

a. 519803

T
2006
T636e
c.1



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS**

ESTABILIZACIÓN DE ARSÉNICO EN ESCORIAS DE COBRE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

VIVIANA IVONNE TORRES LUENGO



**PROFESOR GUÍA:
GABRIEL RIVEROS URZÚA**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JAQUES WIERTZ
TANAI MARÍN ALVARADO**

**SANTIAGO DE CHILE
OCTUBRE 2006**

35601154185577

INDICE

| | |
|-------------------------------------------------------|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA | 1 |
| 1.2 FUNDAMENTOS | 2 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 OBJETIVO GENERAL | 3 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 3.1 EL ARSÉNICO EN LOS PROCESOS DE FUNDICIÓN | 5 |
| 3.2 ESCORIAS | 6 |
| 3.3 POLVOS DE FUNDICIÓN | 7 |
| 3.4 CEMENTO | 8 |
| 3.5 MEZCLA DE POLVOS Y CEMENTO..... | 10 |
| 3.6 REGULACIÓN AMBIENTAL | 10 |
| 3.7 PRUEBAS DE TOXICIDAD EXTRÍNSECA | 12 |
| 3.7.1 Test EPA 1311 | 13 |
| 3.7.2 Test EPA 1312:..... | 13 |
| 3.8 TRATAMIENTO POLVOS DE FUNDICIÓN..... | 13 |
| 3.8.1 Antecedentes Bibliográficos | 14 |
| 3.8.2 Patentes | 15 |
| 4. MATERIALES, METODOLOGÍA Y ALCANCES | 18 |
| 4.1 MATERIALES | 18 |
| 4.1.1 Escorias | 18 |
| 4.1.2 Cemento..... | 19 |
| 4.1.3 Cemento Pórtland | 21 |
| 4.1.4 Polvos de fundición | 22 |
| 4.1.5 Pruebas de Toxicidad Extrínseca | 25 |
| 4.1.6 Análisis Químicos | 28 |
| 4.2 RESUMEN DE LOS PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES..... | 29 |
| 4.2.1 Arreglo Experimental..... | 29 |
| 4.2.2 Modelo Básico Pruebas de Laboratorio | 31 |
| 5. ANÁLISIS REACCIÓN POLVO – CEMENTO..... | 33 |
| 5.1 COMPARACIÓN MASA PRE Y POST REACCIÓN. | 33 |
| 5.2 DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD | 37 |

| | |
|----------------------------------------------------|-----------|
| 6. CONDICIONES PRUEBAS DE LABORATORIO | 40 |
| 6.1 ETAPAS | 40 |
| 6.2 MEZCLAS EMPLEADAS | 40 |
| 6.3 PORCENTAJE DE ADICIÓN | 41 |
| 6.4 CONDICIONES PRUEBAS..... | 41 |
| 6.4.1 Pruebas Etapa I | 41 |
| 6.4.2 Pruebas Etapa II | 42 |
| 7. RESULTADOS | 43 |
| 7.1 ETAPA I | 43 |
| 7.1.1 Observación Experimental..... | 43 |
| 7.1.2 Retención de Arsénico | 43 |
| 7.1.3 Test de Lixiviación..... | 45 |
| 7.2 ETAPA II | 46 |
| 7.2.1 Observación Experimental..... | 46 |
| 7.2.2 Retención de Arsénico | 46 |
| 7.2.3 Test de Lixiviación..... | 47 |
| 8. ANÁLISIS DE RESULTADOS | 48 |
| 8.1 ETAPA I | 48 |
| 8.1.1 Recuperación de Cobre | 48 |
| 8.1.2 Captura de Arsénico | 48 |
| 8.1.3 Retención de Arsénico | 48 |
| 8.1.4 Estabilidad Ambiental | 52 |
| 8.2 ETAPA II | 53 |
| 8.2.1 Consideraciones Etapa II | 53 |
| 8.2.2 Recuperación de Cobre | 54 |
| 8.2.3 Retención de Arsénico | 54 |
| 8.2.4 Estabilidad Ambiental | 57 |
| 8.3 DISCUSIÓN GENERAL..... | 60 |
| 9. CONCLUSIONES | 61 |
| 10. REFERENCIAS | 65 |

APÉNDICE A: MEMORIAS DE CÁLCULO

1. INTRODUCCIÓN

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La Fusión y Conversión de concentrados genera gran cantidad de gases de fundición, los cuales contienen material particulado compuesto principalmente de impurezas (As, Bi, Zn, Pb, Fe, etc.), pero también pueden contener partículas de interés que hayan sido arrastradas por la corriente de gases. Dichas partículas sólidas se denominan polvos de fundición.

El principal contaminante en los gases de fundición corresponde a anhídrido sulfuroso (SO_2) el cual debe ser tratado para convertirlo en ácido sulfúrico y evitar así su eliminación a la atmósfera. Antes de realizar este proceso, se deben limpiar los gases para retirar los polvos y así evitar que se vea afectada la calidad de los ánodos de cobre. Los polvos se eliminan de los gases empleando diferentes equipos de tratamiento como calderas, cámaras de polvo, precipitadores electrostáticos, etc.

El principal contaminante contenido en los polvos de fundición es el arsénico, el cual se encuentra en forma de trióxido de arsénico (As_2O_3) y pentóxido de arsénico (As_2O_5). Ambos compuestos son considerados sustancias tóxicas agudas por la legislación chilena.

Los polvos recuperados durante el enfriamiento de los gases en las primeras etapas de limpieza pueden ser recirculados al proceso. Sin embargo, los obtenidos al final del proceso deben ser eliminados de los circuitos, puesto que contienen elevados niveles de arsénico lo que afecta la calidad de los ánodos de cobre y aumenta las emisiones de arsénico al aire.

Al eliminar parte de los polvos de los circuitos de fundición, se genera un nuevo foco de contaminación ya que los polvos de fundición, por el alto contenido de impurezas tóxicas que poseen, no pueden descartarse directamente debido al riesgo asociado. Esto obliga a un tratamiento de estabilización, que asegure que los compuestos peligrosos se lleven a formas estables que se puedan descartar con seguridad.

Actualmente, la principal vía de tratamiento de los polvos de fundición es hidrometalúrgica. Mediante estos procesos se lleva el arsénico a arsenato/arsenito de calcio o bien a arsenato/arsenito de hierro. Sin embargo, la tecnología hidrometalúrgica no logra eliminar por completo el problema ambiental. Los productos obtenidos deben ser almacenados en tanques especiales o depósitos sellados y debe evitarse que tomen contacto con la atmósfera puesto que existe un alto riesgo de que se lixivien cantidades importantes de arsénico desde los residuos.

Lo anterior hace importante la búsqueda de una nueva alternativa de estabilización de arsénico. La idea de un nuevo proceso por la vía pirometalúrgica busca aprovechar el hecho que las escorias de fundición, son un material vidrioso altamente impermeable, lo cual hace pensar que emplearlas como medio de estabilización disminuiría la probabilidad de que se lixivien los compuestos que éstas contengan, solucionando con esto el problema de tratamiento de los polvos de fundición.

1.2 FUNDAMENTOS

La adición de polvos a la escoria requiere el empleo de un sistema que asegure la disolución completa de éstos, antes que se volatilicen. Para esto, se ha decidido emplear la reacción exotérmica que se genera al mezclar óxidos de arsénico con hidróxido de calcio, permitiendo formar arsenatos/arsenitos de calcio, los cuales podrían disolverse completamente en la escoria.

El cemento tiene un importante contenido de óxido de calcio (CaO), llegando incluso a superar el 60% y al combinarse con agua forma hidróxido de calcio (Ca(OH)_2). Por esta razón, el cemento puede ser empleado como aglomerante de los polvos antes de adicionarlos a la escoria. Con esto, el cemento podría proteger la liberación y volatilización del arsénico, permitiendo su disolución en la escoria como arsenito y arsenato de calcio.

Por otra parte, el cobre contenido en los polvos como sulfato (CuSO_4) podría ser reducido, permitiendo su recuperación al sedimentar como inclusiones de Cu_2S .

La presente investigación busca estabilizar el arsénico contenido en polvos de fundición empleando la vía pirometalúrgica mediante un proceso que incluye:

- Mezcla de polvos de fundición con cemento
- Adición de la mezcla a la escoria fundida.
- Recuperación de cobre contenido en los polvos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

– *Estabilizar el arsénico presente en los polvos del proceso de fundición, en escorias de fundición químicamente estables, mediante mezclas de polvo, cemento y agua.*

Este estudio tiene como finalidad principal la generación de un proceso que pueda servir como alternativa a los actuales sistemas hidrometalúrgicos de estabilización de arsénico.

Las escorias son químicamente estables y no se consideran residuos peligrosos. Sin embargo, este nuevo proceso introduce en ellas elementos tóxicos, por lo tanto, se generará una metodología que permita llevar el arsénico a formas estables y comprobar que la disposición final de las escorias está libre de riesgos, asegurando que no se producirá lixiviación de arsénico desde los botaderos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

– *Determinar datos fundamentales asociados a la disolución de arsénico en escorias fayalíticas y modificadas con CaO (cemento).*

La adición de mezclas de polvos de fundición y cemento puede modificar las propiedades de la escoria, por lo tanto, este estudio contempla un análisis de la influencia que tiene la adición de dicha mezcla, además de la determinación de los elementos incidentes en la disolución e incorporación de los polvos a la escoria.

– *Asegurar cumplimiento legislación ambiental.*

Se verificará el cumplimiento de los estándares ambientales fijados en la legislación vigente. Por lo tanto, la estabilidad del arsénico en su estado final será analizada siguiendo la metodología establecida en la ley.

– *Analizar de la capacidad de absorción de arsénico en la escoria.*

Se determinará la cantidad óptima de arsénico que puede agregarse a la escoria para tener la máxima absorción.

- *Determinar la proporción y condiciones optimas de la mezcla entre cemento y polvo.*

La mezcla óptima deberá permitir alcanzar la máxima recuperación posible, asegurando la estabilidad ambiental del producto final.

- *Determinar Recuperación de cobre del proceso*

Se analizará el porcentaje de cobre que es posible recuperar durante el proceso de estabilización del arsénico.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 EL ARSÉNICO EN LOS PROCESOS DE FUNDICIÓN

El arsénico se encuentra asociado a la actividad minera como una impureza frecuente en los minerales sulfurados de cobre.

En la pirometalurgia, el arsénico es un elemento no deseado que debe ser controlado puesto que introduce dos tipos principales de problemas^[1]:

- Contaminación ambiental, debido a su toxicidad para organismos vivientes en cualquiera de sus formas químicas, pero especialmente cuando se encuentra como As(+3).
- Contaminación de productos intermedios y finales. Su presencia en la fase metálica puede provocar pérdidas de las propiedades mecánicas y eléctricas del metal final y su remoción genera problemas de procesamiento.

La presencia de arsénico como contaminante en los concentrados de cobre hace que el procesamiento sea más costoso ya que debe ser removido tanto para no afectar la calidad del producto final como para dar cumplimiento a la regulaciones ambientales que establecen límites de emisión de arsénico al aire.

El arsénico se distribuye en todas las corrientes producidas en una fundición de cobre, tanto sólidas como líquidas y gaseosas. Se puede eliminar del sistema, en los polvos de fundición y en los efluentes de limpieza húmeda de los gases.

Sólo parte de los polvos pueden ser recirculados, ya que éstos aumentan los niveles de arsénico en el proceso, afectando la calidad del producto y las emisiones de arsénico al aire. Al ser retirados de los circuitos se transforman en una nueva fuente que debe ser tratada para evitar la contaminación.

La Figura N° 3.1 muestra la distribución típica del arsénico en una fundición tradicional.

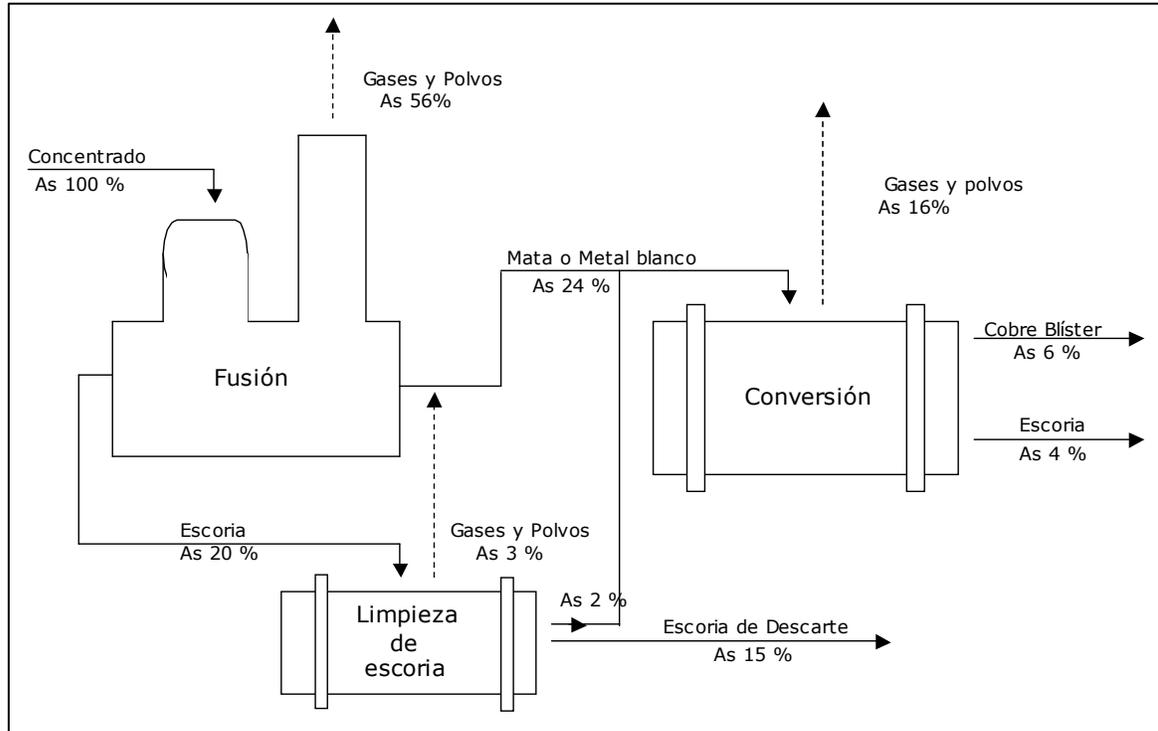


Figura N° 3.1 Distribución As en las fundiciones

3.2 ESCORIAS

En las fundiciones de cobre se generan escorias con alto contenido de cobre (escorias flash, escorias de conversión). Dichas escorias deben ser tratadas para recuperar el cobre y recircularlo al proceso antes de descartarlas.

En Chile se usan tres procesos para el tratamiento de las escorias: hornos de limpieza tipo Teniente, hornos eléctricos y planta de flotación de escorias. ^[1]

El tratamiento de las escorias en hornos tipo Teniente o en hornos eléctricos corresponde esencialmente a un mismo proceso, que consiste en la reducción del contenido de magnetita (Fe_3O_4) en la escoria por medio de un agente sólido, líquido o gaseoso, de manera de cambiar sus características físicas y químicas. Una posterior sedimentación de las partículas de mata atrapadas mecánicamente, permite generar una escoria de descarte y una fase rica en cobre. Este proceso puede desarrollarse en modalidad discontinua ("batch") o semicontinua. Las escorias generadas en este proceso son descartadas a botadero.

Del arsénico que ingresa a los hornos de limpieza de escoria, un 75% se va en la escoria de descarte, siendo el contenido de esta última cercano a 500 ppm. No obstante, depende del contenido de arsénico en el concentrado.

Las escorias de descarte de fundiciones de cobre corresponden, según el Reglamento de Manejo Sanitario sobre Residuos Peligrosos (DS 148/03)^[2], a residuos mineros masivos que pueden considerarse químicamente estables si no contienen elementos tóxicos (arsénico, bismuto, antimonio, etc.) en cantidades que puedan llegar a ser peligrosas.

La granulometría de las escorias en botadero y su estructura vidriosa las hace un medio altamente impermeable, por lo cual la idea de estabilizar arsénico empleando las escorias como depósito, parece atractiva ya que se minimiza la exposición a fluidos lixiviantes.

El tratamiento mediante flotación, consiste en una nueva concentración del cobre contenido en las escorias. Con esto, el residuo masivo descartado corresponde a relave y no se emplean botaderos de escorias sino depósitos de relaves.

3.3 POLVOS DE FUNDICIÓN

Los polvos de fundición corresponden a material particulado obtenido producto de la Fusión y Conversión de concentrados. Se pueden distinguir dos tipos^[3]:

Partículas primarias o Polvos arrastrados: Corresponden a un porcentaje del concentrado de cobre, que es arrastrado por los gases antes que alcance a reaccionar y fundirse, aunque no posee la misma ley que el concentrado ya que en parte han sido oxidadas.

Partículas Secundarias o Polvos generados: Corresponden a las partículas formadas por la condensación de compuestos volátiles, a medida que los gases se van enfriando al pasar por los equipos de tratamiento (cámaras de polvo, precipitadores electrostáticos, etc.).

El principal contaminante presente en los polvos de fundición es arsénico que se encuentra en forma oxidada, ya sea como trióxido o como pentóxido de arsénico, (As_2O_3 , As_2O_5), compuestos tóxicos agudos.

Los gases de fundición deben ser tratados para su eliminación al ambiente, pero para esto es necesario remover el contenido de polvos y los gases contaminantes. Previamente, los gases deben ser lavados, tratamiento que genera un efluente de limpieza de los gases que en muchas fundiciones constituye la principal salida de arsénico del sistema. Estos efluentes son generalmente neutralizados y el arsénico precipita como arsenato cálcico en una matriz de yeso, produciéndose un residuo sólido que debe ser manejado como residuo peligroso.

Los polvos se remueven mediante diferentes equipos como precipitadores electrostáticos, cámaras de polvo, calderas, etc.

Los precipitadores electrostáticos capturan las partículas sólidas desde un flujo de gas por medio de electricidad. El precipitador carga de electricidad a las partículas, atrayéndolas a placas metálicas con cargas opuestas ubicadas en el precipitador. Las partículas se retiran de las placas mediante golpes secos y se recolectan en una tolva ubicada en la parte inferior. ^[4]

3.4 CEMENTO

El cemento es un material aglomerante, empleado básicamente en la industria de la construcción. La terminología composición y características de los cementos se regulan a través de normas que son características de cada país. No obstante la definición general, es similar en todos ellos.

En la Norma Chilena 148.Of68^[5], se define el cemento como un material pulverizado que por adición de una cantidad conveniente de agua forma una pasta conglomerante capaz de endurecer tanto bajo el agua como en el aire.

Existen diversas categorías de cemento, siendo el constituyente principal de todas ellas el clínquer.

La NCh148.Of68 define el clínquer como un producto que está constituido principalmente por sulfatos cálcicos. Se obtiene por calentamiento hasta una temperatura que no podrá ser inferior a la temperatura de fusión incipiente de una mezcla homogénea finamente molida en proporciones adecuadas, formada principalmente por óxidos de calcio (CaO) y silicio (SiO₂) y por óxidos de aluminio (Al₂O₃) y hierro (Fe₂O₃) en proporciones menores.

Las proporciones de los compuestos principales del clínquer son^[6]:

| | |
|--------------------------------------|--------|
| CaO | 63.0 % |
| SiO ₂ | 20.0 % |
| Al ₂ O ₃ | 6.0 % |
| Fe ₂ O ₃ | 3.0 % |
| SO ₃ | 2.0 % |
| MgO | 1.5 % |
| K ₂ O + Na ₂ O | 1.0 % |
| Otros | 3.5 % |

A partir del clínquer se pueden generar diversas categorías de cemento que dada la variación en la composición, difieren en sus propiedades mecánicas o químicas.

Además del clínquer, en la fabricación del cemento pueden emplearse puzolana (ceniza volcánica) y escoria de alto horno.

Puzolana: material siliceo-aluminoso que aunque no posee propiedades aglomerantes por si solo, las desarrolla cuando esta finamente dividido y en presencia de agua, por reacción química con hidróxido de calcio a la temperatura ambiente.

