



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I  
ENGINYERIA METAL·LÚRGICA

PROGRAMA DE DOCTORAT D'ENGINYERIA DEL MEDI  
AMBIENT I DEL PRODUCTE.  
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA.  
BIENNI 2.002 – 2.004

**CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE  
FUNDICIÓN DE COBRE Y ESTABLECIMIENTO  
DE RUTAS DE PROCESADO**

Autor: ALEJANDRO MORALES SOTO

Directores:

Dra. Montserrat Cruells Cadevall

Dr. Antoni Roca Vallmajor

Barcelona, octubre 2.006

# 1. INTRODUCCIÓN.

## 1.1. Antecedentes sobre los polvos de fundición de cobre.

Se entiende por polvos de fundición de cobre a todo material particulado de tamaño fino, que ha sido arrastrado por los diferentes flujos gaseosos del proceso pirometalúrgico de las menas sulfuradas de cobre o que se han formado durante dicho arrastre.

### 1.1.1. Génesis de los polvos de fundición de cobre.

El origen del cobre tiene dos fuentes; el cobre primario proviene de la producción de mina y el cobre secundario es el recuperado desde chatarra de cobre y/o aleaciones. La producción de cobre primario es entre 6 a 10 veces la producción de cobre secundario [1].

Los recursos mineros de la producción de mina corresponden a dos tipos de menas, las oxidadas y las sulfuradas; las menas sulfuradas son el principal recurso primario de cobre, pues la producción de cobre primario desde éstas sobrepasa en 4 veces la producción de cobre desde las menas oxidadas.

Las menas sulfuradas de cobre son mezclas de minerales sulfurados de cobre, hierro y otros elementos. El proceso de producción de cobre desde estas menas es a alta temperatura, es un proceso pirometalúrgico. La Figura 1.1 representa un esquema general del proceso pirometalúrgico del cobre [2].

Las menas sulfuradas tienen concentraciones de cobre o leyes que oscilan entre 0,5 a 2%; estas leyes de cobre exigen, por consideraciones económicas, una etapa de concentración previa al proceso pirometalúrgico para aumentar el contenido de cobre a niveles de 30 a 40% (concentración por flotación) en el flujo a fundir.

Los concentrados de las menas sulfuradas de cobre contienen otros elementos, además del cobre y del hierro, que pueden ser valiosos o impurezas contaminantes; estos elementos, como Mo, Zn, Re, Ag, Au, As, Bi, etc., se distribuyen en los distintos flujos del proceso pirometalúrgico. Este proceso consiste, en resumen, en una primera etapa de fusión, en una segunda etapa de conversión y por último en una etapa de afino al fuego.

El proceso pirometalúrgico produce cobre metálico con un nivel de pureza inadecuado para las necesidades y exigencias del mercado; por esta razón el cobre producido en este proceso debe ser afinado electrolíticamente. El producto final de este proceso es el cobre comercial de alta pureza.

Los gases de salida son producto de las reacciones de oxidación, que ocurren en los reactores, más el nitrógeno y el oxígeno de los gases comburentes alimentado a los hornos. En la fusión estos flujos de gases de salida arrastran partículas de concentrados y fundentes sin reaccionar, gotas de mata/escoria y elementos volatilizados, y que solidifican, tales como As, Sb, Bi y Pb; adicionalmente, tienen lugar reacciones entre dichos componentes y los gases de salida. La concentración de los polvos de la fusión de concentrados, en los gases de salida, varía en un rango de 0,1 a 0,25 kg/Nm<sup>3</sup> [3].

Estos materiales dentro de los gases de salida de las etapas de fusión y de conversión del proceso pirometalúrgico, constituyen los llamados polvos de fundición de cobre.

En el caso de los polvos de fundición de cobre sus elementos constituyentes, y sus concentraciones, dependen de las características de las menas sulfuradas que se procesan, de las especies mineralógicas presentes y de sus concentraciones, de los tipos de reactores utilizados en las etapas y de las condiciones en que se han operado las distintas etapas del proceso. Todos estos factores, que influyen en las características químicas de los polvos de fundición, explican la variabilidad de elementos, y concentraciones, presentes en estos flujos.

