

Concentración por tratamiento térmico de metales no férreos (Cu, Pb, Zn...) contenidos en algunos residuos metalúrgicos^(*)

N. Menad^(*), E. Allain^(*), I. Gaballah^(*), P. Pardo^(**) y J.C. Ruiz^(**)

Resumen Se describen los resultados de diferentes tratamientos térmicos bajo atmósferas controladas, de tres residuos procedentes de la metalurgia no férrea, con el fin de concentrar los valores metálicos que contienen (Cu, Pb, Zn...). Los valores metálicos, así como sus rendimientos de concentración en los residuos de tratamiento, se consignan en todos los casos.

Palabras clave: **Desechos industriales. Residuos. Metalurgia no férrea. Tratamientos térmicos.**

Heat treatment recovery of non ferrous metals (Cu, Pb, Zn...) contained in some metallurgical residues

Abstract The main purpose of this paper is to describe the results of different hemat treatments of metallurgical wastes, under controlled atmospheres, in order to concentrate their valuable metals. All the results show the metallic concentration yield obtained for the different treatments.

Keywords: **Industrial wastes. Residues. Non ferrous metallurgy. Heat treatments.**

1. INTRODUCCIÓN

En Francia, se generan anualmente más de 150×10^6 t de residuos industriales. Estos se reparten en tres categorías: los residuos inertes, los asimilables a los urbanos y los especiales, que representan alrededor del 68, 27 y 5 %, respectivamente. Aproximadamente el 52 % de estos residuos es objeto de tratamiento en los mismos centros de producción (tratamiento interno), el 32 % se procesa fuera de empresas en centros de tratamiento (tratamiento externo) y el 16 % se lleva a vertederos (1).

En Francia, los residuos peligrosos representan el 10 % de los residuos especiales (2). Su eliminación constituye un problema importante. La solu-

ción propuesta actualmente es la incineración o la inertización seguida del almacenamiento en un depósito de seguridad o en una mina de sal para los residuos más complejos.

La producción de residuos industriales en España es un dato difícil de calcular, debido a la escasa gestión de los mismos. Esta falta generalizada de tratamiento impide disponer de datos fiables. Los que a continuación se exponen están basados en estimaciones oficiales (3) y pueden ser sometidos a revisión. Actualmente, en España, se producen algo más de 40×10^6 t/año de residuos industriales que se dividen en inertes, asimilables a urbanos y especiales. Los porcentajes correspondientes a cada uno son el 70, 24 y 6 %, respectivamente.

Este último valor del 6 % de residuos especiales supone más de 2×10^6 t/año.

Este trabajo tiene por objeto el estudio de la extracción de los metales tóxicos, MT, (As, Hg, Cd, Se, etc.) y del reciclado de los valores metálicos, VM, (Pb, Zn y Cu) contenidos en los residuos sólidos de la industria de los metales no férreos (4). Estos residuos provienen de unidades metalúrgicas

(*) Trabajo recibido el día 20 de septiembre de 1995.

(*) Équipe de Génie des Procédés pour l'Environnement, GPE. Laboratoire Environnement et Minéralurgie, LEM. Associé au CNRS (URA 235), INPL, ENSG. Rue du Doyen M. Roubault, B.P. 40, 54501 Vandœuvre (Francia).

(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

de un gran operador europeo y se producen en diferentes fases de su producción. Nos referiremos a los resultados de los ensayos de concentración de plomo, cinc y cobre de los residuos industriales por tratamientos térmicos en atmósferas controladas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El comportamiento de las muestras bajo diferentes atmósferas se ha estudiado por ATG en subida libre de temperatura. Los aparatos utilizados se describen en la ref. (4). Los tratamientos isotérmicos de estos residuos se realizan en presencia de: aire, H₂, y de la mezcla Cl + N₂, entre 200 y 800 °C. Los dispositivos experimentales se describen en la ref. (5). La caracterización de las muestras en bruto y de las tratadas se realiza por difracción de rayos X (DRX), con microscopio electrónico de barrido (MEB) y por análisis químicos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las muestras en bruto

La tabla I muestra la composición química inicial de las tres muestras de residuos industriales, con elevado contenido de metales, que se han analizado. Los resultados obtenidos muestran que estos residuos están constituidos por valores metálicos (Pb, Zn y Cu) y por metales tóxicos (tales como As, Hg, Cd y Se). Se debe resaltar la importancia de los contenidos de arsénico en estos residuos. En efecto, éstos varían del 0,6 al 22 %. Las concentraciones más elevadas de este elemento se observan en las muestras núms. 2 y 3. En el residuo núm. 1 se detectan contenidos importantes de mercurio y de selenio del 3,2 y 3,3 %, respectivamente. La figura 1 muestra que la suma de los VM varía del 14 al 42 %, mientras que la de los MT lo hace del 7 al 23 %.

