

Eliminación de arsénico. Etapa indispensable en el reciclado de residuos^(*)

I. Gaballah^(*), N. Menad^(*), F. García-Carcedo^(**), D. Siguín^(**) y S. Ferreira^(**)

Resumen Se describen los efectos de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y atmósferas sobre las transformaciones fisicoquímicas de residuos hidrometalúrgicos que contienen elementos tóxicos tales como arsénico, mercurio, cadmio, selenio, etc. Se estudian, además, los rendimientos de extracción de estos elementos tóxicos en función de los tratamientos, dedicando particular atención a la eliminación de arsénico de estos residuos. Si bien ciertos tratamientos permiten eliminar alrededor del 97 % de los elementos tóxicos y duplicar la concentración de los valores metálicos, parece que la descontaminación total de estas muestras, en atmósferas controladas, necesita sucesivos tratamientos térmicos.

Palabras clave: **Tratamientos térmicos. Transformaciones fisico-químicas. Residuos hidrometalúrgicos. Arsénico. Mercurio. Valores metálicos.**

The disposal of arsenic. An unavoidable stage in the recycling of wastes

Abstract The effects of several thermal treatments at different temperatures and in different atmospheres on the physico-chemical transformation of hydrometallurgical processes wastes containing toxic elements such as arsenic, mercury, cadmium and selenium, are described. The extraction efficiency of those toxic elements related to the thermal treatments are also studied paying special attention to the disposal of arsenic from these wastes. Even though with some of these treatments it is possible to eliminate about 97 % of the toxic elements and at the same time to multiply by a factor of 2 the concentration of the metallic values, it seems that the decontamination of the samples, in controlled atmospheres, needs several successive thermal treatments.

Keywords: **Thermal treatments. Physico-chemical transformation. Hydrometallurgical wastes. Arsenic. Mercury. Metallic values.**

1. INTRODUCCIÓN

La presión de la opinión pública, el aumento de los costes de eliminación de los residuos, las reglamentaciones relativas al medio ambiente, el descenso del precio de los metales, la salida al mercado de materiales estratégicos almacenados en los países del Este y del Oeste, etc., han provocado la pérdida de competitividad y el control del mercado que ejercían algunas empresas europeas.

Estas empresas sobrevivirán si son capaces de emprender una extensa y profunda modificación de los conceptos fundamentales de su modo de producción. Por ejemplo, si integran el reciclado o consiguen obtener residuos inertes en sus procesos de fabricación.

Por otro lado, el tratamiento de residuos industriales origina una nueva industria generadora de nuevos empleos. El establecimiento de compañías extranjeras y el volumen de sus inversiones en este campo, pueden considerarse como confirmación de la importancia de esta industria para los países de la Unión Europea.

El problema de los subproductos y de los residuos industriales se puede tratar de tres formas:

– Tratamiento de estos residuos para su reciclado o descontaminación.

(*) Trabajo recibido el día 19 de septiembre de 1994.

(*) Laboratoire Environnement et Mineralurgie. Rue du Doyen M. Roubault B.P. 40. 54501 Vandœuvre Cedex (Francia).

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

- Modificación del actual diagrama de flujo para la disminución o integración parcial de los residuos, o de los subproductos, en el proceso de fabricación.
- Procesos basados en la integración casi total de los subproductos y residuos en el ciclo de producción, lo que se conoce como "procesos sin residuos" (*wasteless process*).

En este artículo, sólo se examinó la primera etapa. La descontaminación de los residuos industriales está condicionada por dos imperativos: en primer lugar, por la adaptación de las especificaciones de alimentación del proceso industrial actual para el reciclado de los residuos tratados, y en segundo lugar, por la constitución de dichos sólidos en relación con la reglamentación sobre la composición de los residuos depositados en los diferentes vertederos.

