

OXIDACION DE ENARGITA EN ATMOSFERAS DE NITROGENO-OXIGENO A TEMPERATURAS ALTAS

A. Aracena, M.C. Ruiz y R. Padilla

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, CHILE

rpadilla@udec.cl

RESUMEN

El arsénico se encuentra en los concentrados de cobre como impureza, generalmente en la forma de enargita (Cu_3AsS_4). En el proceso convencional de fusión/conversión de concentrados de cobre, el arsénico se distribuye en las distintas fases involucradas en el proceso. Por lo tanto, el conocimiento de la velocidad de oxidación/volatilización de arsénico es importante para el control de este elemento en el procesamiento a alta temperatura. En este trabajo se presentan datos experimentales de oxidación/volatilización de arsénico desde enargita en una atmósfera de oxígeno - nitrógeno. Se estudió el efecto de las principales variables que inciden en la volatilización de arsénico desde enargita: temperatura en el rango de 500-1100 °C y concentración de oxígeno en el rango de 5- 21% O_2 . El trabajo experimental fue desarrollado en un aparato termogravimétrico convencional. La reacción de oxidación/volatilización de la enargita se cuantificó por análisis de la pérdida de peso que la muestra experimenta en el tiempo. Los residuos sólidos obtenidos en ciertas condiciones particulares se analizaron por difracción de rayos-X para la determinación de las fases intermedias o finales formadas. Los principales resultados indicaron que la fracción de pérdida de peso que experimenta la enargita en el tiempo, tanto a temperaturas bajas (600 °C) como altas (1100 °C), pasa por un máximo de 0.45. Los análisis de difracción de rayos-X indicaron que el compuesto presente en este máximo es Cu_2O . Los análisis de rayos-X también sugieren que la enargita se descompone a tenantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$) y después a calcosina (Cu_2S), y que el producto final de la transformación es CuO . La temperatura tiene una influencia marcada en la velocidad de transformación de la enargita, así a 600 °C la máxima pérdida de peso ocurrió en aproximadamente 20 min, mientras que a 1000 °C, la máxima pérdida de peso se alcanzó en alrededor de 2 min. Similarmente, la presión parcial de oxígeno tiene también un efecto significativo en la velocidad de transformación de la enargita. Así a 550 °C, en 1 % O_2 se alcanzó una fracción de 0.4 en 60 min mientras que en 5% O_2 , la misma pérdida de peso se alcanzó en cerca de 15 min.

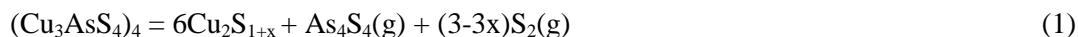
Tópico 1: Metalurgia Extractiva

Palabras claves: Enargita, oxidacion, volatilizacion, arsenico

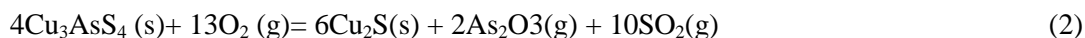
1. INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento tóxico presente en los concentrados de cobre como impureza, generalmente en la forma de enargita, Cu_3AsS_4 . En fusión/conversión de concentrados de cobre con contenido de enargita, el arsénico se distribuye en las distintas fases involucradas en el proceso. De estas fases, la fase gas es la que contiene la fracción más importante del arsénico debido a que los compuestos de arsénico tienen presiones de vapor significativas a bajas temperaturas. Por lo tanto, el conocimiento de la velocidad de oxidación/volatilización de arsénico en el rango de temperaturas de tostación y fusión de concentrados de sulfuros incidiría directamente en el control de este elemento en procesos pirometalúrgicos.

Respecto a la volatilización de arsénico desde enargita, Padilla et al.[1] determinaron que en ambiente neutro, en el rango de temperatura de 575-700 °C, enargita se descompone a tenantita, la cual se descompone consecutivamente a Cu_2S no estequiométrico, con volatilización de arsénico como $\text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$, según la siguiente reacción global:



En ambiente oxidante, la siguiente reacción fue planteada para la oxidación de enargita [2,3]:



y más recientemente[4]:



El objetivo de este trabajo fue estudiar la velocidad de oxidación / volatilización del arsénico desde enargita en condiciones de temperaturas de tostación y fusión (500-1100 °C) bajo diferentes concentraciones de oxígeno en la fase gas.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

