

## Aspectos de la formación de polvo volátil en la industria del cobre primario

### Aspects concerning the formation of flue dust in the primary copper industry

Stephan Rupert Steinacker <sup>1</sup>, Jürgen Antrekowitsch <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio Christian Doppler para Optimización y Uso de Biomasa en el Reciclaje de Metales Pesados, Cátedra de Metalurgia de Metales No Ferrosos, Montanuniversitaet Leoben, Franz-Josef-Strasse 18, Leoben, Estíria, Austria  
e-mail: stephan.steinacker@unileoben.ac.at

---

#### RESUMEN

Durante la producción de cobre primario y de escoria fayalítica se genera una cantidad notable de polvo volátil, el cual tiene una función importante en la industria de cobre. Mientras que elementos valiosos como el cobre o los metales nobles permanecen en los productos más pesados y densos, otros como el zinc o el plomo se acumulan preferiblemente en la fracción ligera del polvo. La disminución en la calidad del concentrado del mineral implica la introducción de elementos nuevos al sistema de producción del cobre primario, que pueden causar problemas en el control del proceso o en el trato con materiales tóxicos para el medio ambiente [1].

En este trabajo se explica la formación de polvo volátil y se resalta la diferencia entre la fracción física y química. Mientras que las partículas arrastradas determinan la fracción física, la fracción química se explica de otra manera. Debido a la alta temperatura durante el proceso de fusión primario de cobre, determinados compuestos se evaporan y recondensan en el sistema de conductos de escape. Consecuentemente, el análisis químico del polvo volátil posee una gran variedad de elementos distintos [2,3].

A fin de examinar la influencia de los diferentes elementos que aparecen en el concentrado del mineral, se efectuaron cálculos de la presión de vapor que permiten obtener un mejor conocimiento del sistema. Además, son considerados compuestos sulfurados y oxidicos. Otros factores como el tamaño de grano de las partículas de polvo y la formación probable de nuevas fases en el sistema de escape también son tomados en cuenta para mejorar el entendimiento en la formación del polvo volátil en la producción primaria de cobre [1].

**Palabras clave:** Polvo volátil, Cobre primario, Presión de vapor, Investigación termodinámica.

---

#### ABSTRACT

In addition to the production of primary copper and ferro silicate slag, the formation of significant amounts of flue dust plays an increasingly important role in today's copper industry. While valuable elements such as copper and precious metals primarily remain in the heavier, denser products, others such as zinc and lead preferably accumulate in the lighter dust fraction. The deteriorating ore concentrate quality also leads to the introduction of new elements to the copper production system which can cause problems in the process control as well as in the handling of environmentally toxic compounds [1].

This paper explains the formation of flue dust and sets a focus on the differentiation between a physical and a chemical fraction. While mechanically carried along particles form the first section, latter one can be explained in a different way. Due to the high process temperature in primary copper smelting furnaces, certain compounds evaporate and recondense in the following off-gas system. As a result, the chemical analysis of the accumulating flue dust displays a broad variety of different elements [2,3].

In order to determine the behavior of the various elements that can be found among the ore concentrate, vapor pressure calculations help to obtain better knowledge and to draw conclusions. Sulfidic and oxidic compounds of the mentioned elements are also taken into account. Other factors such as the grain size of the dust particles and the potential formation of new phases in the off-gas system therefore help to improve the understanding of the flue dust topic in the primary copper production [1].

**Keywords:** Flue dust, Primary copper, Vapor pressure, Thermodynamic investigation.

## 1. INTRODUCCIÓN

Dado a que el contenido de cobre en el concentrado de mineral disminuye continuamente y como consecuencia, el porcentaje de elementos como impurezas aumenta, la formación de polvo volátil desempeña un rol significativo en la industria primaria. Consecuentemente, una gran cantidad de elementos distintos se acumula en los hornos y simboliza un desafío en la cadena de producción. La producción de cobre desde el estado de mineral siempre causa la formación de cantidades considerables de polvo volátil. En general, se diferencian dos tipos que incluyen por un lado una fracción física y por otro lado una fracción química [4].