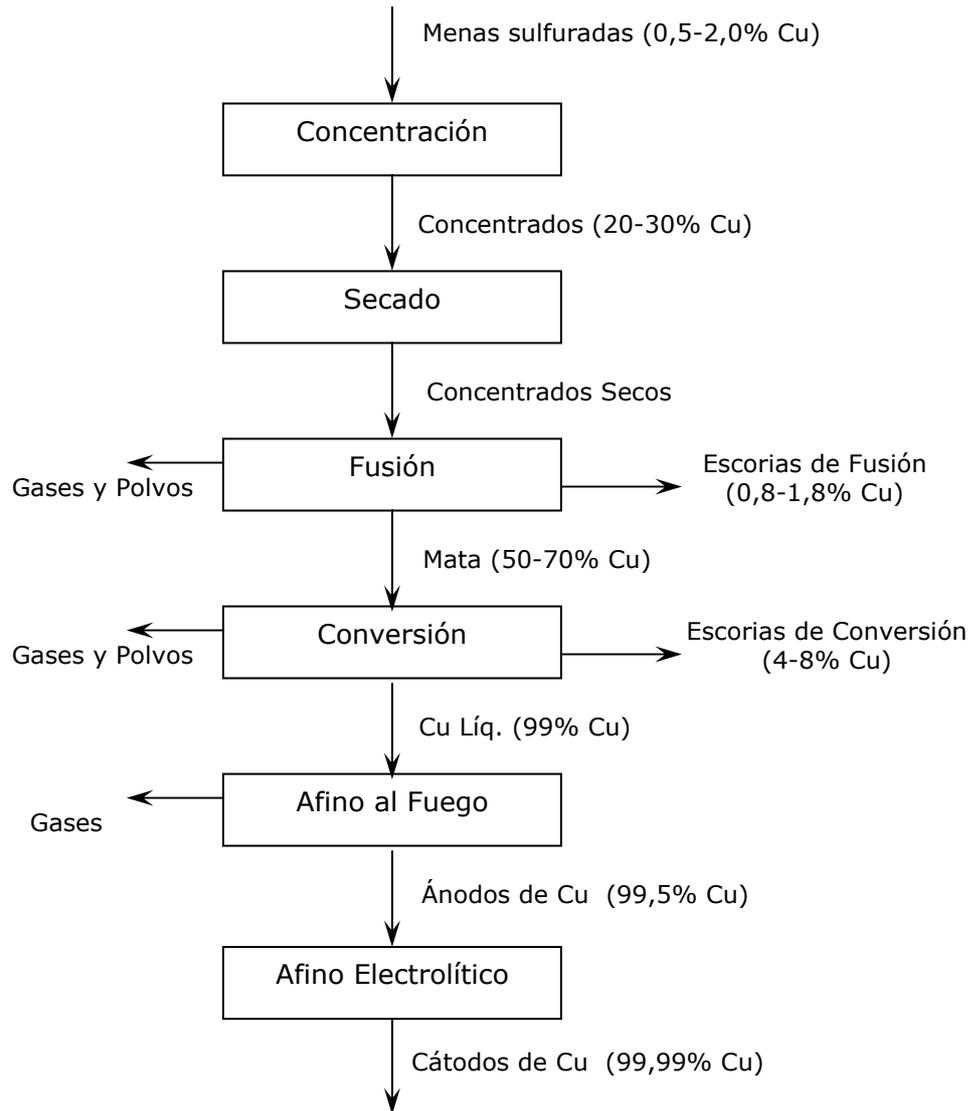


Figura 1.1. Esquema del proceso pirometalúrgico para el tratamiento de las menas sulfuradas de Cu.

### 1.1.2. Caracterización de los polvos de fundición.

*a) Algunos autores se han aproximado al conocimiento de la naturaleza de los polvos al determinar sus características de formación.*

Krivenko y Parfent'ev [4] caracterizaron las acreciones formadas en los conductos de salida de los gases del horno de Vanyukov y

determinaron que estaban formadas por tres capas. La primera, formada principalmente por condensación, desde la fase gas, en la que los componentes mayoritarios son sulfatos, óxidos y sulfuros de Cu, Ni y Fe; las otras dos capas formadas por el material arrastrado por los gases y que estaban compuestas mayoritariamente por ferritos.

Samuelsson et al. [5] estudiaron termodinámicamente los mecanismos de formación de los polvos generados en la etapa de conversión, obteniendo un modelo termodinámico que permitía predecir la generación química de los polvos según la temperatura y el flujo de aire. También establecieron que es posible condensar selectivamente compuestos de Pb, Zn y As a distintas temperaturas.

Swinbourne et al. [6], analizaron termodinámicamente la condensación de los polvos, en la fusión a mata de Cu, y la formación de acreciones; sus resultados muestran que la naturaleza química de los polvos varían mucho según la temperatura y la cantidad de O<sub>2</sub> presente en el enfriamiento.

Kyllo et al. [7], determinaron que la composición de los polvos de la conversión varían con la distancia entre su punto de muestreo y el horno, y que los componentes mayoritarios son gotas solidificadas de material eyectado en la etapa de soplado del convertidor, fundentes sin reaccionar y partículas condensadas, las que contenían la mayoría del Pb, del Zn y de las impurezas volátiles.

*b) Otros autores se han orientado a determinar las características físico-químicas de los polvos por diversas técnicas analíticas.*

Samuelsson et al. [8] y [11], caracterizaron polvos de tostación (etapa previa a la fusión en algunos procesos pirometalúrgicos), de fusión, de conversión y muestras de las calderas recuperadoras de calor de los gases de salida; las técnicas usadas fueron análisis químico, difracción de rayos X, microanálisis por energía dispersiva de

rayos X y análisis por microsonda electrónica. Sus resultados señalan que el polvo está compuesto de partículas pequeñas sólidas y/o líquidas transportadas: es la porción de arrastre mecánico (mata, escoria y  $\text{SiO}_2$ ), y por condensaciones de compuestos vaporizados: es la porción de formación química (compuestos de Pb, Zn, As y Bi); la proporción de una a otra depende de la etapa del proceso y el polvo químico tiene un tamaño menor al de la porción correspondiente al arrastre mecánico.

Markova et al. [9], analizaron polvos del horno de fusión instantánea y de las calderas recuperadoras de calor de los gases de salida; usaron las técnicas difracción de rayos X, análisis térmico-diferencial y análisis termogravimétrico. Los polvos presentan un alto grado de sulfatación, que tiene lugar principalmente en las calderas. La presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cataliza la oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  y las fases predominantes son  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$  entre los sulfuros.

Eatough et al. [10], usaron técnicas de análisis químico por volumetría, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X, para determinar compuestos químicos en los polvos procedentes de hornos de fusión. Los componentes identificados son sulfatos, sulfitos, azufre, arseniatos, fosfatos, fluoruros y cloruros.

Lastra-Quintero et al. [12], caracterizaron polvos de la fundición de cobre Kidd Creek determinando contenidos mayoritarios de Zn, Pb, Cu, As, Sn y Cd y minoritarios de Bi, Co e In, mientras que las fases predominantes fueron  $\text{PbSO}_4$ , ZnO,  $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ZnS,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Cu}_3\text{As}$ ; el polvo era 88 % menor a  $8\ \mu\text{m}$ .

Peuraniemi et al. [13] y [14], evaluaron la sulfatación de partículas oxidadas de polvos de fundición de un horno de fusión instantánea y de partículas sintéticas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en un reactor de lecho fluidizado. El material resultante lo caracterizaron mediante análisis químico, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X. Los resultados señalan que la sul-

fatación de las partículas sintéticas es menor que la sulfatación de las partículas del polvo y que la presión de O<sub>2</sub> influye favorablemente en la sulfatación y expande el rango de temperatura de la misma.

Según lo informado se puede establecer que los polvos de fundición de cobre, tanto de la fusión a mata como de la etapa de conversión, tienen un origen mixto: mecánico y químico. Las partículas de origen mecánico (arrastres de sólidos y líquidos) son de mayor tamaño que las de origen químico (condensados de material volatilizado) y sus componentes principales son los ferritos. El polvo de origen químico está formado por compuestos que se han volatilizado en la etapa de fusión y/o conversión; los elementos predominantes en estos compuestos son el Pb, Zn, As, Bi y Sb.

