



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

4. RUTAS DE PROCESADO DE LOS POLVOS DE FUNDICIÓN DE COBRE.

A la luz de los resultados obtenidos de la caracterización de los distintos materiales y de la respuesta de los mismos a los diferentes reactivos lixiviantes, así como al procesado por separación magnética y separación granulométrica, se pueden plantear distintas rutas de procesado para alcanzar los objetivos fijados en el apartado 1 de esta tesis doctoral. En los siguientes apartados se plantean y discuten dos posibles rutas de tratamiento.

4.1. Ruta I: Lixiviación con agua, separación granulométrica e inertización de la fracción fina de los polvos de fundición.

En la Figura 4.1 se presenta un primer esquema del proceso que se propone para el tratamiento de los polvos de fundición de cobre.

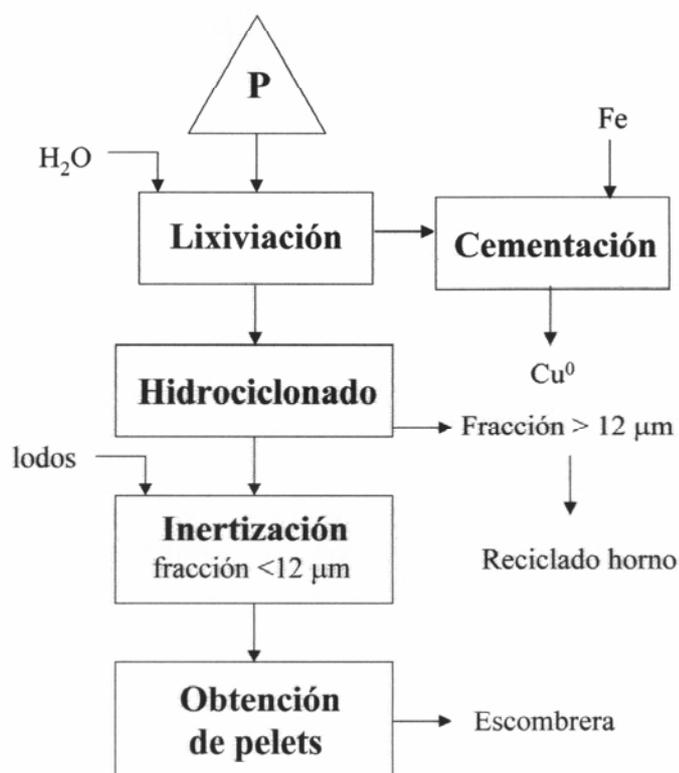


Figura 4.1. Ruta I de procesado de polvos de fundición de cobre.

La primera etapa consiste en una lixiviación con agua de los polvos de fundición. En esta etapa se obtiene una disolución acuosa y un sólido que pasa a la etapa de hidrociclado. Las disoluciones procedentes de la lixiviación de los materiales CH1, PT y CH2 en agua se han utilizado para la precipitación de cobre con polvo de hierro. Las condiciones experimentales utilizadas se presentan en la Tabla 4.1. El objetivo de esta precipitación es observar la calidad del cemento de cobre a obtener así como su morfología.

En los cementos de cobre obtenidos el contenido del metal es superior al 99% del metal en todos los casos. En la Tabla 4.2 se presenta el análisis de las disoluciones después de cementar parte del cobre con polvo de hierro. Las condiciones se han ajustado en cada caso en función del contenido de cobre de los líquidos de lixiviación con agua.

Tabla 4.1. Condiciones experimentales en la cementación de cobre contenido en los lixiviados de los polvos de fundición con agua.

Material	CH1	PT	CH2
Volumen (ml)	300	500	200
[Cu ²⁺] g L ⁻¹	15	8,9	27
pH _{inicial}	0,71	1,9	1,9

Tabla 4.2. Análisis de ICP de las disoluciones procedentes de la cementación de cobre.

Elemento (g L ⁻¹)	Material		
	CH1	PT	CH2
Cu	7,9	3,4	20
Fe	8,5	5,2	10
Zn	1,0	3,5	4
As	0,022	1,4	0,84
S	21	13	20
Cd	0,056	0,46	0,12

De estos resultados se deduce que se ha producido una precipitación parcial del cobre contenido inicialmente en la disolución y que la práctica totalidad del resto de elementos se mantienen en solución después del proceso de cementación.

En las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se presentan las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de los cementos de cobre obtenidos a partir de los materiales CH1, PT y CH2 lixiviados con agua, respectivamente.

Se observa que los precipitados están constituidos por agregados de cristales de cobre de tamaño $\approx 1 \mu\text{m}$.

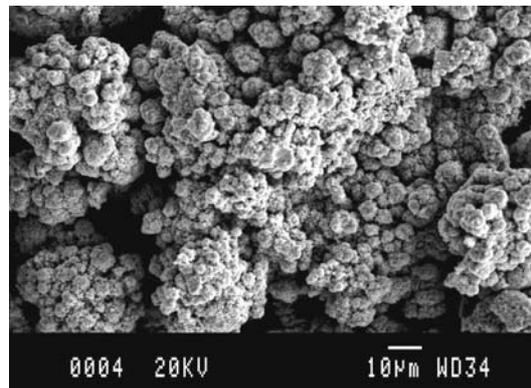


Figura 4.2. Cemento de cobre obtenido de CH1 (MEB-ES).

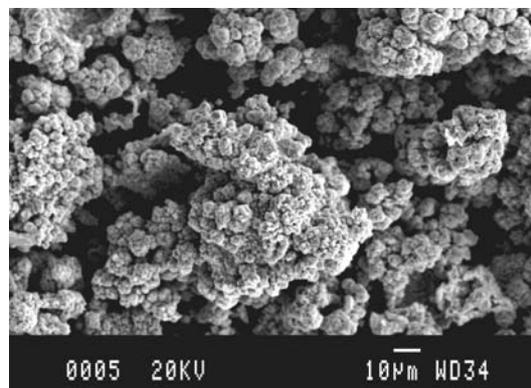


Figura 4.3. Cemento de cobre obtenido de PT (MEB-ES).

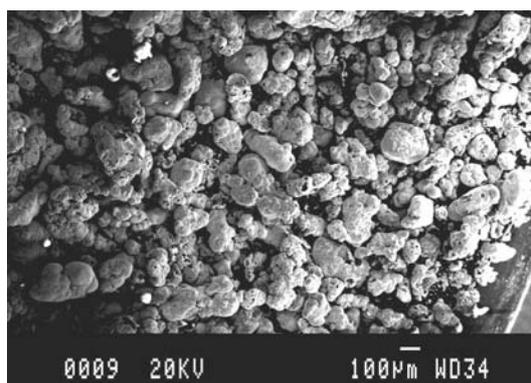


Figura 4.4. Cemento de cobre obtenido de CH2 (MEB-ES).