### 1.1 Polvo volátil físico

La fracción física que también se conoce como fracción mecánica procede del transporte de partículas líquidas y sólidas que salen juntas del horno con el gas de escape. Existe una correlación entre el tamaño de la partícula, su forma y la velocidad de flujo del gas. Las turbulencias fuertes dentro de reactores como el Flash Smelter o el sistema Isasmelt producen pequeñas partículas líquidas que quedan atrapadas en el gas y subsiguientemente se acumulan en la cámara de depósito que se encuentra cerca del sistema de escape. Junto a la velocidad de flujo del gas, la forma del horno también influye en la formación del polvo volátil físico. Como la posibilidad de coagulación del polvo se incrementa con el aumento del tamaño del horno, será necesario mayor espacio. Además de los factores mencionados, la distribución del tamaño de grano de los materiales introducidos tiene que ser considerada. Para impedir la transferencia directa de los materiales ligeros al sistema de escape hay que añadir humedad cuando se introduce polvo a la mezcla de mineral. Cantidades típicas para la fracción física del polvo volátil alcanzan 1-2 % del material cargado. Se puede reducir la cantidad de este tipo de polvo en utilizando los principios descritos, pero no existe la oportunidad de evitarlo completamente. Para medir la cantidad de la fracción mecánica que se acumula en el sistema de escape, los componentes estables de la escoria pueden ser una opción adecuada. Por ejemplo, el dióxido de silicio constituye un compuesto químico que tiene una presión de vapor particularmente baja y por este motivo sólo forma parte de la fracción física del polvo volátil [1,2,5].

### 1.2 Polvo volátil químico

Junto a las partículas mecánicas, la fracción química conforma otra parte del polvo volátil que tiene características interesantes que se encuentran en relación con efectos metalúrgicos. Éstas proceden de impurezas del mineral que forman compuestos volátiles en el Flash Smelter u otro horno de producción. La volatilización simboliza la primera reacción en el reactor, mientras que la condensación representa la segunda parte del proceso. Al contrario de la fracción física, el polvo volátil químico puede ser deseable porque ofrece la oportunidad de eliminar impurezas volátiles selectivamente de la producción del cobre primario. Consecuentemente, elementos con una presión de vapor muy alta se acumulan preferiblemente en el polvo volátil. Los factores más importantes de este mecanismo incluyen la composición química de los materiales introducidos, la temperatura de proceso, las fases que existen en el reactor y además la atmósfera prevaleciente [1,2].

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para entender la formación de polvo volátil hay que investigar la distribución de los varios elementos en el concentrado de mineral. Los metales y compuestos que tienen una presión de vapor preferiblemente alta volatilizan y condensan en el sistema de escape por lo que se acumulan en el polvo volátil. En este contexto, óxidos y sulfuros desempeñan el papel más importante por ser los de mayor contenido en el concentrado. Junto con el cobre y el hierro, que representan los metales más importantes en el producto introducido, se encuentran otros elementos relevantes en el proceso que incluyen el zinc, el plomo, el arsénico, el antimonio y el bismuto. Estudios muestran que aproximadamente 15 % del arsénico queda en la mata de cobre y más del 20 % se incorpora en la escoria, mientras que el resto, se acumula en el polvo volátil [4,6].

