



U

UNIVERSITAT DE BARCELONA

B

DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I
ENGINYERIA METAL·LÚRGICA

PROGRAMA DE DOCTORAT D'ENGINYERIA DEL MEDI
AMBIENT I DEL PRODUCTE.
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA.
BIENNI 2.002 – 2.004

**CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE
FUNDICIÓN DE COBRE Y ESTABLECIMIENTO
DE RUTAS DE PROCESADO**

Autor: ALEJANDRO MORALES SOTO

Directores:

Dra. Montserrat Cruells Cadevall

Dr. Antoni Roca Vallmajor

Barcelona, octubre 2.006

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización de los polvos de fundición.

Se han caracterizado tres materiales: dos procedentes de la División Codelco Norte (CH1 Y CH2) y uno de la División Salvador (PT), según las técnicas de caracterización ya mencionadas en el capítulo anterior.

3.1.1. Determinación de la humedad

La determinación de la humedad contenida en las distintas muestras se ha realizado por pesada de una masa de las mismas y se han secado a la estufa a 105°C hasta peso constante. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Análisis de humedad de las muestras.

	CH1	PT	CH2
Peso muestra húmeda (g).	6,012	4,995	5,187
Peso muestra seca (g).	6,002	4,967	5,166
Porcentaje humedad (%).	0,17	0,56	0,41

Estos valores indican que los distintos polvos de fundición presentan a recepción un estado de extrema sequedad, ya que los valores obtenidos son inferiores al uno por ciento en todas las muestras. La explicación de esto está en la atmósfera seca y de alta temperatura en la cual se originan estos polvos de fundición así como en el almacenamiento posterior.

3.1.2. Caracterización por fluorescencia de rayos X.

Los resultados de la caracterización de los materiales por fluorescencia de rayos X se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Análisis de FRX de las muestras de polvo (% en peso).

	CH1	PT	CH2		CH1	PT	CH2
Na	- - -	0,49	- - -	Ge	- - -	- - -	0,11
Al	0,30	0,49	0,52	As	3,8	8,2	13
Si	1,3	1,1	1,7	Mo	0,40	0,64	0,54
S	6,5	5,6	5,7	Cd	0,12	0,66	0,16
K	0,63	2,5	1,6	Sb	- - -	0,55	- - -
Ca	0,24	0,26	0,52	Ir	- - -	0,13	- - -
Fe	14	14	11	Pb	0,43	5,1	1,5
Cu	37	26	27	Bi	0,13	1,1	0,21
Zn	4,7	4,5	5,8				

En las tres muestras se encuentran como elementos mayoritarios cobre, hierro, azufre, cinc y arsénico. Los órdenes de magnitud de las concentraciones de estos elementos son similares en las tres muestras excepto para el arsénico y el cobre. En la muestra de Potrerillos los contenidos de plomo y bismuto son elevados (5% Pb, 1,1% Bi) en relación a las otras muestras.

La diversidad de origen de estas muestras de polvos de fundición de cobre está basada en la diversidad de la mena, provenientes de minas y de momentos de extracción diferentes, y en diferencias de los reactores en su diseño y funcionamiento; las muestras CH1 y CH2 proceden de hornos de fusión instantánea (hornos flash), mientras que la muestra de Potrerillos procede de un horno de fusión continua.

3.1.3. Caracterización por difracción de rayos X.

Los difractogramas del material CH1 se presentan en las Figuras 3.1.a) y 3.1.b). El difractograma correspondiente a las dos figuras es el mismo; la interpretación se ha llevado a cabo en dos partes dada la complejidad del material. Para su correcta interpretación se han utilizado los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de las muestras con los diferentes reactivos ácidos y alcalinos y que se presentan en apartados posteriores.

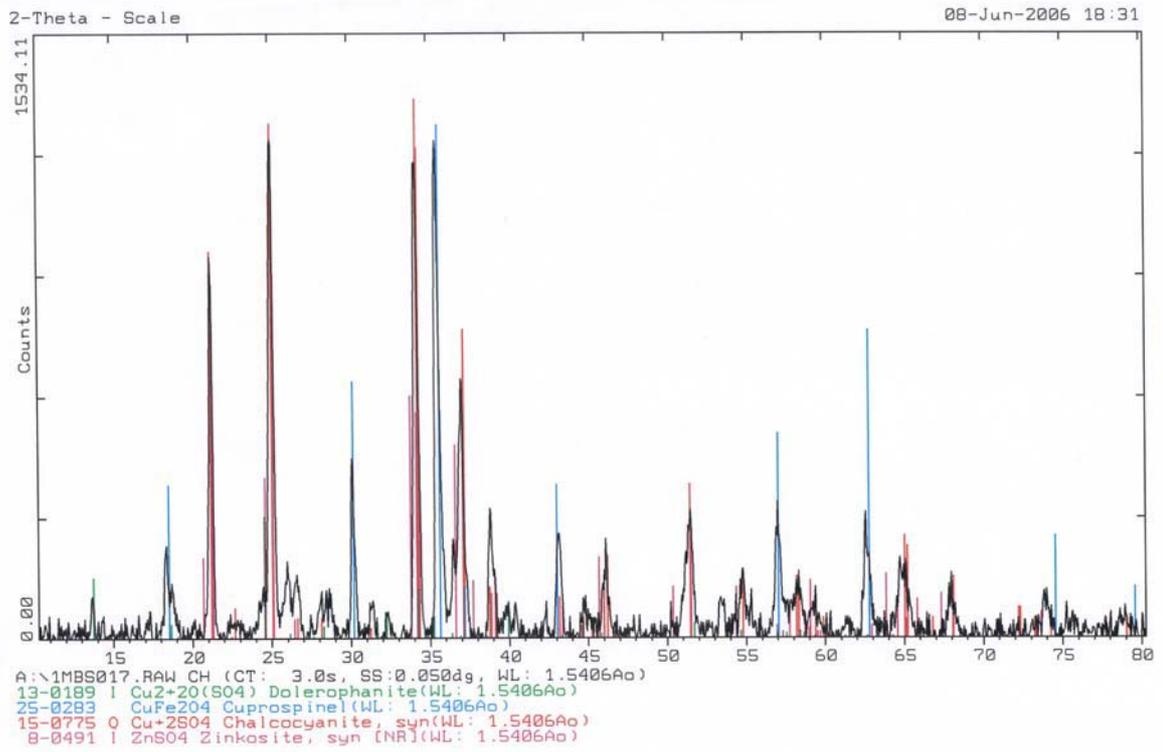


Figura 3.1.a) Difractograma de la muestra CH1 (especies mayoritarias).

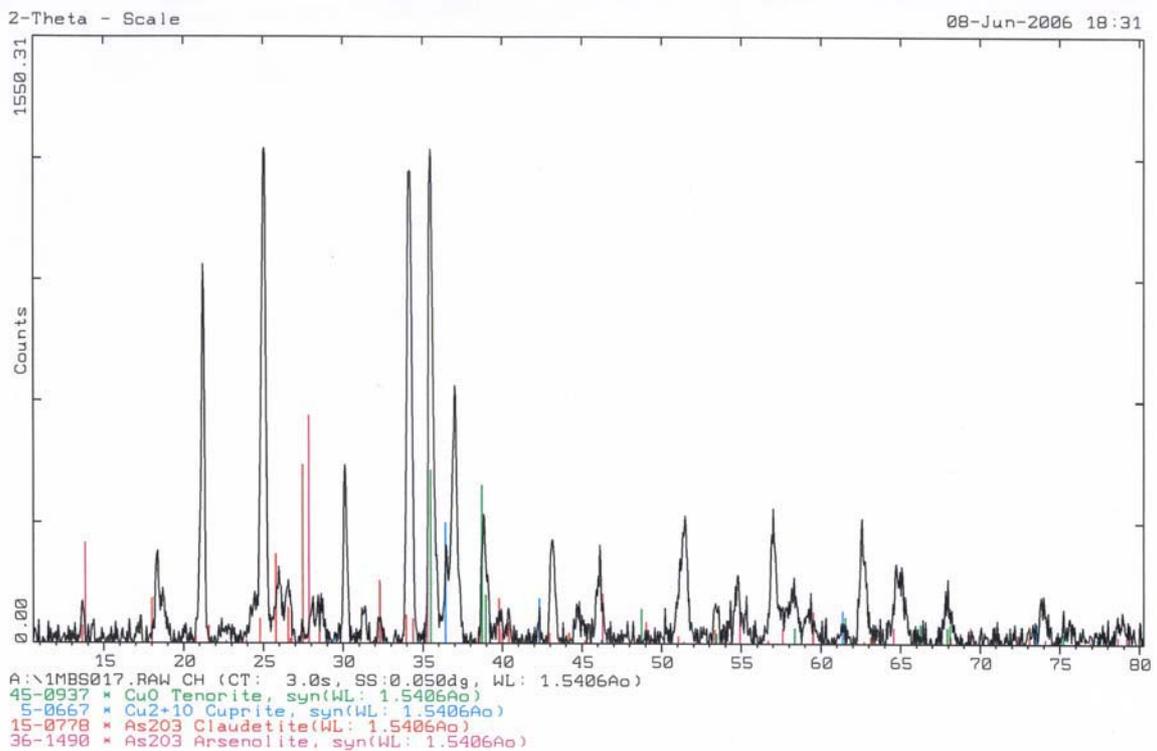


Figura 3.1.b) Difractograma de la muestra CH1 (especies minoritarias).