Sobre los cementos de cobre se han realizado microanálisis EDX; aparecen claramente definidas en todos los casos las líneas características del cobre; también aparecen las líneas del hierro pero con una señal débil de este elemento, con lo que se confirman los resultados obtenidos mediante fluorescencia de rayos X, en el sentido de que el cemento de cobre obtenido presenta pocas impurezas.

En relación a la aplicabilidad del proceso de lixiviación al tratamiento de los polvos de fundición de cobre, debido a la solubilidad parcial de elementos como arsénico y cinc, la solución de lixiviación contendrá ambos elementos. Esta disolución, después de cementar el cobre contenido, se puede recircular para lixiviar polvos de fundición frescos con lo que se irán acumulando los elementos no deseados hasta un nivel que requerirá la purga del circuito, de forma que un cierto volumen de líquido de lixiviación debe pasar a una etapa de precipitación del arsénico en un producto inerte y la necesaria recuperación del cinc contenido.

Respecto a la inertización del arsénico contenido en líquidos se podría aplicar alguna de las técnicas bien descritas en la bibliografía de la precipitación del citado elemento en forma de arseniato de hierro, bien en forma de escorodita, bien en forma de compuesto

amorfo [89-91]. Una alternativa a este proceso sería la precipitación del arsénico en estructuras del tipo beudantita o alunita [92,93].

Después de la etapa de lixiviación se ha procedido a un hidrociclizado del residuo obteniéndose una fracción de tamaño superior a 12 μm y una fracción inferior a este tamaño.

Los resultados obtenidos en la separación granulométrica de los residuos de la lixiviación con agua de CH1, PT y CH2 ponen de manifiesto que se consiguen unos excelentes resultados de concentración de arsénico en la fracción fina solamente en el material PT; los resultados obtenidos con los materiales CH1 y CH2 son sólo aceptables por lo que en esta primera ruta de procesado sólo se ha considerado la aplicación al material PT. Se ha presentado la precipitación de cobre de CH1 y CH2 puesto que sea cual sea la ruta de procesado de estos materiales, una etapa importante es precisamente esta precipitación del cobre contenido en los líquidos de lixiviación.

En la Tabla 4.3 se da la composición química (Cu, Fe, Zn, As) de las fracciones inferior y superior a 12 μm obtenidas en el ciclosizer del material PT lixiviado con agua, así como la distribución de estos elementos en ambas fracciones.

La distribución másica de los sólidos ha sido la siguiente: 63% en peso corresponde a la fracción gruesa y 37% en peso corresponde a la fracción fina.

Tabla 4.3. Composición química y distribución de elementos en las fracciones superior e inferior a 12 μm .

%	Comp. química		Distribución	
	> 12 μm	< 12 μm	> 12 μm	< 12 μm
Cu	46	17	82	18
Fe	22	25	60	40
Zn	0,19	1,4	18	82
As	0,06	11	1	99

Los resultados de la Tabla 4.3 confirman una gran concentración del cobre en la fracción gruesa y de arsénico en la fracción fina; el hierro se distribuye de forma similar en ambas fracciones y el cinc se concentra junto al arsénico.

A la luz de los resultados obtenidos, la fracción de tamaño superior a 12 μm que contiene una parte importante de los sulfuros detectados en PT y parte de la magnetita y de los ferritos de cobre se podría reciclar de nuevo al horno, mientras que la fracción de tamaño inferior a 12 μm (que contiene la práctica totalidad del arsénico) pasaría a la etapa de inertización por mezcla y consolidación con lodos generados en los procesos de fabricación de papel.

Los mejores resultados obtenidos en la inertización de la fracción fina del material PT se han obtenido para una proporción P6 / lodos de 60 / 40. En la Tabla 4.4 se presentan los niveles de lixiviación para los elementos que presentan unos límites más restrictivos que ponen de manifiesto que el residuo resultante del proceso de inertización podría depositarse en un vertedero de tipo I, o en el caso más restrictivo, de tipo II, desde el punto de vista del test de lixiviación. Se incluye el contenido de los elementos lixiviados por la aplicación del test de lixiviación al material fino de la muestra PT (PT-6).

Tabla 4.4. Resultados obtenidos al aplicar el test de lixiviación a los materiales PT-6 y a los pelets PT-6 / lodos (60 / 40).

Muestra	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Ni (mg/L)	As (mg/L)	Cr (mg/L)
PT-6	2,1	45	3,2	5,8	<0,1	<5	<1
60/40	0,013	0,74	<0,2	0,13	<0,1	0,3	<0,01

Mediante la ruta 1 se obtendría un cemento de cobre para introducir en el convertidor, una fracción gruesa con sulfuros y ferritos para reciclar al horno y un residuo para depositar en vertedero.

4.2. Ruta II: Lixiviación con ácido sulfúrico e inertización de la fracción fina de los polvos de fundición.

En la Figura 4.5 se presenta el esquema de proceso que se propone para el tratamiento de los polvos de fundición de cobre, conocido como ruta II.

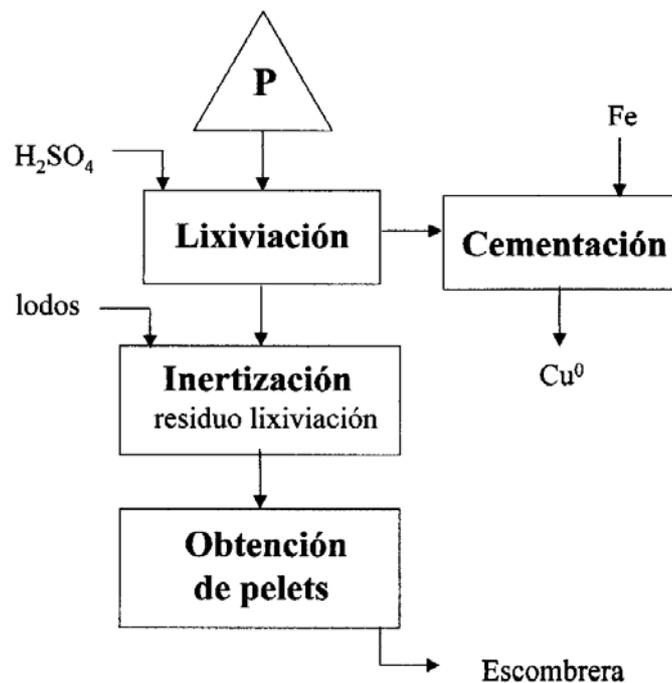


Figura 4.2. Ruta II de procesado de polvos de fundición de cobre.

