

UCH-FC
Q. Ambiental
L321
C.1



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias
Carrera de Química Ambiental

**“ANÁLISIS DE PROCESOS DE ESTABILIZACIÓN DE ARSÉNICO, CADMIO Y
PLOMO DE POLVOS FUNDICIÓN EN PLANTA DE TRATAMIENTO RESIDUOS
SÓLIDOS FUNDICIÓN, DIVISIÓN EL TENIENTE, CODELCO-CHILE”**

Seminario de Título entregado a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile en
cumplimiento parcial de los requisitos para optar el título de Químico Ambiental

María Rosario Larenas Sanhueza

Director de Seminario de Título: Ing. Civil Químico Sr. Carlos Figueroa Barrios

Profesor Patrocinante: Dr. Raúl G. Morales



Santiago de Chile

2003

A mis mujeres maravillosas; Amalia, Mariela, Coty, Alé.

Y a mi compañero de vida Cristián.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas aquellas personas que en algún grado colaboraron en esta memoria, entre ellas, a Don Hernán Araya, quien me confió la misión de concretar este trabajo. A todos los trabajadores y amigos de la Planta de Extracción por Solventes, quienes conforman un grupo excepcional de trabajo en particular a los señores: José Córdova, José Villagra, Fernando Collado, Arnoldo Hormazabal, Denis Herrera, Mario Pandorfa y señora Viviane Isaule. A Don Enrique Román (IM2) quien contribuyó en una de las propuestas y así conducir a término esta memoria.

A esas grandes personas que incondicionalmente estuvieron a mi lado en mi paso por la Universidad, mis amigas; Carolina Acuña, Alejandra González, Jéssica Reyes, María Luz Peña, Patricia Vicencio y Alejandra Pesce.

Y a aquellos que depositaron toda su confianza, cariño y esperanza; **mi familia**, a quienes finalmente puedo decir *lo logré*.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos	iii
Índice de Contenidos	iv
Índice de Tablas	ix
Índice de Figuras.....	x
Glosario de Términos.....	xii
Abreviaturas	xix
Abstract.....	xx
Resumen	xxii
Introducción.....	1
Capítulo I Descripción Mineral El Teniente ^[1]	6
1.1 Proceso de Obtención del Cobre	7
1.1.1 Extracción	7
1.1.2 Concentración	7
1.1.3 Fundición.....	9
1.2 Descomposición Térmica del Concentrado de Cobre del Mineral El Teniente ^[1,2]	12
1.2.1 Análisis Químico del Concentrado.....	12
1.2.2 Análisis Mineralógico.....	13

1.2.3	Reacciones Químicas Generales en los Procesos de Fundición de Cobre	14
Capítulo II	Origen de los Polvos Fundición y Planta de Tratamiento Polvos Fundición	17
2.1	Sistema de Captación de Polvos Fundición ^[3]	17
2.2	Planta de Tratamiento Polvos Fundición	21
2.2.1	Origen Planta Tratamiento Polvos Fundición	21
2.2.2	Proceso de Estabilización de Polvos Fundición ^[4]	24
2.2.3	Etapas de Lixiviación Estándar	24
2.2.4	Etapas de Lixiviación de Bismuto	25
2.2.5	Etapas de Precipitación de Arsénico	26
2.3	Estequiometría de la Estabilización del Arsénico	29
2.3.1	Química de la Lixiviación Estándar	29
2.3.2	Química de la Lixiviación de Bismuto	31
2.3.3	Química de la Precipitación de Arsénico	32
2.4	Problemática al Tratamiento de los Polvos Fundición	33
2.4.1	Opción 1: Precipitación de Arsénico desde Soluciones de Lixiviación de Polvos Fundición	34
2.4.2	Opción 2: Factibilidad Técnica y Ambiental del Envío a Relaves de Solución de Refino Conteniendo el Arsénico de Planta PTPF ^[8]	37
2.4.3	Conclusiones generales a las alternativas analizadas	38
2.4.4	Tecnología de Tratamiento para Pulpas Residuales Inestables (Bifosfato de Calcio y Cal)	40
Capítulo III	Tecnologías de Tratamiento	42
3.1	Estabilización y Solidificación ^[10]	42
3.1.1	Técnicas de Estabilización	43
3.2	Biorremoción	45
3.3	Materiales Estabilizantes	46
3.3.1	Cementos	47

3.3.2	Cal.....	48
3.3.3	Polímeros Orgánicos Termoestables y Termoplásticos	49
3.3.4	Vitrificación.....	50
3.3.5	Sorbente-microencapsulador.....	50
3.4	Ensayos de Estabilización de Residuos ^[11]	51
3.4.1	Procedimientos EPA para la Determinación de la Peligrosidad de Residuos Industriales en División El Teniente ^[12]	51
3.4.2	Problemática del Ensayo de Estabilización aplicado a Pulpas Residuales (Test TCLP).....	54
Capítulo IV Comportamiento de los Metales Pesados (As, Cd y Pb)^[13,14]		57
4.1	Arsénico (As)	58
4.1.1	Química del As	58
4.1.2	Fuentes de Emisión.....	60
4.1.3	Exposición a As.....	61
4.1.4	Usos.....	62
4.1.5	Técnicas de Remoción ^[15,16]	63
4.2	Cadmio (Cd).....	67
4.2.1	Química del Cd.....	67
4.2.2	Fuentes de Emisión.....	68
4.2.3	Exposición a Cd	69
4.2.4	Usos.....	70
4.2.5	Técnicas de Remoción	70
4.3	Plomo (Pb).....	71
4.3.1	Química del Pb.....	71
4.3.2	Fuentes de Emisión.....	73
4.3.3	Exposición a Pb.....	73
4.3.4	Usos.....	74
4.3.5	Remoción de Pb.....	74
4.4	Balance de As, Cd y Pb dentro del proceso de estabilización de la PTPF ...	75

**Capítulo V Proposición de Alternativas de Estabilización de Polvos Fundición
79**

5.1	Silicatos ^[17]	80
5.2	Zeolitas ^[19]	84
5.2.1	Propiedades Físicoquímicas de las Zeolitas ^[20,21]	86
5.2.2	Comparación con Otros Materiales	90
5.2.3	Especificidad de las Zeolitas	90
5.3	Propuestas.....	92
5.3.1	“Estudio Inertización de Cadmio y Plomo en Planta PTPF, División El Teniente mediante Encapsulación en Matrices Geopoliméricas”	93
5.3.2	Microencapsulación con Sílice (KEECO) ^[23]	97
5.3.3	Agentes Estabilizantes de Residuos Micronec [®] SWT – ULTRA ^[25]	102
Resultados		105
Conclusiones		110
Apéndice 1		112
A.1	Regulaciones Aplicables	112
A.1.1	Normas de Calidad del Aire.....	112
A.1.2	Plan de Descontaminación de Caletones	114
A.1.3	Resumen de los Reglamentos exigidos a la División para el Tratamiento, Almacenamiento y Disposición de Arsénico.....	115
Apéndice 2		122
A.2	Fotografías.....	122
A.2.1	Espesador Estándar	122
A.2.2	Estanques Lixiviación de Arsénico	122
A.2.3	Estanques de Lavado de Ripios y Lixiviación de Bismuto	122
A.2.4	Estanque Precipitación de Arsénico	122
A.2.5	Filtración Precipitado de Arsénico	123

A.2.6	Precipitado de Arsénico (saco maxi bag).....	123
A.2.7	Pozo Solución Rica	124
A.2.8	Disposición de Pulpas Residuales en Megapozo	124
Bibliografía		126

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Composición química del concentrado de cobre	12
Tabla 2	Composición mineralógica del concentrado de cobre	13
Tabla 3	Composición mineralógica de los polvos fundición	22
Tabla 4	Composición química de los polvos fundición	22
Tabla 5	Ejemplos de organismos biorremediadores de metales pesados	46
Tabla 6	Minerales comunes de arsénico	60
Tabla 7	Usos industriales de los compuestos de arsénico	63
Tabla 8	Límites permisibles ponderados para las concentraciones ambientales de arsénico, cadmio y plomo	74
Tabla 9	Planilla control tratamiento polvos fundición	77
Tabla 10	Test EPA precipitados de As en PTPF (enero-julio 2002)	78
Tabla 11	Estructura de silicatos	81
Tabla A.1.1	Cronograma de reducción de emisiones de anhídrido sulfuroso y material particulado total	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Ubicación del mineral El Teniente	6
Figura 2	Sistema de hundimiento por bloque	7
Figura 3	Piscina concentración Colón	8
Figura 4	Molinos rotatorios de bolas y barras	8
Figura 5	Esquema general del proceso obtención del cobre	11
Figura 6	Sistema de captación y manejo de gases primarios	19
Figura 7	Camino de los polvos fundición en el sistema de captación de gases	20
Figura 8	Inserción de la PTPF dentro del proceso hidrometalúrgico	23
Figura 9	Diagrama de flujo planta de tratamiento polvos fundición	28
Figura 10	Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema arsénico-agua	58
Figura 11	Efecto del pH en la estabilidad del arseniato férrico	65
Figura 12	Efecto de la razón molar en la estabilidad del arseniato férrico	66
Figura 13	Efecto del medio (uso de cal y soda) en la estabilidad del arseniato férrico	66
Figura 14	Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema cadmio-agua	67
Figura 15	Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Plomo-agua	71
Figura 16	Variación histórica de los polvos fundición (1993-2002)	75
Figura 17	Balance másico año 2002, Planta de Tratamiento Polvos Fund.	76
Figura 18	Adsorción de residuos orgánicos en una matriz de sílica	82
Figura 19	Estructuras tridimensionales de zeolitas Fau(a) Eou (b) Bre(c)	86

Figura 20	(A) Trayectoria de una molécula dentro de una red de zeolita	
	(B) Adsorción de hexano dentro de una zeolita	92
Figura 21	Diagrama de flujo PTPF modificado (propuesta)	108

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Ambiente: Región, alrededores y circunstancias en las que se encuentra un ser u objeto. El ambiente de un individuo comprende dos tipos de constituyentes: 1. El medio puramente físico o abiótico, en el cual él existe (aire, agua) y 2. El componente biótico que comprende la materia orgánica no viviente y todos los organismos, plantas y animales de la región, incluida la población específica a la que pertenece el organismo

Balance de masas: Contabilidad de los masas de los materiales que entran y salen de una unidad de procesamiento.

Bedrock: Se le denomina a la roca sólida que está debajo de minerales, término muy utilizado en minería.

Bioacumulación: Enriquecimiento de sustancias peligrosas (harmful) orgánicas e inorgánicas en organismos o el ecosistema.

Biogeoquímico: La serie cíclica de transformaciones de transformaciones de los elementos que forman los organismos biológicos ("bio"), el ambiente geológico ("geo") y que intervienen en un cambio químico. Estos elementos circulan a través del aire, la tierra, el agua y los seres vivos.

Calidad ambiental: (i) Los atributos mensurables de un producto o proceso que indican su contribución a la salud e integridad ecológica. (ii) Estado físico, biológico y

ecológico de un área o zona determinada de la biósfera, en términos relativos a su unidad y a la salud presente y futura del hombre y las demás especies animales y vegetales.

Celda Unidad: La estructura microscópica de los minerales es tal que los átomos se disponen geoméricamente formando diferentes tipos de cuerpos geoméricos. A estos cuerpos se los suele llamar paralelepípedo elemental o celda unidad. La celda unidad es la menor pieza con la que puede construirse en el espacio redes que representan cualquier estructura cristalina natural.

Concentración letal (CL50): Medida arbitraria de toxicidad con que se indica la concentración de una sustancia capaz de matar un 50% de un grupo experimental de insectos o animales en un determinado tiempo, por inhalación o ingestión.

Concentración máxima admisible: Cantidad límite de contaminantes que se pueden arrojar a un curso de agua, atmósfera o suelo sin que se llegue a poner en peligro la salud o existencia del hombre, animales o plantas.

Contaminación ambiental: El agregado de materiales y energías residuales al entorno que provocan directa o indirectamente una pérdida reversible o irreversible de la condición normal de los ecosistemas y de sus componentes en general, traducida en consecuencias sanitarias, estéticas, recreacionales, económicas y ecológicas negativas e indeseables.

Contaminante primario: Contaminante emitido al aire directamente por una fuente.

Contaminante secundario: Contaminante que puede ser producido en la atmósfera por procesos físicos o químicos, a partir de contaminantes primarios u otras sustancias presentes como resultado de emisiones de fuentes estacionarias o móviles.

Control ambiental: Medidas legales y técnicas que se aplican para disminuir o evitar la alteración del entorno o consecuencia ambiental producida por las actividades del hombre, o por desastres naturales, y para abatir los riesgos de la salud humana.

Electroobtención: (electrowinning, EW) Proceso electrometalúrgico que se realiza en celdas electrolíticas, donde se disponen alternadamente un ánodo y un cátodo dentro de la solución electrolítica previamente concentrada. Las placas metálicas están conectadas formando un circuito en que la corriente entra por los ánodos (polo positivo), viaja a través del electrolito y sale por los cátodos.

Emisión: Es la transferencia o descarga de sustancias contaminantes del aire desde la fuente a la atmósfera libre. El punto o la superficie donde se efectúa la descarga se denomina "fuente". Este término se utiliza para describir la descarga y el caudal de esa descarga.

Desecho: Cualquier materia líquida, sólida, gaseosa o radioactiva que es descargada, emitida, depositada, enterrada o diluida en volúmenes tales que puedan, tarde o temprano, producir alteraciones en el ambiente.

Disposición final: Se entiende por disposición final toda operación de eliminación de residuos peligrosos que implique la incorporación de los mismos a cuerpos receptores, previo tratamiento.

EPA: Siglas en inglés de Environmental Protection Agency, Agencia de Protección Ambiental, organismo a nivel federal de los Estados Unidos.

Escoria: Residuos que quedan en ciertos procesos industriales por ejemplo, en los Altos Hornos.

Fijación química: Significa solidificación o estabilización.

Fuentes fijas o estacionarias: De bajo impacto: residenciales y comerciales. Son la mayoría que se encuentran en las ciudades, las casas o edificios de departamentos y los negocios y oficinas donde la contaminación proviene del quemado de combustibles para la cocción de alimentos y para la calefacción. Eventualmente algún pequeño motor a explosión. De medio impacto: pequeñas y medianas industrias: ya son las fuentes que comienzan a ser importantes y son las que contribuyen en el área urbana donde todavía hay zonas donde estas industrias se encuentran instaladas. De alto impacto: grandes industrias y centrales termoeléctricas.

Fuentes móviles: Son todos los medios de transporte que emplean motores que son accionados por procesos de combustión, cualquiera sea el carburante.

Gestión ambiental: Conjunto de procedimientos mediante los cuales una entidad pública puede intervenir para modificar, influir u orientar los usos del ambiente así como los impactos de las actividades humanas sobre el mismo.

Impacto ambiental: Se dice que hay impacto ambiental cuando una acción o actividad produce una alteración, favorable o desfavorable, en el medio o en alguno de los componentes del medio. Esta acción puede ser un proyecto de ingeniería, un programa, un plan, una ley o una disposición administrativa con implicaciones ambientales. Hay que hacer constar que el término "impacto" no implica negatividad, ya que éstos pueden ser tanto positivos como negativos.

Lixiviado: (i)Proceso de eliminación de los compuestos solubles de una roca, sedimento, suelo, etc. por las aguas de infiltración. (ii) Se refiere a cualquier líquido y sus componentes en suspensión, que han percolado o drenado a través de la masa de residuos.

Manejo: Acción planeada para hacer evolucionar un sistema, de modo tal que se puede derivar el mejor provecho de él a corto plazo y a la vez, preservándolo para su utilización a largo plazo.

Máximo nivel permisible: Norma impuesta por instituciones nacionales de tipo gubernamental, Comités Nacionales o Internacionales, que indican la concentración o dosis de un contaminante que no debe ser sobrepasada, para evitar poner en peligro un organismo, con la finalidad de proteger la calidad ambiental y la salud humana.

Estos niveles, casi siempre significan un balance entre los intereses de pureza ambiental y el desarrollo económico.

Mejoramiento continuo: Proceso de mejoría del sistema de gestión ambiental, con el objeto de lograr progresos en el desempeño ambiental global, no necesariamente en todas las áreas de actividad en forma simultánea, como resultado de esfuerzos continuos para mejorar de acuerdo con la política ambiental de la organización.

Minimización de residuos: Reducción, hasta donde sea posible, de los residuos riesgosos que se generan o posteriormente se tratan, clasifican o tiran. Incluye cualquier actividad de reducción en la fuente de origen o de reciclaje.

Norma de emisión: Caudal de emisión especificado que tiene un estado legal. Se define frecuentemente en forma estadística fijando un límite al caudal de emisión. Se especifica en el caso de concentración, el nivel de dilución u opacidad de referencia.

Política ambiental: Las metas y principios de acción generales de una compañía en relación con el medio ambiente, de los cuales se pueden derivar los objetivos ambientales.

Sólido Pulpas Residuales: Sólidos resultantes del filtrado de las pulpas residuales producto de la etapa de precipitación de arsénico almacenado en bolsas como RIS en los pozos de confinamiento.

Refino: es la solución empobrecida en cobre después del proceso de extracción por solvente y que es enviada de vuelta a las pilas para integrarse al proceso de lixiviación. El refino tiene una concentración de 0,3 gramos por litro (gpl) de Cu y 11-12 gpl de H⁺.

Ripios: Producto resultante del proceso de tratamiento de polvos fundición que es enviado a la fundición Caletones mezclado en el concentrado de cobre del concentrador Colón. Composición: CuT: 24-27%, AsT: 0,1-0,7%, BiT: 0,1-0,16%.

ABREVIATURAS

PTPF: Planta de Tratamiento Polvos Fundición

SX: Extracción por solventes

EW: Electroobtención (Electrowinning)

PLG: Planta de Limpieza de Gases

CT: Convertidor Teniente

CPS: Convetidor Peirce-Smith

HLE: Horno Limpieza Excoria

PPEE: Precipitador Electrostático

KEECO: Klean Earth Environmental Company

SEM: Silica Microencapsulation (Microencapsulación con Sílice)

TCLP: Procedimiento para lixiviado con características tóxicas (Toxicity Characteristics Leaching Produceer)

IM2: Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia

ABSTRACT

Previously to this study, several methods have been proposed and evaluated for the stabilization of the foundry powders in the Foundry Powders Treatment Plant (former Foundry Solid Residuals Treatment Plant). In one instance, it was necessary even to organize a group of multidisciplinary tasks to analyze the problem of the treating the foundry powders that led to retreatment of the unstable residual pulps by an external company (HIDRONOR) which is concluding operations the current year.

Without a doubt the stabilization is a complex topic that requires an exact knowledge of the behavior of the heavy metals within the matricial system in which they are found. On the other hand summarizing the information is difficult due to the specificity of the topic and the fragmentation in that this exist, where a great number of experts are developing more complete analyses in this regard. The topic is so important that the possibility to treat the foundry powders are being studied at the corporate level; this project has been named TIE (Integral Process of Residuals). The TIE was not analyzed in this work. Until the results of the TIE project are totally evaluated, it is absolutely necessary that this residues are disposed of following all the safety guidelines currently established at the divisional level.

Therefore, this work has compiled an important quantity of information that has been only reviewed and/or carried out with regards to the treatment of the foundry powders; and at the same time to learn in general form treatment technologies for the removal of heavy metals currently existing at the industrial level. As a result of this research it was

possible to find two products that are used for the removal and stabilization of residues with significant heavy metals content, one of the two has been tried in Chile at an acid plant treatment outflows. Contacting a representative from OXIQUM was not possible due to the delay in receiving an application requesting information on the product, a visit from specialist still pending.

A second product has not been used in our country, but informations exists on its applications in the treatment of the residues contaminated with heavy metals. In this case it was possible to contact the technical product specialist in Argentina to request shipment of a sample to be tried in the treatment of foundry powders. Finally, a proposal is being made for research in the treatment of residues for the Cadmium content in the residuals in collaboration with the Institute of Innovation in Mining and Metallurgy (IM2).

Without a doubt it is suggested that selecting an application from some of the proposals above should be based on experimenting directly on the foundry powders or residual pulps and in this way to add an important factor in determining the economic implication in the utilization of some of them.

Therefore, this work contributes in the research and development of 3 alternative methods of the stabilization of foundry powders, with regard to the Arsenic, Cadmium and Lead content based on techniques of stabilization-solidification that use microporous marerials like silicates and zeolites. In conclutions a proposal in being made for the applications of treatment referenced above in the current process of stabilization used in the PTPF.

RESUMEN

Con anterioridad a este estudio, se han propuesto y evaluado diversos métodos para la estabilización de los polvos fundición en la Planta de Tratamiento Polvos Fundición, ex Planta de Tratamiento Residuos Sólidos Fundición. En una oportunidad fue necesario incluso conformar un grupo de tarea multidisciplinario para analizar la problemática del tratamiento de los polvos fundición, que condujo a un retratamiento de las pulpas residuales inestables por una empresa externa (HIDRONOR) la cual finaliza sus operaciones el presente año.

Sin duda la estabilización es un tema complejo que comprende obviamente un conocimiento cabal del comportamiento de los metales pesados dentro del sistema matricial en el que se encuentran. Por otro lado la recopilación de información resulta difícil debido a la especificidad del tema y a la disgregación en que se encuentra ésta, donde una gran cantidad de expertos están desarrollando análisis más acabados respecto a él. El tema es tan trascendental que se estudia la posibilidad de tratar los polvos fundición a escala corporativa, denominado proyecto TIE (proceso integral de residuos) el que no es analizado en este trabajo. Hasta que este proyecto no sea completamente evaluado, se deberá cumplir con la disposición segura de estos residuos a nivel divisional.

Es así como en esta memoria, se logra recopilar una cantidad importante de información respecto al tratamiento de los polvos fundición ya analizados y/o realizados, a la vez que conocer en forma general, tecnologías de tratamiento

existentes a nivel industrial para la remoción de metales pesados. De esta búsqueda fue posible encontrar dos productos que se utilizan para la remoción y estabilización de residuos con importante contenido de metales pesados, de los cuales uno ha sido probado en Chile en el tratamiento de efluentes en una planta de ácido. El contacto con el representante (OXIQUIM) no fue posible debido a la tardía recepción a la solicitud de información del producto quedando pendiente una visita por parte del especialista.

En el segundo caso, el producto no ha sido empleado en nuestro país, pero existen antecedentes de su aplicabilidad en residuos contaminados con metales pesados. Lo trascendental fue la recepción positiva a las consultas que, previo contacto con el técnico especialista del producto en Argentina se consiguió el envío de una muestra para que fuese probada con los polvos fundición. Por último, se hace alusión a una propuesta investigativa para el tratamiento de residuos principalmente para el tratamiento del Cadmio dentro de las pulpas residuales en colaboración con el Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia (IM2).

Sin duda la aplicabilidad de alguna de las alternativas propuestas se basa en la experimentación directa sobre los polvos fundición o pulpas residuales y así agregar un factor importante que corresponde al alcance económico que conllevaría la aplicabilidad de alguna de ellas.

Por lo tanto, la presente memoria contribuye en la búsqueda y desarrollo de 3 métodos alternativos de la estabilización para los polvos fundición, en cuanto al contenido de Arsénico, Cadmio y Plomo basados en técnicas de estabilización-solidificación, que utilizan materiales estabilizantes microporosos como silicatos y zeolitas. Finalmente, se

proponen las vías de aplicación de estos tratamientos dentro del proceso actual de estabilización utilizado en la PTPF.

INTRODUCCIÓN

La Corporación Nacional del Cobre (CODELCO) es una empresa minera estatal, industrial y comercial, orientada a la exploración y explotación de yacimientos mineros, principalmente de cobre (Cu), cuya producción se comercializa internacionalmente. Está comprometida en realizar una gestión empresarial que proteja la integridad física, salud y calidad de vida de sus trabajadores, colaboradores directos y otras personas que pueden verse afectadas por sus operaciones, comprometiéndose, además, responsablemente en respetar el medio ambiente y promover el fortalecimiento de sus relaciones con la comunidad y así, mantener el Cu como un material ambientalmente sustentable, contribuyendo a reducir los posibles impactos negativos de su producción y uso en todo su ciclo de vida.

El sistema de gestión se compromete a:

- Mantener un sistema auditable de gestión ambiental, seguridad y salud ocupacional, apropiados a la naturaleza y condiciones de sus operaciones, en un marco de acción preventiva y de mejoramiento continuo.
- Identificar, evaluar y controlar los aspectos ambientales y los riesgos de sus actividades, productos y servicios que afecten la seguridad y salud de las personas, al medio ambiente, a bienes físicos o a la marcha normal de sus procesos, implementando programas de acción preventivos y correctivos.

- Reducir o eliminar la generación de residuos, actuando de preferencia en su origen, procurando su reutilización o reciclaje y la disposición ambientalmente segura de sus desechos finales.

- Usar eficientemente los recursos, en especial los naturales, como el agua y la energía.

- Cumplir con la legislación vigente y con los compromisos voluntariamente suscritos sobre la materia, colaborando además con la autoridad en el desarrollo de la regulación aplicable.

- Considerar el uso de tecnologías limpias y criterios de protección ambiental, seguridad y salud ocupacional en sus procesos, desde la etapa de diseño en todo nuevo negocio o proyecto entre otros.

Enmarcada en esta nueva Política de gestión, la División El Teniente, ambientalmente, contempla mitigar los posibles impactos ambientales generados en sus diferentes procesos productivos mediante proyectos de inversión que permitan reducir los impactos ambientales y aumentar la eficiencia en el uso de recursos escasos. De no lograr tal objetivo debe otorgar compensación y, además, dar solución a los problemas ambientales históricos.

La alta producción de Cu provoca el agotamiento de los depósitos minerales sulfurados de alta ley, que lleva a la explotación de menas y concentrados de menor ley y/o mayor grado de impurezas, entre las cuales el arsénico (As) juega un papel fundamental,

sobre todo en menas sulfuradas de Cu, con concentrados calcopítricos arsenicales y pirita refractarias. Los tratamientos de estas menas y concentrados por procesos pirometalúrgico, liberan el As a la atmósfera acompañado de otros metales.

Como consecuencia se genera uno de los problemas ambientales más significativos en El Teniente, que se relaciona con las emisiones de gases en la fundición de Caletones y que están reguladas por Plan de Descontaminación establecido por la autoridad ambiental chilena para los contaminantes anhídrido sulfuroso (SO_2), As y material particulado (PM10). Por otro lado, se agrega la norma de calidad de aire para plomo (Pb).