En CH1 se han detectado como componentes mayoritarios (Figura 3.1.a) ferritos y entre ellos ferritos de cobre (cuproespinela, CuFe_2O_4); sulfato de cobre anhidro (calcocianita, CuSO_4); sulfato básico de cobre (dolerafanita, $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$) y sulfato de cinc (zinkosita, ZnSO_4).

Como componentes minoritarios en CH1, (Figura 3.1.b), se han detectado, óxidos de cobre (tenorita, CuO) y (cuprita, Cu_2O), y óxidos de arsénico (claudetita y arsenolita, As_4O_6). Debe hacerse notar que los ferritos presentes se han representado durante la caracterización de todos los materiales, para simplificar, solamente como ferrito de cobre.

En CH1 pueden existir pequeñas cantidades de enargita, Cu_3AsS_4 , aunque no se ha representado en el diagrama de rayos X de la Figura 3.1.b); si esta especie se encuentra presente, es en baja proporción. En esta muestra no se han detectado especies conteniendo sulfuro, excepto enargita.

En el material PT la interpretación se ha llevado a cabo separando las especies oxidadas de las especies con sulfuro. Se han detectado como componentes oxidados y mayoritarios (Figura 3.2.a) los ferritos, incluyendo desde la magnetita hasta el ferrito de cobre (cuproespinela, CuFe_2O_4), sulfato de cobre anhidro (calcocianita, CuSO_4), sulfato de cinc (zinkosita, ZnSO_4) y sulfato de plomo (anglesita, PbSO_4); como componentes minoritarios se han detectado óxidos de cobre (tenorita, CuO) y (cuprita, Cu_2O), y óxidos de arsénico (claudetita y arsenolita, As_4O_6).

Se han detectado como componentes con sulfuro, los sulfuros de cobre/sulfuros de cobre y hierro no transformados durante la fusión a mata (digenita, Cu_9S_5 ; anilita, Cu_7S_4 ; bornita, Cu_5FeS_4 y cubanita, CuFe_2S_3). En PT puede existir pequeñas cantidades de enargita, Cu_3AsS_4 , aunque no se ha representado en el diagrama de rayos X; si se encuentra presente, es en baja proporción.

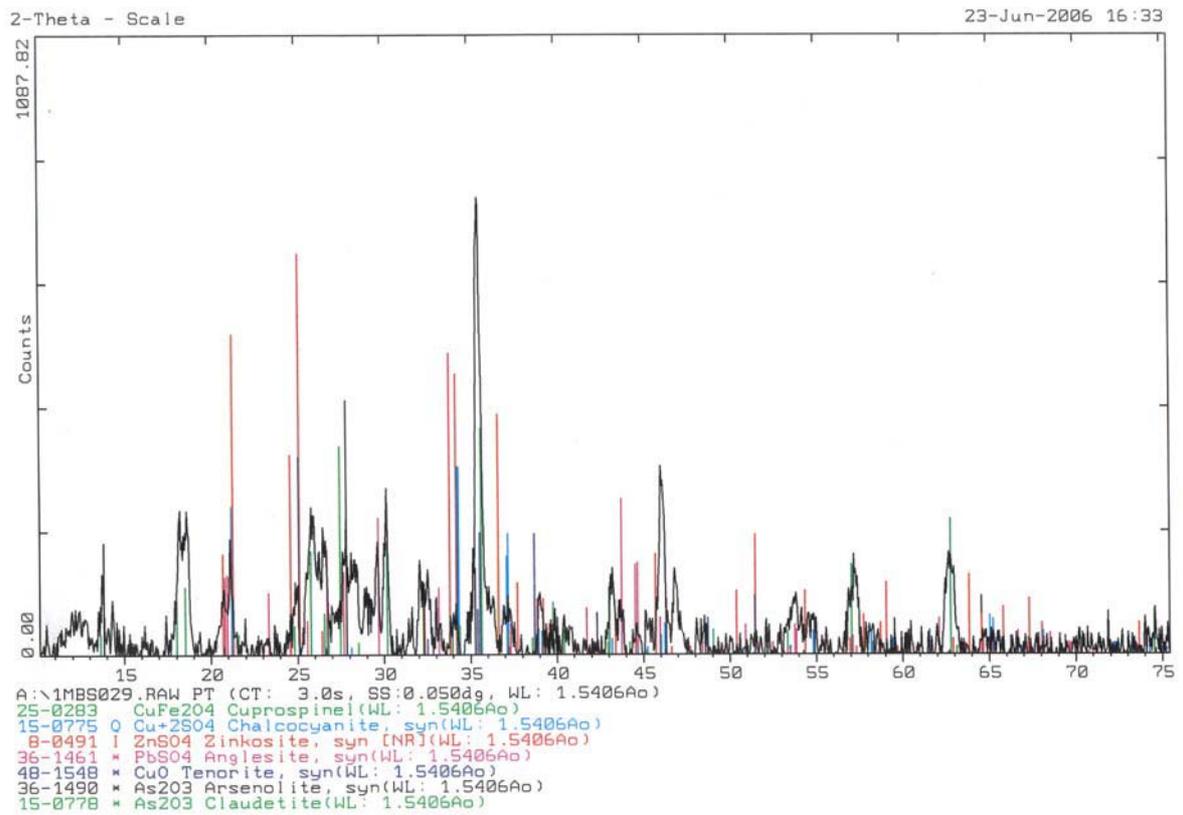


Figura 3.2.a) Difractograma de la muestra PT (especies oxidadas).

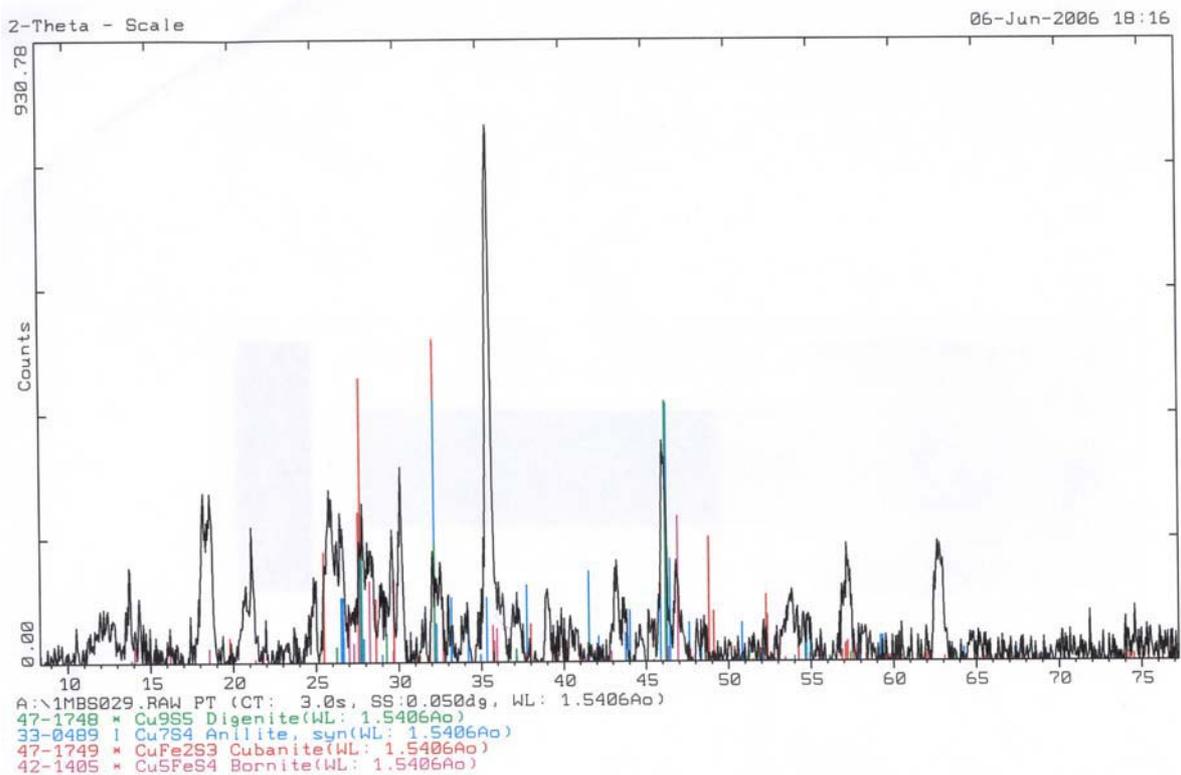


Figura 3.2.b) Difractograma de la muestra PT (especies con sulfuro).

En el material CH2 se han detectado como componentes mayoritarios (Figura 3.3. a) los ferritos, entre los que se detectan desde la magnetita (Fe_3O_4), hasta los ferritos de cobre (cuproespinela, $\text{Cu-Fe}_2\text{O}_4$), sulfato básico de cobre (dolerofanita, $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$), sulfato de cobre anhidro (calcocianita, CuSO_4), sulfato de cinc (zinkosita, ZnSO_4) y óxido de arsénico (claudetita, As_4O_6).

Como componentes minoritarios en CH2 (Figura 3.3. b) se han detectado otro óxido de arsénico (arsenolita, As_4O_6), óxido de cobre (tenorita, CuO), y sulfoarseniuro de arsénico (enargita, Cu_3AsS_4). En la muestra CH2 no se han detectado por difracción de rayos X ni especies conteniendo sulfuro, ni óxido de cobre (I, cuprita) en cantidades apreciables.