La parte de cementación del proceso propuesto para todos los materiales ya ha sido estudiada en la ruta I, dado que los líquidos de lixiviación con ácido sulfúrico son similares a los obtenidos en la lixiviación con agua. En la Tabla 4.5 se da la composición de los

líquidos de lixiviación con ácido sulfúrico de los tres materiales (se ha tomado en consideración la lixiviación previa con agua); al comparar con los líquidos de lixiviación en agua se comprueba que son semejantes con un cierto incremento en la cantidad de cobre y arsénico disueltos.

Si bien esta ruta II puede ser aplicada a los tres materiales estudiados, la muestra que mejor se adapta, probablemente, a la misma es la CH2. Las razones para esta afirmación se basan en los siguientes aspectos:

- Después de la lixiviación con agua y ácido sulfúrico el sólido remanente es, sólo, del 37%.
- Este hecho, juntamente con los resultados obtenidos en la separación granulométrica efectuada sobre CH2 cuyos resultados no han sido excelentes, parecen indicar que no sería necesario someter al residuo de la lixiviación con ácido sulfúrico a una etapa de separación granulométrica.
- El residuo de la lixiviación puede ser sometido ya a la etapa de inertización del mismo por mezcla con los lodos procedentes de la industria papelera.

Tabla 4.5. Análisis de ICP de las disoluciones procedentes de la lixiviación con ácido sulfúrico.

Elemento (g L ⁻¹)	Material		
	CH1	PT	CH2
Cu	18	7,2	30
Fe	0,27	1,38	1,0
Zn	1,2	3,0	4,9
As	0,22	3,0	2,9
Cd	0,062	0,43	0,15

Estos líquidos pasan a continuación a la etapa de precipitación del cobre, de la misma forma como se ha descrito en la ruta I, obteniendo un líquido residual que pasaría a la siguiente etapa de

lixiviación y un residuo que debe ser sometido a una etapa de inertización, por mezcla con la proporción adecuada de lodos de depuradora.

Los resultados obtenidos al aplicar el test de lixiviación al proceso de inertización del residuo de lixiviación del material CH2 por mezcla del residuo con lodos se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Test de lixiviación aplicado al residuo de lixiviación del material CH2 con ácido sulfúrico.

Elemento (mg L⁻¹)	Inerte (mg L⁻¹)	No especial (mg L⁻¹)	Especial (mg L⁻¹)	CH2-C (mg L⁻¹)
Ca	---	---	---	105
Mg	---	---	---	2,3
Cd	0,1	0,2	0,5	0,033
Cu	2	5	10	1,0
Pb	0,5	1	2	0,34
Sr	---	---	---	0,08
Zn	2	5	10	0,11
K	---	---	---	2,2
Al	---	---	---	0,053
Fe	---	---	---	1,1
Mo	---	---	---	23
Ni	0,5	1	2	<0,05
Sb	---	---	---	0,25
As	0,1	0,5	1	10
Cr _{Total}	0,5	2	5	<0,025
P	--	--		<0,2
S	--	--		26
Se	--	--		<0,025
Si	--	--		6,5

Los resultados obtenidos muestran que el residuo resultante de esta inertización podría ser catalogado como residuo inerte, a excepción del contenido de arsénico en la solución de lixiviación.

En todo caso, las rutas I y II son sugeridas en este trabajo como resultado de los estudios de laboratorio efectuados sobre los polvos de fundición de cobre del tipo CH1, PT y CH2. La optimización de los parámetros de proceso de las distintas etapas deberá llevarse a cabo, en todo caso, a nivel de planta piloto.

5. CONCLUSIONES

5.1 Caracterización de los polvos de fundición de cobre.

- Los polvos de fundición de cobre son materiales complejos. Sus características dependen tanto del origen del mineral como del modo de procesado del mismo. Se trata de materiales formados por partículas generalmente esféricas de tamaños y composiciones variables, pero en todo caso inferiores a unos 50-60 μm .
- Las especies más importantes detectadas en CH1 han sido ferritos, con composiciones desde la magnetita hasta el ferrito de cobre y con cinc en cantidades variables en la posición del metal divalente; los ferritos se encuentran embebidos en muchos casos en una matriz vítrea de silicato. Se ha detectado sulfato de cobre anhidro, sulfato básico de cobre y sulfato de cinc. Como componentes minoritarios se han detectado óxidos de cobre y óxidos de arsénico. Los tamaños de partícula se encuentran desde décimas hasta decenas de micrómetro.
- En el material PT los componentes mayoritarios son ferritos, de composiciones variables como en CH1, en contacto con fases vítreas de silicatos; se han detectado también sulfato de cobre anhidro, sulfato de cinc, sulfato de plomo y óxidos de arsénico; asimismo, se han detectado los sulfuros de cobre/sulfuros de cobre y hierro junto con algunas partículas de un sulfuro de hierro. Como componentes minoritarios aparecen óxidos de cobre. Las partículas de decenas de micrómetro de diámetro, están constituidas esencialmente por los sulfuros citados y algunos ferritos; las demás partículas son de tamaño inferior a los 10 μm .

- En CH2 se han detectado como componentes mayoritarios los ferritos, en las mismas condiciones que las observadas en los materiales CH1 y PT, sulfato básico de cobre, sulfato de cobre anhidro, sulfato de cinc y óxido de arsénico. Los tamaños de partícula detectados van desde decenas de micrómetros hasta partículas de tamaño inferior al micrómetro.

5.2. Reactividad de los polvos de fundición de cobre.

- La lixiviación con agua a temperatura inicial ambiente de todos los materiales da lugar a la solubilización de sulfato de cobre, sulfato de cinc, sulfato básico de cobre y, parcialmente, de los óxidos de arsénico. El residuo obtenido después de la lixiviación varía desde el 46% en CH2, hasta el 61% en PT. En las disoluciones obtenidas se encuentra un 64% del cobre inicial en CH1, un 32% en PT y un 72% en CH2; asimismo, se encuentra un 40% del cinc inicial en CH1, un 90% en PT y un 60% en CH2. En relación al arsénico, se encuentra en disolución un 18% en CH1, un 70% en PT y un 34% en CH2.
- Las lixivitaciones en medio ácido (nítrico, sulfúrico y clorhídrico) de los residuos de la lixiviación con agua conducen a una disolución parcial del cobre contenido (esencialmente el que se encuentra en forma de óxidos) y parte de los óxidos de arsénico; estos óxidos se disuelven de forma parcial o prácticamente total en los distintos medios utilizados.
- Las lixivitaciones en medio alcalino, utilizando hidróxido de sodio o hidróxido de amonio de los residuos de la lixiviación con agua, conducen a un nivel de solubilización de la masa de sólidos entre el 6 y 12% en medio NaOH y un nivel inferior al 5% en hidróxido de amonio, por lo que estos sistemas han sido descartados para ser utilizados en un posible tratamiento de los polvos de fundición.