La base seca de la muestra 3 es el 59,8 %, aunque existen otros elementos no analizados (entre otros, Si, Al y K) ya que en el presente estudio han interesado únicamente los valores metálicos y los elementos tóxicos. Sin embargo, en lo que se refiere al balance de masa, se han supuesto otras fases para equilibrarlo al 100 %.

Los valores de H₂O (44,4, 51,0 y 18,3 %) de las tres muestras corresponden a los pesos perdidos por dichas muestras después del secado a 105 °C, ya que se presentan en forma de lodos.

La tabla II muestra las fases detectadas por DRX en las tres muestras. Estos sólidos parecen estar cristalizados. Sin embargo, se observa que los valores metálicos y los elementos tóxicos se hallan en forma de óxidos, de sulfuros, de seleniuros, de sulfatos, etc. El plomo se detecta, esencialmente, en

TABLA I.— Composición química y superficie específica de tres muestras de partida

TABLE I.— Chemical composition and specific surface of the three samples

Elemento	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
As	0,6	21,7	13,9
Hg	3,2	0,6	0,6
Cd	0,05	0,80	0,04
Pb	33,2	4,8	4,3
Zn	0,16	16,9	3,2
Cu	8,2	2,1	6,3
Ag	1,75	0,25	0,60
Se	3,3	—	—
S	11,5	22,9	10,6
Ca	0,03	0,11	—
Fe	0,04	1,0	14,0
Bi	—	0,14	0,07
Sb	—	0,12	0,45
O	15,8	12,2	5,8
H ₂ O	44,4	51,0	18,3
Base seca	77,9	83,5	59,8
S.E., m ² /g	8,67	34,45	2,84

forma de sulfato, el cinc en forma de sulfuro y el cobre como sulfuros y seleniuros.

3.2. Tratamientos térmicos de las muestras

Las muestras de los tres residuos se trataron en atmósfera de aire, de hidrógeno y de la mezcla gaseosa Cl₂ + N₂. En un primer momento, los productos de reacción se analizaron de manera cualitativa por MEB y por DRX. A continuación, los residuos que parecen más descontaminados se sometieron a un análisis químico para cuantificar la concentración de los valores metálicos.

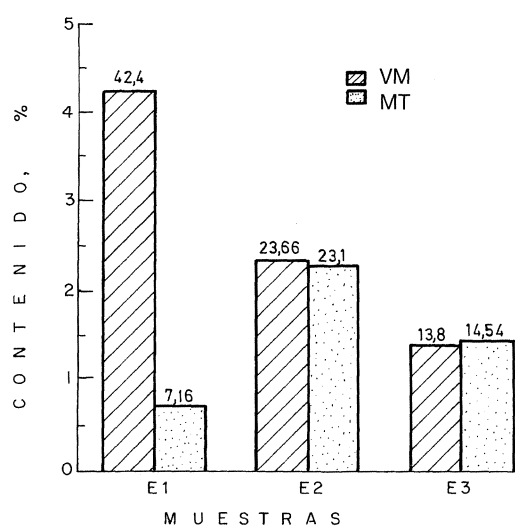


FIG. 1.— Valores metálicos, VM, y elementos tóxicos, MT, contenidos en las muestras.

FIG. 1.— Metal content, VM, and toxic content, MT, in the samples.

TABLA II.- Análisis mineralógico de las tres muestras

TABLE II.- Mineralogic analysis of the samples

Fases	Núm. J.C.P.D.S.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
As ₂ O ₃ (Arsenolita)	4 - 566	C	A	A
CaSO ₄	6 - 226	B	C	C
CaSO ₄ ·2H ₂ O (Yeso)	6 - 046	B	B	C
CdSO ₄	14 - 352	B	B	C
Cu ₂ -xSe (Berzelianita)	6 - 680	A	C	C
CuFeS ₂ (Calcopirita)	9 - 423	C	C	A
CuSO ₄ (Calcocianita)	15 - 775	B	B	C
Fe ₂ (SO ₄) ₃	33 - 679	B	A	C
FeS ₂ (Pirita)	6 - 710	C	C	A
HgAsS ₂ (Galcaita)	25 - 556	B	C	C
HgSe	15 - 456	B	C	C
HgSO ₄	31 - 867	C	B	C
PbS (Galena)	5 - 592	C	A	C
PbSO ₄ (Anglesita)	5 - 577	A	A	A
ZnS (Esfalerita)	5 - 566	C	A	B
ZnSO ₄	32 - 1477	B	C	C
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (Talco)	13 - 558	C	C	A
SiO ₂ (Cuarzo)	33 - 1161	A	B	A

A: Fases identificadas; B: Fases probables; C: Fases no identificadas. Referencias del Joint Committee for Powder Diffraction Standard (J.C.P.D.S.)