Escoria básica granulada de alto horno: producto que se obtiene por enfriamiento brusco de la masa fundida no metálica que resulta en el tratamiento de mineral de hierro en un alto horno. Este producto tiene como constituyentes principales silicato y sílico-aluminatos y su composición química es tal que cumple con el siguiente requisito:

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} > 1$$

La mezcla de clínquer, puzolana y escoria de alto horno puede dar origen a diversos tipos de cemento. Las tres categorías principales son:

- Cemento Pórtland
- Cemento Puzolánico
- Cemento Siderúrgico

En la Norma Chilena 148 también se establece:

Cemento Pórtland: es el producto que se obtiene de la molienda conjunta de clínquer y yeso y que pueda aceptar hasta un 3% de materias extrañas, excluido el sulfato de calcio hidratado.

Cemento Puzolánico: es el producto que se obtiene de la molienda conjunta de clínquer, puzolana y yeso y que puede aceptar hasta un 3% de materias extrañas, excluido el sulfato de calcio hidratado.

Cemento Siderúrgico: es el producto que se obtiene de la molienda conjunta de clínquer, escoria granulada de alto horno y yeso y que puede aceptar hasta un 3% de materias extrañas, excluido el sulfato de calcio hidratado.

En general, los rangos de composición de estos cementos son:

- Cemento Pórtland: Sin adición de puzolana ni escoria.
- Cemento Puzolánico: Hasta un 30% de puzolana.
- Cemento Siderúrgico: Hasta un 30% de escoria.

3.5 MEZCLA DE POLVOS Y CEMENTO

El compuesto principal que contiene el cemento es óxido de calcio que al mezclarse con agua, forma hidróxido de calcio según la siguiente reacción.^[7]



Por otra parte, la mezcla de hidróxido de calcio con óxidos de arsénico produce una reacción exotérmica como las que se describen a continuación.^[5]



En ambas reacciones, se tiene una variación de entalpía negativa lo que indica que la reacción es exotérmica, es decir, genera calor.

3.6 REGULACIÓN AMBIENTAL

El arsénico ha sido clasificado, según la Agencia Internacional de Investigaciones del Cáncer (IARC), como un agente cancerígeno comprobado. Con el fin de proteger la salud de las personas y los recursos naturales renovables, el Gobierno de Chile estableció en 1999, mediante decreto supremo, la "Norma de Emisión para la regulación del contaminante arsénico emitido al aire" (DS 165/99).

Las fundiciones de cobre han debido aplicar diferentes metodologías tendientes al cumplimiento de dicha norma. La recirculación de los polvos de fundición no es favorable en términos ambientales ya que se aumentan drásticamente las emisiones al aire. Por esta razón, la eliminación de los polvos de fundición de los circuitos es una alternativa para disminuir las emisiones de arsénico en una fundición. De acuerdo a un modelo simplificado desarrollado por Rozas^[3], donde se asume que la totalidad de los polvos corresponde a partículas secundarias, las diferencias que se producen entre las situaciones extremas; es decir, al no recircular los polvos y al recircularlos completamente, pueden llegar al 79%, cifra bastante significativa.

Al eliminar los polvos de los circuitos del proceso de fundición, surge la necesidad de disponer de un sistema de tratamiento para estos mismos, ya que el contenido de arsénico los vuelve altamente peligrosos. El manejo y la disposición de residuos arsenicales está regulado a través del Reglamento de Manejo Sanitario sobre Residuos Peligrosos (DS 148/03)^[2]. Sin embargo, en este reglamento se hace referencia a escorias de fundición, estableciéndose lo siguiente:

Artículo 23:

"Para efectos de la aplicación del presente reglamento y siempre que la disposición final no se realice en conjunto con residuos sólidos domésticos u otros similares, los siguientes residuos mineros masivos que provengan de las operaciones de extracción, beneficio o procesamiento de minerales no serán considerados peligrosos:

- a) los estériles,*
- b) los minerales de baja ley,*
- c) los residuos de minerales tratados por lixiviación,*
- d) los relaves y*
- e) las escorias.*

No obstante, la Autoridad Sanitaria podrá, en casos calificados, requerir de un generador la caracterización de sus residuos mineros masivos. La Autoridad Sanitaria podrá en todo caso muestrear, analizar y caracterizar la peligrosidad de dichos residuos toda vez que lo estime oportuno".

Dicho artículo considera que las escorias, por sus características no contienen sustancias que puedan otorgarles toxicidad. El reglamento define como Toxicidad, la capacidad de una sustancia de ser letal en baja concentración o de producir efectos tóxicos acumulativos, carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos.

Por otra parte, el Artículo 90 establece que cualquier residuo que tenga como constituyentes o contaminantes, arsénico o compuestos de arsénico, debe considerarse como peligroso a menos que mediante los test señalados en el reglamento se demuestre que la toxicidad correspondiente al tipo de riesgo no existe.

La forma en que se encuentre el arsénico, genera distintas categorías de toxicidad. El arsénico en los polvos de fundiciones se encuentra como óxido, que corresponden a sustancias con toxicidad aguda. Sin embargo, al generar la mezcla con cemento, el arsénico se transforma en arsenatos y arsenitos de calcio y el riesgo en este caso tiene que ver con la toxicidad extrínseca. Según el reglamento, un residuo tendrá la característica de toxicidad extrínseca cuando su eliminación pueda dar origen a una o más sustancias tóxicas agudas o tóxicas crónicas en concentraciones que pongan en riesgo la salud de la población.

Para poder descartar escorias o relaves que incluyan mezclas de polvos y cemento, es necesario demostrar que la eliminación de arsénicos desde estos residuos está por debajo de los niveles que el Reglamento considera peligrosos.

El Artículo 23 establece además, que para la caracterización de la toxicidad extrínseca de los residuos masivos mineros, se debe emplear el método de "Lixiviación por Precipitación Sintética", que corresponde a un test de lixiviación desarrollado por la EPA (US Environmental Protection Agency), específicamente al Test EPA 1312 (SPLP).

Por otra parte, en el Artículo 14, se señala que la concentración máxima de arsénico permitida en solución luego de realizar el test de toxicidad es de 5 (mg/l).

3.7 PRUEBAS DE TOXICIDAD EXTRÍNSECA

Existen diversas pruebas de estabilidad que permiten caracterizar la toxicidad de un residuo. La EPA ha desarrollado diferentes test que simulan las condiciones del medio ambiente a las que pueden verse sometidas los residuos. La legislación chilena menciona los Test EPA 1312 y 1311.

Bastías^[8], realizó un estudio que señala que el Test EPA 1311 (TCLP) es más estricto que el Test EPA 1312 (SPLP) ya que logra remover una mayor cantidad de impurezas a la solución lixivante. En particular, para el caso del arsénico, la concentración en la solución lixivante producto del Test EPA 1311 es mucho mayor a la obtenida con el Test EPA 1312.

La preocupación por los efectos dañinos que puede tener el arsénico producto de su toxicidad, ha ido en aumento constante. Por esta razón, diversos organismos se enfocan actualmente a la minimización de los niveles aceptados. A fines del 2001, la EPA bajó el nivel permitido de contaminación máxima para el agua potable de 50 ($\mu\text{m/l}$) a 10 ($\mu\text{m/l}$), límite que entró en vigencia el año 2006.^[9]

Por la preponderancia mundial de la EPA y debido al interés global de reducir los riesgos asociados a la contaminación por arsénico, es probable que en los próximos años, la legislación chilena también disminuya los niveles máximos aceptados en el agua potable. Ya que el agua puede contaminarse por las características geológicas de las rocas y suelos que atraviesa o por las actividades humanas, es probable también, que las modificaciones afecten el sector minero, ya sea mediante reducciones de los niveles aceptados en los test de lixiviación o bien mediante el reemplazo de los test actuales por otros más estrictos.

3.7.1 Test EPA 1311

Toxicity Characteristic Leaching Procedure: TCLP, EPA Method 1311

(U.S. EPA, 1984)^[8]

Fue desarrollado en 1984 bajo la Enmienda de Residuos Sólidos Peligrosos del RCRA y es el método regulador de la EPA para la clasificación de residuos como peligrosos o no peligrosos, en cuanto a toxicidad.

El TCLP determina la movilidad de determinados constituyentes tóxicos de un residuo, ya sean de origen orgánico o inorgánico.

Se emplea como líquido lixivante una mezcla de ácido acético e hidróxido de sodio.

Si las concentraciones del elemento tóxico en la solución lixivante son mayores a las establecidas en el CFR 40 (1992), el residuo se considera peligroso por sus características de toxicidad.

3.7.2 Test EPA 1312:

Synthetic Precipitation Leaching Procedure: SPLP, EPA Method 1312

(U.S. EPA, 1988)^[8]

Este método simula la lluvia ácida y permite evaluar el impacto que pueden tener suelos contaminados en las aguas subterráneas.

El SPLP determina la movilidad de los constituyentes, sean estos orgánicos o inorgánicos, presente en aguas residuales, suelos y residuos.

Se emplea como líquido lixivante una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico.

3.8 TRATAMIENTO POLVOS DE FUNDICIÓN

El tratamiento de los polvos de fundición para la estabilización de arsénico contenido en ellos se realiza hoy en día, exclusivamente por procedimientos hidrometalúrgicos.

Se emplea una lixiviación ácida para disolver el arsénico y luego llevarlo a arsenato/arsenito de calcio o bien a lixiviación alcalina para llevar los óxidos de arsénico a arsenato/arsenito férrico.

El tratamiento hidrometalúrgico es de alto costo, sin embargo, diversos trabajos señalan que los compuestos de arsénico generados por estos procesos, no son completamente estables para su disposición libre de manera segura.^{[8],[9]}

El caso más riesgoso corresponde a la producción de arsenato/arsenito de calcio por lixiviación ácida de los polvos de fundición, ya que los arsenatos y arsenitos que no contienen hierro no son suficientemente estables para su disposición segura^{[10],[11]}

Si bien los compuestos de hierro son más estables, mantienen la condición de solubilidad con el riesgo de lixiviación de arsénico asociado.

3.8.1 Antecedentes Bibliográficos

El tratamiento de los polvos de fundición, en general transforma los óxidos de arsénico a compuestos de calcio o hierro. La solubilidad de dichos compuestos arsenicales ha sido objeto de diversos estudios.

Harris y Krause^[10] realizaron análisis de información contenida en literatura técnica, estableciendo que tanto arsenatos/arsenitos de calcio y arsenato de hierro pueden lixiviar cantidades de arsénico. En su investigación establecen que si bien la solubilidad de los arsenatos férricos es muy baja, es finita, por lo cual una pequeña cantidad de arsénico sería lixiviada continuamente desde los residuos sólidos si éstos se dispusieran en botaderos. En el caso de los arsenitos de calcio, hay consenso en que, en forma liberada no son suficientemente estables para su disposición segura.

Se han realizado investigaciones de adición de arsénico a escorias como arsenatos férrico, las cuales han indicado que este proceso no es factible, ni aplicable a nivel industrial.^[12]

Riveros y Utigard^[13] realizaron pruebas para intentar fijar arsenato férrico en escoria, verificando que para temperaturas menores a 900° el arsénico podía fijarse en la escoria, pero sobre 1000 °C el arsenato se descompone rápidamente y el arsénico se volatiliza.

Twidwell y Mehta^[14], estudiaron la posibilidad de mezclar los polvos de fundición con materiales aglomerantes, encontrando evidencias de que la adición a las escorias de estas mezclas que contienen arsénico en forma de arsenatos/arsenitos de calcio, es una alternativa viable de fijación de arsénico. Los compuestos de arsénico logran disolverse efectivamente en la escoria fundida.

Machingawuta y Broadbent^[11], realizaron una investigación con resultados que indican que era posible incorporar compuestos de arsénico y calcio en las escorias industriales dando por resultado escorias finales que contenían hasta 5 % de As y que podían considerarse ambientalmente estables. Señalan además, que el potencial de oxígeno dentro de las escorias, es el parámetro más crucial que influencia la estabilidad ambiental. Se emplearon compuestos de calcio porque se descomponen a mayor temperatura que los de compuestos de hierro, lo que

permitiría una disolución completa en la escoria evitando la volatilización del arsénico. La cantidad de arsénico retenida en las escorias fue mayor a medida que el contenido de óxido férrico de las escorias se incrementa. Además concluyeron que la estabilidad ambiental aumenta al enfriar rápidamente las escorias ya que se disminuye la lixiviabilidad del arsénico en comparación a un enfriamiento lento.

Lurashi^[15], estudió la fijación de arsénico en escorias de descarte, corroborando que éstas tienen un alto potencial de disolución de arsénico y que los resultados tienen relación directa con el nivel de oxidación de la escoria. En su estudio empleó diversas mezclas, obteniendo el mejor resultado con un producto especial compuesto por un 15 % de arsenito de calcio, 80% de sulfato de calcio hidratado (yeso) y 1% de hidróxido de cobre en base seca y 4% de humedad. La mayor fijación lograda fue de un 96% y se obtuvo al incorporar la mezcla en forma de briqueta, en una dosificación del 25%, con razón Ca/As de 6 y para un tiempo óptimo de digestión de 120 minutos. Después de este tiempo el arsénico se comienza a volatilizar.

Lurashi^[15], también analizó la fijación de arsenato de calcio y mezclas de arsenitos de calcio y yeso (razón 1:2), obteniendo una fijación máxima de 64 y 95% respectivamente al adicionarlos en forma de briquetas con una razón $Fe+3/Fe+2 = 1$. Además, la adición directa de los compuestos al baño fundido otorgó baja fijaciones, con un máximo del 39%.

3.8.2 Patentes

Patentes Nacionales

Se realizó una búsqueda de patentes relacionadas con el tema en estudio, para determinar si se han desarrollado procesos similares. Para esto, se revisó la base de datos del Departamento de Propiedad Industrial.^[16]

A continuación se presentan las patentes nacionales relacionadas con la estabilización de arsénico.

1. Título: Procedimiento hidrometalúrgico por vía ácida de remoción de arsénico desde polvos de fundición de concentrados y fijación como arsenato férrico.

Estado: Concedida

Nº Registro Patente: 35227

Año Registro: 1986

Dueño Patente de Invención: Codelco International Limited

Descripción: Proceso caracterizado por comprender en combinación: lavado o lavados con agua para separar valores solubles de cobre y zinc susceptibles de ser recuperados, empleo de lixiviación ácida y férrica para solubilizar las impurezas, que una vez removidas del sólido dejan un residuo que contiene cobre libre de arsénico susceptible de ser beneficiado en fundición y tratamiento en autoclave de la solución restante para precipitar el arsénico con la mencionada etapa de precipitación, empleando una solución de ácido sulfúrico y sulfato férrico en caliente.

2. Título: Procedimiento hidrometalúrgico por vía alcalina de remoción de arsénico desde polvos de fundición de concentrados y fijación como arsenato de calcio.

Estado: Concedida

Nº Registro Patente: 35046

Año Registro: 1985

Dueño Patente de Invención: Codelco International Limited

Descripción: Procedimiento caracterizado porque el arsénico es disuelto por medio de una solución caliente de soda y precipitado por medio de una solución de cal.

3. Título: Procedimiento para la fijación y estabilización de compuestos arsenicales en escorias de descarte de fundición.

Estado: Concedida

Nº Registro Patente: 38949

Año Registro: 1995

Dueño Patente de Invención: Corporación Nacional del Cobre y Centro de Investigación Minero Metalúrgica (CIMM)

Descripción: Procedimiento caracterizado por ser efectuado por medio de las etapas siguientes: oxidación de la escoria de descarte fundida, incorporación del compuesto arsenical y digestión-fijación del compuesto arsenical en el interior del baño oxidado de escoria, que permite obtener una escoria con alto contenido de arsénico. El agente oxidante puede ser aire, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno, inyectado como gas al interior del baño fundido de escoria.

4. Título: Proceso para tratar polvos de fundición de cobre que comprende lixiviar a temperatura ambiente con ácido sulfúrico, filtración, purificación del líquido y fijación del arsénico, recuperación de bismuto y obtención de un sólido apto para la fundición.

Estado: Sin resolver

Nº Solicitud: 00355-1992

Año Solicitud: 1992

Solicitante: Corporación Nacional del Cobre

Descripción: Procedimiento caracterizado por comprender etapas de lixiviación ácida, espesamiento agregando floculantes y purificación de la pulpa emergente precipitando las impurezas, principalmente de As y Bi, las que pueden descartarse, o bien, si se justifica, ser sometidas a otro procesamiento.

5. Título: Procedimiento de estabilización de arsénico por conversión térmica de arsenatos amorfos inestables en escorodita durante el tratamiento de efluentes arsenicales.

Estado: Sin resolver

Nº Solicitud: 02620-2001

Año Solicitud: 2001

Solicitante: Corporación Nacional del cobre, Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia, S.A.

Descripción: Procedimiento caracterizado por comprender las siguientes etapas orientadas a la conversión térmica de precipitados de arsenatos férricos amorfos en escorodita

Patentes Internacionales

Análogamente, se realizó una búsqueda de patentes similares al tema en estudio, en la base de datos de la Organización Mundial de la Propiedad Industrial (WIPO).^[17]

La Organización Mundial de la Propiedad Intelectual pertenece al Sistema de las Naciones Unidas. Forman parte de esta organización 182 estados, dentro de los cuales se encuentran los principales estados generadores de tecnologías.

Si bien, Rusia no está incluida dentro de estos estados, la Base de datos de la Organización Mundial de la Propiedad Industrial, incluye una colección de las patentes rusas.

La búsqueda de patentes internacionales no arrojó resultados compatibles.

4. MATERIALES, METODOLOGÍA Y ALCANCES

Esta investigación pretende estudiar y desarrollar un método efectivo de estabilización de arsénico en escorias de fundición de cobre que cumpla con las normativas ambientales.

El programa de investigación incluye análisis conceptual y pruebas a nivel de laboratorio.

4.1 MATERIALES

4.1.1 Escorias

El estudio se enfoca a la fijación y estabilización de arsénico en escorias de descarte, provenientes de los hornos de limpieza de escoria de Fundición Chagres de Anglo American Chile.

Se ha determinado el uso de este tipo de escorias debido a que se pretende generar un producto que pueda ser retirado de los circuitos de la fundición y descartado de manera segura. Por esto, la totalidad de las pruebas corresponden a experimentos con este tipo de escoria.

a.- Composición química.

La composición química de la escoria empleada en las pruebas de laboratorio, se presenta en la Tabla N° 4.1

Tabla N° 4.1 Composición química escoria.

| Elemento / Compuesto | Contenido [%] |
|--------------------------------|---------------|
| Cu | 1,1 |
| Fe | 41,8 |
| Fe ₃ O ₄ | 14,2 |
| SiO ₂ | 30,1 |
| As (ppm) | 500 |

b.- Análisis Microscópico

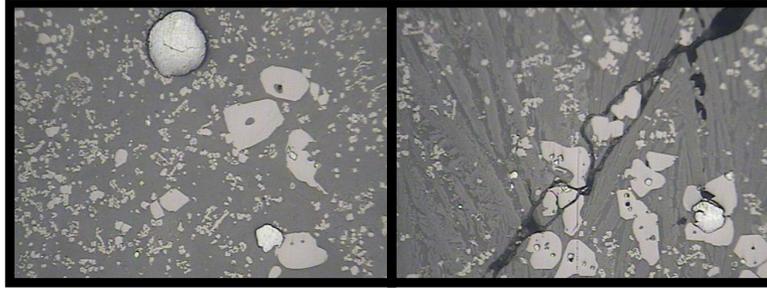


Figura N° 4.1 Fotografías microscópicas Escoria de Descarte HLE (100x)

La imagen anterior, muestra partículas de metal blanco presente en la escoria de descarte proveniente de horno de limpieza de escoria. La matriz presenta magnetita, tanto primaria como secundaria. Esta última se observa con dificultad debido al menor tamaño que presenta. Se observan además, pequeñas partículas amarillentas que corresponden a mata.

4.1.2 Cemento

a.- Definición del Tipo de Cemento a Emplear.