Además, los autores señalan que los factores principales que influyen en la formación y composición de los polvos son el origen de la mena, la presión de O<sub>2</sub>, la temperatura, la etapa del proceso (fusión o conversión) y el punto donde son captados los polvos (filtros, precipitadores electrostáticos, calderas de recuperación de calor, etc.).

### 1.1.3. Procesos de tratamiento de los polvos de fundición.

Los procesos para el tratamiento de los polvos de fundición de cobre encontrados en la revisión bibliográfica, están orientados a la recuperación de cobre, u otros metales de valor económico como el cinc, el germanio, etc., y para eliminar impurezas tóxicas y/o contaminantes como el As. Estos procesos son, en la gran mayoría de los casos, de tipo hidrometalúrgico y el resto son procesos de tipo piro-metalúrgico o mixtos.

Los procesos combinados, con etapas piro e hidrometalúrgicas, para el tratamiento de los polvos de fundición de cobre se resumen a continuación.

*a) Procesos mixtos: tostación y lixiviación.*

El primer grupo corresponde a los procesos con una etapa de tostación de los polvos seguido de una segunda etapa de lixiviación del producto tostado.

Mulale et al. [15] y Gorai et al. [16], mostraron los resultados de la tostación de polvos de fusión a mata de cobre y de la etapa de conversión, seguida de una lixiviación con  $H_2SO_4$  para recuperar Cu, Zn y Cd (polvos de fusión a mata) y sólo Cu (polvos de convertidor). En ambos casos informan de mejores recuperaciones en un proceso con tostación que sin él, alcanzando valores superiores al 95 % en la recuperación de Cu. Mulale et al. estudiaron los efectos de la concentración del ácido, la adición de  $Fe_2(SO_4)_3$ , la velocidad de agitación y la temperatura en la etapa de lixiviación. Gorai et al., señalan que la cinética de la lixiviación es de control mixto (difusivo y químico) y que la mejoría en la recuperación de Cu se debe a la oxidación de los sulfuros del metal. La temperatura de tostación óptima fue de  $600^\circ C$  y las condiciones óptimas de lixiviación fueron de  $80^\circ C$ , un tiempo de 4 horas, una relación sólido-líquido de 1:10 y una concentración de ácido del 10 %. En ambos trabajos se indica que la recuperación del Cu de las soluciones de lixiviación es por electro-obtención.

Vasilev et al. [17] y [18], aplicaron una tostación sulfatante a temperaturas entre  $450$  a  $500^\circ C$ , para recuperar In y Ge, como paso previo a la lixiviación con  $H_2SO_4$ . El calcinado o material sulfatado se sometió a una molienda antes de la lixiviación con  $H_2SO_4$  a  $80^\circ C$  de temperatura y una relación sólido-líquido entre 1:2 a 1:6. Las recuperaciones fueron del 80-85 % de In y 20 % de Ge. Para el caso de unas muestras de polvos de fusión a mata de cobre proponen recuperar el Ge con una tostación reductora, recuperar el sublimado de esta tostación y someterlo a una sulfatación con  $H_2SO_4$  concentrado a temperaturas entre  $350$  a  $400^\circ C$ . El producto obtenido se lixivió con  $H_2SO_4$ , a 353 K durante 90 min. La recuperación de Ge fue del 82%.

Yin et al. [19], proponen recuperar Cu de los polvos de fundición tostado aglomerados de éstos con cal hidratada seguido de una lixiviación en acopios del material calcinado y nodulizado con una solución de amoníaco y sal de amonio. El As y el S quedan insolubilizados en forma de sales de Ca y el Cu solubilizado como un complejo amoniacal. El Cu se recupera precipitándolo al evaporar el amoníaco; éste se capta y recircula al circuito de lixiviación.

Sarkisyan et al. [20], propusieron la eliminación del 95 % del As de los polvos originados en la etapa de conversión, tostándolos y, luego, lixiviando el tostado con soluciones saturadas de NaCl, en presencia de HCl; la recuperación de Cu, Pb, Bi y Cd, desde las soluciones de lixiviación es por multi-etapas de cementación y por electroobtención del Zn.

La Sumitomo Metal Mining Co.[21] patentaron la tostación de polvos de la etapa de conversión a 500°C, con aire, durante una hora, seguida de una lixiviación con agua. Los residuos eran lixiviados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a pH 1; el potencial redox se controlaba (con NaHS) a +150 mV para precipitar CuS. A las soluciones resultantes se adicionaba Zn en polvo, a pH 5, para precipitar Cd; después se ajustaba el potencial redox a 0 mV para precipitar As; finalmente se neutralizaba a pH 7 para recuperar el ZnCO<sub>3</sub>. Las recuperaciones fueron superiores al 90 %.

En los procesos resumidos en las referencias anteriores, se utiliza en primer lugar la tostación para oxidar, sulfatar o para eliminar el As en forma de óxido; la etapa de lixiviación permite recuperar diferentes elementos, como el In, Ge, Cd y Zn, según sea el propósito del proceso.

#### *b) Procesos mixtos: fusión y lixiviación.*

En el siguiente grupo de referencias se exponen procesos que proponen una etapa de fusión y una de lixiviación.

Smirnov et al. [22], estudiaron la fusión en horno eléctrico de una mezcla formada por polvos de fundición de cobre (con sulfato de Pb y Re en sus contenidos), escoria de la etapa de conversión,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , carbón metalúrgico y chatarra de Fe. El producto obtenido fue Pb crudo, escoria fundida y sublimados. El Bi, Ag y Au se concentraban en el Pb crudo; el Cu en la escoria, y el Re, Cd y Zn en los sublimados. La lixiviación se aplicó a los condensados para recuperar  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , esponja de Cd y  $\text{ZnSO}_4$ ; las recuperaciones fueron superiores al 75 %, excepto la del Zn que fue de un 27 %.