Desde la antigüedad, es bien conocida la toxicidad del arsénico, siendo la movilidad de su átomo la que hace que pueda encontrarse en formas diferentes en la naturaleza. El contenido medio de arsénico en la corteza terrestre es de alrededor de 3 ppm. El mineral más abundante de este elemento es la arsenopirita (FeAsS). También puede encontrarse en minerales tales como arsenolita (As₂O₃), mimetita (Pb₅Cl(AsO₄)₃), olivinita (Cu₂OHAsO₄), cobalinita (CoAsS), prustita (Ag₃AsS₃), etc. (1). El óxido de arsénico se obtiene, a menudo, como subproducto de la industria extractiva del cobre, oro, plomo, níquel, etc.

La explotación minera, las industrias dedicadas a la extracción de metales, la combustión de energías fósiles y los pesticidas generan alrededor de

125.000 t/año de arsénico, cantidad muy superior a la generada por causas naturales, tanto volcánicas como de cualquier otro tipo, que se eleva a 2.800 t/año (2). Los tratamientos hidrometalúrgicos de minerales sulfurados complejos producen residuos que contienen más de un 20 % de compuestos de arsénico, cadmio, mercurio, selenio y telurio.

Las normas francesas, por ejemplo, obligan al tratamiento de los sólidos que contengan más del 8 % de arsénico. Los residuos con contenido menor de 8 % y mayor de 0,1 % de arsénico, pueden tratarse o almacenarse en minas de sal (3). Los residuos industriales que contienen ≤ 0,1 %, pueden considerarse inertes (Tabla I).

Se han realizado ensayos normalizados de lixiviación sobre tres muestras representativas que contenían arsénico. El contenido de valores metálicos en los licores de lixiviación, recogidos en la tabla II, confirma que los metales pasan a solución con facilidad, representando, por tanto, un peligro para el medio ambiente.

La técnica más utilizada para la eliminación del arsénico de los efluentes industriales es la precipitación. Sin embargo, se ha comprobado que los productos formados plantean problemas de estabilidad y toxicidad; no obstante, esta técnica se ha utilizado durante muchos años para eliminar el arsénico en forma de arseniato férrico y cálcico. Este último compuesto, a pesar de su estabilidad en los medios alcalinos, se descompone fácilmente en presencia del CO₂ atmosférico en CaCO₃ y libera óxido de arsénico, que es nocivo para el medio ambiente (4 y 5).

Por otro lado, los arseniatos férricos son muy solubles en agua (6). Sin embargo, la solubilidad de

TABLA I.- Comparación entre las normas europeas y francesas sobre el depósito de residuos en los vertederos. (Concentración sólo para la fracción lixiviable)

TABLE I.- Comparison between European and French standards in relation with the dump of wastes

Elemento	Clark*	Normas europeas, mg/kg			Normas francesas, mg/kg	
		No peligroso	Peligroso	Inerte	Clase I	Clase II
As	3,00	1 - 2	2,0 - 10,0	{ < 1 el total de estos elementos debe ser < 50 }	< 10	< 2,0
Ni	75,00	< 4	4,0 - 20,0		< 100	-
Cd	0,20	< 1	1,0 - 5,0		< 50	< 5,0
Cu	55,00	< 20	20,0 - 100,0		-	< 20,0
Hg	0,08	< 0,2	0,2 - 1,0		< 10	< 0,2
Pb	12,00	< 4	4,0 - 20,0		< 100	< 30,0
Zn	70,00	< 20	20,0 - 100,0		< 500	-

* Clark: Define la abundancia del elemento en la corteza terrestre, mg/kg.

TABLA II.– Lixiviación normalizada de las muestras en bruto

TABLE II.– Standard leaching of raw samples

Muestra	P.P., %	Pb, mg/l	Zn, mg/l	Cu, mg/l	As, mg/l	Cd, mg/l
1	28,74	7,3	31,2	1.066,3	102,4	1
2	26,13	25,7	313,5	14,0	12.930,0	
3	56,97	16,3	634,9	2.145,0	12.073,0	

este compuesto es débil cuando la relación Fe/As es superior a 2 (7). Robins y Tozawa (8) sugieren que la baja solubilidad aparente de los arseniatos de calcio y de hierro férrico, se puede atribuir a la presencia de impurezas tales como cadmio, cobre, níquel, plomo y cinc. Harris y Monette (9) confirman que en los arseniatos férricos básicos con una relación molar Fe/As ≥ 4 , el arsénico tiene una solubilidad entre 100 y 1.000 veces menor en el intervalo de pH comprendido entre 3 y 7.

