

## Tratamiento del polvo de aluminio mediante disolución acuosa

F.A. López\*, J. Medina\*\*, A. Gutiérrez\*\*, H. Tayibi\*, C. Peña\* y A. López-Delgado\*

**Resumen** El polvo de aluminio es un residuo generado en la metalurgia secundaria del aluminio y considerado peligroso como consecuencia de su elevada reactividad en presencia de humedad. Con objetivo de buscar un procedimiento de pretratamiento de dicho residuo, de acuerdo con la Directiva Europea sobre vertederos, se ha realizado el estudio del comportamiento del polvo de aluminio en medio acuoso. Para ello, se han analizado la influencia de la temperatura, el tiempo y el pH de reacción en su hidrólisis. Los sólidos hidrolizados se caracterizaron mediante EAA y DRX, mientras que en las soluciones acuosas resultantes se determinaron el pH y la conductividad iónica. Los gases liberados durante el proceso de hidrólisis se analizaron mediante espectrometría de masas. Asimismo, se ha determinado la reactividad del residuo antes y después de la hidrólisis, analizando amoníaco, sulfuro de hidrógeno y aluminio metálico. La hidrólisis, a 60 °C y después de 48 h, permite obtener material de muy baja reactividad que podría ser almacenado en vertedero.

**Palabras clave** Polvo de aluminio. Residuo peligroso. Hidrólisis. Espectrometría de masas. Reactividad.

### Treatment of aluminium dust by aqueous dissolution

**Abstract** Aluminium dust from aluminium remelting industry is a hazardous residue because of its high reactivity in the presence of water. In order to apply the new European Directive about landfill of waste, a study of its hydrolysis was carried out. The influence of temperature, time and pH on the hydrolysis of the aluminium dust was studied. The hydrolysed solids were characterized by XRD and AAS; in the aqueous solutions the pH and the ionic conductivity were determined. The evolved gases were analysed by mass spectrometry. The reactivity of the dust, before and after hydrolysis, was investigated by analysing the ammonia, hydrogen sulphide and metallic aluminium. By hydrolysis at 60 °C and 48 h a much lower reactive material was obtained which could be disposed with minimal environmental impact.

**Keywords** Aluminium dust. Hazardous residue. Hydrolysis. Evolved gases. Reactivity.

## 1. INTRODUCCIÓN

El reciclado de chatarras de aluminio (virutas, recortes, cárter, escorias, etc.) para obtener lingote de aluminio (aluminio de segunda fusión) se realiza, generalmente, mediante un proceso de fusión en hornos de reverbero. Como resultado de la fusión, se obtienen unas escorias que se clasifican en diversos tipos según su granulometría y contenido en sales y aluminio metálico<sup>[1 y 2]</sup>. Las escorias se muelen en molinos autógenos y los productos obtenidos se clasifican granulométricamente, obteniéndose materiales que se comercializan para di-

versos usos. En las operaciones de molienda, se generan unos polvos constituidos por partículas de granulometría muy fina que son captados mediante aspiración y tratados en filtros de mangas y ciclones para separar las partículas sólidas de la corriente de aire. Estas partículas sólidas constituyen el llamado polvo de aluminio (pAl), considerado como un residuo peligroso, debido fundamentalmente a su elevada reactividad en presencia de agua o humedad ambiental.

Tradicionalmente, la gestión de este residuo consistía en su almacenamiento en depósitos de seguridad. Sin embargo, debido a la aparición de

(\*) Dpto. Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid. flopez@cenim.csic.es

(\*\*) Dpto. de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47005-Valladolid.