Las muestras de enargita se obtuvieron de la Minera El Indio (Barrick Corporation, Chile), las cuales eran minerales en trozos grandes (10 – 15 cm) que contenían cristales puros de Cu_3AsS_4 . Estas muestras fueron trituradas, molidas y clasificadas por tamizado en varias fracciones de tamaño. El análisis químico de la muestra de tamaño -75 +53 μm mostró que contenía 18.6% As, 46.9% Cu y 33.3% S. Basado en este análisis y suponiendo que el arsénico se encuentra solamente como enargita, el contenido de enargita en la muestra era de 98.7%. El análisis de difracción de rayos X de la muestra de enargita se muestra en la Figura 1 en la cual se puede observar líneas de difracción correspondiente a una muestra de enargita esencialmente pura.

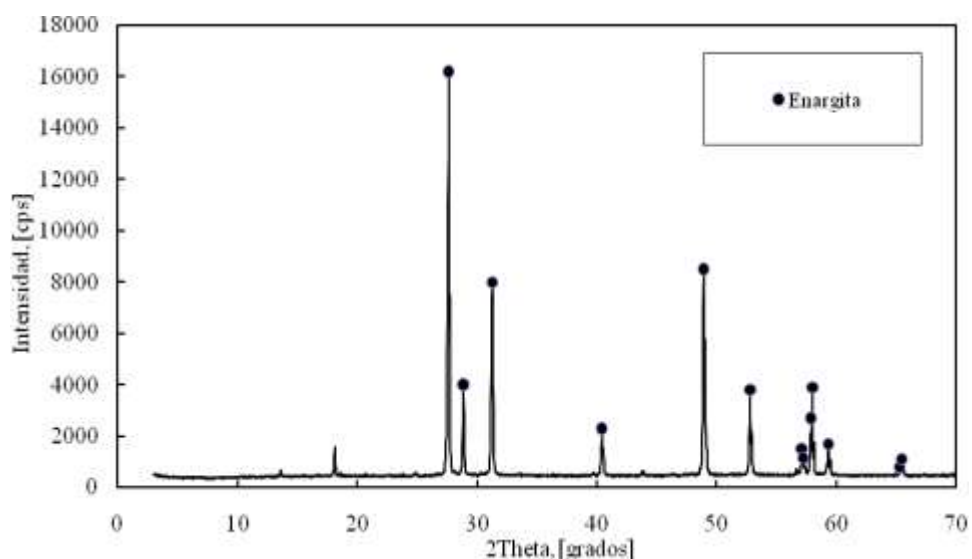


Figura 1. Espectro de rayos X de la muestra de enargita

Experimentos de oxidación/volatilización

Para los experimentos, se construyó un aparato termogravimétrico convencional que consistía de un horno de tubo vertical, una balanza electrónica, una unidad de control de temperatura, y sistemas de adquisición de datos y un sistema de distribución de gases. Los experimentos se realizaron con 50 mg de muestra en un crisol de porcelana.

Para comenzar una prueba se calentaba el tubo de reacción a la temperatura de trabajo y se ingresaba el gas de reacción (mezcla de oxígeno-nitrógeno) con un flujo de 1 L/min, que se mantenía constante durante el experimento. Cuando la temperatura se estabilizaba, se ingresaba la muestra de enargita en el reactor suspendiendo el crisol desde la balanza electrónica mediante una cadena de cuarzo. Durante la prueba se registraba el peso de la muestra cada 3 segundos. Se realizaron pruebas a distintos tiempos de reacción para la determinación de los productos intermedios y finales de reacción mediante análisis por difracción de rayos-X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales del estudio de oxidación /volatilización de enargita en atmósfera de 21 % oxígeno -79 % nitrógeno se muestran a continuación.

Efecto de temperatura

La Figura 2 muestra los resultados de oxidación de muestras de enargita realizados a temperaturas de 550 y 600 °C, que son temperaturas menores que el punto de fusión de la enargita (672 °C) y en la Figura 3 se muestran los datos obtenidos a temperaturas altas, de 900 y 1100 °C. En estas figuras los datos se muestran como fracción de pérdida de peso de la muestra en función del tiempo.