5.3. Separación magnética de los polvos de fundición de cobre.

- Los experimentos de separación magnética aplicada al material CH1 y a la fracción fina del material PT ponen de manifiesto la no separación de especies del tipo ferrito en la fracción magnética ni de los óxidos de arsénico en la fracción no magnética. Este tipo de procesos ha sido descartado para su aplicabilidad a los polvos de fundición de cobre.

5.4. Hidrociclizado de los polvos de fundición de cobre.

- El hidrociclizado del material PT da lugar a la obtención de muy buenos resultados de concentración: la fracción gruesa (de tamaño superior a 12 μm) reúne la mayor parte de las especies base sulfuro y una parte importante de los ferritos (el contenido de cobre es del 46% y el de arsénico de 0,06%), mientras que la práctica totalidad (99%) de las especies de arsénico (con una ley del 11% As) se encuentran en la fracción de tamaño inferior a 12 μm . En esta fracción el contenido de cobre es de sólo 17%.
- El hidrociclizado del material CH1 confirma una importante concentración de arsénico en la fracción < 23 μm , con una ley del 11% As, mientras que la fracción gruesa contiene un 4,5% As. El 42% del arsénico se concentra en la fracción fina, mientras que aproximadamente el 80% de cobre y de hierro se encuentra en la fracción > 23 μm .
- El hidrociclizado del material CH2 confirma, asimismo, una importante concentración de arsénico en la fracción inferior a 12 μm , con una ley del 25% As, mientras que la fracción gruesa contiene un 15% As. El 77% del arsénico se concentra

en la fracción fina, al igual que los elementos cobre y hierro, aunque en una menor proporción ($\approx 65\%$).

5.5. Inertización de residuos.

- Los ensayos preliminares de lixiviabilidad de los materiales CH1, PT y CH2 indican que los mismos deberían ser catalogados como residuos especiales dentro de las categorías establecidas por la normativa de la Comunidad Autónoma de *Catalunya*.
- La composición química de los residuos de la lixiviación de CH1, PT y CH2 con ácido sulfúrico indica que dado su elevado contenido en cobre y arsénico, todos deben ser clasificados como residuos especiales según la normativa vigente en *Catalunya*. De la aplicación del test de lixiviación normalizado a estos residuos se desprende que podrían ser clasificados como residuos inertes y vertidos en depósitos de Clase I; sin embargo, el elevado contenido en As implica su disposición en vertederos controlados, previa inertización.
- La formación de pelets mediante la mezcla de los residuos de la fracción fina procedentes de la lixiviación en agua y lodos de papelera, en relación 60/40 y 80/20 da lugar a una estabilización de ambos residuos. Los materiales obtenidos para CH1 podrían ser considerados inertes y depositados en vertederos de Clase I a no ser por el contenido elevado de arsénico ($6-16 \text{ mg L}^{-1}$) en el eluato.
- Los materiales obtenidos de la mezcla de CH2 y lodos (relaciones 60/40 y 80/20) podrían ser considerados inertes para la mayoría de contenidos de metales en el eluato; sin embargo el contenido de cobre ($1,4-3,2 \text{ mg L}^{-1}$) lo convertiría en no especial y el contenido en arsénico ($<2 \text{ mg L}^{-1}$) en especial y por tanto requeriría de una inertización previa.

- Para la mezcla de PT con lodos (proporciones 60/40 y 80/20) se observa que tan solo el contenido de arsénico ($<1 \text{ mg L}^{-1}$) sobrepasa el índice de contenido máximo para sólido inerte y por lo tanto debe considerarse este sólido como un residuo no especial. Si se comparan los resultados obtenidos en el test de lixiviación de la fracción fina de PT (PT-6) con los resultados indicados, se observa una notable estabilización en el residuo peletizado.

5.6. Rutas de tratamiento de los polvos de fundición de cobre.

- Mediante la aplicación de la ruta I a los polvos de fundición de cobre, después de la lixiviación en agua del material inicial se obtiene de la disolución un cemento de cobre que puede reciclarse al convertidor, una fracción gruesa después de hidrociclado del residuo para reciclar al horno de fusión y un residuo final inerte para su depósito en vertedero; las condiciones óptimas de proceso deben obtenerse en planta piloto. Los mejores resultados de esta ruta se han obtenido en el material PT.
- Mediante la aplicación de la ruta II a los polvos de fundición de cobre, después de la lixiviación con ácido sulfúrico se obtiene un cemento de cobre que puede reciclarse al convertidor; el residuo de la lixiviación se inertiza previamente a su depósito en vertedero. Las condiciones óptimas de proceso deben obtenerse en planta piloto. Los mejores resultados de esta ruta se han obtenido en el material CH2.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Davenport, W.G.; Biswas, A.K., *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, England, Primera Edición, 1.976, pp. 336-337.
- [2] Davenport, W.G.; Biswas, A.K., *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, England, Primera Edición, 1.976, pp. 1-3.
- [3] Davenport, W.G.; Biswas, A.K., *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, England, Primera Edición, 1.976, pp. 161-164.
- [4] Krivenko, V. N.; Parfent'ev, N. G., Formation of incrustations on cooled gas conduit parts of the Vanyukov furnace, *Tsvetnye Metally*, 1.989, Vol. 9, pp. 19-22.
- [5] Samuelsson, C.; Bjoerkman, B., Dust forming mechanisms in the gas cleaning system after the copper converting process. Part 2. Thermodynamic studies. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1.998, Vol. 27(2), pp. 64-72.
- [6] Swinbourne, D. R.; Simak, E.; Yazawa, A., Accretion and dust formation in copper smelting - thermodynamic considerations, *Sulfide Smelting 2.002*, eds. Stephens, R. L.; Sohn, H. Y., Warrendale, Pa : TMS, 2.002, pp. 247-259.
- [7] Kyllö, A.K.; Richards, G.G.; Verhelst, D., Analysis of copper smelter dusts, *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes 1.996*, eds. Ramachandran, V.; Nesbitt, C., Warrendale, Pa : TMS, 1.996, pp. 823-832.