A: Identified phases; B: probable phases; C: Unidentified phases. Según Joint Comity for Powder Diffraction Standard (J.C.P.D.S.).

3.2.1. Tratamiento con aire

Las curvas de evolución del peso de las tres muestras en el tratamiento con aire durante 4 h, en horno horizontal en condiciones isoterma, se muestran en la figura 2. A 400 °C, las muestras 1, 2 y 3 pierden alrededor del 25, 53 y 33 % de sus pesos iniciales, respectivamente. A 800 °C, las pérdidas de peso totales de estos residuos son del orden de 35, 62 y 48 %, respectivamente.

La tabla III ofrece los valores del balance de masa de las reacciones de las muestras examinadas, comparando las pérdidas de peso teóricas en las diferentes gamas de temperatura con las obtenidas experimentalmente (Fig. 2). Ello permite deducir lo siguiente:

TABLA III.- Balance gravimétrico de las muestras tratadas con aire

TABLE III.- Gravimetric balance of the samples treated in air

T, °C	Reacciones	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
		1	2	3
20-400				
	As ₂ O ₃ → As ₂ O ₃ (g)	-	33,11	30,69
	Azufre (g)	3,58	13,68	-
	CdSO ₄ ·H ₂ O → CdSO ₄ + H ₂ O (g)	0,03	0,13	-
	CdSO ₄ ·H ₂ O → CdSO ₄ + H ₂ O (v)	0,01	0,15	-
	CuSO ₄ ·5H ₂ O → CuSO ₄ + H ₂ O (g)	5,96	3,36	-
	Cu ₂ Se → CuO + SeO ₂ (g)	3,41	-	-
	FeS ₂ → Fe ₂ O ₃ + SO ₂ (g)	-	-	2,10
	HgAsS ₂ → HgO (g) + As ₂ O ₃ (g)	2,47	-	-
	HgSe → HgO (g) + SeO ₂ (g)	2,57	-	-
	HgSO ₄ → HgO (g) + SO ₃ (g)	-	1,03	-
	PbS → PbSO ₄	-	-0,85	-
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O → ZnSO ₄ + H ₂ O (g)	2,83	-	-
	Σ Total calculado	20,86	50,61	32,78
	Σ Total experimental (Isoterma)	25,40	53,00	32,66
400-800				
	Ag ₂ SO ₄ → Ag + SO ₃ (g) + O ₂ (g)	0,17	0,01	-
	CuFeS ₂ → CuO + Fe ₂ O ₃	-	-	3,99
	CuSO ₄ → CuO + SO ₃ (g)	5,30	2,98	-
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ → Fe ₂ O ₃ + SO ₂ (g) + O ₂ (g)	0,19	2,48	-
	PbSO ₄ de PbS → PbO · PbSO ₄	-	0,53	-
	PbSO ₄ → PbO · PbSO ₄	6,90	0,53	1,39
	ZnS → ZnO + SO ₂ (g)	-	4,78	1,31
	ZnSO ₄ → Zn + SO ₃ (g)	1,80	-	-
	Σ Total calculado	14,36	11,33	6,69
	Σ Total experimental (Isoterma)	9,10	8,81	15,04
	Σ Total calculado	35,22	61,94	39,48
20-800				
	Σ Total experimental (Isoterma)	34,50	61,81	47,70

g = Gas; v = Volatilizado

- En el intervalo de temperatura de 20 a 400 °C, la pérdida de peso obtenida se debe, esencialmente, a la volatilización total de los compuestos de As, de Hg, de sulfuro elemental, así como de la deshidratación y de la oxidación de algunos sulfuros. Sin embargo, la DRX ha revelado la presencia de compuestos de As (muestra 3) a 800

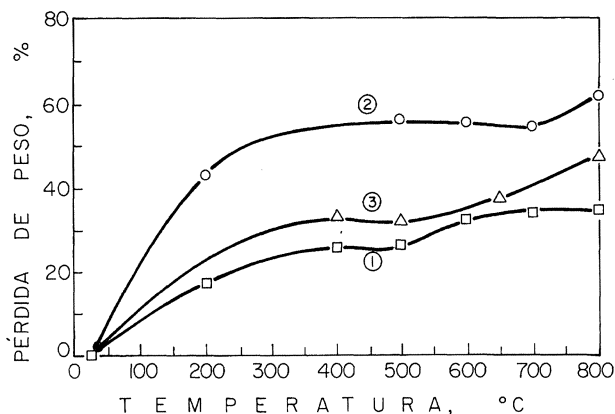


FIG. 2.— Isotherms de las muestras en atmósfera de aire.