En primer lugar, para determinar el tipo de cemento a emplear, se comparan, desde el punto de vista técnico y económico, los tres tipos básicos de cementos existentes en el mercado, esto es, cemento Pórtland, cemento Puzolánico y cemento Siderúrgico.

Los parámetros principales considerados para estas comparaciones son el contenido de CaO y el precio del cemento. A continuación se presentan dichos parámetros para cada uno de los cementos comparados.

Cemento Pórtland:

Contiene un 64 % de óxido de calcio, porcentaje que dado el proceso productivo es constante. Es un 40% más caro que los otros cementos.

Cemento Puzolánico

Debido al proceso productivo, su porcentaje de óxido de calcio es variable según la partida. Puede contener entre un 30 y un 55% de CaO.

Cemento Siderúrgico

Debido al proceso productivo, su porcentaje de óxido de calcio es variable según la partida. Puede contener entre un 35 y un 45% de CaO. Es similar en valor al cemento Puzolánico.

Justificación Técnica

El proceso teórico de fijación del arsénico se basa en la reacción del CaO con agua para formar Ca(OH) y la posterior reacción del hidróxido de calcio con los óxidos de arsénico para la formación de compuestos arsenicales más estables. Por lo tanto, el contenido de CaO en el cemento es preponderante en la selección del tipo de cemento. El hecho de que no se pueda establecer un contenido relativamente constante de óxido de calcio en los cementos Puzolánico y Siderúrgico, dificulta su utilización a nivel industrial, ya que obligaría a variaciones constantes de las proporciones empleadas en la mezcla de polvo y cemento, lo que complica innecesariamente el proceso.

Por otra parte, dado que el contenido de CaO es mayor en el cemento Pórtland, se requiere una menor masa para satisfacer un requerimiento determinado de CaO, lo que disminuye el volumen de los residuos y además reduce el ingreso de compuestos no requeridos al sistema. En el caso de los cementos Puzolánico y Siderúrgico, estos contienen porcentajes de SiO₂ mucho mayores lo que podría afectar negativamente la viscosidad de la escoria, dificultando el proceso.

Por lo tanto, en virtud de generar una alternativa de fijación de arsénico que pueda ser implementada a nivel industrial, se opta por el uso de cemento Pórtland ya que, además de minimizar volumen de los residuos y los efectos sobre la viscosidad de la escoria, su contenido de arsénico es conocido y constante lo que permitirá establecer condiciones óptimas estándares para la estabilización de arsénico en la escoria, facilitando su aplicación a escalas mayores a las de laboratorio.

Justificación Económica

Desde el punto de vista económico, se puede realizar una comparación en cuanto a los costos asociados a cada cemento.

Como las características de los cementos Siderúrgico y Puzolánico son similares, se considerará para el análisis, el caso promedio, representativo tanto del cemento Puzolánico como del cemento Siderúrgico.

La comparación tiene como base los siguientes parámetros:

- Cemento Puzolánico/Siderúrgico de un 40 % CaO
- Cemento Pórtland de un 64% de CaO.
- Costo cemento Puzolánico/Siderúrgico: 180 US\$/t (100.000 \$/t)
- Costo Cemento Pórtland: 252 US\$/t (140.000\$/t)
- Comparación basada en cantidad estequiométrica de cemento requerida para que reaccione todo el arsénico presente en 1 tonelada de polvo Lurgi con 90,000 ppm de arsénico.

Dado que los contenidos de CaO, para el caso 100% trióxido de arsénico, la cantidad de cemento requerida estequiométricamente para 1 tonelada de polvo, es de 53 kg en el caso del cemento Pórtland y de 96 kg para cemento Puzolánico/Siderúrgico. Con esto, para los precios mencionados, el costo total asociado al cemento Puzolánico/Siderúrgico es de 17 US\$, mientras que para el caso del cemento Pórtland, el costo total es de 13 US\$.

En el caso 100% pentóxido de arsénico, la cantidad de cemento requerida estequiométricamente para 1 tonelada de polvo es de 158 kg en el caso del cemento Pórtland y de 289 kg para cemento Puzolánico/Siderúrgico. Con esto para los precios mencionados, el costo total asociado al cemento Puzolánico/Siderúrgico es de 40 US\$, mientras que para el caso del cemento Pórtland, el costo total es de 52 US\$.

Así, es posible justificar el uso del cemento Pórtland desde el punto de vista económico, ya que aunque es un de costo 40% mayor a los otros cementos, su alto contenido de CaO (especie de interés) lo hace más conveniente al requerirse una menor cantidad para satisfacer los requerimientos estequiométricos.

En resumen, a pesar de que los cementos Puzolánico y Siderúrgico son de costos más bajos, tienen un porcentaje de CaO variable, lo que dificulta la definición de un procedimiento estándar para fijación de arsénico. Además para un requerimiento de óxido de calcio determinado, se requiere mayor masa de cemento Puzolánico/Siderúrgico que de cemento Pórtland, lo que en definitiva genera un mayor costo y por otra parte, aumenta el volumen final de la escoria e introduce mayor cantidad de impurezas al sistema, siendo la sílice el elemento más preocupante ya que podría superarse el contenido máximo admisible en la escoria para que esta se encuentre dentro de las condiciones óptimas de viscosidad.

De aquí en adelante, se hablará únicamente de "cemento", asumiendo que en todos los casos, éste corresponde a cemento Pórtland.

4.1.3 Cemento Pórtland

a.- Composición química

La composición química del cemento Pórtland empleado, se presenta en la Tabla N° 4.2.

Tabla N° 4.2 Composición química Cemento Pórtland

| Elemento / Compuesto | Contenido [%] |
|--------------------------------|---------------|
| CaO | 24.65 |
| SiO ₂ | 21 |
| Al ₂ O ₃ | 4.7 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.3 |
| MgO | 3 |
| SO ₃ | 2.3 |
| K ₂ O | 0.3 |
| Na ₂ O | 0.1 |

b.- Análisis Microscópico

La visualización del Cemento mediante un microscopio electrónico de luz polarizada, permitió corroborar que éste no contiene especies metálicas.

La imagen siguiente muestra 2 fotografías obtenidas en un microscopio electrónico de luz polarizada, con aumento 100x. Todas las especies presentes aparecen en color gris, indicando su naturaleza no metálica.

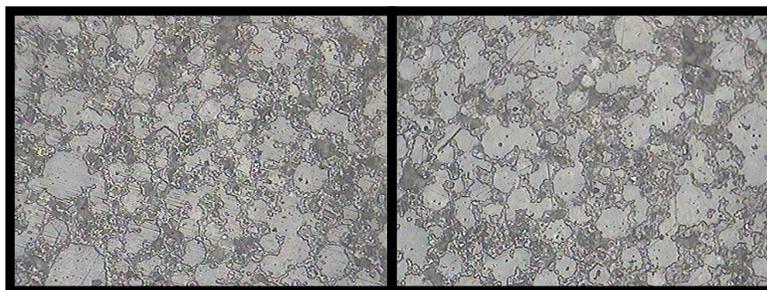


Figura N° 4.2 Fotografías microscópicas Polvo Lurgi (100x)

4.1.4 Polvos de fundición

Se emplean polvos de precipitador Electrostático Lurgi con alto contenido de arsénico (superior a 90.000 ppm).

a.- Composición química

La composición química de los polvos de fundición empleados, correspondientes a polvos de Precipitador Electrostático Lurgi, se presenta en la Tabla N° 4.3.

Tabla N° 4.3 Composición química Polvo Lurgi.

| Elemento / Compuesto | Contenido [%] |
|--------------------------------|---------------|
| Cu | 24.65 |
| Fe | 9.46 |
| Fe ₃ O ₄ | 3.6 |
| SiO ₂ | 2.29 |
| S | 11.3 |
| As (ppm) | 96,013 |

b.- Análisis Microscópico

La visualización del Polvo Lurgi mediante un microscopio electrónico, de luz polarizada, permitió determinar que el parte del cobre presente, se encuentra como sulfuro, siendo la especie principal la calcopirita. Además, el polvo contiene pequeñas cantidades de cobre metálico y metal blanco.

La Figura N° 4.3 muestra 3 fotografías obtenidas en un microscopio electrónico con aumento 100x. Las partículas más claras (amarillentas) corresponden a calcopirita.

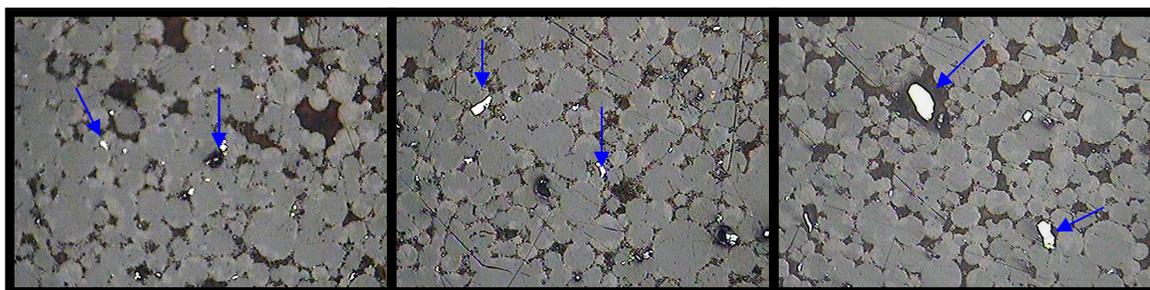


Figura N° 4.3 Fotografías microscópicas Polvo Lurgi (100x)

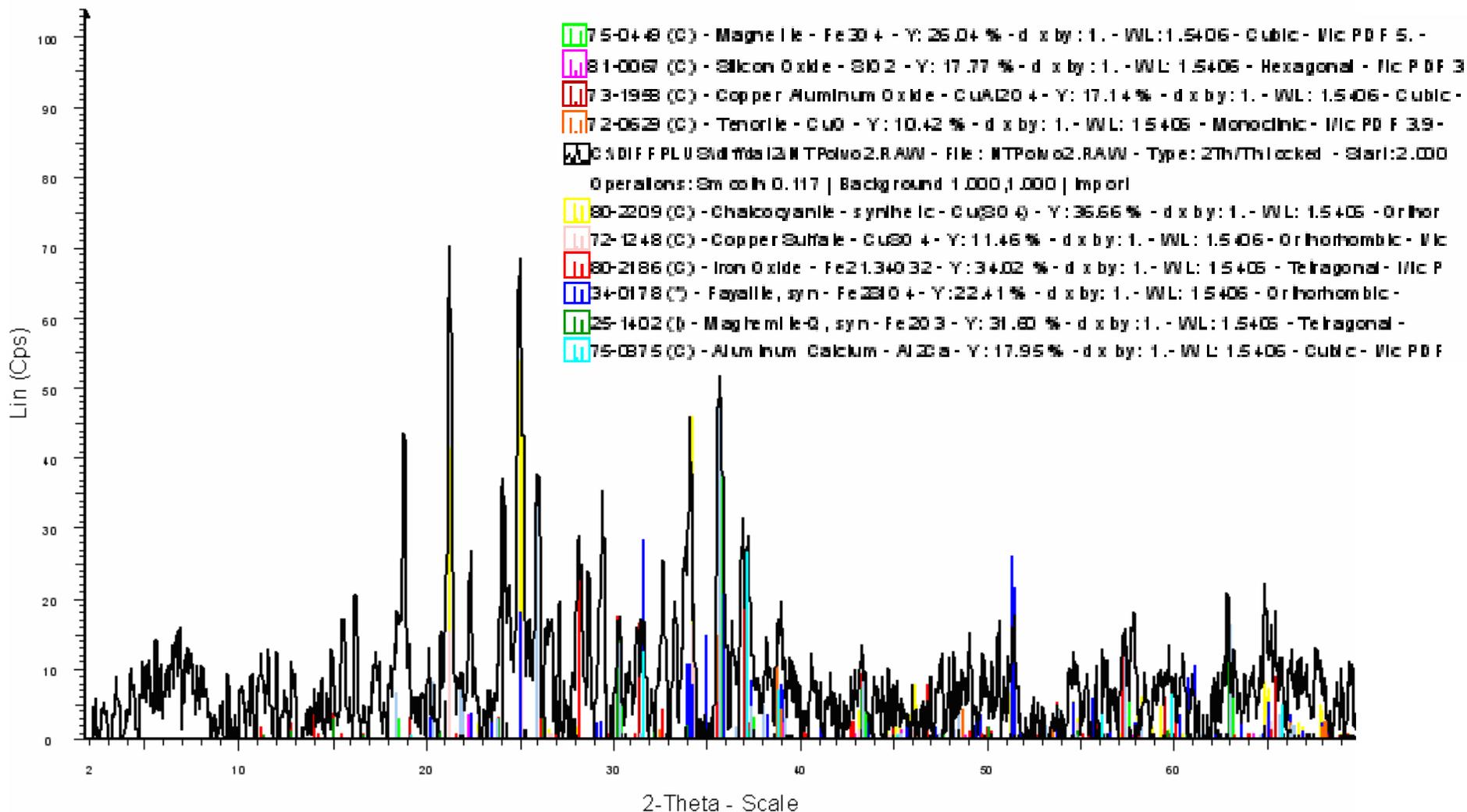
c.- Difracción de Rayos X

Los principales compuestos reconocidos dentro del Polvo Lurgi mediante difracción de rayos X, se presentan en la Tabla N° 4.4. Es importante destacar la imposibilidad de detectar compuestos de arsénico mediante esta técnica y que, a diferencia del análisis microscopio, la difracción permite detectar cobre como sulfato, el cual no es reconocido al microscopio de luz polarizada. El Gráfico N° 4.1 presenta el difractograma.

Tabla N° 4.4 Resultados Difracción de Rayos X Polvo Lurgi

| Nombre | Fórmula |
|------------------|----------------------------------|
| Sulfato de cobre | CuSO ₄ |
| Oxido de Silicio | SiO ₂ |
| Magnetita | Fe ₃ O ₄ |
| Tenorita | CuO |
| Fayalita | Fe ₂ SiO ₄ |

Gráfico N° 4.1 Diafractograma Polvo Lurgi



4.1.5 Pruebas de Toxicidad Extrínseca

En conformidad con lo establecido en la legislación vigente, la estabilidad del producto obtenido en el proceso en estudio, se evalúa empleando el Test EPA 1312. Sin embargo, debido a antecedentes existentes que indican una mayor exigencia del Test EPA 1311, éste también se realiza para dar mayor respaldo al resultado, en relación con la estabilidad posterior de los productos, en condiciones ambientales.

a.- TEST EPA 1311: Procedimiento de Lixiviación por Característica de Toxicidad ^[8]

US Environmental Protection Agency. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

1. Reactivos.

Agua Destilada

- a.- Ácido clorhídrico (1 N), HCl
- b.- Ácido Nítrico (1 N), HNO₃
- c.- Hidróxido de sodio (1 N), NaOH
- d.- Ácido acético glacial, CH₃COOH
- e.- Solución lixivante TCLP N°1: Se prepara agregando 5.7 ml de CH₃COOH a 500 ml de agua destilada, luego se añaden 64.3 ml de NaOH (1 N) y se diluye hasta 1 litro. La solución preparada correctamente debe tener un pH de 4.93 + 0.05.
- f.- Solución lixivante TCLP N°2: Se prepara diluyendo 5.7 ml de ácido acético glacial con agua destilada hasta 1 litro. La solución preparada correctamente debe tener un pH de 2.88 ± 0.05.

2. Determinación de la solución lixivante adecuada.

- a.- Si es necesario, se debe reducir el sólido hasta un tamaño de partículas de, aproximadamente, 1 mm de diámetro o menos.
- b.- Se pesa una porción de 5.0 g de residuo sólido y se transfiere a un matraz de 250 ml.
- c.- Se agregan 95 ml de agua destilada al matraz, se cubre con un vidrio reloj y se agita vigorosamente durante 5 min, usando un agitador magnético. Se mide y registra el pH.

- d.- Si el pH es menor a 5.0, se debe usar la solución lixivante N° 1 y, se procede a la siguiente etapa.
 - e.- Si el pH es mayor a 5, se debe agregar 3.5 ml de HCl (1 N), se agita suavemente, se cubre con un vidrio reloj, se calienta a 50 °C y se mantiene a esa temperatura durante 10 minutos.
 - f.- Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente y se registra el pH. Si el PH es menor a 5.0, se debe usar la solución lixivante N° 1. SI el pH es mayor a 5.0, se debe usar la solución lixivante N° 2 y se procede con la siguiente etapa.
3. Determinación de la cantidad de solución lixivante.
- a.- La cantidad de solución lixivante equivale a 20 veces el peso de la muestra de residuo y se debe agregar al dispositivo de extracción.
4. Extracción.
- a.- Se pesa una porción de 5.0 g de residuo sólido y se transfiere a un matraz de 250 ml.
 - b.- Se agrega, lentamente, la cantidad de solución lixivante calculada (100 ml) al matraz. Se cierra la botella firmemente. Se asegura en un dispositivo de agitación por rotación y, se agita a una velocidad constante durante 18 + 2 horas.
 - c.- La botella se debe abrir periódicamente (después de 15, 30, 60 minutos) para liberar el exceso de presión.
 - d.- Luego de la extracción, se separa el material del matraz en sus fases líquidas y sólidas, por medio de centrifugación a una velocidad de 5000 rpm durante 5 min.
 - e.- Una vez obtenido el extracto TCLP (parte líquida de la filtración), se debe registrar el pH del extracto TCLP y se debe conservar para su análisis.
 - f.- El extracto TCLP se debe analizar de acuerdo a métodos analíticos apropiados.

b.- TEST EPA 1312: Procedimiento de Lixiviación por Precipitación Sintética^[8]

US Environmental Protection Agency. Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)

1. Reactivos.

- a.- Agua destilada
- b.- Ácido sulfúrico / Ácido nítrico (mezcla por ciento en peso 60/40) H₂SO₄/HNO₃ Se mezclan cuidadosamente 60 g de ácido sulfúrico concentrado con 40 g de ácido nítrico concentrado. Si se prefiere, se puede preparar una mezcla ácida más diluida de H₂SO₄/HNO₃.
- c.- Solución lixiviante SPLP N°1: Se prepara agregando la mezcla H₂SO₄/HNO₃ 60/40 (p/p), o de una dilución conveniente, al agua destilada hasta que el pH es 4.2 + 0.05. La solución lixiviante SPLP N° 1 se utiliza para determinar la lixiviación del suelo, y la lixiviación de residuos y aguas residuales.
- d.- Solución lixiviante SPLP N°2: Se prepara agregando la mezcla H₂SO₄/HNO₃ 60/40 (p/p), o de una dilución conveniente, al agua destilada hasta que el pH es 5.00 + 0.05. La solución lixiviante SPLP N° 1 se utiliza para determinar la lixiviación del suelo.

2. Determinación de la solución lixiviante adecuada.

- a.- Para determinar la lixiviación de residuos se utiliza la solución lixiviante SPLP N°1, llamada de ahora en adelante solución lixiviante.
- b.- Determinación de la cantidad de solución lixiviante.
- c.- La cantidad de solución lixiviante equivale a 20 veces el peso de la muestra de residuo y se debe agregar al dispositivo de extracción.

3. Extracción.

- a.- Se pesa una porción de 5.0 g de residuo sólido y se transfiere a un matraz de 250 ml.
- b.- Se agrega, lentamente, la cantidad de solución lixiviante calculada (100 ml) al matraz. Se cierra la botella firmemente. Se asegura en un dispositivo de agitación por rotación y, se agita a una velocidad constante durante 18 + 2 horas.

- c.- La botella se debe abrir periódicamente (después de 15, 30, 60 minutos) para liberar el exceso de presión.
- d.- Luego de la extracción, se separa el material del matraz en sus fases líquidas y sólidas, por medio de centrifugación a una velocidad de 5000 rpm durante 5 min.
- e.- Una vez obtenido el extracto SPLP (parte líquida de la filtración), se debe registrar el pH del extracto SPLP y se debe conservar para su análisis
- f.- El extracto SPLP se debe analizar de acuerdo a métodos analíticos apropiados.