episodios espontáneos de fuerte generación de calor y aluminotermia, así como a la liberación de gases ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  y  $H_2S$ ) en presencia de humedad, se ha originado un problema de gestión, con una gran repercusión, tanto económica como ambiental, para las empresas recicladoras de aluminio. Unido, esto, a la entrada en vigor de la nueva Directiva Europea sobre vertederos<sup>[3]</sup> y a la implementación de la Directiva sobre Control Integrado y Prevención de la Contaminación<sup>[4]</sup>, que obliga a transformar los residuos peligrosos en materiales inertes, antes de su almacenamiento, se hace necesario el desarrollo de procesos de pretratamiento para la disposición de estos residuos en vertedero.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la caracterización del pAl y el estudio de su comportamiento en agua (hidrólisis), analizando al mismo tiempo los gases generados durante el proceso hidrolítico, la solución acuosa obtenida y el sólido hidrolizado, siendo el objetivo final de este estudio la obtención de un material de menor reactividad que pueda ser admitido en un depósito controlado y/o de inertes.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas en este estudio proceden de una instalación de recuperación de chatarras de aluminio situada en la Comunidad de Madrid.

El análisis químico de los metales se realizó mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) (VARIAN, mod. SPECTRA AA-220 FS). El contenido de  $SiO_2$  se determinó por gravimetría. La caracterización mineralógica se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) (PHILIPS, mod. PW1710).

En el estudio de la hidrólisis, una muestra representativa de pAl se trató con agua, utilizando 20 g de polvo/200 ml de agua, durante 1, 6, 24 y 48 h, a 20, 60 y 80 °C y a diferentes valores del pH: 9,9 (inicial) y 10,9 (resultante de la adición de una disolución acuosa de  $Ca(OH)_2$  al 10 % peso en agua), con agitación continua en todos los casos. Las suspensiones resultantes se centrifugaron y los sólidos se secaron en estufa a 80 °C durante 24 h, analizándose posteriormente.

En las soluciones acuosas obtenidas mediante filtración de las suspensiones anteriores, se determinaron el pH y la conductividad iónica.

Los gases generados en la hidrólisis se analizaron mediante Espectrometría de Masas (EM) (BALZERS mod. THERMOSTAR S). Los iones se

detectaron utilizando un multiplicador de electrones secundario y un detector CHANNELTRON.

Finalmente, se determinó la reactividad del sólido inicial y de los sólidos hidrolizados analizando los contenidos de  $NH_3$ ,  $H_2S$  y Al metálico por aplicación de las Normas EPA 9030 y 9010.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización físico-química del polvo de aluminio

El pAl presenta una granulometría muy fina, con tamaño de partícula inferior a 100  $\mu m$ . Su composición química se recoge en la tabla I (columna 2).

El pAl muestra un alto contenido en aluminio metálico así como en fluoruros (procedentes de los fundentes utilizados en el proceso).

El difractograma del pAl inicial (Fig. 1a) muestra que las principales fases cristalinas presentes son óxidos de aluminio, tipo corindón ( $\alpha-Al_2O_3$ ) y espinela ( $MgAl_2O_4$ ), cuarzo ( $SiO_2$ ), magnetita ( $Fe_3O_4$ ), aluminio y silicio metálicos así como nitruro, carburo y sulfuro de aluminio y trazas de wustita ( $FeO$ ).

### 3.2. Hidrólisis del polvo de aluminio

El estudio del proceso hidrolítico se ha llevado a cabo analizando las tres fases originadas en el mismo, a saber, sólido hidrolizado, solución acuosa y gases generados<sup>[5 y 6]</sup>.

Las reacciones que tienen lugar durante la hidrólisis del pAl son, fundamentalmente, oxidaciones de silicio y aluminio metálicos, nitruros, carburos y sulfuros de aluminio, así como disoluciones de las sales solubles de sodio y potasio.