Si bien la formación de compuestos de arsénico durante la tostación al aire de sulfuros es bien conocida, no existen muchos trabajos sobre la eliminación de este elemento en atmósfera neutra (10). Una atmósfera de este tipo puede convertir el arsénico en As_2S_3 , que es menos tóxico y de poca solubilidad (Tabla III). Kusik (11) ha estudiado la extracción de los compuestos de arsénico a partir de concentrados sulfurados en atmósfera de nitrógeno y CO_2 , a 600 °C, obteniendo un rendimiento en la extracción de arsénico del 93 %.

La cloruración es uno de los tratamientos aplicados para extraer el arsénico de sus compuestos en forma de cloruros de arsénico, con su posterior reducción a estado metálico por H_2 , según las ec. [1] y [2].



Ivashentsev y Kutakova (12) han hecho reaccionar el óxido de arsénico con HCl y NH_4Cl , en el intervalo de temperatura comprendido entre 100 y

250 °C, y han confirmado la posibilidad de realización de las reacciones [1] y [2]. La energía de activación de la reacción es del orden de 4 kcal/mol.

Toyabe y col. (13), informaron que Sumitomo Metal Mining Co. produce arsénico metálico de elevada pureza para semiconductores. El proceso consiste en clorurar As_2O_3 , después de diversas etapas de destilación. El tricloruro de arsénico puro se reduce con H_2 de alta pureza. El arsénico se sublima en la etapa final de purificación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se ha estudiado la eliminación de arsénico de tres muestras diferentes, procedentes de residuos de la industria metalúrgica no férrea. En la tabla IV se indica la composición química de estas muestras. Como puede verse en dicha tabla, el contenido de arsénico de estos residuos varía entre 0,5 y 22 %. La primera muestra tiene, además, un contenido de mercurio y selenio elevado.

Estas muestras se sometieron a análisis termogravimétricos (ATG) y a tratamientos isoterms en presencia de aire, cloro e hidrógeno. Todos los residuos y los productos de los tratamientos isoterms se examinaron mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), además de analizarse exhaustivamente por vía química. Los dispositivos experimentales utilizados para el presente trabajo se describen en (14 y 15).

Con las mezclas gaseosas antes citadas, se puede obtener el arsénico en los productos de reacción en forma de $AsCl_3$, AsH_3 , As_2O_3 y As^0 . La evolución

TABLA III.– Solubilidad de algunos compuestos de arsénico, g/100 ml de agua, según (9)

TABLE III.– Solubility of several arsenic compound

Temperatura, °C	As_2O_3	As_2O_5	As_2S_3	As_2S_5	AsH
20	1,21	59,5	0,008	0,00136	0,15

TABLA IV.— Composición química, % en masa, y superficie específica, m²/g

TABLE IV.— Chemical composition, in weight, and specific surface, m²/g

Muestra	As	Pb	Hg	Cd	Zn	Cu	Sb	Se	Ca	Fe	S _{tot}	H ₂ O	Super. Especi.
1	0,5	15,9	3,2	0,06	0,1	8,2		3,34	0,03	0,04	11,5	44,4	8,67 ± 0,01
2	21,7	4,8	0,6	0,80	16,0	2,0	0,12	0,20	0,20	1,00	22,9	51,0	34,45 ± 1,15
3	13,9	4,3	0,6	0,04	3,2	6,3	0,45			14,00	10,6	18,3	2,84 ± 0,06

de sus valores de presión de vapor en función de la temperatura se indica en la figura 1, teniendo los halogenuros de arsénico una temperatura de ebullición más baja que el óxido y el arsénico metálico.

