



Identificación de Compuestos Formados Durante el Pre-tratamiento de la Calcopirita con NaCl-H₂SO₄

J. Ipinza¹, J. Ibáñez¹, J. Flaquer², O. Engdahl²

¹ Universidad Técnica Federico Santa María (Chile)

² K+S (Chile)

Resumen

Más del 70% de las reservas de cobre se encuentran contenidas en yacimientos de calcopirita. La lixiviación bacteriana de la calcopirita es cinéticamente lenta (ciclos de 300 a 320 días) y con extracción de cobre bajo 40%.

El pre-tratamiento de minerales de calcopirita consiste en su humectación con agua y adición óptima de cloruro de sodio y ácido sulfúrico concentrado, seguido de un tiempo de reposo conforme a las características propias del mineral, lo que permite una extracción del cobre sobre 70% en alrededor de 120 días. El pre-tratamiento que antecede a la lixiviación en la pila es la etapa clave para el éxito de esta nueva técnica, que ha sido aplicada con éxito a nivel semi-industrial para el beneficio de sulfuros de cobre secundarios.

Experimentos de voltametría cíclica complementados con análisis de DRX y SEM, permiten la identificación de los compuestos formados durante el pre-tratamiento, en ausencia y presencia de concentraciones variables de cloruro de sodio.

Los resultados indican que los productos de reacción están asociados a calcosina, covelina y polisulfuros de cobre. El cloruro de sodio promueve la formación de sulfato de sodio disminuyendo la ocurrencia de azufre elemental, condición favorecida a temperaturas sobre 50 °C.

1. INTRODUCCIÓN

Las características del cloruro como un ión lixivante para el tratamiento de minerales sulfurados, ha sido ampliamente estudiado por muchos investigadores, encontrándose que la velocidad de lixiviación en soluciones ácido-cloruro es mayor que en soluciones sulfatadas [Quispe, 2015; Peacey, 2004; Dreisinger, 2006].

Varios estudios han mostrado que la velocidad de la lixiviación de la calcopirita, en medio sulfato, disminuye a medida que transcurre el tiempo, y eventualmente cesa sugiriendo que la disolución ha sido inhibida por la formación de una capa pasivante, asociada a productos como azufre o polisulfuros de cobre y otros metales [Peters, 1976; Dutrizac, 1978; Parker, 1981; Dutrizac, 1990].

Adicionalmente, al examinar residuos de lixiviación de calcopirita tratada con soluciones ácidas, sulfatos férricos, ferrosos y soluciones cloruradas, se ha reportado que se forma azufre elemental y disulfuros superficiales [Klauber, 2001].

En esta misma línea, para corroborar su influencia, se removió la capa pasivante de azufre formada en la superficie de la calcopirita, concluyendo que la cinética inicial de disolución se reestablecía sin ella [Wan, 1984]. Sin embargo, otros autores han concluido, que la lixiviación continúa siendo lenta, aun cuando se ha removido el azufre [Buttinelli, 1992]. Otro aspecto que contradice la hipótesis del fenómeno pasivo ocasionado por la presencia de azufre elemental, es que en un medio de cloruro férrico, se ha observado cinéticas lineales, aún con la formación de dicho elemento.

Los iones cloruro en la lixiviación en medio sulfato de diferentes minerales sulfurados y haciendo uso de soluciones oxigenadas, forman una capa de azufre porosa en presencia de NaCl, que facilitaría la difusión de los reactivos hacia la superficie del mineral a través de productos del tipo CuS_n [Lu, 2000; Carneiro, 2007; Hackl, 1995].

Existen varios estudios electroquímicos que han dado mayor soporte a la teoría de la



formación de polisulfuros, con una diversidad de mecanismos que van desde la formación de una fase simple de CuS, hasta estructuras más complejas, tales como $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ (Warren, 1982; Arce, 2002).

Los productos formados durante la disolución de la calcopirita en una solución con cloruro cúprico, muestran la existencia de óxidos de hierro, hidróxidos y cloruros presentes en la superficie de la calcopirita a pH más básico (sobre 2), y un dominio de capas ricas en azufre a pH más ácido [Lundstrom, 2015].