Los materiales CH1 y CH2, generadas ambas en hornos de fusión instantánea (horno flash) son mineralógicamente semejantes, aunque CH2 presenta un mayor contenido de fases conteniendo arsénico y, fundamentalmente, claudetita.

El material PT presenta fases oxidadas (solubles e insolubles en agua) semejantes a las muestras CH1 y CH2, aunque incluye también fases conteniendo sulfuros procedentes de arrastre mecánico durante la etapa de fusión a mata en el horno de fusión continua. Cabe indicar que todos los difractogramas de los materiales caracterizados presentan un fondo que indica la presencia de especies amorfas y, por tanto, no identificables por DRX.

3.1.4. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X.

Las muestras CH1, CH2 y PT se han montado en resina, desbastado y pulido para su observación y análisis por microscopía electrónica de barrido en conjunción con microanálisis por dispersión de energías de rayos X.

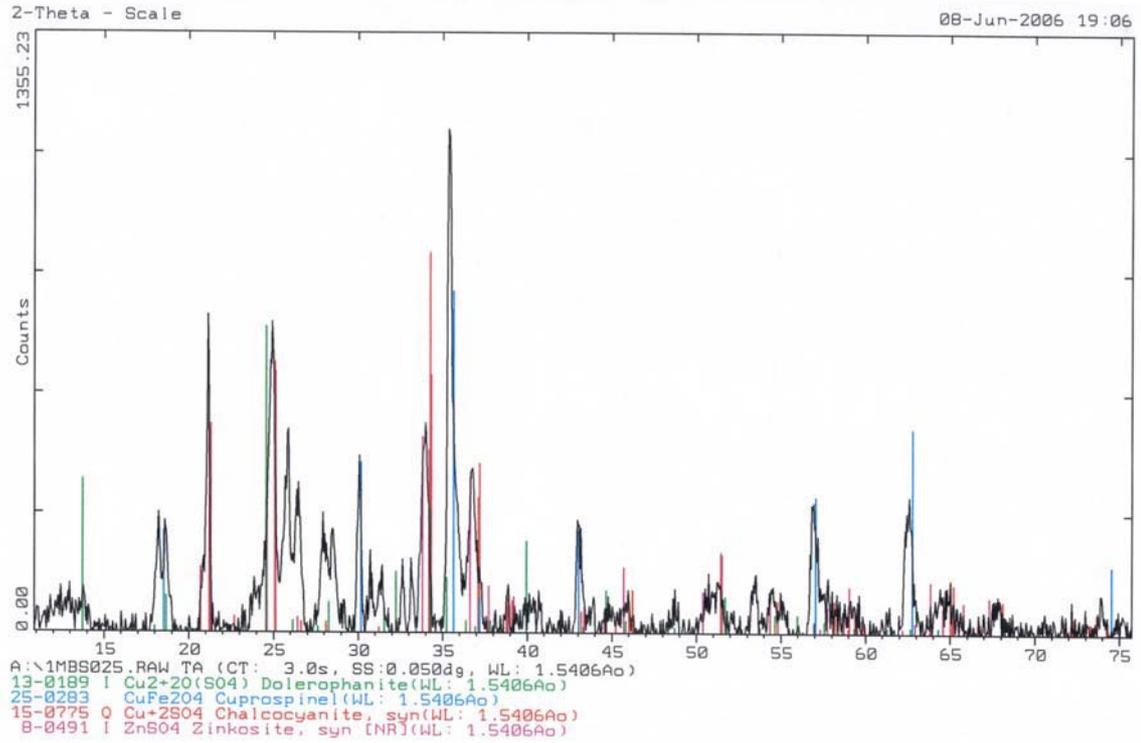


Figura 3.3.a) Difractograma de la muestra CH2 (especies mayoritarias).

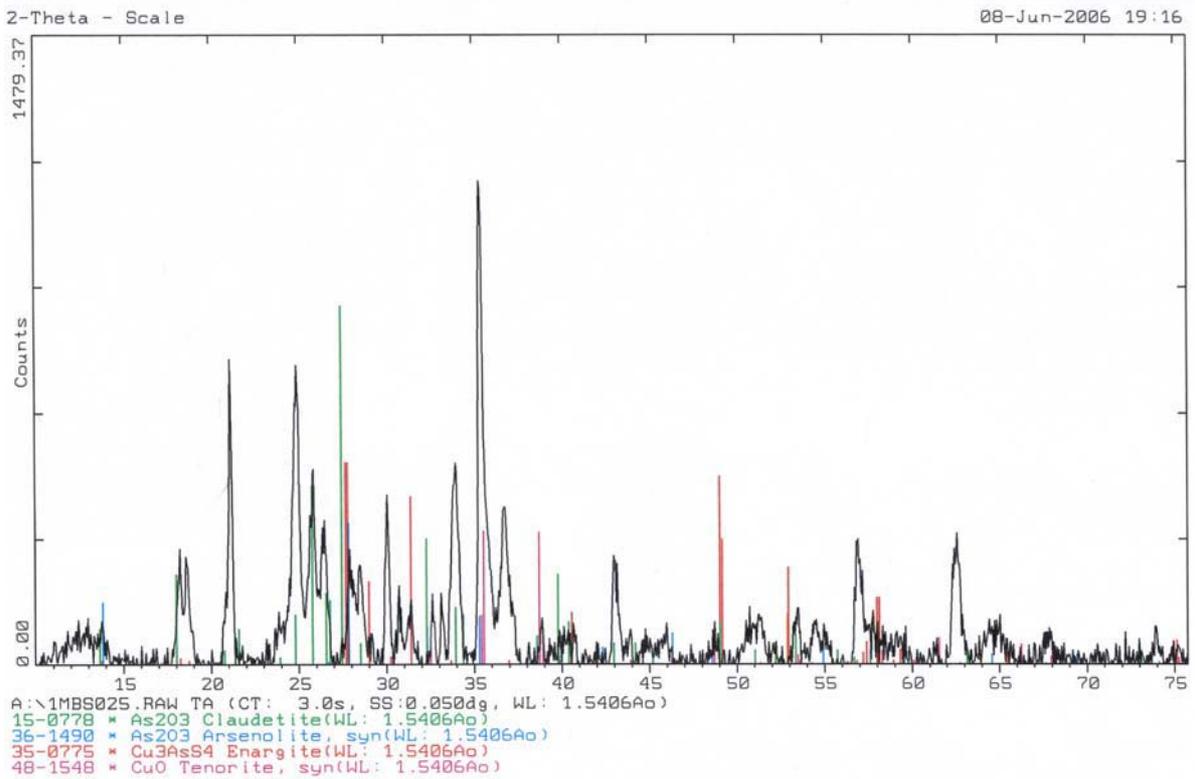


Figura 3.3.b) Difractograma de la muestra CH2 (especies minoritarias).

En la Figura 3.4 se presenta una imagen general de una zona representativa de las observadas en el material CH1. Las zonas blancas de la misma se corresponden con sulfato de cobre anhidro o bien sulfatos básicos de este elemento; adicionalmente, se pueden observar partículas de morfología esférica y otras de morfologías irregulares con tamaños desde decenas de micrómetros hasta décimas de micrómetro.

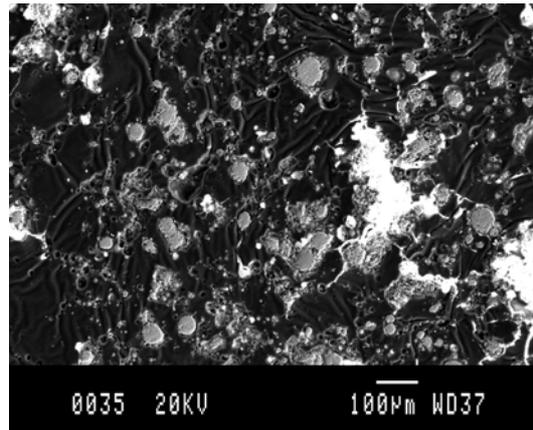


Figura 3.4. Imagen MEB de una zona de CH1.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestra una partícula compleja correspondiente a CH1, obtenidas por MEB; la primera imagen obtenida con electrones secundarios (ES) y la segunda con electrones retrodispersados (ER).

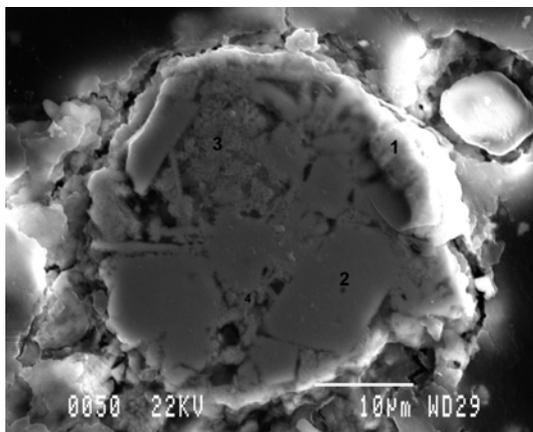


Figura 3.5. Imagen de una partícula en CH1 (MEB-ES).

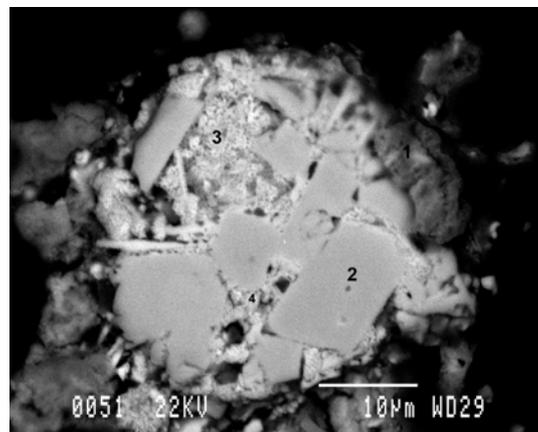


Figura 3.6. Imagen de una partícula en CH1 (MEB-ER).