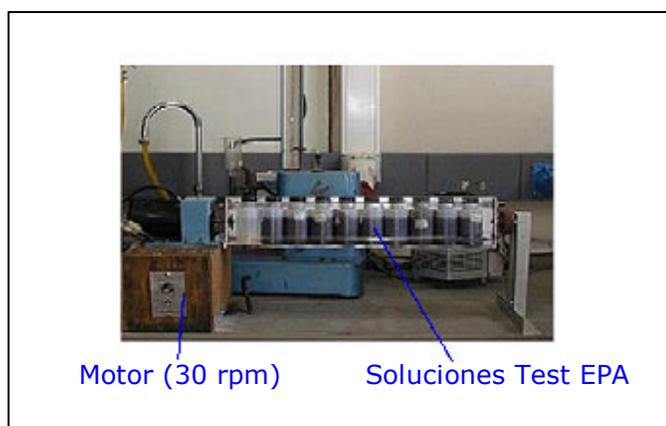


Figura N° 4.4 Agitador empleado para efectuar Test EPA

4.1.6 Análisis Químicos

Los análisis de todas las pruebas realizadas, tanto de los residuos sólidos como líquidos, son proporcionados por Anglo American Chile. El arsénico es determinado por absorción atómica.

4.2 RESUMEN DE LOS PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4.2.1 Arreglo Experimental

En las pruebas de laboratorio se emplea un arreglo experimental, que incluye los siguientes elementos principales:

- Horno Eléctrico
- Crisol de MgO de (5 cm diámetro, 15 cm largo)
- Receptáculos con NaOH (100 ml , 2N) para retención de arsénico
- Bomba de vacío

El horno empleado corresponde a un horno de resistencia eléctrica de atmósfera controlada. Para efectuar las pruebas se posiciona el crisol de MgO al interior del tubo de alúmina cargado con escoria. La incorporación de polvo de arsénico en la escoria se lleva a cabo en un crisol de MgO (5 cm diámetro, 15 cm largo).

Desde el horno, los gases emitidos por tiro inducido se direccionan a un sistema de captura y lavado de gases, consistente en filtro de papel seco, seguido por dos lavadores de gases, cada uno con 100 ml de solución de NaOH 2 N, además de una bomba de vacío que facilita la captura de gases.

A continuación, se presenta un esquema general del sistema empleado para realizar las pruebas, junto con una imagen del horno real empleado en laboratorio.

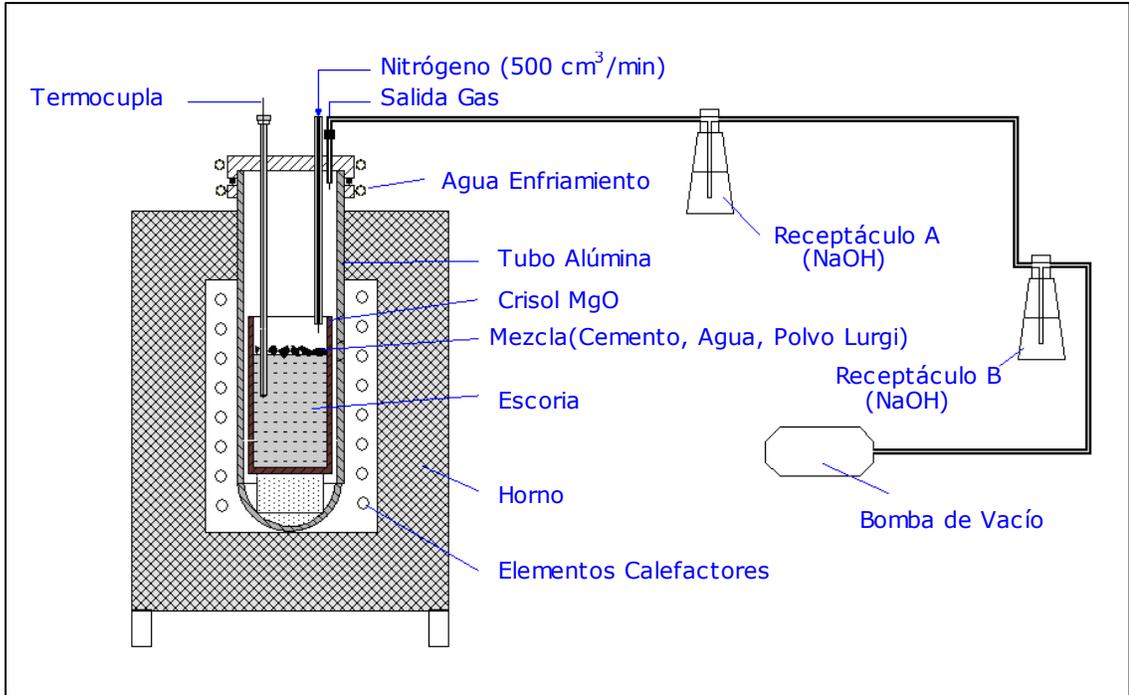


Figura N° 4.5 Esquema Arreglo Experimental

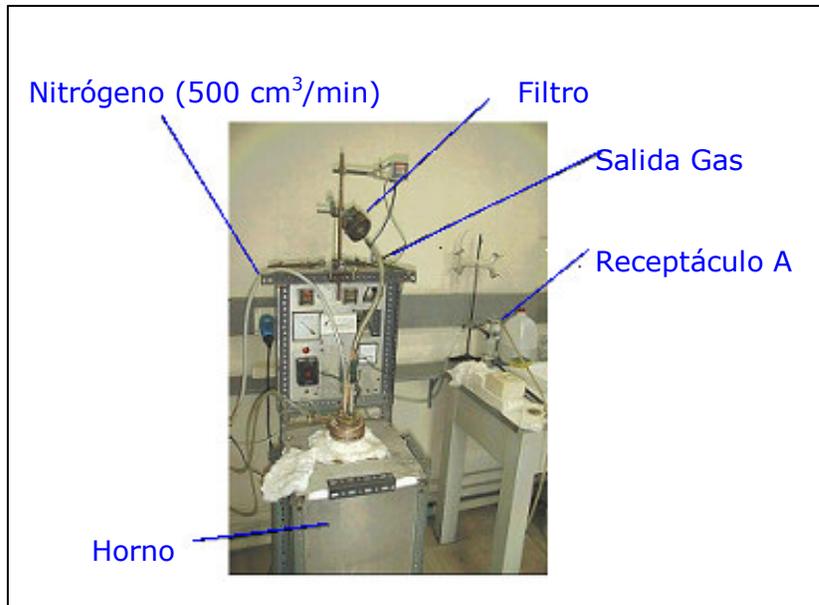


Gráfico N° 4.2 Horno Real empleado en las pruebas

4.2.2 Modelo Básico Pruebas de Laboratorio

El siguiente procedimiento experimental, corresponde al modelo básico de realización de las pruebas de adición de mezclas de polvos de fundición y cemento a escorias de fundición.

1. Preparación de la mezcla.

Los porcentajes de polvos de fundición, cemento y agua son particulares en cada prueba. El procedimiento para preparar la mezcla es el siguiente:

- a.- Se define proporción cemento polvo a emplear y la cantidad de agua.
- b.- Se pesa el cemento y el polvo por separado. Se mezclan en seco, empleando un agitador, para asegurar una mezcla homogénea.
- c.- Se adiciona el agua y se mezcla hasta homogeneizar por completo.
- d.- Se reserva la mezcla hasta que esta se encuentre completamente seca. (3 a 4 días)

2. Carga de escoria.

- a.- Se registra la masa del Crisol de MgO.
- b.- Se agregan 250 g de escoria al crisol que luego se deposita al interior del horno a temperatura ambiente.

3. Calentamiento del horno.

- a.- Se calienta el horno por aproximadamente 3 horas bajo atmósfera inerte ($500 \text{ cm}^3/\text{min N}_2$), hasta alcanzar una temperatura de $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, condición en la cual la escoria se encuentra fundida.

4. Adición de la mezcla a la escoria.

- a.- Antes de comenzar la adición se activa la bomba de vacío para ayudar a la colección de gases. Se dispone de 2 receptáculos para capturar los gases, los cuales contienen una solución de NaOH (2N) para retención arsénico.
- b.- Se divide la mezcla para adicionar en un total de 6 cargas cada 5 minutos, lo que constituye un total de 30 minutos de adición.

5. Retiro de la muestra.

- a.- Una vez adicionada la mezcla, se mantiene el horno encendido durante 30 minutos a 1250°, posteriormente se apaga y se deja enfriar hasta 900 °C. En ese momento, se retira el crisol y se ayuda al enfriamiento con agua fría.
- b.- Se registran la masa del conjunto crisol-escoria recuperado y por diferencia con la masa inicial del crisol, se obtiene la masa final recuperada.

6. Molienda.

- a.- Se emplea un mortero de ágata para reducir de tamaño la escoria obtenida.
- b.- Se tamiza la escoria con malla #100.

7. Pruebas de Lixiviación.

- a.- Se realiza Test EPA 1311 y Test EPA 1312 a la escoria resultante.

8. Análisis químico.

- a.- Se envían a análisis químico las soluciones y sólidos obtenidos como productos la prueba y de los Test EPA.

5. ANÁLISIS REACCIÓN POLVO – CEMENTO

5.1 COMPARACIÓN MASA PRE Y POST REACCIÓN.

Una vez determinado el uso de cemento Pórtland, se efectúan pruebas para comprobar que al realizar una mezcla entre polvo Lurgi, cemento y agua, efectivamente se generan las reacciones que permiten obtener arsenato/arsenito de calcio. Estas pruebas consisten en verificar si el peso final de la mezcla corresponde al que se debería obtener de acuerdo a la estequiometría de las reacciones.

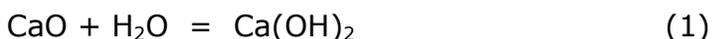
Previamente, a partir de las ecuaciones teóricas asociadas al proceso, se determinan los porcentajes requeridos para tener la razón estequiométrica entre el CaO y el arsénico, asumiendo como estado del arsénico los dos casos extremos, es decir 100% de arsénico como As(+3) y 100% como As (+5).

Caso A: 100 % Arsénico As(+3)

Para evaluar este caso se emplean los siguientes supuestos:

- Todo el arsénico presente en el polvo Lurgi se encontraría en forma de As_2O_3 . Por lo tanto, dado que el polvo tiene un 9.6% de arsénico, el contenido de As_2O_3 es de un 25.35%.
- Se asume que en el cemento únicamente el CaO reacciona, por lo que el resto de la masa se considera inerte.
- En el caso del polvo Lurgi, se considera inerte toda la masa que no corresponde a As_2O_3 .

Se tienen las siguientes reacciones: As(+3)

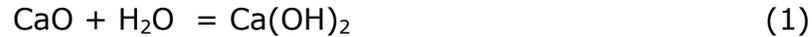


Caso B: 100 % Arsénico As(+5)

Para evaluar este caso se emplean los siguientes supuestos:

- Todo el arsénico presente en el polvo Lurgi se encontraría formando As_2O_5 . Por lo tanto, dado que el polvo tiene un 9.6% de arsénico, el contenido de As_2O_5 es de un 29.45%.
- Se asume que en el cemento únicamente el CaO reacciona, por lo que el resto de la masa se considera inerte.
- En el caso del polvo Lurgi, se considera inerte toda la masa que no corresponde a As_2O_5 .

Se tienen las siguientes reacciones



En primer lugar la reacción de hidratación del cemento (1), genera hidróxido de calcio.

En el Caso A, parte de este hidróxido reacciona con el óxido de arsénico generando arsenito de calcio y liberando agua; la otra parte del hidróxido no reacciona y permanece como tal.

En el Caso B, parte de este hidróxido reacciona con el óxido de arsénico generando arsenato de calcio y liberando agua; la otra parte del hidróxido no reacciona y permanece como tal.

Por lo tanto, en ambos casos, dada la masa inicial de los elementos secos de la mezcla, se espera que la masa de la mezcla final, una vez que ha sido secada, sea mayor debido al porcentaje de hidróxido de calcio que no reaccionó con arsénico.

La condición extrema, donde la masa final será la máxima, corresponde a una mezcla de agua y cemento con 0% de polvo puesto que todo el CaO queda finalmente como hidróxido y dado que la reacción (2) no se produce, tampoco se libera agua.

Por otra parte, la cantidad mínima de cemento requerida para que estequiométricamente todo el arsénico pueda reaccionar, define la condición extrema donde toda el agua se libera y por lo tanto, se obtiene la menor masa final.

El Gráfico Nº 5.1 muestra las curvas teóricas correspondientes a los Casos A y B, donde se presenta el peso relativo final de la mezcla (secada a temperatura ambiente) en función de la fracción de cemento empleada en la mezcla.

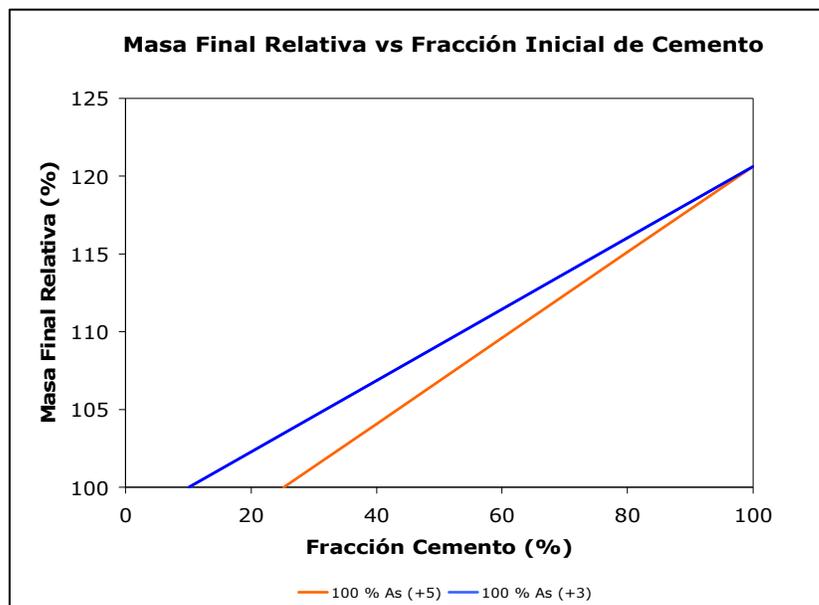


Gráfico N° 5.1 Masa Relativa Teórica Final de la mezcla en función de la Fracción Inicial de cemento

Al comparar las curvas, se observa que la diferencia entre éstas a medida que aumenta el porcentaje de cemento es mínima. Lo anterior se debe a que en tal caso, la mayor parte del CaO formado por la hidratación del cemento no reacciona, debido a que se tiene una baja cantidad de arsénico. Por esto, las masas finales tienden a ser las mismas ya que la pérdida de agua es mínima.

Si bien para bajos porcentajes de cemento, la diferencia entre ambas curvas es más notoria, no se logra tener una diferencia porcentual superior al 2%. Por esto al realizar la mezcla y comparar resultados experimentales, sólo se podrá determinar si los resultados se encuentran entre los casos extremos, sin poder discernir si el arsénico que reacciona se encuentra como trióxido o cómo pentóxido.

Preparación de Mezclas:

Se definen las siguientes razones para comparar en la curva

- Mezcla 1: 100 % de cemento
- Mezcla 2: 50 % cemento, 50 % polvo Lurgi
- Mezcla 3: 20% cemento, 80% polvo Lurgi.

Estas mezclas, son posteriormente secadas, obteniéndose los resultados que se presentan en la Tabla N° 5.1.

Tabla N° 5.1 Resultados mezclas

| % Cemento | Masa Inicial Mezcla (*) (g) | Masa Final Mezcla (g) |
|-----------|--------------------------------|--------------------------|
| 23 | 144,9 | 118,8 |
| 50 | 156,0 | 108,0 |
| 100 | 146,6 | 101,8 |

(*) Masa Inicial Mezcla incluye las proporciones de cemento indicadas anteriormente, más agua en cantidad suficiente para obtener una mezcla homogénea.

El Gráfico N° 5.2 muestra los resultados incorporados a la curva teórica.

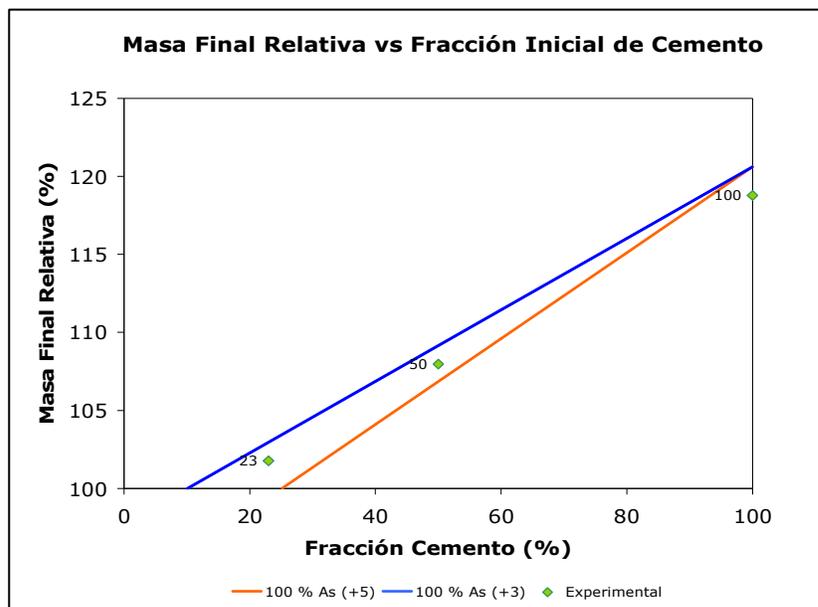


Gráfico N° 5.2 Masa Relativa final de la mezcla en función de la Fracción Inicial de cemento Experimental

En general, se observa que los resultados experimentales se ajustan a las curvas teóricas. Lo anterior indica que efectivamente las reacciones postuladas ocurren, dada la masa obtenida al final de la reacción.

La mínima diferencia que se observa entre las curvas pertenecientes a los casos extremos de 100% de AS (+3) y 100% de As(+5) permite visualizar que, para altos contenidos de cemento en la mezcla, asumir una distribución de arsénico en los polvos no genera un error considerable.

5.2 DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD

Para comprobar la formación de los compuestos arsenicales mencionados (arsenato y arsenito de calcio), se construyen diagramas de estabilidad a diferentes temperaturas. Para esto, se asume una igual proporción inicial de As_2O_3 y As_2O_5 . Cada diagrama muestra los compuestos que se obtienen al variar la cantidad de CaO presente.

El Gráfico N° 5.3 corresponde al diagrama de estabilidad a 25°C (temperatura ambiente) y 1 bar de presión.

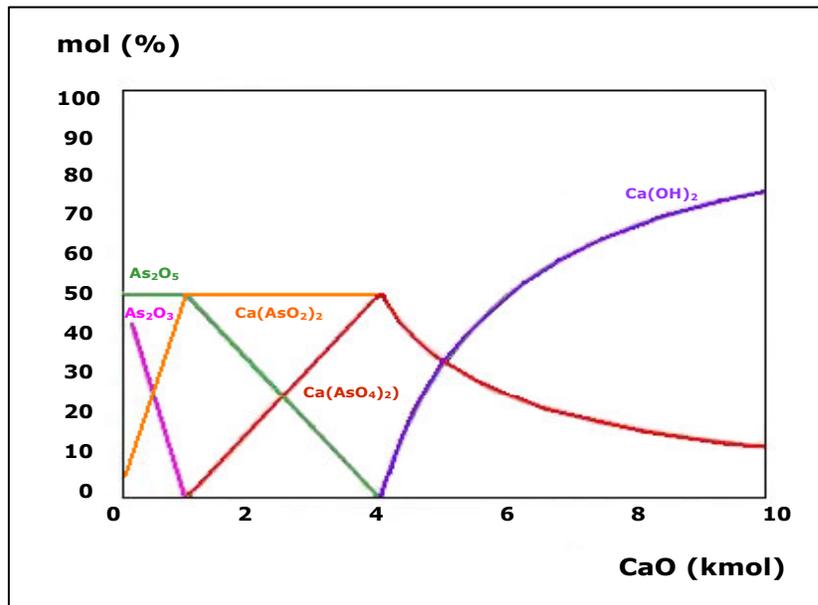


Gráfico N° 5.3 Diagrama de Estabilidad 25 °C

El gráfico anterior ilustra el caso inicial, es decir lo que sucede al momento de preparar la mezcla. Se ratifica la formación de los compuestos arsenicales mencionados. Inicialmente el sistema contiene los óxidos de arsénico en igual proporción. Al comenzar a adicionar CaO , los óxidos desaparecen y comienzan a aparecen nuevos compuestos arsenicales más estables (arsenato y arsenito de calcio). Si se continúa aumentando la cantidad de CaO , todo el arsénico para a arsenato de calcio y el CaO en exceso forma hidróxido de calcio. Se puede establecer que para cantidades de CaO mayores al doble del total de óxidos de arsénico presentes, el sistema se estabiliza en arsenato e hidróxido de calcio.

