

# Sulfuración de calcopirita

## Sulfurization of chalcopyrite

Quiroga, V<sup>1</sup>  
Orozco, I<sup>1</sup>  
Bazan, V<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.

<sup>2</sup>CONICET - UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.  
[iorozco@unsj.edu.ar](mailto:iorozco@unsj.edu.ar)



## RESUMEN

**E**n Argentina los minerales sulfurados de cobre más comunes son los sulfuros primarios como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Este mineral es considerado muy refractario para la extracción del cobre, cuando se utilizan procesos hidrometalúrgicos. La recuperación del cobre desde un mineral como la calcopirita a través del proceso de lixiviación es compleja, principalmente porque la disolución tiene una cinética muy lenta en la mayoría de los medios de extracción. En contraste, la lixiviación de calcopirita sulfurada para producir cobre es un proceso muy atractivo debido a que la disolución tiene una cinética rápida y es un proceso muy selectivo en medio cloruro.

La sulfuración de calcopirita, es un proceso pirometalúrgico en el que se transforma al mineral en una mezcla de covelina ( $\text{CuS}$ ), y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) mediante un proceso de tostación en presencia de azufre elemental. En este trabajo se realizó una tostación a una calcopirita en presencia de azufre elemental y se analizó la conversión de fases para distintas condiciones operacionales de temperaturas, tiempos y concentraciones de azufre elemental. La caracterización química y mineralógica tanto de reactivos como de productos se realizó mediante análisis químicos y técnicas de microscopía óptica. Conjuntamente se optimizaron las condiciones operacionales de tostación del concentrado sulfurado proveniente de flotaciones roughers. Las variables operacionales en estudio fueron temperatura, tiempo, y concentración de azufre elemental necesarios para obtener  $\text{CuS}$  y  $\text{FeS}_2$ . Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en mufla utilizando una granulometría constante del mineral de 100 mallas. Los parámetros estudiados fueron los siguientes: rango de temperatura de tostación comprendido entre 300 y 400 °C, periodo de tiempo de reacción entre 20 y 45 min y concentraciones de azufre elemental del 2 al 6%.

**Palabras Clave:** calcopirita, sulfuración, pirometalurgia.

## ABSTRACT

The most common copper sulphide minerals in Argentine are primary sulphides such as chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). This mineral is very refractory for the extraction of copper, when hydrometallurgical processes are used. The recovery of copper from a mineral such as

chalcopirita through the leaching process is complex, mainly because its dissolution has a very slow kinetics in most extraction media. In contrast, the leaching of sulfurized chalcopirita to produce copper is a very attractive process because the leaching has a fast kinetic and is a very selective process in chloride medium.

The sulfurization of chalcopirita is a pyrometallurgical process to transform the mineral into a mixture of coveline (CuS), and pyrite (FeS<sub>2</sub>) through a roasting process in the presence of elemental sulfur.

In this work was studied the roasting of the chalcopirita in the presence of elemental sulfur and the phase conversion was analyzed for different operational conditions of temperatures, times and concentrations of elemental sulfur. The chemical and mineralogical characterization of the reagents and products were obtained through chemical analysis and optical microscopy, At the same time, were optimized the operational conditions of roasting the sulfurized concentrate from rougher flotation. The operational variables under study necessary to obtain CuS and FeS<sub>2</sub> were the following: roasting temperature range, between 300 and 400 °C, reaction time period, between 20 and 45 min and elemental sulfur concentrations of 2 to 6%. A muffle furnace was used to performed de experimental test.

**Keywords:** chalcopirita, sulfuration, pyrometallurgy.

## INTRODUCCIÓN

La producción de cobre tradicionalmente se ha llevado a cabo a partir de minerales sulfurados como la calcopirita siendo este el mineral de cobre más común en Argentina. El proceso metalúrgico más utilizado para la obtención del cobre es por vía pirometalúrgica, el cual involucra las etapas de fusión, conversión y refinación.