Para cumplir con el plan, ha sido necesario incorporar cambios tecnológicos en las operaciones de la fundición para concentrar los gases del proceso, hacer una mejor utilización de las Plantas de Limpieza de Gases (PLG's) existentes, con producción de ácido sulfúrico, adaptar estas plantas a sus nuevas condiciones de alimentación y captar gases fugitivos de los procesos pirometalúrgicos.

En este sentido, en la fundición Caletones se están realizando inversiones para la captación y tratamiento de gases tendientes a dar pleno cumplimiento a la normativa ambiental en el año 2003. Al margen de este cumplimiento legal, los planes se orientan a la captación y estabilización de más del 90% de los contaminantes contenidos en los gases metalúrgicos, alcanzado así los niveles de captación de las fundiciones de países desarrollados.

Como resultado del proceso captación y tratamiento de gases se obtiene diferentes productos entre los cuales se encuentran las partículas retenidas en los precipitadores electrostáticos y en los ductos que conducen los gases a las plantas de limpieza de gases y que son denominados Polvos Fundición. Estos deben ser dispuestos en un estado estable y confinados en forma segura, de tal forma de no afectar el medio ambiente que le rodea, debido principalmente a sus características nocivas y de impacto que puede producir para el hombre y la naturaleza. Para ello son enviados a la Planta de Tratamiento Polvos Fundición (PTPF).

Por múltiples razones se hace necesaria una búsqueda constante de métodos alternativos de estabilización de los residuos peligrosos y los elementos que componen los polvos, particularmente para As, Cd y Pb. Es así como en esta memoria se realiza una revisión bibliográfica de diferentes métodos de estabilización, una recopilación de algunos estudios relacionados y plantea nuevas alternativas de acuerdo a las posibilidades técnicas de aplicación dentro del proceso existente.

Alcance de los objetivos

Desde sus comienzos, a partir de 1992, la PTPF, ha tenido como objetivo limpiar de contaminantes (As y Bi) y recuperar el Cu contenido de los polvos fundición. El proceso a su vez, fue concebido para que los productos resultantes (pulpas residuales) fuesen confinados en forma estable, segura y definitiva.

Con el tiempo, las exigencias legislativas ambientales incorporaron al contaminante plomo mediante la Norma de Emisión de Aire (D.S. 136) que tuvo directa implicancia en la necesidad de integrar este elemento en la estabilización de los polvos fundición.

A su vez, la División, anticipándose a los acontecimientos, pretende incorporar al elemento cadmio en el proceso. Así, se hace necesario analizar los posibles mecanismos para lograr una correcta estabilización de dichos elementos dentro del tratamiento actual en la PTPF.

Objetivo general

- Búsqueda de técnicas alternativas para la estabilización de los polvos fundición con respecto a los elementos As, Cd y Pb.

Objetivos específicos

- Conocer el proceso productivo de la fundición, sistema de captación y manejo de los polvos fundición.
- Conocer proceso actual de estabilización de polvos fundición en la PTPF.
- Estudiar marco regulatorio aplicable al proceso productivo fundición, de la PTPF y al proyecto.
- Buscar bibliografía acerca de métodos alternativos de estabilización de As, Cd y Pb
- Analizar de la factibilidad de implementación de algunas de las técnicas encontradas dentro del proceso ya empleado.

CAPÍTULO I DESCRIPCIÓN MINERAL EL TENIENTE [1]

El mineral El Teniente inicia sus operaciones a principios de 1904 y en la actualidad constituye la mina subterránea más grande del mundo. Se ubica a 2.500 m sobre el nivel del mar, a 80 km al sudeste de Santiago y a 44 km de Rancagua (figura 1) Desde sus galerías subterráneas se extraen 98.000 ton/día de mineral con una ley media de 1,15%. Entre sus instalaciones en superficie se cuentan, dos plantas concentradoras en Sewell y Colón, una fundición ubicada en Caletones y una planta de electroobtención en Colón.



Figura 1: Ubicación del mineral El Teniente

1.1 Proceso de Obtención del Cobre

1.1.1 Extracción

Esta etapa tiene por objeto extraer los cuerpos mineralizados ricos en Cu mediante un sistema denominado hundimiento por bloque (figura 2), que consiste en socavar con explosivos bloques rocosos que tienen dimensiones entre 100 y 200 m de altura y un área basal de 60 m por 90 m que contienen entre 1.000.000 a 2.500.000 ton de mineral aproximadamente. Este material fracturado cae por gravedad a piques o galerías hacia diferentes niveles de explotación, al llegar al nivel inferior es transportado por carros o correa hasta el sistema de chancado y conducido a la superficie hacia los concentradores de Sewell y Colón.

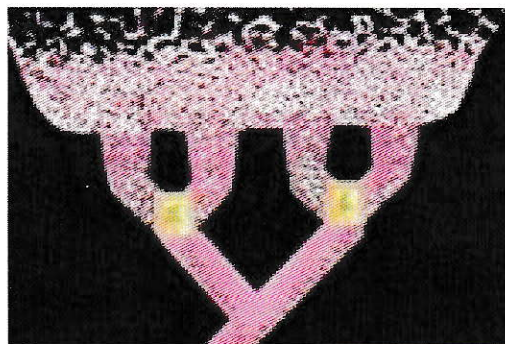


Figura 2: Sistema de "hundimiento por bloque".

1.1.2 Concentración

Esta etapa del proceso se efectúa en las plantas concentradoras (figura 3), con el objeto de liberar y concentrar las partículas de Cu que se encuentran en forma de sulfuros. El proceso se divide en tres fases: chancado, molienda y flotación en donde el mineral es convertido en concentrado de Cu de 31,0% de ley.

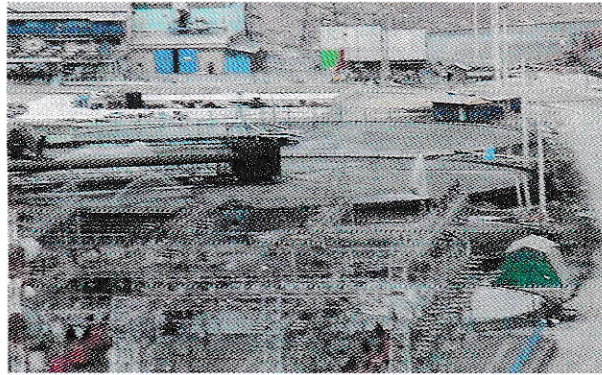


Figura 3: Piscinas de concentración Colón

1.1.2.1 Molienda:

El material chancado, se mezcla con agua que alimenta a una serie de molinos rotatorios que contienen barras o bolas de acero que reducen su tamaño a 0,2 mm (figura 4). La pulpa resultante circula en forma continua por un hidrociclón que separa el material para la fase posterior de flotación y retorna las partículas más gruesas nuevamente al molino

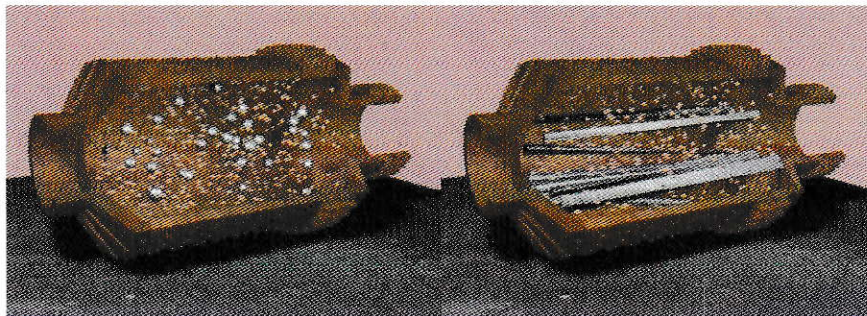


Figura 4: Molinos rotatorios de bolas y barras

1.1.2.2 Flotación:

La pulpa proveniente de la molienda, se introduce en celdas donde se insufla aire desde el fondo de las celdas. Los sulfuros de características hidrofóbicas, se adhieren a las burbujas que suben a la superficie. En una primera etapa,

flotan los sulfuros de Cu y molibdeno (Mo). Enseguida se hacen varias flotaciones de limpieza y relimpieza, luego una segunda flotación con reactivos colectores y depresores diferentes para separar CuS (covelina) de MoS₂ (molibdenita). En esta segunda etapa el MoS₂, producto de cabeza, sale con la espuma de aire por la parte superior de la celda; este concentrado de molibdenita se envía a secado y posterior envasado, para su comercialización y venta.

Del Cu que se obtiene en la cola del proceso de flotación, se elimina parte del agua por operaciones de espesado, por filtros rotatorios y secado en cilindros de acero a fuego directo. Este concentrado de Cu, se envía como pulpa al proceso de fundición de Caletones. Por otro lado, el estéril o relave se saca de las celdas de flotación y se envía por gravedad a espesadores para recuperar el agua. El relave espesado, escurre mediante una canoa de concreto de 85 km de largo hasta el Embalse Carén, ubicado en la cordillera de la costa, comuna de Alhué, donde es depositado. Este embalse recibe más de 90.000 ton/día de relave proveniente del proceso de concentración del mineral.

1.1.3 Fundición

El concentrado de Cu es sometido a procesos de filtración y secado que disminuyen su contenido de humedad a un 8% aproximadamente, se procesa mediante fusión autógena (sin uso de combustible) en los Convertidores Teniente (CT's), con soplado de aire enriquecido con oxígeno y fundente (sílices), aprovechando así la energía

generada en las reacciones de oxidación de los sulfuros alcanzando temperaturas elevadas de hasta 1.200 °C que permite la separación de Cu del hierro y azufre. El material de desecho, denominado escoria, que corresponde a la fase más liviana formada por óxidos de hierro y componentes del fundente agregado, es enviado a los Hornos de Limpieza de Escorias (HLE) para recuperar el contenido de Cu que fluctúa entre un 5% y 6%.

El Metal blanco, fase más densa, constituida por sulfuro de Cu que contiene entre 74% a 76% de Cu fino, es transportado mediante ollas a los Convertidores Peirce-Smith (CPS's), en los cuales se sopla aire al baño fundido para eliminar el azufre y hierro remanente y obtener Cu blister de 99,4% de pureza (figura 5)

El blister líquido se envía a los Hornos de Refinación, en los cuales se produce Cu refinado a fuego (RAF) 99,9% de pureza o de Cu anódico de 99,8% de pureza. En ambos procesos de refinación, el Cu es sometido a una etapa de oxidación con aire y adición de fundentes especiales para la eliminación de las impurezas disueltas seguido de una etapa posterior de reducción mediante la inyección de una mezcla reductora de combustible/vapor de agua, con el objeto de eliminar el oxígeno solubilizado. El Cu RAF se moldea en barras (lingotes) de 24 kg aproximadamente. El Cu anódico de 275 y 375 kg se moldea para su posterior electrorefinación.

Finalmente el Cu se transporta a Rancagua donde se pesa y lotea según lo solicitado por los clientes. De Rancagua se transporta en tren a los puertos de San Antonio y Valparaíso, de donde se embarca a diferentes países del mundo.

Adicionalmente, en la división El Teniente existe una planta de electroobtención de Cu por extracción con solvente y electroobtención (SX-EW). Esta planta se abastece del agua de drenaje de diferentes sectores de la mina que contiene Cu producto de la lixiviación natural. Este Cu se recupera mediante extractantes orgánicos y posterior electroobtención. Su producción anual es de: 3.500 a 4.200 ton de Cu fino en forma de cátodos de alta pureza 99,99%.

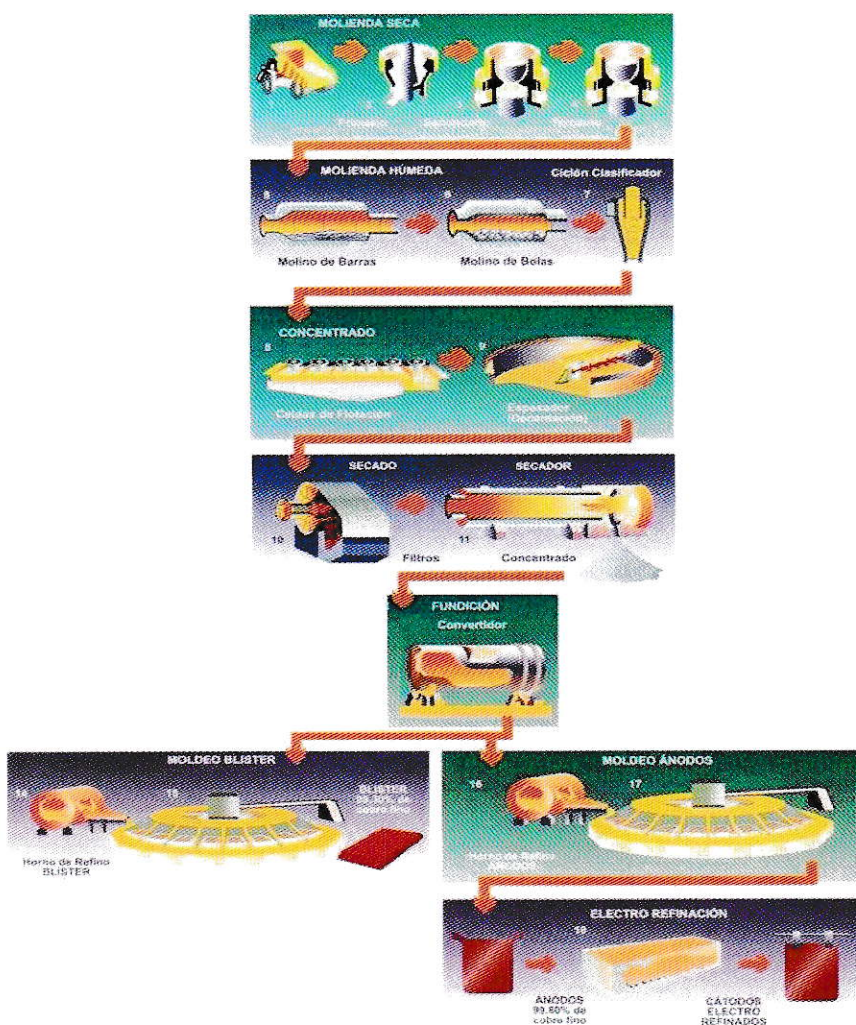


Figura 5: Esquema general del proceso de obtención del cobre

1.2 Descomposición Térmica del Concentrado de Cobre del Mineral El Teniente^[1,2]

La comprensión del origen de las emisiones generadas por la fusión de concentrado se basa en el conocimiento de la composición del concentrado y en las reacciones de descomposición térmica involucradas en el proceso.

1.2.1 Análisis Químico del Concentrado

El Cu, Fe y S constituyen en promedio el 86% del concentrado, siendo el resto pequeñas porciones de otros compuestos distribuidos en 16 especies (tabla 1) donde SiO₂ y Al₂O₃ están en una proporción menor a un 6% cada uno; y Zn y As menores al 0,9%.

Tabla 1: Composición química del concentrado de cobre

Elemento	Unidad	Cantidad	Elemento	Unidad	Cantidad
Se	ppm	47	Fe	%	22,6
Te	ppm	9	Ag	ppm	41,7
Bi	ppm	1	Au	%	0,4
Sb	ppm	178	Cu	%	32,3
Ni	ppm	35	As	%	0,402
Pb	ppm	455	SiO ₂	%	5,2
Zn	ppm	2.120	Al ₂ O ₃	%	2,5
S	%	31,1			

CODELCO-Chile. Manual de composiciones químicas pesos y medidas. 1999

1.2.2 Análisis Mineralógico

Como ya se mencionó El Teniente es mina de explotación subterránea, encontrándose cerca de los niveles de mena primaria con concentraciones relevantes de calcopirita acompañada generalmente de pirita y digenita (tabla 2), el resto de las especies sulfuradas muestran porcentajes bajo el 3%, siendo en general, disociados térmicamente formando los compuestos abundantes antes mencionados, Por ejemplo, la covelina disociada en calcosina y anhídrido sulfuroso gaseoso.

Tabla 2 Composición mineralógica del concentrado de cobre

Especie	Compuesto	% en peso
Calcopirita	CuFeS_2	54,79
Calcosina	Cu_2S	0,82
Digenita	Cu_9S_5	10,38
Covelina	CuS	2,36
Bornita	Cu_5FeS_4	2,62
“Cobre Gris”	{1}	0,65
Enargita	$3 \text{Cu}_2\text{S}^* \text{As}_2\text{S}_5$	0,21
Molibdenita	MoS_2	0,20
Pirita	FeS_2	15,59
Pirrotita	FeS	0,30
Hematita, Magnetita, Limonita, Rutilo e Ilmenita	Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $2 \text{Fe}_2\text{O}_3^* 3 \text{H}_2\text{O}$, TiO_2 y FeTiO_3	0,84
Esfalerita	ZnS	0,18
Galena	PbS	0,03
Ganga	Otros	11,24
TOTAL		100
{1}: Serie Tenantita-Tetraedrita: $\text{S}_{13}\text{As}_4(\text{Cu,Fe,Zn,Ag})_{12}$ - $\text{S}_{13}\text{Sb}_4(\text{Cu,Fe,Zn,Ag})_{12}$		
Fuente : CODELCO CHILE: TTE: Abr-Jun '93		

1.2.3 Reacciones Químicas Generales en los Procesos de Fundición de Cobre

Las reacciones químicas básicas de los procesos de fundición de Cu han sido descritas en diferentes textos en los que aparecen ciertas diferencias dependiendo del criterio utilizado en cuando a cual es la reacción que ocurre en primer lugar.

1.2.3.2 Reacciones de Fusión

En el proceso de tostación del concentrado, parte del sulfuro se oxida a anhídrido sulfuroso ($\text{SO}_{2(g)}$) y anhídrido sulfúrico ($\text{SO}_{3(g)}$) quedando con una concentración suficiente para producir ácido sulfúrico.

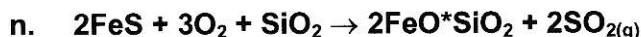
- a. $2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_{2(g)}$
- b. $4 \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{S} + 4 \text{FeS} + 2\text{SO}_{2(g)}$
- c. $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$
- d. $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_{2(g)}$
- e. $2\text{FeS} + 3\text{O}_2 \rightarrow + 2\text{FeO} + 2\text{SO}_{2(g)}$
- f. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$
- g. $\text{FeO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4$
- h. $4 \text{CuS} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{SO}_{2(g)}$

En estado de fusión, el sulfuro cuproso (calcosina) y el sulfuro ferroso (pirrotita) se mezclan, formando la mata o eje.

El silicato de hierro⁽¹⁾ y el óxido de hierro se separan por densidad al formar una capa que flota en la mata, efectuando una primera separación parcial de Fe y Cu. Las reacciones involucradas pueden representarse de la siguiente forma

- i. $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{SO}_{2(g)}$
- j. $3\text{FeS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_{2(g)}$
- k. $\text{Cu} + \text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$
- l. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$
- m. $3\text{FeS}_3\text{O}_4 + \text{FeS} + 5\text{SiO}_2 \rightarrow 10\text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2^{(1)} + \text{SO}_{2(g)}$

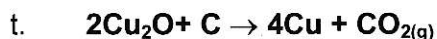
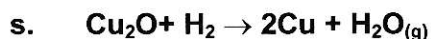
Puesto que el sulfuro ferroso es más fácil de oxidar que el sulfuro cuproso, el Fe puede separarse del cobre en los convertidores. Por esta razón, el sulfuro cuproso queda en el convertidor, mientras que el Fe se oxida y se combina con la sílice y es eliminado en forma de escoria. Reacciones típicas de esta conversión son las ecuaciones (i) y la siguiente ecuación



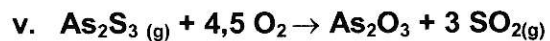
El sulfuro cuproso se combina con el oxígeno para producir óxido cuproso y anhídrido sulfuroso. Además, el sulfuro cuproso y el óxido cuproso reaccionan para formar Cu metálico y anhídrido sulfuroso en los convertidores.

- o. $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_{2(g)}$
- p. $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_{2(g)}$
- q. $3\text{Cu}_2\text{S} + 4,5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{Cu} + 3\text{SO}_{3(g)}$

Como operación final de fusión, en la refinación a fuego se eliminan las últimas impurezas por la acción de un proceso de reducción mediante una mezcla reductora combustible/vapor de agua que se puede expresar por las siguientes ecuaciones.



Los compuestos arseniados relevantes corresponden a enargita, “cobre gris” de la serie tenantita-tetraedrita y en raras oportunidades arsenopirita. En la fundición aproximadamente el 20% se va en gases.



Aunque el As se encuentra en cantidades despreciables (0,17% del concentrado total) su efecto en la contaminación ambiental no lo es, como se verá en los capítulos posteriores.

CAPÍTULO II ORIGEN DE LOS POLVOS FUNDICIÓN Y PLANTA DE TRATAMIENTO POLVOS FUNDICIÓN

2.1 Sistema de Captación de Polvos Fundición^[3]

La División El Teniente contempla un plan de captación y manejo de gases primarios para dar cumplimiento a las regulaciones ambientales insertas en el Plan de Descontaminación de Caletones (apéndice 1), a partir del sistema operativo de la fundición Caletones que considera un nivel de fusión de 1.250.000 ton/año de concentrado.

La fundición opera en forma continua con dos CT's con un 95% de tiempo de soplado, dos CPS's en etapa de soplado, un tercer CPS se mantiene a alta temperatura esperando metal blanco de los CT's o en descarga de Cu blister y el cuarto está en reparación refractaria. Este nivel de fusión genera emisiones de SO₂ de 230.000 ton/año, o el equivalente a 115.000 ton/año de azufre.

Para cumplir con el plan operan dos Plantas de Limpieza de Gases, PLG's, la primera desde el año 1999 de 1.500 ton/día nominales de ácido y la segunda el año 2000 de 2.350 ton/día nominales de ácido, donde se tratan la totalidad de los gases primarios de los CT's, con dedicación exclusiva para estos equipos, fijando en ácido alrededor del 67% del azufre ingresado a la fundición. Los 4 CPS's del proceso, no disponen de un sistema de captación y manejo de gases adecuado para envío a las PLG's. De este modo, los gases primarios de CPS son captados en campana, enfriados mediante

atomización de agua y transportados a través de un ducto provisorio a los precipitadores electrostáticos de los CT's. Para el segundo semestre del 2002, el proyecto Sistema y Manejo de Gases Primarios CPS (figura 6), permitió la captación y limpieza de los gases del polvo para que las PLG's trataran la totalidad de los gases primarios de los CT's y CPS's, abatiendo aproximadamente el 92% del SO₂ generado.

Como resultado del sistema de captación y manejo de gases, se obtiene adicionalmente material particulado o polvos proveniente del arrastre mecánico de gases generados en el proceso pirometalúrgico, denominados polvos fundición.

Estos polvos contienen principalmente Cu y Fe acompañados de impurezas nocivas, como el As, Bi y otros metales; lo que por una parte, impide el retorno directo a la fundición para su reprocesamiento y, por otra, no permite su libre disposición en botaderos por los problemas ambientales que generan.

Respecto a los polvos recuperados, el sistema de limpieza de gases de CPS con cantidades proyectadas de 0,5 a 0,8 ton/día en los ceniceros y enfriadores radiativos, y de 3 a 7 ton/día en el precipitador electrostático, estos serán recirculados al proceso mediante un proceso de transporte neumático hacia la tolva de concentrado seco del CT N°1, por lo tanto, los polvos que son enviados para el proceso de estabilización en la planta de tratamiento polvos fundición provienen de los CT's (figura 7).