Recientemente se ha estudiado el pre-tratamiento químico, que consiste en un contacto sólido-sólido de especies sulfuradas con cloruro de sodio y una fracción de ácido sulfúrico concentrado, con un tiempo de reposo optimizado, para lograr una extracción de cobre desde la calcopirita superior al 80% en menos de 120 días [Ibáñez, 2013; Ipinza, 2014].

En este artículo técnico se analiza el efecto del pre-tratamiento indicado, sobre la formación de productos de reacción y su influencia en la extracción del cobre usando calcopirita mineral y un concentrado de cobre.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El estudio experimental utiliza una muestra de concentrado de calcopirita con un contenido del orden de 83%, y una granulometría inferior a 74 μm .

Para los ensayos voltamétricos se utilizó un potenciostato-galvanostato CH-Instruments, Modelo 1140, con un software del mismo equipo para la captura de datos.

Los electrodos usados en la voltametría cíclica son:

- *Electrodo de trabajo*: electrodo de pasta de carbono (CPE) con mineral de calcopirita o su concentrado.
- *Electrodo de referencia*: Ag/AgCl ($E = 0,220 \text{ V/ENH}$)

- *Contra-electrodo*: alambre de Pt de 1 mm de diámetro.

Los electrodos de pasta de carbón se componen de polvo de grafito sintético marca Sigma-Aldrich, con una granulometría inferior a 20 μm , la que se mezcla con un ligante (aceite mineral) y el material obtenido después del pre-tratamiento.

El pre-tratamiento consiste en mezclar mediante la técnica de roleo, cierta cantidad de concentrado con una dosis de NaCl sólido (15 kg/ton de concentrado), adicionar un 10% de agua destilada con respecto a la humedad de impregnación del material, seguido por la adición de ácido sulfúrico concentrado en cierto porcentaje referido al consumo estándar de ácido del concentrado de cobre. Este material se nebulizó con agua durante el periodo de reposo (15 y 30 días) para evitar su secamiento. Después del pre-tratamiento la muestras fueron analizadas por DRX y SEM.

Durante los experimentos voltamétricos, se modificó la concentración del ión cloruro en la solución, contrastando la respuesta con 0 y 70 g L^{-1} a dos temperaturas (25 y 70°C). Asimismo, bajo las mismas condiciones, se analizaron las muestras con pre-tratamiento con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ con tiempos de reposo de 15 y 30 días.

Las variables experimentales empleadas durante la voltametría se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la voltametría cíclica.

Variable	unidad	valor
Potencial de inversión positivo	mV/ENH	1100
Potencial de inversión negativo	mV/ENH	-400
Velocidad de barrido	mV s^{-1}	20
Tiempo estabilización del sistema	min	3
Valor potencial inicial de barrido	mV/ENH	450

Nota: ENH, referido al electrodo normal de hidrógeno



Figura 1. Celda electroquímica de 10 mL con chaqueta termostatazada.



Figura 2. Electrodo CPE

El concentrado previo a la lixiviación es pre-tratado de acuerdo a la metodología indicada anteriormente.

El concentrado de calcopirita es lixiviado en un reactor agitado a 800 rpm, mostrado en la Figura 3. El porcentaje de sólidos de la pulpa es de 25%. Se toman alícuotas de solución periódicamente para ser analizadas por cobre, mediante espectrofotometría de absorción atómica.

El concentrado se lixivia a una temperatura de 70 °C.