#### 3.2.1. Sólidos hidrolizados

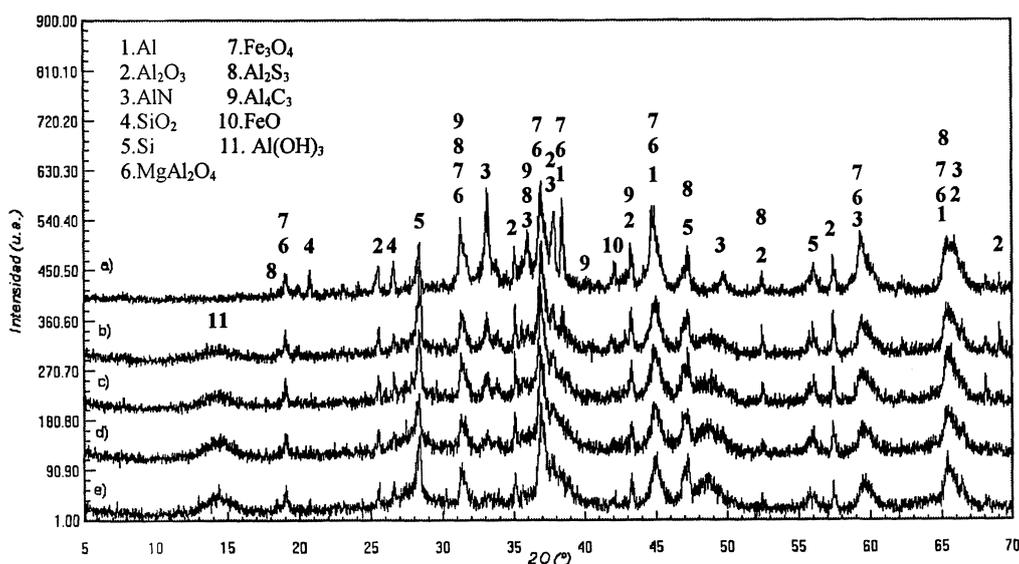
El sólido, después de la hidrólisis, mostró un aumento de masa respecto al pAl inicial. Este aumento fue más acusado a mayor temperatura y tiempo de reacción, variando desde un 19 % a 48 h y temperatura ambiente, hasta 23 y 27 % durante el mismo tiempo a 60 y 80 °C, respectivamente, debido a las reacciones de oxidación anteriormente comentadas.

La composición química de los sólidos obtenidos en los diferentes procesos de hidrólisis a pH = 9,9 se recoge en la tabla I (columna 3 y siguientes). De acuerdo con las reacciones que tienen lugar en la hidrólisis, se observa una disminución de los

**Tabla I.** Composición química del polvo de aluminio inicial y los sólidos hidrolizados a diferentes temperaturas y tiempos de reacción para pH inicial = 9,9.

*Table I. Chemical composition of initial aluminium dust and hydrolysed solids for different temperatures and reaction times for initial pH=9,9*

Elemento	Polvo inicial	Hidrólisis a 20 °C			Hidrólisis a 60 °C			Hidrólisis a 80 °C		
		1 h	24 h	48 h	1 h	24 h	48 h	1 h	24 h	48 h
Al total	34,53	35,45	35,65	35,62	35,78	37,04	37,03	36,26	36,32	36,69
Al metal	21,87	20,68	18,72	18,02	20,03	16,84	15,92	18,82	13,25	11,56
Si	4,65	4,84	4,73	4,76	4,87	4,58	4,46	4,56	4,49	4,59
Na	2,16	1,33	1,46	1,41	1,17	0,84	0,84	1,07	1,31	1,16
K	0,53	0,42	0,43	0,42	0,42	0,36	0,35	0,36	0,42	0,41
Ca	2,18	2,49	2,47	2,52	2,47	2,48	2,48	2,5	2,41	2,45
Mg	4,4	4,01	4,07	4,05	4,04	3,68	3,64	3,9	3,68	3,71
Fe	1,26	1,52	1,48	1,52	1,53	1,6	1,66	1,58	1,61	1,56
Cu	0,35	0,44	0,44	0,45	0,44	0,49	0,52	0,46	0,48	0,46
Zn	0,55	0,69	0,67	0,69	0,68	0,73	0,76	0,71	0,72	0,71
Ti	0,73	0,85	0,84	0,86	0,86	0,9	0,88	0,85	0,85	0,85
Pb	0,18	0,23	0,22	0,23	0,23	0,27	0,3	0,25	0,27	0,26
Ba	0,27	0,30	0,31	0,34	0,29	0,25	0,61	0,57	0,55	0,28
Cl	0,78	0,19	0,22	0,21	0,18	0,14	0,15	0,16	0,14	0,13
F	4,79	3,47	3,21	3,12	3,31	2,56	2,28	3,04	2,47	2,23
S	0,36	0,25	0,25	0,21	0,27	0,16	0,12	0,27	0,18	0,17