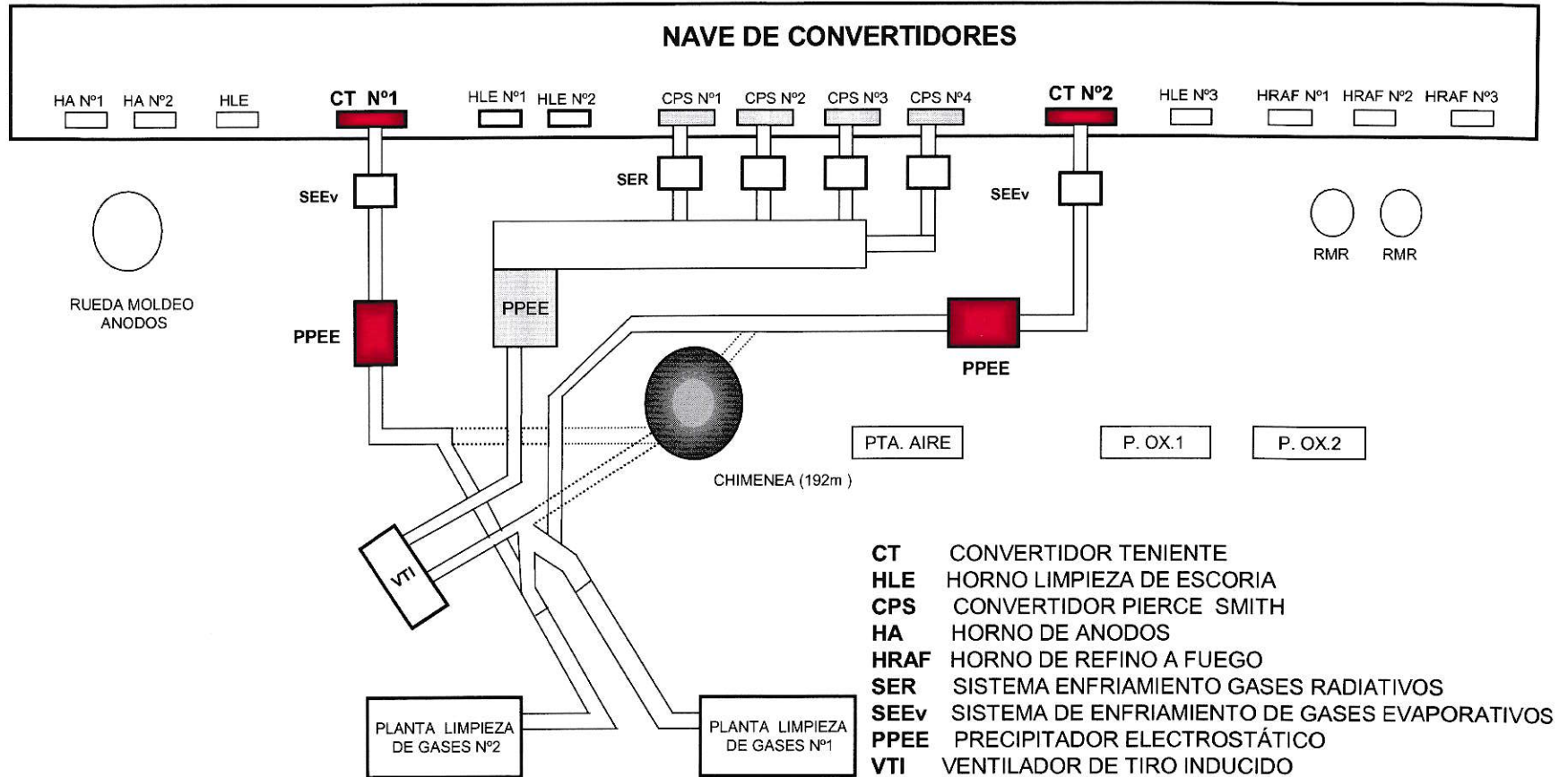


Figura 6: Sistema Captación y Manejo de Gases primarios en fundición Caletones

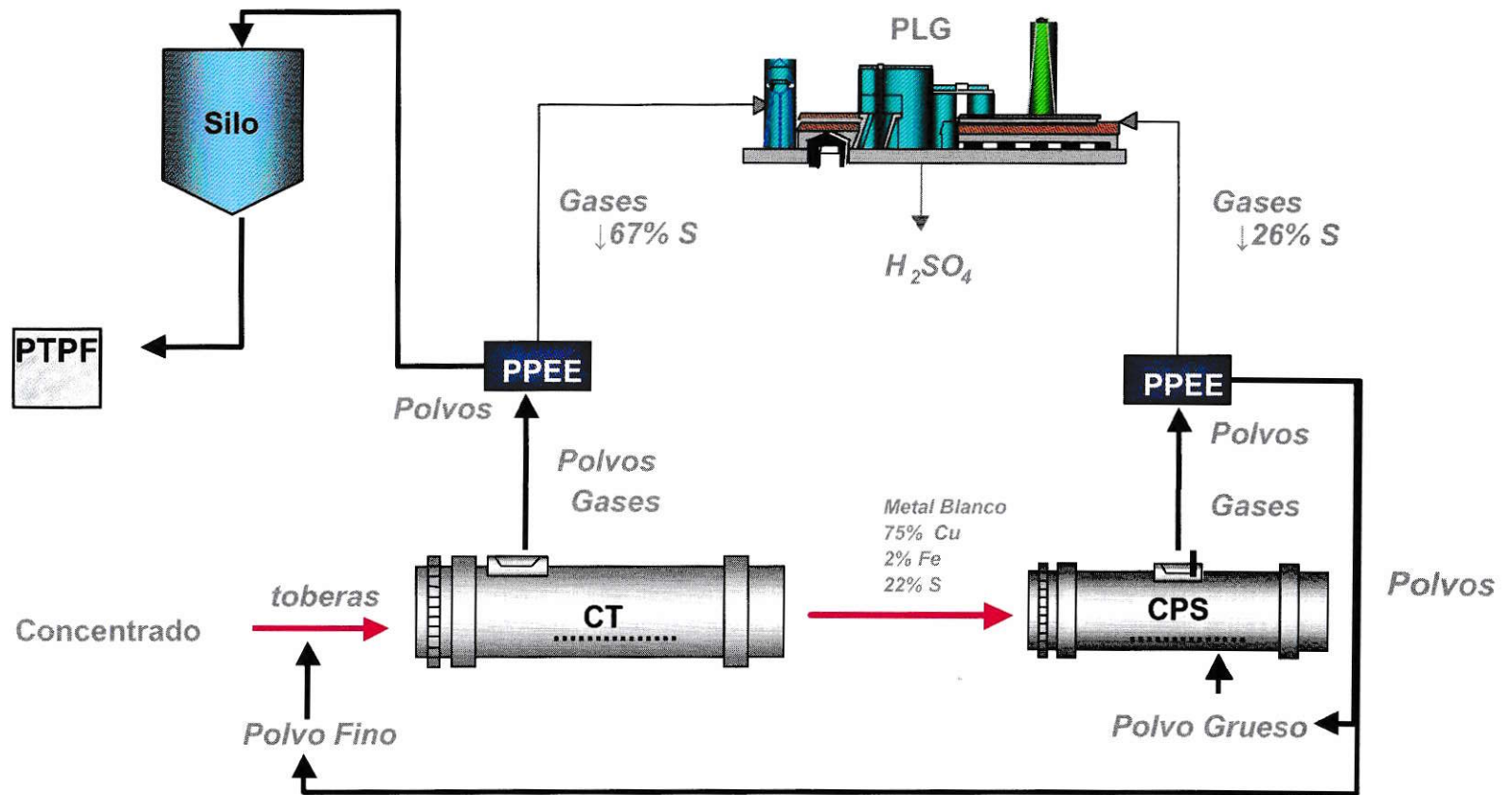


Figura 7: Camino de los polvos fundición en el Sistema de Captación de Gases

2.2 Planta de Tratamiento Polvos Fundición

2.2.1 Origen Planta Tratamiento Polvos Fundición

La Planta de Tratamiento de Polvos Fundición (PTPF), ex Planta de Tratamiento Residuos Sólidos Fundición, fue desarrollada para minimizar el importante impacto ambiental de contaminación provocado por el manejo de los polvos generados en el proceso pirometalúrgico de la fundición. Entró en operación el año 1992 y fue conceptuada para la remoción de las impurezas presentes en los polvos, As y Bi principalmente, con el objeto de precipitar el As soluble como un producto químicamente estable, confinarlos en forma segura, recuperar el Cu contenido vía extracción por solventes, bajar el contenido de Bi para que queden aptos para su reintegración al proceso en la fundición.

Los polvos generados y captados en los precipitadores electrostáticos del sistema de captación de gases, son transportados en forma de pulpa mediante camión aljibe a la PTPF de la Unidad Procesos Hidrometalurgia de la Superintendencia Procesos y Productos Comerciales, Gerencia Plantas de la División (figura 8).

Debido a la innovación tecnológica aplicada al proceso pirometalúrgico, para un aumento en la producción y en cumplimiento al compromiso ambiental adquirido por la empresa, se generaron cambios en la composición fisicoquímica de los polvos (tabla 4), lo que indujo a cambios con respecto al diseño original del proceso de la PTPF.

Tabla 3: Composición mineralógica de los polvos fundición

Mineralogía	% en peso	Mineralogía	% en peso
Bornita (S_4FeCu_5)	1,43	Calcosina/Bornita	1,88
Calcosina (Cu_2S)	14,34	Digenita/Esfalerita	0,03
Calcopirita (S_2FeCu)	0,30	Digenita/Bornita	0,18
Digenita(Cu_9S_5)	0,53	Digenita/Cobre Gris	0,15
Cobre Gris{1}	0,44	Molibdenita ((MoO_4) $Fe_2 \cdot 7H_2O$)	0,13
Cuprita (Cu_2O)	3,15	Esfalerita (ZnS)	0,13
Cobre Nativo	0,62	Pirita (FeS_2)	0,11
Ox. de Cobre	0,04	Magnetita ($FeO \cdot Fe_2O_3$ o Fe_3O_4)	3,38
Idaita	0,04	Limonita	0,02
TOTAL		26,87	

{1}: Serie Tenantita-Tetraedrita: $S13As_4(Cu,Fe,Zn,Ag)_{12}$ - $S13Sb_4(Cu,Fe,Zn,Ag)_{12}$

Tabla 4: Composición química de los polvos fundición

Elementos	diseño(%)	1996 (%)	2002(%)
CuT (CuNS+Cu No Sol.)	24,0	18,10	38,70
Cu No Soluble	11,0	7,40	14,2
CuNS	13,0	10,70	24,50
As	2,7	6,80	2,90
As ³⁺	0,3	6,50	s.i.
As ⁵⁺	1,8	0,30	s.i.
Sb	s.i.	1,45	0,4
Bi	0,3	0,60	0,40
Fe	14,0	2,90	6,90
Cd	s.i.	s.i.	525 ppm
Mo	0,48	1,16	0,88
Zn	s.i.	5,80	2,0
Pb	s.i.	11,60	2,1
Ni	s.i.	0,01	s.i.
S	s.i.	14,00	s.i.

s.i. Sin información

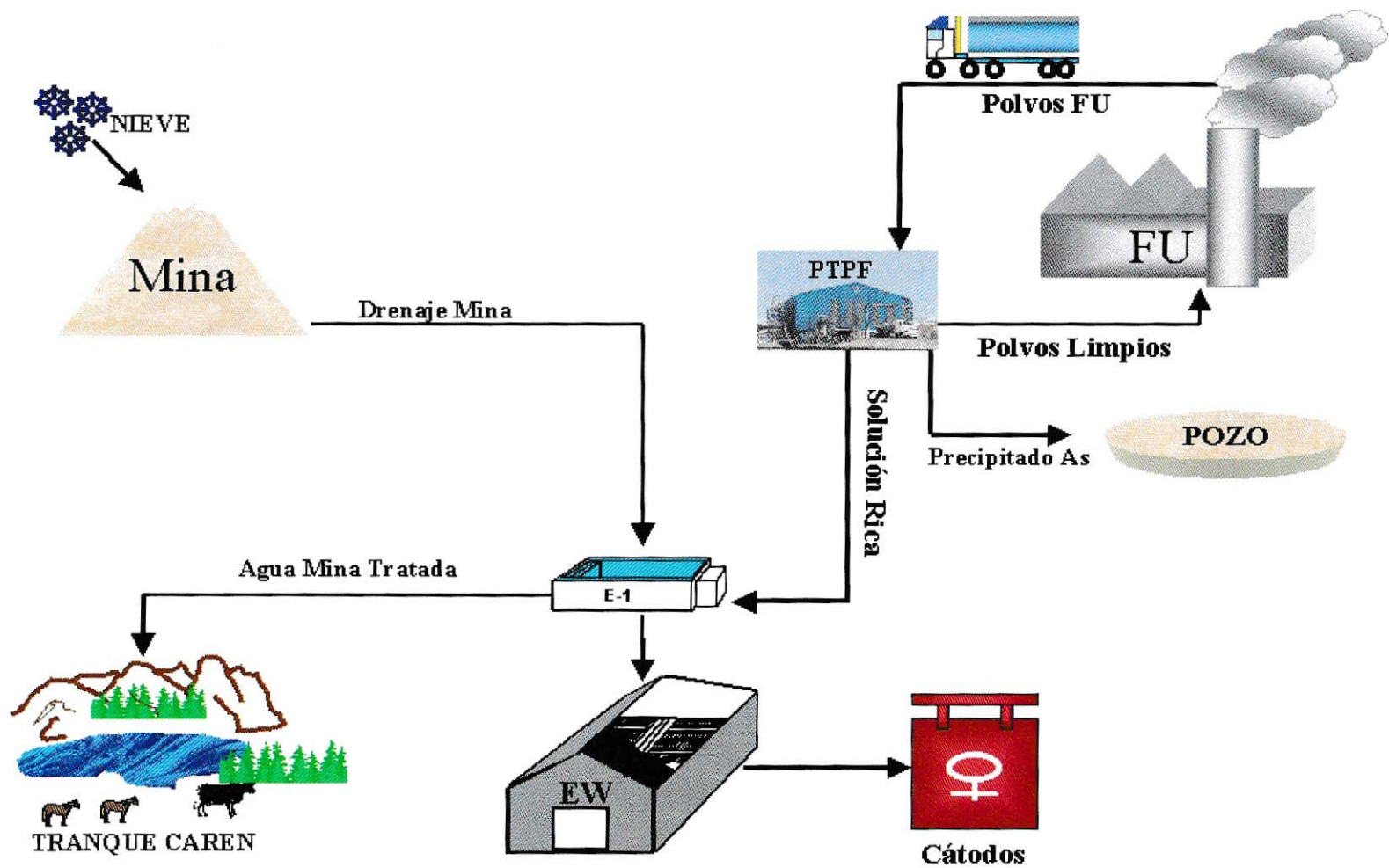


Figura 8: Inserción del proceso PTPF dentro del proceso hidrometalúrgico

2.2.2 Proceso de Estabilización de Polvos Fundición^[4]

El proceso de estabilización de los polvos fundición (figura 9) consiste básicamente en dos etapas; lixiviación y precipitación.

- En la primera etapa de lixiviación, se solubiliza una gran parte del As, secundariamente, el Cu y Fe soluble. Los ripios generados son sometidos a una segunda etapa de lixiviación, donde se extrae selectivamente el Bi. Los ripios de esta última etapa son retornados a la fundición.
- Las soluciones claras de ambas etapas de lixiviación, provenientes de fases intermedias de espesamiento, se juntan para alimentar la etapa de precipitación de As, donde son sometidas a un ajuste de pH y de oxidación de Fe y As, precipitando compuestos de As y Bi de gran estabilidad. Este precipitado mixto es sometido a un proceso de filtrado, la fase sólida resultante del filtrado es envasada en sacos maxibags y confinadas en pozos especiales y las soluciones purificadas son enviadas a la Planta de Extracción por Solventes (SX) para recuperar el cobre soluble vía electroobtención (EW).

2.2.3 Etapa de Lixiviación Estándar

La pulpa de polvos y refino proveniente de los precipitadores electrostáticos de la fundición es descargada en forma alternada a los reactores de lixiviación estándar desde la tolva del camión aljibe.

La pulpa descargada en los reactores estándar se mezcla con solución de refino y ácido sulfúrico, para formar una pulpa razón cuya sólido/líquido es 5:1, con una concentración de ácido de 30 g/l de solución.

La pulpa lixiviada resultante es bombeada mediante una bomba centrífuga a un estanque espesador, donde se adiciona floculante. La descarga del espesador con 55% de sólidos es bombeada a la etapa de precipitación de bismuto. La solución de rebose del espesador es bombeada a la etapa de precipitación de As.

2.2.4 Etapa de Lixiviación de Bismuto

La pulpa proveniente del espesador de la etapa de lixiviación estándar, es alimentada a dos estanques de lixiviación que operan en serie, en donde se mezcla con solución de refino, ácido sulfúrico y cloruro de sodio necesario para formar una pulpa de razón sólido líquido 1,5:1, conteniendo 40 g/l de ácido y 150 g/l de cloruro de sodio.

La pulpa es alimentada a un estanque espesador de 6 m de diámetro, en donde se adiciona floculante en una dosificación de 50 g/ton seca de ripio. La solución de rebose del espesador es bombeada a la etapa de precipitación de As, conjuntamente con la solución de la lixiviación estándar. La descarga del espesador con un 55% de sólidos mínimo es bombeada a un estanque espesador de lavado de ripios de 6m diámetro, en donde es lavada en contracorriente con solución de refino, en la que también se agrega floculante en dosis de 50 g/ton.

La descarga del espesador de lavado de rípios con un porcentaje de 60% de sólidos mínimos, con alto contenido de Cu y bajos contenidos de As y Bi, es enviada por gravedad a la fundición de Caletones y mezclada con los concentrados finales de Cu del concentrador Colón.

2.2.5 Etapa de Precipitación de Arsénico

En esta etapa, las soluciones de las etapas de lixiviación estándar y lixiviación de Bi se mezclan en dos estanques en serie, donde se adiciona: i) una solución de sulfato férrico para obtener entonces una razón molar Fe/As 4:1; ii) una solución hidróxido de sodio con una dosificación de 300 g/ton, con el objeto de ajustar el pH y una solución de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, con una dosificación de 1,8 l/m³, base 100%, para producir la oxidación de Fe y As.

La pulpa proveniente de los reactores es alimentada a un estanque espesador, donde se adiciona floculante. La descarga del espesador es enviada por medio de una bomba centrífuga hacia un estanque alimentador del filtro, que mediante una bomba de diafragma alimenta al filtro prensa, obteniéndose una solución clara libre de As, que es enviada y/o almacenada en el pozo de la solución rica junto con la solución de rebose del espesador, para posteriormente alimentar la planta de extracción por solventes y recuperar el Cu en solución.

El queque resultante del filtro prensa, denominado pulpa residual es almacenado en sacos maxi bags y posteriormente confinado en forma estable en los pozos de

confinamiento. La solución rica es enviada al proceso de extracción por solventes y posterior obtención de cátodos de Cu vía electroobtención.

Finalmente, existe un control de muestreo en diferentes puntos de los procesos, con el fin de analizar, a través de análisis químicos efectuados por la Unidad de Servicios a Procesos y Productos SSE, los resultados y variables de operación.

En especial, en la descarga del segundo reactor de precipitación de As y en los sacos maxi bags, se toma muestra del compuesto obtenido, para análisis del Test EPA método 1311 TCLP.

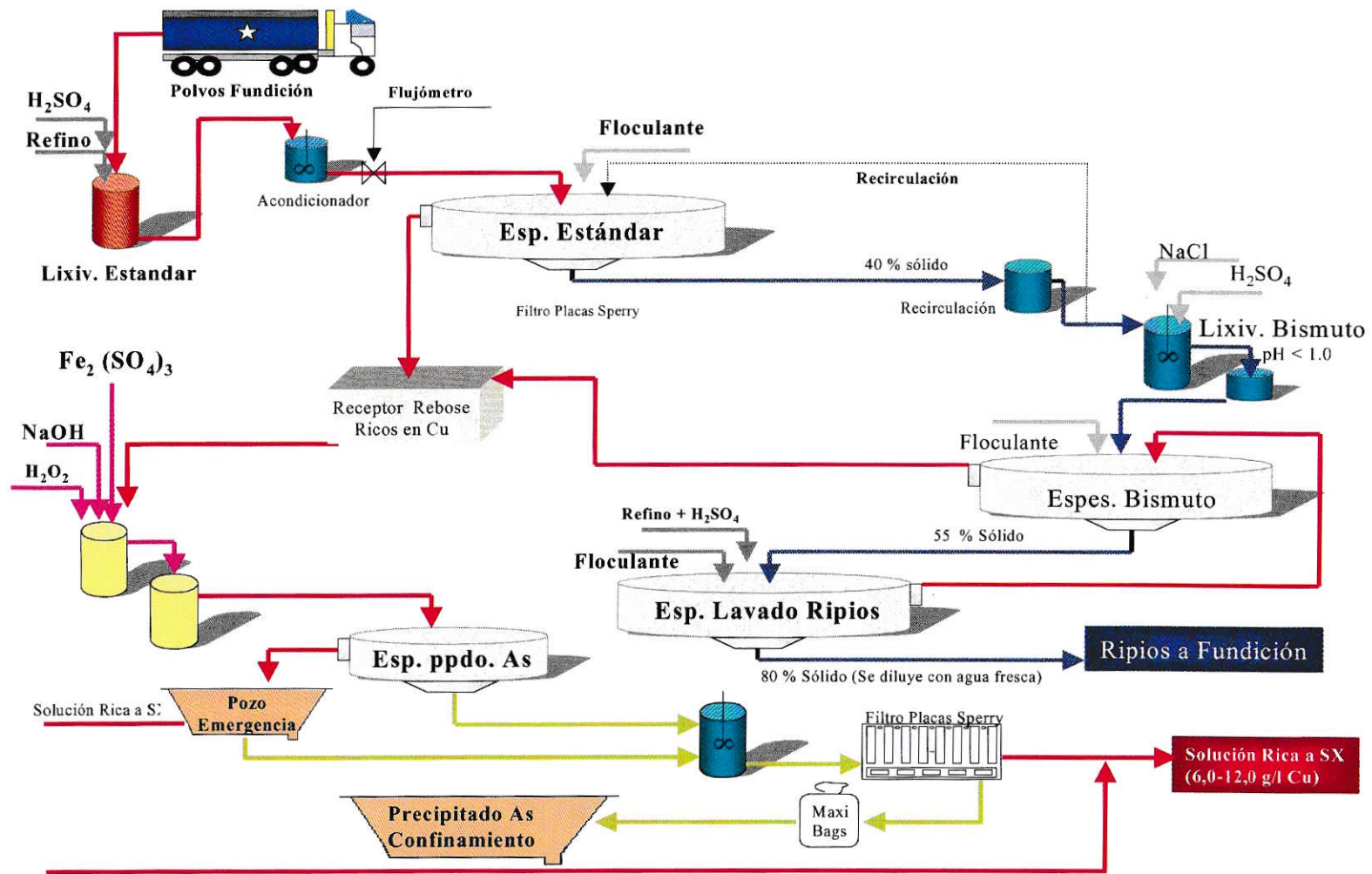


Figura 9: Diagrama de flujo de la Planta de Tratamiento Polvos Fundición

2.3 Estequiometría de la Estabilización del Arsénico

2.3.1 Química de la Lixiviación Estándar

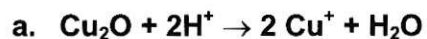
En las condiciones fisicoquímicas de sistema lixivante, (pH 1,13-1,39), potencial óxido reducción de +300 mV, las únicas especies de ser lixiviadas son los óxidos metálicos de Cu y Fe y los anfóteros de Bi y As. ^[5]

Con este potencial de óxido reducción, las especies sulfuradas no son susceptibles de lixiviación, ya que son termodinámicamente estables. El Cu se encuentra al estado de Cu^{2+} y Cu^+ , el As se encuentra principalmente al estado de As^{5+} , el Mo como Mo^{5+} y el Bi al estado de Bi^{3+} .

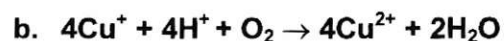
Los principales elementos que lixivian en esta etapa son Fe, Cu, As, Mo, de acuerdo a las siguientes reacciones:

2.3.1.1 Lixiviación del cobre

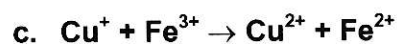
La cuprita es lixiviada de acuerdo a la relación estequiométrica



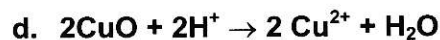
El ion cuproso resultante Cu^+ es oxidado ya sea por el oxígeno disuelto de acuerdo a la reacción



O por los iones férricos provenientes de la disolución de óxidos que contengan (Fe_2O_3 o Fe_3O_4) de acuerdo a la siguiente reacción

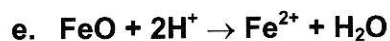


El óxido cúprico se lixivia de acuerdo a:

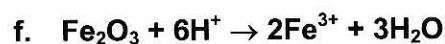


2.3.1.2 Lixiviación del hierro

El óxido ferroso se lixivia según:



El óxido férrico de acuerdo a:



Y la magnetita:



La lixiviación de los compuestos oxidados de Cu y Fe se ve favorecida por un aumento de la acidez del medio, debido a que el ion hidrógeno es el agente lixivante.

2.3.1.3 Lixiviación del arsénico

El pentóxido As, As_2O_5 , se lixivia de acuerdo a la siguiente reacción



La lixiviación de As genera una disminución del pH de la solución, por lo tanto, un aumento de la acidez influirá en forma negativa en la lixiviación de este elemento.

2.3.1.4 Lixiviación de molibdeno

El comportamiento químico del Mo, en el rango de potencial y pH de trabajo no está bien determinado, pero la evidencia experimental señala que la lixiviación de los polvos de fundición, produce una coloración azul intensa, característica de la presencia de un gel llamado azul de Mo, que equivale a la presencia de Mo^{5+}

i. Oxidos de Mo + H^+ → azul de Mo (equivale a Mo^{5+})

2.3.2 **Química de la Lixiviación de Bismuto**

El Bi en las condiciones fisicoquímicas de la lixiviación estándar, es inestable, ya que se hidroliza fácilmente para dar origen a hidróxido de Bi el cual precipita y queda en los ripios de la lixiviación estándar.

Para lograr la disolución del Bi y mantenerlo en solución es necesario acomplejarlo, lo que se logra mediante la reacción con un gran exceso de cloruro según:



2.3.3 Química de la Precipitación de Arsénico

La especie química más estable del As es el arseniato férrico (escorodita amorfa), FeAsO_4 ($\text{pK}=22,89$), para tal efecto es necesario oxidar el ion ferroso presente en ion férrico, lo cual se efectúa mediante adición de peróxido de hidrógeno.

Sin embargo, en las condiciones de pH que tienen las soluciones de lixiviación, el ácido ortoarsénico, H_3AsO_4 , es más inestable que el arseniato férrico y por lo tanto éste no precipitará en forma cuantitativa. Por lo tanto, es necesario efectuar un ajuste de pH, a un valor tal que el arseniato férrico sea más estable, valor que está comprendido entre 3 a 3,5. A pH superior, el hidróxido férrico es más estable que el arseniato, produciéndose la disolución de éste y al mismo tiempo la precipitación del hidróxido de Cu.

Por la química del sistema es conveniente realizar primero el ajuste de pH y posteriormente la oxidación del ion ferroso, ya que tiene una estabilidad en un rango mayor de pH que el ion férrico.

El aumento de pH origina también la precipitación del Bi y las reacciones involucradas son las siguientes:

Hidrólisis del bismuto



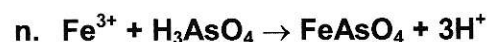
Oxidación del ion ferroso



Oxidación del As^{3+}



Precipitación del arseniato férrico:



2.4 Problemática al Tratamiento de los Polvos Fundición

Los cambios introducidos al proceso de fusión en la fundición de Caletones provocados por las restricciones ambientales y que se concretaron en la inyección directa de concentrado por tobera y el término de horno de reverbero, produjeron un cambio en el estado de oxidación del As donde la relación $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$ disminuyó al igual que la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Asimismo, el porcentaje de As total subió de 2,7% a 6,8%, mientras que el Fe bajó de 14,0% a 2,9% (tabla 4), en consecuencia condujo un mayor gasto en el consumo de peróxido a la vez que fue necesario suplir el déficit de Fe agregándolo en forma externa al proceso como sulfato férrico líquido.

Antes de suplir el déficit de Fe, el precipitado de As obtenido en el proceso según el test EPA aplicado, era inestable donde más del 50% del As precipitado era As (III). La inestabilidad del sólido era alta por lo cual se requería la misma urgencia de tratamiento que los residuos acumulados en los megapozos hasta esa fecha.

Los pocos antecedentes disponibles indicaban que el producto podría tratarse principalmente de arseniato de Cu precipitado, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, y arseniato férrico posiblemente amorfo y minoritario. Además, es posible en esas condiciones, la formación de sales de arsenitos de Cu y Fe. El resto del material debiera ser un sólido principalmente basado en sulfatos de calcio, plomo, molibdato férrico, sólidos amorfos y polvo de fundición sin lixiviar.^[6]

Entonces fue necesario analizar distintas opciones para enfrentar el problema para encontrar una solución viable. Todas las alternativas estudiadas hasta ese momento se relacionaron sólo con la estabilidad y confinamiento del As incluyendo la extracción de Bi, sin tomar en cuenta los otros elementos presentes (Pb, Cd, etc.).