Por otro lado, la vía hidrometalúrgica ha sido considerada por muchos años como una alternativa viable y menos contaminante que la pirometalúrgica para procesar concentrados de cobre. Sin embargo, la lixiviación directa de los concentrados calcopiríticos presenta problemas relacionados con la baja cinética de disolución de la calcopirita [1-3] y también problemas relacionados con la precipitación y descarte de gran cantidad de hierro que se disuelve junto con el cobre. Por lo tanto, un tratamiento que modifique la mineralogía de la calcopirita para convertirla en sulfuros simples de cobre y hierro facilitaría mu-

cho su tratamiento mediante lixiviación. Según distintos resultados reportados por la bibliografía [4-5] la calcopirita presenta una cinética de disolución muy lenta, inclusive trabajando en medios fuertemente oxidantes y a altas temperaturas. Otro inconveniente encontrado es la baja selectividad de la lixiviación cuando están presentes cobre y hierro, por ello es muy poco factible la separación de ambos metales usando el proceso de lixiviación. Además, la precipitación y descarte del hierro de las soluciones de lixiviación de calcopirita es un problema grave ya que los precipitados tienen un alto potencial contaminante y requieren de sistemas de confinamiento especiales y caros para prevenir daños ambientales [6-7].

En el presente trabajo se estudió la reacción de calcopirita con azufre elemental (reacción de sulfuración) a temperaturas moderadas de tostación, previo al proceso de lixiviación. De esta manera es posible transformar el sulfuro de cobre en especies más fáciles de lixiviar. Los estudios realizados mostraron que si la sulfuración de calcopirita se realiza en el rango de temperaturas 300 - 400 °C mineral se transforma en las fases covelina y pirita, según la siguiente reacción global:



La reacción (1) es la más deseada puesto que la calcopirita se transforma en sulfuros separados de cobre y de hierro. Tanto la pirita como la covelina son especies mineralógicas más fáciles de lixiviar con soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{O}_2$ . Las condiciones de lixiviación serán estudiadas posteriormente en otro trabajo de investigación.

## PARTE EXPERIMENTAL

La muestra estudiada es un concentrado  $M_1$ , proveniente de flotaciones roughers a la cual se le realizaron análisis químico y mineralógico.

La composición química se determinó realizando un ataque de la muestra mediante digestión ácida y posteriormente se estableció la concentración de la solución utilizando las técnicas de espectrometrías de absorción atómica (AA), en un equipo Perkin Elmen AA 100 y de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en un equipo Perkin Elmen 7300 DV. La determinación de azufre total se realizó mediante la técnica clásica y tradicional de precipitación gravimétrica.

Para la caracterización mineralógica de las muestras, se utilizó el siguiente equipamiento: un microscopio óptico de polarización Leica DM 2700 P con luz reflejada y objetivos 20X, 40X y 60X, provisto de una cámara de video Leica DFC 295; un equipo de difracción de rayos X Shimadzu modelo 6100, usando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,540600 \text{ \AA}$ ) y monocromador CM-3121. El equipo fue operado a 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión con un ángulo de barrido ( $2\theta$ ) comprendido entre  $5^\circ$  y  $90^\circ$ . Para la interpretación de fases minerales, se empleó el software Match 3, comparando el difractograma experimental con las distintas especies minerales insertas en la base de datos COD (Crystallography Open Database).

### **Ensayos experimentales de tostación**

La tostación se llevó a cabo en un horno mufla. Las muestras se colocaron en capsulas de porcelana, con el objetivo de no ingresar interferentes y en cada ensayo se utilizó una masa de 10,00 g, la cual fue medida en una balanza de precisión de 4 dígitos.

Se diagramaron las tostaciones de la siguiente manera:

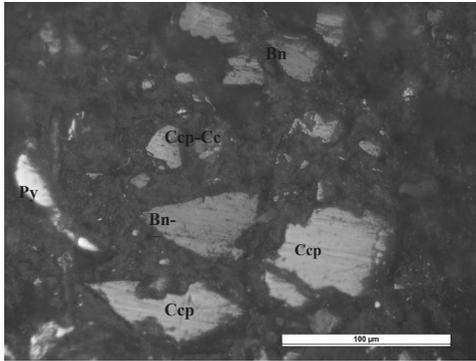
- 1- Variación de la temperatura:  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ .
- 2- Variación de tiempo: 20min, 30 min y 45 min.
- 3- Variación de la concentración de azufre elemental: del 2 al 6%.