El Gráfico N° 5.4 corresponde al diagrama de estabilidad a 1250°C y 1 bar de presión.

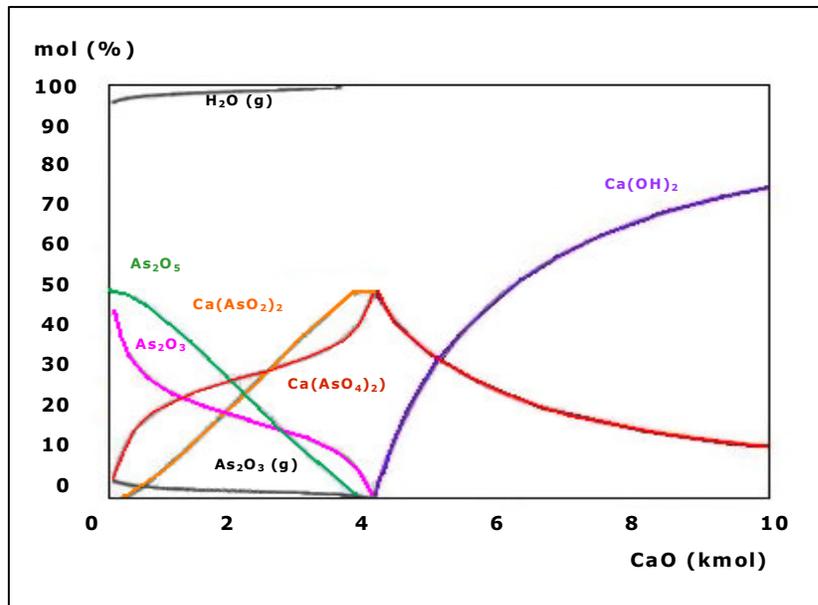


Gráfico N° 5.4 Diagrama de Estabilidad 1250 °C

El gráfico anterior muestra los compuestos presentes a la temperatura que posee la escoria cuando se adiciona la mezcla de cemento, agua y polvo. Para bajas cantidades de CaO en el sistema, las curvas son más irregulares que en el primer caso, sin embargo, al igual que en caso 25° C, para cantidades de CaO inicial mayores al doble estequiométrico del total de óxidos de arsénico presentes, el arsénico se estabiliza como arsenato de calcio. La diferencia se encuentra en la presencia de CaO en lugar de Ca(OH)_2 , debido a la pérdida de agua por las altas temperaturas.

Comparando las ecuaciones (1), (2) y (3) con lo Gráficos Figuras N° 5.1 y N° 5.2 se puede establecer que la cantidad real de cemento a emplear debe superar la requerida de acuerdo a la reacción para asegurar la estabilidad del sistema.

De acuerdo a las ecuaciones, por cada mol de trióxido se requiere 1 mol de CaO, mientras que por cada mol de pentóxido se requieren 3 moles de CaO. Lo anterior indica que para 2 moles de óxidos, asumiendo 50 % de cada especie, se requieren 4 moles de CaO. Sin embargo, la afirmación anterior, asume un 100% de eficiencia en la reacción, lo cual es improbable desde el punto de vista práctico, ya que la cantidad de cemento sería muy pequeña con respecto a la cantidad de polvo Lurgi, lo que impediría que las reacciones se llevaran a cabo completamente, llevando la situación real del sistema a la zona de inestabilidad donde aún se tienen óxidos presentes los que posteriormente se volatilizarían al adicionar la mezcla a la escoria.

Por la razón anterior, para asegurar que todas las partículas de óxidos de arsénico se encuentren con el Hidróxido de calcio, se propone realizar pruebas con alto contenido de CaO, donde la cantidad de cemento empleada al menos duplique la cantidad de polvo Lurgi.

Por otra parte, como se mencionó en el acápite 5.1, para grandes cantidades de cemento se puede suponer una distribución determinada de los óxidos en el polvo Lurgi, sin generar un error considerable, por lo tanto de aquí en adelante, para efectos prácticos se asumirá un 50% de arsénico como $As^{(+3)}$ y un 50 % como $As^{(+5)}$.

6. CONDICIONES PRUEBAS DE LABORATORIO

6.1 ETAPAS

Se realizan 2 series de pruebas, denominadas Etapa I y Etapa II. La segunda etapa se define principalmente a partir de los resultados obtenidos en la primera etapa.

La Etapa I se enfoca al análisis de retención en escorias de descarte provenientes de Hornos de Limpieza de Escoria.

La Etapa II continúa el análisis en el mismo tipo de escoria, pero con condiciones definidas a partir de los resultados obtenidos en la Etapa I.

6.2 MEZCLAS EMPLEADAS

Para la ETAPA 1 se emplean 3 tipos de mezcla de polvo y cemento, las cuales corresponden a mezclas húmedas con proporciones variables de polvo Lurgi y cemento Pórtland.

Las mezclas se definen a partir de la cantidad estequiométrica de cemento necesaria para satisfacer los requerimientos de CaO, dado el contenido de CaO del cemento y el contenido de arsénico del polvo. Como se mencionó, se asume que el polvo contiene un 50% de As (+3) formando As_2O_3 y un 50% de AS (+5) formando As_2O_5 . Por las definiciones establecidas en el capítulo anterior, se respeta que la cantidad de cemento, al menos duplique al Polvo Lurgi.

Así, cada mezcla define el porcentaje de cemento como un múltiplo de la cantidad estequiométrica. La Tabla N° 6.1 muestra las mezclas empleadas en la Etapa I, indicando el múltiplo considerado (factor) y los correspondientes porcentajes de polvo y cemento (porcentaje proporcional a los elementos secos de la mezcla)

Tabla N° 6.1 Mezclas empleadas en Etapa I

| Mezcla | Factor | % Polvo Lurgi | % Cemento Pórtland |
|--------|--------|---------------|--------------------|
| A | 20 | 31 | 69 |
| B | 25 | 26 | 74 |
| C | 30 | 23 | 77 |

La Tabla N° 6.2 muestra los porcentajes de polvo, cemento y agua, relativos al total de cada mezcla empleada en la Etapa I.

Tabla N° 6.2 Porcentajes polvo, cemento y agua, mezclas Etapa I

| Mezcla | Factor | % Polvo Lurgi | % Cemento Pórtland | % Agua |
|--------|--------|---------------|--------------------|--------|
| A | 20,0 | 27,2 | 60,9 | 11,9 |
| B | 25,0 | 23,0 | 64,3 | 12,7 |
| C | 30,0 | 19,9 | 66,8 | 13,3 |

En la Etapa II se emplea nuevamente la mezcla C y se definen además, 2 nuevos tipos de mezclas, utilizando el mismo criterio. Las 3 mezclas empleadas en la Etapa II se muestran en la Tabla N° 6.3

Tabla N° 6.3 Mezclas empleadas en Etapa II

| Mezcla | Factor | % Polvo Lurgi | % Cemento Pórtland |
|--------|--------|---------------|--------------------|
| C | 30 | 23 | 77 |
| D | 60 | 13 | 87 |
| E | 80 | 10 | 90 |

La Tabla N° 6.4 muestra los porcentajes de polvo, cemento y agua, relativos al total de cada mezcla empleada en la Etapa II.

Tabla N° 6.4 Porcentajes polvo, cemento y agua, mezclas Etapa II

| Mezcla | Factor | % Polvo Lurgi | % Cemento Pórtland | % Agua |
|--------|--------|---------------|--------------------|--------|
| C | 30,0 | 19,9 | 66,8 | 13,3 |
| D | 60,0 | 11,0 | 74,0 | 15,0 |
| E | 80,0 | 8,8 | 79,1 | 12,0 |

6.3 PORCENTAJE DE ADICIÓN

El porcentaje de adición corresponde a la razón entre la masa de la mezcla fraguada adicionada a la escoria y la masa inicial de escoria cargada en el horno.

En general, se varía el porcentaje de adición entre un 5 y un 20 %. En la Etapa I se realizan pruebas con 5 % y 10% de adición, mientras que en la Etapa II se efectúan con 10%, 15% y 20% de adición.

6.4 CONDICIONES PRUEBAS

6.4.1 Pruebas Etapa I

La Etapa I se enfoca únicamente a escorias de descarte, provenientes de horno de limpieza de escoria. La Tabla N° 6.5 muestra las pruebas realizadas en esta etapa, indicando el tipo de mezcla y el porcentaje de adición.

Tabla N° 6.5 Resumen Pruebas Etapa I

| N° Prueba | Tipo Mezcla | Adición (%) |
|-----------|-------------|-------------|
| 1 | A | 5 |
| 2 | A | 10 |
| 3 | B | 5 |
| 4 | B | 10 |
| 5 | C | 5 |
| 6 | C | 10 |

6.4.2 Pruebas Etapa II

La Etapa II continúa el estudio sobre escorias de descarte. La Tabla N° 6.6 muestra las pruebas realizadas en esta etapa, indicando el tipo de mezcla y el porcentaje de adición.

Tabla N° 6.6 Resumen Pruebas Etapa II

| N° Prueba | Tipo Mezcla | Adición (%) |
|-----------|-------------|-------------|
| 7 | C | 15 |
| 8 | C | 20 |
| 9 | D | 10 |
| 10 | E | 10 |

7. RESULTADOS

7.1 ETAPA I

7.1.1 Observación Experimental

En todas las pruebas se observa una emanación de gases desde el interior del horno, lo cual se visualiza fácilmente en los recipientes que contienen la solución de NaOH, capturadora de As. Los niveles observados son similares en todas las pruebas. La Figura N° 7.1 ilustra esta observación.

Las emanaciones se producen después de cada adición de mezcla a la escoria fundida y cesan una vez terminado el proceso de carga.



Figura N° 7.1 Gases emanados durante las pruebas

Otra observación importante, es que en ninguna de las pruebas realizadas en la Etapa I hay evidencia de sedimentación del cobre presente.

7.1.2 Retención de Arsénico

La Tabla N° 7.1 muestra los resultados de retención de arsénico obtenidos para las pruebas N° 1 a la N° 6, correspondientes a la Etapa I. Todas las pruebas se realizan en escorias de descarte, provenientes de Horno de Limpieza de Escoria.

Tabla N° 7.1 Retención de Arsénico Pruebas Etapa I

| N° Prueba | Tipo Mezcla | Adición (%) | Retención Global As (%) |
|-----------|-------------|-------------|-------------------------|
| 1 | A | 5 | 51.83 |
| 2 | A | 10 | 76.84 |
| 3 | B | 5 | 50.44 |
| 4 | B | 10 | 85.05 |
| 5 | C | 5 | 64.61 |
| 6 | C | 10 | 90.70 |

La Tabla N° 7.2 muestra el resumen el balance de masa global, indicando las pérdidas en gramos que se produjeron en cada prueba.

Tabla N° 7.2 Balance Global Masa Pruebas Etapa I

| BALANCE MASA | | | | | | | |
|----------------------------------|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
| Inicial | | | | | | | |
| Peso escoria | g | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| Peso mezcla | g | 12.5 | 25 | 12.5 | 25 | 12.5 | 25 |
| Total inicial (escoria + mezcla) | g | 262.5 | 275 | 262.5 | 275 | 262.5 | 275 |
| Final | | | | | | | |
| Peso escoria + mezcla recuperada | g | 260.2 | 270.9 | 260.5 | 271.4 | 260.8 | 272.1 |
| Diferencias de masa | g | 2.3 | 4.1 | 2 | 3.6 | 1.7 | 2.9 |
| Masa retenida en filtro | g | 0.018 | 0.0172 | 0.0043 | 0.0073 | 0.0042 | 0.0058 |
| Pérdida Masa | g | 2.282 | 4.083 | 1.996 | 3.593 | 1.696 | 2.894 |

La Tabla N° 7.3 muestra el detalle de los resultados obtenidos en cada una de las pruebas, se incluye el arsénico capturado en las soluciones de NaOH y el arsénico retenido en la escoria resultante, indicando tanto los gramos retenidos como el valor porcentual. Además, en esta Tabla se registran las pérdidas de arsénico que corresponden a todo aquel arsénico que no fue ni retenido en la escoria ni capturado por las soluciones de NaOH.

Tabla N° 7.3 Balance Arsénico Pruebas Etapa I

| BALANCE ARSÉNICO | | | | | | |
|------------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
| Inicial | | | | | | |
| As en escoria ppm | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| As en escoria g | 0,125 | 0,125 | 0,125 | 0,125 | 0,125 | 0,125 |
| As en polvo Lurgi ppm | 96.013 | 96.013 | 96.013 | 96.013 | 96.013 | 96.013 |
| Razón polvo/mezcla - | 0,272 | 0,272 | 0,230 | 0,230 | 0,199 | 0,199 |
| As en mezcla g | 0,326 | 0,653 | 0,276 | 0,551 | 0,239 | 0,477 |
| As Total inicial g | 0,451 | 0,778 | 0,401 | 0,676 | 0,364 | 0,602 |
| Final | | | | | | |
| As en escoria ppm | 899 | 2.206 | 776 | 2.120 | 901 | 2.008 |
| As en escoria g | 0,23392 | 0,59761 | 0,20215 | 0,57537 | 0,23498 | 0,54638 |
| As en solución A mg/l | 0,5 | 3,3 | 1,8 | 5,0 | 1,3 | 2,2 |
| As en solución A g | 0,0001 | 0,00033 | 0,00018 | 0,0005 | 0,00013 | 0,00022 |
| As en solución B mg/l | 0,5 | 2,0 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,9 |
| As en solución B g | 0,0001 | 0,0002 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 |
| Retención de Arsénico | | | | | | |
| As Retenido g | 0,2339 | 0,598 | 0,202 | 0,575 | 0,235 | 0,546 |
| As capturado g | 0,0001 | 0,00053 | 0,00026 | 0,00055 | 0,00018 | 0,00031 |
| Pérdidas de As g | 0,217 | 0,180 | 0,198 | 0,101 | 0,129 | 0,056 |
| % Retención Relativo | % | 33,37 | 72,41 | 27,98 | 81,67 | 46,07 |
| % Retención Global | % | 51,83 | 76,84 | 50,44 | 85,05 | 64,61 |

7.1.3 Test de Lixiviación

En la primera etapa sólo se realiza el Test EPA 1311: Procedimiento de Lixiviación por Característica de Toxicidad / US Environmental Protection Agency. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Los resultados de este test, correspondientes a los niveles de arsénico en las soluciones lixiviantes, se presentan en la Tabla N° 7.4

Tabla N° 7.4 Resultados Test EPA 1311, Etapa I

| N° Prueba | Tipo Mezcla | Adición (%) | As Solución TCLP (mg/l) |
|-----------|-------------|-------------|-------------------------|
| 1 | A | 5 | < 1 |
| 2 | A | 10 | 8.4 |
| 3 | B | 5 | < 1 |
| 4 | B | 10 | 5.8 |
| 5 | C | 5 | < 1 |
| 6 | C | 10 | 4.4 |

7.2 ETAPA II

7.2.1 Observación Experimental

Al igual que en la Etapa I, en todas las pruebas se observa emanación de gases, sin embargo, se observa un aumento de emanaciones desde el interior del horno en las pruebas con porcentaje de adición del 15% y 20%.

En esta etapa tampoco se visualiza sedimentación del cobre presente.

7.2.2 Retención de Arsénico

La Tabla N° 7.5 muestra los resultados de retención de arsénico obtenidos para las pruebas 7 a la 10, correspondientes a la Etapa II.

Tabla N° 7.5 Retención de Arsénico Pruebas Etapa II

| N° Prueba | Tipo Mezcla | Adición (%) | Retención Global As (%) |
|-----------|-------------|-------------|-------------------------|
| 7 | C | 15 | 69.26 |
| 8 | C | 20 | 94.24 |
| 9 | D | 10 | 65.43 |
| 10 | E | 10 | 85.02 |

La Tabla N° 7.6 muestra el resumen el balance de masa global, indicando las pérdidas en gramos que se produjeron en cada prueba.

Tabla N° 7.6 Balance Global Masa Pruebas Etapa II

| BALANCE MASA | | | | | |
|----------------------------------|---|-------|--------|-------|-------|
| | | P7 | P8 | P9 | P10 |
| Inicial | | | | | |
| Peso escoria | g | 250 | 250 | 250 | 250 |
| Peso mezcla | g | 37,5 | 50 | 25 | 25 |
| Total inicial (escoria + mezcla) | g | 287,5 | 300 | 275 | 275 |
| Final | | | | | |
| Peso escoria + mezcla recuperada | g | 278,6 | 280,1 | 272,8 | 272,7 |
| Diferencias de masa | g | 8,9 | 19,9 | 2,2 | 2,3 |
| Masa retenida en filtro | g | 0,233 | 0,223 | 0,195 | 0,208 |
| Pérdida Masa | g | 8,667 | 19,677 | 2,005 | 2,092 |

La Tabla N° 7.7 muestra el detalle de los resultados obtenidos en cada una de las pruebas, se incluye el arsénico capturado en las soluciones de NaOH y el arsénico retenido en la escoria resultante, indicando tanto los gramos retenidos como el valor porcentual. Además, en esta Tabla se registran las pérdidas de arsénico que

corresponden a todo aquel arsénico que no fue ni retenido en la escoria ni capturado por las soluciones de NaOH.

Tabla N° 7.7 Balance Arsénico Pruebas Etapa II

| BALANCE ARSÉNICO | | | | | |
|------------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | P7 | P8 | P9 | P10 |
| Inicial | | | | | |
| As en escoria | ppm | 500 | 500 | 500 | 500 |
| As en escoria | g | 0,125 | 0,125 | 0,125 | 0,125 |
| As en polvo Lurgi | ppm | 96.013 | 96.013 | 96.013 | 96.013 |
| Razón polvo/mezcla | - | 0,199 | 0,199 | 0,110 | 0,088 |
| As en mezcla | g | 0,716 | 0,955 | 0,264 | 0,212 |
| As Total inicial | g | 0,841 | 1,080 | 0,389 | 0,337 |
| Final | | | | | |
| As en escoria | ppm | 2.091 | 3.633 | 934 | 1.051 |
| As en escoria | g | 0,583 | 1,018 | 0,255 | 0,287 |
| As en solución A | g/l | 7,9 | 1,5 | 1,3 | < 1.0 |
| As en solución A | g | 0,0008 | 0,0002 | 0,0001 | < 0.0001 |
| As en solución B | g/l | 2,0 | 1,3 | 2,8 | < 1.0 |
| As en solución B | g | 0,0002 | 0,00013 | 0,00028 | < 0.0001 |
| Retención de Arsénico | | | | | |
| As Retenido | g | 0,583 | 1,018 | 0,255 | 0,287 |
| As capturado | g | 0,0010 | 0,0003 | 0,0004 | <0.0002 |
| Pérdidas de As | g | 0,258 | 0,062 | 0,134 | <0.05 |
| % Retención Relativo | % | 63,89 | 93,48 | 49,09 | 76,20 |
| % Retención Global | % | 69,26 | 94,24 | 65,43 | 85,02 |

7.2.3 Test de Lixiviación

En esta etapa se realiza el Test EPA 1311: Procedimiento de Lixiviación por Característica de Toxicidad / US Environmental Protection Agency. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) y el Test 1312: Procedimiento de Lixiviación por Precipitación Sintética / US Environmental Protection Agency. Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP). Los resultados de ambos test, correspondientes a los niveles de arsénico en las soluciones lixiviantes, se presentan en la Tabla N° 7.8.