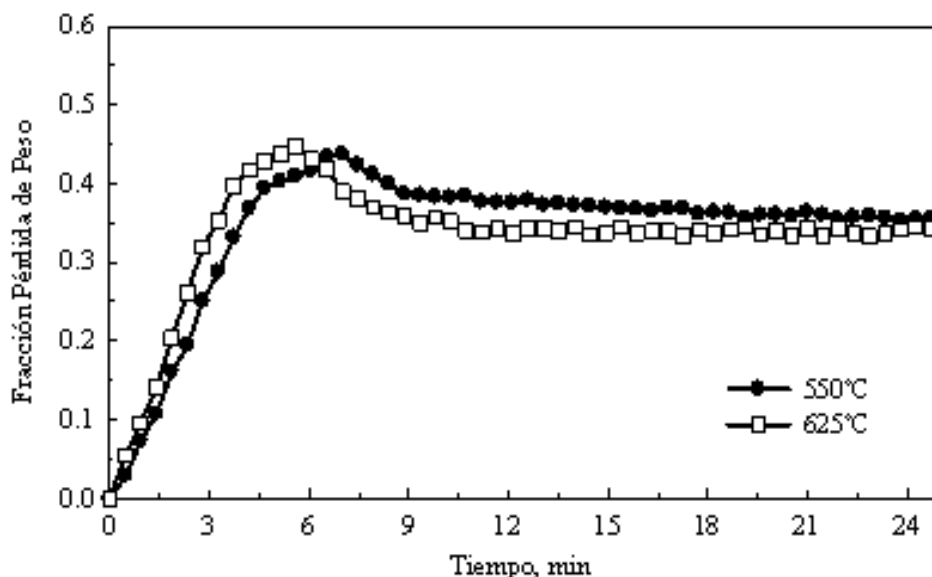


Figura 2. Oxidación /volatilización de enargita en ambiente 21% O₂ a temperaturas de 550 y 625 °C

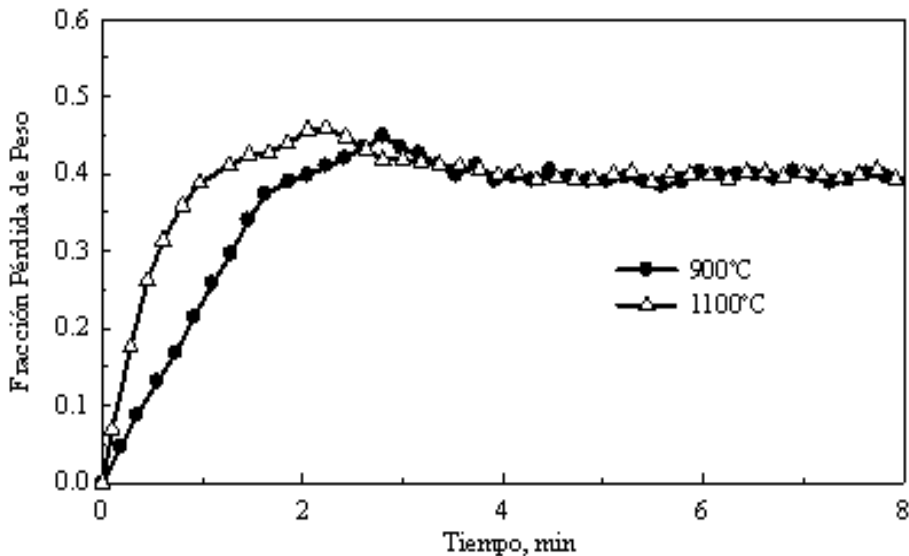


Figura 3. Oxidación /volatilización de enargita en ambiente 21% O₂ a temperaturas de 900 y 1100 °C

Se puede observar que la pérdida de peso de la muestra es muy rápida incluso a temperatura baja (550°C). Además las curvas de pérdida de peso en todas las temperaturas muestran un máximo correspondiente a un valor cercano a 0.45 y después de este máximo ocurre una ganancia de peso hasta alcanzar el valor final de aproximadamente 0.4.

Se puede ver también que el efecto de la temperatura es preponderante en la velocidad de pérdida de peso de la muestra. Así, a 550 °C se alcanzó la pérdida de peso máxima 0.45 en 5 minutos mientras que a 1100 °C el valor máximo se alcanzó en solamente 2 minutos.