Una vez parametrizadas las condiciones de tiempo y temperatura, para las cuales se obtienen la conversión de fases de calcopirita a piritita y covelina, se fijaron las condiciones operacionales óptimas de sulfurización.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Análisis Mineralógico**

Los resultados del análisis mineralógico de la muestra de cabeza  $M_1$ , realizado mediante la técnica de microscopía óptica se presentan en la Figura 1. Los resultados indican que el sólido está compuesto mayoritariamente por minerales de calcopirita, calcopirita ligada a calcosina y/o covelina, piritita, calcosina, covelina, bornita, bornita ligada a calcosina/covelina y una muy escasa cantidad de magnetita. En la Figura 2, se presenta el difractograma de  $M_1$ .



**Ccp:** Calcopirita  
**Cc:** Calcosina  
**Bn:** Bornita  
**Py:** Pirita

Figura 1. Micrografía de la muestra de cabeza  $M_1$ .

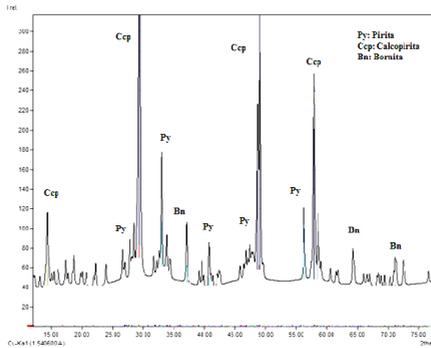


Figura 2. Difractograma de la muestra de cabeza  $M_1$ .

### Análisis químico

La composición química de la muestra se puede observar en la Tabla 1. Los concentrados obtenidos revelan una composición acorde a la esperada dado su origen. Los elementos de interés son el Cu y Fe para la muestra cabeza  $M_1$  analizada. Se puede decir que los valores en Cu, Fe y S son coincidentes con observado en el análisis mineralógico. Los resultados del análisis químico se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la muestra M<sub>1</sub>.

	Cu (%)	Fe (%)	S (%)	Al (%)	As (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Mn (%)	Mo (%)	Na (%)	Pb (%)	Si (%)	Zn (%)
M <sub>1</sub>	19,17	25,08	35,25	0,30	0,13	0,10	0,19	0,17	0,01	0,30	0,08	0,04	0,04	0,12

### Análisis de las variables operativas

Las Figuras 3 y 4 se muestran los resultados de la variación de la concentración de Cu y Fe para distintas temperaturas y tiempos de sulfuración.-

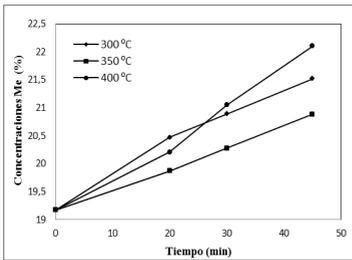


Figura 3. Variación de la concentración de Cu en función de la temperatura

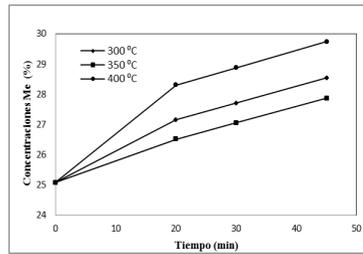
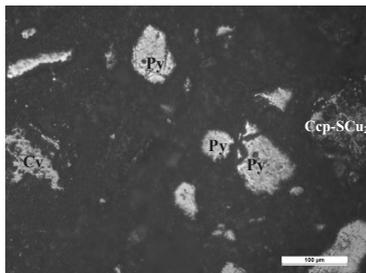


Figura 4. Variación de la concentración de Fe en función de la temperatura.

En las Figuras 3 y 4 se observa que a 400 °C y 30 minutos el concentrado sulfurado presenta una conversión más rápida, tanto para el Cu como para el Fe. A 45 minutos y 400 °C, se logra prácticamente la conversión total de la calcopirita.