La cloruración de estos residuos podría ser eficaz para la separación de los compuestos de arsénico de dichos sólidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras en bruto

Las muestras utilizadas en este estudio son residuos procedentes de procesos hidrometalúrgicos obtenidos por precipitación. El contenido de humedad varía del 18 al 51 %, y su superficie específica está comprendida entre 2,8 y 34,5 m²/g (Tabla IV).

Estos precipitados son amorfos o presentan una estructura cristalina muy complicada. Sin embargo, los análisis mediante DRX han revelado la presencia de óxidos, sulfuros, seleniuros y sulfatos de los valores metálicos, habiéndose detectado el arsénico en forma de óxido.

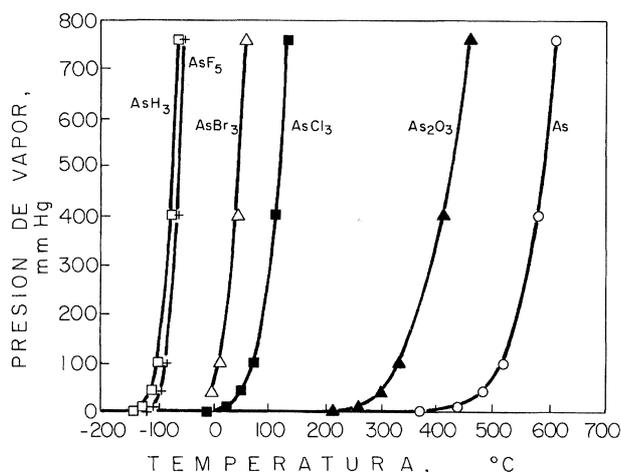


FIG. 1.— Presiones de vapor de algunos compuestos de arsénico.

FIG. 1.— Vapour pressure of several arsenic compounds.

La tabla V muestra los resultados obtenidos mediante DRX y la composición cualitativa determinada con MEB.

3.2. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó con una balanza CAHN 100, sobre 100 mg de muestra, con una sensibilidad de 0,01 mg (14 y 15), en el intervalo de temperaturas de 20 - 1.000 °C y en diferentes atmósferas controladas.

La duración de cada ensayo es del orden de 2 h. El equipo utilizado registra la evolución del peso y de la temperatura en función del tiempo. Después de cada ensayo, el residuo obtenido se analiza mediante DRX y MEB. A partir de las curvas del análisis termogravimétrico, se pueden fijar las temperaturas para el tratamiento isoterma, así como conocer cuál, o cuáles, son los elementos que causan la pérdida de peso en los respectivos ensayos.

La figura 2 muestra la evolución de la pérdida de peso de los tres residuos en atmósfera de aire, de H₂ y de Cl₂ + N₂, en función de la temperatura.

Las curvas de la figura 2a), correspondientes al tratamiento en aire, manifiestan lo siguiente:

- A temperaturas ≤ 200 °C, se produce la deshidratación de las tres muestras, y en la núm. 1 la eliminación de mercurio y selenio.
- A temperaturas ligeramente inferiores a 300 °C, comienza la volatilización del As₂O₃.
- Cuando se alcanzan 500 °C, se produce la oxidación de los sulfuros.

Cuando las muestras se tratan con Cl₂ (Fig. 2b), su reactividad es tan elevada que ya a temperatura ambiente se produce una reacción entre el cloro y las muestras, dando lugar a una ganancia de peso.

La cloruración de los compuestos de cobre, cinc y plomo origina la volatilización de dichos cloruros a lo largo del ensayo.

La figura 2c) indica el efecto del hidrógeno en las tres muestras, siendo las reacciones principales: deshidratación, volatilización y/o reducción de los compuestos de estas muestras.