A fin de investigar la tendencia de compuestos distintos de los elementos mencionados se pueden realizar cálculos de equilibrio termodinámico. El programa HSC Chemistry 8 de la empresa Outotec sirve para analizar estos aspectos y calcular las presiones de vapor de los posibles compuestos formados con los elementos más importantes en el proceso. Este método tiene el objetivo de averiguar cuales fases muestran un comportamiento estable en relación con la temperatura. Por un lado la temperatura de funcionamiento en el Flash Smelter típicamente queda entre 1100 y 1300 °C, mientras que por otro, los máximos valores locales pueden exceder 2000 °C. Consecuentemente, la zona de investigación lógica se determina entre la temperatura ambiente y 2000 °C para determinar la estabilidad de las fases termodinámicas. Figura 1 muestra el resul-

tado de los cálculos con HSC Chemistry 8 para los elementos zinc, plomo, arsénico, antimonio y bismuto por una parte y para cobre por otra. Se tienen en consideración los metales puros y posibles compuestos como diferentes óxidos y sulfuros. Hay que tomar en cuenta que los diagramas sólo presentan resultados termodinámicos, mientras que los aspectos cinéticos no son considerados en estos cálculos. La cinética también tiene influencia en la formación de polvo volátil y puede modificar las curvas de la Figura 1. Este efecto se incrementa en particular con una temperatura baja.