Pajak et al. [23], fundieron una mezcla de polvos de tostación y de fusión en una atmósfera levemente reductora, a temperaturas de 1.100 a 1.200 °C, agregándose al final del proceso chatarra de Fe para reducir el PbS a Pb; los gases de salida se mezclaron con aire para oxidar el Re a  $\text{Re}_2\text{O}_7$  y se recuperaron los condensados por lixiviación con agua durante dos horas y a temperaturas de 80 a 90°C, recuperando el Re con resina de intercambio iónico y se eluye con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HNO}_3$ .

Zhang et al. [24], recuperaron Cu y Zn desde los polvos por fusión a 650°C y durante 2 h.; el residuo se lixivió con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20% y una relación sólido-líquido de 1:3,5 a 333 K, durante una hora. El Fe quedó en el residuo final, el Cu se recuperó por electro-obtención y el Zn como  $\text{ZnSO}_4$ .

Shubinok [25] postuló un proceso con una etapa de lixiviación de los polvos con agua, a 20°C y con una relación sólido-líquido de 1:2, para posteriormente fundir el residuo. En la fusión se recuperaba Pb y de la solución de lixiviación se recuperó Zn, Cu, Cd, y Fe con resinas de intercambio iónico; el As se precipitó de la solución como  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Hanks et al. [26], lixiviaron polvos de fusión a mata de Cu con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y NaCl seguido de fusión en un horno al arco eléctrico. Mediante la reducción con C y NaOH en el baño metálico, se produjo BiOCl.

Este método se puede usar para los polvos de la etapa de conversión del Cu.

En estos procesos la etapa de fusión es para recuperar metales como el Pb, y la lixiviación se aplica a los condensados, producidos en esta etapa de fusión, o al producto de la fusión. En los dos últimos trabajos, la etapa de lixiviación es previa a la fusión de los residuos.

### *c) Procesos de tostación*

Los procesos que consideran sólo la tostación se orientan a eliminar el As. Fu et al. [27], obtienen que la eliminación de As es del orden del 92 % cuando la temperatura es de 600°C, el flujo de aire es de 0,16 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> y 1 hora de tostación.

Carter et al. [28], estudiaron la inmovilización del As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tostando mezclas de cal-cemento con polvos de fundición ricos en As; con este tratamiento se logra confinar una masa de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del orden del 22 % del peso total del residuo, pero la fase formada es arsenito de calcio que puede ser atacada por el CO<sub>2</sub> para descomponerse en As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y carbonato de calcio.

### *d) Procesos de fusión.*

Los procesos de fusión de los polvos de fundición se orientan a recuperar los elementos deseados directamente del producto de la fusión. En un trabajo se menciona la recuperación también de los elementos evaporados en la etapa de fusión.

Mochida et al. [29] estudiaron la fusión de una mezcla de polvos con fundentes (SiO<sub>2</sub>-CaO) y diferentes proporciones de aditivos reductores carbonáceos, la atmósfera es fuertemente reductora y la temperatura es 1.200°C; se hace un soplado de aire en el baño fundido para separar el Pb de la escoria. Con este tratamiento se recuperaba el 92 % del Cu.

Yu [30] trató por fusión los polvos en una atmósfera reductora seguido de moldeo de ánodos de Pb aleados con Bi; éstos se refinaban electrolíticamente para obtener Pb y el barro se refinaba pirometalúrgicamente para recuperar el 91 % del Bi.

Ermakov [31] propone aplicar a los polvos de fundición el proceso Waelz para volatilizar Zn, Pb, Bi, Cd, y Ge, recuperando estos elementos como condensados; el cobre se recupera posteriormente así como los metales preciosos desde los residuos del proceso.

En la literatura hay varias propuestas de procesado de los polvos de fundición exclusivamente por vía hidrometalúrgica. Estos procesos se resumen a continuación.

#### *e) Procesos hidrometalúrgicos*

Liu et al. [32], lixiviaron polvos de fusión a mata de Cu con  $H_2SO_4$  para recuperar Cu y Zn en la disolución; en la lixiviación usaron una relación sólido-líquido de 1:3, temperaturas entre 80 y 90°C, un tiempo de 2 h. y una concentración de ácido de 39 g L<sup>-1</sup>. El Fe se eliminaba de la disolución precipitándolo con O<sub>2</sub> y/o aire y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de la disolución de sulfato de cinc éste se recupera por electroobtención.

Bivolaru et al. [33], patentaron un proceso para el tratamiento de polvos de fusión a mata de Cu; estos autores llevaron a cabo una clasificación de las partículas de tamaño 1,6 mm seguido de una separación magnética del Fe previo a la lixiviación; la lixiviación fue con  $H_2SO_4$ , a concentraciones de 150 a 200 g L<sup>-1</sup>; el Cu era precipitado con Zn en polvo separándose de los residuos por separación gravimétrica. El residuo se lixivió nuevamente con  $H_2SO_4$  para recuperar el Zn como sulfato.

Roman-Moguel et al. [34], lixiviaron los polvos de fusión de Cu con disoluciones ácidas recuperando Cu, Cd y Pb por cementación con

Fe, el Zn se recuperaba como  $Zn(OH)_2$  por precipitación utilizando NaOH o  $NaBH_4$ .

Shubinok [35], lixivió polvos de fundición de Cu con  $H_2SO_4$  y utilizando posteriormente resinas de intercambio catiónico podía recuperarse los elementos Cu, Zn, Cd y Fe; la elución se llevó a cabo con una disolución saturada de  $Na_2SO_4$  y esta disolución está libre de As. La siguiente etapa consistía en una precipitación utilizando  $Na_2CO_3$  para producir un polimetálico, rico en Cu, y ZnO de calidad técnica.

Law et al. [36] proponen un proceso para el tratamiento de los polvos de fusión de Cu en dos etapas; la primera mediante lixiviación con  $H_2SO_4$ , para eliminar el Zn en un 90 %, y en la cual se reduce en un 50 % el volumen de los polvos, y una segunda etapa de lixiviación con HCl, para disolver el Pb y obtener un residuo con un volumen correspondiente al 25 % del polvo original.