En la Figura 3.7 se incluye un diagrama EDX de la zona 1. En base a este diagrama y a la imagen de ER se deduce que se trata de sulfato o sulfato básico de cobre (1) rodeando unas zonas de la partícula constituidas por un ferrito (Figura 3.8) con cobre y cinc en la posición del metal divalente (punto 2 de la figura citada).

El diagrama EDX correspondiente a la zona 3 se muestra en la Figura 3.9. En esta región de la partícula se observa la presencia de cristales que presentan un número atómico promedio elevado (imagen MEB-ER) y en el que se encuentra una mezcla de óxidos de arsénico y de óxido de cobre. La Figura 3.10 es un diagrama EDX del punto 4 de las Figura 3.5-3.6. Los cristales de la zona 4 son de óxido de cobre.

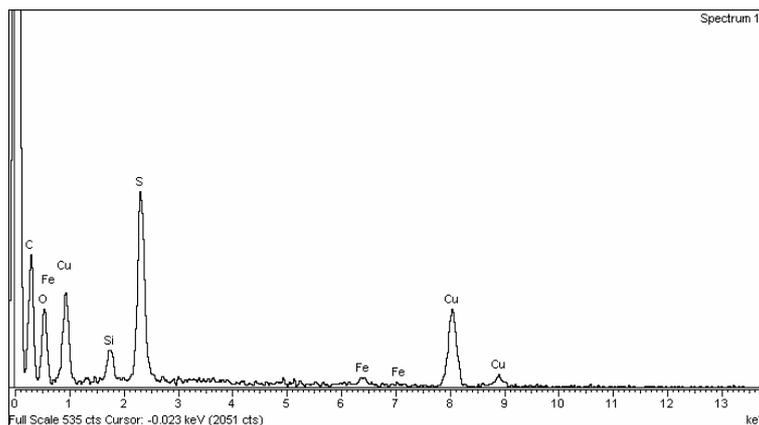


Figura 3.7. Diagrama EDX correspondiente al sulfato de cobre.

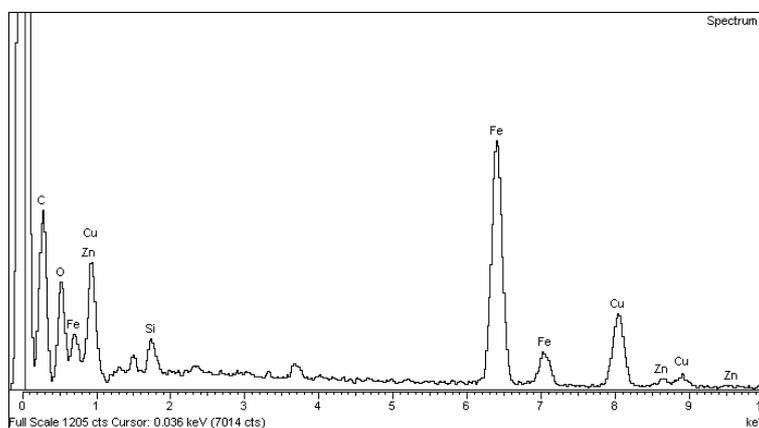


Figura 3.8. Diagrama EDX correspondiente al ferrito de cobre.

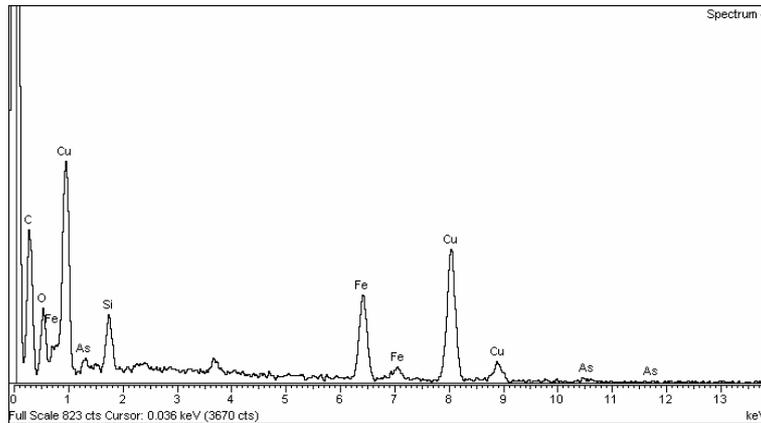


Figura 3.9. Diagrama EDX de la zona 3 de la figura 3.6.

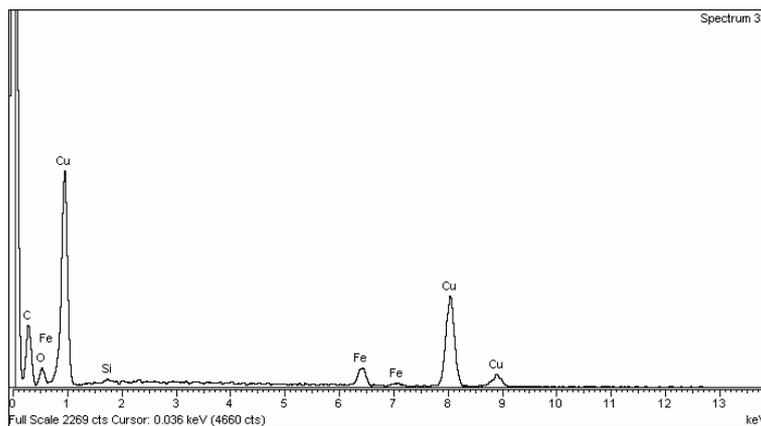


Figura 3.10. Diagrama EDX correspondiente a una partícula de óxido de cobre.

En las Figuras 3.11 (MEB-SE) y 3.12 (MEB-ER) se muestra otra partícula correspondiente al material CH1. De la imagen de electrones retrodispersados se desprende que la parte superior de la partícula presenta un número atómico promedio superior al de la parte inferior de la misma.

En la Figura 3.13 se presentan los mapas de rayos X correspondientes a la partícula anterior; se representan la información de

las líneas k_{α} del oxígeno, azufre, hierro y cobre. La parte superior de la partícula parece estar constituida por un sulfuro de cobre, dado que sólo se obtiene una clara información de ambos elementos.

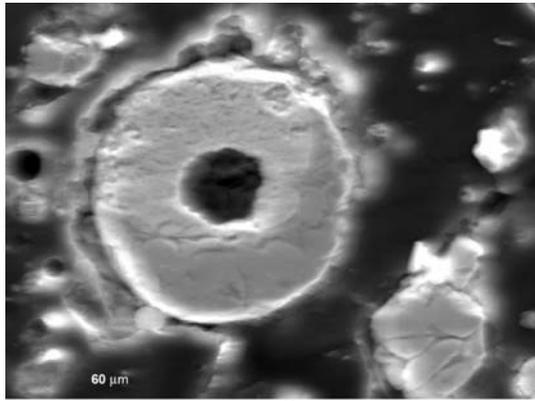


Figura 3.11. Imagen de una partícula en CH1 (MEB-ES).

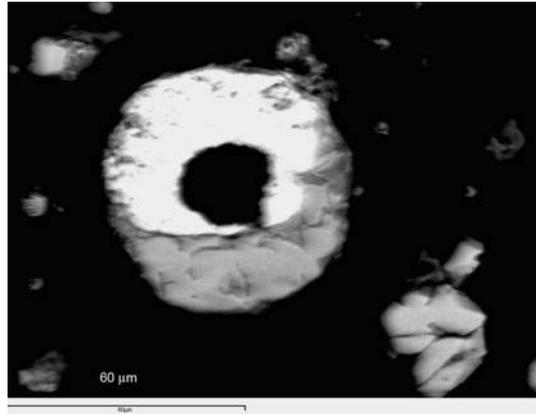
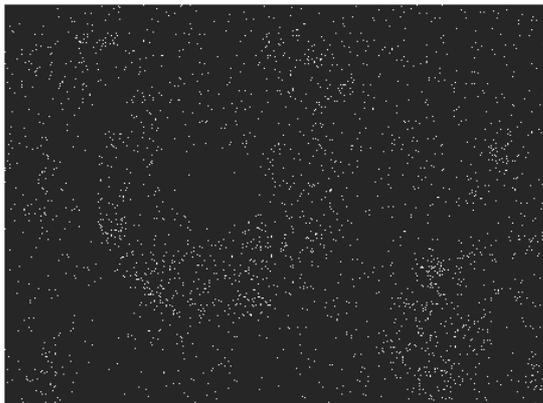
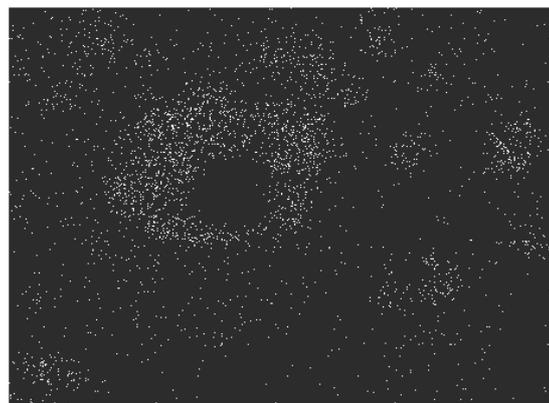


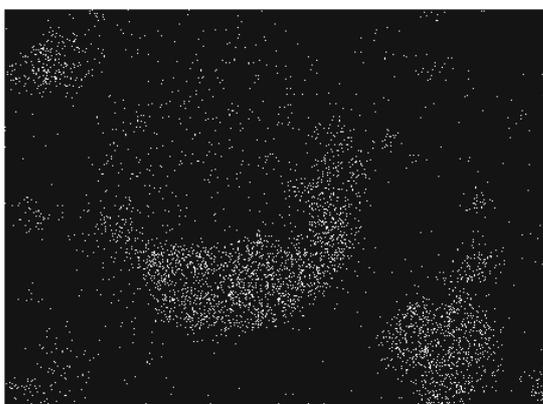
Figura 3.12. Imagen de una partícula en CH1 (MEB-ER).



