos difractogramas se exponen en Figura 13, Figura 14 y Figura 15



**Figura 13.** Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura 700°C por 5,1 minutos y a un flujo de gas de 0,6 l/min con una concentración de oxígeno gaseoso de 5,4%

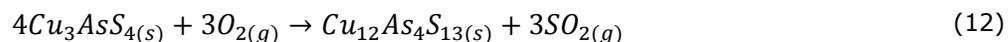


**Figura 14** Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura 700°C por 20 minutos y a un flujo de gas de 0,6 l/min con una concentración de oxígeno gaseoso de 5,4%.

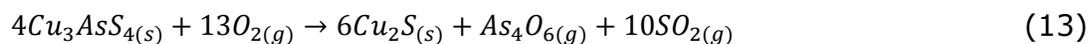


**Figura 15.** Difractograma de un análisis de DRX. La muestra fue una calcina obtenida a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ , temperatura  $700^\circ\text{C}$  por 64 minutos y a un flujo de gas de  $0,6 \text{ l/min}$  con una concentración de oxígeno gaseoso de  $5,4\%$

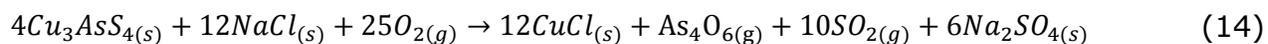
Considerando que los difractogramas obtenidos por análisis de difracción de rayos X de las calcinas con menores tiempos de reacción, que se muestran en las Figura 13 y Figura 9, y teniendo en cuenta que en esta etapa inicial se formó tenantita y no se aprecian ningún compuesto de sodio distinto de cloruro de sodio, se puede suponer que el fenómeno se describe en tiempos iniciales como descomposición térmica de enargita a tenantita como se muestra en la siguiente reacción:



Siguiendo esta misma lógica, y a partir de los difractograma expuestos en expuestos en las Figura 10 y Figura 14 se puede determinar que una vez formada la tenantita esta comienza a perder arsénico y el remanente es  $\text{Cu}_2\text{S}$ , como muestra la reacción 13.



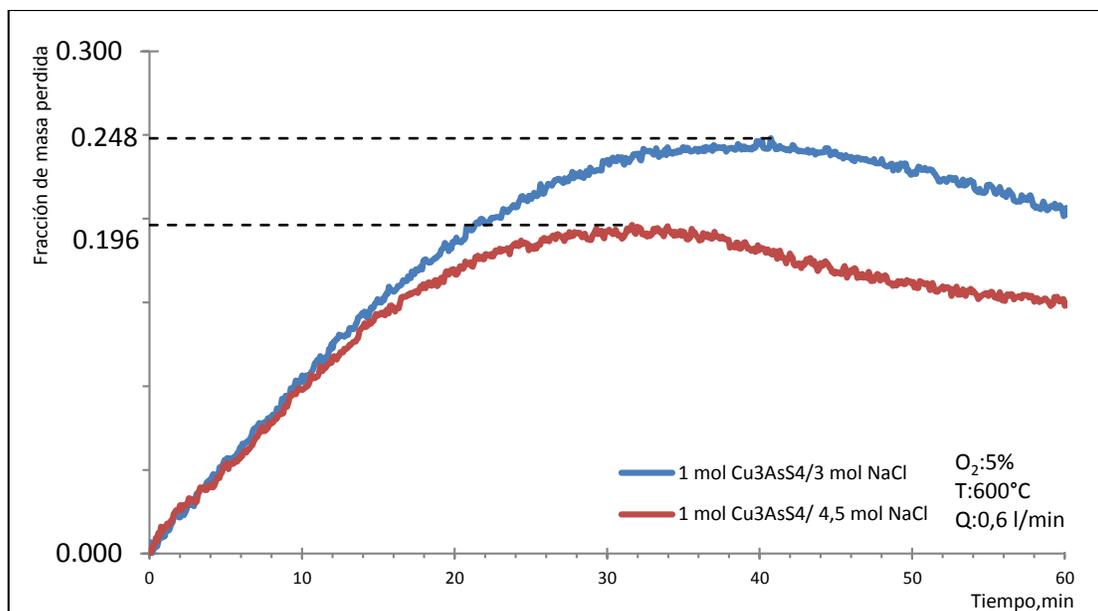
Para tiempos mayores, en base a lo expuesto en las Figura 11 y Figura 15, se ve cloruración de cobre y desaparición del cloruro de sodio, por esto se propone la reacción 14.



Las fracciones máximas de pérdida de masa calculadas con las reacciones propuestas (12), (13) y (14), se exponen en la Tabla 5, mientras en la Figura 16 se exponen dos curvas, una con una muestra de una mezcla de proporciones 1 mol de  $Cu_3AsS_4$  por 3 mol de NaCl y otra de una mezcla con proporciones de 1 mol de  $Cu_3AsS_4$  por 6 mol de NaCl, es decir 100% exceso de NaCl respecto de la primera mezcla. En esta figura se puede apreciar un máximo de pérdida de masa para cada prueba que al comparar con la reacción 13 se tiene una diferencia del 3,4% para la curva azul y un 2,6% para la curva roja, respecto del teórico.

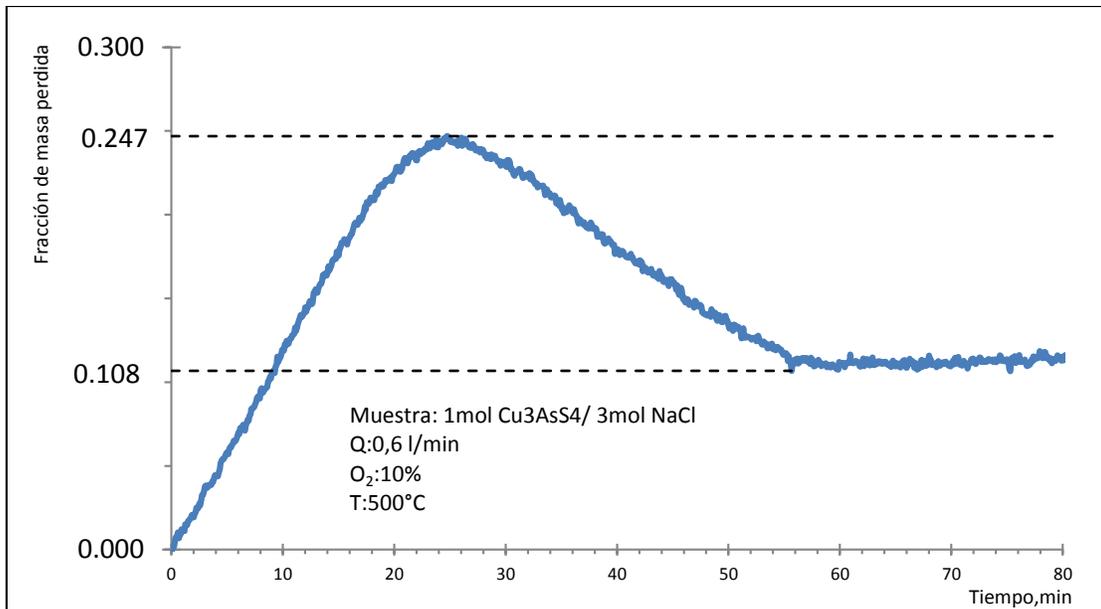
**Tabla 5:** Fracciones de pérdida máxima de masa teórica para reacciones propuestas en base a análisis DRX.