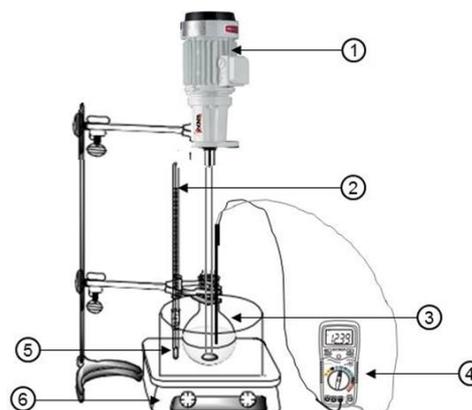
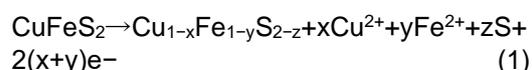


Figura 3. Diagrama esquemático del reactor de lixiviación. (1) mezclador vertical, (2) controlador de temperatura, (3) reactor de vidrio, (4) pH-meter y ORP, (5) baño termostático, (6) placa calefactora.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

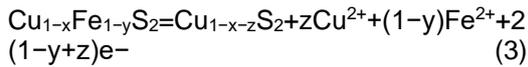
De acuerdo a lo reportado en la Figura 3 y en concordancia con lo observado por otros investigadores [Lázaro, 1995; Lu, 2000; Mikhlín, 2004; Zeng, 2011; Ghahremaninezhad, 2013; Eghbalnia, 2011; Price, 1986], el pico A1 correspondería a la oxidación parcial de la calcopirita en una estructura intermedia descrita por la ecuación (1).



El pico A2 puede asociarse a la oxidación de la calcosina a un sulfuro no estequiométrico (Cu_{2-x}S) deficiente en cobre, [Price, 1986]. Si la carga asociada al pico A2, fuese la misma que la de los picos C3 y C4, es probable que el valor de x sería muy cercano a 1, formándose covelina (CuS), como producto principal [Lázaro, 1995; Lu, 2000; Mikhlín, 2004]. Por lo tanto el pico A2 puede asociarse a la reacción (2).



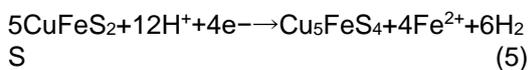
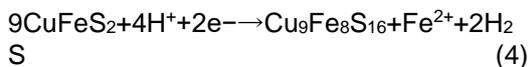
De acuerdo a lo propuesto recientemente, el pico A2 también puede corresponder a la oxidación del polisulfuro formado en el pico A1 de acuerdo a la reacción (3) [Eghbalnia, 2011].



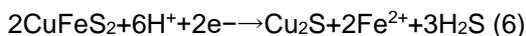
De acuerdo a lo propuesto por algunos investigadores, el pico A3 corresponde a la oxidación de H_2S a S^0 , adicionalmente todo el cobre metálico formado en el barrido catódico, será oxidado a Cu^{2+} en esta región de potenciales [Price, 1986; Lu, 2000].

Los picos C1 y C2 reflejan la reducción de los productos formados en el pico A1 y A2. Las diferencias de área entre los picos anódicos A1, A2 y picos catódicos C1 y C2 indican que la reacción no es completamente reversible. Esta observación es consistente con los resultados sugeridos por otros investigadores [Lázaro, 1995; Lu, 2000]. Por lo tanto ambos picos observados pueden asociarse a las reducciones de polisulfuros formados.

El pico de reducción C3, es atribuido a la reducción de la calcopirita que quedó sin reaccionar, formando como producto intermedio la talkanita ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$) o la bornita (Cu_5FeS_4) de acuerdo con las ecuaciones (4) y (5) [Biegler, 1976; Lázaro, 1995; Lu, 2000; Eghbalnia, 2011].



A potenciales más negativos que el pico C3, se forma la calcosina (Cu_2S), donde el hierro se elimina completamente de la estructura de la calcopirita tal como se muestra en la ecuación (6), lo cual corrobora lo planteado por algunos autores [Eghbalnia, 2011; Zeng, 2011] y representaría el pico C4.



De acuerdo a lo presentado en las Figuras 4 y 5, en la medida que se incrementa el ión cloruro en la solución, aumenta la amplitud del pico A1, indicativo de que el compuesto es más conductor y consecuentemente sería menos amorfo.

Adicionalmente, el incremento de intensidad de corriente, denotaría una mayor formación másica del compuesto.