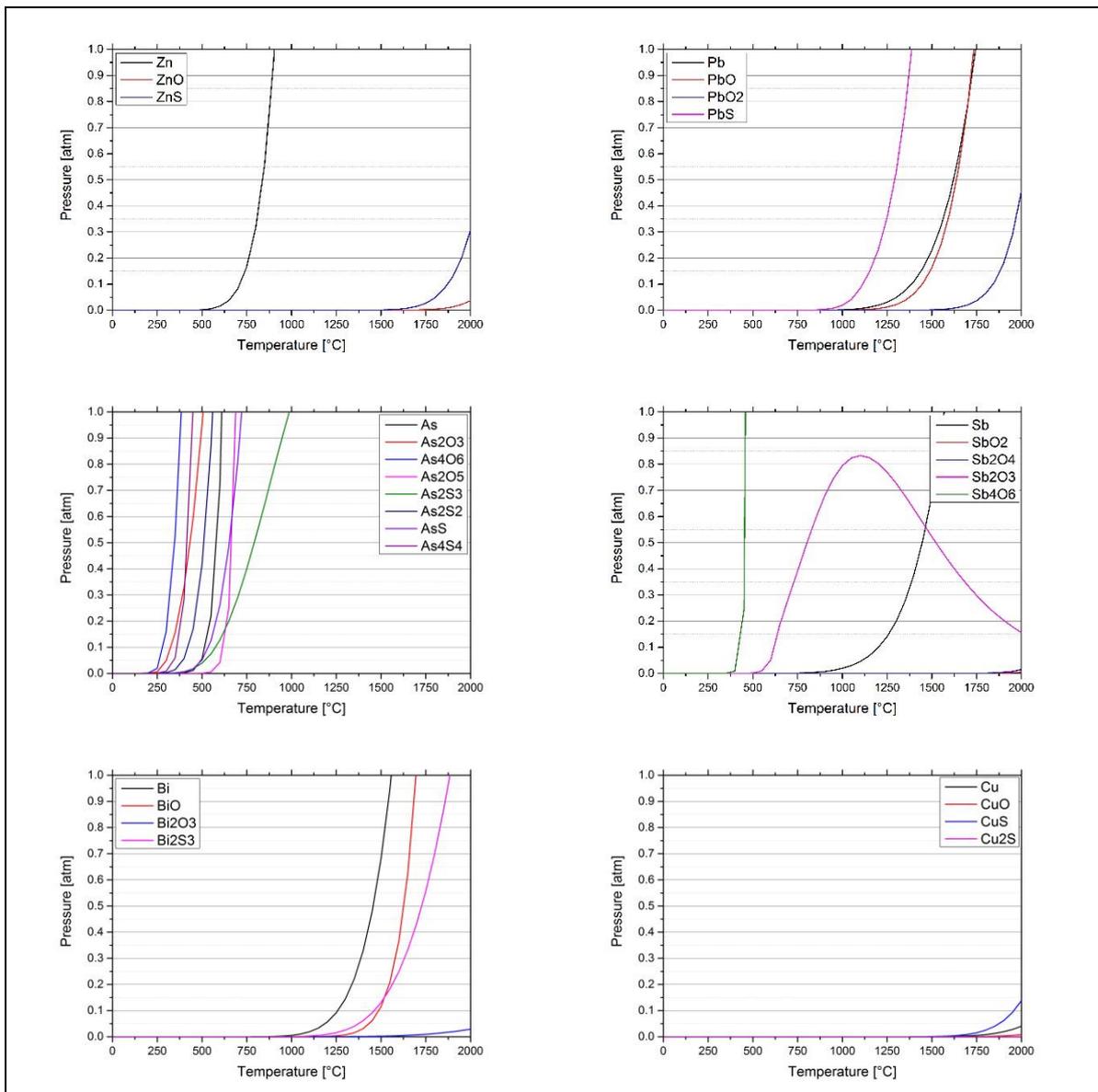


Figura 1: Presión de vapor de los elementos investigados

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por un lado existen fases estables que proceden del concentrado de mineral, mientras que también ocurren diferentes compuestos por impurezas que influyen en la calidad de los productos y que en general son declarados indeseables. Por lo tanto, hay que diferenciar entre estos dos tipos.

#### 3.1 Investigación de los elementos de impureza

Como muestra la Figura 1, el zinc metálico tiene una presión de vapor elevada y empieza a evaporar a alrededor de 600 °C. Consecuentemente, la acumulación en la mata de cobre es improbable. Como existe una atmósfera oxidica en el horno, el sulfuro de zinc del mineral reacciona y forma óxido de zinc, un compuesto

que preferentemente se transfiere a la escoria. Sin embargo, la reacción sucede muy rápida, por lo que condiciones casi ideales valdrán para este caso. En consecuencia, parte del zinc se evapora antes de oxidar y recondensa en la fase gaseosa. Las partículas muestran un tamaño de grano muy fino a causa de la rápida reacción química y siguen el gas de escape. Las curvas de óxido y sulfuro de zinc en el diagrama presentan una presión de vapor baja a una temperatura elevada, por eso la fase metálica justifica el transfer al gas y la acumulación en el polvo volátil además de la escoria.

Al el lado derecho de la curva de zinc se muestra el resultado de los cálculos termodinámicos para los compuestos de plomo, el cual forma parte de otro metal importante en la industria del cobre primario. En contraste con el zinc, el plomo metálico no volatiliza a una temperatura baja. El sulfuro de plomo empieza a transferirse a la fase gaseosa alrededor de 1000 °C. Como la atmósfera que prevalece en el reactor es oxidante, este sulfuro reacciona inmediatamente y causa la acumulación de óxido de plomo en el polvo volátil. En general, el plomo no sólo se transfiere al polvo volátil, sino también forma parte de la mata y de la escoria. Por este motivo, juega un papel muy importante junto al zinc en la producción del cobre primario.

Debajo del zinc, el diagrama de arsénico muestra las curvas termodinámicas de los óxidos y sulfuros de este elemento que aumenta su estatus problemático en la industria del cobre continuamente. La fase metálica más los óxidos y sulfuros muestran una presión de vapor muy alta a una temperatura baja. Por ejemplo, el  $As_2O_3$  empieza a evaporar alrededor de 200 °C, mientras que el  $As_2S_3$  queda más estable. En consecuencia, la mayoría del arsénico se transfiere desde el concentrado de mineral al polvo volátil. Parte del arsénico ingresa a la escoria porque no hay una separación de fases perfecta. Por lo tanto, causa problemas de impureza también en esta fase.

Al lado derecho de las curvas de arsénico se expone el diagrama de varios compuestos de antimonio. Mientras que en el estadio metálico se comporta estable, sus sulfuros muestran presiones de vapor elevadas para las temperaturas que prevalecen en el Flash Smelter. La transformación de  $Sb_2O_3$  a  $Sb_4O_6$  representa un efecto interesante, ya que describe el compuesto más estable a una temperatura acerca de 1000 °C. Como resultado de la elevada presión de vapor, una cierta cantidad de antimonio se acumula en el polvo volátil. A causa del bajo porcentaje presente en el mineral, el antimonio todavía tiene un rol de bajo impacto en la producción de cobre primario.