Reacciones	Estequiométrica Fracción de masa	100% Exceso Fracción de masa
<b>12</b>	0.0381	0.0298
<b>13</b>	0.2457	0.1923
<b>14</b>	0.0935	0.0714

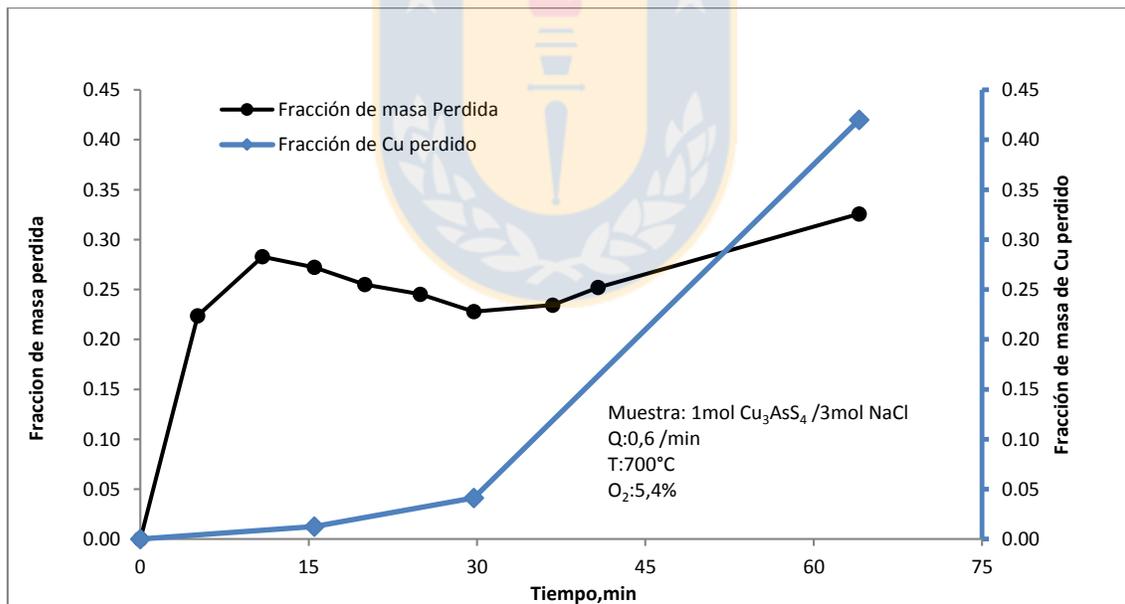


**Figura 16.** Máxima fracción de masa perdida experimental de mezclas  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$  en proporción molar 1/3 (azul) y 2/9 (rojo), temperatura  $600^\circ\text{C}$ , flujo de gas de  $0,6 \text{ l/min}$  y concentración de oxígeno de  $5\%$ . En líneas punteadas se exponen los máximos alcanzados por las curvas.

Además, la Figura 17 expone una prueba de fracción de masa perdida a  $500^\circ\text{C}$ , representada por la línea azul, donde transcurridos  $55,6$  minutos se presenta un punto de inflexión que podría deberse a la reacción 14, este difiere en un  $12\%$  respecto del teórico expuesto en la Tabla 5. Las diferencias entre el cálculo teórico y los resultados experimentales de pérdida de masa en este punto se pueden explicar por la volatilización de cobre muy probablemente clorurado, esto se pudo comprobar en la Figura 18, donde en línea azul se expuso la fracción de cobre perdido correspondiente a tiempos de exposición de  $15 \text{ min}$ ,  $30 \text{ min}$  y  $64 \text{ min}$  de muestras de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{NaCl}$ . Esta fracción de cobre perdido se calculó con las concentraciones de cobre de las muestras a los tiempos de exposición mencionado obtenidos mediante análisis de absorción atómica.



**Figura 17.** Puntos de inflexión de curva de fracción de pérdida de masa en función del tiempo. Muestra de mezcla de Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>/NaCl, flujo 0,6l/min 10% concentración O<sub>2</sub>, temperatura 500°C.

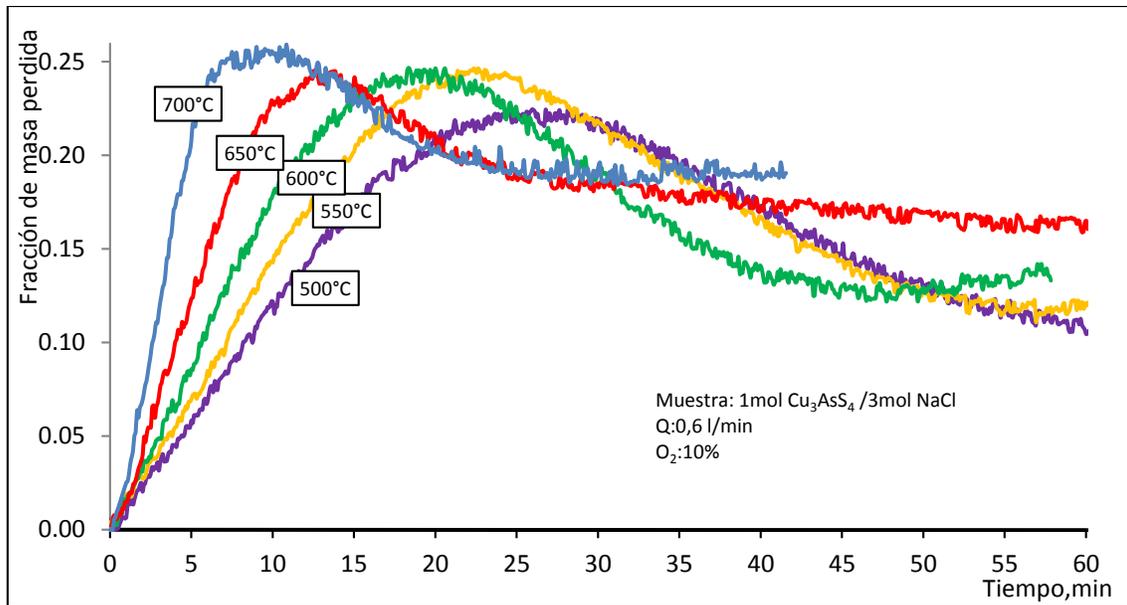


**Figura 18.** Fracción de cobre perdido. Puntos azules muestran la fracción de cobre perdido correspondiente con la fracción de masa total perdida graficada en negro.