**Figura 1.** Diagrama de DRX de: a) polvo inicial, b) sólido hidrolizado a 1 h, c) sólido hidrolizado a 6 h, d) sólido hidrolizado a 24 h y e) sólido hidrolizado a 48 h. (pH = 9,9 y a 80 °C).

*Figure 1. XRD pattern of: a) initial dust, b) hydrolysed solid at 1 h, c) hydrolysed solid at 6 h, d) hydrolysed solid at 24 h and e) hydrolysed solid at 48 h. (pH = 9,9 and at 80 °C).*

contenidos en aluminio con la temperatura y tiempo de reacción.

El contenido en Al metal es ligeramente menor en los residuos de la hidrólisis obtenidos a pH = 10,9, lo que indica que la oxidación del aluminio transcurre mejor cuanto más básico sea el medio. De esta forma, se llega a transformar el 47 % del Al metálico, a 80 °C y 48 h, para pH inicial = 9,9 y el 53 % en las mismas condiciones de operación para pH inicial = 10,9. Es notable, también, el significativo descenso en los contenidos en sales (fluoruros y cloruros, principalmente) como consecuencia de su solubilización en las primeras horas de reacción.

Las figuras 1 (b-e) muestran la evolución con el tiempo de reacción de las fases cristalinas existentes en los residuos obtenidos en la hidrólisis a pH = 9,9 y 80 °C.

Se observa que, a partir de la primera hora de la reacción, se produce una disminución de los máximos de difracción correspondientes al Al metálico y que, esta disminución, es más considerable a medida que aumenta el tiempo de reacción.

A partir de un tiempo de reacción de 24 h, el descenso en la intensidad de los picos correspondientes a nitruro de aluminio es, notablemente, significativo. Para tiempos de reacción superiores a 48 h, los diagramas de difracción no muestran los máximos correspondientes a estas fases. Es de destacar, así mismo, la aparición de Al(OH)<sub>3</sub> con un grado de cristalinidad bajo, debido a las condiciones de síntesis, consecuencia de la hidrólisis del corindón inicial, a tiempos de reacción de 1 h.

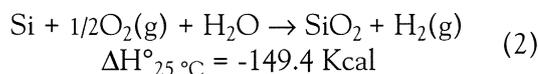
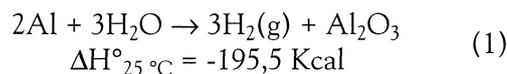
### 3.2.2. Solución acuosa

Las soluciones acuosas obtenidas en el proceso de hidrólisis no muestran cambios significativos en el pH con el aumento de la temperatura y tiempo de reacción, oscilando entre 10,0 y 10,4 para pH inicial 9,9 y entre 11,0 y 11,4 para pH 10,9. Los valores de la conductividad iónica aumentan con el tiempo y la temperatura de reacción como consecuencia del incremento en disolución de las sales solubles. La conductividad es mayor en las soluciones obtenidas a partir de la hidrólisis a 60 y 80 °C, presentando valores, a 48 h (pH = 9,9), de 5.300 y 7.500 μScm<sup>-1</sup> respectivamente.