Shibasaki et al. [37], lixiviaron escorias en condiciones oxidantes, con una concentración de  $H_2SO_4$  de  $200\text{ g L}^{-1}$ , a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , una relación sólido-líquido de 3:20 y por un tiempo de 6 h. En el último estanque de lixiviación de las escorias se agregaban los polvos de fundición de Cu, siendo el Cd recuperado por cementación y el Cu por neutralización.

Investigadores de la Nippon Mining Co., Ltd. [38], patentaron un proceso consistente en la lixiviación de los polvos de fundición de Cu con  $H_2SO_4$ , utilizando concentraciones de ácido entre 100 a  $200\text{ g L}^{-1}$ ; el Pb y el Bi quedaban en los residuos, mientras el Cu, Zn y As quedaban en la disolución.

Khanov et al. [39], lixiviaron con  $H_2SO_4$  los polvos de fusión a mata de Cu; las condiciones de lixiviación fueron:  $80^\circ\text{C}$  de temperatura, concentración de ácido del 4 % y una relación sólido-líquido de 1:4. El Mo era recuperado, entre un 70 a 80 %, desde las soluciones con una resina de intercambio aniónico a un pH entre 0,95 a 1,05.

Baczek et al. [40], recuperaban Cu de los polvos de fundición de Cu lixiviándolos con  $H_2SO_4$ . En las disoluciones de lixiviación se burbujeaba  $SO_2$  en contacto con  $CuFeS_2$  para precipitar sulfuros de Cu; el potencial oxidante de la disolución era superior a +400 mV, el cual decrecía a menos de +380 mV en el burbujeo de  $SO_2$ .

Ivanov et al. [41], lixiviaron polvos ricos en Pb, de la etapa de conversión de Cu, con  $H_2SO_4$  para recuperar Zn, Cd, y Tl. El material era molido a tamaños inferiores a 0,2 mm y se lixiviaba durante 2 h., a temperaturas entre 60 a 90°C y a pH entre 2 y 4,5.

Investigadores de Dowa Mining Co., Ltd. [42], patentaron el proceso de lixiviación de los polvos de fundición con  $H_2SO_4$ ; la disolución resultante era mezclada con  $CaCO_3$  para fijar el pH a 1, filtrándose posteriormente el precipitado de yeso; en el filtrado se burbujeaba  $H_2S$  a 70 °C para precipitar preferencialmente el Cu.

Pawlek [43], desarrolló un proceso para concentrados de Cu-Ni, de Cu pirítico, residuos intermedios y polvos del tratamiento pirometalúrgico de menas sulfuradas. Los concentrados se lixiviaron con agua y los otros materiales con  $H_2SO_4$  hasta alcanzar, en la disolución, una concentración de Cu de  $60 \text{ g L}^{-1}$  y reducir la de ácido a menos de  $20 \text{ g L}^{-1}$ . El Cu se recuperaba de la disolución mediante extracción por disolventes; la disolución libre de Cu se usó para lixiviar a 110°C los polvos de fundición o los concentrados seguido de filtración. El filtrado se neutralizó con CaO y se recirculó a la primera etapa de lixiviación; el precipitado se lixivió con  $H_2SO_4$  para obtener una solución rica en Zn, siendo el metal recuperado por electrólisis.

Khanov et al. [44], lixiviaron polvos de fusión a mata de Cu con contenidos de Mo, con agua a 80°C para separar los sulfatos de Cu y Fe; el residuo se lixivió a continuación con  $H_2SO_4$  al 4 % de concentración y a 80°C para solubilizar el Mo. El Cu y el Mo se extraen desde las soluciones.

Gritton et al. [45], lixiviaron polvos de fundición de Cu, ricos en As, con  $H_2SO_4$ ; estos autores evaluaron la temperatura, el porcentaje

de sólidos y la concentración de ácido en la velocidad y rendimiento del proceso. El incremento en la concentración del ácido aumenta la disolución del As, Cu, Fe y Mo y condiciones más oxidantes (con  $H_2O_2$ ) incrementan la disolución del Cu.

Gabb et al. [46], patentaron un proceso de lixiviación ácida a temperatura ambiente de los polvos de fusión a mata de Cu y de la etapa de conversión del metal. La disolución resultante contenía  $CuSO_4$  que puede recircularse al proceso de electro-obtención de Cu, previa eliminación del As y del Cd presente. Las disoluciones de desecho se trataron para precipitar sulfuros de Cu y luego se neutralizaron y trataron con una base para precipitar Zn y metales similares en forma de hidróxidos.

Yamaguchi et al. [47], patentaron la lixiviación de polvos de fundición de Cu con  $H_2SO_4$  y  $Cu^{2+}$ , la disolución se trató con  $H_2S$  o  $Na_2S$  a temperaturas superiores a  $70^\circ C$  y se filtró; en el filtrado la concentración de  $Cu^{2+}$  era superior a  $0,04\text{ g L}^{-1}$ ; el precipitado de  $CuS$  obtenido se trató con disolución rica en As y Cu, en condiciones de temperatura iguales a las anteriores, y se filtró nuevamente; en este segundo filtrado la concentración de  $Cu^{2+}$  era mayor a  $1\text{ g L}^{-1}$ . Se obtuvo el  $CuS$  final separado del  $As_2S_3$ .

Gabler et al. [48], lixiviaron polvos de fundición de Cu con soluciones alcalinas de  $(NH_4)_2CO_3$  y  $NH_4OH$  y a temperatura ambiente, para solubilizar ZnO; de la disolución se recuperaba el Cu, Pb y Sn por cementación, el Zn se precipitaba ajustando el pH a neutro con burbujeo de  $CO_2$  para obtener el carbonato; con la tostación del mismo se lograba un ZnO de alta pureza. Otra vía propuesta por estos autores [49] consistía en calentar la solución de la lixiviación a  $60^\circ C$  para cementar Cu y Pb y enfriando a temperatura ambiente se neutralizaba con  $CO_2$ ; el precipitado obtenido de  $Zn(NH_3)_2CO_3 \cdot ZnO$ , después de filtrado y secado, se tostaba a  $400^\circ C$  para obtener ZnO y para recuperar  $NH_3$  y  $CO_2$ .