TABLA V.— Resultados de los análisis DRF y MEB

TABLE V.— DRF and MEB analysis results

Muestra	DRF	MEB	
		Elementos mayoritarios	Elementos minoritarios
1	PbSO ₄ , Cu _{2-x} Se, SiO ₂	S, Pb, Cu	Se, O, Hg, Si, Fe, Zn
2	As ₂ O ₃ , ZnS, PbS	S, Pb, Zn, As, Cu	Fe, Cd, Si, Ca, O
3	CuFeS ₂ , As ₂ O ₃ , FeS ₂ , PbSO ₄ , SiO ₂	S, Fe, As, O, Cu, Pb	Si, Zn, Ca

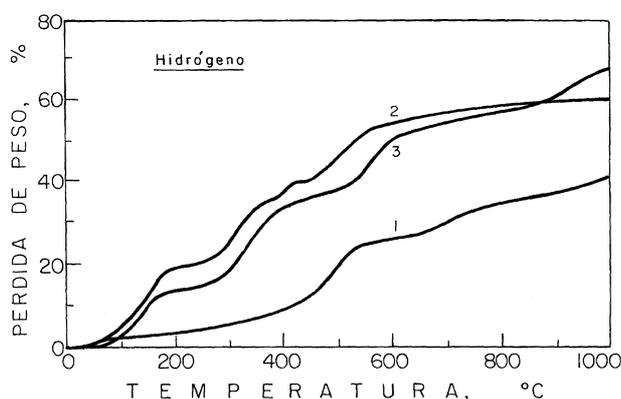
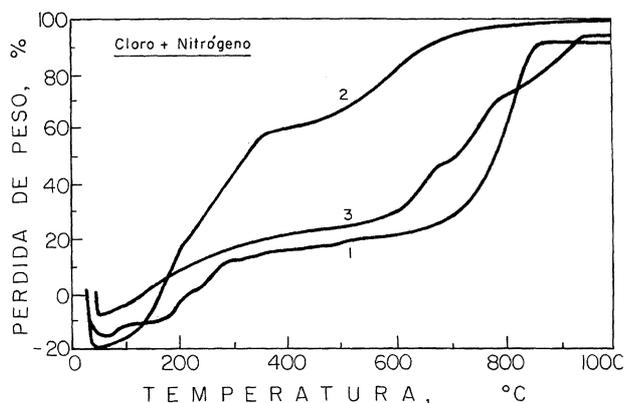
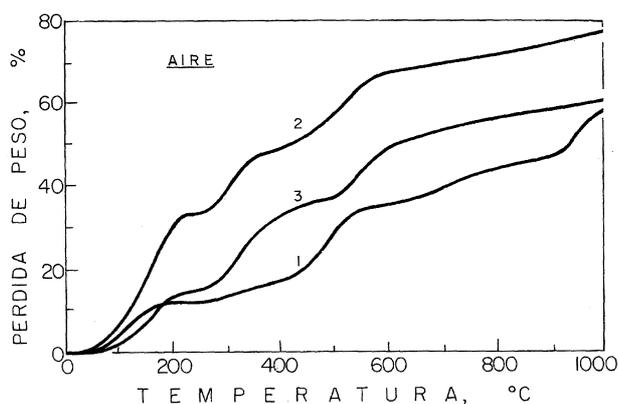


FIG. 2.— Análisis termogravimétrico de las tres muestras en diferentes atmósferas.

FIG. 2.— Thermogravimetric analysis of three samples in different atmospheres.

El análisis termogravimétrico permite definir los intervalos de temperatura para los tratamientos isotermos de las tres muestras en atmósferas controladas.

3.3. Tratamiento isoterma

Se han realizado ensayos isotermos en las diferentes atmósferas: aire, Cl₂ + N₂ e hidrógeno. En ellos, el material a ensayar se coloca en un portamuestras de mullita dentro de un reactor de cuarzo que contiene un condensador y se calienta la muestra hasta una temperatura determinada, haciendo pasar por ella el gas seleccionado; los productos se recuperan en el condensador, de donde se extraen para su análisis. El tiempo de permanencia de cada muestra es de 4 h. Las temperaturas se fijan de acuerdo con los tramos horizontales observados en las curvas del ATG. Los productos de reacción se recuperan y se analizan mediante DRX y MEB, completando el ensayo con un análisis químico de los residuos.