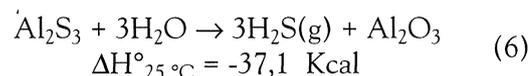
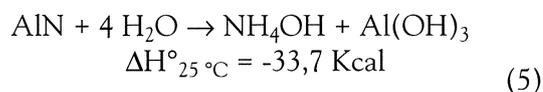
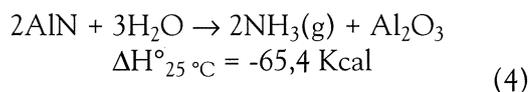
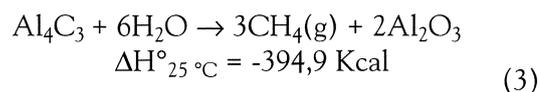
### 3.2.3. Gases generados

Durante la hidrólisis del pAl se producen las siguientes reacciones<sup>[5-7]</sup>:

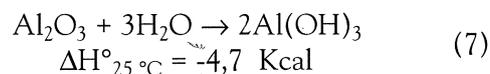
#### 1. Oxidación de aluminio y silicio metálicos:



#### 2. Oxidación del carburo, nitruro y sulfuro de aluminio:

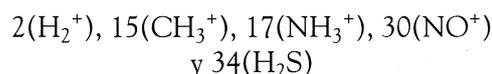


#### 3. Hidrólisis de la alúmina:

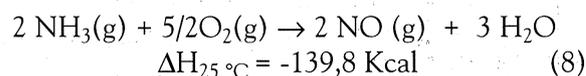


Todas las reacciones son exotérmicas, produciéndose liberación de gases como hidrógeno, metano, amoníaco y sulfuro de hidrógeno.

Mediante EM se detectaron los fragmentos iónicos correspondientes a las masas:

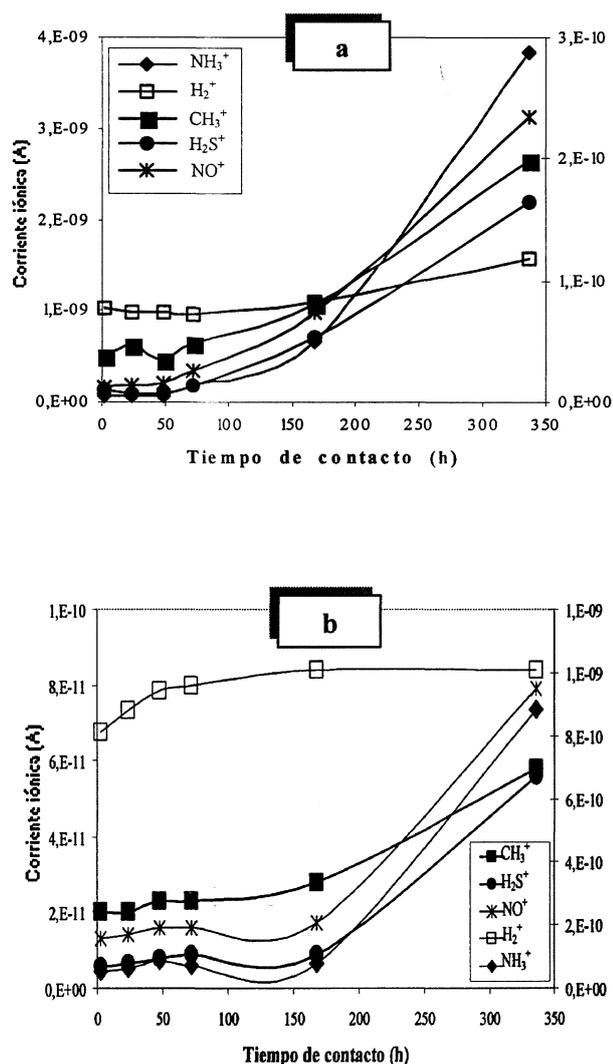


La formación de NO se puede atribuir a la oxidación parcial del NH<sub>3</sub> formado de acuerdo con la reacción:



La oxidación del NH<sub>3</sub> es una reacción exotérmica espontánea ( $\Delta G_{25^\circ\text{C}} = -120,8 \text{ Kcal}$ ). Sin embargo, se observa que la cantidad aparente de NO es muy pequeña en comparación con los gases generados en el proceso.