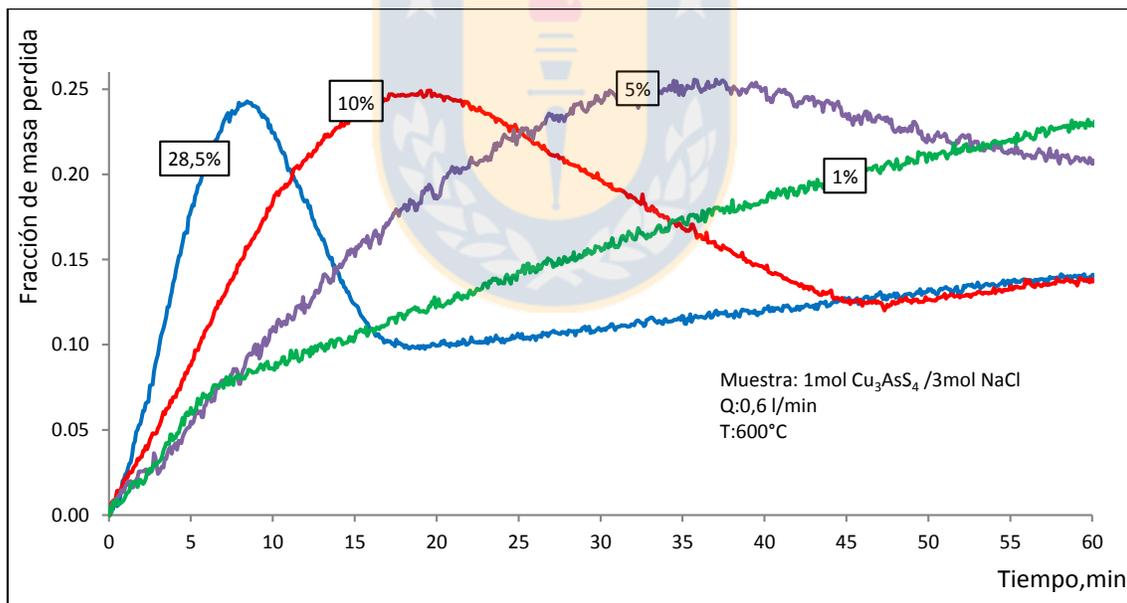
#### **IV.2) Efecto de la temperatura y presión parcial de oxígeno en la pérdida de masa de una mezcla enargita/cloruro de sodio.**

Para determinar la influencia de la temperatura en la pérdida de masa, se hicieron un grupo de pruebas a temperaturas entre 450°C y 700°C con una concentración de oxígeno de 10% y un flujo de gas de 0,6 l/min. Los resultados, que se presentan en la Figura 19, muestran que para la primera etapa de pérdida de masa, el aumento en la pendiente indica un aumento en la velocidad de pérdida de masa, esto asociado a una pérdida de arsénico y azufre. Además, se puede observar que para mayor temperatura se alcanza una mayor pérdida de masa, así, a 500°C la máxima pérdida de masa se alcanzó transcurridos 26 minutos, y fue 22,5% respecto de la masa inicial, a su vez, a 700°C la máxima pérdida fue 25,9% y se alcanzó a los 10,8 minutos. La mayor formación, a más baja temperatura, de sulfuros de cobre no estequiométricos con mayor contenido de azufre, acompañando a  $\text{Cu}_2\text{S}$ , podría explicar los peaks más pequeños. Asimismo, en la última etapa de ganancia de masa, se puede ver menos ganancia a mayor temperatura, esto se explica por la pérdida de cobre expuesta en la Figura 18 y podría explicarse por la formación de  $\text{CuCl}$  en esta etapa y su mayor volatilización a mayores temperaturas.

Por otra parte, durante la primera etapa de pérdida de masa y para condiciones de temperatura y flujo de gas constante pero diferentes concentraciones de oxígeno, se ve que hay un aumento en la velocidad de pérdida de masa al aumentar la concentración de oxígeno, esto se condice con la influencia del oxígeno en la enargita expuesta a las mismas condiciones planteado por Padilla et al [7], todo esto se expone en la Figura 20.



**Figura 19.** Influencia de la temperatura en la pérdida de masa en función del tiempo de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ -/NaCl, con un flujo de gas de 0,6 l/min y concentración de oxígeno gaseoso de 10%.

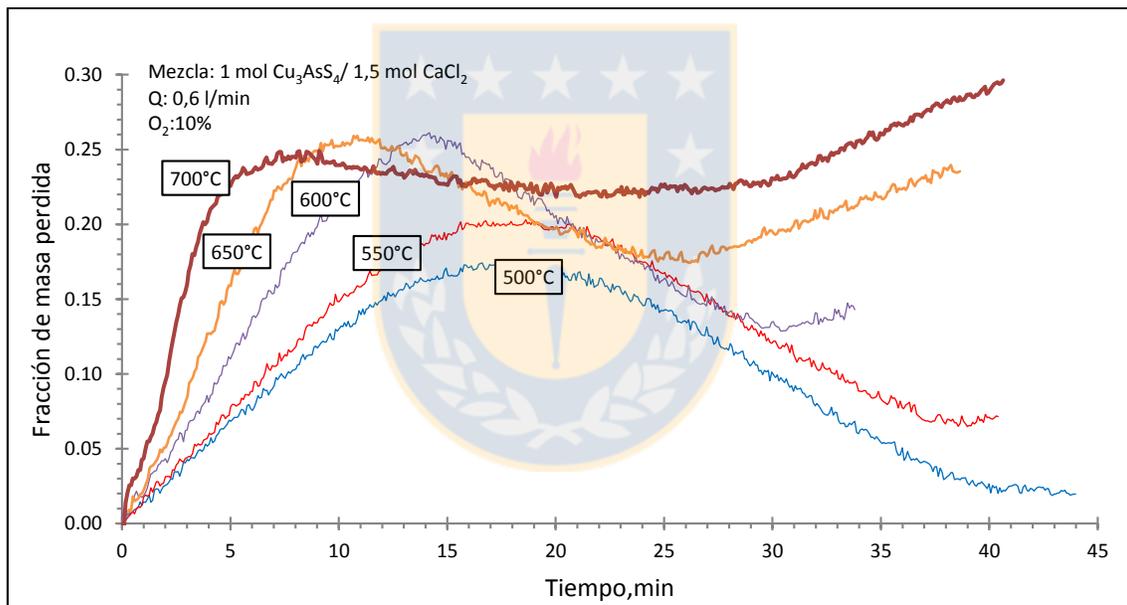


**Figura 20.** Influencia de la concentración de oxígeno gaseoso en la pérdida de masa en función del tiempo de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ /NaCl, con un flujo de gas 0,6 l/min y temperatura de 600°C.