Bogacheva et al. [50], lixiviaron polvos de fundición de Cu con  $O_2$  o  $H_2O_2$  a pH entre 2,2 y 2,3; la lixiviación se llevó a cabo durante 2 h., a  $95^\circ C$  y con una relación sólido-líquido de 1:3. El  $CuSO_4$  era cristalizado por evaporación de la disolución.

Palumbo et al. [51], lixiviaron polvos de la etapa de conversión de Cu con soluciones de  $NH_4Cl$  ( $230\text{ g L}^{-1}$ ) y  $NH_4OH$  ( $71\text{ g L}^{-1}$ ) a temperaturas mayores de  $80^\circ C$  y durante 15 min.; el Cu y el Pb cementaron con Zn y éste se recuperaba desde la disolución final por hidrólisis. El residuo final contenía un 9,8 % de Sn.

Nuñez et al. [52], lixiviaron polvos de la etapa de conversión de Cu en medio HCl-NaCl; en una etapa previa separaban las partículas de mata mediante un ciclón, aprovechando los distintos tamaños de partícula. Posteriormente se precipitaban Fe, As, Sb, y Bi en presencia de iones Ca a pH 3,5 para formar residuos junto al Pb. Desde las disoluciones obtenidas se cementaba el Cu y la Ag con polvo de Zn y se reciclaban al convertidor; de las disoluciones finales el Cd y el Zn se precipitaron con  $Na_2CO_3$ .

Sarkisyan et al. [53], lixiviaron polvos de la etapa de conversión de Cu con una disolución de HCl,  $FeCl_3$  y saturada de NaCl para recuperar en la etapa final un cemento rico en Pb y con presencia de Cu, Cd, Bi, Ag,  $Zn(OH)_2$  y arseniato de Ca.

Navtanovich et al. [54], lixiviaron polvos de la etapa de conversión de Cu con disolución de  $CaCl_2$ ; el Ni y el Cu eran precipitados de forma fraccionada a pH 4-4,5 (retornando a la conversión de Ni), el Pb y el Zn eran precipitados a pH 8-8,8. El precipitado de Pb-Zn (con Ni y Cu como impurezas) se lixivió con HCl, a concentraciones de 9-15 %, a temperaturas de  $15-25^\circ C$ , por tiempos de 30-120 min. y con relaciones sólido-líquido de 1:3,5-1:5. El Zn se recuperaba de la disolución con resinas de intercambio iónico.

Baczek et al. [55], lixiviaron polvos de fundición de Cu para precipitar sulfuros de Cu desde la disolución obtenida con burbujeo de  $SO_2$  y en presencia de calcopirita. El Cu se recuperaba por una elec-

tro-disolución anódica en dos etapas: la primera se llevó a cabo durante 2,5 a 3,0 h. utilizando una densidad de corriente de  $1.076 \text{ Am}^{-2}$ ; la segunda durante 1,0 a 1,5 h. y una densidad de corriente entre 860 a  $915 \text{ Am}^{-2}$ .

Raborar et al. [56], lixiviaron con agua polvos de fundición de Cu, con un contenido de sólido en la mezcla entre un 10 a 30 % en peso; por separación gravimétrica obtuvieron una fracción liviana que contenía las impurezas (As, Bi, Sb, Pb, Zn, Te y Se) y una fracción densa rica en Cu. La fracción densa se lavó, el agua de lavado se envió a una etapa de cementación y los residuos se neutralizaron con lechada de cal.

Ter-Arakelyan et al. [57], lixiviaron polvos de fundición de Cu con NaOH a  $85^{\circ}\text{C}$  y pH entre 2,5 y 9,6. Mediante este tratamiento el As y el S se disolvieron; el residuo resultante se lixivió nuevamente con NaOH, a  $98 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{O}$ , una relación sólido-líquido de 1:18, una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  durante 65 min. Se obtuvo un concentrado de Bi y una disolución con Cu, Zn, Pb y Cd que se llevó a precipitación con  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Gabb et al. [58], lixiviaron polvos de fusión a mata de Cu con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; de la disolución se precipitó en forma secuencial el Cu como sulfuro (retornado a la etapa de fusión), el Bi y el Sb; posteriormente, el As y el Cd se precipitaron como sulfuros y el Zn como sulfatos. Los residuos de la lixiviación se trataron por fusión para recuperar el Pb y los metales presentes del grupo del Pt.

Rappas et al. [59], lixiviaron polvos de fundición de menas de Cu o Pb con NaOH a pH 9-10 y a temperatura ambiente. El residuo se lixivió, en las mismas condiciones anteriores, para concentrar el Pb, el As y, opcionalmente, el Mo y el Sb en la disolución; el Pb, que se encontraba como  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ , se recuperó electroquímicamente como PbO y/o  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . El residuo final contenía CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Au, Ag y BiO y se reciclaba a la etapa de fusión.

Episkoposyan et al. [60], lixiviaron polvos de fusión a mata de Cu con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; la concentración de ácido fue del 3 %, la temperatura de lixiviación entre 50 y 60°C y durante un tiempo de 3 a 4 h. La disolución se trató con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaO}$  para separar el As a pH entre 2,8 a 3,2 y, luego, con  $\text{NaOH}$  para precipitar Zn, Cu y Cd a pH entre 8 y 9; el residuo de la lixiviación se recicló a una fundición de Zn. El residuo de la primera lixiviación era rico en Pb y se reciclaba a una fundición de Pb.

Harris et al. [61], lixiviaron polvos de fundición de Cu con electrolito de una planta de Zn, el residuo es rico en Pb y Ag y se recupera por centrifugación; a la disolución se adicionaba cloruros, para oxidar el  $\text{As}^{3+}$ , y se la evaporaba hasta una concentración del 70 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obteniendo cristales de sulfatos de Zn y Cd, por último, se neutralizaba para precipitar  $\text{FeAsO}_4$ -yeso para su disposición final.