2.4.1 Opción 1: Precipitación de Arsénico desde Soluciones de Lixiviación de Polvos Fundición

En el proyecto “Precipitación Electroquímica de Arsénico y Bismuto desde Soluciones de Lixiviación de Polvos de Fundición, en Planta SX-EW”^[7], se estudiaron 5 vías posibles de tratamiento de soluciones de descarte que corresponden a 3 procesos catódicos y 2 procesos anódicos los que en forma general consistieron en:

2.4.1.1 Procesos catódicos

1. Cementación de As con Chatarra de Fe: El proceso se basa en la precipitación de los iones Cu, As y Bi con chatarra de Fe, considerando la termodinámica de las especies involucradas donde el Fe metálico es menos

noble que las especies iónicas de As, Ni y Cu residual, y en consecuencia pueden ser cementados por esta vía.

2. Electroreducción de As en Celda Convencional: Este proceso tiene por objetivo realizar un electrowinning de soluciones de lixiviación de polvos, con contenidos de Cu en solución, para obtener As, Bi y Cu elemental.

3. Electroreducción de As en Celda de Membrana: El objetivo de este proceso era obtener un depósito catódico de As y Bi sobre sustrato de Cu, utilizando celda de membrana.

La membrana separa físicamente el catolito del anolito, permitiendo una conexión eléctrica inter compartimentos vía paso de protones del comportamiento anódico al catódico.

2.4.1.2 Procesos anódicos

4. Oxidación anódica de As en Celda de EW Convencional: El proceso 4 contempla la oxidación del As contenido en el electrolito de lixiviación estándar y de Bi, a su estado de oxidación +5 en celda de EW convencional.

Como elemento catódico se utilizó electrodos planos de Cu electrolítico y como ánodos, una aleación base de Pb. El electrolito se recircula en circuito cerrado a objeto de mantener una adecuada agitación en el baño. Los experimentos se

llevaron a cabo a temperatura ambiente, en triplicado para obtener adecuados índices de reproducibilidad.

5. Oxidación Anódicas de As en Celdas de Diafragma: El objetivo en este caso consiste en asegurar una elevada eficiencia de oxidación de As en una celda con separación física de catolito y anolito, por medio de un diafragma. En una segunda etapa, se precipita el As con sulfato férrico de acuerdo al proceso convencional, y se estudia la estabilidad del precipitado de arseniato férrico, aplicando el test EPA.

2.4.1.3 Resultados del estudio

Los procesos catódicos estudiados presentan como ventajas

1. La obtención de productos sólidos con contenidos de As > 50%, una eliminación del producto sólido del entorno físico.
2. Eliminación completa del Bi que otorga un valor agregado al producto, por venta del concentrado de As y Bi.

Entre las desventajas se encuentran:

1. Incorporar una etapa de SX para extraer el Cu del electrolito.
2. La cinética de reducción de As es lenta a temperatura ambiente por lo que se requiere operar con 40 °C de temperatura.
3. Necesidad de comercializar los concentrados de As y Bi.

Los procesos catódicos técnicamente factibles resultaron ser:

1. Precipitación de As y Bi con chatarra de Fe (proyecto1), y la reducción catódica en celda de membrana (proyecto 2).
2. La reducción de As y Bi en celda de electrólisis convencional no resultó ser un proceso técnicamente factible. No se logra reducir el contenido de As a niveles razonables.

2.4.2 Opción 2: Factibilidad Técnica y Ambiental del Envío a Relaves de Solución de Refino Conteniendo el Arsénico de Planta PTPF .^[8]:

Al diseñar el proceso original, existía un exceso de Fe en los polvos, luego disminuyó generando un déficit de este elemento en el proceso. Para mejorar la eficiencia de la precipitación se definieron dos vías factibles

- i. Agregar una sal férrica a las soluciones de lixiviación y mantener las condiciones de diseño; viable, pero involucra un alto costo.
- ii. Alcalinizar las soluciones con cal e inducir la precipitación de arseniato de Ca

El proyecto consistía básicamente en pasar todo el As de la solución rica de la PTPF al refino de la Planta SX y posteriormente mezclar el refino con los relaves alcalinos, confinándose en el tranque Carén, donde el exceso de iones calcio permitirían mantener estable el As. Esto, implica la precipitación del arsénico en planta y disminuir en gran parte las operaciones llevadas a cabo en la actual PTPF.

2.4.3 Conclusiones generales a las alternativas analizadas

A continuación se presenta en forma resumida los proyectos antes mencionados y otras alternativas estudiadas por el grupo de tarea con sus respectivos resultados.

2.4.3.1 “Precipitación de arsénico desde soluciones de lixiviación de polvos fundición”

Resultados: Se definieron 5 vías posibles de tratamiento y tres corresponden a la categoría de procesos catódicos y los dos restantes son anódicos.

1. Cementación con chatarra de hierro: factible
2. Electro reducción en celdas convencionales: no factible
3. Electro reducción en celdas de diafragma: factible
4. Oxidación en celdas convencionales: no factible
5. Oxidación en celdas de diafragma: factible.

2.4.3.2 “Factibilidad Técnica y ambiental del envío a relaves de solución de refino conteniendo el arsénico de planta PTPF”

Resultados : Sólo en etapa de proposición.

2.4.3.3 “Revisión del método de precipitación y estabilización de As en los efluentes del proyecto planta de Ácido de la fundición Caletones”.

Este proceso desarsenificación resulta ser antieconómico y tiene algunas debilidades respecto a la seguridad ambiental que otorga el sólido de descarte.

Resultados: Esta alternativa no resuelve el problema de los precipitados confinados en los pozos; aunque es posible solubilizar el As de los precipitados, no se ha determinado el equipamiento, los costos asociados y su factibilidad técnica.

2.4.3.4 “Precipitación de arsénico con cloruro férrico”

Resultados: Se incrementa lixiviación de Cu; oxidación del As^{3+} hasta un 95% y una estabilidad en el precipitado de As de 97%.

2.4.3.5 “Confinamiento del precipitado de arsénico no estabilizado en búnkers”

Resultados: Se recomendó pozo con membrana doble impermeable.

2.4.3.6 “Transporte a Chuquicamata de los polvos fundición”

Resultado: No viable por el costo muy elevado

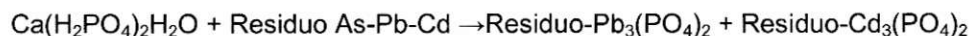
Finalmente, se optó por externalizar el tratamiento de los polvos inestables depositados en los megapozos y suplir el déficit de hierro en la operación mediante la adición de solución acuosa de sulfato férrico. El proceso de estabilización para el retratamiento de los polvos inestables es, en términos generales, el siguiente:

2.4.4 Tecnología de Tratamiento para Pulpas Residuales Inestables (Bifosfato de Calcio y Cal)

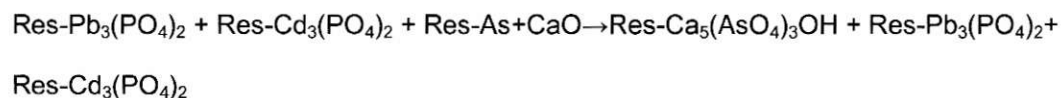
Esta es la tecnología de estabilización empleada para retratar las pulpas residuales por Cochrane S.A. y actualmente por HIDRONOR S.A. el método utiliza bifosfato de Ca y cal, para abatir As como arseno-apatita. ^[9]

2.4.4.1 Descripción del Proceso

El proceso se divide en dos etapas la primera es una etapa química para la adición de lechada de bifosfato de Ca ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) donde los residuos de Cd y Pb se estabilizan en forma de residuo de fosfato de Pb y residuo de fosfato de Cd.



Como segunda etapa se estabiliza el As, con la adición de cal y formación de hidroxarsenato de Ca ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$).



Esto es una simplificación del sistema, debido a que existe una serie de reacciones que pueden ocurrir, tales como, la precipitación de hidróxido de Ca, Pb y Cd, fosfato de Ca, etc. Como ésta es una etapa crítica, el estudio indica que debe existir un estricto control en la dosificación de la cal.

2.4.4.2 Observaciones al Proceso

A pesar de que la tecnología para estabilizar As como arseno-apatita con bifosfato de Ca y cal es aplicable, el método de la ferrihidrita y/o escorodita sigue siendo la mejor tecnología disponible recomendada por la EPA para la estabilidad en el largo plazo y es la que se aplica en la PTPF. Como alternativa está la calcinación a 700°C de los productos resultantes de precipitar con cal las especies de As (III) y As (V), para formar después de la calcinación, arseniato de calcio cristalino.

CAPÍTULO III TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO

La generación de residuos es un tema que requiere una especial atención debido a la importancia que poseen tanto desde el punto de vista del aprovechamiento de recursos como de la protección del medio ambiente. De esta manera, se hace necesaria la implementación de procesos de descontaminación ambiental cuyo objetivo final es adquirir una mejor calidad de vida y evitar que el desarrollo económico sea frenado por tal motivo, para ello, se avanza en sistemas de gestión, los que tienen por objeto disponer en el suelo la menor cantidad posible de residuos, optándose preferiblemente por la minimización y reciclaje en el proceso productivo y en, segunda instancia, por el tratamiento para reducir la toxicidad y/o el volumen.

En el contexto, este capítulo describirá diferentes tecnologías de tratamiento empleados para reducir la toxicidad de los residuos, enfocado principalmente a los posibles usos para la remoción de metales pesados.

3.1 Estabilización y Solidificación^[10]

En general, los procesos de estabilización y solidificación detoxifican, inmovilizan, insolubilizan o reducen la peligrosidad de un residuo, a su vez, ligan físicamente o confinan a los contaminantes dentro de masas estabilizantes (solidificación), y/o inducen una reacción química entre uno o más componentes del residuo y una matriz sólida, donde se minimiza la susceptibilidad de los contaminantes a lixiviar, reduciendo sus solubilidad, movilidad o toxicidad (estabilización).

Es así como la estabilización utiliza aditivos para reducir la naturaleza peligrosa del residuo, transformándolo junto con sus constituyentes peligrosos en un bloque, proceso que debe ir acompañado de un proceso de solidificación en el cual se añade un material solidificante a los materiales peligrosos para originar una masa solidificada. Ambos tienen por objeto minimizar la velocidad de migración de los contaminantes al medio ambiente, reducir el nivel de toxicidad, mejorar el manejo y las características físicas del residuo, limitar la solubilidad de cualquier contaminante presente en el residuo y disminuir la permeabilidad del residuo.

3.1.1 Técnicas de Estabilización

3.1.1.1 Macroencapsulación

Este mecanismo consiste en atrapar los residuos peligrosos dentro de una matriz estructural de mayor tamaño, es decir, los constituyentes se retienen en los poros discontinuos del material estabilizante. Los contaminantes así estabilizados pueden aparecer en el medio ambiente si no se conserva la integridad de la masa, pues la matriz puede descomponerse con el tiempo debido a tensiones medioambientales por ciclos repetitivos de humectación y desecación o congelación y deshielo, penetración de fluidos de percolación y tensiones físicas de carga, quedando de esta manera los compuestos atrapados libres para migrar.

3.1.1.2 Microencapsulación

La microencapsulación consiste en atrapar el residuo peligroso dentro de la estructura cristalina de una matriz solidificada a escala microscópica, así si los materiales estabilizados se degradan a partículas de tamaño relativamente pequeño, la mayor parte del residuo peligroso permanece atrapado. Sin embargo, al no estar el residuo alterado o ligado químicamente, la velocidad de liberación del contaminante de la masa estabilizada puede aumentar al disminuir el tamaño de partícula y quedar expuesta una superficie mayor.

3.1.1.3 Absorción

Los contaminantes son tomados por el sorbente. Este proceso se emplea principalmente para mejorar las características de manejo del residuo, eliminando los líquidos libres presentes y lograr una solidificación. Como los líquidos pueden escurrir del material al someter a la masa a tensiones, se utiliza la absorción como una medida temporal, para mejorar las características de manejo. Los absorbentes más comunes son el suelo y la cal.

3.1.1.4 Adsorción

Se refiere al fenómeno de superficie por el cual los contaminantes quedan ligados (adsorbidos) de manera electroquímica a los agentes de estabilización de la matriz (sorbente), teniendo menor probabilidad de quedar libres en el medio ambiente. En este caso se requerirán fuerzas físicoquímicas adicionales para remover el material de la superficie de adsorción, por ello este tratamiento tiene un carácter más permanente.

3.1.1.5 Precipitación

Este proceso de estabilización se basa en la precipitación de los contaminantes del residuo, dando lugar a una forma más estable de los constituyentes dentro del residuo. Los precipitados quedan contenidos en la masa estabilizada como parte de la estructura del material, en forma de hidróxidos, sulfuros, silicatos, carbonatos y fosfatos.

3.1.1.6 Detoxificación

La detoxificación comprende cualquier mecanismo que modifica un constituyente químico en otro (u otra forma del mismo constituyente) no tóxico o menos tóxico.

3.2 Biorremoción

Esta técnica se emplea como una alternativa para tratar la contaminación producida por metales pesados. Desde hace ya varias décadas se ha reconocido el papel de algunos microorganismos para atender este problema. El desarrollo de biotecnologías ha acercado aún más esta posibilidad.

La biorremoción es el proceso mediante el cual se pueden acumular y concentrar una serie de contaminantes gracias a la acción de microorganismos, que son capaces de capturar a los iones metálicos mediante adsorción, formación de metalotioninas, fitoquelatinas y algunos otros compuestos.

El uso de estos métodos puede resultar más barato, y presenta la ventaja de ser utilizado para un metal específico, además se puede aplicar a volúmenes muy grandes de residuo contaminado y pueden actuar bajo condiciones muy diversas tanto de temperatura, pH y presencia de otros iones.

La biosorción es un proceso basado en la capacidad de la pared celular de las bacterias y de otros organismos para unir selectivamente iones. Este proceso se caracteriza por la unión rápida y reversible de ciertos iones a la superficie de las bacterias. Según la especie de bacteria que se emplee se pueden captar diferentes metales (tabla 5).

Tabla 5: Ejemplos de organismos biorremediadores de metales pesados

Metal	Especie de hongo o levadura	Especie de bacteria	Especie de alga
Cadmio	Rhizopus orrhizus	Citrobacter spp	Chroococcus poris
Cobre	Mucor rouxii, Rhizopus orrhizus	Zooglea ramigera	
Plomo		Streptomyces longwoodensis	Chlorella
Zinc	Claviceps paspali, Penicillium spp		Diatomeas

3.3 Materiales Estabilizantes

Los aglomerantes son reactivos que aumentan la resistencia asociada a la estabilización. Por otro lado, los sorbentes son reactivos que principalmente retienen los contaminantes en la matriz estabilizada. Entre estos tipos de materiales están:

3.3.1 Cementos

El material se mezcla con el residuo y en caso de que el residuo no tenga agua suficiente se añade agua para su hidratación. Esta hidratación origina una estructura cristalina de alúmino-silicato cálcico, que forma una masa dura, monolítica de aspecto rocoso.

Este tipo de estabilización se adapta mejor a residuos inorgánicos, fundamentalmente los que contienen metales pesados. Como resultado del elevado pH del cemento, los metales son retenidos como hidróxidos insolubles o carbonatos en la estructura endurecida. Los estudios demuestran que Pb, Cu, Zn, Sn y Cd probablemente se unen a la matriz por fijación química, formando compuestos insolubles, mientras que el mercurio es retenido de manera predominante por microencapsulación física.

En algunos casos es recomendable agregar productos puzzolánicos para mejorar la resistencia física y química del producto solidificado.

Los contaminantes orgánicos interfieren el proceso de hidratación y no son fáciles de estabilizar. Para mejorar esto se pueden incorporar junto con el cemento otros aditivos como arcillas modificadas orgánicamente o naturales, vermiculita y silicatos de sodio solubles. Además, los contaminantes orgánicos reducen la resistencia final y la formación de la estructura cristalina originando un material más amorfo.

Ventajas

- Tecnología, manejo, mezcla, fraguado y endurecimiento son bien conocidas.
- Costo, equipo y personal accesibles.
- La estabilización con cemento puede llevarse a cabo con el agua suficiente para que el material sea bombeable.
- El sistema tiene capacidad para admitir variaciones en la composición química del residuo.

Desventajas

- La presencia de ciertos contaminantes que pueden retardar o inhibir la hidratación adecuada, el fraguado y endurecimiento del material.

3.3.2 Cal

El residuo reacciona con la cal (CaO) lo que puede originar la formación de silicato cálcico, alúmina cálcica o alúmino-silicato cálcico hidratados, materiales que se forman a partir de la reacción del calcio de la cal y los alúmino-silicatos del residuo. Puede realizarse una estabilización adicional con el uso de otros ingredientes en menor cantidad. Este material se recomienda para contaminantes inorgánicos y lodos metálicos. También se utilizan cales modificadas, silicatos solubles, etc.

3.3.3 Polímeros Orgánicos Termoestables y Termoplásticos

La técnica consiste en mezclar un monómero, como la urea, formaldehído que actúa como catalizador, para formar un material polímero, lo que genera una masa tipo esponja que retiene en la matriz partículas sólidas del residuo peligroso (macroencapsulación). Este proceso deja, sin embargo, algunos residuos sin retener, en especial residuos líquidos, por lo que el producto del residuo final debe dejarse secar y conservar en contenedores.

Ventajas

- El material obtenido es de baja densidad
- Se requieren pequeñas cantidades de aditivos para solidificar los residuos, por lo que esta técnica tiene mayor aplicación de residuos orgánicos, no volátiles, líquidos. Utilizándose también para solidificar residuos de baja radioactividad antes de su eliminación definitiva.

Desventajas

- No es aplicable para la recuperación de terrenos debido a su alto costo.
- Existe peligro de incendio, producción de agua a partir de la matriz del residuo y volatilización de compuestos orgánicos.
- Los materiales termoplásticos se combinan con asfalto, parafina, betún, polietileno, polipropileno y azufre, fundidos con los residuos a altas temperaturas.
- No es aplicable a residuos inorgánicos.

3.3.4 Vitrificación

Esta es una de las técnicas más nuevas, se obtiene un residuo estructuralmente más estable con un potencial de migración de contaminantes al medio reducido. Puede ser desarrollada in situ o en planta.

El método consiste en insertar dentro del suelo (vitrificación in situ) un arreglo en cuatro electrodos y una mezcla de grafito en escamas y fibra de vidrio. Se aplica entonces en los electrodos un potencial eléctrico. Esto calienta el suelo cuya temperatura de fusión está entre 1.093°C a 1.371°C, la temperatura alcanzada en la proximidad de los electrodos es de 1.982°C, el suelo funde.

Esta técnica está recomendada para contaminación con metales pesados no volátiles y no para residuos orgánicos y residuos con alto contenido de agua.

3.3.5 Sorbente-microencapsulador

Este proceso consiste en el uso de zeolitas para adsorber el contaminante dentro de su estructura. La encapsulación de esta estructura se realiza dentro de una matriz cementicea creada por compuestos minerales adecuados.

Como resultado se obtiene una masa solidificada estable con muy bajo potencial de lixiviación.

3.4 Ensayos de Estabilización de Residuos^[11]

La eficacia en la estabilidad de los residuos tratados se evalúa a través de las propiedades físicas y químicas del material estabilizado, existen diversos ensayos por los cuales se puede asegurar su estabilidad en el tiempo. Los cuales consisten en transferir los contaminantes que se encuentran dentro de la matriz sólida o estabilizada al lixiviante. Al circular el lixiviante, los contaminantes de la muestra pasan de la masa estabilizada al lixiviante pudiéndose disolver, ser lavados de la superficie del material estabilizado o difundirse desde la masa estabilizada al lixiviante, esto implica a la vez que la lixiviabilidad dependerá de las propiedades físicas y químicas, tanto del material estabilizado como del lixiviante.

Con el objeto de evaluar de manera más adecuada la toxicidad de los residuos generados en la planta, se realizó un estudio para definir cual era el procedimiento EPA más adecuado dadas las características del residuo y el tipo de confinamiento final y así cumplir con la legislación vigente.

3.4.1 Procedimientos EPA para la Determinación de la Peligrosidad de Residuos Industriales en División El Teniente^[12]

En primera instancia se realizó la identificación y descripción de los procedimientos utilizados por la EPA, para evaluar la toxicidad de un residuo industrial con la consiguiente aplicación de los tests a muestras de los residuos de la PTPF. Sobre la

base de los resultados y los análisis, definir la aplicabilidad de la normativa EPA en relación con los residuos de la operación de la Planta PTPF.

3.4.1.1 Test EPA 1320 (MEP)

Este procedimiento está diseñado para simular la lixiviación que un residuo puede sufrir producto de sucesivas precipitaciones ácidas en un vertedero por 1000 años de ciclos de deshielo y congelamiento.

Se utiliza para generar un extracto líquido a partir de residuos sólidos. Aquí el bloque monolítico solidificado se tritura para que atraviese un tamiz de 9,5 mm. Se utiliza una solución de lixiviación de ácido acético 0,004M (pH = 5) en una relación líquido-sólido de 16:1. La extracción se realiza durante 24h con agitación, luego se realizan análisis químicos del extracto filtrado para determinar la concentración de los constituyentes orgánicos e inorgánicos contaminantes. El resto de las extracciones (8), se realizan bajo condiciones similares a las del test TCLP, pero usando una solución de Ac. Sulfúrico/Ac. Nítrico a pH 3. El test 1320 libera gradualmente el exceso de alcalinidad en el desecho y al decrecer el pH se incrementa la solubilidad de muchos metales.

Este ensayo se utiliza para clasificar los materiales como peligrosos o no peligrosos, no como un ensayo de diseño.

3.4.1.2 Test EPA 1311 (TCLP)

Es el test más usado por la EPA y otras agencias estatales de EE.UU. Estima la movilidad de ciertos constituyentes peligrosos hacia las aguas subterráneas a la vez simula la lixiviación de un residuo expuesto a las condiciones existentes en un vertedero municipal.

Como fluido extractante se utiliza una solución de ácido acético en concentraciones que dependerán del pH de la muestra.

Se debe triturar el material estabilizado hasta obtener partículas menores a 9,5mm, y luego mezclar con el líquido de extracción con ácido acético, con una relación en peso líquido-sólido de 20:1, y se agita en extractor rotativo durante 18h a 30 rpm a 22°C. Después se filtra la muestra través de un filtro de fibra de vidrio de 0,6-0,8 micras, este filtrado que se denomina extracto TCLP, se analiza en busca de una amplia variedad de constituyentes de residuos peligrosos, entre ellos compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, metales y plaguicidas.

Este ensayo se adoptó en sustitución del ensayo MEP para determinar si un residuo cumple con los estándares de tratamiento tecnológicos para ser eliminado en el terreno, también se utiliza para evaluar la eficacia de la estabilización. Hay que tener en cuenta que con los TCLP se obtienen concentraciones para componentes específicos, estos datos se comparan a veces con 100 veces los estándares del agua potable para determinar si la

muestra supera o suspende el TCLP. El factor 100 es para considerar la dilución en el medio.

3.4.1.3 Test EPA 1312 (SPLP)

Este procedimiento fue diseñado como una alternativa al test TCLP. En el se simula la lixiviación de un residuo expuesto a lluvia ácida en un vertedero. El test SPLP es muy similar al TCLP. Utiliza como fluido extractante una solución de ácido sulfúrico/ácido nítrico 60/40 en peso a pH 4.

3.4.1.4 Test ASTM D-3987-85 (Lixiviación Neutra)

Este método es un medio rápido para obtener un extracto y estimar la liberación de ciertos constituyentes del residuo. No intenta simular las condiciones de lixiviación de un lugar específico, la intención del método es que la extracción con agua simule las condiciones donde el residuo es el factor determinante del pH del extracto. Este test ha sido aprobado sólo para ciertos constituyentes inorgánicos. Como fluido extractante se utiliza agua destilada.

3.4.2 Problemática del Ensayo de Estabilización aplicado a Pulpas Residuales (Test TCLP)

Al revisar cada uno de los métodos EPA para evaluar la toxicidad del residuo, se concluyó que a pesar que la lixivabilidad es un factor importante en la determinación de la toxicidad, se debe tener en cuenta las condiciones de disposición del residuo.

Bajo esta instancia, se debe considerar que zona de depositación de la División, se encuentra inserto en un clima de montaña, con veranos secos e inviernos con precipitaciones variables de nieve (350 – 1.400 cm/año, Est. Sewell) y lluvia.

Como antecedente fundamental la fundición de Caletones aporta emisiones de SO_2 a la atmósfera (352.000 ton/año H_2SO_4 equiv.) que puede causar lluvia ácida en el área donde los suelos se encuentran acidificados, pH 3,7 a 4,9 y, por lo tanto, afectar la movilidad de algunos contaminantes susceptibles a las diferencias de pH.

Por otro lado, el método empleado y exigido por las autoridades es el test TCLP, SW 846 Método 1311. El test TCLP no es el método más apropiado para evaluar la peligrosidad de los residuos mineros de El Teniente, principalmente porque está bajo condiciones de mal manejo que se supone existen cuando el desecho es co-depositado con desechos municipales en un vertedero y los fluidos de extracción del TCLP simulan entonces los ácidos orgánicos que podrían formarse durante la descomposición del desecho, lo cual no es representativo del lugar de depositación.

Además, la aplicación de este test sobre las pulpas residuales señala que los precipitados aprueban el test TCLP para el elemento As y Pb, no así para las impurezas de Cd (tabla 10). Esto se explica por la Química de Coordinación, ya que el método se lleva a cabo en un medio acético y es sabido que, en estas condiciones, el Cd está coordinado por el ion acetato formando complejos. Por lo tanto, es evidente debido al valor de sus constantes de formación, con éste tipo de test tal metal siempre será lixiviado desde el residuo precipitado en la PTPF. Resulta conveniente entonces tener presente estas consideraciones y plantearse la posibilidad en encontrar en otros

tests mejores estimaciones. Como método alternativo es recomendable utilizar el test SPLP que simula más apropiadamente las condiciones de depósito real de estos residuos mineros.

CAPÍTULO IV COMPORTAMIENTO DE LOS METALES

PESADOS (As, Cd y Pb)^[13,14]

Los metales no sólo son importantes por el uso que hacemos de ellos, sino que también son parte integral de nuestra naturaleza y de otros organismos vivos. En contraposición, el aumento rápido de la concentración de algunos de estos elementos en el medio ambiente, consecuencia directa del desarrollo industrial, plantea graves problemas para la sustentabilidad de los ecosistemas y la salud del hombre.