En el barrido en oxidación, se observa que los compuestos formados a las diferentes concentraciones de cloruro, son los mismos. Sin embargo el único que exhibe un cambio en su cristalinidad es el pico A1, que corresponde a la formación del polisulfuro no estequiométrico de Cu-Fe-S , el cual se forma de acuerdo a la reacción (1) sugerida por varios investigadores. Las dos ondas observadas en algunos picos A1, darían cuenta de una oxidación incompleta o en dos etapas, dicha observación fue sugerida previamente por varios investigadores [Lázaro, 1994; Stankovic, 1986]. Stankovic, propuso que estas dos etapas pueden ser descritas de acuerdo a las reacciones (7) y (8), con una cinética lenta y rápida, respectivamente.

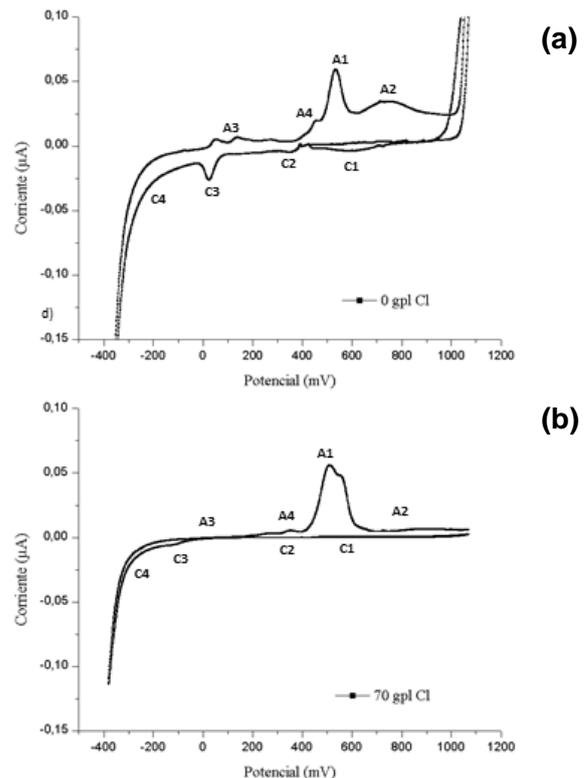
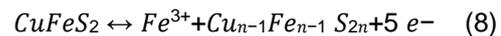
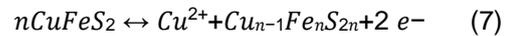


Figura 4. Voltametría cíclica CPE- CPY sin pre-tratamiento en solución 0,1M H_2SO_4 , a 25°C , con: a) 0 gpl Cl^- y b) 70 gpl Cl^-

De acuerdo a lo presentado en la Figura 5, en relación a la formación de compuestos a 70°C, se observa similitud con lo ocurrido a 25°C. Sin embargo, la intensidad de corriente de los picos, en oxidación es mayor a 70°C respecto a los obtenidos a 25°C, indicando una mejora significativa de la cantidad de materia transformada. Se puede notar además, que el pico A3 de la formación de azufre, no se detecta, probablemente debido a su rápida transformación a ión sulfato, favorecida por una alta temperatura y la acción del ión sodio.