Reynolds et al. [62] y [63], patentaron un proceso para el tratamiento de los polvos de fundición de Cu; lixiviaron en una primera etapa con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en caliente, bajo presión de  $\text{O}_2$  y en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ ; se recuperaban en disolución Cu, Zn, Cd, Ge y el As era precipitado como  $\text{FeAsO}_4$ . El residuo se re-lixivió con cloruros ( $\text{NaCl}$ - $\text{CaCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ ) en caliente obteniendo en solución Pb, Ag, Au, Bi y Sb. Los residuos finales se lixiviaron con  $\text{NaOH}$  para recuperar el As y depositarlos en vertederos adecuados sin generar problemáticas medioambientales.

Mohri et al. [64], lixiviaron polvos de fundición de Cu para recuperar  $\text{PbSO}_4$  en los residuos y el Cu en las disoluciones; desde las disoluciones se recuperó el Cd como esponja, el Zn como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y el As se precipitó como  $\text{FeAsO}_4$ .

Sarkisyan et al. [65], lixiviaron polvos de la etapa de conversión de Cu para producir disoluciones con contenidos de Cu, Zn, Cd, Fe y As. El Fe y el As se precipitaron como arseniato de Ca y Fe y el Fe residual se precipitó como hidróxido; el Cu y el Cd se cementaron con Zn; la disolución resultante se evaporó para obtener  $\text{ZnSO}_4$ . El Bi

se recuperó de los residuos con una lixiviación ácida de NaCl y el Pb quedó en los residuos finales.

Bogacheva et al. [66], lixiviaron polvos de fusión a mata de Cu con soluciones de  $H_2SO_4$ , con o sin presencia de  $CuSO_4$ . La lixiviación se llevó a cabo en 2 h y a temperaturas de 35 a 98°C; la recuperación de As, Sb y Cu fue superior al 90 % y los residuos contenían metales preciosos y Pb.

Galanin et al. [67], lixiviaron polvos de fusión a mata de Cu con  $H_2SO_4$  en rangos de 25-30°C de temperatura, durante 1 h., con una relación sólido-líquido de 1:4, la concentración de ácido fue de 10 a 15 g  $L^{-1}$  al inicio y al final el pH varió entre 3,8 a 4,2. Con este proceso se solubilizó el Zn, el Cd y el As; aumentando la temperatura de lixiviación entre 45 y 50°C aumentó la extracción del Cd y del Zn menos de 4 % y la del As aumentó en un 50 %. Mediante la adición a la disolución lixivante de permanganato de potasio, el As disminuyó su concentración en el filtrado final.

Gritton et al. [68], lixiviaron polvos de fundición de Cu con electrolito de refinería de Cu solubilizando el As, Cd, Mo, Zn, Cu, Fe y Bi, quedando el Pb en los residuos. El Cu se recuperó como sulfato mediante burbujeo de  $SO_2$  y el As se precipitó con Ca y Fe; una segunda alternativa consistió en recuperar el As por extracción con disolventes y posterior cementación de Cu y una tercera alternativa consistió en la precipitación de As con Ca y Fe para estabilizarlo y precipitar el Cu como cemento.

Kunter et al. [69] y [70], usaron la lixiviación con HCl, para el tratamiento de los polvos de fundición de Cu, a bajas presiones y temperaturas (Proceso Cashman), para extraer los metales y para estabilizar el As como arseniato férrico (escorodita).

Jones et al. [71], llevaron a cabo una lixiviación oxidante a presión, para el tratamiento de polvos de fusión a mata de Cu. La presión de  $O_2$  fue entre 0,7 a 2,0 MPa, la temperatura entre 120 a 180°C y la concentración de NaOH varió entre 10 y 50 g  $L^{-1}$ ; se separó el

arseniato de Na con antimoniato de Na. La mata de Cu de tamaño inferior a -100 mallas se lixivió con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a una presión de  $\text{O}_2$  igual a la otra lixiviación y a una temperatura entre 100 y 150°C. Las disoluciones de ambas lixivitaciones se mezclaron a temperaturas entre 60 y 100°C, se precipitaron las impurezas a pH entre 1,8 a 2,2 y, luego, se neutralizó con NaOH a pH de 3,5-5,0 y a temperaturas de 60 a 90°C; de esta manera se precipitó el arseniato de Cu.

Boateng [72], patentó un proceso de varias etapas para el tratamiento de polvos de fundición de Cu; la etapa a) consistió en la formación de una disolución con As ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ); la etapa b) correspondió a la mezcla de dos disoluciones, una de la etapa anterior y la otra con  $\text{CuSO}_4$ ; se neutralizó con NaOH hasta 3,5 de pH; en la etapa c) se calentó la disolución de la etapa anterior para precipitar arseniato de Cu y formar el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; en la etapa d) se recuperó el arseniato; la etapa e) fue una lixiviación de los polvos con NaOH a 150°C, a una presión de  $\text{O}_2$  de 2 MPa y por un tiempo de 1 h., para producir una disolución cruda de  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ; en la etapa f) las disoluciones de c) y e) se electrolizaron para producir  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , NaOH y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; en la etapa g) se recuperaron los productos de la electrólisis, con el  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  se formó la disolución de la etapa a). El arseniato de Cu producido contenía un 8,5 % de agua.

Khanov et al. [73], lixiviaron polvos de fusión a mata de Cu con agua a 80°C y el residuo se lixivió con una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 4 % y 80°C para recuperar Cu y Mo.

Ke et al. [74] y [75], lixiviaron polvos de fundición de Cu con ácido sulfúrico a presión atmosférica y/o a altas presiones (en ausencia de oxígeno) y a 120-130°C. La disolución contenía As, Zn, Cd e In y en los residuos el Cu estaba como  $\text{CuS}$ , además, del Pb y del Bi. El As se eliminó junto con el Fe por oxidación y precipitación como arseniato férrico; el residuo se lixivió con ácido sulfúrico y cloruro de sodio para extraer el Bi y cementarlo con Fe.

Robles et al. [76], lixiviaron polvos de fundición de Cu con agua, con la disolución de una parte del cobre contenido y los residuos con una disolución de NaOH para después precipitar el As.

Vircikova et al. [77] y [78], lixiviaron polvos de la etapa de conversión de Cu con una solución de sulfuro de sodio para disolver el As y precipitarlo con diversos agentes (sulfato de Cu, ácido fosfórico con hidróxido de Ca, óxido de Ca y sulfato ferroso o férrico); una vía para la recuperación del arsénico es mediante su precipitación como arseniato de cobre o precipitarlo como un compuesto estable según las normas de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE.UU.