FIG. 2.— Isotherms of the samples in air atmosphere.

°C. Esto puede atribuirse a la neoformación de FeAsO_4 muy estable.

– En el intervalo de temperatura de 400 a 800 °C, los sulfatos de Pb, Cu, Zn y Ag se descomponen (6). La calcopirita (muestra 3) y la esfalerita (muestras 2 y 3) se oxidan según se deduce de la tabla III. Las pérdidas de peso de las tres muestras, en esta gama de temperatura, son del 9,1, 8,8 y 15,0 %, respectivamente. Se ha constatado una diferencia entre el valor calculado y el experimental en la muestra 3, de 6,69 y 15,04. Ello se debe, según se cree, a que la muestra 3 contiene 14 % Fe y es probable que, durante su tratamiento en atmósfera de aire, haya interacciones y se puedan formar arseniatos férricos que no se han podido identificar. La gran estabilidad de los arseniatos no identificados, las interacciones de fases en el curso de los tratamientos de estos residuos y la heterogeneidad de las muestras, pueden influir en la interpretación de su tratamiento con aire y dificultar el ajuste del balance.

Hay que señalar que las pérdidas de peso calculadas, en general, están próximas a las obtenidas experimentalmente. Esto valida la secuencia de las reacciones propuestas.

3.2.2. Tratamiento con hidrógeno

Los ensayos de tratamiento de estos residuos en atmósfera de hidrógeno son similares a los realizados en atmósfera de aire. Los valores de pérdida de peso del conjunto de las muestras tratadas con hidrógeno, durante 4 h, se presentan en la figura 3. Esta figura indica que las pérdidas de peso de las tres muestras, a 400 °C, son del orden del 26, 53 y 46 %, respectivamente. Un balance de masa detallando las reacciones entre estos sólidos y el hidrógeno, en la gama de temperatura de 20 a 800 °C, se ofrece en la tabla IV,

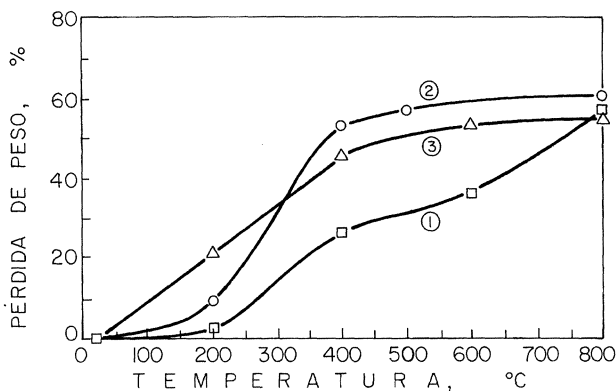


FIG. 3.— Isothermas de las tres muestras tratadas con hidrógeno.

FIG. 3.— Isotherms of the samples in hydrogen atmosphere.