Las formas en que la minería contribuye a la liberación de dichos metales se encuentran los drenajes de aguas de minas, de desmontes o de relaves mineros. Algunos metales, como cadmio, mercurio y metaloides como antimonio o arsénico muy comunes en pequeñas cantidades en depósitos metálicos son altamente tóxicos, aún en pequeñas cantidades, particularmente en forma soluble, la cual puede ser absorbida por los organismos vivos. Lo mismo se aplica al plomo, pero afortunadamente este metal es bastante poco reactivo a menos que sea ingerido y la mayoría de los minerales naturales de plomo son muy insolubles en aguas subterráneas.

La recuperación de los elementos tóxicos en actividad minera puede plantear problemas de almacenamiento de los mismos si es que no se encuentra una alternativa de utilización y comercialización. Para tener una idea general de por qué hay que disponer en forma segura estos elementos a continuación se hace revisión de la biogeoquímica de los elementos As, Cd y Pb.

4.1 Arsénico (As)

4.1.1 Química del As

El arsénico es un metaloide del grupo V, se puede presentar en los siguientes estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5. Raramente se encuentra puro en el ambiente y normalmente está unido a varios elementos como oxígeno, azufre, y el cloro para formar los compuestos inorgánicos de As y con el carbono e hidrógeno para formar los compuestos orgánicos de As. Es así como constituye más de 300 compuestos minerales lo que lo convierte en uno de los elementos más complejos y difícil de controlar.

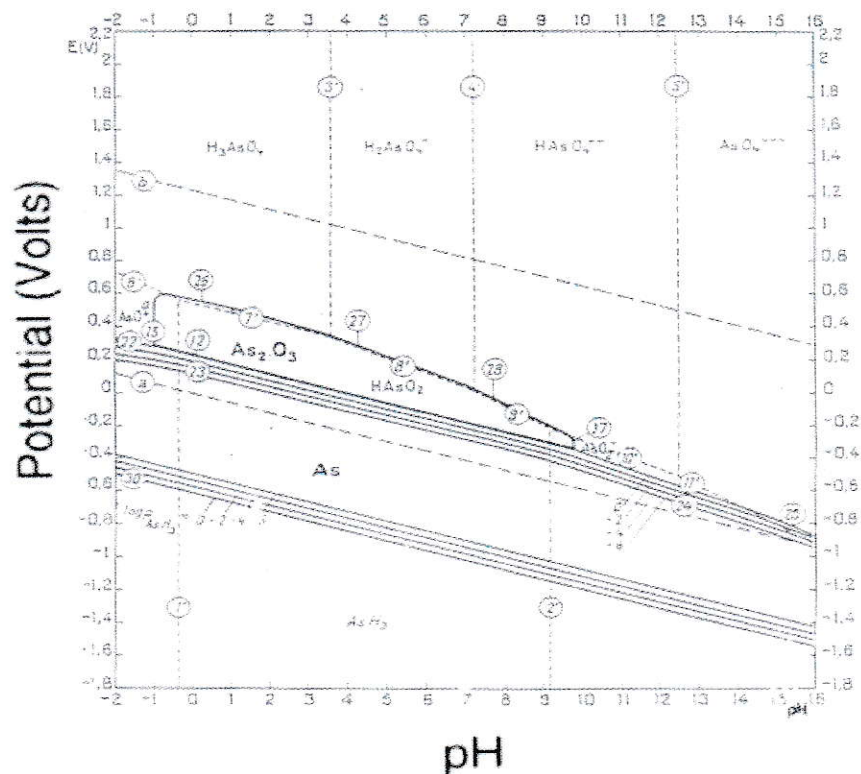


Figura 10: Diagrama equilibrio potencial-pH del sistema arsénico-agua

4.1.1.1 Estabilidad del As

La solubilidad en agua del elemento en los estados de oxidación trivalente y pentavalente hace al As inorgánico el componente más tóxico. A potenciales redox moderados a altos el As puede ser estabilizado en su estado pentavalente como oxianión arseniato, (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}), sin embargo, bajo condiciones más reductoras (ácido y ligeramente alcalino), predominan las especies de arsenito trivalentes (H_3AsO_3).

El trióxido de As (As_2O_3) es el producto más importante de As(III) presenta varias formas, dos cristalinas (regular y rómbica) las que son poco solubles en agua y una amorfa (vítrea) que es más soluble. Los arsenitos, por otro lado, son generalmente solubles en agua.

El pentóxido de As (As_2O_5) es fácilmente soluble en agua, pero menos tóxico que el trióxido de As.

4.1.1.2 Geoquímica de As

El As se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, su concentración promedio es de 5 ppm y en los minerales se encuentra normalmente asociado a antimonio y bismuto. Entre las especies minerales que aportan As en Chile se encuentran: enargita, tennantita y arsenopirita.

Tabla 6: Minerales comunes de arsénico

Sulfuros	Realgar	AsS
	Orpimento	As ₂ S ₃
	Arsenopirita	FeAsS
Sulfosales	Tennantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
	Enargita	Cu ₃ AsS ₄
Arsenatos	Escorodita	FeAsO ₄ ·2H ₂ O
	Mimetita	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
Arsenitos	Trippkeita	CuAs ₂ O ₄

En suelos la fuente principal corresponde a material parental que, producto de la erosión y degradación de éste, puede resultar en la movilización de elemento en forma de sales de ácido arsenioso y ácido arsénico. Por otro lado, la retención del As está asociada a una coprecipitación de elementos como Fe, Ba, Co, Ni, Pb, y Zn.

En suelos ácidos son los arseniados de Fe y Al las especies dominantes y a la vez menos solubles que el arseniato de calcio que es la principal forma química en muchos suelos calcáreos. La formación de sulfuro de As mineral es posible si están presentes las especies de azufre y si el potencial de redox es bastante bajo.

4.1.2 Fuentes de Emisión

Como fuente natural de emisión se considera principalmente la actividad volcánica. En cuanto a las emisiones antropogénicas se deben a fuentes estacionarias, de ellas, el 50% es contribuido por las fundiciones de cobre, aproximadamente un 20% por

combustión de carbón, y un 10% por otras industrias de metal no ferrosas. La contribución agrícola de As, se debe al uso de pesticidas y herbicidas arsenicales que se emiten a la atmósfera por la quema de vegetación y madera tratada con estos productos.

En aguas, la contribución de As se asocia a basurales, minas, RILes de fundiciones preservantes de maderas, otras fuentes posibles de contaminación son algunas plantas de hierro y siderúrgicas, que usan piritas de hierro, así como otras industrias, tales como las plantas de ácido sulfúrico que usan pirita como fuente de azufre.

4.1.3 Exposición a As

Como vía principal de ingreso al organismo humano se encuentra la ingestión que puede tener efectos tóxicos agudos y/o crónicos, afectando a los sistemas respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular, nervioso y sistema hepático.

La exposición crónica conlleva la acumulación en huesos, músculos y piel, en un grado menor, hígado y riñones que se traduce en desórdenes dermatológicos en la palma de las manos y planta de los pies, hiperqueratosis, dermatitis alérgica, y lesiones cancerosas. La exposición media causa fatiga y pérdida de energía, los síntomas más severos incluyen desórdenes vasculares, problemas gastrointestinales, degeneración del riñón, hígado, lesión de la médula, huesos y dolor neurálgico severo.

La inhalación se considera una vía menor, aunque constantemente los fumadores se exponen a algunos efectos que podría generar el As que se encuentra contenido en las hojas de tabaco producto de los insecticidas empleados en el tratamiento de sus plantaciones. Es probable también que los fumadores puedan exacerbar los efectos que puede traducirse en daño local al sistema respiratorio, incluso perforación nasal del septum. También en los trabajadores de fundiciones se observa un aumento en la mortalidad por enfermedades cardiovasculares y cáncer pulmonar que se asocian a la exposición a altos niveles de As en el aire. El potencial carcinogénico del As inorgánico es considerado un criterio importante para la evaluación de riesgo a exposiciones medioambientales y salud ocupacional.

4.1.4 Usos

El As_2O_3 , un derivado de las menas sulfuradas, es la base para fabricar todos los productos de As, principalmente como componentes de pesticidas y herbicidas, prohibidos en muchos países y en curtidurías como pigmentos. Los arseniatos de Cu cromados, Na y Zn son empleados como antifunguicidas en preservantes de maderas y en algunos lugares el ácido arsanílico ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}$) se agrega en alimentos de animales como estimulante del crecimiento. El As metálico se usa en electrónica en aleaciones de metales y el arsenito de Na ha sido incluido en drogas para tratar la leucemia y otras enfermedades.

Tabla 7: Usos industriales de los compuestos de arsénico

Industria	Compuesto	Uso
Semiconductor	Arsina (gas) Trióxido de arsénico	Doping de chips
Vidrio	Trióxido de arsénico	Agentes decolorantes
Química	Trióxido de arsénico Pentóxido de arsénico Arseniato de sodio	Manufactura de químicos especiales
Agricultura	Ácido arsénico Ácido cacodílico($C_2H_6AsO_2Na$)	Herbicidas, pesticidas, preservantes de maderas
Minería	Trióxido de arsénico	Subproductos de fundición
Farmacéutica	Trióxido de arsénico	Manufactura de ácidos arsenílicos y cacodilatos
Metalurgia	Trióxido de arsénico	Endurecimiento de Pb en gradas de baterías, cubierta exterior de cables.

4.1.5 Técnicas de Remoción^[15,16]

El método comúnmente empleado en la remoción de As es la precipitación de As(V) a la forma de compuestos como arseniats de hierro, calcio, magnesio y cobre. Los compuestos de arsenito de Ca y arsenito de Zn han sido usados como formas de precipitar el As (III) desde soluciones, pero estos arsenitos son generalmente más solubles que los correspondientes compuestos de As(V). Otros compuestos de arsénico insolubles son el arseniato de aluminio, de titanio y mezclas de compuestos de calcio y fósforo.

Sin embargo, en la remoción de As(III) y As(V) desde soluciones acuosas, aguas de desechos y efluentes de procesos, se han usado una diversidad de elementos para fijar As, siendo el Fe el más utilizado para este objeto en forma de arseniato.

Incluyendo el empleado actualmente en la PTPF, el arsénico se puede precipitar como:

1. Arsenito/arseniato de calcio
2. Trisulfuro de arsénico
3. Arseniato de hierro

4.1.5.1 Precipitación como arsenito/arseniato de calcio

Es un método usado ampliamente, consiste en una neutralización con cal incorporando tanto el cobre como el As al sólido resultante en la forma de yeso (CaSO_4), arsenito y arseniato de calcio ($\text{Ca}_2(\text{AsO}_3)_3$, $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_3$) y probablemente de cobre ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)_3$). La técnica presenta dificultades debido a la estabilidad de los compuestos formados debido a la acción del CO_2 del medio ambiente. Para mantener baja la solubilidad de los compuestos hay que mantener un pH cercano a 12 con la adición de lechada de cal, por lo tanto, se genera un alto consumo de cal y dependerá del tiempo y de la solubilidad del CO_2 en la solución. El proceso puede ser mejorado mediante una etapa posterior de calcinación.

4.1.5.2 Precipitación de trisulfuro de arsénico

El trisulfuro de As (As_3S_2) presenta una baja solubilidad a pH menor que 4, y la eficiencia de precipitación de As_3S_2 aumenta a medida que aumenta la acidez. Cuando aumenta el pH la solubilidad del compuesto aumenta debido a la formación del complejo $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$.

4.1.5.3 Precipitación de arseniato de hierro

La técnica de precipitación de As ya fue descrita (capítulo III) por lo que se discutirá el comportamiento del arseniato férrico obtenido del tratamiento hidrometalúrgico de los polvos fundición ^[17]

La estabilidad del arseniato de hierro es variable dependiendo del pH, se observa una alta estabilidad química a pH 7, por sobre este valor se hace inestable debido a la formación de compuestos altamente solubles.

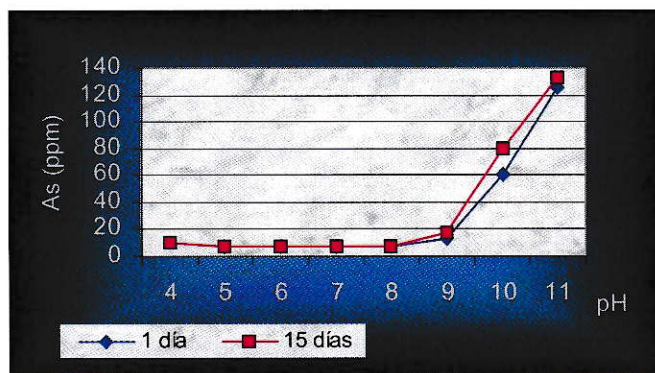


Figura 11: Efecto del pH en la estabilidad del arseniato férrico

En cuanto a la razón molar Fe/As en los precipitados, debido a la relación estequiométrica y la concentración que existen de los elementos Fe y As resulta un factor a considerar en cuanto a la estabilidad química de los precipitados, para valores inferiores a 1,5 (Fe/As) provocan una disolución del precipitado, por esto se recomienda una precipitación con una relación molar mayor a esta.

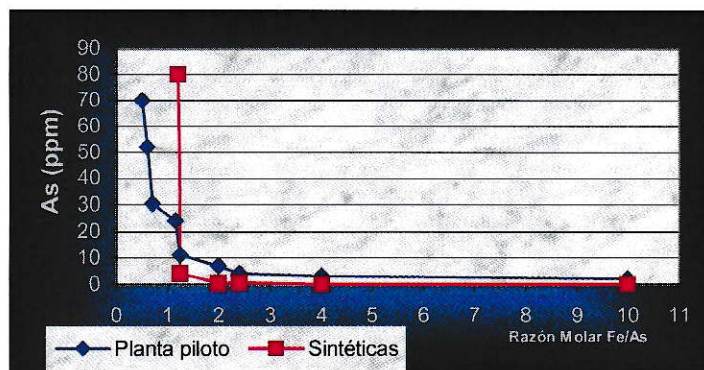


Figura 12: Efecto de la razón molar Fe/As en la estabilidad del arseniato férrico

Existe un punto importante que se refiere a la utilización de cal como mezcla con el arseniato férrico el cual le da características de alta estabilidad química en un amplio rango de pH.

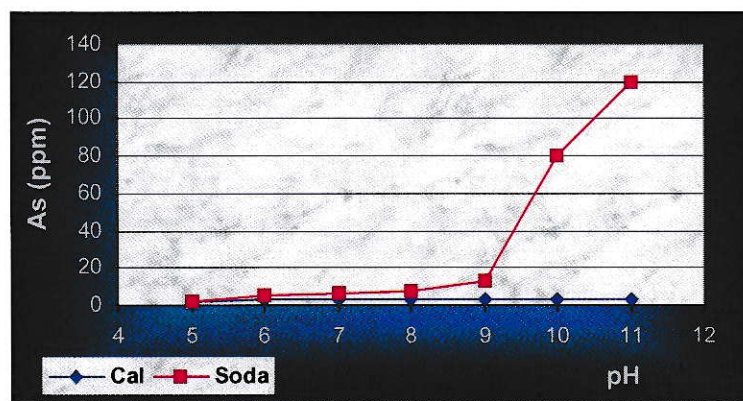


Figura 13: Efecto del medio (uso de cal y soda) en la estabilidad del arseniato férrico.

Es así como el precipitado de As obtenido en el proceso posee una buena estabilidad química.

4.2 Cadmio (Cd)

4.2.1 Química del Cd

El Cd es un elemento metálico, pertenece al grupo IIb de la tabla periódica. Insoluble en disolventes orgánicos corrientes como alcoholes, cetonas y éteres. Se encuentra naturalmente en la corteza, es escaso y no se encuentra sólo asociándose a minerales de zinc.

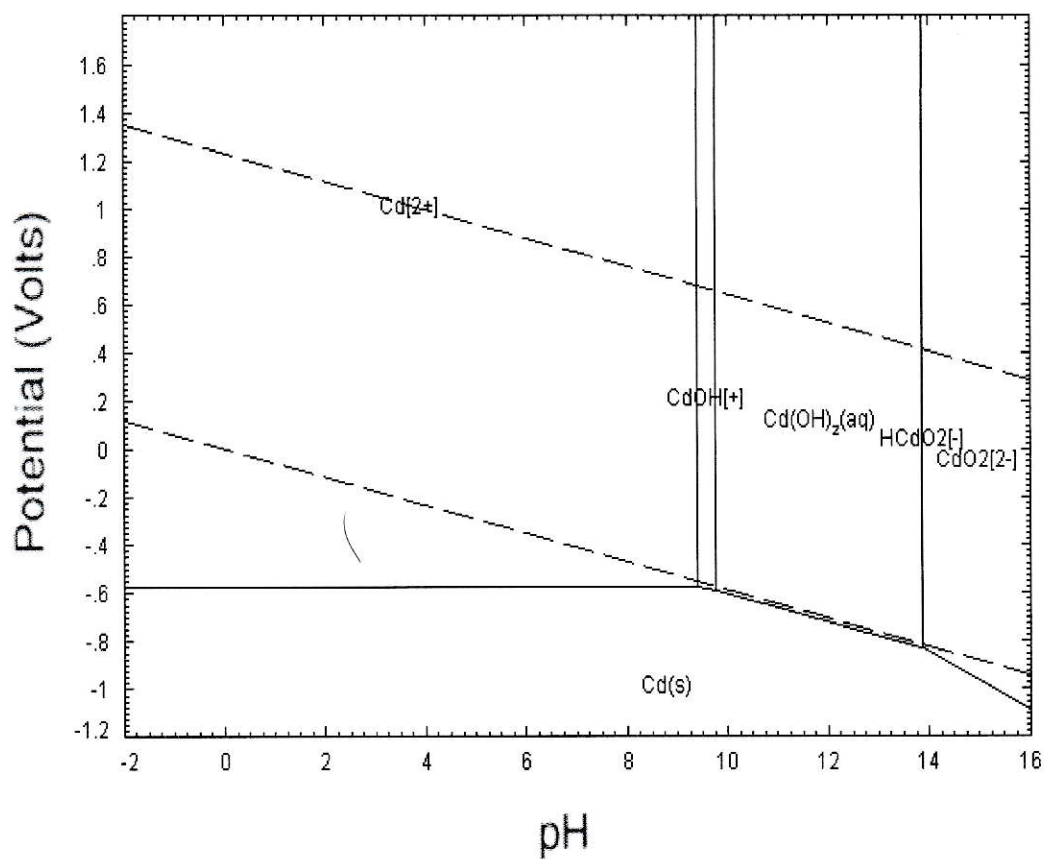


Figura 14: Diagrama equilibrio potencial-pH del sistema cadmio-agua

4.2.1.1 Estabilidad del Cd

Los compuestos de Cd en estado sólido generalmente son covalentes, actúa principalmente con el grado de oxidación (II). En solución acuosa, el ion Cd se encuentra en parcialmente hidrolizado, es incoloro excepto en algunos compuestos sólidos (por ejemplo CdO, CdS). De los compuestos de Cd, el acetato, sulfato, clorato, nitrato, nitrito, perclorato, permanganato, tiocianato y tiosulfato son solubles en agua. Las concentraciones de equilibrio del ion Cd aumentan de acuerdo a:



4.2.1.2 Geoquímica del Cd

El Cd se puede encontrar en pequeñas cantidades asociadas a menas de Zn, Cu y Pb, y la Greenockita (CdS) es el único mineral que tiene alguna relación directa con el Cd.

Aunque la concentración media en la corteza terrestre generalmente se encuentra entre 0,1 y 0,5 ppm, los niveles pueden aumentar en rocas sedimentarias. El clima y la erosión de la roca madre genera como resultado el transporte de grandes cantidades de Cd de ríos a océanos.

4.2.2 Fuentes de Emisión

La actividad volcánica es la fuente natural principal de emisión a la atmósfera de Cd. Las emisiones antropogénicas se generan en la fabricación, uso y disposición de

productos que lo contienen o a la presencia de Cd como impurezas naturales de tales productos. En orden decreciente de importancia las emisiones al aire se deben al uso de combustibles fósiles, producción de hierro y acero, producción de metales no ferrosos y combustión de desechos municipales.

En agua, también en orden decreciente de importancia, las emisiones se generan por uso de fertilizantes fosfatados, producción de metales no ferrosos y la industria de hierro y siderúrgica.

En suelos, el ingreso de Cd proviene de la aplicación de fertilizantes y lodos que contienen el elemento.

4.2.3 Exposición a Cd

La fabricación, uso y disposición de productos de Cd contribuyen en una magnitud limitada (<2,55%) en la exposición humana al Cd. Esta contribución tendería incluso a disminuir debido a un incremento en el reciclaje de los productos que contienen Cd, sin embargo, en áreas industriales la concentración puede elevarse, pero la exposición está fuertemente controlada gracias a las normas de salud laboral (tabla 8).

La exposición presenta efectos severos en la salud humana, normalmente la absorción en el cuerpo se produce por ingestión o inhalación, donde el tabaco aumenta y concentra naturalmente altos niveles de Cd, cuando se inhala, el 10% del volumen del elemento ingresa al organismo. La exposición dérmica generalmente no es

significativa, aproximadamente entre 2% a 6% del Cd ingerido ingresa realmente al cuerpo.

En el riñón se acumula la mayor cantidad de Cd por un tiempo relativamente largo, entre 20 a 30 años, y a altas dosis puede producir efectos en el sistema respiratorio además de estar asociado a enfermedades óseas como la osteoporosis y anemia.

4.2.4 Usos

La utilización de Cd a nivel industrial se encuentran las baterías a base de Ni-Cd, pigmentos plásticos, cerámicas, vidrios, pinturas, esmaltes, productos de polivinilclorado (PVC), aleaciones y elementos electrónicos.

4.2.5 Técnicas de Remoción

Como técnica de estabilización se hace alusión por remoción con carbonato de sodio y que se debe a tratamientos empleados en pilas y baterías que contienen este elemento.

Debido a la alta complejidad y poca información, se hace necesario encontrar alguna técnica que pueda ser empleada dentro del proceso actual de tratamiento de los polvos fundición y/o en pulpas residuales.

4.3 Plomo (Pb)

4.3.1 Química del Pb

El Pb es un metal gris azulado distribuido en un amplio número de minerales. Se encuentra en la tabla periódica en el grupo IV B. Presenta dos estados de oxidación, Pb(II) y Pb(IV), además de su estado elemental Pb(0). En la mayoría de sus formas, a excepción de algunas sales, el Pb es relativamente insoluble en agua y tiende acumularse en sedimentos.

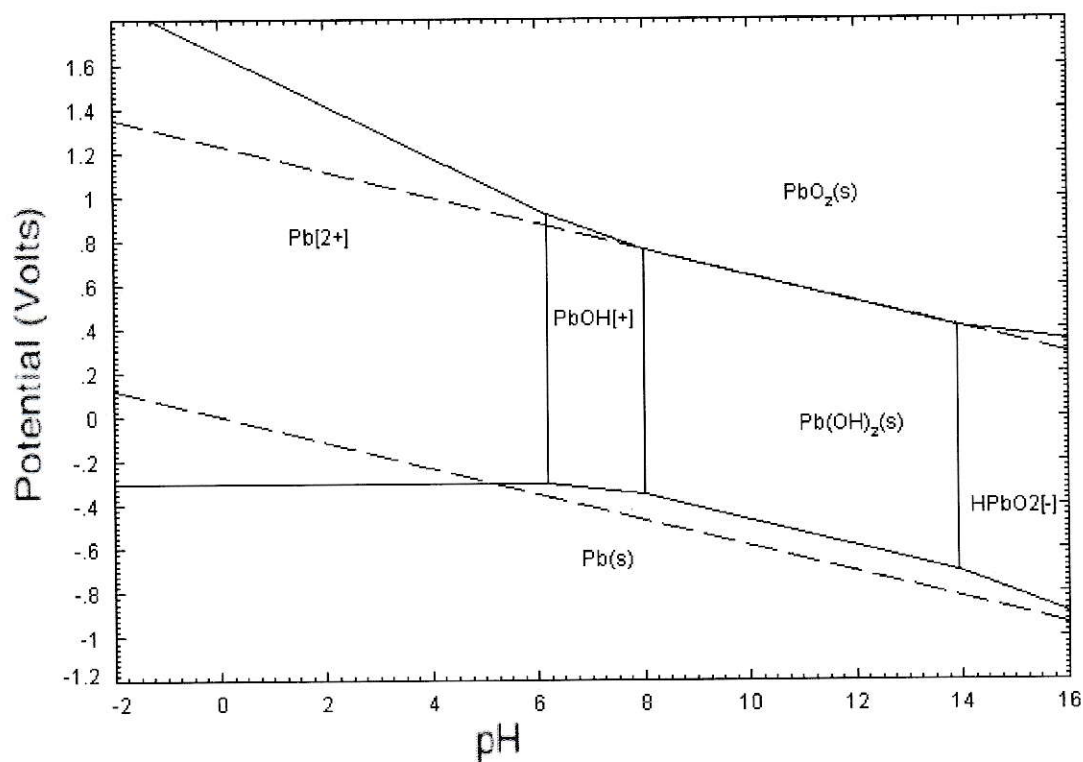


Figura 15: Diagrama equilibrio potencial-pH del sistema plomo-agua

4.3.1.1 Estabilidad del Pb

El Pb(IV) es estable sólo en compuestos insolubles (por ejemplo PbO_2 , Pb_3O_4) y en unos pocos complejos (por ejemplo, $[\text{PbCl}_6]^{2-}$), pero está oxidado tan fuertemente que en solución acuosa no se observa la existencia de su forma iónica simple. Los compuestos sólidos de Pb (IV) poseen un carácter covalente fuerte.

El ion Pb (II) se encuentra parcialmente hidrolizado, y presenta propiedades anfotéricas en los hidróxidos. El ion HPbO_2^- existe solo en solución a $\text{pH} > 12$. Sólo un número limitado de aniones (por ejemplo NO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, ClO_4^- , ClO_3^-) dan compuestos de Pb(II) solubles en agua. Entre los otros compuestos, las concentraciones de equilibrio del ion Pb(II) disminuye en el siguiente orden $\text{PbCl}_2 > \text{PbSO}_4 > \text{Pb(OH)}_2 > \text{PbC}_2\text{O}_4 > \text{Pb}_3(\text{PO}_4) > \text{PbCO}_3 > \text{PbCrO}_4 > \text{PbS}$.

4.3.1.2 Geoquímica del Pb

El Pb se encuentra en la corteza terrestre como los siguientes minerales: galena (PbS), conteniendo un 85% de Pb como metal, cerusita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4). La galena usualmente está acompañada por sulfatos de plata, antimonio, bismuto, cobre y hierro. El Pb se encuentra también mezclado en la esferalita, y en otras aleaciones con Sb, As, y Cu, de los cuales es separado mediante procesos de pirometalurgia y electrólisis.