Efecto de la concentración de oxígeno

En la Figura 4 se presentan los resultados de pérdida de peso de la enargita para diferentes concentraciones de oxígeno a la temperatura de 550 °C y en la Figura 5 se muestran datos obtenidos a 1100 °C. Se puede observar que a la temperatura baja (550 °C), la concentración de oxígeno tiene un efecto importante en la velocidad de reacción de la muestra. Así a 550 °C, en 1 %O₂ se alcanzó la pérdida de peso final, de aproximadamente 0.4, en 60 minutos mientras que a 21 %O₂, la pérdida de peso final se alcanzó en menos de 5 minutos. Por otra parte, a temperaturas altas, por ejemplo a 1100 °C, el efecto de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de volatilización de arsénico es marginal. Se puede observar que en menos de 2 min se alcanza la volatilización total de arsénico.

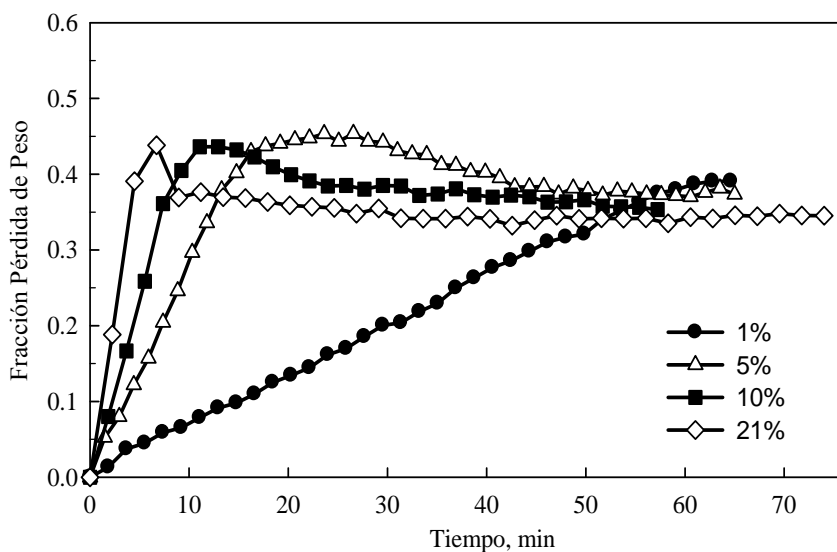


Figura 4: Oxidación /volatilización de arsénico en diferentes atmósferas (1, 5, 10 y 21%O₂) a una temperatura de 550°C.

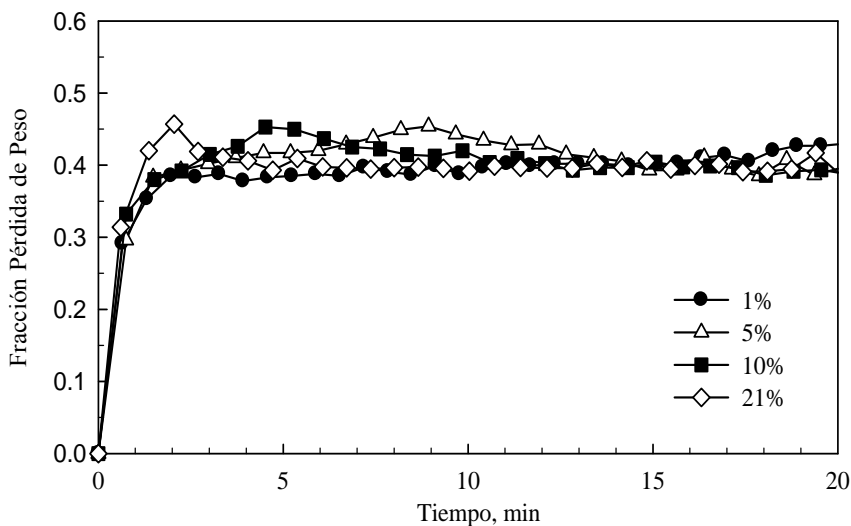


Figura 5: Oxidación/volatilización de arsénico en diferentes atmósferas (1, 5, 10 y 21%O₂) a una temperatura de 1100°C

Determinación de los compuestos formados durante la descomposición

Para determinar los compuestos intermedios a través de los cuales ocurre la volatilización de arsénico, se realizaron pruebas a 800 C con una atmosfera compuesta de 5 % de oxígeno y 95 % de nitrógeno a distintos tiempos de reacción. La Figura 6 muestra la evolución de la pérdida de peso de la muestra de enargita en estas condiciones experimentales. Basado en esta figura se realizaron pruebas para tiempos cortos de reacción de 2, 5

y 12 minutos, que corresponden a los puntos indicados en la Figura 6 con los números 1, 2 y 3 respectivamente. Estas muestras parcialmente reaccionadas fueron analizadas por difracción de rayos X para la identificación de los compuestos formados. Los resultados se muestran en las Figuras 7 a 9.