Tabla N° 7.8 Resultados Test EPA 1311 y 1312, Etapa II

| N° Prueba | Tipo Mezcla | Adición (%) | As Solución TCLP (mg/l) | As Solución SPLP (mg/l) |
|-----------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| 7 | C | 15 | 9.5 | 2.1 |
| 8 | C | 20 | 13.1 | 2.7 |
| 9 | D | 10 | < 1 | < 1 |
| 10 | E | 10 | < 1 | < 1 |

8. ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1 ETAPA I

8.1.1 Recuperación de Cobre

En las pruebas de la Etapa I no hay evidencia de sedimentación de cobre. Por lo tanto, las condiciones de dichas pruebas no son convenientes para la recuperación del cobre contenido en el Polvo Lurgi.

8.1.2 Captura de Arsénico

Las soluciones de NaOH logran capturar cantidades mínimas de arsénico. Sin embargo, en un proceso a escala industrial, debe implementarse un sistema que permita que los gases generados sean recirculados hasta el precipitador electrostático o hacia un sistema de tratamiento alternativo, de manera tal que se evite la contaminación ambiental.

8.1.3 Retención de Arsénico

Para analizar los resultados de retención de arsénico, se hará la distinción entre Retención Relativa y Retención Global.

El porcentaje de Retención Relativo, asume que el arsénico presente inicialmente en la escoria no se modifica por lo cual se considera como retenido real el excedente sobre el contenido inicial en la escoria y se compara contra el arsénico que ingresa en la mezcla. El porcentaje de Retención Relativo está dado por la siguiente expresión:

$$\% \text{ Retención Relativo} = \frac{\text{Masa As retenido} - \text{Masa As inicial en la escoria}}{\text{Masa As inicial en la mezcla}} \cdot 100 [\%]$$

El porcentaje de Retención Global, considera todo el arsénico presente inicialmente, por lo cual está dado por la siguiente expresión:

$$\% \text{ Retención Global} = \frac{\text{Masa As retenido}}{\text{Masa As inicial en la mezcla}} \cdot 100 [\%]$$

En primer lugar, es posible hacer una comparación entre los resultados de las pruebas dependiendo el porcentaje de adición. Para esto, en el Gráfico N° 8.1, se muestran los resultados para pruebas con la misma mezcla pero diferente porcentaje de adición.

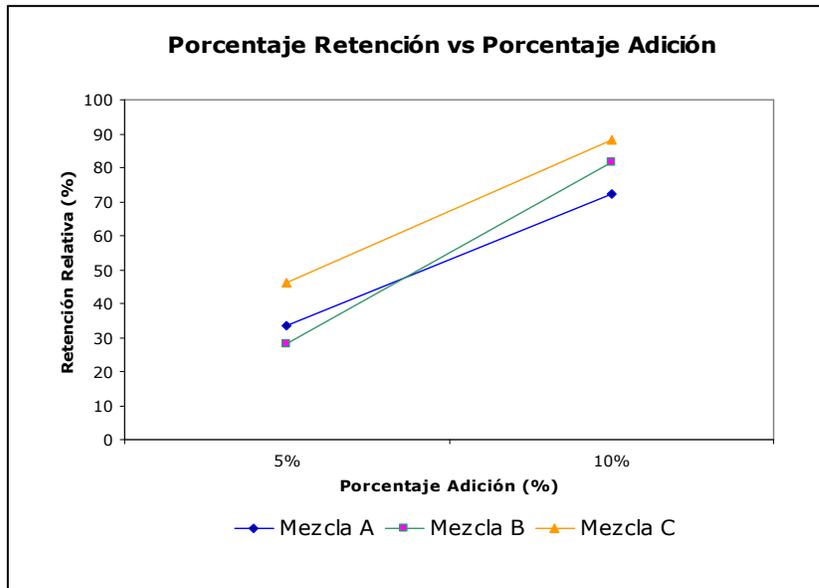


Gráfico N° 8.1 Retención de As según porcentaje de adición de mezcla

Las pruebas con 5% de adición no entregan buenos resultados, a pesar de emplear la misma mezcla. Esto indica que la adición de CaO no sólo beneficia la formación de la mezcla, sino que además, permite que la escoria sea capaz de absorber el arsénico.

La retención de arsénico en la escoria, se encuentra directamente relacionada con la cantidad de cemento presente en el sistema, específicamente con la cantidad de CaO. Se observa que al aumentar la cantidad de cemento, la retención se eleva. Esto puede explicarse, debido a que, a la temperatura de adición de la mezcla (1250° C), el CaO desplaza el sistema a la zona de mayor estabilidad donde se tiene arsenato de calcio y CaO, evitando la volatilización del arsénico.

Una relación importante se da entre el arsénico retenido (%) y el cemento adicionado (g). El Gráfico N° 8.2 muestra dicha relación para las pruebas con 10% de adición.

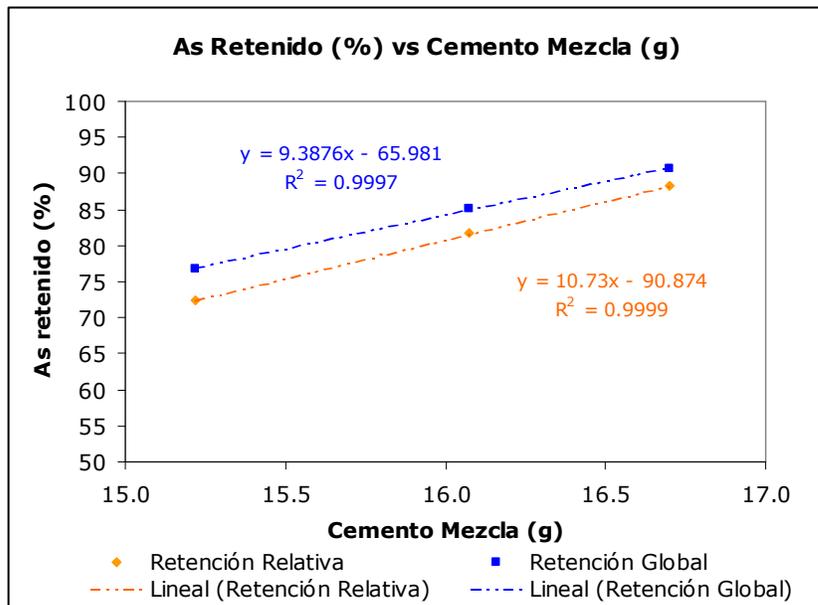


Gráfico N° 8.2 Retención de As en función de la masa de cemento (g)

De manera equivalente, en el Gráfico N° 8.3 se puede visualizar el porcentaje de retención en función del porcentaje de cemento en la mezcla, para las pruebas con 10% de adición.

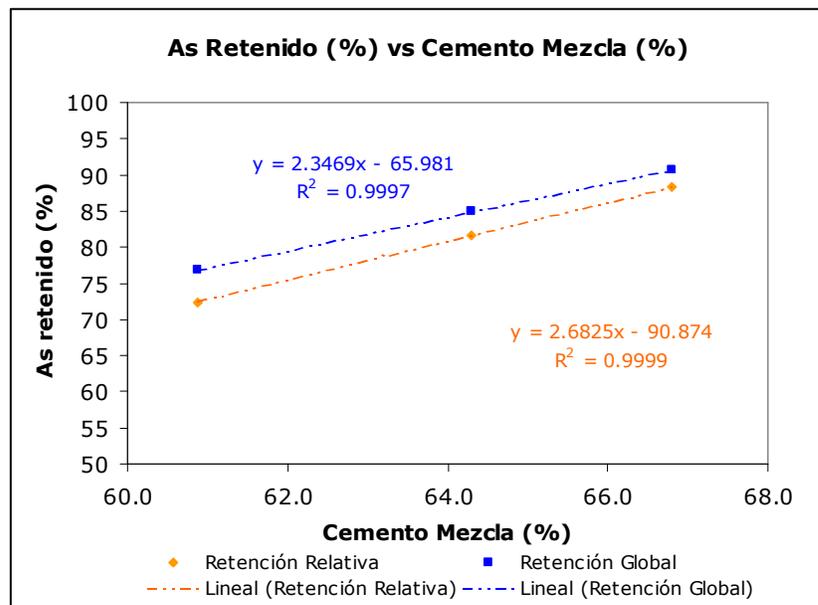


Gráfico N° 8.3 Retención de arsénico en función del cemento (% mezcla)

De la curva de tendencia asociada a la retención relativa se obtiene que un 100% de retención, se obtendría, teóricamente al adicionar 17.8 g de cemento (Gráfico N° 8.2), lo que para una adición del 10% equivale a una mezcla donde el cemento representara el 71.2 % del total (Gráfico N° 8.3).

Para determinar la incidencia del cemento en la capacidad de absorción de la escoria, se analiza la relación entre el porcentaje retenido y la razón (cemento:escoria), para las pruebas con 10% de adición., la cual se muestra en el Gráfico N° 8.4.

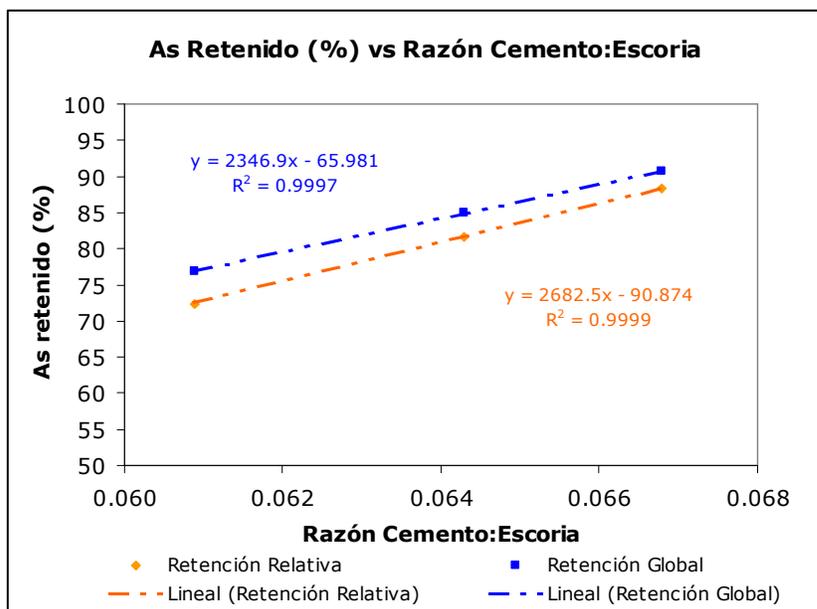


Gráfico N° 8.4 Retención de arsénico en función razón cemento/escoria

Se observa una relación Lineal con pendiente positiva, es decir, la capacidad de absorción de la escoria aumenta a medida que se incrementa el CaO presente, lo que se refleja en una mayor retención de arsénico. En el caso de la retención porcentual, el Gráfico N° 8.4 muestra que se podría obtener 100% para una razón cemento escoria de 0.071. Para 250 g de escoria, lo anterior equivale a 17.8 g, lo que en una mezcla de 25 g corresponde al 71.2%.

El mejor resultado de retención para la Etapa I corresponde a la prueba N° 6, en la cual se empleó la mezcla C con un 10% de adición, obteniéndose una retención relativa de 80.26% y una retención global de 90.70%. EL contenido de cobre de la escoria resultante en la prueba N° 6 es de 1.5%.

8.1.4 Estabilidad Ambiental

El Gráfico N° 8.5 muestra los resultados de retención de arsénico para las pruebas de la Etapa I. La línea punteada corresponde al límite permitido por la legislación vigente. Sólo para visualizar los resultados, las pruebas N° 2,4 y 6 se han graficado como 0.5 (mg/l), sin embargo, los análisis sólo indican valores menores que 1.

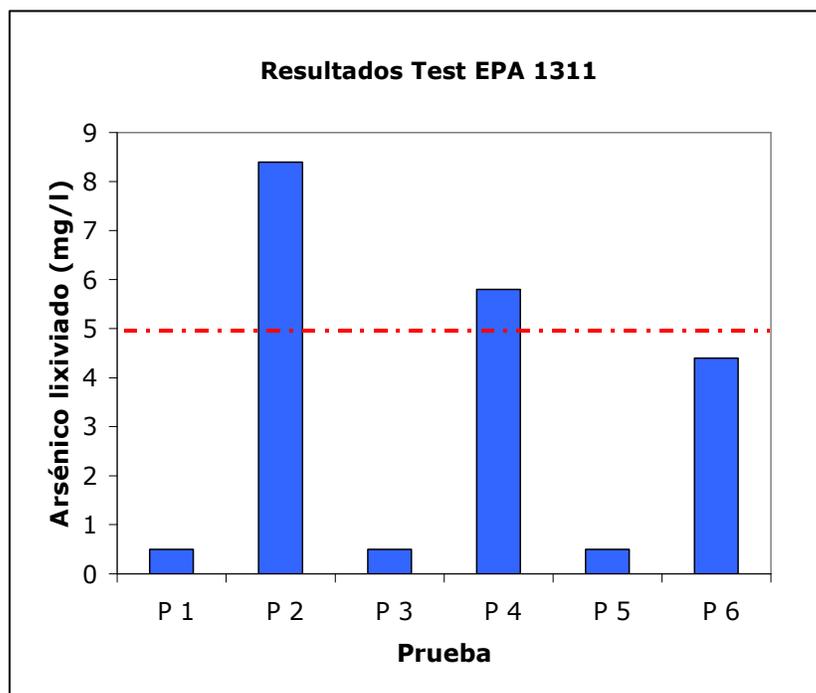


Gráfico N° 8.5 Resultados Test EPA 1311, pruebas Etapa I

Las pruebas con 5% de adición pasan el Test, pero dado que su retención es muy baja, esto no es indicador de que el arsénico necesariamente sea estable y puede deberse a que se encuentra en cantidades muy bajas.

Las pruebas N° 2 y N° 4, se encuentran por sobre lo permitido por la legislación, lo cual indica que la cantidad de cemento adicionada no fue suficiente. Esto se ratifica en la prueba N° 6, donde se obtiene un resultado que aprueba la normativa asociado a un porcentaje de retención elevado.

Los resultados del Test EPA 131, indican que los niveles de arsénico en la solución lixiviante dependen de la cantidad de arsénico presente en el producto final del proceso. Esto se visualiza claramente en el Gráfico N° 8.6.

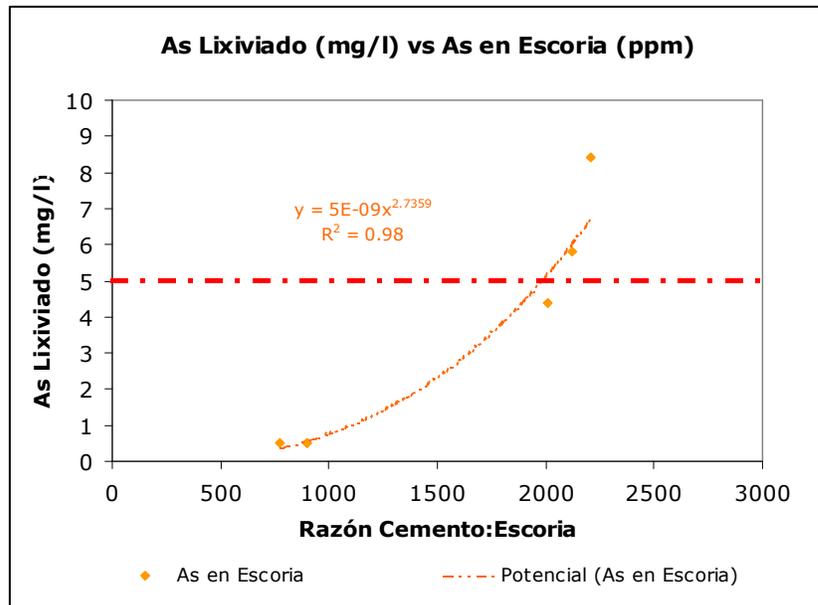


Gráfico N° 8.6 Test EPA 1311 en función del contenido de arsénico en la escoria

Se observa que para contenidos mayores a 2000 ppm las escorias resultantes no aprueban el Test EPA 1311.

8.2 ETAPA II

8.2.1 Consideraciones Etapa II

De los resultados analizados en la Etapa I se determinó que para la ETAPAI, se debían aumentar los niveles de CaO para verificar si es factible aumentar la recuperación, y por otra parte, aumentar el porcentaje de adición para determinar si la escoria es capaz de absorber una mayor cantidad de arsénico. Por esto, en la Etapa II, se realizaron 4 pruebas, dos de ellas con la mezcla C, orientadas a verificar la incidencia del porcentaje de adición, variándolo a 15% y 20% y otras orientadas a evaluar la factibilidad de aumentar el porcentaje de retención, variando el tipo de mezcla, empleando un 10% de adición con factores estequiométricos de 60 y 80.

Dados los buenos resultados obtenidos, se realizará adicionalmente, el Test EPA 1312 para comprobar el ajuste a la legislación vigente.

8.2.2 Recuperación de Cobre

Al igual que la Etapa I, en las pruebas de la Etapa II no hay evidencia de sedimentación de cobre. De esta manera, se ratifica que este proceso no permite recuperar el cobre contenido en el polvo.

Lo anterior puede deberse a que no fue posible reducir el cobre presente como sulfato por lo que este no logró sedimentar como Cu_2S o bien a que el tamaño de las partículas de Cu_2S no les permitió sedimentar.

Por lo tanto, para la implementación a escala industrial debe diseñarse un proceso que permita extraer el cobre presente, ya sea una modificación que permita reducir el Cu_2S y lo ayude a sedimentar mediante algún sistema que facilite la unión de varias partículas o bien un tratamiento previo que elimine el cobre antes de realizar la mezcla. Otra alternativa es implementar un tratamiento posterior que retire el cobre desde la escoria resultante, por ejemplo, mediante flotación. En el último caso, se debe analizar la estabilidad ambiental del nuevo producto de descarte correspondiente a un relave de flotación.

Lo anterior es de alta importancia ya que la escoria resultante tiene contenidos de cobre que de alrededor de un 1.5%.

8.2.3 Retención de Arsénico

Para establecer una relación entre la retención y el porcentaje de adición, se muestran en el Gráfico N° 8.7, los resultados de todas las pruebas realizadas con la mezcla C, tanto las de la Etapa I como las de la Etapa II.

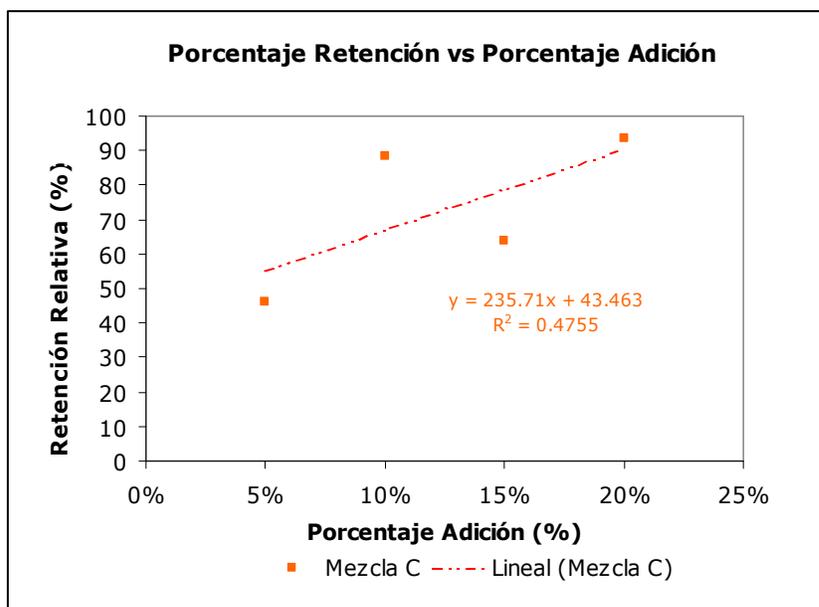


Gráfico N° 8.7 Retención Pruebas Mezcla C

En general, la tendencia indica que la retención aumenta a medida que aumenta el porcentaje de adición. No obstante, la prueba correspondiente al 15% se desvía de la tendencia con un porcentaje menor.