TABLA IV.— Balance gravimétrico de las muestras tratadas con hidrógeno

TABLE IV.— Gravimetric balance of the samples treated in hydrogen

T, °C	Reacciones	Muestra	Muestra	Muestra
		1	2	3
20-400				
	$\text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \text{ (g)}$	–	33,11	30,69
	Azufre (g)	3,58	13,68	–
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	0,09	0,36	–
	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdS} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	0,04	0,68	–
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)} + \text{SO}_2 \text{ (g)}$	11,99	6,94	–
	$\text{Fe}_2 \text{ (SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	0,07	0,99	–
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	–	–	0,47
	$\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \text{ (g)}$	–	–	1,68
	$\text{HgSe} \rightarrow \text{Hg} \text{ (v)} + \text{Se}$	1,84	–	–
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	2,83	–	–
	Σ Total calculado	20,44	55,76	32,83
	Σ Total experimental (Isoterma)	26,16	53,16	45,62
400-800				
	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ag} + \text{SO}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	0,17	0,01	–
	$\text{Cds de CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd} \text{ (v)} + \text{SO}_3 \text{ (g)}$	0,07	1,18	–
	$\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{CuFe}_2\text{S}_3 + \text{S} \text{ (v)}$	–	–	2,65
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	–	–	3,79
	$\text{FeS} \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \text{ (g)}$	–	–	1,68
	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe} + \text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	0,14	1,99	–
	$\text{HgAsS}_2 \rightarrow \text{HgS} \text{ (v)} + \text{AsS} \text{ (v)}$	2,47	–	–
	$\text{HgSO}_4 \rightarrow \text{Hg} \text{ (v)} + \text{SO}_3 \text{ (g)}$	–	1,03	–
	$\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	34,43	2,65	6,93
	$\text{Se de HgSe} \rightarrow \text{Se} \text{ (g)}$	0,72	–	–
	$\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnS} + \text{Zn}$	1,80	–	–
	Σ Total calculado	39,80	6,86	15,05
	Σ Total experimental (Isoterma)	31,41	8,04	10,06
	Σ Total calculado	60,24	62,62	47,88
20-800				
	Σ Total experimental (Isoterma)	57,57	61,20	55,68

g = Gas; v = Volatilizado

constituyendo el balance termogravimétrico de las tres muestras en atmósfera de hidrógeno. La comparación entre las pérdidas de peso calculadas y las experimentales lleva a las siguientes deducciones:

- Entre 20 y 400 °C, la mayoría del As_2O_3 se volatiliza. Este compuesto no se reduce por el H_2 a temperaturas inferiores a 400 °C (7). En esta gama de temperatura, la totalidad del mercurio se extrae de estos residuos y se encuentra en la fracción condensada de los efluentes gaseosos en forma de seleniuro. Sin embargo, a $T \leq 400$ °C, la volatilización de selenio (muestra 1) es parcial. En este intervalo de temperatura ciertos sulfatos se reducen a sulfuros o a metales. Se ha constatado una diferencia entre valor calculado y experimental en la muestra 3 entre 32,83 y 45,62. Ello se debe, según opinan los autores del presente trabajo, a que la muestra 3 contiene un 14 % Fe, y se deducen las mismas conclusiones a que se había llegado para las muestras tratadas con aire (en el intervalo 400-800 °C).
- Entre 400 y 800 °C, la mayor parte de los sulfatos, de los sulfuros y de los óxidos se reducen a

metal. Esto conduce, en principio, a la formación de un residuo compuesto por Pb, Zn, Cu, S y O. Hay que señalar que la calcopirita, probablemente, se reduce a cubanita (5), y que la blenda prácticamente no se reduce a temperaturas inferiores a 800 °C.

- Se pueden hacer las mismas consideraciones que en el apartado anterior en lo relativo a los arseniatos no identificados, a las interacciones de fases y a la heterogeneidad de las muestras.

Este balance de masa muestra que las pérdidas de peso calculadas para el conjunto de las reacciones entre 20 y 800 °C están próximas a los resultados experimentales. Las desviaciones entre el total calculado y el experimental, observadas en ciertos casos, pueden atribuirse a la heterogeneidad de las muestras y a la imprecisión del análisis químico de estos sólidos, antes y después de sus tratamientos.

3.2.3. Tratamiento con Cl₂ + N₂

Los ensayos de cloruración se realizan en un intervalo de temperatura de 200 a 800 °C, utilizando una mezcla equimolecular de Cl₂ + N₂, con un caudal de 20 L/h (27 cm/min). La figura 4 ofrece la evolución de las pérdidas de peso de las tres muestras en función de la temperatura. Entre 200 y 500 °C se observa un cambio de pendiente en el conjunto de las muestras. A 400 °C, las pérdidas de peso de estos residuos son del orden de 32, 48 y 29 %, respectivamente. A 800 °C, sus pérdidas de peso son superiores a 90 % en todos los casos. Esto indica que la cloruración de estas muestras es completa.

La tabla V establece el balance de masa de las diferentes reacciones susceptibles de desarrollarse durante el tratamiento de estos residuos con una

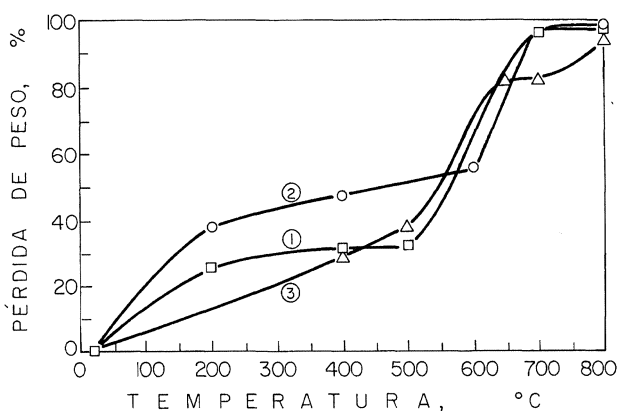


FIG. 4.— Isothermas de las muestras tratadas con Cl₂+N₂.