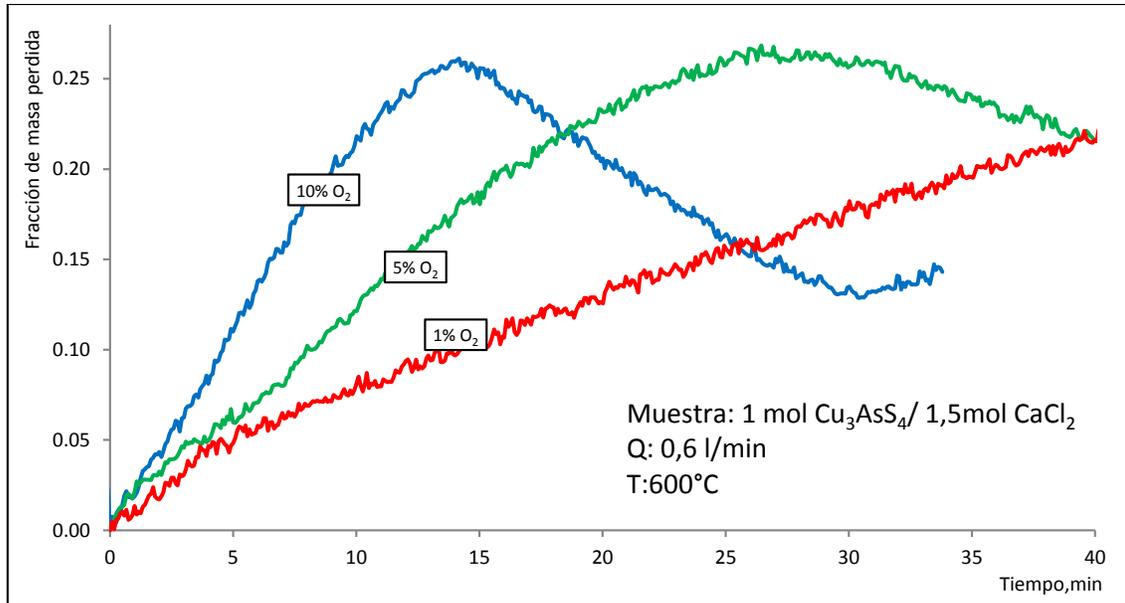
### IV.3) Comportamiento de enargita en presencia de Cloruro de Calcio.

Para determinar si cloruro de calcio influye de una manera diferente sobre la volatilización de arsénico se preparó una mezcla enargita-cloruro de calcio en proporción molar 1/1.5. Al igual que la mezcla enargita-cloruro de sodio, el comportamiento de la pérdida de masa de una mezcla de enargita y cloruro de calcio se caracterizó por una primera etapa de pérdida de masa para continuar con otra de ganancia, seguida de otra etapa de pérdida de peso.

Las pruebas realizadas a mayor temperatura presentaron una velocidad de pérdida de masa mayor, el mismo efecto ocurre en un ambiente con mayor concentración de oxígeno, esto se muestra en la Figura 21 y Figura 22.



**Figura 21.** Influencia de la temperatura en la pérdida de masa en función del tiempo, mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$ , flujo de gas 0,6 l/min y concentración de oxígeno gaseoso de 10%.



**Figura 22.** Influencia de la concentración de oxígeno gaseoso en la pérdida de masa en función del tiempo de mezcla de enargita/cloruro de sodio en, flujo de 0,6 l/min y temperatura de 600°C.

Por otra parte, para comparar el efecto del uso de cloruro de sodio con el cloruro de calcio como agente clorurante de enargita se construyeron curvas de pérdida de masa considerando como masa inicial aquella correspondiente a la enargita inicial en cada mezcla.

Cada punto de la curva se calculó de la siguiente manera:

$m_0$ : masa inicial de muestra

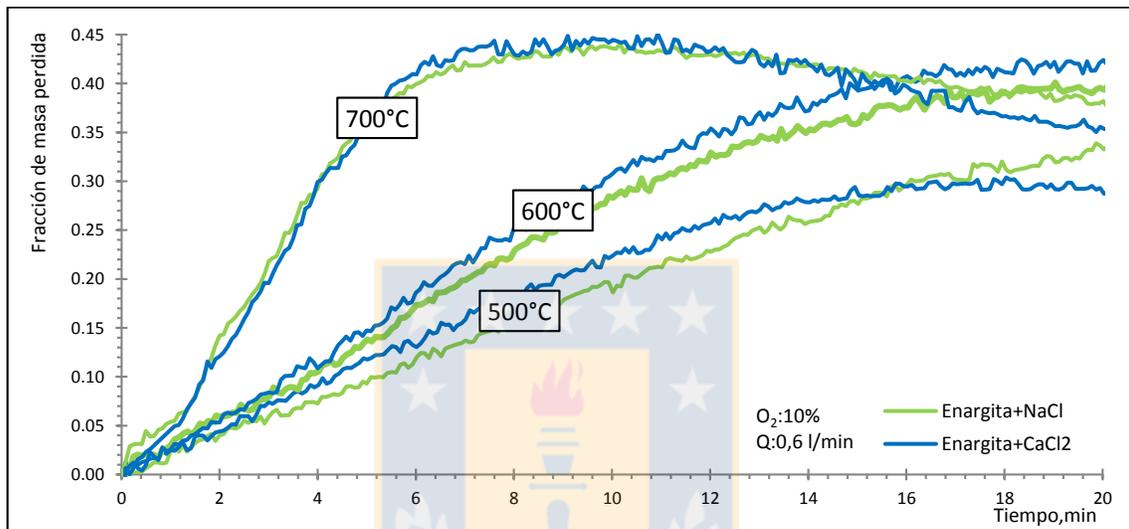
$m_t$ : masa en un tiempo  $t$

$m_{0Cu_3AsS_4}$ : masa inicial de mineral de enargita

$$\frac{\Delta m}{m_{0Cu_3AsS_4}} = \frac{(m_0) - (m_t)}{m_{0Cu_3AsS_4}} \quad (15)$$

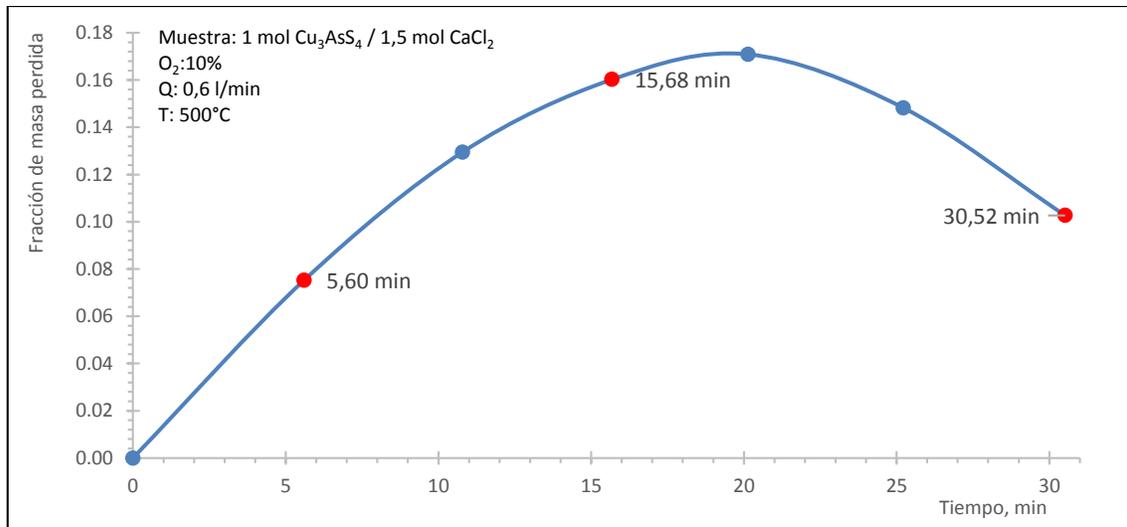
La comparación se presenta en la Figura 23, donde se puede ver que para 700°C en términos cinéticos no hay gran diferencia entre las curvas, considérese que esta temperatura está sobre el punto de fusión de enargita y que la velocidad de pérdida de arsénico desde enargita sin cloruros está controlada por velocidad de la reacción.

Respecto de las curvas hechas en condiciones de temperatura de 600°C y 500°C, se puede observar que en la mezcla con cloruro de sodio la velocidad de pérdida de masa es levemente superior que la mezcla con cloruro de calcio. A estas temperaturas, bajo el punto de fusión de la enargita, la pérdida de arsénico desde enargita sin cloruros está controlada por la difusión, por lo tanto, posiblemente la mezcla con cloruro de sodio sea más porosa que la mezcla con cloruro de calcio.

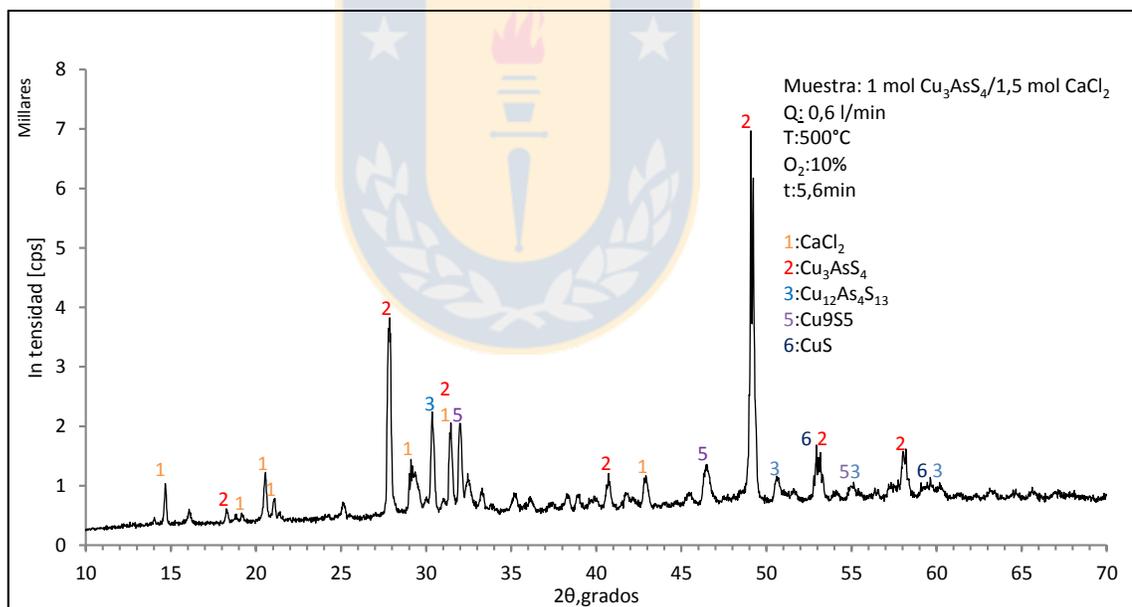


**Figura 23.** Fracción de masa perdida según expresión 15, en función del tiempo. En azul se presenta una mezcla de enargita- $\text{CaCl}_2$  en proporción molar de 1/1.5. En verde, mezcla de enargita- $\text{NaCl}$  en proporción molar de 1/3. Concentración de oxígeno 10% y flujo de 0,6 l/min.

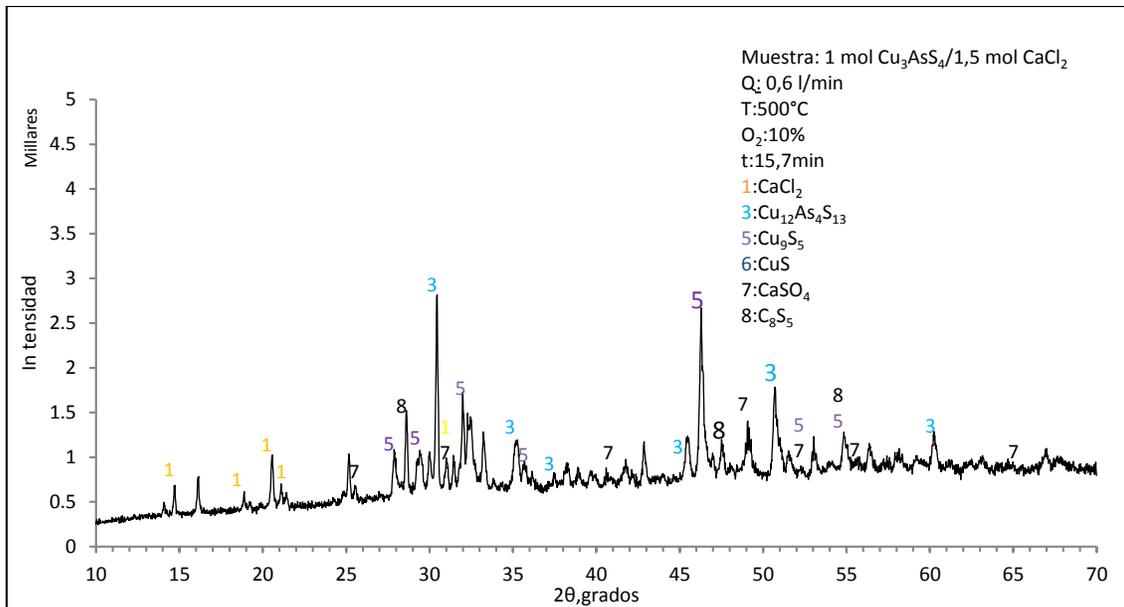
Por otra parte, mediante difracción de rayos X realizada a calcinas obtenidas a diferentes tiempos expuesto en la figura 24, fue posible determinar los compuestos formados para distintas condiciones. Para condiciones de: flujo 0,6l/min, temperatura de 500°C y concentración de  $\text{O}_2$  de 10% se tomaron tres muestras de calcina cada una con un tiempo de reacción diferente. En la Figura 25 se muestra el difractograma de la muestra expuesta 5,6 minutos, aquí es posible apreciar la formación de tenantita y algunos sulfuros de cobre además de la presencia de cloruro de calcio, el difractograma de la muestra expuesta 15,68 minutos, presentado en la Figura 26, muestra la presencia de tenantita y algunos sulfuros de cobre además de sulfato de calcio. En la Figura 27 se muestra el difractograma de la muestra obtenida con un tiempo de exposición de 30,52 minutos el difractograma, este mostró la presencia de cloruro de sodio, cloruro de cobre(I),  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ .



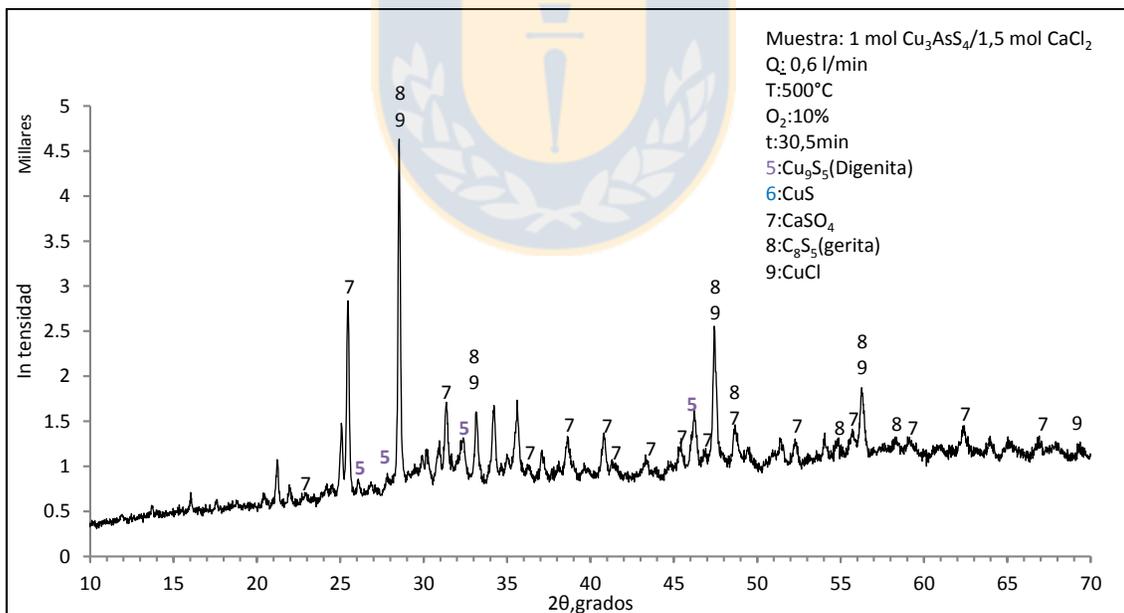
**Figura 24.** Fracción de masa perdida en función del tiempo de residencia. Datos obtenidos al aplicar pruebas Batch a muestras de mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$ , bajo condiciones de 10%  $\text{O}_2$ , flujo de gas 0,5 l/min y 500°C. En rojo: Calcinas analizadas por rayos X cuyos difractogramas se exponen en: Figura 25, Figura 26 y Figura 27.



**Figura 25.** Difractograma de un análisis de DRX que fue aplicado a una calcina hecha a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$  a 500°C por 5,6min y a un flujo de gas de 0,6l/min con una concentración de oxígeno gaseoso de 10%



**Figura 26.** Difractograma de un análisis de DRX que fue aplicado a una calcina hecha a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$  a 500°C por 15,7min y a un flujo de gas de 0,6l/min con una concentración de oxígeno gaseoso de 10%

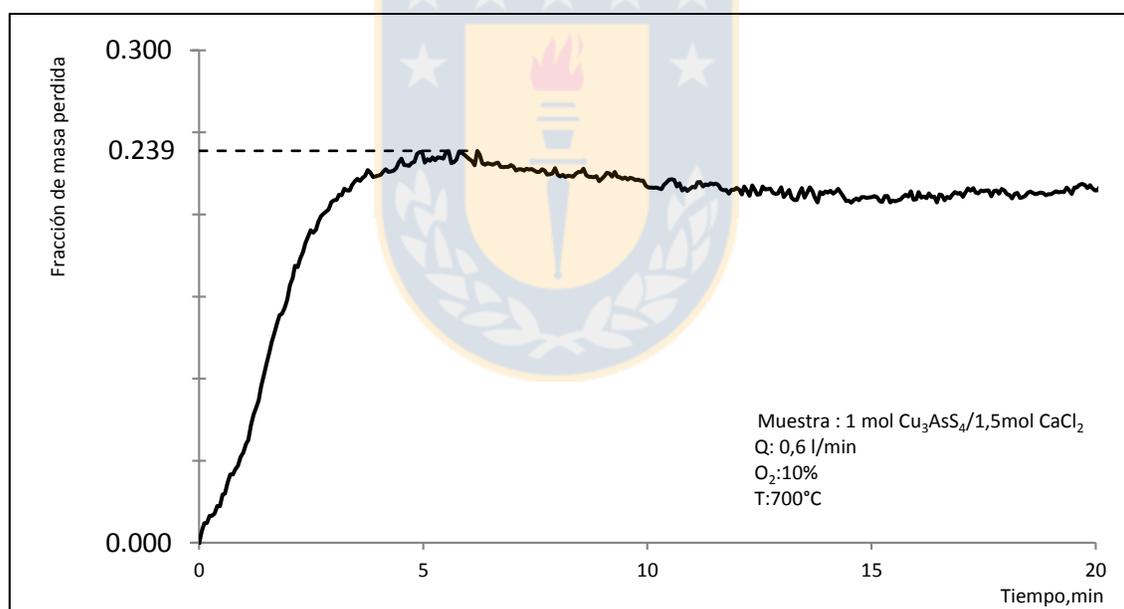


**Figura 27.** Difractograma de un análisis de DRX que fue aplicado a una calcina hecha a partir de la exposición de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$  a 500°C por 30,5min y a un flujo de gas de 0,6l/min con una concentración de  $\text{O}_2$  de 10%