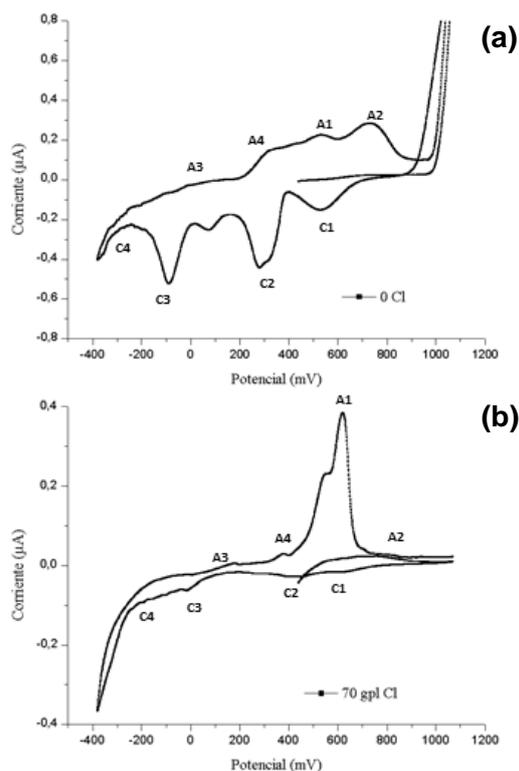


Figura 5. Voltametría cíclica CPE- CPY con pre-tratamiento en H_2SO_4-NaCl , 15 días de reposo en solución a 0,1M H_2SO_4 , a 25°C con: a) 0 gpl Cl^- y b) 70 gpl Cl^- .

El mayor tiempo de reposo, favorece condiciones más oxidativas en el concentrado. Asimismo, las reacciones de reducción producidas en el medio cloruro, ocurren con una menor intensidad de corriente, lo cual podría asociarse a una mayor solubilidad de los compuestos formados en el medio. En función de los

resultados analizados previamente se puede resumir que:

El incremento de la concentración de cloruro a cualquier temperatura, promueve la formación de polisulfuros con una mayor cristalinidad.

La disminución de la intensidad de corriente del pico de formación del polisulfuro de cobre con el incremento del ión cloruro, estaría relacionado con su mayor solubilidad en el medio acuoso.

A mayor temperatura y en presencia de cualquier concentración de ión cloruro se favorece la formación de un polisulfuro de cobre de mayor cristalinidad y solubilidad en el medio respectivo, así como también la oxidación del azufre elemental a ión sulfato.

A mayor tiempo de reposo del concentrado y con un pre-tratamiento de H_2SO_4-NaCl , se favorece una mayor solubilidad del polisulfuro de cobre en el medio acuoso, conducta que estaría relacionada con la disminución de la intensidad de corriente.

Los mejores resultados de extracción de cobre desde concentrados de calcopirita se pueden lograr después de un pre-tratamiento, 30 días de reposo y lixiviación agitada o en tambores a 70 °C. En estas condiciones se evita la formación de azufre elemental y de sulfuros metálicos insolubles.

Los análisis de DRX, Figura 7-a, muestran que el concentrado sin pre-tratamiento presenta en la capa de productos de reacción la presencia de azufre elemental. Sin embargo, la muestra de concentrado sometida a este pre-tratamiento, Figura 7-b, no exhibe la presencia de este elemento, que en este caso se encuentra formando un compuesto del tipo Na_2S , señalando la importancia del ión sodio.

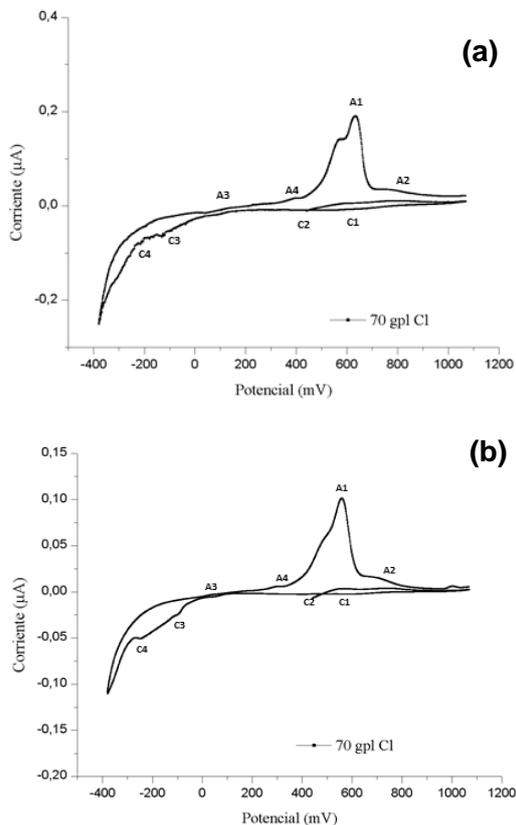


Figura 6. Voltametría cíclica CPE- CPY con pre-tratamiento, en solución 0,1M H_2SO_4 y 70 g L^{-1} Cl^- , a $70^\circ C$, con diferente tiempo de reposo: a) 15 días, b) 30 días.