Las figuras 2 a) y b) muestran la variación, con el tiempo, de la concentración relativa de los fragmentos de masa que aparecen en los gases formados en la reacción pAl-agua, correspondientes al



**Figura 2.** Variación de la corriente iónica media en función del tiempo de contacto en agua de: (a) polvo inicial; (b) polvo hidrolizado a 60 °C y 48 h. \*Fragmentos H<sub>2</sub>S<sup>+</sup> y CH<sub>3</sub><sup>+</sup> corresponden al eje de ordenadas derecho.

Figure 2. Variation of average ionic current against contact time with water of: (a) initial aluminium dust sample; (b) hydrolysed aluminium dust at 60 °C and 48 h. \*H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub><sup>+</sup> fragments correspond to Y right axis.

pAl inicial y al hidrolizado durante 48 h, a 60 °C, respectivamente. Se observa que la generación de gases no disminuye, incluso después de tiempos de contacto elevados, lo que muestra que la reacción del pAl en agua es continua.

Comparando los valores de la corriente iónica media de ambas muestras, se observa una disminución notable de dichos valores en el sólido hidrolizado (Fig. 2b). No obstante, y aunque en menor proporción, en el sólido hidrolizado se sigue manteniendo el desprendimiento de gases durante tiempos prolongados.

### 3.3. Reactividad del polvo inicial y de los sólidos hidrolizados

La reactividad de los sólidos obtenidos después de la hidrólisis es mucho menor que la del polvo inicial, disminución que se ve favorecida por la temperatura. Se observa que la concentración de NH<sub>3</sub> disminuye rápidamente, desde 36,99 g/Kg en el polvo inicial a 1,75 y 1,06 g/Kg, en los sólidos obtenidos después del tratamiento en agua, durante 48 h, a 60 y 80 °C, respectivamente. En el caso del H<sub>2</sub>S, la disminución es, también, importante, pasando de 1,47 g/Kg en el polvo inicial a 3,91E-3 y 1,68, E-3 g/Kg, en las mismas condiciones, respectivamente. La emisión de gases no desaparece completamente; sin embargo, ya después de 48 h de reacción, la reactividad del polvo ha disminuido muy considerablemente.

### 4. CONCLUSIONES

El pAl es un residuo peligroso que requiere de un pretratamiento para su almacenamiento en vertedero, de acuerdo con la Directiva Europea sobre vertederos. Para ello, se ha realizado la hidrólisis del pAl bajo diferentes condiciones de temperatura, tiempo y pH de reacción. Los resultados indican que, en el proceso, se generan compuestos gaseosos, fundamentalmente, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S. La reactividad de los sólidos hidrolizados es mucho menor que la del pAl inicial, sobre todo, para aquellos materiales obtenidos después de 48 h de contacto en agua, a 60 u 80 °C, puesto que se ha alcanzado una disminución de NH<sub>3</sub> del 95 y 97 %, respectivamente, y de H<sub>2</sub>S, del 99 %, en ambos procesos. De los resultados obtenidos puede decirse que la hidrólisis puede ser considerada como método de pretratamiento de este residuo.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid (Proyecto 07M/0136/2000) el soporte financiero recibido, y a Recuperación y Reciclajes Román S.L. el apoyo prestado, para la realización de esta investigación.

### REFERENCIAS

- [1] I. ALFARO, *Residuos* 29 (1996) 69-74.
- [2] F.A. LÓPEZ, C. PEÑA, M.I. MARTÍN Y A. LÓPEZ-DELGADO, VI *Int. Symp. Environ. Field*, Madrid, España, 2000, p. 15.

- [3] Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste.
- [4] Reference document on best available techniques in non ferrous metals industries, IPPC Directive European Commission, Institute for Prospective Technological Studies, Ed. Directorate-General Joint Research Centre, Sevilla, Spain, 1999.
- [5] A. GUTIÉRREZ, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid y Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), 2001.
- [6] F.A. LÓPEZ, C. PEÑA y A. LÓPEZ-DELGADO, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51 (2001) 903-912.
- [7] F.A. LÓPEZ, E. SAINZ, A. FORMOSO e I. ALFARO, *Can. Metall. Q.* 33 (1994) 29-33.