4.3.2 Fuentes de Emisión

Se extrae de los yacimientos por concentración del sulfato, calentamiento y reducción. El metal se refina con la intención de remover algunos de los otros metales constituyentes del yacimiento. Debido a su amplia utilización, el metal y algunos de sus compuestos se encuentran en el medio ambiente humano en abundancia (plantas, ríos, océanos, suelos, agua potable y algunos alimentos). Por lo tanto la posibilidad de exposición al elemento es alta.

4.3.3 Exposición a Pb

El Pb ingresa en el organismo por vía digestiva, respiratoria o cutánea. A largo plazo, alrededor del 95% del metal presente en el organismo se acumula a nivel óseo sustituyendo al Ca, el resto se acumula principalmente en los riñones e hígado. El Pb ejerce un efecto tóxico doble sobre el sistema hematopoyético (sistema asociado a la producción sanguínea), reduciendo por una parte la vida media de los eritrocitos circulantes y, por otra, inhibiendo la síntesis de hemoglobina con la consiguiente aparición de anemia. También ejerce un efecto tóxico sobre el sistema nervioso central y se ha asociado con deficiencias en el desarrollo intelectual de niños. La toxicidad del Pb también se refleja a nivel del sistema cardiovascular y reproductor.

La prevención del envenenamiento de Pb es casi exclusivamente un aspecto de buena higiene y control del polvo. Para evitar la ingestión no deben ingerirse alimentos y bebidas en las salas de trabajo en que se manipulan compuestos de Pb.

4.3.4 Usos

El Pb es un metal que se emplea en la industria del petróleo con varios fines, entre ellos, como antidetonante en la gasolina (Pb tetraetilo, $(C_2H_5)_4Pb$). También es utilizado en la fabricación de baterías, en la industria de las pinturas y pigmentos y como estabilizante en la fabricación de algunos tipos de plástico.

4.3.5 Remoción de Pb

En cuanto a los tratamientos empleados en la estabilización de Pb se menciona la remoción con hidróxido de calcio y sulfuro de sodio. Además del tratamiento de residuos de pinturas a base de Pb se hace alusión a la estabilización con silicato de calcio.

Como se pudo apreciar, el Pb a pesar de que se encuentra estable dentro de las pulpas residuales generadas en la PTPF es necesario considerar alguna técnica individual de estabilización

Tabla 8: Límites permisibles ponderados para las concentraciones ambientales de As, Cd y Pb (D.S. 745)

Sustancia	Límite Permisible Ponderado (mg/m ³)
Plomo - Polvo y Humos Inorgánicos (expresado como Pb)	0,12
Arsénico y compuestos sol. (expresado como As)	0,16
Cadmio (expresado como Cd)	0,04

4.4 Balance de As, Cd y Pb dentro del proceso de estabilización de la PTPF

Desde el inicio de las actividades en la planta se han tratado 40.148 ton de polvos fundición, que han generado aproximadamente 1.000 ton finas de As como pulpas residuales estabilizadas y la tendencia es a una disminución en la generación de polvos desde la fundición que ingresan a la PTPF (figura 16)

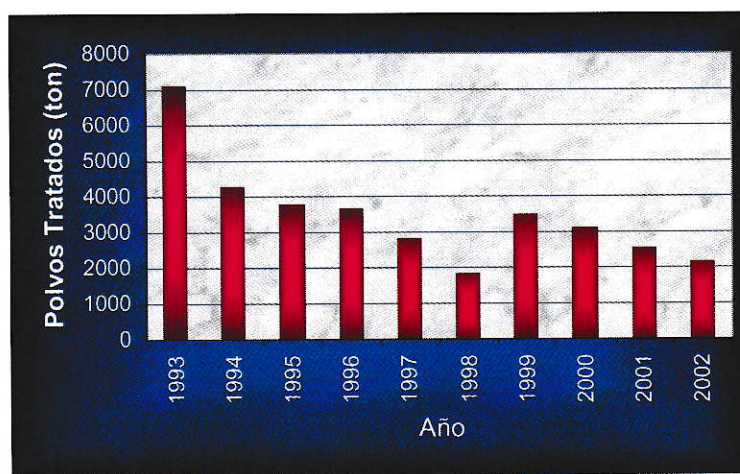


Figura 16: Variación histórica de los polvos fundición procesados en la PTPF (1993-2002)

En el año 2002 ingresaron a proceso 2.180 ton de polvos a la PTPF. Al realizar el respectivo balance (figura 17) y agregando un análisis puntual realizado a los elementos Cd y Pb no incluidos dentro de la planilla control habitual (tabla 9), se obtiene, como era de esperar, que aproximadamente entre un 80 y 98% del arsénico total precipita como arseniato férrico formando parte de las pulpas residuales.

La remoción de bismuto en los rípios puede ser mayor al 98% y el cobre recuperado en una cantidad mayor al 90% si se manejan adecuadamente los parámetros de control.

Considerando sólo una muestra puntual, más del 50% del plomo total contenido en los polvos va en los rípios como parte del sólido y una cantidad cercana al 47% forma parte de las pulpas residuales. Para cadmio, cerca del 13% forma parte de los rípios, un 19% de los precipitados y casi el 68% queda lixiviado y es enviado como solución rica a la SX.

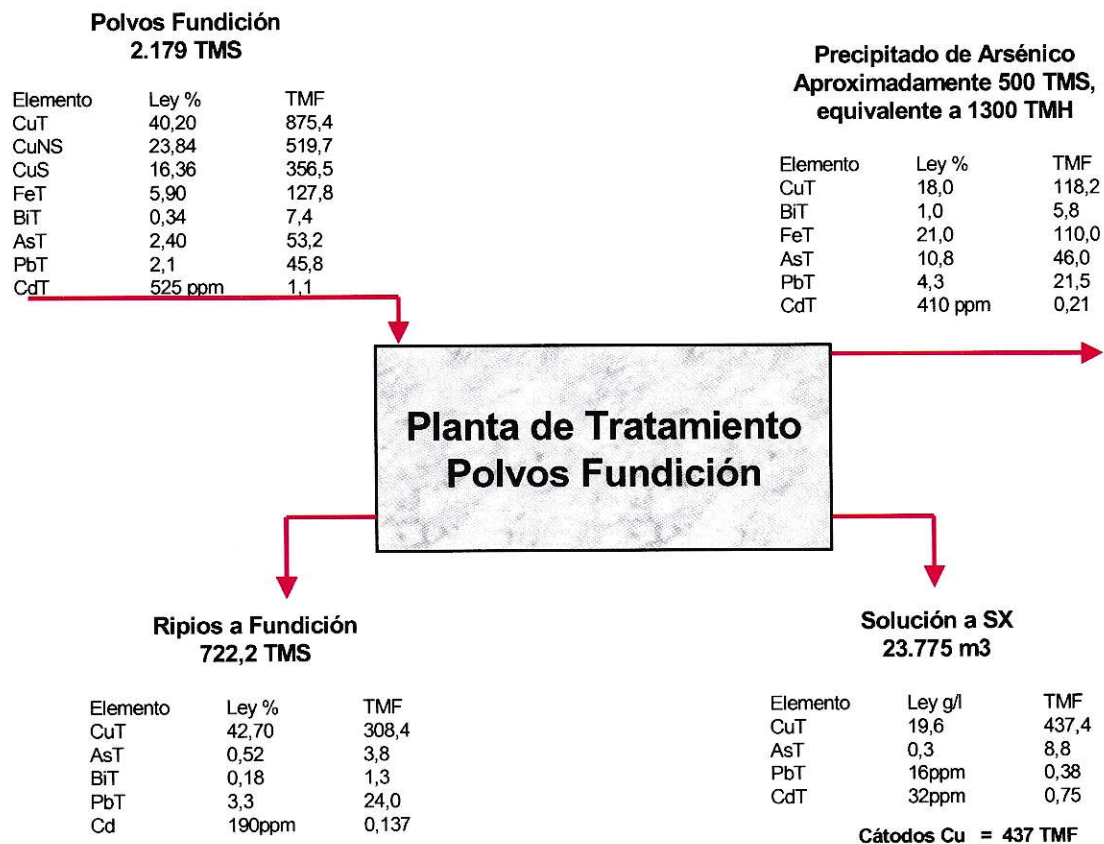


Figura 17: Balance másico año 2002, Planta de Tratamiento Polvos Fundición

Tabla 9 Planilla control tratamiento de polvos fundición

INFORME ESTADISTICO MENSUAL
2002

PLANTA DE TRATAMIENTO POLVOS FUNDICIÓN 2002

DATOS DE OPERACION	Un	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	TOTAL
OPERACION (*)	d	7,4	0,0	7,1	9,5	5,6	4,1	5,4	5,5	5,1	5,8	5,2	4,3125	65
Polvos Recibidos	TMS	210	142	213	224	198	127	197	181	167	189	173,8	157,7	2.180
CuT	%	36,4	45,8	42,9	50,28	46,59	38,22	40,37	35,27	34	34,0	36,7	38,72	39,9
CuNS	%	23,0	19,8	21,7	26,1	28,0	23,94	24,5	24,35	22,36	22,4	24,23	24,48	23,7
FeT	%	4,9	8,5	5,4	4,76	5,01	5	5,5	6,8	6,4	6,4	5,95	6,93	6,0
AsT	%	2,0	1,33	1,9	1,43	1,88	3,05	2,57	3,7	3,2	3,2	2,54	2,94	2,5
BiT	%	0,29	0,12	0,31	0,13	0,22	0,48	0,39	0,43	0,48	0,48	0,37	0,4	0,3
Fino CuT	t	76,4	65,0	91,4	112,6	92,2	48,6	79,4	63,9	56,7	64,3	63,8	61,1	875,4
Fino CuNST	t	48,3	28,1	46,2	58,5	55,4	30,4	48,1	44,1	37,3	42,4	42,1	38,6	519,7
Fino FeT	t	10,2	12,1	11,5	10,7	9,9	6,4	10,7	12,3	10,7	12,1	10,3	10,9	127,8
Fino AsT	t	4,3	1,9	4,0	3,2	3,7	3,9	5,1	6,7	5,3	6,1	4,4	4,6	53,2
Fino BiT	k	609	170	660	291	435	610	767	779	800	909	643,1	631	7.306
RIPIOS A FUNDICION	TMS	84,9	84,0	75,4	97,3	66,3	31,5	56,4	42,4	38,4	43,0	41,79	46,4	538
CuT	%	28,8	37,3	50,9	47,3	47,2	49,1	47,1	39,67	43,01	41,9	44,12	41,15	43,1
AsT	%	0,91	0,58	0,41	0,4	0,38	0,26	0,35	0,5	0,69	0,43	0,63	0,63	0,5
BiT	%	0,21	0,08	0,07	0,20	0,17	0,05	0,13	0,3	0,33	0,4	0,35	0,3	0,2
Fino CuT	t	24,5	31,3	38,4	46,0	31,3	15,5	26,6	16,8	16,5	18,0	18,4	19,1	302,4
Fino AsT	t	0,77	0,49	0,31	0,39	0,25	0,08	0,16	0,20	0,30	0,18	0,28	0,26	3,7
Fino BiT	k	178	67	53	195	113	16	73	127	127	172	146	11	1278,1
SOLUCION A SX	m3	1.845	1.400	2.275	2.966	2.067	1.090	1.812	1.723	1.618	1.903	1.866	3.210	23.775
CuT	gpl	22,1	17,3	17,3	16,7	23,0	24,1	22,9	21,7	19,5	19,5	19,1	11,8	19,6
AsT	gpl	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,6	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3
Fino CuT	t	40,8	24,2	39,4	49,6	47,6	26,2	30,1	37,4	31,5	37,1	35,6	37,9	437,4
Fino AsT	t	0,3	0,3	3,0	0,4	0,4	0,3	0,3	1,1	0,4	0,8	0,6	1,0	8,8
PRECIPITADO														
PRECIPITADO (* *)	TMS	124,6	111,6	197,7	283,4	158,0	66,1	207,5	105,3	92,6	98,7	120,0	54,5	1.620
AsT	%	9,5	8,8	9,4	8,9	9,5	8,63	10,0	11,0	10,97	11,0	11,5	12,8	10,2
CuT	%	9,0	8,5	6,9	6,0	8,5	10,4	11,0	9,2	9,3	9,3	8,1	7,5	8,6
BiT	%	1,21	0,60	0,80	1,20	1,14	0,96	1,00	0,92	1,01	1,00	1,10	1,20	1,0
Fino AsT	t	3,2	1,1	3,2	2,4	3,1	3,5	4,6	5,4	4,6	5,1	3,6	3,4	43,3
Fino CuT	t	11,2	9,5	13,6	17,0	13,4	6,9	22,7	9,7	8,7	9,2	9,7	4,1	135,7
EFICIENCIA DE REMOCION														
AsT	%	81,97	74,20	92,28	87,85	93,23	97,89	96,74	97,06	96,17	96,70	95,30	94,41	91,98
BiT	%	70,72	60,56	92,01	33,17	74,12	97,42	90,44	83,67	87,66	81,60	82,90	98,22	79,37
RECUPERACION														
CuT	%	85	85	85	85	85	86	71	85	85	86	85	93,30	82

Con respecto a los resultados de los ensayos de estabilización realizados a las pulpas residuales generadas en la PTPF, guiados por el test TCLP de la EPA (tabla 10), se observa una aprobación y por ende estabilidad en los elementos As y Pb, sin embargo en algunas ocasiones ciertas muestras sobrepasan la calificación. Cabe destacar que cada vez que alguna de ellas sobrepasa los límites impuestos por el test, el material es devuelto a proceso para su retratamiento. El elemento Cd sobrepasa los límites dispuesto por el test, de allí surge la clara necesidad de buscar métodos de estabilización adecuados para tratar este elemento y en lo posible insertarlo dentro del proceso actual.

Tabla 10: Test EPA aplicado a los precipitados de arsénico de la PTPF enero a julio del 2002

Mes	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)
Enero	2,39	5,05	0,12
Febrero	0,97	3,11	0,02
Marzo	1,04	3,74	0,08
Abril	1,26	3,06	0,04
Mayo	1,42	3,48	0,10
Junio	1,16	3,06	0,11
Julio	1,17	3,31	0,06
Promedio	1,46	3,75	0,08

Límite test EPA 1311: As 5 ppm; Cd 1 ppm; Pb 5 ppm

CAPÍTULO V PROPOSICIÓN DE ALTERNATIVAS DE ESTABILIZACIÓN DE POLVOS FUNDICIÓN

El estudio de las alternativas bibliográficas revisadas en la literatura y propuestas en esta memoria se basan en publicaciones aparecidas en los últimos años sobre tipos de sólidos microporosos como silicatos, zeolitas naturales y sintéticas.

El interés que ofrecen estos materiales está generalmente basado en la búsqueda de nuevas aplicaciones para dichos materiales que permita aprovechar adecuadamente sus propiedades en el encapsulamiento de elementos contaminantes como metales pesados tal es el caso de As, Cd y Pb.

En el capítulo III se revisaron las tecnologías de tratamiento para la estabilización de residuos contaminantes, así, las propuestas para el tratamiento de los polvos fundición en la PTPF se basan principalmente en métodos de encapsulamiento que utilizan materiales como silicatos y zeolitas.

A continuación se describe el marco teórico de las propiedades que presentan estos materiales para estabilizar los elementos contaminantes que nos interesan.


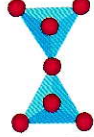
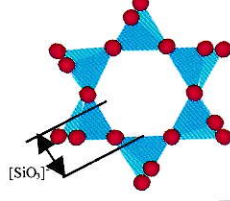
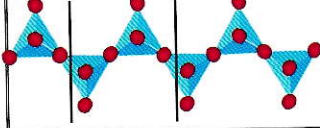
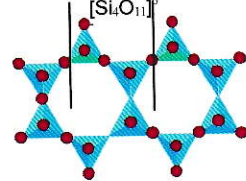
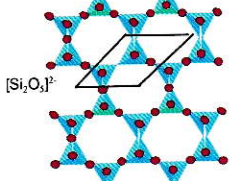
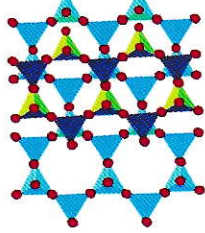
5.1 Silicatos^[17]

Los minerales incluidos en este grupo están formados por la combinación de sílice con otros óxidos y su abundancia constituyen el 80 % de la litósfera.

Dada la complejidad de su composición química los silicatos se pueden clasificar en función del ordenamiento espacial microscópico. Desde este punto de vista, los átomos que conforman la celda unidad de los silicatos se disponen espacialmente formando un tetraedro, al que suele llamarse tetraedro elemental, que constituye la estructura básica de los silicatos en general. Este tetraedro consta de un ion silicio unido a cuatro átomos de oxígeno. El silicio ocupa el centro del cuerpo, mientras los oxígenos se distribuyen en sus cuatro vértices. Bajo determinadas circunstancias la posición del silicio puede ser ocupada por el aluminio, dando origen a los denominados aluminosilicatos. No siempre el aluminio toma esta ubicación, de acuerdo a diversos factores el aluminio puede aparecer también en los silicatos como catión, fuera de la estructura del tetraedro.

Pueden producirse enlaces entre tetraedros y unirse entre sí de diversos modos, dando origen a diferentes grupos: nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos, tectosilicatos (tabla 11).

Tabla 11: Estructura de los silicatos

Grupo	Celda unida	Esquema de estructura
Nesosilicatos	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	
Sorosilicatos	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	
Ciclosilicatos	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	
Silicatos en cadena	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	
Inosilicatos	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	
Silicatos en capas	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	
Tecto silicatos	$[\text{SiO}_2]$	

Los silicatos han sido ampliamente utilizados como materiales estabilizantes de residuos contaminantes debido a sus propiedades de retención por adsorción (figura 18) o intercambio de moléculas ya que su estructura forma una red microporosa apropiada para este propósito.

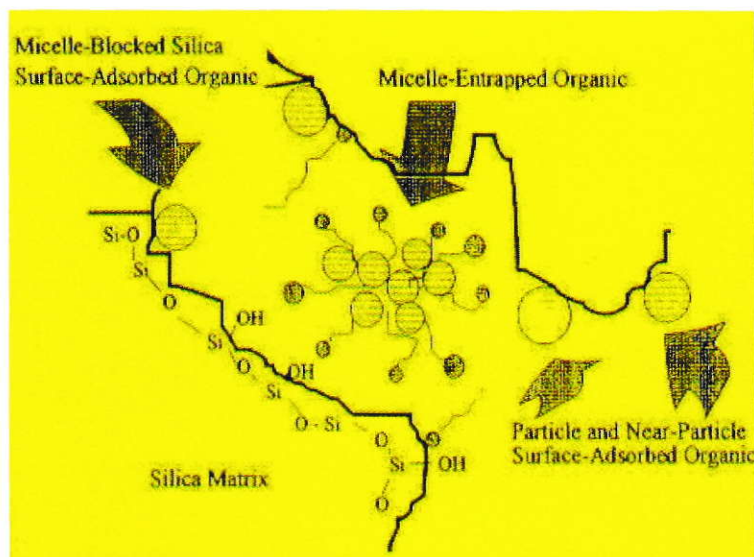


Figura 18: Adsorción de residuos orgánicos en una matriz de sílica.

En cuanto a la aplicabilidad de los silicatos, el cemento es el material comúnmente usado en el mundo para procesos de estabilización y solidificación de residuos peligrosos que contengan metales pesados. No obstante, debido al alto contenido de metales pesados, estos desechos cementíceos presentan un riesgo al permanecer en el ambiente. Así, a largo plazo, la lixiviación de los residuos de cementos estabilizados es el factor más importante en la valoración de la potencial peligrosidad de los residuos en los lugares de depósito. Para ello es necesario la comprensión del mecanismo de unión de los metales pesados y la matriz de cemento, mecanismo que ha sido discutido en la literatura e incluye la formación de complejos en superficie, intercambio

iónico, formación sólido-solución y precipitación (superficie) de fases puras o mezclas de minerales^[18].

Entre los diferentes minerales constituyentes del cemento, el silicato de calcio hidratado es el primer candidato en la unión de los metales pesados, por su abundancia y estructura apropiada. El cemento portland comúnmente utilizado para este propósito, está constituido por silicato de tricálcico ($3\text{CaO}(\text{SiO}_2)$), silicato dicálcico ($2\text{CaO}(\text{SiO}_2)$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)$) y aluminato ferrita tetracálcico ($4\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)$). La proporción exacta de estos componentes determina la propiedad del cemento, como su resistencia y tiempo de fraguado.

El proceso natural de fraguado del cemento lleva a la hidratación de compuestos silicatos, en el cual el gel de silicato es formado alrededor de cada partícula debido a la disolución del silicato de calcio. Dentro de los poros se forman varios subproductos de hidratación, como por ejemplo el hidróxido de calcio. Con el tiempo, así como la hidratación continúa, el gel se hincha y recubre las partículas, resultando en fibrilas de sílice. La superposición e interlocación de estas fibrilas entranpan los productos de hidratación y ligan la masa entera entre sí. En el caso de mezclar residuos con el cemento, la humedad del residuo es generalmente suficiente para la hidratación del cemento y los materiales no reactivos pueden proveer la resistencia que se requiere.

Bajo ciertas condiciones, es posible que las interacciones entre el silicato de calcio y los elementos presentes en los residuos (metales) tengan primariamente carácter superficial con la formación de hidróxidos y luego una posterior incorporación dentro de

la matriz del silicato por sustitución catiónica formando parte de la estructura. Este mecanismo se ha descrito en la literatura para elementos, tales como el Zn.^[18]

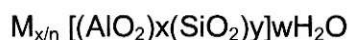
Una característica en las propiedades de sustitución dentro de la estructura de los silicatos consiste en que el tamaño es más importante que la carga, a la hora de determinar que elementos pueden reemplazar a otros por sustitución isomorfa. Cualquier sustitución desde luego debe ir acompañada por algún otro ajuste en la estructura con el fin de mantener la neutralidad eléctrica, como en el caso de varios aluminosilicatos.

5.2 Zeolitas^[19]

Las zeolitas son aluminosilicatos deshidratados de elementos del grupo I y II como por ejemplo sodio potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario.

Estructuralmente, las zeolitas representan una extensión infinita de redes de 3 dimensiones de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 unidos por átomos de oxígeno. Estos tetraedros constituyen las unidades estructurales básicas o celda unidad, las que a su vez forman unidades constructoras secundarias, que generan estructuras poliédricas, presentes en algunas zeolitas.

La fórmula empírica que mejor expresa la estructura de una zeolitas es



Donde M es el catión de valencia n, w es el número de moléculas de H₂O, y/x es la razón que usualmente tiene valores de 1 a 5 dependiendo de la estructura y la suma de (x+y) es el número total de tetraedros.

Un aspecto característico de las zeolitas es la existencia de túneles (o sistemas de cavidades poliédricas interconectadas) a través de la estructura, generándose 3 tipos principales en las cuales los túneles son paralelos

1. una línea dando al cristal un carácter fibroso
2. dos líneas y arregladas en planos, de tal forma que los cristales tengan una naturaleza laminar.
3. tres líneas no coplanares tales como ejes cúbicos; en este caso los cristales no tienen estructura fibrosa o laminar pronunciada.

Los armazones más simétricos tienen simetría cúbica y en varias zeolitas el armazón corresponde a las aristas de una disposición de ocupación espacial de poliedros.

Los canales e interconectores vacíos son ocupados por cationes o moléculas de agua que constantemente están en movimiento y combinándose con otros cationes. Este intercambio catiónico e hidratación pueden generar cambios estructurales en la red cristalina.

Existe una gran variedad de zeolitas naturales y sintéticas, cada una de las cuales tiene una estructura única (figura 19). Estas últimas se forman en una variedad de

entornos geológicos, a partir de materiales precursores tales como ceniza volcánica, arcilla, feldespatos, sílice biogénica, y formas de cuarzo.

Al ser sólidos con una estructura cristalina bien definida, son capaces de tamizar moléculas según la forma y tamaño determinada por las dimensiones de poros, canales, y a veces cavidades de éstas. Los tamaños de sus poros van desde aproximadamente 3 angstroms ($1\text{Å} = 0,0001$ micrón) hasta 8 Å.

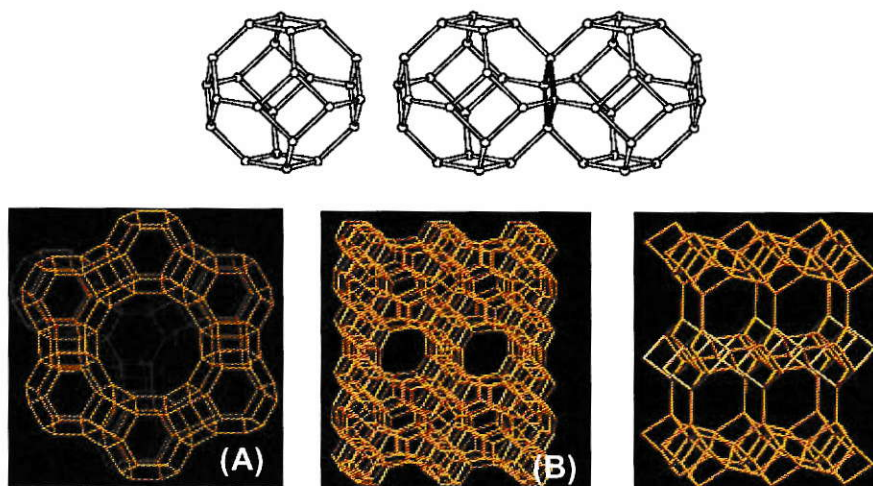


Figura 19: Estructuras tridimensionales de zeolitas Fau(a), Euo(b), Bre (c)

5.2.1 Propiedades Físicoquímicas de las Zeolitas ^[20,21]

El estudio de las propiedades físicoquímicas de las zeolitas se ha basado en el conocimiento de su estructura. Dando respuesta a las propiedades que presentan como son sus propiedades catalíticas, de tamiz molecular, intercambio iónico, etc. Por otro lado, no sólo la estructura por si misma le otorga estas propiedades sino también

influye directamente la distribución de los cationes intercambiables con la superficie activa.

Una propiedad interesante de resaltar en las zeolitas es que el número de sitios potenciales para la localización de cationes, generalmente exceden al número de cationes localizados. Evidentemente la distribución de equilibrio de los cationes sobre los sitios disponibles puede ser el resultado de una minimización de la energía libre, además, ninguna perturbación del sistema (temperatura, intercambio catiónico, adsorción de moléculas, etc.) puede causar redistribución de los cationes ya localizados y el tamaño de los canales es un factor determinante en la difusividad y la accesibilidad a los centros catalíticos en una zeolita.