Una relación importante se da entre el arsénico retenido (%) y el cemento adicionado (g). El Gráfico N° 8.8 muestra dicha relación considerando todas las pruebas de 10% adición, tanto las de la Etapa I como las de la Etapa II.

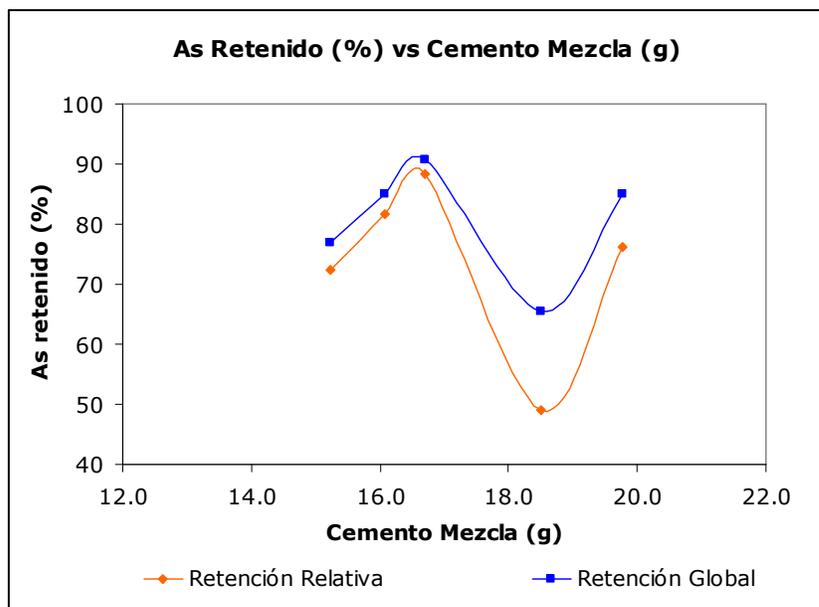


Gráfico N° 8.8 Retención pruebas 10% Adición en función cemento (g)

De manera equivalente, en el Gráfico N° 8.9 se puede visualizar el porcentaje de retención en función del porcentaje de cemento en la mezcla, para todas las pruebas con 10% de adición, tanto las de la Etapa I como las de la Etapa II.

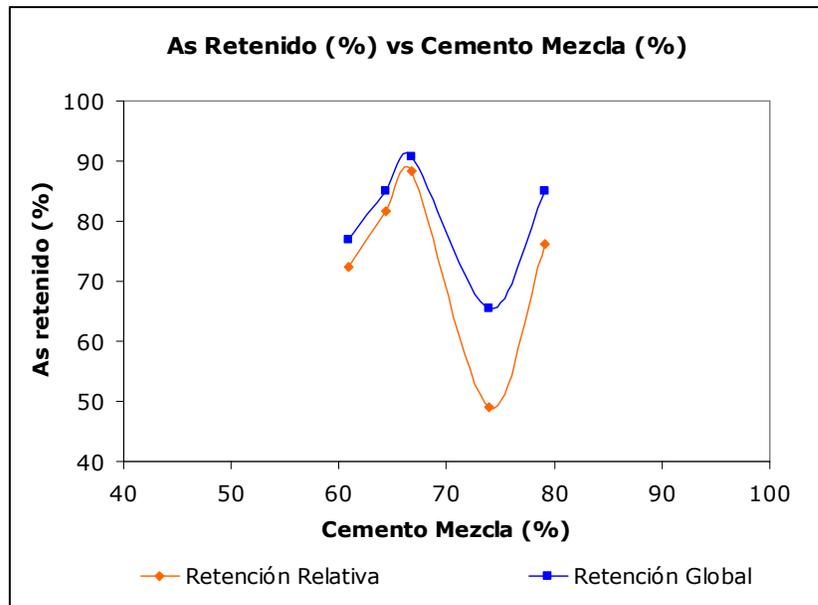


Gráfico N° 8.9 Retención pruebas 10% Adición en función cemento (%)

Para determinar la incidencia del cemento en la capacidad de absorción de la escoria, se analiza la relación entre el porcentaje retenido y la razón (cemento:escoria), para todas las pruebas con 10% de adición, tanto de la Etapa I como de la Etapa II. Esto se muestra en el Gráfico N° 8.10.

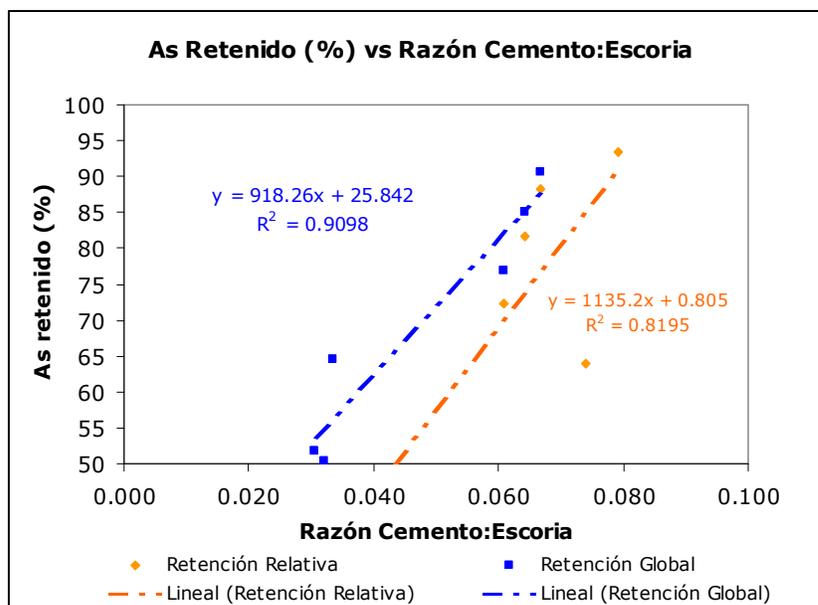


Gráfico N° 8.10 Retención de arsénico en función razón cemento/escoria

Se ratifica que la capacidad de la escoria para retener arsénico depende de la cantidad de CaO presente en el Sistema. En general, dentro del rango en estudio, una mayor razón cemento:escoria, genera una retención mayor.

El mejor resultado de la Etapa II, corresponde a la prueba N° 8, en la cual se empleó la mezcla C con un 20% de adición, alcanzándose un 93.48 % de Retención Relativa y un 94.24% de retención Global.

8.2.4 Estabilidad Ambiental

El Gráfico N° 8.11 muestra los resultados de retención de arsénico para las pruebas de la Etapa II. La línea punteada corresponde al límite permitido por la legislación vigente. Sólo para visualizar los resultados, las pruebas N° 9 y N° 10 se han graficado como 0.5 (mg/l), sin embargo, los análisis sólo indican valores menores que 1.

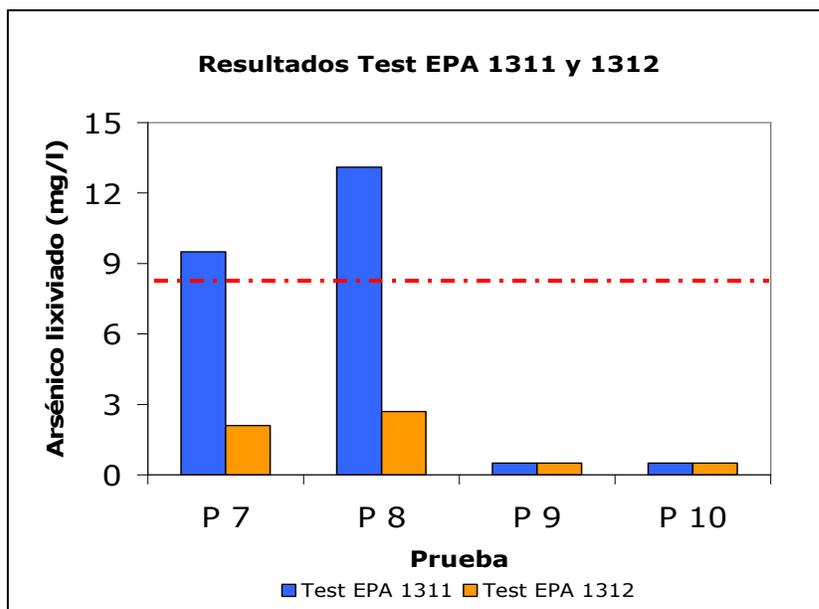


Gráfico N° 8.11 Resultados Test EPA 1311 y 1312, Etapa II

Todas las pruebas de la Etapa II pasan el Test 1312 por lo que, de acuerdo a la normativa vigente, la escoria resultante podría ser descartada sin inconvenientes. Sin embargo, para las pruebas N° 7 y N° 8, el Test 1311 arroja niveles elevados de arsénico en la solución lixivante, lo cual indica que si bien aparentemente fue posible aumentar la retención, esto no generó un producto de igual estabilidad que el obtenido en la prueba N° 6 de la Etapa I.

El Gráfico N° 8.12 muestra los resultados del Test EPA 1312.

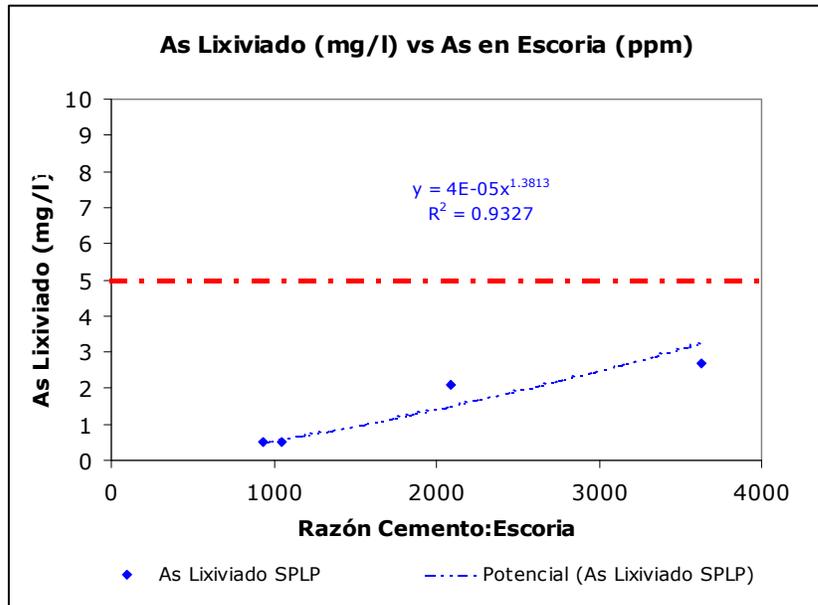


Gráfico N° 8.12 Test EPA 1312 en función del contenido de arsénico en la escoria

El Gráfico N° 8.13 muestra los resultados para el Test EPA 1311, incluyendo las pruebas de las Etapas I y II.

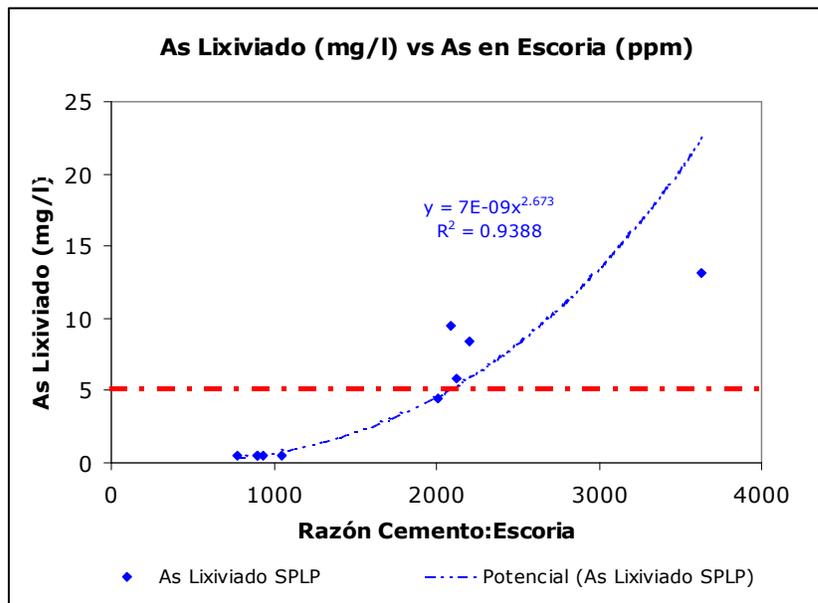


Gráfico N° 8.13 Test EPA 1311 en función del contenido de arsénico en la escoria

Se ratifica que para contenidos superiores a 2000 ppm en la escoria resultante del proceso, no se logra aprobar el Test EPA 1311.

Al comparar los resultados de los Test EPA 1311 y 1312, se corrobora señalado por Bastías^[8] respecto a los mayores niveles arrojados por el Test EPA 1311.

Si bien los resultados cumplen la normativa vigente, se debe mencionar que en caso de que la normativa se volviera más estricta, deberían descartarse aquellas pruebas donde se generen escorias con más de 2000 ppm.

Las pruebas N° 9 y N° 10, presentan bajos niveles de arsénico, lo cual se debe principalmente a las bajas cantidades adicionadas por emplear una razón cemento/mezcla elevada lo que al implementar el proceso implicaría un mayor costo unitario de tratamiento.

8.3 DISCUSIÓN GENERAL

Desde el punto de vista de la retención de arsénico el mayor porcentaje logrado, correspondiente a la prueba N° 8 de la Etapa II, llega a 94.24 de retención global y un 93.48% de retención relativa, empleando la mezcla C con una adición del 20%.

En segundo lugar la prueba N° 6 de la Etapa I alcanza una retención global de 90.70% y una retención relativa de 80.26%, empleando la mezcla C con una adición del 10%.

Dada la desviación que presenta la prueba con 15% de adición, sería recomendable efectuar nuevamente dicha prueba para ratificar la tendencia lineal de aumento de retención a medida que aumenta la razón cemento:escoria.

Considerando únicamente la normativa vigente, los resultados de la prueba N° 8 indican que sería factible alcanzar una recuperación cercana al 94 y descartar el producto resultante sin inconvenientes puesto que la escoria aprueba el Test EPA 1312 (SPLP).

Sin embargo, más estrictamente, la prueba N° 8 no logra los mismos resultados frente al Test EPA 1311 (TCLP) ya que el arsénico lixiviado sobrepasa los límites permitidos, por lo que no puede asegurarse la estabilidad del real de producto, aún cuando se cumpla la legislación.

Por lo tanto, es recomendable considerar cómo la condición óptima aquella que permite alcanzar una recuperación cercana al 90 %, pero que asegura la estabilidad de los residuos en condiciones ambientales, permitiendo el descarte en los botaderos tradicionales y eliminando el problema actual de almacenamiento de los productos asociados a la estabilización de arsénico.

Los resultados demuestran la incidencia del contenido de CaO en la capacidad de absorción de la escoria, verificándose que para una cantidad determinada de arsénico el porcentaje de retención aumenta a medida que aumenta el contenido de cemento.

Sin embargo, aunque es posible aumentar la retención hasta valores elevados, cercanos al 100% la estabilidad de los residuos no se asegura completamente, obteniéndose cómo límite aproximado una retención del 90%, lo que en un proceso real a escala industrial implicaría la implementación de un sistema de recirculación de los gases hasta el precipitador electrostático o hacia otro sistema de tratamiento de gases.

9. CONCLUSIONES

- A escala de laboratorio, se determinó que es factible estabilizar arsénico contenido el Polvos de Fundición, mediante una mezcla de Cemento Pórtland (64.2% CaO), agua y polvo Lurgi (9.6% As), realizada y secada a temperatura ambiente, la cual posteriormente se adiciona a escoria de descarte fundida, donde es capaz de fijarse, generando un producto que no lixivia arsénico por lo que aprueba los test ambientales vigentes y, por lo tanto, puede ser descartado en botaderos tradicionales, eliminando los problemas asociados a las tecnologías actuales de estabilización.

- Se obtuvieron 2 resultados con retenciones globales mayores al 90 y en ambos casos se logra cumplir con la normativa vigente:

Para una mezcla formada por un 13.3% de agua, 19.9% cemento y 66.8% de polvo Lurgi, la retención global obtenida al emplear un 10% de adición fue de un 90.70% y la retención relativa de un 88.26%.

Para una mezcla formada por un 13.3% de agua, 19.9% cemento y 66.8% de polvo Lurgi, la retención global obtenida al emplear un 20% de adición la retención relativa de un 93.48%.

Aunque ambas pruebas cumplen la normativa, en el segundo caso, los resultados del Test EPA 1312 indican niveles de lixiviación superiores a 5 mg/l, lo cual podría significar problemas ambientales en los botaderos.

- El cemento a emplear en la mezcla, se determinó comparando, desde el punto de vista técnico y económico, los tres tipos básicos de cementos existentes en el mercado, esto es, cemento Pórtland, cemento Puzolánico y cemento Siderúrgico, estableciéndose que el cemento más conveniente correspondía al tipo Pórtland. Lo anterior se debe a que a pesar de que los cementos Puzolánico y Siderúrgico son de costos más bajos, tienen un porcentaje de CaO variable, lo que dificulta la definición de un procedimiento estándar para fijación de arsénico. Además para un requerimiento de óxido de calcio determinado, se requiere mayor masa de cemento Puzolánico/Siderúrgico que de cemento Pórtland, lo que en definitiva genera un mayor costo y por otra parte, aumenta el volumen final de la escoria e introduce mayor cantidad de impurezas al sistema, siendo la sílice el elemento más preocupante ya que podría superarse el contenido máximo admisible en la escoria para que esta se encuentre dentro de las condiciones óptimas de viscosidad.

- Para comprobar la formación de los compuestos arsenicales mencionados (arsenato y arsenito de calcio), se realizaron pruebas experimentales y análisis teóricos.
- Los resultados de los balances de masas obtenidos en las pruebas experimentales indican que efectivamente, al realizar una mezcla entre cemento, agua y polvo Lurgi, se generan las reacciones que permiten obtener arsenato/arsenito de calcio.
- Lo anterior también se visualiza de manera teórica en los diagramas de estabilidad donde se ratifica la formación de los compuestos arsenicales mencionados. A temperatura ambiente, para un Sistema que inicialmente contiene ambos óxidos de arsénico en igual proporción, se observa que al comenzar a adicionar CaO, los óxidos desaparecen y comienzan a generarse nuevos compuestos arsenicales más estables (arsenato y arsenito de calcio). Si se continúa aumentando la cantidad de CaO, todo el arsénico pasa a arsenato de calcio y el CaO en exceso forma hidróxido de calcio. Se puede establecer que para cantidades de CaO mayores al doble del total de óxidos de arsénico presentes, el sistema se estabiliza en arsenato e hidróxido de calcio. El comportamiento del sistema a 1250° C es equivalente, pero el CaO en exceso queda como tal, debido a la pérdida de agua por la alta temperatura.
- El análisis de estabilidad de los compuestos también permitió establecer condiciones adecuadas para la mezcla, estableciéndose que para asegurar estabilidad la cantidad de cemento a emplear debería al menos duplicar la cantidad de polvo Lurgi, ya que si sólo se emplea la cantidad requerida por estequiometría, el cemento sería muy bajo con respecto al global del polvo Lurgi, lo que impediría que las reacciones se llevaran a cabo completamente, llevando la situación real del sistema a la zona de inestabilidad donde aún se tienen óxidos presentes los que posteriormente se volatilizarían al adicionar la mezcla a la escoria.
- Para grandes cantidades de cemento se puede definir una distribución determinada de los óxidos en el polvo Lurgi, sin generar un error considerable, por lo tanto, para efectos prácticos se asumió un 50% de arsénico como $As^{(+3)}$ y un 50 % como $As^{(+5)}$.
- En la etapa experimental se realizaron 10 pruebas donde mediante la variación de la mezcla empleada y el porcentaje de adición se determinó la factibilidad de generar un producto estable que retuviera un alto porcentaje del arsénico presente en el polvo Lurgi.