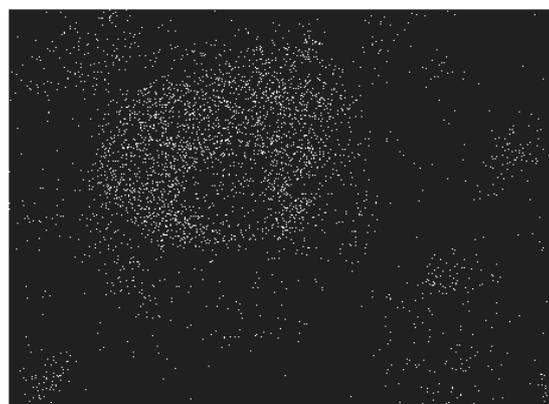
Oxygen Ka1_2



Sulfur Ka1



Iron Ka1



Copper Ka1

Figura 3.13. Mapas de rayos X correspondientes a la partícula de la figura 3.10.

La parte inferior de la partícula de la Figura 3.13 está constituida esencialmente por un óxido de hierro, probablemente magnetita, quizás con pequeñas cantidades de cobre en la posición del metal divalente de la ferrita.

En varias zonas del material CH1 se han detectado partículas de morfología esférica con ferritos de composición variable en hierro, cobre y cinc embebidos en una estructura vítrea de silicato. En la Figura 3.14 se muestra un diagrama EDX correspondiente a estas fases vítreas que, en todo caso, son de composición variable en los elementos hierro, cobre y cinc; en la zona analizada, en concreto, se han detectado pequeñas cantidades de molibdeno.

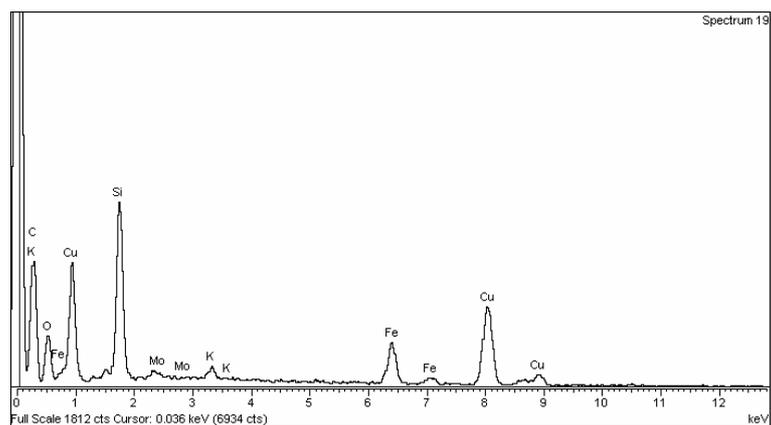


Figura 3.14. Diagrama EDX correspondiente a fase vítrea detectada en partícula del material CH1.

En la Figura 3.15 se presenta una imagen general de una zona representativa de las observadas en el material PT. En la imagen se aprecia la presencia de partículas de tamaños iguales o inferiores a $10\ \mu\text{m}$, junto con partículas esféricas de decenas de micrómetro de diámetro. La caracterización preliminar realizada por EDX confirma que las partículas grandes, en general homogéneas, se corresponden con sulfuros de cobre o sulfuros de cobre y hierro y algunas de ferritos.

En la Figura 3.16 se muestra una partícula del material PT de un tamaño entre 10 y 15 μm . Esta partícula está constituida por unos cristales de ferrito y en contacto con los mismos una fase vítrea.

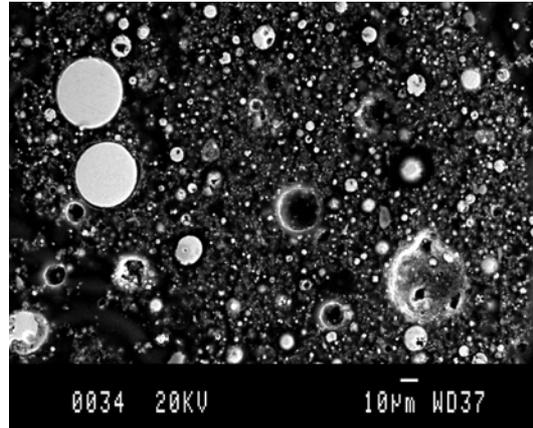


Figura 3.15. Imagen MEB de una zona de PT (MEB-ES).

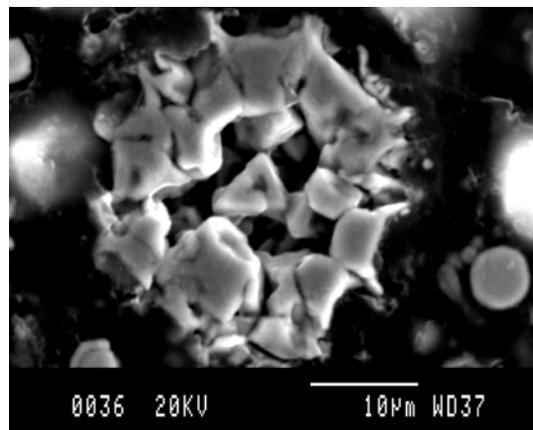


Figura 3.16. Imagen de una partícula en PT (MEB-ES).

En la Figura 3.17 se incluye un diagrama EDX correspondiente a los cristales poligonales de la partícula mostrada en la Figura 3.16. Se observa que estos cristales están constituidos esencialmente por magnetita, Fe_3O_4 .

Las zonas vítreas en contacto con la magnetita son silicatos esencialmente de potasio tal como muestra el diagrama EDX presentado en la Figura 3.18.

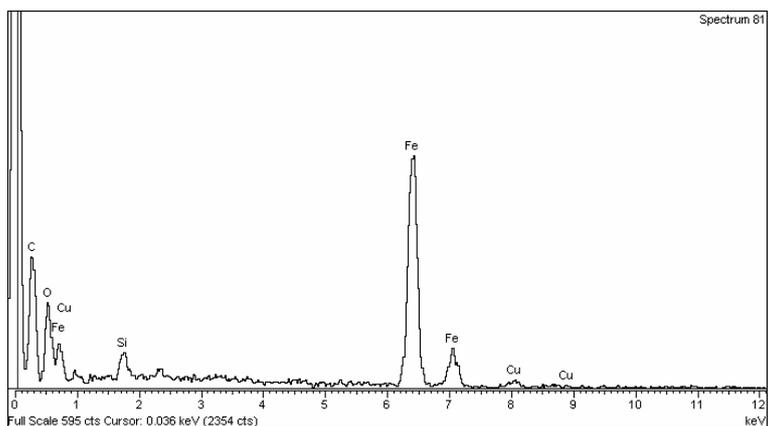


Figura 3.17. Diagrama EDX correspondiente a la magnetita.

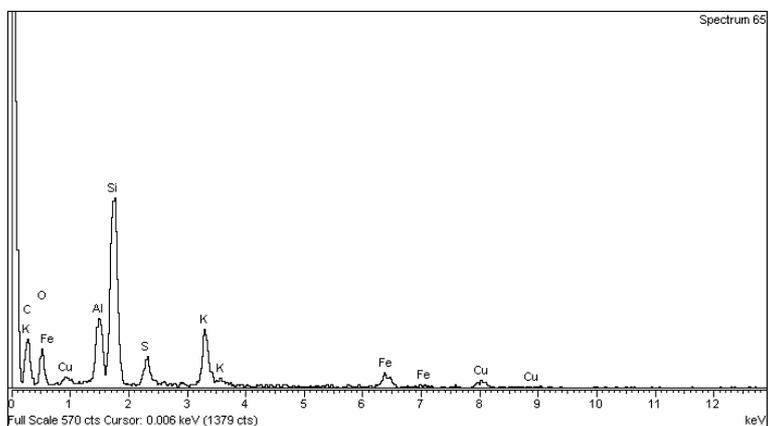


Figura 3.18. Diagrama EDX correspondiente a la fase vítrea de la partícula mostrada en la figura 3.16.

Se han analizado mediante EDX distintas partículas de tamaños próximos a los 10 μm . Los diagramas obtenidos corresponden a ferritos y son como el representado en la Figura 3.8, aunque con cantida-

des variables de cobre en la estructura del ferrito. En ocasiones aparecen pequeñas cantidades de cinc en la estructura del mismo.