La tabla VI muestra la composición cualitativa de los productos de reacción según las condiciones experimentales. El tratamiento en atmósfera de aire de la muestra núm. 1 a 500 °C ha eliminado el arsénico, mercurio y selenio, con un rendimiento de extracción τ de 56, 99,96 y 17 %, respectivamente. El mismo tratamiento se ha aplicado en los sólidos núm. 2 y 3, con rendimientos de extracción de arsénico iguales al 98 y 75 %, respectivamente.

El aumento de la temperatura hasta 800 °C en el tratamiento térmico de la muestra núm. 1, permite eliminar el 91, 100 y 98 % de arsénico, mercurio y selenio, respectivamente. En general, el tratamiento en atmósfera de aire de estos tres residuos no elimina la totalidad de los elementos tóxicos, tales como el arsénico, el mercurio y el selenio.

La tabla VI indica que la cloruración de la muestra núm. 1 a 400 °C permite eliminar hasta el 99, 100 y 99 % de arsénico, mercurio y selenio, respectivamente. Los residuos se pueden considerar

TABLA VI.— Rendimiento de extracción del arsénico, mercurio y selenio en función de la temperatura y de la atmósfera

TABLE VI.— Arsenic, mercury and selenium extraction yield in relation with the temperature and the atmosphere

Muestra núm.	Sólido	Atm.	T, °C	%	As, %	τ , %	Hg, %	τ , %	Se, %	τ , %	τ_{tot} , %
1	Bruto				0,500		3,2100		3,34		
	Residuo	aire	500	25,93	0,300	55,56	0,0020	99,96	3,76	16,62	41,8
		aire	800	34,50	0,007	90,83	0,0005	99,99	0,09	98,19	96,8
		Cl ₂ -N ₂	400	31,50	0,030	98,58	0,0020	99,99	0,12	99,07	97,7
2	Bruto				21,700						
	Residuo	aire	500	76,55	2,200	97,62	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	87,1
		Cl ₂ -N ₂	400	63,73	0,500	99,16	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	94,4
3	Bruto				21,700						
	Residuo	aire	500	40,53	5,800	75,19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	60,0
		H ₂	600	53,38	0,087	99,90	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	99,1

τ , %: Rendimiento de extracción = (Peso inicial - Peso final) x 100/Peso inicial.1

inertes, según las normas francesas actuales, ya que contienen menos de 500 ppm de elementos tóxicos; sin embargo, estos residuos contienen entre el 17 y el 53 % de compuestos de cobre, plomo y cinc, que podrían reciclarse en determinados procesos metalúrgicos clásicos.

La reducción de la muestra núm. 3 a 600 °C, hace disminuir el contenido de arsénico del 13,9 al 0,09 %, lo cual representa un rendimiento de eliminación de arsénico del 99,9 %. El residuo obtenido se considera como un sólido inerte. Sin embargo, contiene el 32 % de compuestos de cobre, cinc y plomo.

4. CONCLUSIONES

La eliminación de elementos nocivos de los tres residuos industriales sólidos, que contienen entre 14 y 24 % de valores metálicos, tales como cobre, plomo, cinc, etc., y del 7 al 23 % de elementos tóxicos (arsénico, mercurio, cadmio, selenio) se realiza mediante tratamientos térmicos en atmósferas controladas. Con este procedimiento es posible eliminar más del 90 % de los elementos tóxicos y duplicar el contenido de los valores metálicos en el residuo.

El tratamiento de estos sólidos en atmósfera de aire hasta una temperatura de 800 °C, no ha podido eliminar más que el 96,8 % de los elementos

tóxicos. La utilización de la mezcla gaseosa -cloro y nitrógeno- a una temperatura de ≤ 400 °C, permite la cloruración de los elementos tóxicos con un rendimiento de eliminación de alrededor del 97 %. Los tratamientos térmicos en atmósfera de hidrógeno pueden eliminar casi la totalidad del arsénico.

Los residuos del tratamiento contienen entre el 35 y el 70 % de los metales de interés económico y menos de 1.000 ppm de los elementos tóxicos. Estos sólidos se pueden reciclar en los procesos pirometalúrgicos clásicos.