- [8] Samuelsson, C.; Carlsson, G., Characterization of copper smelter dusts, *CIM Bulletin*, 2.001, Vol. 94(1.051), pp. 111-115.
- [9] Markova, Ts.; Boyanov, B.; Pironkov, S.; Shopov, N., Investigation of dusts from waste-heat boiler and electrostatic precipitators after flash smelting furnace for copper concentrates, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B : Metallurgy*, 2.000, Vol. 36(3-4), pp. 195-208.
- [10] Eatough, D. J.; Eatough, N. L.; Hill, M. W.; Mangelson, N. F.; Ryder, J.; Hansen, L. D.; Meisenheimer, R. G.; Fischer, J. W., The chemical composition of smelter flue dusts, *Atmospheric Environment (1.967-1.989)*, 1.979, Vol. 13(4), pp. 489-506.
- [11] Samuelsson, Caisa; Bjoerkman, Bo., Dust forming mechanisms in the gas cleaning system after the copper converting process. Part 1. Sampling and characterization, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1.998, Vol. 27(2), pp. 54-63.
- [12] Lastra-Quintero, R.; Rowlands, N.; Rao, S. R.; Finch, J. A., Characterization and separation of a copper smelter dust residue, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1.987, Vol. 26(2), pp. 85-90.
- [13] Peuraniemi, Esa; Ranki-Kilpinen, Tiina; Saarikoski, Antti, Sulfation of cuprous oxide. Experimental results with low SO₂ content, *Materials Science and Metallurgy*, 2.001, pp. 1-21.
- [14] Ranki-Kilpinen, T.; Peuraniemi, E.; Jokilaakso, A., Sulfation of synthetic flue dust particles in SO₂-O₂-N₂ atmosphere, *Fundamentals of Metallurgical Processing 2.000*, eds. Kaiura, G., 2.000, pp. 193-206.

- [15] Mulale, C. T.; Mwema, M. D.; Mashala, G. B., Retreatment of dust waste from the copper smelter and converter, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology 1.999, eds. Gaballah, I.; Hager, J.; Solozabal, R., Warrendale, Pa : TMS 1.999, Vol. 2, pp. 1.201-1.208.
- [16] Gorai, Bipra; Jana, Ranajit Kumar; Khan, Zahid Husain, Electrorefining electrolyte from copper plant dust, Materials Transactions, 2.002, Vol. 43(3), pp. 532-536.
- [17] Vasilev, Khristo, Extraction of indium and germanium from intermediate products of copper production, Godishnik na Visshiya Khimikotekhnologicheski Institut, 1.965, Vol. 12(1), pp. 47-53.
- [18] Vasilev, Khristo; Chimbulev, Mincho, Extraction of germanium from intermediate products of copper extraction, Rudodobiv. Met., 1.965, Vol. 20(7), pp. 26-28.
- [19] Yin, Zhi Biao; Caba, Eric; Barron, Lee; Belin, Darren; Morris, William; Vosika, Matt; Bartlett, Robert, Copper extraction from smelter flue dust by lime-roast/ammoniacal heap leaching, Residues Effluents : Process. Environ. Consid., Proc. Int. Symp. 1.992, eds. : Reddy, Ramana G.; Imrie, William P.; Queneau, Paul B., Warrendale, Pa : Miner. Met. Mater. Soc. 1.992, pp. 255-67.
- [20] Sarkisyan, N. S.; Episkoposyan, M. L., Hydrometallurgical processing of fine dusts from the converter process at the AGMK Armenian Metallurgical Plant, Promyshlennost Armenii, 1.978, Vol. 1, pp. 38-40.
- [21] Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Metal recovery from flue dust containing copper, Japan Patent 57.201.577, 1.982.

- [22] Smirnov, M. P.; Khvan, V. T.; Bibenina, G. A.; Kefilyan, R. P.; Il'yasov, N. I., Complex treatment of lead and rhenium containing sulfate dusts from copper plants, *Tsvetnye Metally*, 1.984, Vol. (6), pp. 3-6.
- [23] Pajak, Irena; Zaczkowski, Stanislaw; Bojanowska, Anna; Sosin, Jan; Pajak, Wilibald; Pachon, Zbigniew; Kowal, Witold; Sojka, Ryszard, Recovery of rhenium and other metals from dusts obtained in copper production, *Instytut Metali Niezelaznych*, 1.969, pp. 4.
- [24] Zhang, Zhongyan; Lu, Wenxing; Zheng, Fangyuan, Separation and recovery of copper and zinc from flue dust, *Huanjing Kexue*, 1.992, Vol. 11(6), pp. 1.012-1.016.
- [25] Shubinok, A. V., Hydrometallurgical processing of flue dusts from copper smelting in a Vanyukov furnace, *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'ya*, 1.991, Vol. (9), pp. 71-73.
- [26] Hanks, R.; Van der Zel, J.; Chesney, P.; Harris, G. B., Bismuth at Rokana copper smelter, Zambia: its behavior and extraction from flue dusts, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C : Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 1.979, Vol. 88, pp. 99-106.
- [27] Fu, Yiming; Jiang, Lan; Wang, Dequan, Removal of As from Cu smelter flue dust by calcinations, *Youse Jinshu, Yelian Bufen*, 2.000, Vol. 6, pp. 14-16.
- [28] Carter, M.; Vance, E R.; Aldridge, L P.; Zaw, M.; Khoe, G., Immobilization of arsenic trioxide in cementitious materials, *Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, 1.994, pp. 275-280.

- [29] Mochida, Hiromi; Iida, Osamu, Copper smelter flue dust treatment, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 1.988, pp. 3.
- [30] Yu, Zongheng, Process for bismuth recovery from the flue dust of copper smelting, *Huaxue Shijie*, 1.987, Vol. 28(10), pp. 465-468.
- [31] Ermakov, V. I., Complex treatment of fine dusts of Uralian copper-smelting works, *Tsvetnye Metally*, 1.979, Vol. (12), pp. 26-30.
- [32] Liu, Junfeng; Yi, Pinggui; Huang, Niandong, Technology of treating copper-smelting dust with batch-fed acidic leaching and two-step oxidization, *Huagong Yejin*, 1.999, Vol. 20(4), pp. 385-388.
- [33] Bivolaru, Marin; Rent, Stefan; Ilie, Paraschiv; Barra, Otto; Sarossy, Gheorghe, Copper precipitate and technical grade zinc sulfate from smelting flue dusts, *Patente Rumana* 19.921.130, 1.992.
- [34] Roman-Moguel, G.J.; Plascencia, G.; Perez, J.; Garcia, Antonieta, Copper recycling from waste pickling solutions, *JOM*, 1.995, Vol. 47(10), pp. 18-19.
- [35] Shubinok, A. V., Hydrometallurgical processing of electrostatic precipitator dust, *Tsvetnye Metally*, 1.992, Vol. (9), pp. 28-30.
- [36] Law, H. H.; Bohrer, M. P.; O'Hara, P. A.; Sapjeta, J.; Tierney, V., Recovery of metals from copper smelter furnace flue dust, *Residues Effluents : Process. Environ. Consid.*, eds. Reddy, Ramana G.; Imrie, William P.; Queneau, Paul B., Warrendale, Pa : MMMS 1.992, pp. 295-310.

- [37] Shibasaki, T.; Hasegawa, N., Combined hydrometallurgical treatment of copper smelter dust and lead smelter copper dross, *Hydrometallurgy*, 1.992, Vol. 30(1-3), pp. 45-57.
- [38] Nippon Mining Co., Ltd., Metal recovery from copper-smelting flue dust, *Patente Japonesa* 59.162.233, 1.984.
- [39] Khanov, I. V.; Tsyganov, G. A.; Artykbaev, T. D., Recovery of molybdenum from electrostatic precipitator dust from oxygen-flame smelting at the Almalyk Mining and Metallurgical Plant, *Avail. VINITI.*, 1.983, pp. 11.
- [40] Baczek, Frank A.; Wojcik, Bruce C.; Jueschke, Alexander A.; Lewis, Daniel M.; Otto, Jack C.; Tuttle, Lawrence L., Recovering copper from a copper-bearing source, *Patente EE.UU.* 4.290.865, 1.982.
- [41] Ivanov, B. Ya.; Yaroslavtsev, A. S.; Vanyushkina, G. N., Hydrometallurgical treatment of fine converter dust from copper smelting, *Tsvetnye Metally*, 1.982, Vol. (5), pp. 16-21.
- [42] Dowa Mining Co., Ltd., Recovery of copper in flue dust containing arsenic, *Patente Japonesa* 56.166.342, 1.981.
- [43] Pawlek, Franz, Hydrometallurgical treatment of copper pyrite concentrates, copper-nickel concentrates and residues, intermediate products, and flue dust from the pyrometallurgical smelting of nonferrous metal ores and their wastes, *Patente Alemana* 2.451.580, 1.976.
- [44] Khanov, I. V.; Tsyganov, G. A.; Azizov, T., Products from hydrometallurgical processing of molybdenum-containing dust from the copper industry, *Avail. VINITI.*, 1.983, pp. 7.

- [45] Gritton, K. S.; Gebhardt, J. E., Acid leach processing of an arsenic-containing copper waste, *Min. Miner. Process. Wastes, Proc. West. Reg. Symp.*, eds. Doyle, Fiona M., Publisher: Soc. Min. Metall. Explor., 1.990, pp. 249-254.
- [46] Gabb, Philip J.; Evans, J. Philip., Hydrometallurgical and leach processing of impurity streams from the pyrometallurgy of copper sulfide ores, *Patente EE.UU. 5.616.168*, 1.997.
- [47] Yamaguchi, Kiyomi; Nakaya, Shinsuke, Separation of copper as copper sulfide from solutions containing arsenic, *Patente Japonesa 19.910.619*, 1.992.
- [48] Gabler, Robert C., Jr.; Jones, Jack R., Metal recovery from secondary copper converter dust by ammoniacal carbonate leaching, *Bur. Mines Rep. Invest.*, 1.988, RI 9199.
- [49] Gabler, R. C.; Jones, J. R., Recovery of metal values from secondary copper smelter flue dust using an ammonium carbonate-ammonium hydroxide system, *Patente EE.UU. 6.876.502*, 1.988.
- [50] Bogacheva, L. M.; Ismatov, Kh. R.; Lyumet, O. A.; Allabergenov, R. D., Production of copper sulfate from dusts, *Uzbekskii Khimicheskii Zhurnal*, 1.987, Vol. 2, pp. 60-62.
- [51] Palumbo, F. J.; Marsh, R. L.; Gabler, R. C., Jr., Recovery of metal values from copper converter flue dust, *Bur. Mines Rep. Invest.*, 1.985, RI 8995.
- [52] Nuñez, C.; Espiell, F.; Roca, A., Recovery of copper, silver and zinc from Huelva (Spain) copper smelter flue dust by a chloride leach process, *Hydrometallurgy*, 1.985, Vol. 14(1), pp. 93-103.

- [53] Sarkisyan, N. S.; Episkoposyan, M. L.; Babayan, G. G., Hydrometallurgical processing of fine converter dusts from the Alaverdi Mining-Metallurgical Plant, *Tsvetnye Metally*, 1.984, Vol. (3), pp. 25-27.
- [54] Navtanovich, M. L.; Shalygina, E. M.; Romazanova, I. I.; Krasnikov, G. P., Processing nickel production converter dust containing lead, zinc, nickel, and copper, Patente U.R.S.S. 3.221.639, 1.982.
- [55] Baczek, Frank A.; Wojcik, Bruce C.; Jueschke, Alexander A.; Lewis, Daniel M.; Otto, Jack C.; Tuttle, Lawrence L., Recovering copper from a copper-bearing source, Patente EE.UU. 4.290.865, 1.981.
- [56] Raborar, Simon C.; Campos, Marcial B.; Penaranda, Alex H., Process for removing impurities from flue dusts in copper smelting, Patente Canadiense 2.010.096, 1.990.
- [57] Ter-Arakelyan, K. A.; Avakyan, G. S.; Bagdasaryan, K. A., Complex utilization of fine converter dusts from copper smelting, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*, 1.991, Vol. (4), pp. 52-56.
- [58] Gabb, Philip J.; Evans, J. Philip., Hydrometallurgical processing of waste solids generated in smelting of copper ores, Patente EE.UU. 95-409.661, 1.996.
- [59] Rappas, Alkis S.; Waterman, Brett T., Recovery of copper, lead, arsenic, sulfur, and molybdenum from smelter flue dust by caustic leaching, Patente EE.UU. 88-193.873, 1.990.
- [60] Episkoposyan, M. L.; Sarkisyan, N. S.; Oganesyanyan, A. G.; Bakhchisaraitseva, S. A., Sulfuric acid process for processing of

fine converter dusts in the Alaverdi Mining and Metallurgical Works, *Tsvetnye Metally*, 1.987, Vol. (12), pp. 34-35.

- [61] Harris, G. B.; Monette, S., A hydrometallurgical approach to treating copper smelter precipitator dusts, *Complex Sulfides, Proc. Symp.*, eds. Zunkel, Alan E., Warrendale, Pa : Metall. Soc. 1.985, pp. 361-375.
- [62] Reynolds, James E.; Coltrinari, Enzo L., Recovering metal values from materials containing arsenic, *Patente EE.UU. 4.244.734*, 1.981.
- [63] Reynolds, James E.; Coltrinari, Enzo L., Chloride leach process for recovering metal values in the presence of arsenic, *Patente EE.UU. 4.244.735*, 1.981.
- [64] Mohri, Eikichi; Yamada, Minoru, Recovery of metals from the dusts of flash smelting furnace, *World Min. Met. Technol., Proc.*, eds. Weiss, Alfred, AIME 1.976, Vol. 1, pp. 520-533.
- [65] Sarkisyan, A. R.; Burnazyan, A. S.; Grigoryan, O. A.; Torosyan, E. E.; Arutyunyan, M. A., Technology of recovery of converter flue-gas dust at the Alaverdi copper chemical plant, *Nauchnye Soobshcheniya - Nauchno-Issledovatel'skii i Proektnyi Institut Tsvetnoi Metallurgii Armniprosvetmet*, 1.972, Vol. 2, pp. 45-47.
- [66] Bogacheva, L. M.; Allabergenov, R. D.; Ismatov, Kh. R.; Dudnik, A. L.; Kunbazarov, A. K., Hydrochemical digestion of copper production dusts containing arsenic and antimony, *Uzbekskii Khimicheskii Zhurnal*, 1.985, Vol. (2), pp. 6-7.
- [67] Galanin, L. A.; Fedotova, E. I.; Polukhina, L. F., Removal of arsenic from solutions in processing dusts from copper smelting,

Tr. Ural. Nauch.-Issled. Proekt. Inst. Med. Prom., 1.966, Vol. 9, pp. 281-284.

- [68] Gritton, K. S.; Gebhardt, J. E., Alternatives for the treatment of arsenic-containing copper industrial bleed streams, Proc. Copper 91--Cobre 91 Int. Symp., eds. Cooper, W. Charles, Pergamon 1.991, Vol. 3, pp 255-268.
- [69] Kunter, Richard S.; Bedal, William E., Chloride-process treatment of smelter flue dusts, JOM, 1.992, Vol. 44(12), pp. 35-38.
- [70] Kunter, Richard S.; Bedal, William E., The Cashman process treatment of smelter flue dusts and residues, Residues Effluents: Process. Environ. Consid., Proc. Int. Symp., eds. Reddy, Ramana G.; Imrie, William P.; Queneau, Paul B., Warrendale, Pa : Miner. Met. Mater. Soc. 1.992, pp. 269-82.
- [71] Jones, David L.; Milner, Edward F. G., Manufacture of high-purity copper arsenate for wood preservatives, Patente Canadiense 1.304.565, 1.992.
- [72] Boateng, Daniel A. D., Process for the manufacture of copper arsenate, Patente Canadiense 2.002.489, 1.991.
- [73] Khanov, I. V.; Tsyganov, G. A.; Azizov, T., Products from hydrometallurgical processing of molybdenum-containing dust from the copper industry, Avail. VINITI., 1.983, VINITI 3925-83, 7 pp.
- [74] Ke, Jia Jun; Qiu, Rui Yun; Chen, Chia Yung, Recovery of metal values from copper smelter flue dust, Hydrometallurgy, 1.984, Vol. 12(2), pp. 217-224.
- [75] Ke, Jia-jun; Qin, Rui-yun, Arsenic removal and bismuth recovery from copper smelter flue dust, Minor Elements 2.000: Processing

and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te, and Bi, [Symposium], eds. Young, Courtney, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration 2.000, pp. 293-298.

[76] Robles, A.; Serna, A. E.; Sandez, M., Alkaline arsenic leaching from smelter flue dust and leaching solution regeneration, Proceedings of the COPPER 99-COBRE 99 International Conference, 4th, eds. Diaz, Carlos; Landolt, Carlos; Utigard, Torstein, Warrendale, Pa : Minerals, Metals & Materials Society 1.999, Vol. 6, pp. 261-272.

[77] Vircikova, Edita; Havlik, Milan, Removing As from converter dust by a hydrometallurgical method, JOM, 1.999, Vol. 51(9), pp. 20-23.

[78] Vircikova, Edita; Imris, Ivan., Arsenic distribution in copper smelter and an environmentally friendly way to remove it, Proceedings of the Copper 95--Cobre 95 International Conference, eds. Casali, Aldo C., Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Que 1.995, Vol. 2, pp. 347-360.

[79] Doyle, Thomas A.; Davis, Andy; Runnells, Donald D., Predicting the environmental stability of treated copper smelter flue dust, Applied Geochemistry, 1.994, Vol. 9(3), pp. 337-350.

[80] Maltsev, C. T.; Kholmanskikh, Yu. B.; Sviridov, V. V.; Sitnikova, N. K., Removal of arsenic from hydrometallurgical solutions and recovery of cadmium, Tsvetnaya Metallurgiya, 1.985, Vol. (6), pp. 101-102.

[81] Takahashi, Nobuo; Toda, Hirao, Copper-arsenic compound, Patente Alemana 80-3.048.404, 1.982.

- [82] Reynolds, James E.; Coltrinari, Enzo L., Recovering arsenic compounds by sodium hydroxide leaching, Patente EE.UU. 4.244.927, 1.981.
- [83] Asahina, Shoichi; Hosokura, Kenitsu; Hayashi, Toshiki, Bismuth recovery from copper smelting dust, World Min. Met. Technol., Proc., eds. Weiss, Alfred, AIME 1.976, Vol. 2, pp. 856-874.
- [84] Gnatyshenko, G. I.; Polyvyannyi, I. R., Arsenic leaching from Cottrell dusts by sodium sulphide, Ser. Met., Obogashchen. i Ogneuporov, 1.961, Vol. 3, pp. 35-39.
- [85] COCHILCO. Comisión Chilena del Cobre. Gobierno de Chile.
< <http://www.cochilco.cl/> > 05 de septiembre de 2.006.
- [86] Willis, B.A., Mineral Processing Technology, Ed. Pergamon Press, 4ª Ed., 1988, p. 192.
- [87] Análisis de Residuos: lodos de depuradora. Ecoprogres. Informe privado, 2005.
- [88] *Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya, ordre 2000.3/09.21, 26 setembre 2000.*
- [89] Papassiopi, N.; Vircikova, E.; Nenov, V.; Kontopoulos, A.; Molnár, L.; Renoval and fixation of arsenic in the form of ferric arsenate. Three parallel experimental studies, Hydrometallurgy, 41 (1996) pp. 243-253.
- [90] Dutrizac, J.E.; Jambor, J.L.; The synthesis of crystalline scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hydrometallurgy, 19 (1988) pp. 377-384.

[91] Vircikova, E.; Molnár, L.; Lech, P.; Reitznerova, ; Solubilities of amorphous Fe-As precipitates, *Hydrometallurgy*, 38 (1995), pp. 111-123.

[92] Romà, N.; Inertització d'arsènic per incorporació a l'estructura de la natroalunita. Màster en Química Experimental, Universitat de Barcelona, 2003.

[93] Roca, A.; Viñals, J.; Cruells, M.; Estructuras tipo alunita como sistema de inertización de arsénico, Memoria sobre el Simposio Internacional sobre el Medio Ambiente, ISBN 970-703-293-6 (2004), pp. 21-28.

ANEXOS

Anexo I

En el Decreto 1/1997 de 7 de enero de 1997 de la Generalitat de Catalunya se dan los Criterios de aceptación de residuos en los diferentes tipos de depósitos controlados para residuos inertes (clase I), no especiales (clase II) y especiales (clase III).

Los valores especificados de los diferentes parámetros deben entenderse como límites superiores de admisibilidad en las tres clases de depósitos controlados excepto en el caso del punto de inflamación, el cual se entiende como valor mínimo.

Criterios de aceptación sobre el residuo

Parámetro	Unidades	Clase I	Clase II	Clase III
Pérd.105º	(%)	65	65 ¹	65 ¹
Perd.500-Pérd.105º	(%) s.m.s	5 ³	15 ²	15 ²
Punt.de infl.	(ºC)	55	55	55
Subs. Lipof .	(%)	0,5	4	10
Comp.Org. vol. hal	(%)	0,05 ⁴	0,1	1
Comp. Org. vol no hal.	(%)	0,15 ⁵	0,3	3
As	(mg/kg) s.m.s	250	200	-
Cd	(mg/kg) s.m.s	50	1000	-
Cu	(mg/kg) s.m.s	6000	6%	-
Cr	(mg/kg) s.m.s	3000	5%	-
Hg	(mg/kg) s.m.s	25	250	-
Ni	(mg/kg) s.m.s	2000	5%	-
Pb	(mg/kg) s.m.s	2000	5%	-
Zn	(mg/kg) s.m.s	8000	7,5%	-

¹ El depósito controlado no podrá aceptar mas del 10% de residuos depositados mensualmente que superen el valor indicado en la Tabla de este parámetro.

² Cuando el depósito controlado esté especialmente diseñado para recibir residuos orgánicos, se puede superar este valor. Así

mismo se podrá superar también cuando se trate de un residuo que no pueda fermentar.

³ Este valor podrá ser superado cuando se trate de un residuo que no pueda experimentar fermentación.

⁴ Ningún compuesto puede superar individualmente 100mg/Kg. La suma no podrá superar el valor 0,05%.

⁵ Ningún compuesto puede superar individualmente 300 mg/kg. La suma no podrá superar el valor de 0,05%. No se limita su contenido máximo.

Criterios de aceptación sobre el eluato¹

Parámetro	unidades	Clase (I)	Clase (II)	Clase (III)
pH		5,5-12	4-13	4-13
Conductividad	mS/cm	6	50	100
TOC	mg C/L	40	100²	200²
As	mg/L	0,1	0,5	1
Cd	mg/L	0,1	0,2	0,5
Cu	mg/L	2	5	10
Cr(VI)	mg/L	0,1	0,1	0,5
Cr total	mg/L	0,5	2	5
Hg	mg/L	0,02	0,05	0,1
Ni	mg/L	0,5	1	2
Pb	mg/L	0,5	1	2
Zn	mg/L	2	5	10
Ind. Fenoles	mg/L	1	10	50
Fluoruros	mg/L	5	25	50
Cloruros	mg/L	500	5000	10000
Sulfatos	mg/L	500	1500	5000
Nitritos	mg/L	3	10	30
Amonio	mg/L	5	200	1000
Cianuros	mg/L	0,1	0,5	1
AOX	mg Cl/L	0,3	1,5	3

1 Solución obtenida por medio de una prueba de lixiviación simulada en laboratorio según la norma DIN 3814-S4.

²Cuando el depósito controlado esté especialmente diseñado para recibir residuos orgánicos, este valor podrá ser superado. Así mismo podrá también ser superado cuando se trate de un residuo que no pueda experimentar fermentación.

Anexo II

Extracto del "Reglamento Sanitario sobre manejo de residuos peligrosos" del Ministerio de Salud de la República de Chile (DTO.Nº 148/03) publicado en el Diario Oficial de 16.06.04.

Artículo 4

Los residuos peligrosos deberán identificarse y etiquetarse de acuerdo a la clasificación y tipo de riesgo que establece la Norma Chilena Oficial NCh 2.190 of.93.

Artículo 14

Un residuo tendrá la característica de toxicidad intrínseca cuando su eliminación pueda dar origen a una o más sustancias tóxicas agudas ó tóxicas crónicas en concentraciones que pongan en riesgo la salud de la población.

Cuando la eliminación se haga a través de su disposición en el suelo se considerará que el residuo tiene esta característica cuando el **Test de Toxicidad por Lixiviación** arroje, para cualquiera de las sustancias mencionadas, concentraciones superiores a las señaladas en la siguiente tabla:

Concentraciones Máximas Permisibles (CMP)

Código RP	Nº CAS	Sustancia	CMP (mg/L)
D004	7440-38-2	Arsénico	5
D007	7440-47-3	Cromo	5
D009	7439-97-6	Mercurio	0,2
D008	7439-92-1	Plomo	5
D010	7782-49-2	Selenio	1
D005	7440-39-2	Bario	100
D006	7440-43-9	Cadmio	1
D011	7440-22-4	Plata	5

Artículo 20

Alternativamente a la aplicación del test de toxicidad por lixiviación, todo generador de residuos podrá demostrar mediante análisis que estos no son tóxicos extrínsecos con respecto a su disposición en el suelo. Se entenderá que ello ocurre, cuando la concentración de las sustancias a que se refiere el artículo 14, expresada en miligramos de sustancia por kilogramo de residuo, es inferior a la correspondiente CMP multiplicada por 20.

Artículo 23

Para efectos de la aplicación del presente reglamento y siempre que la disposición final no se realice en conjunto con residuos sólidos domésticos u otros similares, los siguientes residuos mineros masivos que provengan de las operaciones de extracción, beneficio y procesamiento de minerales no serán considerados peligrosos:

- a) los estériles
- b) los minerales de baja ley
- c) los residuos de minerales tratados por lixiviación
- d) los relaves y
- e) las escorias.

No obstante, la Autoridad Sanitaria, podrá requerir a un generador la caracterización de sus residuos mineros y podrá en todo caso muestrear, analizar y caracterizar la peligrosidad de dichos residuos toda vez que lo estime oportuno.