En las Figuras 3.19 y 3.20 se muestra dos imágenes MEB-ES y MEB-ER, respectivamente, de una partícula localizada en el material PT. El diagrama EDX correspondiente a las partes superior e inferior de la partícula se incluye en la Figura 3.21; se trata de un sulfuro de cobre. La zona intermedia de la partícula presenta un diagrama EDX como el de la Figura 3.18, tratándose de un silicato de aluminio y potasio.

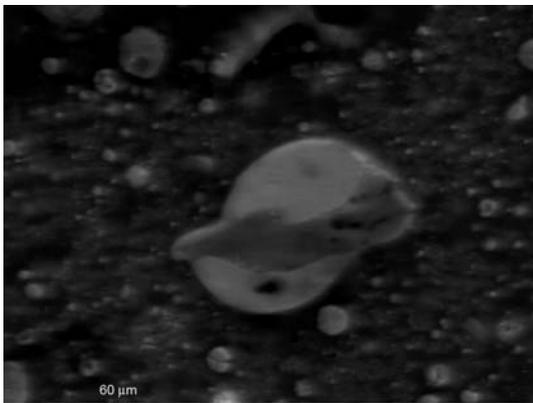


Figura 3.19. Imagen de una partícula en PT (MEB-ES).

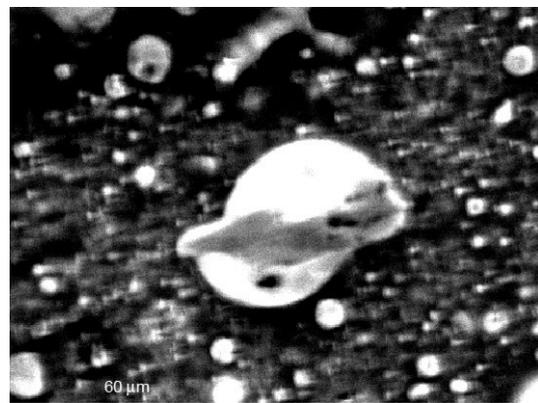


Figura 3.20. Imagen de una partícula en PT (MEB-ER).

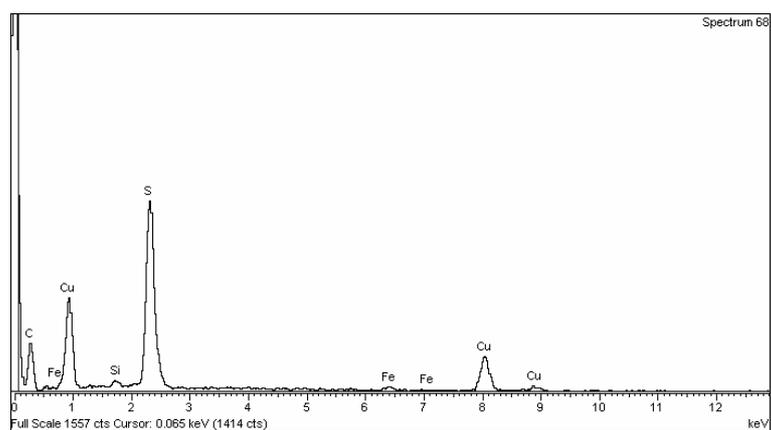


Figura 3.21. Diagrama EDX correspondiente a un sulfuro de cobre.

Algunas de las partículas se corresponden con sulfuros de cobre y hierro de distinta composición (Figura 3.22). Otras partículas se corresponden con un sulfuro de hierro; el diagrama EDX se muestra en la Figura 3.23.

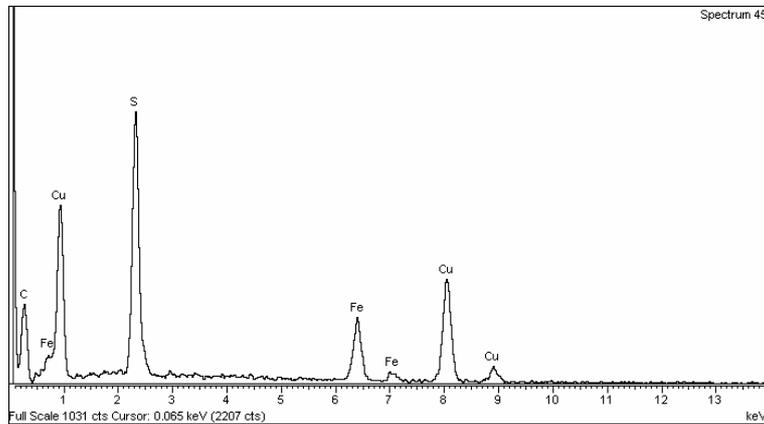


Figura 3.22. Diagrama EDX correspondiente a un sulfuro de cobre y hierro.

Otras partículas de entre 1 y 5 μm presentan un diagrama EDX como el presentado en la Figura 3.24. Se trata de una partícula compleja entre cuyos componentes se encuentra probablemente un óxido de arsénico o bien algún arseniato. Cabe indicar aquí la dificultad de detección de los compuestos de arsénico contenidos en PT por MEB-EDX, básicamente óxidos, debido a que probablemente estas partículas presentan un tamaño submicroscópico.

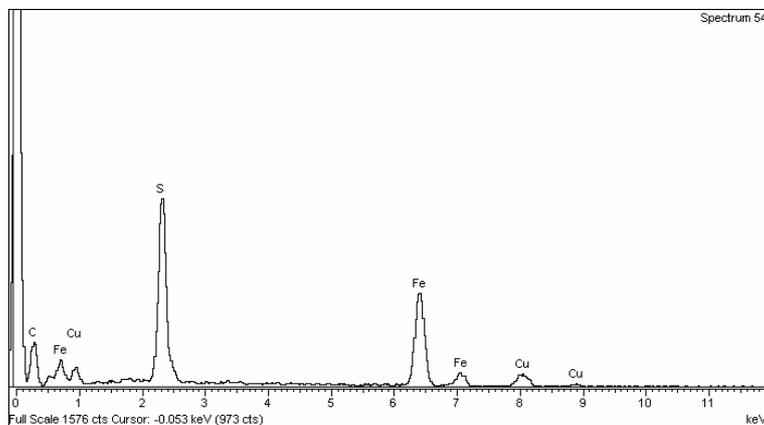


Figura 3.23. Diagrama EDX correspondiente a un sulfuro de hierro.

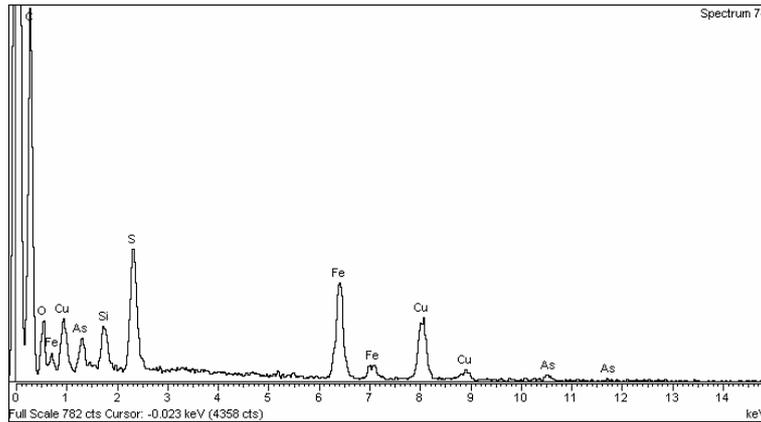


Figura 3.24. Diagrama EDX de una partícula compleja en PT.

En la Figura 3.25 se presenta una imagen general de una zona representativa de las observadas en el material CH2. En esta imagen se observan partículas de morfología esférica y otras de morfologías irregulares con tamaños desde decenas de micrómetros hasta partículas de tamaño inferior al micrómetro. El material es semejante a CH1.

En las Figuras 3.26 y 3.27 se muestran dos imágenes (la primera obtenida con electrones secundarios y la segunda con electrones retrodispersados) de una partícula del material CH2. Los puntos oscuros de la Figura 3.26 se corresponden con fase vítrea de silicato; en la Figura 3.28 se presenta el diagrama EDX de la misma.

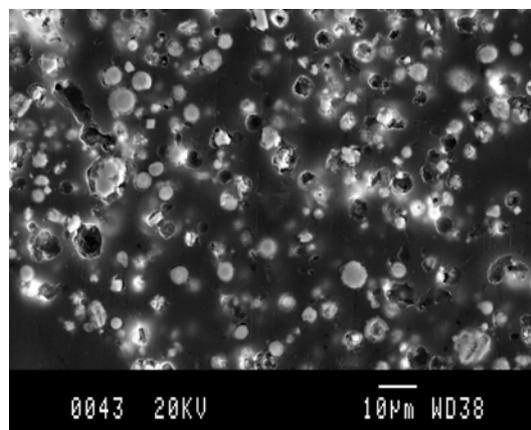


Figura 3.25. Imagen MEB de una zona de CH2 (MEB-ES).

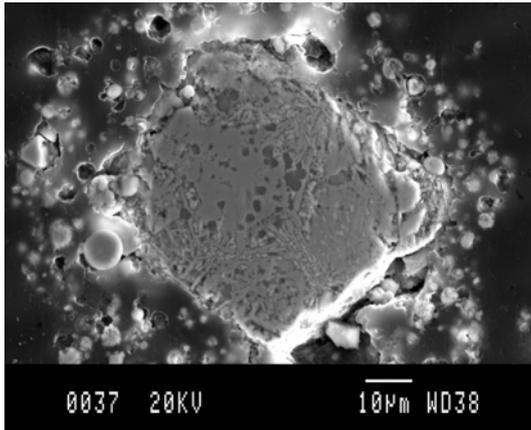


Figura 3.26. Imagen de una partícula en CH2 (MEB-ES).