Hay que señalar que la eliminación de elementos perjudiciales de estos residuos exigirá tratamientos, sucesivos y/o combinados, en diferentes atmósferas.

Agradecimiento

Los autores agradecen a A. Bonazebi, M. Djona, S. Ivanaj, N. Kanari, N. Mirghafari (de LEM GPE) y E. Ruiz-Ayúcar (del CENIM) sus sugerencias y discusión. A S. Domianak (de la Universidad de Metz), J.M. Claude y A. Kohler (de la Universidad de Nancy) el análisis de las muestras con MEB y a F. Lhote (del CNRS-CRPG) los análisis por DRX.

REFERENCIAS

- (1) BETEKHTIN, A. "Arsenic" in the course of Mineralogy. Moscú, 157-159.
- (2) MERIAN, E. "Arsenic" in Metals and their compounds in the environment. Weinheim, Nueva York, Basel, Cambridge, 1991: 751-801.
- (3) French Minister of environment. Rapport d'activité années 1990-1992.
- (4) ROBINS, R.G. *Metal. Trans. B.*, 12, 1981: 103-109.
- (5) ROBINS, R.G. The stabilities of As(V) and As(III) compounds in aqueous metal extraction systems. Hydrometallurg Reseach Develop. and Plant Practiceed. Ed. K.Osseo-Asare y J. Miller. The Metallurgical Society of AIME. Warrendale, PA (EE.UU.), 1983: 291-310.
- (6) ROBINS, R.G. The aqueous chemistry of arsenic in relation to hydrometallurgical processes. Impurity Control and Disposal. Proc. 15th Annual Hydrometall. Meeting of CIM. Vancouver (Canadá), 1985: 1-26.
- (7) ROBINS, R.G. y TOZAWA, K. *CIM. Bull.*, 75 (Apr.), 1982: 171-174.
- (8) KONTOPOULOS, A. y col. Arsenic control in hydrometallurgy by precipitation as ferric arsenate. Proc. of 1st Internat. Conf. on Hydrometallurgy ICHM 88. Ed. Z. Yulian y X. Jiazhong. Pekín, 1988: 672-677.
- (9) KRAUSE, E. y ETTAL, V.A. Ferric arsenate aompounds: Are they environmentally safe? Solubilities of basic ferric arsenate. Impurity Control and Disposal. Proc. 15th Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM. Vancouver (Canadá), 1985: 5/1-5/20.
- (10) GABALLAH, I., ALLAIN, E., MEYER-JOLY, M.-CH. y MALAU, K. Thermal treatment of complex sulfide ores in a controlled atmosphere: a new approach for the extraction of their valuable elements. Aceptado para su publicación en Metallurgical Transactions.
- (11) KUSIK, C.L. y NADKARNI, R.M. Pyrometallurgical Removal of Arsenic from Copper Concentrates. Ed. Metallurgical Society, Inc. Warrendale, PA (EE.UU.), 25-28 ene. 1988: 337-349
- (12) IVASHENTSEV, Ya.I. y KUTAKOVA, L.I. *Izv. Vyssh. Ucheb Zaved. Khim. Tekhnol.*, 11 (7), 1968: 845-847.
- (13) TOYABE, K., SEGAWA, C., KADOYA, H. y OHWA, H. High Purity Arsenic Metal Production at SMM's Niihama Copper Refinery. Ed. Metallurgical Society, Inc. Warrendale, PA (EE.UU.), 25-28 ene. 1988.
- (14) GABALLAH, I., ALLAIN, E. y MEYER-JOLY, M.-CH. Leaching of tin slag and subsequent chlorination of the Ta & Nb concentrate. Refractory Metals: Extraction, Proceeding and Applications. Ed. K.C. Liddell, D. Sadoway y R. Bautista. Pub. TMS. Warrendale, PA (EE.UU.), 1990: 283-296.
- (15) GABALLAH, I., ALLAIN, E. y DJONA, M. Chlorination and carbochlorination of a tantalum and niobium pentoxides bearing concentrates. TMS Annual Meeting. Denver (EE.UU.), mar. 1993.