Doyle et al. [79], efectuaron pruebas en columnas con residuos del proceso Cashman aplicado a polvos de fundición de Cu. Los residuos no son inertes ya que las concentraciones de As ( $\text{As}^{5+}$ ) en las disoluciones variaban en función de si la lixiviación se llevaba a cabo por lotes ( $100 - 300 \text{ mg L}^{-1}$ ) o en forma continua ( $1.000 - 1.400 \text{ mg L}^{-1}$ ); en los dos casos la fase predominante en el material era escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En las disoluciones el Cd y el Cu tendían a disminuir sus concentraciones con el tiempo y el Pb se estabilizó entre  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , para las pruebas por lotes ( $\text{pH} = 5,0$ ), y  $1.300 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 4,0$ ) para las pruebas continuas; el Eh medido en las disoluciones no coincide con el par As(III)/As(V) o Fe(II)/Fe(III).

Maltsev et al. [80], estudiaron la absorción química del As sobre Cu o concentrados piríticos; las disoluciones procedían de la lixiviación de polvos de fundición de Cu con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; con ello se conseguía eliminar el 95 % del As (temperaturas de 50 a 55°C) y recuperar el 98 % del Cd (temperaturas de 40 a 45°C) al usar concentrados piríticos tratados superficialmente con pirolusita; en todo el proceso el pH variaba entre 1 y 2.

Takahashi et al. [81], lixiviaron en autoclaves polvos de fundición de Cu para producir disoluciones ricas en As y Cu y precipitarlos en medios alcalinos. La lixiviación se realizó a 120°C de temperatura, a una presión parcial de  $\text{O}_2$  de 0,2 MPa y durante 3 h. El material lixi-

viado era una mezcla de los polvos y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , si predominaban los sulfuros, o una mezcla con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si predominaban los arseniatos u óxidos.

Reynolds et al. [82], utilizaron autoclaves para lixiviar polvos de fundición de Cu con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , luego la disolución obtenida se neutralizó; el residuo se lixivió en autoclave con sal. El residuo de esta segunda lixiviación en autoclave, conteniendo el 94 % del As como escorodita, se lixivió con NaOH a 40°C de temperatura para producir  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , el cual cristaliza al disminuir la temperatura a 25°C.

Asahina et al. [83], lixiviaron polvos de la etapa de conversión del Cu con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y NaCl y recuperaron el Bi cementando con Fe. El cemento de Bi era desplataado mediante el proceso Parkes y el Pb con el Zn eran eliminados mediante cloración a 500°C.

Gnatyshenko et al. [84], lixiviaron polvos de fundición de Cu con  $\text{Na}_2\text{S}$ ; en la lixiviación la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  fue de  $90 \text{ g L}^{-1}$ , la temperatura de 90°C y la relación sólido-líquido de 1:5. Con este tratamiento se consiguió recuperar hasta el 91 % del As.

La gran variedad de propuestas de procesos hidrometalúrgicos para tratar los polvos de fundición de cobre obedece a la gran diversidad de polvos de fundición existentes y a la gran cantidad de productos posibles a obtener. En la gran mayoría de los procesos la etapa de lixiviación es a pH ácidos, donde el reactivo químico es predominantemente el ácido sulfúrico. En algunos se considera la problemática de confinar el As de una manera aceptable ambientalmente. En muchos casos se detecta una complejidad de los procesos estudiados y propuestos que puede comportar un coste económico global realmente elevado.

## 1.2. Objetivo del trabajo.

Los polvos de fundición de cobre presentan contenidos muy variados de elementos químicos, siendo los más representativos el Cu, el Fe y el As. Dadas las características extremadamente tóxicas del As, se plantea el dilema de recuperar elementos valiosos (Cu principalmente) y precipitar y confinar el As de una manera segura.

Los procesos propuestos por otros autores están diseñados para el tratamiento específico de algún tipo de polvos de fundición, en función de las características químicas y físicas del polvo.

El objetivo primordial del presente trabajo es caracterizar tres muestras de polvos procedentes de distintos hornos de fusión de menas sulfuradas de cobre, dos de ellas de fusión instantánea y una de fusión continua, procedentes de fundiciones de Chile, y plantear un proceso de tratamiento genérico de los mismos, con la finalidad de recuperar el cobre contenido y la eliminación del arsénico en una forma ambientalmente segura.

Dado que el coste es un parámetro definitivo desde el punto de vista industrial, el proceso a proponer debería ser de tipo hidrometalúrgico, para disminuir el coste energético a un mínimo, con reactivos comúnmente usados en la hidrometalurgia, y en condiciones de temperatura y presión ambientales, con el objeto de que el proceso no tenga necesidades altas de inversión y tenga costes bajos de operación.

Para la consecución de estos objetivos es imprescindible llevar a cabo una primera etapa de caracterización de las muestras de polvos disponibles, mediante técnicas de caracterización como fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersiva de rayos X.

Una segunda etapa consistirá en el análisis de la reactividad de las muestras de polvos frente a diferentes reactivos químicos neutros, ácidos y alcalinos; la información obtenida complementará la infor-

mación generada por la aplicación de las técnicas de caracterización comentadas y señalarán posibles caminos para un procesado posterior de estos materiales.

En la tercera etapa se llevará a cabo el análisis del procesado de los polvos de fundición mediante separación granulométrica y separación magnética, como procesos de separación de tipo físico que permita concentrar el arsénico en una de las fracciones obtenidas.

Finalmente se analizará la factibilidad de inertizar directamente el arsénico contenido bien en residuos de lixiviación bien en una fracción obtenida por métodos físicos, mediante mezcla del sólido con lodos procedentes de depuradoras de la fabricación de papel, dejando el citado elemento en un compuesto ambientalmente aceptable.

A partir de los estudios efectuados se sugerirán rutas de procesado de los polvos de fundición de cobre para la recuperación del cobre contenido, bien como cobre metal, bien como un compuesto del mismo y la inertización del residuo final en el que se pretende concentrar el arsénico contenido en los polvos originales.