Además, muchas zeolitas son estables térmicamente por arriba de 500°C, algunas estables en medio alcalino y otras son estables en medio ácido. Ellas son también estables a la radiación ionizante y son usadas para adsorber cationes radioactivos.

Las aplicaciones prácticas de las zeolitas dependerán en muchos casos de la capacidad para separar moléculas de tamaños ligeramente diferentes. Por lo tanto, las zeolitas pueden separar moléculas sobre la base del tamaño, forma, polaridad, grado de insaturación y muchos otros mecanismos.

La modificación de zeolitas implica cambios irreversibles diferentes a lo que son la adsorción o el intercambio iónico. Existen diversos métodos para modificar zeolitas: pueden ser modificadas durante la síntesis de las mismas (en las variedades sintéticas) con cationes metálicos diferentes al aluminio y silicio en la estructura

zeolítica. También pueden modificarse por desaluminización para incrementar el silicio e incrementar así la hidrofobicidad natural de una zeolita.

5.2.1.1 Mecanismo de intercambio iónico

Las redes estructurales de aluminio y silicio están unidas entre sí, a través de átomos de oxígeno compartido. Los SiO_4 son neutros ($\text{SiO}_4^+ / 4\text{O}^-$), pero los AlO_4 ($\text{Al}^{3+} / 4\text{O}^-$) tienen una carga neta negativa ($-4+3= -1$), ésta es balanceada por cationes que se encuentran presentes durante la formación de la zeolita. Los cationes son altamente móviles y pueden ser intercambiados por otros cationes inorgánicos u orgánicos.

5.2.1.2 Sorción por zeolitas

La facilidad de penetración de moléculas dentro de la estructura cristalina de las zeolitas, dependerá de los siguientes factores:

1. Del tamaño y forma de los poros, controlando la entrada a los canales y cavidades de la zeolita.
2. Del tamaño y forma de la molécula "invasora".
3. Del número, ubicación y tamaño de los cationes intercambiables.
4. De la presencia o ausencia de fallas o defectos en la estructura cristalina de la zeolita.
5. De la presencia o ausencia de material detrítico producidos en los canales durante la síntesis de la zeolita.

6. De la presencia o ausencia de otras moléculas huéspedes: agua, amoníaco, sales introducidas intencionalmente en cantidades medidas.

Las zeolitas pueden ser regeneradas usando métodos relativamente sencillos, como el calentamiento para remover materiales adsorbidos (siempre que no se trate de zeolitas modificadas), intercambio iónico con sodio para remover cationes o con presión para remover gases adsorbidos.

La modificación de zeolitas implica cambios irreversibles diferentes a la adsorción o al intercambio iónico. Existen diversos métodos para modificar zeolitas durante la síntesis de las mismas (en las variedades sintéticas) con cationes metálicos diferentes al aluminio y silicio en la estructura zeolítica. También pueden modificarse por dealuminización para incrementar el silicio e incrementar así la hidrofobicidad natural de una zeolita. Otra forma de hacer hidrófoba u oleofílica una estructura zeolítica es la de intercambio catiónico con cationes orgánicos.

Ventajas

La combinación de diferentes propiedades tales como, la uniformidad en las dimensiones de los poros, las propiedades de intercambio iónico, la habilidad para desarrollar acidez interna, la alta estabilidad térmica, la alta área superficial interna y la capacidad de intercambio catiónico (CEC) externa e interna, hace de las zeolitas materiales de características únicas entre los óxidos inorgánicos.

Como resultado, las zeolitas exhiben características hidráulicas superiores y son deseables para uso en sistemas de filtración y como barrera permeable para evitar o prevenir la migración de productos químicos.

5.2.2 Comparación con Otros Materiales

Otras especies adsorbentes como el carbón activado, alúmina activada y la sílica gel, no poseen una estructura cristalina ordenada y, en consecuencia los poros no son uniformes, sus tamaños varían entre 20 a 50 Å o más grandes de 20 a varios cientos de Å como en el caso del carbón activado. Por lo tanto, toda especie molecular, con la posible excepción de materiales poliméricos de alto peso molecular pueden entrar en los poros lo que se traduce en una menor selectividad.

5.2.3 Especificidad de las Zeolitas

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos hidratados caracterizados por estructuras tipo jaula, que poseen una gran área superficial interna y externa y una alta capacidad de intercambio catiónica. Sus tamaños varían del orden de los mm y más grandes y están libres de hinchamiento o contracción, como consecuencia, las zeolitas exhiben características hidráulicas superiores y son deseables para uso en sistemas de filtración y como barrera permeable para evitar o prevenir la migración de productos químicos disueltos en aguas subterráneas.

Así, tanto las zeolitas naturales como las sintéticas tienen un gran uso en la industria como sorbentes, acondicionadores de suelos, intercambiadores iónicos, tamices moleculares y catalizadores.

Debido a su gran área superficial y capacidad de intercambio catiónico, las zeolitas naturales tienen una alta afinidad por los cationes de los metales de la transición, tales como Pb^{2+} y Cd^{2+} . Estos materiales han sido usados para remover plomo y amonio de las aguas residuales.

Un estudio realizado en Reno Research Center, la. Bureau of Mines de U.S.A probó 22 zeolitas, las que incluían por ejemplo: clinoptilolita, mordenita, chabazita, erionita y phillipsita, en la retención de una serie de metales.^[18] Se encontró que la selectividad, en el caso de clinoptilolita era: $Pb > Cd > Cs > Cu(II) > Cr(III) > Ni(II) > Hg(II)$

Para la retención de Pb, el orden de eficiencia de las diferentes zeolitas para este estudio fue phillipsita $[(K_2, Na_2, Ca) Al_2Si_4O_{12} \times 4,5H_2O]$ > chabazita $[Ca_2Al_2Si_4O_{12} \times 6H_2O]$ (Ca: catión intercambiable por Na, K..) > erionita > clinoptilolita > mordenita, lo cual se correlaciona bien con la relación Si/Al entre ellas. Así se encontró que en iguales condiciones de operación, a menor razón Si/Al, mayor capacidad de la zeolita para el intercambio catiónico.

Respecto al mejor ion intercambiable en la zeolita, se encontró que para intercambiar Pb^{+2} en soluciones ácidas (pH =2.1) el orden fue $Na^+ > NH_4^+ > K^+ > H^+ > Ca^{+2} > Mg^{+2}$.

Sin duda ésto nos da una idea de la especificidad de las zeolitas, además de hacer a las zeolitas un material deseable para la estabilización de residuos contaminantes.

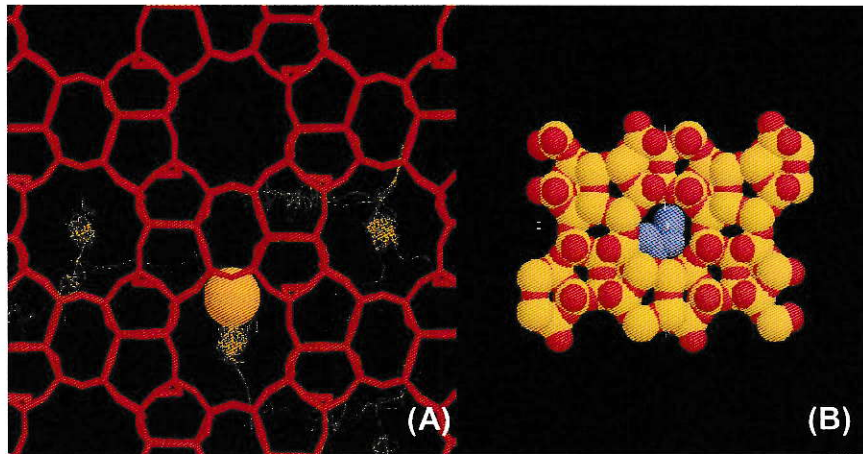


Figura 20: (A) Trayectoria de una molécula dentro de una red de zeolita. (B) Adsorción de una molécula hexano dentro de una zeolita

5.3 Propuestas

Las propuestas aquí presentadas, se desarrollaron principalmente en base a un proyecto de investigación, que debe ser desarrollado en colaboración con el Instituto de Innovación en Minería y Metalúrgica (IM2), el cual se describe en forma general de acuerdo a los principios por el cual se emplearía un método de encapsulamiento.

De acuerdo a lo anterior se realizó a la vez una revisión por internet de la cual se encontraron 2 productos comerciales, KEECO y micronec.

Propuesta 1

5.3.1 “Estudio Inertización de Cadmio y Plomo en Planta PTPF, División El Teniente mediante Encapsulación en Matrices Geopoliméricas”

Organismo Técnico-Científico Asesor: Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia (IM2)

El proyecto se plantea bajo los siguientes fundamentos:

5.3.1.1 Estrategia de estudio

Considerando que Cd^{2+} se encuentra en medio acuoso a $\text{pH} = 2,5$ probablemente como ión $[\text{Cd}(\text{OH})]^{+1}$ adsorbido mediante interacciones electrostáticas y enlaces de puentes de hidrógeno a la matriz de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con una morfología tipo coloidal, este tipo de interacciones es débil para Cd a $\text{pH} = 2,5$ al cual se opera en la Planta PTPF. De acuerdo a la referencia [22], el $[\text{Cd}(\text{OH})]^{+1}$ sólo se estabiliza a un pH cercano a 8, como hidróxido de cadmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Esta débil interacción que impide una fuerte adsorción de Cd^{2+} en la matriz de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sería la causante de su estabilización en tal matriz de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Por lo cual la solución buffer $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Na}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ acomplejará fuertemente a Cd lixiviándolo de la muestra residuo. Para el caso de Pb debe aplicarse el mismo razonamiento.

Para revertir esta situación se propone una vía de estabilización basada en la siguiente hipótesis:

Una red de silicato, ($-\text{SiO}_4^-$) estratégicamente diseñada puede encapsular a los iones $[\text{Cd}(\text{OH})^{1+}]$ y $[\text{Pb}(\text{OH})^{1+}]$ en su red tridimensional a través de fuertes puentes de hidrogeno e interacción con cargas eléctricas opuestas. Este fenómeno de encapsulamiento es análogo al que se presenta en sistemas naturales como arcillas, zeolitas y cementos especiales y que, actualmente, son denominados materiales geopoliméricos.

Para demostrar tal hipótesis de encapsulamiento de Cd y Pb en una matriz de silicatos, primeramente es necesario seleccionar los métodos de generación de la matriz de silicato a adicionar a la pulpa precipitada de arseniato con un tiempo de residencia adecuado y/o aumento de temperatura (hasta 60°C).

Los métodos seleccionados de generación de una matriz de silicato tridimensional son las siguientes:

1. Precursor de sílice amorfa preparada "in situ"
2. Precursor de sílice amorfa preparada fuera del reactor que contiene la pulpa de arseniato férrico
3. Precursor de alúmino silicato preparado previamente
4. Precursor de alúmino silicato natural pretratado

Antecedentes de literatura avalan la hipótesis de que Cd^{2+} puede ser encapsulado de manera estable en una matriz de silicato en condiciones de pH y concentraciones de sílice amorfa presente en el reactor.

5.3.1.2 Metodología

En este estudio se considera llevar a cabo las siguientes actividades que conforman el plan de trabajo o metodología.

1. Estudio del arte de encapsulamiento de metales pesados en muestras de silicatos y aluminosilicatos con fines de estabilización ambiental.
2. Preparación de matrices de silicato amorfo y aluminosilicatos amorfo a pH, temperatura y concentraciones definidas.
3. Análisis químico y morfología de silicatos amorfos y aluminosilicatos preparados mediante SEM (Scanning Electric Microscopy), además de la determinación de sus propiedades reológicas.
4. Adición de estas matrices sintéticas de silicato amorfo a una solución de Cd^{2+} , en concentraciones, menores a 100 ppm. Análisis de contenido de cadmio en la matriz después de un tiempo, temperatura de residencia y pH definidos.
5. Selección del mejor método de encapsulamiento sintético.
6. Aplicación del precursor de silicato amorfo preparado a una pulpa fresca real de arseniato férrico, ajustando pH, temperatura y tiempo de residencia.

Después de la filtración verificar el encapsulamiento por los siguientes métodos:

7. Análisis de Cd^{2+} en la solución y en el sólido
8. Test TCLP en cada muestra
9. Si el encapsulamiento de Cd es estable y el test TCLP indica que Cd^{2+} está por debajo de 1 ppm, llevar a cabo una prueba metalúrgica en planta PTPF

con una cantidad de arseniato férrico amorfo correspondiente a un batch industrial de la etapa industrial, adicionando el precursor de sílice o aluminio silicato seleccionado.

10. Evaluación del método y su aplicación metalúrgica.
11. Elaboración de documento final.

Este proyecto debe ser presentado como propuesta formal a la División, la vez debe incluir el presupuesto considerado y el plazo estimado.

Esta memoria no permitió el desarrollo de esta propuesta debido a que las bases del proyecto no contemplaban realizar pruebas, además de requerir un tiempo adecuado para realizarlas.

Una ventaja considerable es que el organismo técnico asesor es una institución que colabora con la división en el cual los especialistas conocen en detalle la problemática al tratamiento de los polvos fundición.

Propuesta 2

5.3.2 Microencapsulación con Sílice (KEECO)^[23]

KEECO (Klean Earth Environmental Company) es una compañía que se dedica a proveer de reactivos químicos especializados y sistemas del tratamiento para metales pesados.

De sus productos comerciales se propone como alternativa de KB-1™, el cual se basa en las propiedades que posee la sílice principalmente en respuesta a los inconvenientes conocidos de sistemas del tratamiento basados en cal. El reactivo–KB-1™– está basado en una única propiedad de formulación calcio/sílice, fabricado como polvo y aplicado en forma seca o forma de slurry.

En su formulación contiene tres componentes mayoritarios.

1. El primero es un ajustador de pH que comienza la precipitación de metales pesados del agua.
2. Las matrices microscópicas no contienen hendiduras o fracturas, rodean completamente el metal precipitado y continúa fortaleciéndose con el tiempo. Los precipitados de metal ligados sedimentan rápidamente, como arena, material que es resistente a la degradación bajo las condiciones medioambientales ocurridas naturalmente. Debido al tamaño y la alta densidad de las partículas (en comparación a los precipitados resultantes del tratamiento

con cal), no se requiere la utilización de floculante para inducir la sedimentación, que ocurre naturalmente a una alta proporción.

3. El tercer componente de KB-1™ actúa como una estructura de apoyo para el ajustador del pH y componentes de polimerizantes, aumentando el área de la superficie disponible y maximizando la reactividad.

Las ventajas de ofrecidas por la tecnología de SME comparadas con los tratamientos que utilizan cal incluyen lo siguiente:

Proporciona control de pH y neutralización; elimina la necesidad de precipitantes y floculantes; reduce o elimina la necesidad de disposición de desechos peligrosos; reduce el volumen de lodos generados y los costos asociados de manejo y disposición.

El KB-1™ y su sistema de entrega de los reactivos asociados puede representar una primera alternativa al uso de cal, esto entrega la confiabilidad en su desempeño, un nivel alto de protección del ambiente, y una herramienta en la administración de desechos que reúne los requisitos más amplios del desarrollo sustentable, a un bajo capital y costo de operación. Su aplicación como un polvo seco o como slurry no genera necesidad de una mayor reinversión en lo que se refiere a plantas para esos sitios que ya usan cal.

La Microencapsulación con Sílice (SME) hace exactamente lo que implica su nombre - encapsula metales en una matriz de sílice microscópica, impermeable (esencialmente encerrándolos en partículas muy pequeñas, parecidas a arena) lo que evita que los

metales migren o que de algún otro modo afecten negativamente la salud humana o al ambiente

El representante de la marca KEECO en Chile es OXIQUM. La tecnología SME ha sido aplicada en la industria minera chilena para el tratamiento de metales pesados en residuos sólidos y líquidos. Se han realizado ensayos de laboratorio en desechos producidos por la minería chilena, en la que se ha incluido los efluentes de una planta ácido altamente contaminada donde se produce arsenato de calcio y hierro.

5.3.2.1 Aplicabilidad del Producto

En nuestro país se han realizado algunas pruebas con el producto en procesos industriales esto sirve como antecedente a la proposición como alternativa factible.^[24]

1. Tratamiento de efluentes de planta de ácido

Los efluentes producidos en el proceso de obtención de ácido presentan un alto grado de contaminación (metales y ácido), con características inusuales, y una cinética lenta de reacción por lo que se requiere un tratamiento adicional en las etapas finales del proceso. El desarrollo de un óptimo en el tratamiento procedió en tres fases.

- La primera fase era la determinación de un pretratamiento apropiado para neutralizar la alta concentración de ácido sulfúrico presente en la muestra.

- El segundo paso fue optimizar la adición del producto KB-1™ para lograr un pH óptimo para la reducción máxima en las concentraciones de metales.
- El paso final era el desarrollo de un postratamiento eficaz para reducir la concentración de arsénico por debajo de los valores exigidos en la legislación.

La aplicación de KEECO producto químico KB-1™, junto con los métodos de pre y post tratamiento en los efluentes resultaron exitosos. Las concentraciones de As, Cu, Fe, Pb, y Zn fueron reducidas en un menor valor que el exigido, además de reducir las concentraciones de Al, As, Cu, Fe, Pb, Sb, y Zn en un 99,9%, y la concentración del sulfato en un 98%.

El pre-tratamiento con cal viva (CaO) fue usado para neutralizar la alta concentración presente de ácido sulfúrico en la muestra cruda y comenzar la precipitación de los metales en solución. La proporción adicionada exigió elevar el pH del agua cruda de 1.0 a 10.0 lo que significó 61,8 g/l de CaO. La precipitación inicial del metal causada por la adición de cal viva transfiere el contaminante disuelto a una fase sólida en donde estaban disponibles para el encapsulamiento con KB-1™. Siguiendo con el tratamiento inicial con cal viva y KB-1™, la separación de sólido-líquido es necesaria para remover el lodo resultante del tratamiento del agua.

El proceso del post tratamiento utiliza la adición de sulfato férrico para promover la adsorción de arsénico como compuesto férrico precipitado y adicionar una

segunda dosis de KB-1™. La concentración del ion férrico requerida para la segunda fase del tratamiento es 1000 mg/l. El resultado de las especies químicas Fe-As son luego encapsuladas como parte del proceso SME.

5.3.2.2 Representante

Debido a que hasta el momento del cierre de este trabajo no fue posible obtener información más detallada del producto directamente con el representante, se dejan direcciones y teléfono para posteriores consultas.

OXIQUIM S.A.

Oficina Comercial: Andrés de Fuenzalida 147, Providencia. Santiago.

Fono (56-2) 336 5200 / Fax (56-2) 336 5210

5.3.3 Agentes Estabilizantes de Residuos Micronec® SWT – ULTRA^[25]

Newbury S.A. posee una representación exclusiva de zeolitas, las que son químicamente modificadas y formuladas con los agentes binders adecuados para producir el micronec®, que es el único material realmente microencapsulante de sustancias oleosas y metales pesados.

El agente microencapsulante micronec ULTRA recomendado por el fabricante, es un producto cuya formulación original está compuesta por minerales naturales, productos químicos inorgánicos y agentes secuestrantes de metales pesados. Se emplea para estabilizar, solidificar y encapsular residuos sólidos o semisólidos de composición orgánica e inorgánica.

El producto es utilizado para eliminar líquidos libres de residuos contaminados, así como también, para fijar metales presentes como plomo, cadmio, cromo, etc. Ha sido empleado en el tratamiento de cutting de petróleo y no ha sido aplicado en nuestro país por lo que sería una experiencia pionera utilizada en los residuos arsenicales generados en la PTPF.

5.3.3.1 Metodología de Aplicación

El producto micronec ULTRA se utiliza generalmente para tratar residuos sólidos o semisólidos, por lo tanto, se mezcla con el residuo hasta lograr una masa homogénea, que luego se deja fraguar para cumplir con los ensayos de lixiviados (en algunos casos se puede requerir el agregado de agua). La

experiencia realizada por Newbury está fuertemente orientada a la microencapsulación de lodos de perforación base emulsión inversa, con muy altos contenidos de aceites pesados y metales.

La dosis adecuada se determina mediante ensayos de laboratorio para cada caso, en particular, realizados por técnicos de Newbury. En el caso planteado al no existir representante en Chile de esta empresa, el especialista recomienda realizar la siguiente metodología.

Mezclar micronec por medio mecánico sencillo sobre la pulpa residual, partiendo de una proporción del 20% (peso/peso), buscando en una primera fase estabilizar (o sea, cambiar la morfología del residuo de una masa gelatinosa a un polvo húmedo), luego dejar fraguar el tratado al aire durante 72 horas mínimo posteriormente realizar los ensayos de lixiviado pertinentes.

5.3.3.2 .Propiedades del producto

Este producto posee la apariencia de un polvo fino gris, con un tamaño de partícula en un 65% de 200 mesh.

Presenta una humedad menor a un 15% y una densidad de 0,69 a un pH que varía entre 11-13.

5.3.3.3 Representante

Aunque no existe representante en Chile se realizaron los contactos con los representantes de la marca en Argentina. La buena recepción a las consultas, permitió obtener de una muestra del producto la que se encuentra en manos del Jefe de la Unidad de Gestión de la Planta Procesos Hidrometalurgia.

Las pruebas del producto deben ser desarrolladas posteriormente en la planta y e informar los resultados al especialista de Newbury del departamento técnico en Argentina. Las direcciones de contacto son las siguientes:

Newbury Argentina

Departamento Técnico: José Luis Gallo

Mail: jjg@newbury.com.ar

Gerente Comercial: Sr. Raúl Balma

Mail: rbalma@newbury.com.ar

RESULTADOS

Después de analizar diferentes alternativas de estabilización de los elementos contenidos en los polvos fundición y del proceso empleado en la PTPF, se descartó la posibilidad de cambiar el proceso de estabilización actual, debido a: i) es el método más recomendado por los organismos especializados (EPA) y, ii) los resultados obtenidos en la aplicación del test TCLP a las pulpas residuales pueden considerarse aceptables, donde las deficiencias se deben, entre otros, a un inadecuado control operacional.

Por lo tanto, las propuestas se plantean sólo como alternativas de refortalecimiento para la estabilización de arsénico y como respuesta a la inestabilidad de los elementos cadmio y plomo de los residuos arsenicales.

Del análisis realizado a los elementos Cd y Pb, no considerados en el diseño original, es interesante destacar que el balance de masas no permite distinguir claramente el camino que estos poseen dentro del proceso. Así, es posible dilucidar que el cadmio permanece principalmente lixiviado y circula por la vía de la precipitación de arsénico, sin embargo una fracción menor (19%) forma parte de las pulpas residuales. El cadmio restante (68%), en la actualidad está siendo arrastrado en solución hacia la planta de electroobtención. El plomo en cambio, se reparte entre los rípios y las pulpas residuales formando precipitados.

Así, del análisis del test TCLP a los precipitados arsenicales, el plomo forma sólidos estables, reafirmando la primicia que la gran mayoría de los compuestos precipitados

de plomo son estables. Cabe esperar que el plomo restante que va en los ripsos hacia la fundición también posea características de alta estabilidad y recordar que estos serán recirculados dentro del proceso pirometalúrgico.

El cadmio sin duda presenta una mayor dificultad, debido a que en ninguna de las pruebas realizadas a los precipitados arsenicales resulta positiva al aplicar el test de estabilidad. Además, una alta concentración sale por otra vía lixiviado, sin embargo, esta dificultad puede ser revertida, al aplicar alguna de las propuestas presentadas en esta memoria.

Así, los métodos propuestos están principalmente enfocados a los elementos cadmio y plomo, basados en técnicas de estabilización y solidificación, empleados para tratar residuos contaminantes. La aplicación de sílice como material estabilizante de compuestos metálicos es una técnica habitual como también lo están siendo los materiales zeolíticos, gracias a las propiedades que poseen de intercambio y de su carácter de tamiz molecular. Además, son materiales abundantes y posible de ser sintetizados o modificados de acuerdo a la necesidad.

Estas condiciones permiten plantear en teoría el lugar de aplicación de alguna de las propuestas dentro del proceso, considera el más adecuado para la etapa de precipitación de arsénico y que presenta las siguientes ventajas:

1. Es en este lugar donde se concentra la mayor cantidad de elemento lixiviado (Cd principalmente) generando una disminución del uso de material

estabilizante por otros elementos interferentes ya que al parecer éste no sería 100% excluyente.

2. Por ser una etapa terminal previa a una filtración y debido a las características de los materiales estabilizantes, se estaría asegurando el confinamiento dentro de las pulpas residuales, impidiendo que exista una fuga de elemento lixiviado hacia otros procesos.

Las desventajas se basan principalmente en el hecho de que ninguno de los materiales propuestos han sido probados y, por lo tanto, surgen dudas en la aplicación concreta de alguno de ellos.

Entre las desventajas podemos citar:

1. La necesidad de incorporar un nuevo insumo dentro de los costos operación.
2. Agregar un componente más dentro del proceso, estanque mezclador para mantener la reacción de residuos con el estabilizante.
3. Aumento del volumen de los precipitados arsenicales.