El bismuto simboliza el último elemento como impureza que debe ser considerado en los cálculos termodinámicos. Causa problemas en el refinado por electrólisis, que forme parte del último paso de proceso, y por lo tanto tiene que ser eliminado de la mata. Los óxidos y sulfuros de bismuto se comportan de forma estable a una temperatura baja y no se evaporan fácilmente. Por lo contrario, la fase metálica reacciona a una temperatura más baja por lo que se detecta una cierta cantidad de bismuto en el polvo volátil. Sin embargo, todavía desempeña un rol de bajo impacto como el antimonio.

### 3.2 Investigación de cobre

En contraste con los elementos que forman parte de las impurezas, la investigación del cobre permite obtener más información relevante en relación al polvo volátil. El último diagrama en Figura 1 muestra las curvas del equilibrio termodinámico de cobre y sus compuestos. Como el cobre metálico posee un punto de ebullición de 2562 °C, su presión de vapor queda baja a las temperaturas dominantes en el Flash Smelter. Resultan valores similares para el óxido de cobre y los sulfuros por lo que la evaporación de estas fases en general no se espera. En consecuencia, este elemento preferiblemente forma parte de la fracción mecánica del polvo volátil. Un aspecto que puede mostrar su influencia se presenta por máximos de temperatura locales que también pueden causar la evaporación de compuestos de cobre en ciertas zonas del reactor.

### 3.3 Discusión de los resultados

El cálculo de las fases de equilibrio termodinámico, muestra que compuestos se pueden esperar en el polvo volátil en general. La fracción mecánica más la fracción química se acumulan en la fase gaseosa y salen del Flash Smelter u otro horno primario juntas en el sistema de escape. Este sistema tiene dos zonas, la caldera de recuperación que consiste de una sección de radiación más una sección de convección, y el precipitador electroestático. Las partículas que se originan de la mata de cobre, de la escoria y del material introducido no reaccionado, muestran un tamaño de grano grueso y consecuentemente se acumulan en la caldera de recuperación. Partículas más ligeras, al contrario, quedan en el gas de escape por más tiempo y se juntan en el precipitador electroestático. En este último, los compuestos son cargados por un campo de alta tensión y después se depositan en una superficie cargada. Mediante la neutralización de la carga, se puede recoger las partículas del sistema. La separación típica de la fracción de polvo en el precipitador electroestático y la caldera de recuperación alcanzan entre el 50-60 % a favor de las partículas más ligeras [7-9].

Como los resultados de presión de vapor representan cálculos teóricos, la comparación con valores experimentales entregan detalles interesantes y es posible extraer diferentes conclusiones. No existen resultados experimentales significantes en el Flash Smelter, aunque Björkman y Samuelsson [1] investigan el polvo volátil producido en la etapa de conversión de cobre en el Convertidor Peirce-Smith. Mientras que las condiciones de operación varían en algunos aspectos, la atmósfera y los elementos químicos son comparables. El enfoque de estas investigaciones está en el sistema de escape que también incluye la caldera de recuperación y el precipitador electrostático. El análisis químico y la investigación de las fases de los dos tipos de polvo volátil permiten llegar a conclusiones con respecto a su patrón de formación. La Tabla 1 muestra la distribución química de diez elementos importantes del polvo volátil en la industria del cobre primario y diferencia entre la fracción de la caldera de recuperación y la parte que se acumula en el precipitador electrostático. [1]

**Tabla 1:** Distribución química de diez elementos relevantes del polvo volátil [1]

ELEMENTO %-W.	CU	FE	ZN	PB	AS	SB	BI	CD	S	SIO <sub>2</sub>
CALDERA DE R.	25,80	3,00	1,70	3,80	0,25	0,05	0,08	0,07	8,00	30,6
PRECIPITADOR E.	0,80	0,20	9,60	41,80	6,60	0,30	1,40	1,10	9,40	0,70