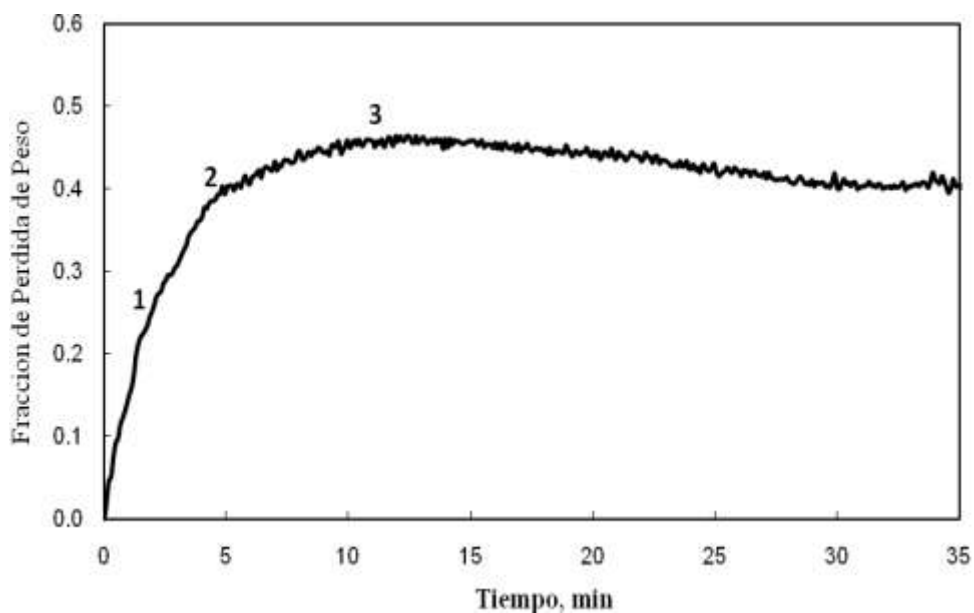


Figura 6. Oxidación / volatilización de enargita a 800 °C en ambiente de 5% oxígeno.

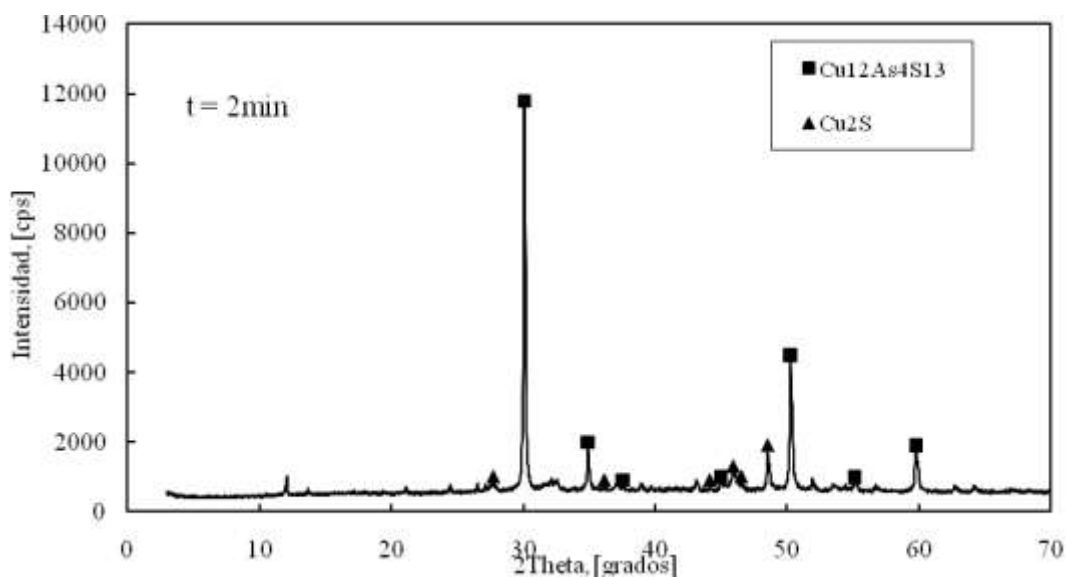


Figura 7. Espectro de difracción de rayos X para la muestra obtenida a 800 °C y 2 min de reacción en ambiente de 5% oxígeno – 95% nitrógeno.