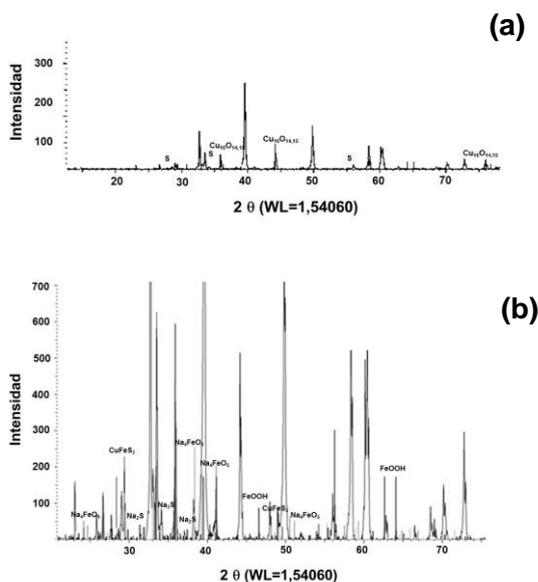
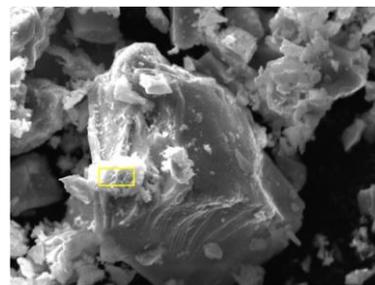


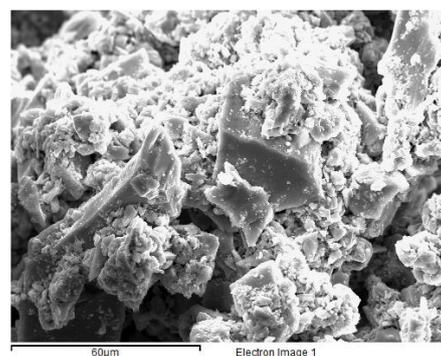
Figura 7. Análisis de DRX del concentrado: a) sin pre-tratamiento; b) con pretratamiento.

Para analizar la morfología de los productos de reacción, formados por efecto del pre-tratamiento en medio H_2SO_4 y en H_2SO_4-NaCl , se obtienen imágenes mediante SEM, de muestras de concentrado calcopirítico, a diferentes tiempos de reposo.



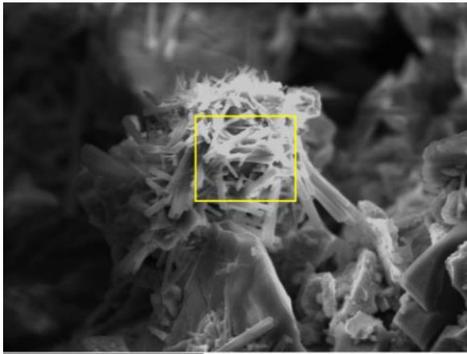
Elemento	Porcentajes	
	Peso	Atómico
O	11,45	22,06
S	32,47	31,20
Fe	22,00	12,14
Cu	24,62	11,94

Figura 8. Análisis SEM de concentrado calcopirítico sin pre-tratamiento.



Elemento	Porcentajes	
	Peso	Atómico
O	16,07	35,06
S	28,07	30,56
Fe	25,88	16,17
Cu	26,97	14,82

Figura 9. Análisis SEM de concentrado calcopirítico con pre-tratamiento y reposo de 15 días.



Elemento	Porcentajes	
	Peso	Atómico
O	48,4	63,36
Na	7,30	6,65
S	19,74	12,90
Fe	11,19	4,20
Cu	5,47	1,80

Figura 10. Análisis SEM de concentrado calcopirítico con pre-tratamiento y reposo de 30 días.