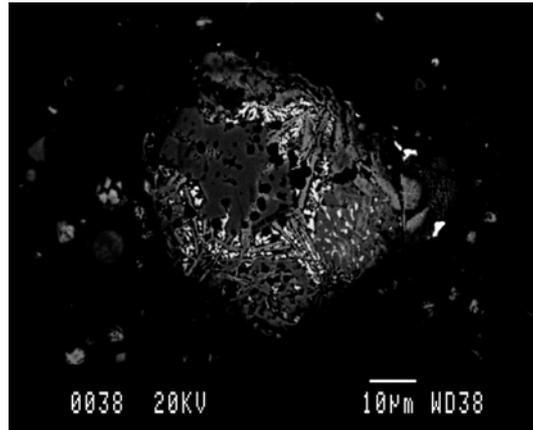


Figura 3.27. Imagen de una partícula en CH2 (MEB-ER).

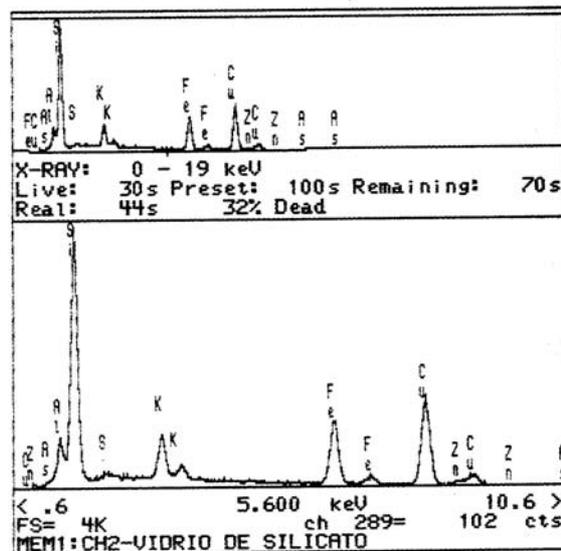


Figura 3.28. Diagrama EDX de un vidrio de silicato en CH2.

La parte más oscura de la partícula (y la mayor parte de la misma, Figura 3.27) se corresponde con un ferrito de cobre con un diagrama como el mostrado en la Figura 3.8. Las partículas más brillantes en la zona de cristales de ferrito se corresponden con óxidos de cobre (Figura 3.29); aparecen los picos del hierro y del silicio dado que las partículas de óxido son muy pequeñas y durante el análisis se obtiene información de los alrededores de la partícula analizada.

Finalmente, se han detectado partículas en la parte derecha de la imagen de la Figura 3.27 con un número atómico promedio elevado y que presenta contenidos importantes de plomo (Figura 3.30).

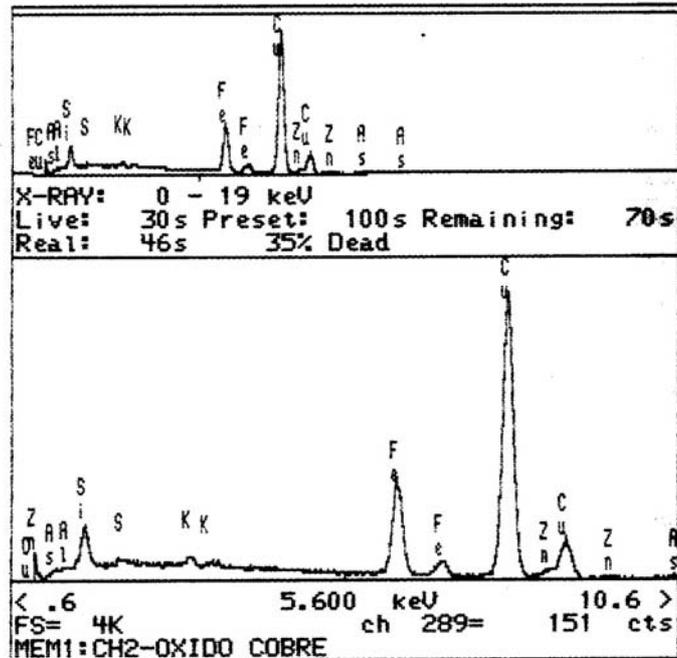


Figura 3.29. Diagrama EDX de una partícula de óxido de cobre.

Se han analizado partículas de tamaño entre 1 y 2 μm , detectándose arsénico, juntamente con otros elementos, posiblemente un arseniato o mezcla de este con óxidos; en la Figura 3.31 se presenta un diagrama EDX del análisis efectuado. Cabe indicar aquí la dificultad de detección de los compuestos de arsénico contenidos en CH2 por MEB-EDX, debido a que probablemente estas partículas presentan un tamaño submicroscópico.

En las Figuras 3.32 y 3.33 se muestran dos imágenes (la primera obtenida con electrones secundarios y la segunda con electrones retrodispersados) de una partícula del material CH2.

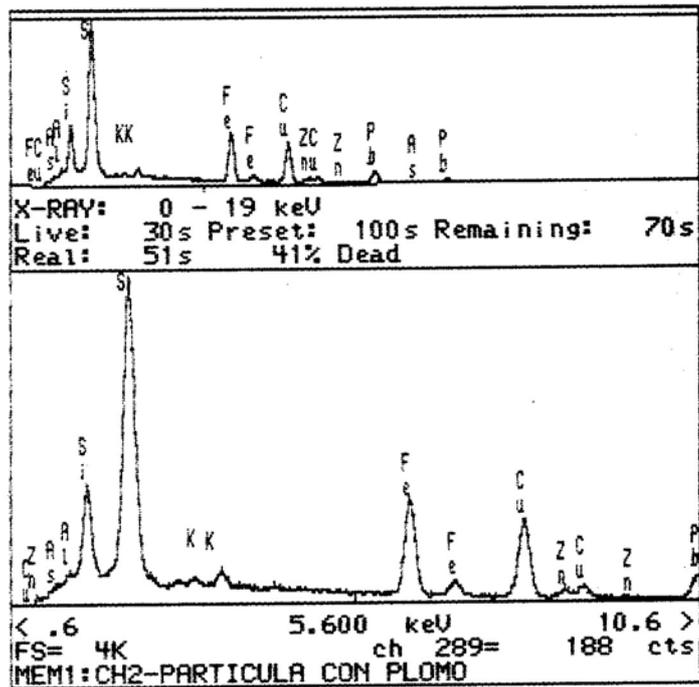


Figura 3.30. Diagrama EDX de una partícula con plomo.

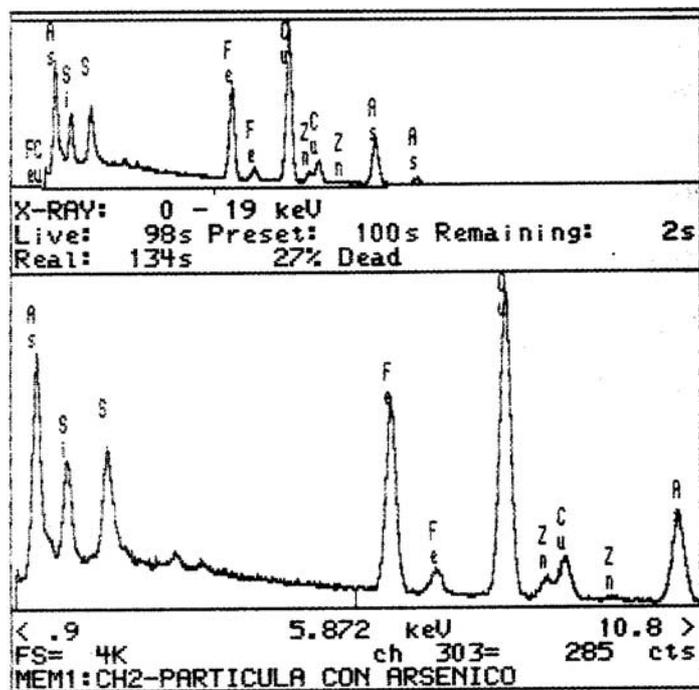


Figura 3.31. Diagrama EDX de una partícula con arsénico.

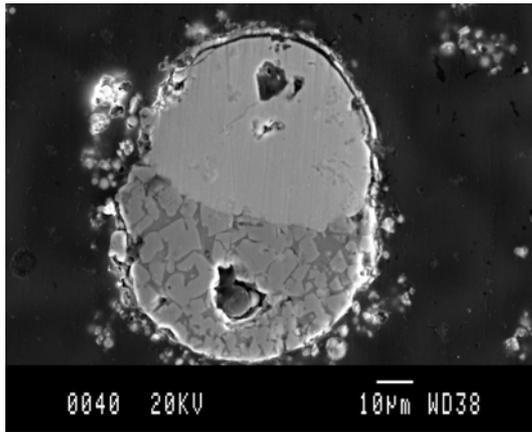


Figura 3.32. Imagen de una partícula en CH2 (MEB-ES).