Los resultados de los estudios de microscopia, aplicados al concentrado sulfurado en las condiciones mencionadas, se muestran en la Figura 5.



Ccp: Calcopirita  
Cv: Covellina  
Py: Pirita

Figura 5. Micrografía de M<sub>1</sub> luego de ser tratada a 400 °C durante 45 min.

La variación de la concentración de azufre durante el proceso de sulfuración, en distintas condiciones de trabajo, se presentan en las Figuras 6 y 7. En ellas se observa que la concentración de azufre no modifica considerablemente la conversión de fases. Es decir, el comportamiento del Cu y del Fe son similares a diferencia a lo que ocurre con la Por lo tanto, para trabajar se seleccionó una relación molar de Cu:Fe:S=1:1:1. De esta manera, ingresan menos interferentes en el proceso de lixiviación siguiente, el cual es necesario para lograr la recuperación de cobre de un concentrado.

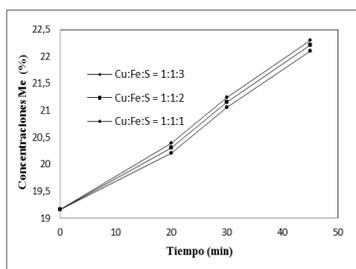


Figura 6. Variación de concentraciones de Cu en función de las concentraciones de azufre a 400 °C.

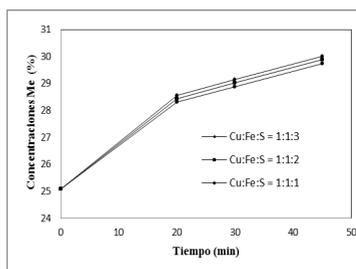


Figura 7. Variación de concentraciones de Fe en función de las concentraciones de azufre a 400 °C.

## CONCLUSIONES

El proceso de sulfuración es más rápido a temperaturas superiores a 350°C, y para 400 °C la conversión es total.

La variación de la concentración de azufre durante la tostación del concentrado calcopirítico no es condicionante para la obtención de sulfuros de cobre más simples. Por lo tanto, se puede trabajar con relaciones estequiométricas semejantes entre S, Cu e Fe.

Por otro lado, los resultados obtenidos experimentalmente y los datos bibliográficos permiten concluir que los parámetros operacionales óptimos, para los cuales se obtiene la mejor conversión de fases, durante el proceso de sulfuración de calcopirita son: 400 °C, 40 min y una relación molar estequiométrica de Cu:Fe:S=1:1:1.

De esta manera se obtienen los sulfuros de cobre más simples, como son la covelina y piritita. Los cuales presentan lixivitaciones más rápidas y sencillas que la calcopirita. Estudios a posteriori brindaran

las óptimas condiciones operacionales de lixiviación con soluciones de  $H_2SO_4$ - $NaCl$ - $O_2$ , para las cuales se obtienen las mayores recuperaciones de cobre.

## REFERENCIAS

1. T. Ibáñez y L. Velásquez. “Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados”. *Metalurgia*. 49; 131-144. 2013.
2. R. Padilla. “Tecnologías Limpias en la Metalurgia de Sulfuros: Producción de Cobre por Sulfurización y Lixiviación”. *Meta-lúrgica*. 29; 2010.
3. J.C. Fuentes, G.T. Lapidus, F.M. Doyle. “A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopirite”. *Hydrometallurgy Elsevier*. 92; 26-33. 2008.
4. O.J. Solis-Marcial, G.T. Lapidus. “Improvement of chalcopirite dissolution in acid media using polar organic solvents”. *Hydrometallurgy Elsevier*. 131; 120-126. 2013.
5. J. A. Salcedo y C. R. Rodríguez. “Obtención de Cobre por Hidrometalurgia de Sulfuros”. *Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2; 1982.
6. H.R. Watling. “Chalcopirite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options”. *Hydrometallurgy Elsevier*. 146; 96 -110. 2014.
7. L. Jianming, D. Dreisinger. “Copper leaching from chalcopirite concentrate in  $Cu(II)/Fe(III)$  chloride system”. *Minerals Engineering Elsevier*. 45; 185-190. 2013.