FIG. 4.— Isotherms of samples in Cl₂ + N₂ atmosphere.

TABLA V.— Balance de masa de las muestras tratadas con Cl₂ + N₂

TABLE V.— Mass balance of samples treated in Cl₂ + N₂ atmosphere

T, °C	Reacciones	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
20-400				
	As ₂ O ₃ → As ₂ O ₃ (g)	-	33,11	30,68
	Azufre (g)	3,58	13,68	-
	CaSO ₄ ·2H ₂ O → CaSO ₄ + H ₂ O (g)	0,05	0,22	-
	CdSO ₄ ·H ₂ O → CdCl ₂ + H ₂ O (g)	0,01	0,15	-
	CuSO ₄ ·5H ₂ O → CuCl ₂ + H ₂ O (g)	5,96	3,36	-
	Cu ₂ Se → CuCl ₂ + Se ₂ Cl ₂ (g)	-4,57	-	-
	CuFeS ₂ → CuCl ₂ + FeCl ₃ (g)	-	-	8,12
	FeS ₂ → FeCl ₃ (g) + S ₂ Cl ₂ (g)	-	-	6,28
	HgAsS ₂ → HgCl ₂ (v) + AsCl ₃ (g)	2,47	-	-
	HgSe → HgCl ₂ (v) + Se ₂ Cl ₂ (g)	2,57	-	-
	PbS → PbCl ₂ + SCl ₂ (g)	-	-0,52	-
	PbSO ₄ → PbCl ₂ + SO ₂ (g)	4,34	1,25	0,87
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O → ZnCl ₂ + H ₂ O (g)	2,83	-	-
	ZnS → ZnCl ₂ + SCl ₂ (g)	-	-11,57	-3,18
	Σ Total calculado	17,24	39,68	42,77
	Σ Total experimental (Isoterma)	31,50	47,80	29,14
400-800				
	Ag ₂ SO ₄ → AgCl + SO ₂ (g)	0,04	0,003	-
	CuCl ₂ (Cu ₂ Se) → CuCl ₂ (v)	19,55	-	-
	CuCl ₂ (CuFeS ₂) → CuCl (v) + FeCl ₃ (g)	-	-	22,25
	CuCl ₂ (CuSO ₄) → CuCl ₂ (v)	10,57	5,95	-
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ → FeCl ₃ (g) + SO ₂ (g)	0,31	4,14	-
	Fe ₂ O ₃ → FeCl ₃ (g) + O ₂ (g)	-	-	14,17
	HgSO ₄ → HgCl ₂ (v) + SO ₂ (g)	-	1,03	-
	PbCl ₂ (PbS) → PbCl ₂ (v)	-	3,77	-
	PbCl ₂ (PbSO ₄) → PbCl ₂ (v)	47,96	2,77	9,65
	ZnCl ₂ (ZnS) → ZnCl ₂ (v)	-	40,59	11,15
	ZnCl ₂ (ZnSO ₄ ·7H ₂ O) → ZnCl ₂ (v)	3,63	-	-
	Σ Total calculado	82,06	58,25	57,22
	Σ Total experimental (Isoterma)	65,85	50,81	65,13
	Σ Total calculado	99,31	97,93	100,00
20-800				
	Σ Total experimental (Isoterma)	97,35	98,61	94,27

g = Gas; v = Volatilizado

mezcla gaseosa Cl₂ + N₂. Se deben considerar los siguientes aspectos:

- La evolución del peso de las muestras de residuos, entre 20 y 400 °C, parece ligada en mayor medida a la volatilización de compuestos de arsénico. Por otra parte, la deshidratación, la cloruración de los sulfuros y la volatilización de los cloruros de mercurio y de selenio parecen producirse en esta gama de temperatura. Esto se confirma por la observación con MEB. Los análisis con DRX confirman, efectivamente, la presencia de compuestos de plomo en los residuos tratados hasta 700 °C, y de cloruro de cobre hidratado en los tratados hasta 800 °C. Sin embargo, ciertos compuestos clorurados de estos metales se volatilizan y se recuperan en la fracción condensada de los efluentes gaseosos desde los 400 °C. Éste es el caso del cobre y del cinc, que se volatilizan en forma de cloruros binarios,