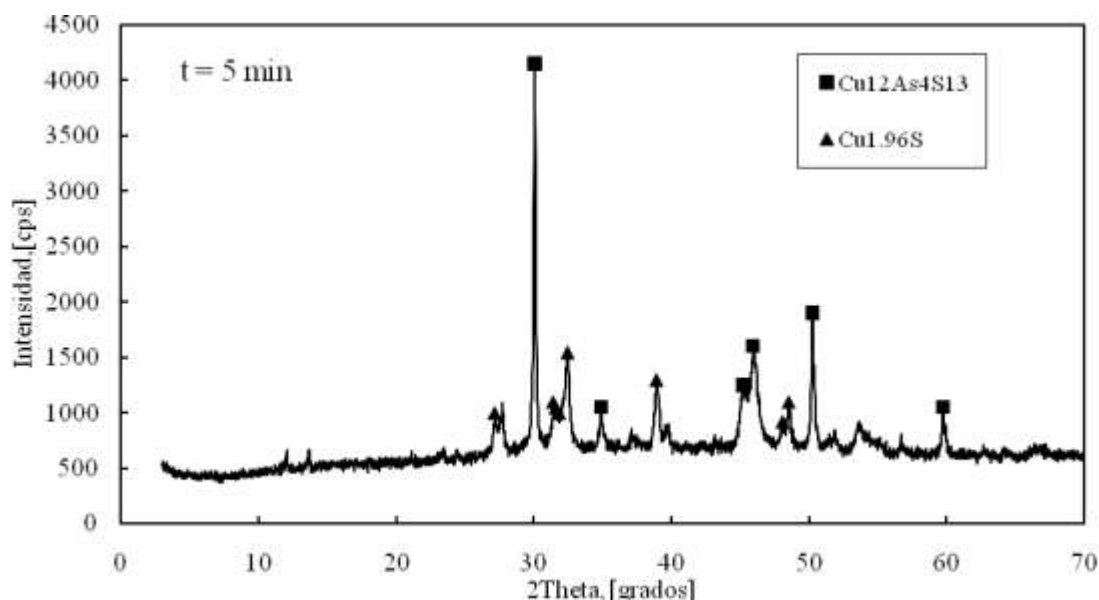


Figura 8. Espectro de difracción de rayos X para la muestra obtenida a 800°C y 5 min de reacción en ambiente de 5% oxígeno – 95% nitrógeno.

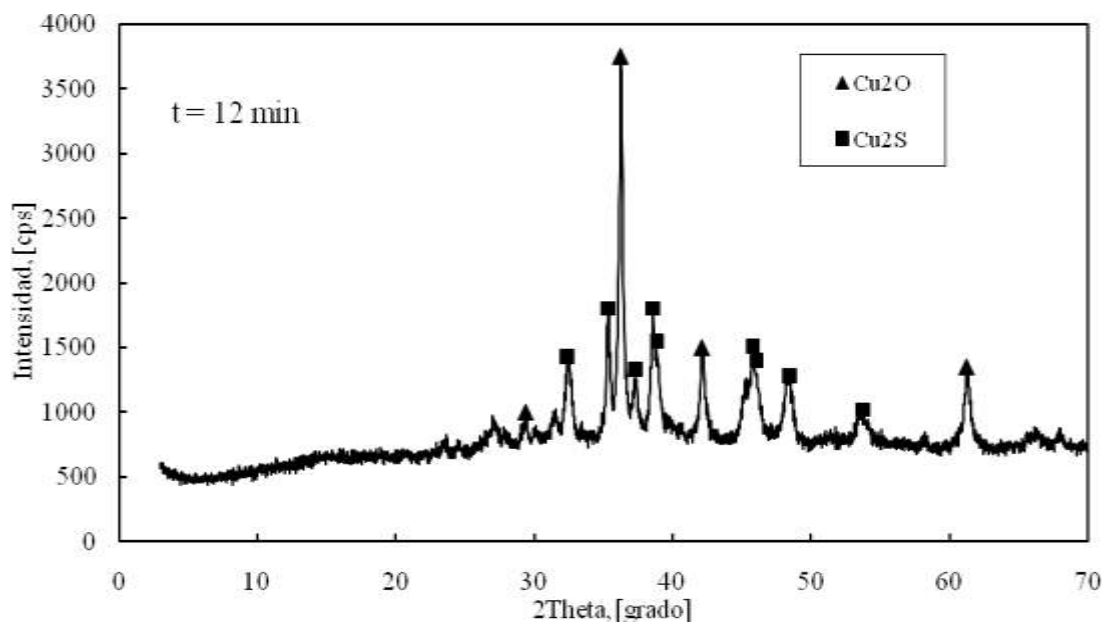
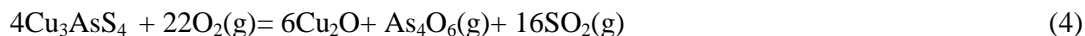