Las Figuras 7 a la 10, muestran la importancia del reposo para fijar en la capa de productos el ión sodio. En efecto, a los 30 días de reposo es posible identificar a través del análisis SEM la presencia de este ión, que contrastado con los análisis de DRX mostrados en la Figura 6, sugieren la formación de compuestos de sulfuros y sulfatos de sodio. Además, en los productos de reacción no se evidencia la presencia del elemento cloro o compuestos en los que participe. Esto validaría la ocurrencia de la reacción (9).



La formación de sulfato de sodio u otros compuestos asociados al azufre durante el pre-tratamiento, estarían asociados a generación de HCl gaseoso. Este compuesto podría difundir fácilmente a través de los poros de los productos formados para continuar con la transformación de la calcopirita en polisulfuros de cobre de mayor solubilidad, desprendiéndose el cloro en forma gaseosa.

Los resultados obtenidos permiten responder el por qué de las diferencias significativas observadas en la extracción

de cobre desde un concentrado de calcopirita (ver Figura 10) cuando se incluye el pre-tratamiento del concentrado y la influencia de la dosis de cloruro de sodio sólido por tonelada de concentrado tratado.

El concentrado sin pre-tratamiento es prácticamente insoluble en una solución ácida a pH=2 y 60 g L⁻¹ en la solución lixivante. Con 15 kg NaCl/ton de concentrado y un reposo de 20 h, se alcanza una extracción de cobre de 80% después de 25 h de lixiviación. Esta cinética de extracción se puede incrementar significativamente si se aumenta el tiempo de reposo. Asimismo, el tiempo de reposo puede disminuirse grandemente, si el pre-tratamiento se realiza en un reactor cerrado.

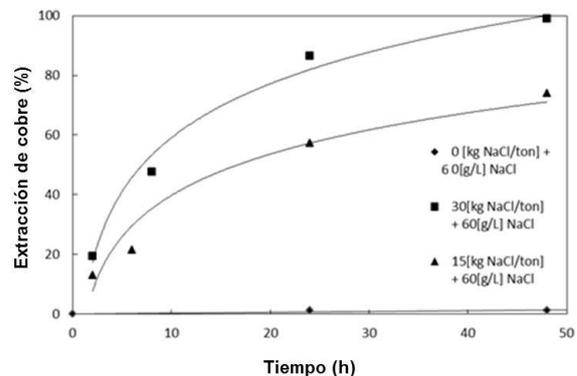


Figura 11. Cinética de extracción de cobre de concentrado calcopirítico, pre-tratado con diferentes dosis de NaCl sólido y reposo de 30 días. Lixiviado a pH=2 y 60 g L⁻¹ Cl⁻.

4. CONCLUSIONES

Los principales resultados de este estudio son:

- El pre-tratamiento de la calcopirita y el reposo, resultan fundamentales para la disolución de esta especie mineral en un medio ácido, lográndose con un reposo de 20 h, una extracción de cobre de 80% después de 25 h de lixiviación.
- La morfología de la capa pasivante en presencia de iones cloruro está



asociada a estructuras cristalinas más porosas, que facilitan el transporte de reactivos, debido al ión sodio y un potencial redox por debajo de los 500 mV.

- El ión sodio promueve la formación de compuestos del tipo sulfato de sodio, a temperaturas sobre 50 °C, evitando la formación de azufre elemental, considerado como una verdadera barrera cinética. La porosidad de este sulfato de sodio se ve favorecida por la presencia de pirita.
- Los polisulfuros de cobre y otros metales observados en los productos de reacción después del pre-tratamiento, no muestran la presencia de cloruro, lo que indicaría que en esta fase su participación en el mecanismo es como HCl gaseoso, condición altamente favorable para la difusión del protón.

REFERENCIAS

Arce, M., González, I., (2002). A Comparative Study of Electrochemical Behavior of Chalcopyrite, Chalcocite and Bornite in Sulfuric Acid Solution. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 67, pp. 17-28.

Biegler, T., Swift, D., (1976). The Electrolytic Reduction of Chalcopyrite in Acid Solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 6(3), pp. 229-235.