del tipo $M_xFe_yCl_z$ (8), a esta temperatura. Hay que señalar que las temperaturas de ebullición del $CuCl_2$, $ZnCl_2$ y de $PbCl_2$ son 993, 732 y 950 °C, respectivamente (9). Para la muestra 1, la diferencia entre 17,24 y 31,50 se debe, probablemente, a que las reacciones que, según suponen los autores, se producen entre los 400 y 800 °C, en realidad suceden entre 200 y 400 °C, es decir, que existe un desplazamiento de las supuestas reacciones. Otro detalle a considerar es el hecho de que estos residuos no son homogéneos y que pueden existir errores experimentales.

- Las variaciones de peso entre 400 y 800 °C se deben, aparentemente, a la cloruración de los sulfatos de hierro y de mercurio, que conducen a la formación de cloruros volátiles. Parece ser que en esta gama de temperaturas la mayor parte de los cloruros de cobre, de plomo y de cinc se volatilizan (tabla V). Por otra parte, la extracción total o parcial de los compuestos clorurados de Cu, Fe, Pb y Zn, formados por debajo de 400 °C, interviene en este intervalo de temperatura. Como puede verse en la tabla V (Balance de masa), en la gama de temperaturas de 20 a 400 °C se produce la cloruración de cobre, hierro, cinc y plomo, seguida de las volatilizaciones, completa en el caso del hierro y parcial en el de los otros cloruros metálicos. La volatilización

parcial comienza a 400 °C y se completa a 400-800 °C

- Se pueden hacer las mismas consideraciones que en el apartado anterior en lo referente a los arseniatos, a las interacciones de fases y a la heterogeneidad de las muestras.

El balance de masa muestra que las pérdidas de peso calculadas están próximas a los resultados experimentales hasta los 800 °C.

3.2.4. Análisis químicos

Entre los residuos obtenidos en los diferentes tratamientos, los más descontaminados se examinaron por análisis químico. Los valores metálicos, así como sus rendimientos de reacción, se ofrecen en la tabla VI. Ésta indica las concentraciones de los VM en los residuos de los tratamientos en función de las condiciones experimentales. Los rendimientos de recuperación superiores al 100 % se deben a la heterogeneidad de la muestra inicial y a los posibles errores del análisis químico.

Parece importante mencionar los siguientes aspectos:

- El tratamiento con aire permite obtener una concentración máxima de plomo en el conjunto de las muestras tratadas.

TABLA VI.– Rendimiento de concentración de Pb, Zn, y Cu en función de la temperatura y de la mezcla gaseosa, en %

TABLE VI.– Concentration yield of Pb, Zn and Cu vs. temperature and vs. gaseous atmosphere, in %

Muestra	Sólido	Atmósf.	T, °C	Pb	τ	Zn	τ	Cu	τ	τ_{MV}
1	Inicial	–	–	33,2	–	0,16	–	8,2	–	41,6
		Aire	500	23,1	51,5	0,2	74,1	11,4	103,1	61,7
	Residuo	Aire	700	53,6	106,3	0,2	70,0	12,4	99,4	104,7
		Cl ₂ -N ₂	400	51,0	107,1	0,2	68,5	11,8	100,0	103,6
		H ₂	600	61,5	103,6	0,2	73,4	14,6	99,6	102,6
2	Inicial	–	–	4,8	–	16,9	–	2,1	–	23,7
		Aire	500	9,1	84,8	36,6	96,3	4,5	97,3	94,1
	Residuo	Aire	700	11,0	105,2	36,9	99,3	4,3	95,3	100,2
		Cl ₂ -N ₂	400	9,0	98,3	29,4	91,0	3,9	100,3	93,3
		H ₂	600	10,9	96,4	38,0	95,4	4,7	97,0	95,8
3	Inicial	–	–	4,3	–	3,2	–	6,3	–	13,8
		Aire	500	6,5	103,7	5,4	114,8	9,9	107,5	108,0
	Residuo	Cl ₂ -N ₂	650	1,7	6,9	0,7	4,1	1,7	4,8	5,3
		H ₂	600	11,9	110,6	8,8	109,8	16,3	103,6	107,2

$$\tau = \% : \text{tasa de recuperación} = (\text{masa final}/\text{masa inicial}) \cdot 100$$