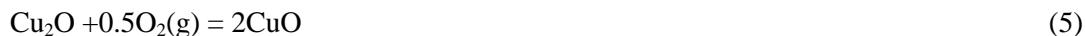
Figura 9. Espectro de difracción de rayos X para la muestra obtenida a 800°C y 12 min de reacción en ambiente de 5% oxígeno – 95% nitrógeno.

Se puede ver que la muestra reaccionada por 2 minutos contenía tenantita y calcosina, la muestra reaccionada por 5 minutos contenía tenantita y digenita, y la muestra de 12 minutos contenía calcosina y óxido cuproso. De estos resultados se puede concluir que la enargita se descompone rápidamente a tenantita seguido de la descomposición también rápida de tenantita para formar calcosina (Cu_2S). La calcosina posteriormente se oxida en forma más lenta a óxido cuproso, Cu_2O .

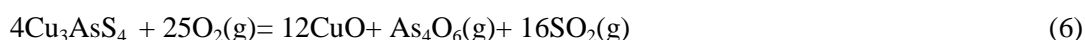
Considerando estos resultados junto con el cálculo de las pérdidas de peso teóricas, para las posibles reacciones de descomposición de enargita se puede concluir que la reacción 3 mostrada a continuación representa la reacción global de oxidación /volatilización de la enargita en un ambiente de oxígeno.



La pérdida de peso teórica de esta reacción es de 0.45, lo que concuerda bien con la pérdida de peso máxima observada experimentalmente. Posteriormente, ocurre la oxidación del óxido cuproso a óxido cúprico según:

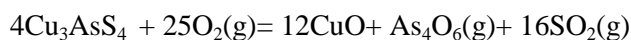


Esta reacción explica la ganancia de peso final de la muestra hasta el valor de pérdida de peso de 0.40. Sumando las reacciones (4) y (5) se obtiene la siguiente reacción global de transformación de enargita



4. CONCLUSIONES

- De los resultados experimentales de la oxidación/volatilización de arsénico desde enargita se puede concluir lo siguiente:
- La temperatura tiene una influencia marcada en la velocidad de transformación de la enargita, así a 600 C se observó que la máxima pérdida de peso ocurrió en aproximadamente 20 min, mientras que a 1000 °C, la máxima pérdida de peso se alcanzó en alrededor de 2 min.
- La presión parcial de oxígeno tiene también un efecto significativo en la velocidad de transformación de la enargita a baja temperatura. Así a 550 °C, en 1 % O₂ se alcanzó una fracción de pérdida de peso de 0.4 en 60 min mientras que en 5% O₂, la misma pérdida de peso se alcanzó en cerca de 15 min.
- Los análisis de rayos-X de muestras parcialmente reaccionadas a 800 C en ambiente de 5% oxígeno y tiempos de 2, 5, y 12 min, sugieren que la reacción global de transformación de la enargita es como sigue:



AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de esta investigación a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica de Chile a través del proyecto FONDECYT No. 1080296.

REFERENCIAS

1. R. Padilla, Y. Fan, I. Wilkomirsky, "Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere", Canadian Metallurgical Quarterly 40 (2001), pp. 335-342.
2. Z. Yoshimura, "The fundamental investigation of dearsenising roasting of copper concentrate and its industrial practices", J of MMIJ 78 (1962), pp. 447-453.
3. A.C. Secco, G. A. Riveros y A.A. Luraschi, "Thermal decomposition of enargite and phase relations in the system Cu-As-S", Proceedings COBRE 87, vol. 4, pp. 225-238.
4. I. Mihajlovic, et al., "A potential method for arsenic removal from concentrates", Minerals Engineering 20 (2007), pp. 26-33.