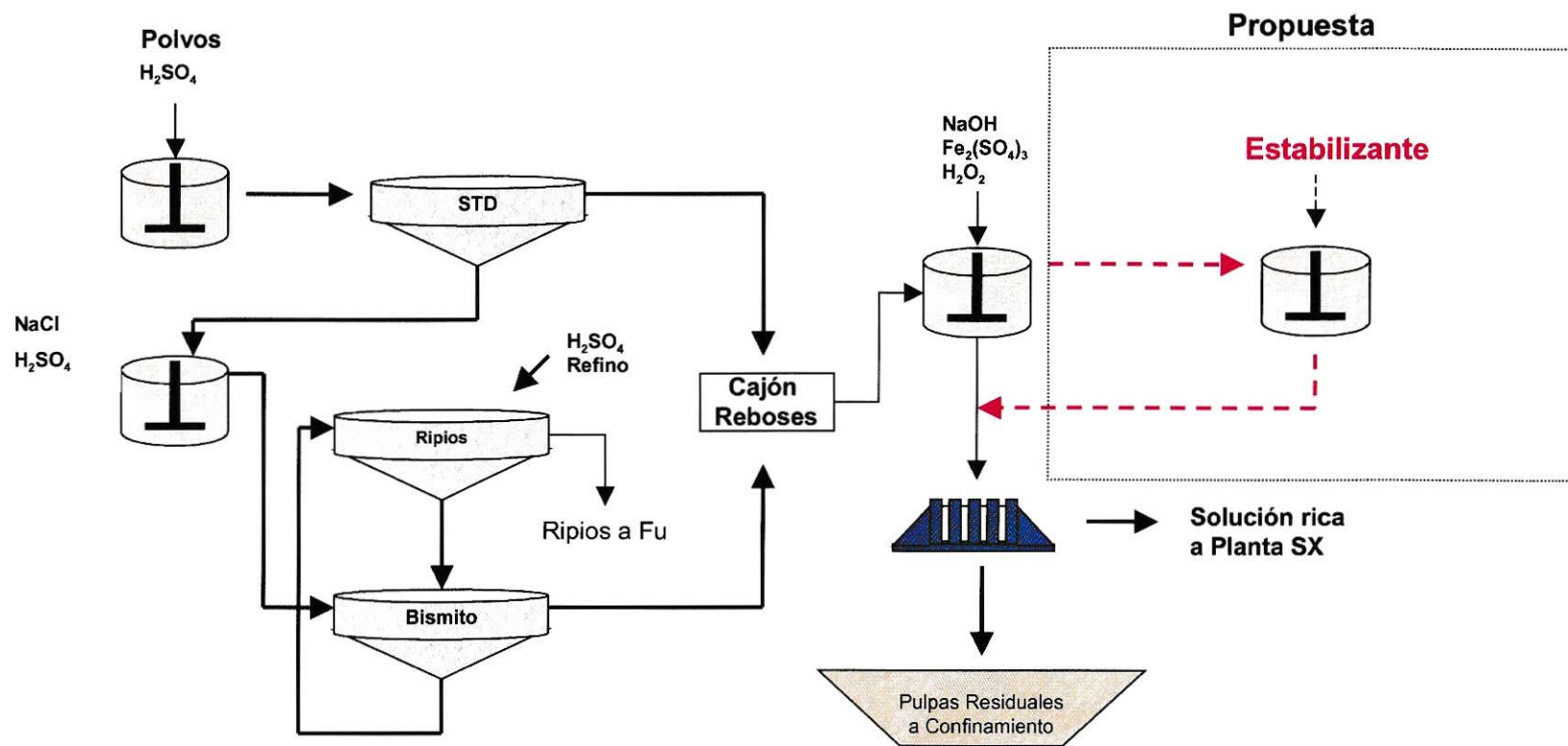


Figura 21: Diagrama de flujo PTFP modificado (propuesta)

A lo antes expuesto se suman otras consideraciones al realizar las pruebas respectivas con cada uno de los estabilizantes, por ejemplo:

1. pH. Es necesario su estricto control, ya que algunos metales pueden solubilizarse al existir variaciones de pH, sin embargo en los productos comerciales no debiera ser necesario ya que se incluyen reguladores dentro de su formulación, pero si debe considerarse en el proyecto de investigación.
2. Humedad. Dadas las características de los materiales estabilizantes se requiere que los residuos presenten ciertas condiciones de humedad.
3. Tiempo de contacto (fraguado): Se debe encontrar las condiciones optimas de tiempo que debe permanecer contactado el material estabilizante con las pulpas residuales.
4. Estimación de la cantidad de material reactivo agregada por cantidad de residuo a estabilizar

Finalmente, la selección de un sistema de tratamiento depende de una serie de factores tales como: costo, efectividad y la situación específica, los cuales merecen una discusión mucho más detallada de la que se presenta en este trabajo, por lo que se requerirán de estudios posteriores que deberán ser gestionados y priorizados por los encargados de la planta.

CONCLUSIONES

Existen diversos métodos de estabilización de residuos contaminantes que se encuentran descritos en la literatura. La aplicación de alguno de ellos dependerá de las características del residuo a tratar.

En particular, para el tratamiento de los polvos fundición se han estudiado muchas técnicas de estabilización, acrecentadas al momento de surgir la problemática de inestabilidad de las pulpas residuales generadas por la variación en la composición química de los polvos debido a cambios tecnológicos en la fusión del concentrado de la fundición y que provocaron una desestabilización del proceso. No obstante, siempre se debe mantener una continua evaluación de los métodos ya analizados evitando un descarte total de éstos.

Considerando que:

- La evaluación del proceso de estabilización actual de los polvos fundición es, sin duda, un método apropiado para tal efecto.
- El análisis del comportamiento que posee cada elemento (As, Cd y Pb) dentro del sistema y,
- Las condiciones de aplicabilidad del test de estabilización sobre los residuos arsenicales, presentan el inconveniente de no ser el más adecuado.

Se concluye que las propuestas se plantean en base a técnicas de estabilización y solidificación, con materiales que presentan como ventajas ser abundantes y posibles de sintetizar o modificar.

Con todo lo expuesto, el problema se reduce al encapsulamiento de cadmio que la vez puede resultar en un fortalecimiento de los otros dos, arsénico y plomo. Sin embargo, la aplicabilidad de alguna de las propuestas deberá ser evaluada en las etapas de prueba directa como se plantea sobre los residuos de la etapa precipitación de arsénico.

Finalmente, se debe concluir que la selección de un sistema de tratamiento depende de una serie de factores tales como costo, efectividad y la situación específica, los cuales merecen una discusión mucho más detallada de la que se presenta en este trabajo, por lo que se requerirán de estudios posteriores que deberán ser gestionados y priorizados por los encargados de la planta.

APÉNDICE 1

A.1 Regulaciones Aplicables

La normativa vigente obliga a CODELCO Chile, División El Teniente, a dar cumplimiento al Plan de Descontaminación, el cual involucra la disminución de las emisiones de SO₂ y PM10 durante los años 1999 y 2002, con el objetivo final de cumplir a partir del 2003 las normas de calidad del aire en el área de influencia respecto de estos dos contaminantes.

Esto conlleva a realizar modificaciones en la Fundición de Caletones, para aumentar la captura sobre el 90% de sus emisiones, tratando los gases primarios del proceso conversión y así poder cumplir con las normativas de calidad de aire para anhídrido sulfuroso (SO₂) y material particulado respirable (PM10) en el área circundante a Caletones.

Respecto a la emisión de arsénico, las disposiciones contenidas en el D.S. N°165/1998 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia establecen una norma de emisión para el contaminante arsénico emitido al aire, que específicamente para la fundición de Caletones fija una emisión máxima de 375 ton/año de arsénico a partir del año 2001.

El D.S. N°136/2000 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia en el artículo 3º, establece para el contaminante plomo una norma primaria de emisión de 0,5 microgramo por metro cúbico normal (mg/m³N) como concentración anual.

A.1.1 Normas de Calidad del Aire

El D.S. N°185/1991 del Ministerio de Minería, establece en el artículo cuarto de la norma primaria de calidad del aire aplicable a todo el territorio nacional con el objeto de proteger la salud de la población, para:

Material particulado respirable (PM10): 150 mg/m³N como concentración media diaria.

Anhídrido sulfuroso (SO₂): 80 mg/Nm³ como concentración media anual, y 365 mg/m³N como concentración media diaria.

En el artículo 6°, con el objeto de proteger las explotaciones silvoagropecuarias y preservar los ecosistemas pertenecientes a las Áreas Silvestres Protegidas, se establecen las normas secundarias de calidad del aire para concentraciones de SO₂. Se define un límite geográfico que divide el territorio en zona norte y zona sur, para las cuales los límites de concentración son:

Zona Norte: 80 mg/m³N como concentración media anual, 365 mg/m³N como concentración media diaria, y 1.000 mg/m³N como concentración máxima en una hora.

Zona Sur: 60 mg/m³N como concentración media anual, 260 mg/m³N como concentración media diaria, y 700 mg/m³N como concentración máxima en una hora.

De acuerdo a esta división geográfica, la zona de influencia de la Fundición Caletones queda comprendida dentro de la Zona Norte, por lo que debe atenerse a los límites de concentración definidos por dicha zona.

El D.S. N°132/1993 regula las emisiones atmosféricas de arsénico en 375 ton/año desde el año 2001, por otro lado el D.S. N°136/2000, regula las emisiones de plomo y la fija en 0,5 mg/m³N como concentración anual.

A.1.2 Plan de Descontaminación de Caletones

Por el D.S.N° 179/1994 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia se declaró zona saturada por SO₂ y PM10 al área circundante de la Fundición Caletones, producto de la superación de las normas de calidad de aire primarias (para SO₂ y PM10) y secundarias (para SO₂) definida en el D.S. N°185/1991 del Ministerio de Minería.

En consecuencia, el D.S.N° 81/1998 del Ministerio General de la Presidencia, establece el Plan de Descontaminación para el Área Circundante a la Fundición Caletones, de la División El Teniente de CODELCO Chile, definiendo variadas exigencias, medidas y acciones. En los artículos 6° y 7°, se establecen los requisitos y los plazos que deberá cumplir las normas de calidad ambiental a partir del año 2003 para SO₂ y PM10, los cuales reflejan en cronograma de emisiones (tabla A1).

Para cumplir la norma de calidad de aire, a partir del año 2003, la fundición de Caletones deberá tratar el 100% de los gases primarios de los procesos

Fusión/Conversión en las Plantas de Limpieza de Gases (PLG), situación que posibilita a través del Sistema de Captación y Manejo de Gases Primarios de los CT y CPS.

Tabla A.1.1: Cronograma de reducción de emisiones de anhídrido sulfuroso (SO₂) y material particulado total (1998-2003)

Año	Emisión Anual Máxima de SO₂	Emisión Mensual Máxima de SO₂	Emisión Anual Max. de Material Particulado Total
Desde 1998	-	62.500	3.017
Desde 1999	494.000	41.166	1.987
Desde 2000	494.000	41.166	1.987
Desde 2001	230.000	19.166	(*)
Desde 2002	230.000	19.166	(*)
Desde 2003	(*)	(*)	(*)

(*) Cumplimiento de Norma de Calidad Ambiental Anhídrido Sulfuroso y Material Particulado Respirable según corresponda.

A.1.3 Resumen de los Reglamentos exigidos a la División para el Tratamiento, Almacenamiento y Disposición de Arsénico

A.1.3.1 Cuerpo legal: Res. N°1350, Servicio de Salud O'Higgins (15.04.1992)

Res. N°1280, Servicio Nacional de Geología Minera. (26.10.1992)

Descripción: Aprueba el Proyecto Disposición Final Compuestos Arsenicales contenidos en Polvos Fundición

Acciones:

- Construir cierres perimetrales: sistema drenajes escurrimiento y aguas lluvias.
- Vigilancia del depósito a lo largo de la operación y el tiempo.
- Mantener control sobre las variables del proceso especialmente molar Fe/As.
- Monitorear la calidad de aguas en forma trimestral
- Análisis de lixiviación del líquido de escurrimiento durante el fraguado de la mezcla, para verificar contenido de compuestos arsenicales, concentración máxima 0,10 mg/l.
- Proveer sello superficial para cada zanja, ya colmatado.
- Revestimiento con polietileno las zanjas con depósitos de arsenato férrico aglomerado (pp. de As).

A.1.3.2 Cuerpo legal: D.S. N°081, Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República (03.06.1998)

Descripción: Plan de Descontaminación de Caletones

Acciones:

- Establece Plan de Descontaminación para el área circundante a la Fundición de Caletones.
- Emitir informe mensual de anhídrido sulfuroso, material particulado y balance de masa mensual de azufre.
- Informe cuatrimestral de muestreos isocinéticos

A.1.3.3 Cuerpo legal: Res.N°4954, Servicio de Salud O'Higgins (27.11.1998)

Descripción: Aprueba Relleno Sanitario de Residuos Arsenicales

Acciones:

- Registro diario fiel y detallado del origen, volumen o tonelaje diario de residuos arsenicales recibidos en el relleno.
- Remitir al servicio de salud resultados de los programas de control y monitoreo.

A.1.3.4 Cuerpo legal: Res. N°055, Comisión Regional del Medio Ambiente (03.12.1998)

Descripción: Aprueba proyecto Estudio Hidrogeológico y Depósito de Residuos Arsenicales

Acciones:

- Descargas de aguas provenientes de las zanjas de vaciado de residuos arsenicales y saneamientos hidráulicos de la etapa de botadero deben apuntar a la quebrada Las Piedras.
- Plan de monitoreo que permita detectar cualquier anomalía en las aguas de drenaje que pudiera atravesar el área del depósito de residuos arsenicales, análisis de cadmio y zinc.
- Mantener registro diario con origen, volumen de residuos arsenicales.

A.1.3.5 Cuerpo legal: Ord.Nº1015, Servicio de Salud O'Higgins (08.04.2002)

Descripción:

Otorga nuevo plazo para tratamiento de Pulpas Residuales de la PTPF.

Acciones:

- Por medio del citado Ordinario, el Servicio de Salud O'Higgins otorga un plazo de 3 meses para que la División realice las pruebas de rigor, a las pulpas residuales y obtenga en este lapso de tiempo, la tasa de producción de material pulpa neutralizada.

- Una vez obtenida dicha tasa, la División deberá informar de forma inmediata y antes que se cumpla la fecha de caducidad del nuevo plazo otorgado, para proceder a modificar la presente resolución y ampliar el plazo por única vez

A.1.3.6 Cuerpo legal: Res. Nº 1131, Servicio de Salud O'Higgins (31.07.2002)

Descripción: Complementa Resolución Nº 1.093 de 16 de marzo de 2001, del Servicio de Salud O'Higgins

Acciones:

- Al respecto, se deberá cumplir con el numeral dos, letras a), b), c), d), e) y f) de la Resolución Nº 1.350 de fecha 15 de abril de 1992, del Servicio de Salud O'Higgins.

- Finalmente y sin perjuicios de otras consideraciones, se establece, que si por alguna eventualidad el tratamiento descrito no da los resultados esperados de acuerdo a los análisis efectuados, tanto por la División, la empresa colaboradora y/o el Servicio de Salud O'Higgins, al producto final, deberá ser dispuesto en un vertedero de seguridad autorizado por el Servicio de Salud del país, previo a su inertización.

A.1.3.7 Cuerpo legal: Res. Exenta N°1540, Servicio de Salud O'Higgins (07.06.2002)

Descripción: Programa de Vigilancia Epidemiológico en Trabajadores Expuestos a Arsénico

Acciones:

- La resolución, previamente singularizada, aprueba e implementa el Programa Epidemiológico elaborado por el propio Servicio de Salud, la División El Teniente, la Cámara Chilena de la Construcción y la Asociación Chilena de Seguridad.
- Ahora bien, el programa aprobado tiene por propósito proteger a todos los trabajadores de la División de los efectos adversos derivados de la exposición al arsénico y, como objetivo general, disminuir la exposición ocupacional al mismo.
- Por otra parte, se reconocen como objetivos específicos los siguientes:
- Determinar el estado de salud del trabajador antes que se incorpore a las faenas.
- Contar con evaluaciones del medio ambiente y condiciones de trabajo.

- Identificar factores condicionantes de sobre exposición.
- Implementar un sistema de jerarquización de controles.
- Establecer conductas frente a la sobre exposición y eventuales intoxicaciones por arsénico.
- Planificar actividades educativas para trabajadores.
- Finalmente, en el documento se consagran criterios de clasificación de riesgo, clasificaciones según riesgos potenciales, actividades a desarrollar y se norman ciertas materias de orden general.
- El Programa tiene el carácter de indefinido.

APÉNDICE 2

A.2 Fotografías

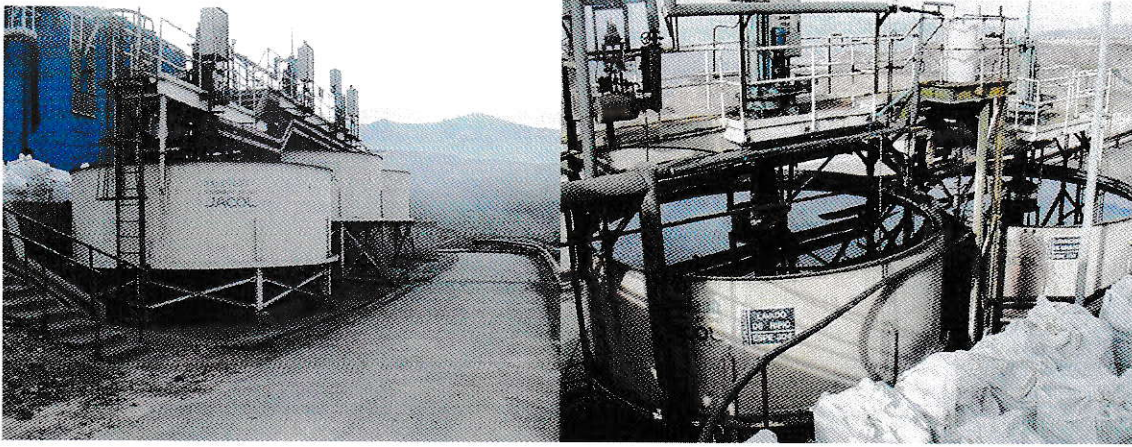
A.2.1 Espesador Estándar



A.2.2 Estanques Lixiviación de Arsénico



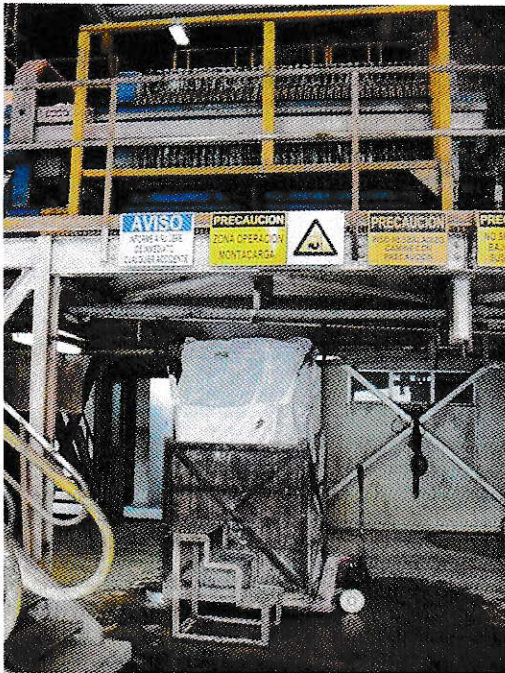
A.2.3 Estanques de Lavado de Ripios y Lixiviación de Bismuto



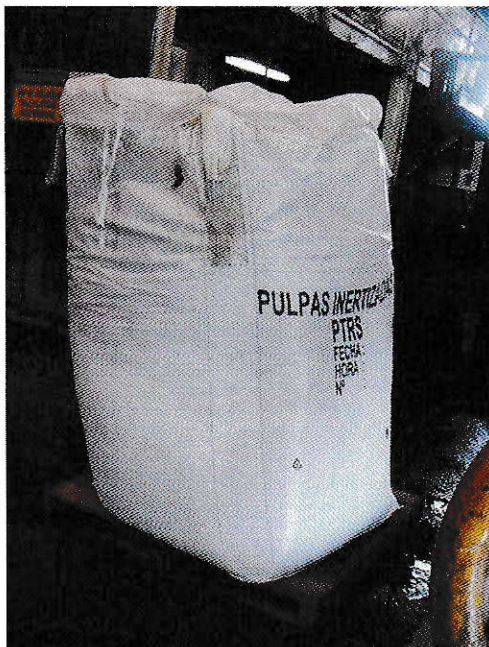
A.2.4 Estanque Precipitación de Arsénico



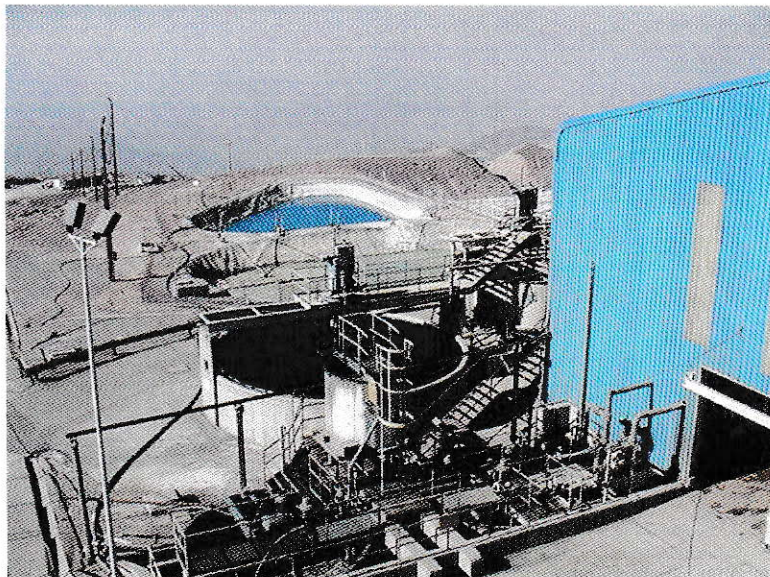
A.2.5 Filtración Precipitado de Arsénico



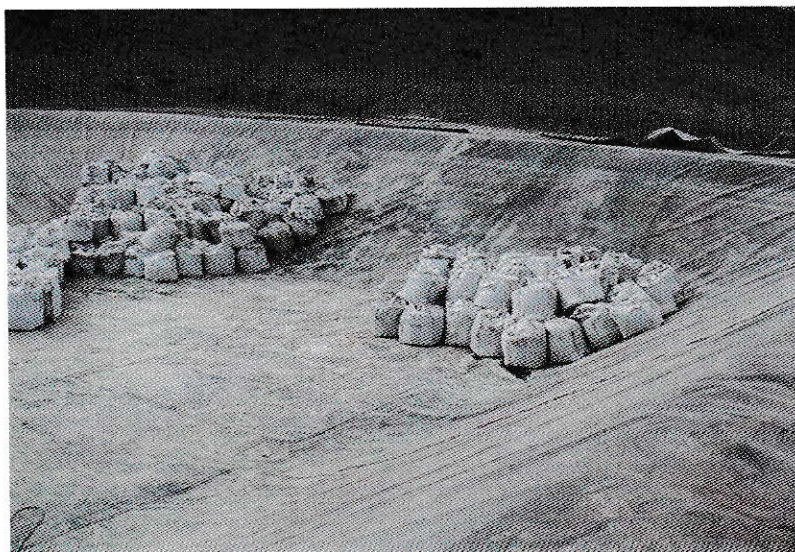
A.2.6 Precipitado de Arsénico (saco maxi bag)



A.2.7 Pozo Solución Rica



A.2.8 Disposición de Pulpas Residuales en Megapozo



BIBLIOGRAFIA

- [1] González Letelier, A. *Riquezas Minerales de Chile a Nivel Mundial*, (2000)1º Ed.
- [2] Milhovilovic B., Kilt P. *Uso de la Descomposición Térmica para Beneficio de los Minerales sulfurados de Cobre Chilenos sin Contaminación de Azufre* (2000)
- [3] CODELCO-Chile, División El Teniente. *Sistema de Captación y Manejo de Gases Primarios CPS*, (2000) API T00F415.
- [4] CODELCO-Chile, División El Teniente. *Manual Procedimiento Operacional Proceso Tratamiento Residuos Sólidos FU*. (2002) GTPA-SPPPP-P-001.
- [5] CODELCO-Chile, División El Teniente. *Proceso Hidrometalúrgico Tratamiento Polvos Fundición* (1993)
- [6] IM2-CODELCO. *Proyecto Modernización Planta Hidrometalurgia de Tratamiento de Polvos Fundición, División El Teniente: Estabilización de Arsénico de Efluentes Industriales*. (2001)
- [7] Instituto de Investigación Tecnológicas (IIT). Universidad de Concepción. *Proyecto precipitación de arsénico desde soluciones de lixiviación de polvos fundición*, (1995)
- [8] Innovación en Minería y Metalurgia (IM2). *Proposición proyecto: Factibilidad técnica y ambiental del envío a relaves de solución de refino conteniendo el arsénico de la planta PTPF, División El Teniente*, (2002)
- [9] Castro, S. *Informe Diagnóstico Planta de Inertización de Residuos de Lixiviación de Polvos de Fundición*, (2001).
- [10] www.newbury.com.ar. *Tecnologías de Tratamiento, Capítulo 3* (2001)

- [11] U.S. Environmental Protection Agency (EPA). *Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP)*. (1990) Method 3050/7471, 40 CFR 266 Appendix VII.
- [12] CIMM. *Procedimiento EPA para Determinación de Peligrosidad de Residuos Industriales de la División El Teniente*.
- [13] Schlesinger, W. *Biogeochemistry, An Analisis Global Change*. (1991) Academic Press, 2º Ed.
- [14] Toxicología Industrial. *Manual de prevención de accidentes para operaciones industriales*, (1974) Cap. 38. National Safety Council.
- [15] Proyecto FONDEF. *Desarrollo de tecnologías de extracción y confinamiento de arsénico con simultanea recuperación de valores metálicos desde diversos efluentes propios de la hidrometalurgia del cobre*. (1994)
- [16] Vergara, F. Universidad de Concepción *Análisis de la estabilidad química de arsenatos involucrados en procesos metalúrgicos*.
- [17] Wells, A.F. *Química Inorgánica Estructural*. (1975) Reverté, S.A. Silicio. Pp 815-868.
- [18] Ziegler, F., et al. *Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation*. (2001), Environ. Sci. Technol. 35, 1550-1555.
- [19] Breck, D. *Zeolite Molecular Sieve*. (1974) Robert Krieger Publishing. Malabar, Florida.
- [20] Norby, P., et al. *Cation migration in zeolites: An in situ powder diffraction and MAS NMR study of the structure of zeolite Cs(Na)-Y during dehydration*. (1998) J. Phys. Chem. B, 102, 839.
- [21] www.icp.csic.es, Arriagada, R., García, R., Cid, R. *Retención de cromo y mercurio con zeolitas naturales y sintéticas*.

- [22] Monhemius, A. *Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and phosphates*. Institution of Mining and Metallurgy. (1977)
- [23] www.keeco.com, Mitchell, P., Rybock, J., Wheaton, A. *Treatment and Prevention of Acid Using Silica Micro Encapsulation* (2002)
- [24] www.cochilco.cl, Mitchell, P. *Uptake of Innovative Treatment Technologies by Chilean Mining Industry: The Experience of OXIQUM and Keeco with Silica Micro Encapsulation Treatment for Heavy Metals*.(2001)
- [25] www.newbury.com.ar, *Agente Estabilizante de Residuos Micronec SWT-Ultra* (2002)

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por la alumna

María Rosario Larenas Sanhueza

ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental en el mes de Noviembre de 2003.

Director de Seminario de Título:

Dr. Raúl G. Morales. _____

Comisión de Evaluación de Seminario de Título:

Dr. Hernán Ríos _____

Dr. Nicolás Yutronic _____

FE DE ERRATAS

En la página 30 dice:



Debe decir:

