

# Remoción de arsénico desde concentrados de cobre que contienen enargita

María Cristina Ruiz  
Ricardo Bello  
Rafael Padilla

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Chile

## Resumen

El arsénico es una impureza tóxica en los concentrados de cobre, donde generalmente está presente como el mineral enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). Cuando el contenido de enargita en los concentrados es elevado ( $> 0.5\%$ ), éstos no pueden tratarse directamente por procesos de fusión-conversión debido al gran riesgo de emisiones de arsénico a la atmósfera. En este trabajo se presentan algunos resultados experimentales sobre una nueva alternativa para remover selectivamente el arsénico presente en los concentrados de cobre. Este proceso incluye una etapa de digestión alcalina con sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ -  $\text{NaOH}$ ), seguido de una lixiviación con agua. Los resultados experimentales mostraron que la temperatura y la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  agregada en la etapa de digestión son las variables más importantes para obtener una solubilización efectiva del arsénico presente en el concentrado. En pruebas realizadas con un concentrado cobre conteniendo 2.2% de arsénico en la forma de enargita, se pudo obtener la remoción de 94% del arsénico realizando la digestión a 85 °C por 10 min, usando una cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  de 2.5 veces el requerimiento estequiométrico. La disolución de cobre obtenida en esas condiciones fue insignificante.

**Palabras clave:** enargita, remoción de arsénico, concentrados de cobre, digestión alcalina.

## Removing arsenic from copper concentrates containing enargite

### Abstract

Arsenic is a toxic impurity in the copper concentrate, which is generally present as the mineral enargite ( $\text{Cu}_2\text{AsS}_4$ ). When the content of enargite in concentrates is high ( $> 0.5\%$ ), they cannot be directly treated by fusion-conversion processes due to the high risk of arsenic emissions into the atmosphere. In this paper, some experimental results of a new alternative to selectively remove arsenic in copper concentrates are presented. This process includes a step of alkaline digestion with sodium sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{NaOH}$ ), followed by water leaching. The experimental results showed that the temperature and amount of  $\text{Na}_2\text{S}$  added during the digestion step are the most important variables for effective solubilization of arsenic present in the concentrate. In tests made with a copper concentrate containing 2.2% of arsenic in the form of enargite, it was able to obtain the removal of 94% of the arsenic, making the digestion at 85 °C for 10 minutes, using an amount of  $\text{Na}_2\text{S}$  in 2.5 times the stoichiometric requirement. The copper dissolution obtained under these conditions was negligible.

**Keywords:** enargite, arsenic removal, copper concentrates, alkaline digestion.

## Remoção de arsênio de concentrados de cobre contendo enargita

### Resumo

Arsênio é uma impureza tóxica nos concentrados de cobre, que está geralmente presente como o mineral enargita ( $\text{Cu}_2\text{AsS}_4$ ). Quando o conteúdo de enargita nos concentrados é elevado ( $> 0,5\%$ ), estes não podem ser diretamente tratados pelos processos de fusão-conversão, devido ao risco elevado de emissões de arsênio na atmosfera. Neste artigo se apresentam alguns resultados experimentais sobre uma nova alternativa para remover seletivamente arsênio nos concentrados de cobre. Este processo inclui uma etapa de digestão alcalina com

sulfureto de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}$ ), seguida por lixiviación con agua. Os resultados experimentais mostraram que a temperatura e a quantidade de  $\text{Na}_2\text{S}$  agregado durante a etapa de digestão são as variáveis mais importantes para uma solubilização efetiva do arsênio presente no concentrado. Em provas realizadas com um concentrado de cobre que contém 2,2% de arsênio na forma de enargita, pôde-se obter 94% de remoção do arsênio, efetuando a digestão a 85 °C durante 10 minutos, usando uma quantidade de  $\text{Na}_2\text{S}$  em 2,5 vezes a exigência estequiométrica. A dissolução de cobre obtida nestas condições foi insignificante.

**Palavras chave:** enargita, remoção de arsênio, concentrados de cobre, digestão alcalina.

## Introducción

El arsénico es una impureza tóxica que generalmente está presente en los concentrados de cobre chilenos en la forma de enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). Cuando los concentrados contienen niveles elevados de arsénico (>0.5% As), no pueden tratarse directamente por el proceso convencional de fusión-conversión debido esencialmente al elevado riesgo de producir emisiones de arsénico a la atmósfera [1].

Existen dos alternativas principales para bajar el contenido de arsénico de concentrados “sucios” a niveles apropiados para su tratamiento en una fundición convencional:

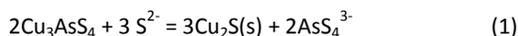
1. Tostación de los concentrados para eliminar el arsénico por volatilización.
2. Tratamiento hidrometalúrgico de los concentrados para una disolución selectiva del arsénico.

Debido la alta presión parcial que tienen la mayoría de los sulfuros de arsénico y los compuestos oxidados de arsénico, el proceso de tostación es efectivo para la eliminación de arsénico desde los concentrados de cobre [2]. Sin embargo esta alternativa tiene un riesgo alto de contaminación atmosférica.

Por otro lado, los procesos hidrometalúrgicos tienen el potencial de ser menos riesgosos para el ambiente que la tostación. Por lo tanto, los procesos de lixiviación alcalina como los que usan hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) o sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), son buenas alternativas para disolver el arsénico presente en concentrados de cobre.

La lixiviación alcalina con hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}-\text{NaOH}$ ), disuelve el arsénico de la enargita para formar iones arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), mientras que el cobre de la enargita se oxida a  $\text{CuO}$  sólido [3-5]. Aunque este proceso tiene una cinética rápida a presión ambiente, no es muy selectivo puesto que una fracción de los otros sulfuros de cobre también reacciona, especialmente covelina ( $\text{CuS}$ ), cuya reactividad es similar a la de enargita en este medio. Otro problema de la lixiviación con hipoclorito es que los minerales de antimonio, que generalmente también están presentes en los concentrados de cobre, no reaccionan en forma apreciable [6].

En el caso de la lixiviación alcalina con sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}$ ), la disolución de enargita en este medio se puede representar por la reacción simplificada (1), donde el arsénico de la enargita se disuelve como ion tioarsenato y el cobre permanece en los residuos sólidos como sulfuro [7-9].



En este medio de lixiviación, el principal rol del  $\text{NaOH}$ , aparentemente es prevenir la hidrólisis del  $\text{S}^{2-}$  a  $\text{HS}^-$  [7]. Se

pueden obtener altas disoluciones de arsénico lixiviando a temperaturas cerca del punto de ebullición o mayores, utilizando un gran exceso de  $\text{Na}_2\text{S}$  [7, 9].

Puesto que en la lixiviación alcalina con sulfuro de sodio el cobre de la enargita permanece en los residuos como un sulfuro de cobre sólido, los residuos son apropiados para tratamiento directo por la tecnología convencional de fusión-conversión. Otros minerales sulfurados de cobre comunes en los concentrados, como calcopirita, bornita, covelina y calcosina, no deberían disolverse apreciablemente en este medio de lixiviación. Sin embargo, la mayoría de los sulfuros de otros elementos menores como tetraedrita, estibinita y bismutinita, también se disolverán en este medio [10, 11].

Por lo tanto, la lixiviación con sulfuro de sodio tiene varias ventajas sobre la lixiviación con hipoclorito para la purificación de concentrados de cobre contaminados con arsénico, que son:

- i) Mayor selectividad para la disolución de enargita sobre otros minerales de cobre.
- ii) Los residuos sólidos son apropiados para tratamiento directo por fusión.
- iii) Otras impurezas nocivas que usualmente están presentes en los concentrados de cobre, tales como minerales de antimonio y bismuto también se disolverán.

La principal desventaja de la lixiviación alcalina con sulfuro de sodio, la cual ha limitado su aplicación para el tratamiento de concentrados de cobre sucios, es la cinética lenta de la reacción de disolución (1). Esto hace que se necesiten períodos largos de lixiviación (de hasta 8 horas), para el tratamiento de concentrados contaminados con arsénico.

En este trabajo se discute una nueva alternativa hidrometalúrgica para la remoción rápida del arsénico contenido en concentrados de cobre ricos en enargita. El proceso consiste de una digestión del concentrado cobre-arsénico con una solución concentrada de  $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}$ , seguido de una lixiviación con agua.

## Trabajo Experimental

### Materiales

Los materiales primarios usados en el trabajo experimental fueron un concentrado de cobre rico en calcopirita y un concentrado de enargita. Ambos materiales fueron clasificados por tamizaje usando una serie alternada de tamices standard USA. Fracciones estrechas de tamaño de partículas (monotamaños) de ambos concentrados se mezclaron para obtener muestras de concentrado cobre-arsénico que se utilizaron en las pruebas experimentales. Las pruebas presentadas aquí se obtuvieron con dos de estas mezclas:

concentrado C1, y concentrado C2. El primero se preparó mezclando 80% del concentrado de calcopirita de la fracción de tamaño 270/400 mallas y 20% del concentrado de enargita de tamaño 140/200 mallas, mientras que el concentrado C2 se preparó con la fracción 140/200 mallas del concentrado de calcopirita y la fracción 100/140 del concentrado de enargita, mezcladas en la misma proporción usada en C1. El contenido de arsénico de C1 y C2 fue de 2.23% y 2.21% As, respectivamente.

## Procedimiento

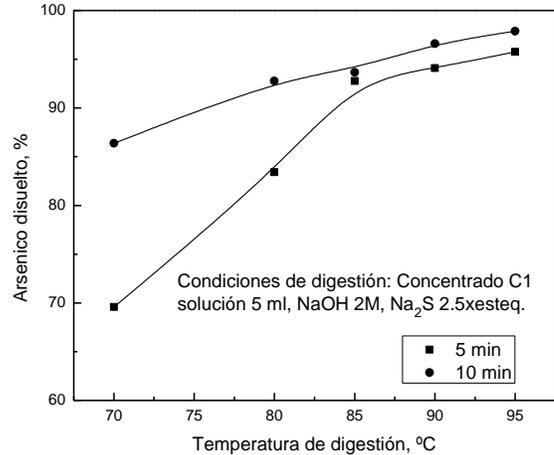
Los experimentos se realizaron con 20 g de las muestras de concentrado cobre-arsénico C1 y C2 preparadas de la manera descrita. La digestión del concentrado se efectuó a la temperatura deseada en un baño termostático. La digestión alcalina se inició mezclando los sólidos con un volumen pequeño de una solución precalentada conteniendo las cantidades deseadas de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ . Durante la digestión los sólidos se mezclaron continuamente por el tiempo predeterminado. Una vez terminado el período de digestión, los sólidos se lixiviaron con agua para disolver el arsénico soluble producido. Debe destacarse que los experimentos presentados aquí se concentraron en la etapa de digestión; por lo tanto, la lixiviación se efectuó en condiciones standard por un período de 60 minutos para asegurar que todo el arsénico soluble de la digestión del concentrado pasara a la solución. Por lo tanto, todas las lixivaciones se realizaron en un reactor de 2 litros con un sistema de agitación mecánico usando 500 ml de agua a 80 °C y 370 rpm. Después, los sólidos fueron filtrados, lavados y secados a 80 °C para análisis químico. En algunos experimentos, se analizó también la solución filtrada por cobre y arsénico.

## Resultados

En los experimentos, la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  usada en la digestión se expresa como múltiplo de la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con toda la enargita presente en el concentrado, según la reacción (1), es decir 1.5 moles de  $\text{Na}_2\text{S}$  por mol de enargita en la muestra de concentrado. La etapa de lixiviación con agua para los dos concentrados (C1 and C2) se realizó siempre en las condiciones standard ya indicadas. La concentración de  $\text{NaOH}$  usada como valor standard en la mayoría de las pruebas de digestión fue de 2 molar (M). Los resultados obtenidos con las dos muestras de concentrado fueron similares. El efecto de las principales variables de la digestión se describe a continuación.

### Efecto de la temperatura y el tiempo de digestión

Para estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de digestión en la disolución de arsénico, se hicieron experimentos con el concentrado C1, a temperaturas en el rango de 70 a 95 °C para tiempos de digestión de 5 y 10 min. Los resultados se resumen en la figura 1, donde se puede ver que a la temperatura más alta, 95 °C, la solubilización de arsénico es rápida y se puede remover 95.7% del arsénico mediante 5 min de digestión seguido de la lixiviación con agua en condiciones standard, produciendo un residuo con 0.1% As.

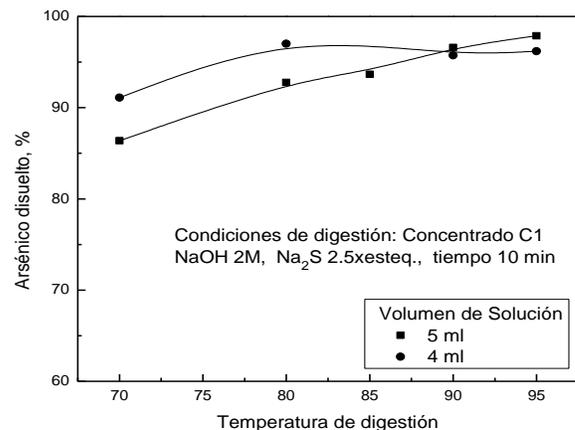


**Figura 1.** Remoción de arsénico desde el concentrado cobre-arsénico C1 después de 5 y 10 minutos de digestión.

Por otro lado, cuando la digestión se efectuó a 70 °C por 10 minutos, la remoción de arsénico obtenida fue de 86.1% y el contenido de arsénico de los residuos fue de 0.32%. Debe destacarse que dado que un concentrado de cobre con hasta 0.5% de arsénico se puede tratar en una fundición tradicional [1], la digestión a 70 °C todavía produce un concentrado apropiado.

### Efecto de la cantidad de solución de digestión

Se efectuaron experimentos con el concentrado C1 donde el volumen de solución utilizado en la digestión de redujo de 5 a 4 ml. En estos experimentos la cantidad de  $\text{NaOH}$  también se redujo proporcionalmente, con el propósito de mantener una concentración de  $\text{NaOH}$  de 2M. Sin embargo, la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  agregada se mantuvo constante en 2.5 veces la cantidad estequiométrica. Los resultados se presentan en la figura 2.

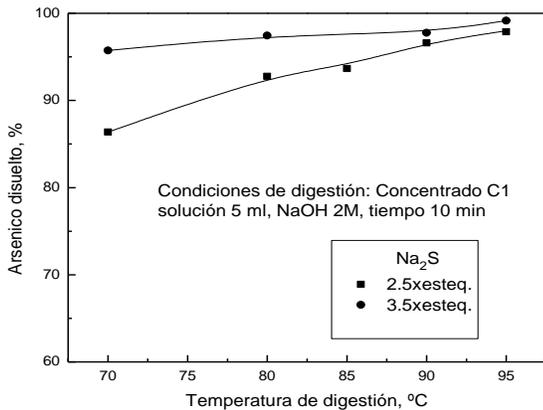


**Figura 2.** Efecto del volumen de solución de digestión en la eliminación de arsénico desde el concentrado C1.

Como se puede ver en esta figura, a las menores temperaturas de 70 y 80 °C, una disminución del volumen de solución usada para humedecer los sólidos produjo un aumento sustancial en la fracción de arsénico removido desde el concentrado C1. Eso probablemente se deba al aumento en la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  en la solución, puesto que como se indicó antes, la dosis de  $\text{Na}_2\text{S}$  agregada se mantuvo en 2.5 veces el requerimiento estequiométrico para ambos volúmenes de solución. A las mayores temperaturas (90 y 95 °C) la tendencia en la remoción de arsénico parece invertirse. Este resultado puede atribuirse a una pérdida de humedad excesiva del sólido debido a la mayor velocidad de evaporación a mayor temperatura.

### Efecto de un aumento en la cantidad de $\text{Na}_2\text{S}$

Se realizaron experimentos adicionales de digestión a varias temperaturas usando un volumen constante de solución de 5 ml y aumentado la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  a 3.5 veces el requerimiento estequiométrico. Los resultados se presentan en la figura 3, y se comparan con los experimentos en que se usó 2.5 veces la cantidad estequiométrica. En estas condiciones en los experimentos con mayor cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$ , se obtuvieron mejores remociones de arsénico en todo el rango de temperaturas utilizado, aunque las diferencias fueron menos importantes a las temperaturas más altas.



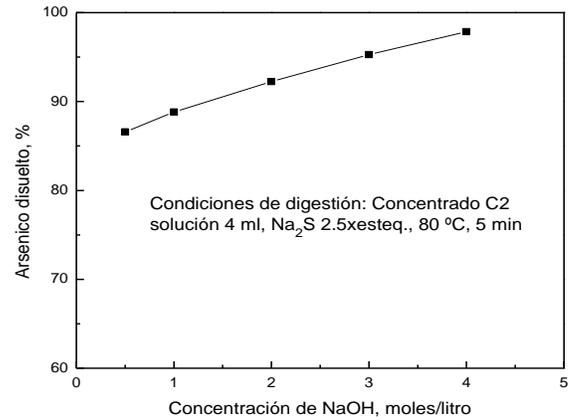
**Figura 3.** Comparación de experimentos realizados con adiciones de  $\text{Na}_2\text{S}$  de 2.5 y 3.5 veces la cantidad estequiométrica.

### Efecto de la concentración de NaOH en la solución de digestión

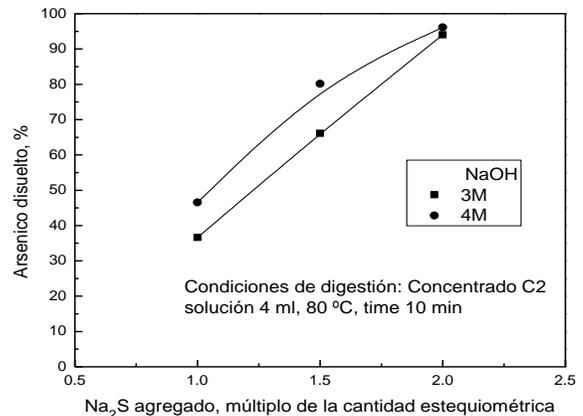
En estas pruebas se utilizaron 4 ml de solución en la digestión, y se investigó el efecto de la concentración de NaOH sobre el grado de remoción de arsénico en el rango de concentraciones de 0.5 a 4M. Las pruebas se realizaron con el concentrado C2, usando una temperatura de digestión de 80 °C por 5 min con una cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  de 2.5 veces el requerimiento estequiométrico. Los resultados, presentados en la figura 4, muestran que una mayor concentración de NaOH en la digestión aumenta el grado de remoción de arsénico del concentrado. Para una concentración de NaOH igual a 4M, se logró remover 97.8% del

arsénico mediante la lixiviación standard con agua, mientras que con NaOH igual a 0.5M, la remoción de arsénico disminuyó a 83.2%.

Estos resultados sugieren que se podría obtener una disolución elevada de arsénico con dosis de  $\text{Na}_2\text{S}$  menores a 2.5 veces el requerimiento estequiométrico, siempre que se utilice una alta concentración de NaOH. Para verificar esta hipótesis se realizaron experimentos adicionales usando dosificaciones de  $\text{Na}_2\text{S}$  de 1, 1.5 y 2 veces la cantidad estequiométrica, y concentraciones de NaOH de 3 y 4M. Los resultados, que se presentan en la figura 5, muestran que una dosis de  $\text{Na}_2\text{S}$  dos veces la cantidad estequiométrica permite remover 94% del arsénico de concentrado C2 en 10 min de digestión a 80 °C, cuando se utiliza una concentración de NaOH de 3M y 4 ml de solución. Utilizando una concentración de NaOH de 4M se puede obtener una remoción de arsénico ligeramente mayor para la misma dosis de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Sin embargo, cuando se usó la cantidad estequiométrica de  $\text{Na}_2\text{S}$ , la remoción de arsénico obtenida fue baja para ambas concentraciones de NaOH.