Comparando los difractogramas hechos con ambas mezclas es posible observar que los productos obtenidos luego de diferentes tiempos de exposición de las mezclas estudiadas no difieren substancialmente para las mismas condiciones experimentales. Para los primeros minutos de pérdida de masa se propuso la misma reacción de descomposición térmica de enargita a tenantita con volatilización de dióxido de azufre para luego pasar a la formación de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , la pérdida de masa se presentan en la Tabla 6

**Tabla 6.** Reacción propuesta para la primera etapa de pérdida de masa con sus respectivos porcentajes.

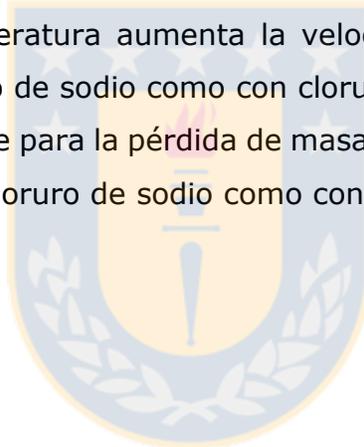
Reacción	Porcentaje de masa perdida
$4\text{Cu}_3\text{AsS}_4(s) + 13\text{O}_2(g) \rightarrow 6\text{Cu}_2\text{S}(s) + \text{As}_4\text{O}_6(g) + 10\text{SO}_2(g)$	22,9%



**Figura 28.** Fracción de pérdida de masa en función del tiempo de una mezcla de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{CaCl}_2$ , flujo de gas 0,6 l/min y concentración de  $\text{O}_2$  10%, temperatura 700°C.

## V. CONCLUSIONES

- Los datos indican que el arsénico en la enargita no se clorura, el comportamiento inicial es como el de oxidación de enargita sin cloruros
- Una vez que se volatiliza el arsénico, el cobre queda como sulfuro de cobre que clorura como  $\text{CuCl}$ .
- Para tiempos largos y temperaturas mayores,  $\text{CuCl}$  volatiliza probablemente como  $\text{Cu}_x\text{Cl}_x$  con un valor de  $x$  entre 1 y 3.
- El aumento en la concentración de oxígeno aumenta la velocidad de pérdida de masa de la mezcla tanto con cloruro de sodio como con cloruro de calcio, atribuible a volatilización de arsénico y azufre.
- El aumento en la temperatura aumenta la velocidad de pérdida de masa de la mezcla tanto con cloruro de sodio como con cloruro de calcio
- No hay diferencia notable para la pérdida de masa entre las experiencias realizadas tanto con mezclas con cloruro de sodio como con cloruro de calcio.



## VI. REFERENCIAS

- [1] M. Edwards, L. Johnson, C. Mauer, R. Barber, J. Hall y S. O'Byant , «Regional Specific Groundwater Arsenic Levels and Neuropsychological Function: A Crosssectional Study,» *International journal of Enviromental Health Research*, vol. 2, nº 24, pp. 546-253, 2014.
- [2] A. G. Aracena Caipa, *Mecanismo y Cinética de Oxidación de Enargita y Estibina a Altas Temperaturas*, Concepción, 2013, p. 1.
- [3] S. Maske y B. Skinner, «Studies of the Sulfosalts of Copper. I. Phases and the Phase Relations in the System Cu-As-S.,» *Economic Geology*, nº 66, pp. 901-918, 1971.
- [4] R. Padilla, Y. Fan y I. Wilkomirsky, «Decomposition of Enargite in Nitrogen Atmosphere,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, nº 40, pp. 335-342, 2001.
- [5] E. Smith y E. Paredes, «Arsenic Metallurgic: Fundamentals and Applications,» pp. 145-60, 1988.
- [6] Z. Yoshimura, «The Fundamental Investigation of De-arsenising Roasting of Copper Concentrates and its Industrial Practices,» *Bull inst Min Metall Japan*, nº 78, pp. 447-453, 1962.
- [7] R. Padilla, M. Ruiz y A. Aracena, «Reaction Mechanism and Kinetics of Enargite Oxidation at Roasting Temperature,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, nº 43, pp. 1119-1126, 2012.
- [8] Y. Fan, *Cinética y Mecanismos de Vaporización de Sulfuros de Arsénico desde Concentrados de Cobre*, Concepción: Universidad de Concepcion, 1997.
- [9] G. De Micco, A. Bohé y D. Pasquevich, «A thermogravimetric Study of Copper Chlorination,» *Journal of Alloys and Compounds*, nº 437, pp. 351-359, 2007.
- [10] R. Vracar y K. Cerovic, «The Study of Kinetics and Mechanism of Chlorination of Copper(I) Sulfide by Chlorine in the Presence of Oxigen.,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, nº 39, pp. 163-174, 2000.

## VII. ANEXOS

### VII.1) Fracciones teóricas de masa perdida

$m$ : masa de mezcla

$X_{\text{mineral}}$ : Fracción de mineral de enargita en la mezcla

$X_{\text{Cu}_3\text{AsS}_4}$ : Fracción de enargita en el mineral de enargita

$X_i$ : Fracción de insoluble en el mineral de enargita

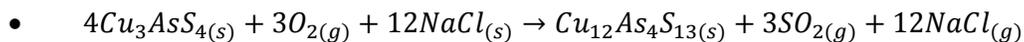
$\mathcal{M}_{(s)}$ : masa molar de solidos,  $\mathcal{M}_{(\text{Cu}_3\text{AsS}_4)}$ : masa molar de enargita

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m - \left( m \cdot X_{\text{mineral}} \cdot X_{\text{Cu}_3\text{AsS}_4} \cdot \frac{\mathcal{M}_{(s)}}{4 \cdot \mathcal{M}_{(\text{Cu}_3\text{AsS}_4)}} + m \cdot X_{\text{mineral}} \cdot X_i \right)}{m}$$

$$\frac{\Delta m}{m} = 1 - X_{\text{mineral}} \cdot X_{\text{Cu}_3\text{AsS}_4} \cdot \frac{\mathcal{M}_{(s)}}{4 \cdot \mathcal{M}_{(\text{Cu}_3\text{AsS}_4)}} - X_{\text{mineral}} \cdot X_i$$

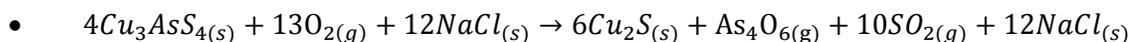
$$\boxed{\frac{\Delta m}{m} = 0,9016 - 0,0003961 \cdot \mathcal{M}_{(s)}}$$