- En las 10 pruebas realizadas para estabilizar arsénico, no se observó una separación del cobre, por lo cual el proceso no permite recuperar el cobre presente en el Polvo Lurgi.
- Se verificó que para cantidad determinada de arsénico el porcentaje de retención aumenta a medida que aumenta el contenido de cemento, debido a la incidencia del contenido de CaO en la capacidad de absorción de la escoria. No obstante, los test ambientales indican que, aunque es posible aumentar la retención hasta valores elevados, incluso cercanos al 100% la estabilidad de los residuos no se asegura completamente. Para escorias resultantes con contenidos de arsénico superiores a 2000 ppm, el Test EPA 1311 lixivia cantidades por sobre los 5 mg/l, no obstante, el Test EPA 1312 cumple la normativa. Por lo tanto, para poder asegurar que el producto del proceso permanezca en botaderos sin riesgos de lixiviar arsénico, se debe establecer como límite de As en la escoria 2000 ppm. Así, al emplear una mezcla formada por un 13.3 de agua, 66.8% cemento y 19.9% polvo, con un 10% de adición, se obtiene como limite una retención del 90%, lo que en un proceso real a escala industrial implicaría la implementación de un sistema de recirculación de los gases hasta el precipitador electrostático.

Recomendaciones:

- Aunque el proceso es una buena alternativa de estabilización de arsénico, no permite recuperar el cobre presente, por lo que es necesario desarrollar un tratamiento que permita la recuperación del cobre. Para esto, se recomienda el estudio, ya sea una modificación que permita reducir el Cu_2S y lo ayude a sedimentar mediante algún sistema que facilite la unión de varias partículas o bien de un tratamiento previo que elimine el cobre antes de realizar la mezcla. Otra alternativa es implementar un tratamiento posterior que retire el cobre desde la escoria resultante, por ejemplo, mediante flotación. En tal caso, se debería analizar y asegurar la estabilidad ambiental del nuevo producto final.
- Por otra parte, el Polvo Lurgi puede contener otras impurezas importantes, algunas de las cuales incluso pueden tener valor comercial. Por esto, se recomienda un análisis futuro orientado a verificar el comportamiento de dichas impurezas en los productos generados, para definir si es necesario implementar algún procedimiento intermedio para, ya sea para retirar o bien estabilizar las demás impurezas presentes.

- Dado que los resultados indican la factibilidad de fijar arsénico en escoria de descarte de una manera estable que cumple con la normativa, se recomienda realizar la siguiente etapa de este estudio, destinada a definir las condiciones que permitan implementar el proceso a escala piloto y posteriormente a escala industrial.
- Es recomendable realizar trabajo experimental que confirme los resultados obtenidos. Orientado tanto a la repetición de pruebas con la misma escoria, como al análisis de escoria provenientes de otras fundiciones de cobre.
- El proceso desarrollado emplea polvos con alto contenido de arsénico. Es recomendable analizar su aplicación en polvos con bajo contenido de arsénico.

10. REFERENCIAS

- [1] Comisión Chilena del Cobre, "Resumen descriptivo de las tecnologías y operación de las fundiciones primarias de concentrados de cobre de Chile", 2004.
- [2] Ministerio de Salud, "Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos", DS N° 148, 2003.
- [3] Rozas I., "Estudio de la distribución de Arsénico en Fundiciones de cobre", Memoria Ingeniero Civil Químico, Universidad de Chile, 1996.
- [4] Instituto Investigación Ingeniería Industrial, "Gestión de la calidad del Aire: Causas, efectos y soluciones", 2004.
- [5] Instituto Nacional de Normalización, "Norma Chilena 148 Of.68: Cemento - Terminología, clasificación y especificaciones generales", 1968.
- [6] W. Czernin; traducido por Barahora F., "La Química del Cemento", Barcelona, Ediciones Palestra, 1963.
- [7] Outokumpu, "HSC Chemistry 5.1[®] for Windows: Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database", 2002.
- [8] Bastías L., "Estudio de la Estabilidad de los Relaves de Flotación y de las Escorias de Fundición". Memoria Químico Ambiental, Universidad de Chile, 2000.
- [9] Ugarte G., "La Problemática del Arsénico y su Solución en los Nuevos Procesos Hidrometalúrgicos para la producción de Cobre", HydroCooper, 2005.
- [10] Harris G., Krause E., "The Disposal of Arsenic from Metallurgical Processes its Status Regarding Ferric Arsenate". Proceeding P. Queneau Symposium, 1993.
- [11] Machingawuata N., Broadbent C., "Incorporation of Arsenic in Silicate Slags as a Disposal Option". Institute Mining Metallurgy, 1994.
- [12] Riveros G., "Tecnología de Confinamiento y Estabilización de Arsénico en Escorias de Fundición de Chuquicamata", Proyecto Fondef MI-31, 1996.
- [13] Riveros G., Utigard T., "Disposal of arsenic in copper discharge slags". Journal of Hazardous Materials B77, 2000.
- [14] Twidwell L., Mehta A., "Disposal of Arsenic bearing Copper Smelter Flue Dust". Nuclear and Chemical Waste Management, vol. 5, 1985.

- [15] Luraschi A., "Incorporación y Estabilización de Arsénico en Escorias de Descarte de fundición
- [16] Departamento de Propiedad Industrial, Chile. www.dpi.cl
- [17] Organización Mundial de la Propiedad Industrial, Naciones Unidas, www.wipo.int.

APÉNDICE A: MEMORIAS DE CÁLCULO

1. Datos de Entrada

a.- Reacciones

Las reacciones involucradas en el proceso son:



Además para realizar equivalencias entre el contenido de arsénico y de óxidos de arsénico se tienen las siguientes ecuaciones:



b.- Pesos Moleculares.

Los pesos moleculares de los elementos y las especies de interés en el proceso, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 Pesos Moleculares

| Elemento / Compuesto | PM [g/mol] |
|--------------------------------------------------|------------|
| Ca | 40.08 |
| O | 16.00 |
| H | 1.01 |
| As | 74.92 |
| CaO | 56.08 |
| H ₂ O | 18.02 |
| Ca(OH) ₂ | 74.09 |
| As ₂ O ₃ | 197.84 |
| As ₂ O ₅ | 229.84 |
| Ca(AsO ₂) ₂ | 253.92 |
| Ca ₃ (AsO ₄) ₂ | 398.08 |

c.- Composiciones químicas

Son datos de entrada, las composiciones del cemento y del polvo Lurgi, las cuales se presentan en la Tabla 2 y Tabla 3, respectivamente.

Tabla 2 Composición química polvo Lurgi

| Elemento / Compuesto | Contenido [%] |
|--------------------------------|---------------|
| Cu | 24.65 |
| Fe | 9.46 |
| Fe ₃ O ₄ | 3.6 |
| SiO ₂ | 2.29 |
| S | 11.3 |
| As (ppm) | 96,013 |

Tabla 3 Composición química Cemento

| Elemento / Compuesto | Contenido [%] |
|--------------------------------|---------------|
| CaO | 24.65 |
| SiO ₂ | 21 |
| Al ₂ O ₃ | 4.7 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.3 |
| MgO | 3 |
| SO ₃ | 2.3 |
| K ₂ O | 0.3 |
| Na ₂ O | 0.1 |

2. Cálculo CaOH teórico requerido

Asumiendo que el polvo Lurgi contiene un 50 % de arsénico en forma de trióxido y un 50% en forma de pentóxido, se puede determinar la cantidad de hidróxido de calcio requerida para que, teóricamente, todo el arsénico contenido en el polvo reaccione. Lo anterior, considerando que la reacción tiene un 100% de eficiencia.

Sea:

m_p la masa de polvo inicial en gramos

c_{As} el contenido de arsénico del polvo en ppm

Dados M y c , se tiene que el arsénico total contenido en el polvo en gramos (m_{As}) es:

$$m_{As} = \frac{m_p \cdot c}{10^6} \quad [g]$$

Conocidos los pesos moleculares del arsénico y del trióxido y pentóxido de arsénico se pueden calcular m_3 (masa de trióxido de arsénico contenidos en M) y m_5 (masa de pentóxido de arsénico contenidos en M)

$$m_3 = \frac{(m_{As} / 2) \cdot PM(As_2O_3)}{PM(As)} \quad [g]$$

$$m_5 = \frac{(m_{As} / 2) \cdot PM(As_2O_5)}{PM(As)} \quad [g]$$

Por lo tanto, los moles de trióxido (n_3) y pentóxido (n_5):

$$n_3 = \frac{m_3 / 2}{PM(As_2O_3)} \quad [mol]$$

$$n_5 = \frac{m_5 / 2}{PM(As_2O_5)} \quad [mol]$$

La ecuación (2) establece que por cada mol del trióxido de arsénico se requiere 1 mol de hidróxido de calcio. Por su parte la ecuación (3) indica que por cada mol de pentóxido de arsénico se requieren 3 moles de hidróxido de calcio. De esta manera el requerimiento total de hidróxido de calcio (n_H) en moles corresponde a:

$$n_H = n_3 + 3 n_5 \quad [mol]$$

3. Cálculo Cemento teórico Requerido

La ecuación (1) establece que para formar 1 mol de hidróxido de calcio, se requiere 1 mol de óxido de calcio y 1 mol de agua.

Sean n_{CaO} los moles de oxido de calcio. se tiene:

$$n_{CaO} = n_H \quad [mol]$$

Sea c_C el contenido de óxido de calcio del cemento en %. Sea m_C la masa total de cemento requerida en gramos.

$$m_C = \frac{n_{CaO} \cdot PM(CaO)}{c_C} \quad [g]$$

4. Cálculo Razón polvo/mezcla Real

El agua únicamente reacciona con el óxido de calcio para formar hidróxido de calcio, por lo cual, se asume que cualquier excedente es liberado en el proceso de secado de la mezcla.

Sea F el factor empleado como múltiplo de la cantidad estequiométrica requerida de cemento. La cantidad real de cemento empleada es:

$$m_C^* = m_C \cdot F \quad [g]$$

De acuerdo a la ecuación (1), los moles de agua que inicialmente reaccionan con el cemento para formar hidróxido de calcio son iguales a los moles de CaO presente, por lo tanto, la masa de agua que reacciona m_A^* inicialmente:

$$m_A^* = \frac{m_C^* \cdot c_C \cdot PM(H_2O)}{PM(CaO)} \quad [g]$$

En las ecuaciones (2) y (3) se establece que por cada mol de hidróxido de calcio que reacciona ya sea con el trióxido o con el pentóxido de arsénico, se libera 1 mol de agua. Por lo tanto, la cantidad de agua que permanece en la mezcla final formando hidróxido de calcio es:

$$m_{A_rem}^* = \frac{m_C \cdot (F-1) \cdot c_C \cdot PM(H_2O)}{PM(CaO)} \quad [g]$$

Si m_M la masa final de la mezcla, se tiene:

$$m_M = m_P + m_C^* + m_{A_rem}^* \quad [g]$$

Por lo tanto, la razón real polvo/mezcla es:

$$R_{P/M} = m_P / (m_P + m_C^* + m_{A_rem}^*)$$

5. Balance de Arsénico

a.- Arsénico Inicial

Sea c_I el contenido inicial de arsénico en la escoria en ppm y m_E la masa de escoria inicial.

La cantidad inicial de arsénico en la escoria es:

$$m_{As_esc_I} = \frac{m_E \cdot c_I}{10^6} \quad [g]$$

La cantidad inicial de arsénico en la mezcla es:

$$m_{As_mez_I} = \frac{m_M \cdot c_{As} \cdot R_{P/M}}{10^6} \quad [g]$$

Por lo tanto la cantidad total de arsénico en gramos en todo el sistema es:

$$m_{As_I} = m_{As_esc_I} + m_{As_mez_I} \quad [g]$$

b.- Arsénico Final

Sea m_F la masa recuperada como escoria resultante del proceso donde se adiciona la mezcla de polvo y cemento a la escoria fundida.

Sea c_F el contenido final en ppm en la escoria recuperada.

La cantidad de arsénico retenido en gramos es:

$$m_{As_ret} = \frac{m_F \cdot c_F}{10^6} \quad [g]$$

Sea v_S los ml de solución de NaOH 2N, empleados para capturar el arsénico liberado.

Sean C_A y C_B los contenidos de arsénico en [g/l] de las soluciones A y B, respectivamente.

El arsénico total capturado por las soluciones es:

$$m_{As_cap} = \frac{v_S \cdot (C_A + C_B)}{10^6} \quad [g]$$

c.- Retención de Arsénico

El porcentaje de Retención Relativo, asume que el arsénico presente inicialmente en la escoria no se modifica por lo cual se considera como retenido real el excedente sobre el contenido inicial en la escoria y se compara contra el arsénico que ingresa en la mezcla. El porcentaje de Retención Relativo está dado por la siguiente expresión:

$$\% \text{ Retención Relativo} = \frac{m_{\text{As_ret}} - m_{\text{As_I}}}{m_{\text{As_mez_I}}} \cdot 100 [\%]$$

El porcentaje de Retención Global, considera todo el arsénico presente inicialmente, por lo cual está dado por la siguiente expresión:

$$\% \text{ Retención Global} = \frac{m_{\text{As_ret}}}{m_{\text{As_I}}} \cdot 100 [\%]$$

6. Ejemplo Cálculo

a.- Datos ejemplo

Se presentan, a modo de ejemplo, los cálculos asociados a la prueba N°1 de la Etapa I. La Tabla 4 muestra las condiciones de dicha prueba y los datos asociados, tanto los iniciales, como aquellos obtenidos como resultado de la prueba.

Tabla 4 Datos Prueba N°1, Etapa I

| Condiciones Prueba | | |
|------------------------------------------|------|--------|
| Tipo Mezcla | | A |
| Factor Mezcla | | 20 |
| % de Adición | | 5 |
| Masa polvo en mezcla | g | 3.4 |
| Datos Iniciales | | |
| Masa escoria | g | 250 |
| Masa mezcla | g | 12.5 |
| Masa escoria recuperada (incluye mezcla) | g | 260.2 |
| Contenido inicial de As en escoria | ppm | 500 |
| As en polvo Lurgi (ppm) | ppm | 96,013 |
| Datos Finales | | |
| Contenido de As en escoria recuperada | ppm | 899 |
| As en solución A | mg/l | 0.5 |
| As en solución B | mg/l | 0.5 |

b.- Cálculo CaOH teórico requerido

En primer lugar
$$m_{As} = \frac{m_P \cdot C}{10^6} \quad [g]$$

$$m_{As} = \frac{3.4 \cdot 96,013}{10^6} = 0.3264 \quad [g]$$

Luego,
$$m_3 = \frac{(m_{As}/2) \cdot PM(As_2O_3)}{PM(As)} \quad [g]$$

$$m_3 = \frac{0.1662 \cdot 197.84}{4.92} = 0.2154 \quad [g]$$

Además,
$$m_5 = \frac{(m_{As}/2) \cdot PM(As_2O_5)}{PM(As)} \quad [g]$$

$$m_5 = \frac{0.1632 \cdot 229.84}{74.92} = 0.2503 \quad [g]$$

De donde,
$$n_3 = \frac{m_3/2}{PM(As_2O_3)} \quad [mol]$$

$$n_3 = \frac{0.1077}{197.84} = 0.0011 \quad [mol]$$

$$n_5 = \frac{m_5/2}{PM(As_2O_5)} \quad [mol]$$

$$n_5 = \frac{0.1251}{229.84} = 0.0011 \quad [mol]$$

Finalmente,
$$n_H = n_3 + 3 n_5$$

$$n_H = 0.0011 + 3 \cdot 0.0011 = 0.0044 \quad [mol]$$

c.- Cálculo Cemento teórico Requerido

Se tiene:

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{H}} \quad [\text{mol}]$$
$$n_{\text{CaO}} = 0.0044 \quad [\text{mol}]$$

Finalmente,

$$m_{\text{C}} = \frac{n_{\text{CaO}} \cdot \text{PM}(\text{CaO})}{C_{\text{C}}} \quad [\text{g}]$$
$$m_{\text{C}} = \frac{0.0044 \cdot 56.08}{64.2 \%} = 0.38 \quad [\text{g}]$$

d.- Cálculo Razón polvo/mezcla Real

En primer lugar

$$m_{\text{C}}^* = m_{\text{C}} \cdot F \quad [\text{g}]$$
$$m_{\text{C}}^* = 0.38 \cdot 20 = 7.60 \quad [\text{g}]$$

Además,

$$m_{\text{A}}^* = \frac{m_{\text{C}}^* \cdot C_{\text{C}} \cdot \text{PM}(\text{H}_2\text{O})}{\text{PM}(\text{CaO})} \quad [\text{g}]$$
$$m_{\text{A}}^* = \frac{7.60 \cdot 64.2\% \cdot 18.02}{56.08} = 1.57 \quad [\text{g}]$$

Por otra parte,

$$m_{\text{A}_{\text{rem}}}^* = \frac{m_{\text{C}} \cdot (F-1) \cdot C_{\text{C}} \cdot \text{PM}(\text{H}_2\text{O})}{\text{PM}(\text{CaO})} \quad [\text{g}]$$
$$m_{\text{A}_{\text{rem}}}^* = \frac{0.38 \cdot (20-1) \cdot 64.2\% \cdot 18.02}{56.08} = 1.50 \quad [\text{g}]$$

Con lo cual,

$$m_{\text{M}} = m_{\text{P}} + m_{\text{C}}^* + m_{\text{A}_{\text{rem}}}^* \quad [\text{g}]$$
$$m_{\text{M}} = 3.4 + 7.6 + 1.50 = 12.5 \quad [\text{g}]$$

Finalmente,

$$R_{\text{P/M}} = m_{\text{P}} / (m_{\text{P}} + m_{\text{C}}^* + m_{\text{A}_{\text{rem}}}^*)$$
$$R_{\text{P/M}} = 3.4 / 12.5 = 0.272$$

e.- Balance de Arsénico

- Arsénico Inicial:

$$\text{Inicialmente,} \quad = \frac{m_E \cdot C_I}{10^6} \quad [\text{g}]$$

$$m_{\text{As_esc_I}} = \frac{m_{\text{As_esc_I}}}{10^6} = \frac{250 \cdot 500}{10^6} = 0.125 \quad [\text{g}]$$

$$\text{Además,} \quad m_{\text{As_mez_I}} = \frac{m_M \cdot C_{\text{As}} \cdot R_{\text{P/M}}}{10^6} \quad [\text{g}]$$

$$m_{\text{As_mez_I}} = \frac{12.5 \cdot 96,013 \cdot 0.272}{10^6} = 0.326 \quad [\text{g}]$$

$$\text{Por lo tanto,} \quad m_{\text{As_I}} = m_{\text{As_esc_I}} + m_{\text{As_mez_I}} \quad [\text{g}]$$

$$m_{\text{As_I}} = 0.125 + 0.326 = 0.451 \quad [\text{g}]$$

- Arsénico Final

$$\text{Por una parte,} \quad m_{\text{As_ret}} = \frac{m_F \cdot C_F}{10^6} \quad [\text{g}]$$

$$m_{\text{As_ret}} = \frac{260.2 \cdot 899}{10^6} = 0.234 \quad [\text{g}]$$

$$\text{Además,} \quad m_{\text{As_cap}} = \frac{v_S \cdot (C_A + C_B)}{10^6} \quad [\text{g}]$$

$$m_{\text{As_cap}} = \frac{100 \cdot (0.5 + 0.5)}{10^6} = 0.0001 \quad [\text{g}]$$

- Retención de Arsénico

$$\% \text{ Retención Relativo} = \frac{m_{\text{As_ret}} - m_{\text{As_I}}}{m_{\text{As_mez_I}}} \cdot 100 [\%]$$

$$\% \text{ Retención Relativo} = \frac{0.234 - 0.125}{0.326} \cdot 100 [\%]$$

$$\% \text{ Retención Relativo} = 34.9 \%$$

Además: $\% \text{ Retención Global} = \frac{m_{\text{As_ret}}}{m_{\text{As_I}}} \cdot 100 [\%]$

$$\% \text{ Retención Global} = \frac{0.234}{0.451} \cdot 100 [\%]$$

$$\% \text{ Retención Global} = 51.8 \%$$