**Figura 4.** Efecto de la concentración de NaOH de la solución de digestión en la remoción de arsénico desde el concentrado C2.



**Figura 5.** Remoción de arsénico para digestión con varias dosis de  $\text{Na}_2\text{S}$  y NaOH 3 y 4M.

El análisis químico de la solución producida en la lixiviación con agua del concentrado sometido a digestión mostró que la disolución del cobre fue muy baja. En la mayor parte de los casos la concentración de cobre en la solución fue inferior a 2 ppm, indicando que este proceso es muy selectivo para la disolución de arsénico sobre cobre.

## Conclusiones

De los resultados experimentales de las pruebas de digestión con  $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{NaOH}$  seguido de lixiviación con agua, se puede concluir que el proceso de digestión alcalina-lixiviación es un método muy efectivo para la remoción de arsénico de un concentrado de cobre calcopirítico rico en enargita.

Las reacciones que tiene lugar durante la digestión del concentrado son rápidas y un tiempo de digestión de 10 min, es suficiente para solubilizar la mayor parte del arsénico de la enargita.

Las principales variables que afectan la disolución del arsénico del concentrado son la temperatura y la dosis de  $\text{Na}_2\text{S}$ , en la digestión.

Se pueden lograr remociones elevadas de arsénico manteniendo a un mínimo el volumen de solución usado en la digestión. Aumentado la concentración de  $\text{NaOH}$  en la solución de digestión, también mejora la remoción de arsénico.

## Agradecimientos

El presente trabajo fue financiado por el Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) de Chile mediante el proyecto N° 1120585.

## Referencias

1. BAXTER, K.; SCRIBA, H.; VEGA, I. "Treatment of High-Arsenic Copper-Gold Concentrates- An Options Review". *Proceedings of Copper 2010*. Hamburg, Germany: vol. 5, 1783-1802.
2. SMITH, E.H. "Metallurgy and Mineral Processing Plant at St, Joe's El Indio Mine in Chile," *Mining Engineering*, October 1986, 971-979.
3. VIÑALS, J; ROCA, A.; BENAVENTE, O. "Topochemical Transformation of Copper Oxide by Hypochlorite Leaching," *Hydrometallurgy*. 68, 2003, 183-193.
4. CURRELLI, L. et al. "Beneficiation of a Gold Bearing Enargite Ore by Flotation and As Leaching with Na-Hypochlorite," *Minerals Engineering*. 18, 2005, 849-854.
5. MIHAJLOVIC, I. et al., "A Potential Method for Arsenic Removal from Copper Concentrates," *Minerals Engineering*. 20, 2007, 26-33.
6. ROCA, A. et al., "A Leaching Process for Removing Arsenic from Enargite- Bearing Copper Concentrates". En: RIVEROS et al. *Copper 2003-Cobre 2003*. The Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum. Vol. 6, Book 2, 2003, 631-644.
7. NADKARNI, R. M.; KUSIC, R. M. "Hydrometallurgical Removal of Arsenic from Copper Concentrates". En: R.G. REDDY et al. *Arsenic Metallurgy, Fundamentals and Applications*. Warrendale, PA: TMS, 1988, 263-286.
8. NADKARNI, R. M. et al. *Method for Removing Arsenic and Antimony from Copper Ores and Concentrates*. U.S. Patent 3,911,078, 1975.
9. ANDERSON, C. G.; TWIDWELL, L. G. "The Alkaline Sulfide Hydrometallurgical Separation, Recovery and Fixation of Tin, Arsenic, Antimony, Mercury and Gold," *Lead and Zinc 2008*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2008, 121-132.
10. UBALDINI S. et al. "Process Flow-Sheet for Gold and Antimony Recovery from Stibnite," *Hydrometallurgy*. 2000. 57, 187-199.
11. AWE, S. A.; SANDSTRÖM, A. "Selective Leaching of Arsenic and Antimony from a Tetrahedrite Rich Complex Sulphide Concentrate using Alkaline Sulphide Solution". *Minerals Engineering* 23. 2010, 1227-1236.