El dióxido de silicio se acumula en la parte de la caldera de recuperación y por lo tanto sirve perfectamente para describir la fracción mecánica. El hierro se distribuye del mismo modo, aunque el porcentaje total queda en un nivel más bajo. El cobre también se transfiere a la fracción de la caldera de recuperación y supera al valor del hierro con un factor de 10. Este efecto se explica por un lado debido al incremento de cobre en el convertidor y por otro a la posible evaporación de ciertos compuestos de cobre a causa de una excesiva temperatura. Con respecto a la fracción de polvo volátil en el precipitador electrostático, el elemento más presente es el plomo. De acuerdo a los resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico, el plomo es el elemento más importante de la fracción química junto con el zinc. Mientras que el azufre está distribuido igualmente entre ambas fracciones de polvo, otros elementos como el arsénico, el antimonio y el bismuto que se encuentran en menor cantidad aparecen en la fracción ligera [1,10].

#### 4. CONCLUSIÓN

La investigación de diferentes aspectos en relación con el análisis químico y las presiones de vapor permite llegar a conclusiones con respecto a la formación de polvo volátil, el cual representa un tema significativo en la industria del cobre primario, debido a la calidad del mineral que se deteriora continuamente. El control de la atmósfera en el reactor y el convertidor genera ciertos efectos de volatilización que pueden generar una etapa de limpieza deseable durante en el proceso.

Los compuestos de arsénico y antimonio forman parte de impurezas problemáticas que tienen que ser eliminadas. Por este motivo, durante la producción de cobre primario, se genera un desafío importante para conseguir la estabilización y eliminación de estas impurezas que forman el polvo volátil. Resumiendo, la formación de polvo volátil controlada puede servir para tratar ciertos elementos que provienen del mineral y para mejorar la calidad de los productos que resultan a largo plazo.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Se aprecia mucho el apoyo financiero de la compañía de investigación Christian Doppler, de la Montanuniversitaet Leoben y del gobierno austríaco.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BJÖRKMAN, B., SAMUELSSON, C., "Dust forming mechanisms in the copper converting process", In: *Proceedings of the Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*, Phoenix, Arizona, pp. 105-114, 1996.
- [2] GUPTA, C.K., *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany, 2003.
- [3] SCHLESINGER, M.E., KING, M.J., SOLE, K.C., *et al.*, *Extractive Metallurgy of Copper*, 5 ed., Elsevier, UK, 2011.
- [4] MONTENEGRO, V., SANO, H., FUJISAWA, T., "Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes", *Minerals Engineering*, v. 49, pp. 184-189, 2013.

- [5] MIETTINEN, E., *Thermal conductivity and characteristics of copper flash smelting flue dust accretions*, Tesis PhD, Helsinki University of Technology, Finland, 2008.
- [6] CHEN, Y., LING, L., LI, G., *et al.*, “Recovery of bismuth and arsenic from copper smelter flue dusts after copper and zinc extraction”, *Minerals Engineering*, v. 39, pp. 23-28, 2012.
- [7] SAMUELSSON, C., BJÖRKMAN, B., “Dust forming mechanisms in the gas cleaning system after the copper converting process: (I) Sampling and characterisation”, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v. 27, pp. 54-63, 1998.
- [8] JÄMSÄ-JOUNELA, S.-L., VERMASVUORI, M., ENDÉN, P., *et al.*, “A process monitoring system based on the Kohonen self-organizing maps”, *Control Engineering Practice*, v. 11, pp. 83-92, 2003.
- [9] MORALES, A., CURELLS, M., ROCA, A., *et al.*, “Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization”, *Hydrometallurgy*, v. 105, pp. 148-154, 2010.
- [10] SAMUELSSON, C., BJÖRKMAN, B., “Dust forming mechanisms in the gas cleaning system after the copper converting process: (II) Thermodynamic studies”, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v. 27, pp. 64-72, 1998.