- Los rendimientos de recuperación de cinc varían de 74 a 100 durante el tratamiento con aire de estas muestras dentro de la gama de temperaturas de 500 a 800 °C.
- El tratamiento con aire de la muestra núm. 2 permite la concentración de los valores metálicos en proporciones bastante próximas a las obtenidas con hidrógeno.
- Prácticamente, todo el cobre se encuentra en los residuos de tratamiento de las tres muestras. Por otra parte, las tasas de recuperación de cobre dependen de las fases contenidas en los residuos (Cu_2Se , CuFeS_2 o CuSO_4).
- El plomo se encuentra en forma de PbSO_4 en el conjunto de las muestras y como PbO y PbS en ciertos casos. El plomo se concentra en todos los residuos (tratamiento con aire a 700 °C).
- Los rendimientos máximos de recuperación del conjunto de los VM alcanzan prácticamente el 100 % en todos los casos. Los mejores resultados se obtienen durante los tratamientos con aire y con hidrógeno.
- La mejor concentración de los VM en los residuos de los tratamientos de las muestras examinadas se obtiene con atmósfera de hidrógeno a 600 °C.

Es indispensable relacionar los rendimientos de concentración de los valores metálicos y la eliminación de los elementos tóxicos con el fin de juzgar la eficacia global de un determinado tratamiento. El coeficiente de descontaminación global de un tratamiento debe integrar estos dos factores en relación con las reglamentaciones en vigor. La continuación de este trabajo estará basada en el desarrollo de estos aspectos.

4. CONCLUSIONES

Entre los tratamientos térmicos en atmósfera controlada, parece que la reducción química con H_2 de los residuos industriales conduce a la mejor concentración de los valores metálicos en el residuo de tratamiento. Sin embargo, ciertas muestras (la 1 y la 2) pueden tratarse con aire y tener rendimientos de concentración de VM próximos a los obtenidos con hidrógeno.

Conviene recalcar que el tratamiento de los residuos industriales debe responder a dos exigencias:

- La primera consiste en descontaminar estos residuos de acuerdo con la reglamentación en vigor. La amplitud de esta descontaminación determina la posibilidad de reciclar y la clase de vertido.
- La segunda consiste en concentrar los valores metálicos tales como el cobre, el plomo y el

cinc, si ello es posible. La importancia de esta concentración, así como los contenidos de elementos tóxicos en los residuos de los tratamientos, determinan la posibilidad de reciclado de los productos finales o la clase de tratamiento. Por estas razones, parece importante desarrollar un coeficiente global de descontaminación. Ello permitirá tener en cuenta nociones de descontaminación y posibilidades de reciclado en función del tratamiento aplicado a un determinado residuo.

Agradecimiento

Los autores desean mostrar su agradecimiento a los señores A. Bonazebi, M. Djona, S. Ivanaj, N. Kanari y N. Mirghafari (LEM GPE) por las discusiones y sugerencias, a S. Dominiak (Universidad de Metz), a J.M. Claude y A. Kohler (Universidad de Nancy) por el análisis de las muestras con MEB, a Lhote (CNRS-CRPG) por los análisis por DRX, y a E. Ruiz-Ayúcar (CENIM) por la traducción al español del presente trabajo.

REFERENCIAS

- (1) Conf. École de Printemps. Génie des procédés et protection de l'environnement. Nancy (Francia), May., 1992.
- (2) Ministère de l'environnement. La gestion industrielle des déchets. 1990. Francia.
- (3) Proyecto de revisión del Plan Nacional de Residuos Industriales (1994-1998). Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda. Dirección General de Política Ambiental (España), Sep., 1993.
- (4) GABALLAH, I., HARTMANN, D., LYAUDET, G., MENAD, N. y MICHEL, P. *Resources, Conservation and Recycling J.*, 10 (1-2), 1994: 107-116.
- (5) GABALLAH, I., ALLAIN, E., MEYER-JOLY, M.C y MALAU, K. *Metall. Trans. B*, 25B (1994): 193-206.
- (6) HABACHI, F. *Extraction metallurgy and pyrometallurgy*. Tom. 3. Ed. Gordon and Breach Sciences Pub. Nueva York, 1986: 271.
- (7) BOTHOREL, P., DOLIQUE, R., DOMANGE, L. y PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Tom. XI. Ed. Masson et Cie. París, 1958: 21-25.
- (8) GABALLAH, I. y KANARI, N. A survey chloride compounds $\text{M}_x\text{N}_y\text{Cl}_z$. Ponencia presentada al VII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Metalúrgicas. Asamblea General del CENIM. Tomo I. Madrid, 1990: 377-386.
- (9) *Handbook of Chemistry and Physics: Physical constants of inorganic compounds*. 66 th edition. CRC Press, Florida, 1986: B67-B161.