### VII.2) Fracciones teóricas de masa perdida para algunas ecuaciones químicas



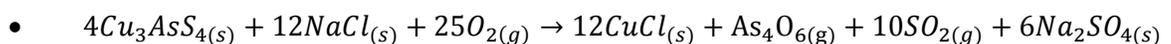
$$\frac{\Delta m}{m} = 0,9016 - 0,0003961 \cdot (\mathcal{M}_{(\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13})} + 12\mathcal{M}_{(\text{NaCl})})$$

$$\boxed{\frac{\Delta m}{m} = 0,038}$$



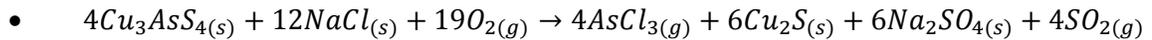
$$\frac{\Delta m}{m} = 0,9016 - 0,0003961 \cdot (6 \cdot \mathcal{M}_{(\text{Cu}_2\text{S})} + 12\mathcal{M}_{(\text{NaCl})})$$

$$\boxed{\frac{\Delta m}{m} = 0,25}$$



$$\frac{\Delta m}{m} = 0,9016 - 0,0003961 \cdot (12 \cdot \mathcal{M}_{(\text{CuCl})} + 6 \cdot \mathcal{M}_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)})$$

$$\frac{\Delta m}{m} = 0,094$$



$$\frac{\Delta m}{m} = 0,9016 - 0,0003961 \cdot (6 \cdot \mathcal{M}_{(Cu_2S)} + 6 \cdot \mathcal{M}_{(Na_2SO_4)})$$

$$\frac{\Delta m}{m} = 0,284$$

### VII.3) Cálculo de enargita en mineral (Tabla 4)

$$\%Enargita \text{ en mineral} = \frac{\text{Porcentaje promedio de arsenico}}{\text{Peso molar Arsénico}} \cdot \text{Peso molar de Enargita}$$

$$\%Enargita \text{ en mineral} = \frac{\frac{16,42 + 16,44}{2}}{74,9216 \frac{g}{mol}} \cdot 393,8196 \frac{g}{mol}$$

$$\%Enargita \text{ en mineral} = 86,38\%$$

### VII.4) Calculo de Insolubles en mineral

$$\%insoluble = 100\% - \%Enargita \text{ en mineral}$$

$$\%insoluble = 13,62\%$$

### VII.5) Ecuaciones químicas con su fracción de masa perdida

**Tabla 7.** Reacciones termodinámicamente posibles y su fracción de masa de pérdida teórica correspondiente.

	Reacciones	Fracción Masa perdida
1	$4Cu_3AsS_4(s) + 3O_2(g) + 12NaCl(s) \rightarrow Cu_{12}As_4S_{13}(s) + 3SO_2(g) + 12NaCl(g)$	0,038
2	$4Cu_3AsS_4(s) + 7O_2(g) + 12NaCl(s) \rightarrow 12CuS(s) + As_4O_6(g) + 4SO_2(g) + 12NaCl(s)$	0,170
3	$4Cu_3AsS_4(s) + 13O_2(g) + 12NaCl(s) \rightarrow 6Cu_2S(s) + As_4O_6(g) + 10SO_2(g) + 12NaCl(s)$	0,250
4	$4Cu_3AsS_4(s) + 22O_2(g) + 12NaCl(s) \rightarrow 6Cu_2O(s) + As_4O_6(g) + 16SO_2(g) + 12NaCl(s)$	0,284
5	$4Cu_3AsS_4(s) + 25O_2(g) + 12NaCl(s) \rightarrow 12CuO(s) + As_4O_6(g) + 16SO_2(g) + 12NaCl(s)$	0,246
6	$4Cu_3AsS_4(s) + 12NaCl(s) + 25O_2(g) \rightarrow 12CuCl(s) + As_4O_6(g) + 10SO_2(g) + 6Na_2SO_4(s)$	0,094
7	$4Cu_3AsS_4(s) + 12NaCl(s) + 28O_2(g) \rightarrow 4AsCl_3(g) + 12CuO(s) + 6Na_2SO_4(s) + 10SO_2(g)$	0,284
8	$4Cu_3AsS_4(s) + 12NaCl(s) + 25O_2(g) \rightarrow 4AsCl_3(g) + 6Cu_2O(s) + 6Na_2SO_4(s) + 10SO_2(g)$	0,322
9	$4Cu_3AsS_4(s) + 12NaCl(s) + 19O_2(g) \rightarrow 4AsCl_3(g) + 6Cu_2S(s) + 6Na_2SO_4(s) + 4SO_2(g)$	0,284

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Departamento de Ingeniería Metalúrgica**

Hoja Resumen Memoria de Título

<b>Título:</b> VOLATILIZACIÓN DE ARSÉNICO DESDE ENARGITA EN PRESENCIA DE UN AGENTE CLORURANTE EN AMBIENTE OXIDANTE ENTRE 500°C Y 700°C
<b>Nombre Memorista:</b> Cristóbal Placencia Urrutia

<b>Modalidad</b>		<b>Profesor(es) Patrocinante(s)</b>	
<b>Concepto</b>			
<b>Calificación</b>			
<b>Fecha</b>	<b>26-04-2018</b>	<b>Prof. Rafael Padilla D</b>	<b>Prof. María Cristina Ruiz P</b>
Prof. <sup>a</sup> Eugenia Araneda H.		<b>Ingeniero Supervisor:</b>	
		<b>Institución:</b>	

<b>Comisión (Nombre y Firma)</b>	
Prof. Fernando Parada L.	

**Resumen**

El arsénico es un elemento tóxico para el ser humano que está presente en forma de enargita en algunos concentrados de cobre chilenos. Cuando la concentración de arsénico es muy alta, se volatiliza usando tostación, y a continuación se sigue un proceso de fusión- Conversión-refinado a fuego-electrorefinado. Sin embargo, a pesar de aplicarse los tratamientos mencionados, parte de este arsénico permanece en el producto final y baja la pureza del cobre. Datos termodinámicos indican que el arsénico presente en forma de enargita, reacciona con cloruro de sodio o cloruro de calcio para formar cloruro de arsénico volátil a las temperaturas de tostación. Por esto se hace necesario un estudio para determinar el efecto de cloruros en la volatilización de arsénico.

Para determinar el comportamiento de enargita en presencia de cloruros, se realizaron pruebas isotérmicas de volatilización en presencia de cloruro de sodio y cloruro de calcio, en el rango de temperaturas de 400°C a 700°C, bajo atmósferas con concentraciones de oxígeno entre 0,01% y 10%. Se determinó la pérdida de peso en función del tiempo de reacción y se analizaron las calcinas obtenidas mediante difracción de rayos X para determinar los compuestos cristalinos formados.

Finalmente se concluyó que el agente clorurante no en la volatilización de arsénico, la enargita simplemente se oxida. Para periodos largos de reacción se cloruró el cobre presente en la enargita como CuCl, y para temperaturas mayores volatilizó probablemente como Cu<sub>x</sub>Cl<sub>x</sub> (1≤x≤3).

Esta memoria se desarrolló en el marco del proyecto FONDECYT 1150339