Dreisinger, D., (2006). Copper Leaching From Primary Sulfides: Options for Biological and Chemical Extraction of Copper. *Hydrometallurgy*, 83(1), pp. 10-20.

Dutrillac, (1978). The Kinetics of Dissolution of Chalcopyrite in Ferric Ion Media. *Metallurgical Transactions B*, 9(3), pp. 431-439.

Dutrillac, J., (1990). Elemental Sulphur Formation During the Ferric Chloride Leaching of Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 23(2), pp. 153-176.

Eghbalnia, M., Dixon, D. G., (2011). Electrochemical Study of Leached Chalcopyrite Using Solid Paraffin-based Carbon Paste Electrodes. *Hydrometallurgy*, 110(1), pp. 1-12.

Ghahremaninezhad, A., Dixon, D. G., Asselin, E., (2013). Electrochemical and XPS Analysis of Chalcopyrite (CuFeS₂) Dissolution in Sulfuric Acid Solution. *Electrochimica Acta*, 87(0), pp. 97-112.

Hackl, R., Dreisinger, D., Peters, E., King, J., (1995). Passivation of Chalcopyrite During Oxidative Leaching in Sulfate Media. *Hydrometallurgy*, 39(1), pp. 25-48.

Ibáñez, J., Ipinza J., Vásquez J., (2013). Copper Concentrate Leaching in Chloride-Sulfate Medium. *Copper – 2013*, Santiago, Chile, pp. 13-25.

Ipinza, J., (2014). Termodinámica de la Lixiviación de Cobre con Agua de Mar. *RIL Edits*, pp. 199-221.

Lázaro, I., (1995). The Use of Carbon Paste Electrodes with Non-conducting Binder for the Study of Minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 38(3), pp. 277-287.

Lu, Z., Jeffrey, M., Lawson, F., (2000). An Electrochemical Study of the Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions. *Hydrometallurgy*, 56(2), pp. 145-155.

Lu, Z., Jeffrey, M., Lawson, F., (2000). The Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions. *Hydrometallurgy*, 56(2), pp. 189-202.

Lundström, M., (2005). Leaching of Chalcopyrite in Cupric Chloride Solution. *Hydrometallurgy*, 77(1), pp. 89-95.

Mikhlin Y., (2004). Spectroscopic and Electrochemical Characterization of the Surface Layers of Chalcopyrite (CuFeS₂) Reacted in Acidic Solutions. *Applied Surface Science*, 225(1), pp. 395-409.

Quispe, N., (2015). Estudio Electroquímico Preliminar del Mecanismo Cinético de la Lixiviación de la Calcopirita en Medio Ácido Sulfúrico-Cloruro de Sodio. *Memoria de*



Título, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Chile, pp. 10-25.

Peacey, J., Robles, E., (2004). Copper Hydrometallurgy–Current Status, Preliminary Economics, Future Direction and Positioning Versus Smelting. *中国有色金属学会会刊: 英文版*, 14(3), pp. 560-568.

Peters, E., (1976). Direct Leaching of Sulfides: Chemistry and Applications. *Metallurgical Transactions B*, 7(4), pp. 505-517.

Price, D., Warren, G., (1986). The Influence of Silver Ion on the Electrochemical Response of Chalcopyrite and Other Mineral Sulfide Electrodes in Sulfuric Acid. *Hydrometallurgy*, 15(3), pp. 303-324.

Stankovic, Z., (1986). The Anodic Dissolution Reaction of Chalcopyrite. *Erzmetall*, 39(12), pp. 623-628.

Warren, G., Wadsworth, M., El-Raghy, S., (1982). Passive and Transpassive Anodic Behavior of Chalcopyrite in Acid Solutions. *Metallurgical Transactions B*, 13(4), pp. 571-579.

Zeng W., Qiu, G., Zhou, H., Chen, M., (2011). Electrochemical Behaviour of Massive Chalcopyrite Electrodes Bioleached by Moderately Thermophilic Microorganisms at 48 °C. *Hydrometallurgy*, 105(3), pp. 259-263.