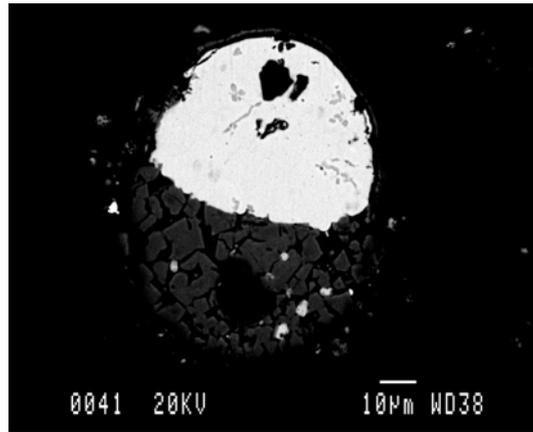


Figura 3.33. Imagen de una partícula en CH2 (MEB-ER).

La parte superior de la partícula está constituida por un sulfuro de cobre con un diagrama EDX semejante al mostrado en la Figura 3.21. La parte inferior está constituida por magnetita y entre los cristales se aprecia una fase vítrea de silicato de hierro, con un diagrama EDX como el mostrado en la Figura 3.28.

3.2. REACTIVIDAD DE LOS POLVOS DE FUNDICIÓN.

3.2.1. Lixiviación con agua.

Los métodos de caracterización en el estudio de reactividad de los distintos materiales son, esencialmente, las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX) y de difracción de rayos X (DRX) para los residuos y la técnica de espectroscopia de emisión por plasma de inducción acoplado (ICP) para los líquidos de lixiviación. Ocasionalmente, se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (MEB) y el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX).

Los residuos de la lixiviación con agua y las disoluciones se han identificado de la siguiente forma:

Polvos Originales	Residuos de la lixiviación con agua	Disoluciones
CH1	CH1-A	D1-A
PT	PT-A	DP-A
CH2	CH2-A	D2-A

Las condiciones de las lixivaciones con agua han sido:

	CH1	PT	CH2
Masa de polvos (g)	100,0	100,3	102,7
Volumen de agua (mL)	500	500	500
Tiempo de lixiviación (min)	60	60	60
Agitación (min^{-1})	700	700	700

La variación del pH del sistema, de la temperatura y de la masa durante el proceso de lixiviación con agua se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Variación de pH, temperatura y masa en la lixiviación con agua.

	CH1		PT		CH2	
Masa Inicial (g)	100,0		100,3		102,7	
Masa Final (g)	53,6		60,7		46,3	
Tiempo (min)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
0	5,70	23	4,79	25	6,10	26
0,5	- - -	30	- - -	31	- - -	35
15	4,71	29	1,98	31	3,15	31
30	4,67	28	1,97	30	2,98	29
45	4,71	27	1,94	30	2,91	27
60	4,69	26	1,92	29	2,80	25

Estos resultados muestran un comportamiento semejante entre las tres muestras de polvos de fundición al ser lixiviadas con agua. La masa disuelta durante la lixiviación varía en un rango del 40 al 55 % (46% para CH1, 40% para PT y 55% para CH2); la tendencia del pH es a disminuir en las lixiviaciones de las tres muestras, desde sus valores iniciales (entre 5 y 6), alcanzando CH1 un valor final de 4,69; PT disminuye hasta 1,92 y para CH2 el valor después de la lixiviación es de 2,80. La disolución de las muestras PT y CH2 consume OH⁻ disminuyendo el pH de forma significativa.

La temperatura presenta un aumento súbito en los primeros segundos de lixiviación (incrementos de entre 6 y 9 grados, proceso de lixiviación exotérmico) para, posteriormente, disminuir con el tiempo de lixiviación.

Los resultados de fluorescencia de rayos X realizada sobre los residuos de la lixiviación con agua de CH1, PT y CH2 se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Análisis de FRX de los residuos de la lixiviación con agua (% en peso).

	CH1-A	PT-A	CH2-A		CH1-A	PT-A	CH2-A
Al	0,97	1,68	1,26	Zn	5,3	0,78	5,1
Si	5,0	3,4	4,9	Ge	0,085	- - -	0,14
P	0,045	- - -	- - -	As	5,8	4,1	19
S	0,34	2,1	0,20	Mo	0,59	0,64	0,82
K	0,13	0,49	0,38	Sb	- - -	0,62	0,14
Ca	- - -	0,22	0,11	Ir	- - -	0,18	- - -
Ti	- - -	0,071	- - -	Pb	0,66	6,0	2,5
Fe	27	21	20	Bi	0,19	1,4	0,38
Cu	25	29	17				

Las disoluciones resultantes de la lixiviación con agua de las muestras se han caracterizado por espectroscopía de emisión por plasma de inducción acoplado (ICP), y los resultados se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Análisis por ICP de las disoluciones de la lixiviación con agua (gL^{-1}).

	D1-A	DP-A	D2-A		D1-A	DP-A	D2-A
Ca	0,19	0,16	0,56	Al	- - -	- - -	0,15
Mg	0,019	0,019	0,062	Fe	0,21	1,0	1,0
Cd	0,059	0,42	0,15	Mo	- - -	0,073	- - -
Cu	15	6,5	27	Na	- - -	1,0	- - -
Mn	0,005	0,004	0,034	As	0,040	2,3	1,4
Pb	- - -	- - -	0,013	P	0,70	0,30	0,096
Sr	0,008	0,001	0,011	S	19	14	17
Zn	1,2	2,9	4,7	Se	- - -	- - -	0,011
K	0,44	1,4	2,4	Si	0,078	0,20	0,035

En los filtrados de la lixiviación con agua se han formado en todos los casos (líquidos D1-A, DP-A y D2-A) unos sólidos que han sido caracterizados por difracción de rayos X, por microscopía electrónica de barrido y por microsonda electrónica.

En la figura 3.34 se presenta el difractograma correspondiente a los sólidos precipitados en el líquido D1-A. Este sólido se presenta como altamente amorfo y adicionalmente aparecen los picos correspondientes a una jarosita, probablemente de potasio e hidronio.

En la Figura 3.35 (obtenida por MEB) se observa que el precipitado está constituido por unos cristales poligonales y esferoidales de tamaños comprendidos entre 5 y 10 μm junto a un material de tamaño más fino, de $\cong 1 \mu\text{m}$.

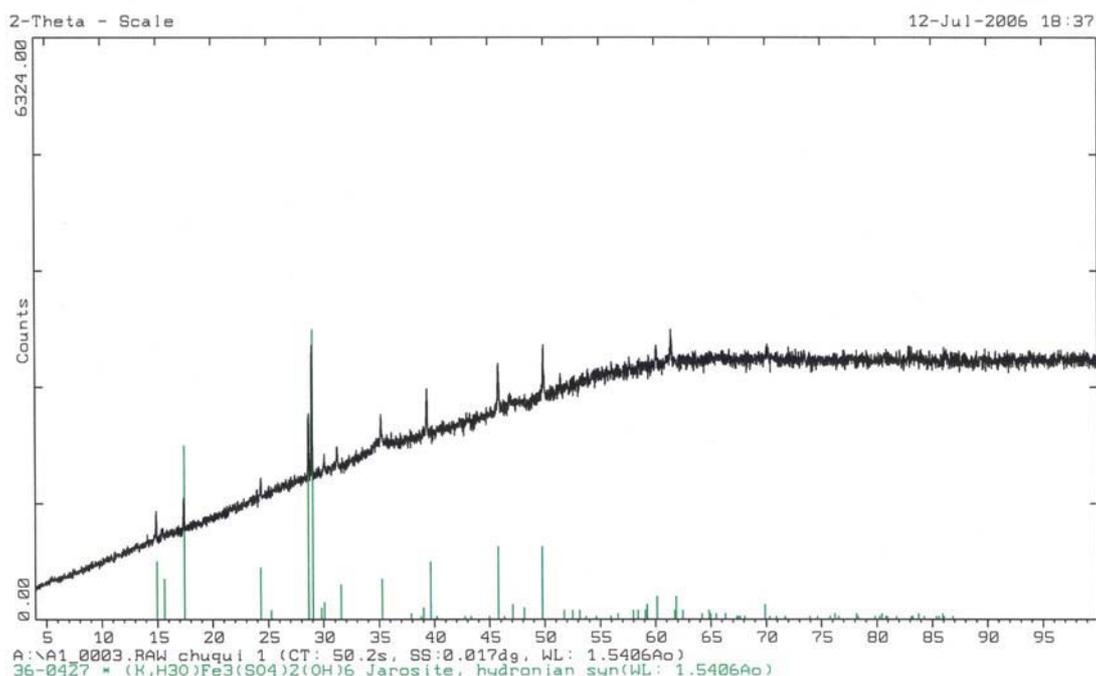


Figura 3.34. Difractograma de los sólidos formados en D1-A.

La Figura 3.36 es un diagrama EDX de los cristales citados que se corresponde con el diagrama típico de una jarosita de potasio, que incorpora cobre en su estructura. Por microsonda electrónica se ha obtenido la composición química de esta fase jarosítica: $37,3 \pm 2,0\%$ O; $8,50 \pm 1,30\%$ S; $3,31 \pm 0,50\%$ K; $26,1 \pm 3,0\%$ Fe; $4,60 \pm 1,00\%$ Cu; $0,400 \pm 0,200\%$ As.

La Figura 3.37 muestra el diagrama correspondiente al material de tamaño más fino, siendo el hierro y el azufre los elementos mayoritarios; el material incluye pequeñas cantidades de potasio, arsénico y cobre.

En la Figura 3.38 se muestra el difractograma correspondiente a los sólidos precipitados en el líquido DP-A. Este sólido se presenta como completamente amorfo, no pudiéndose identificar ninguna especie con un cierto grado de cristalinidad, mediante la difracción de rayos X.

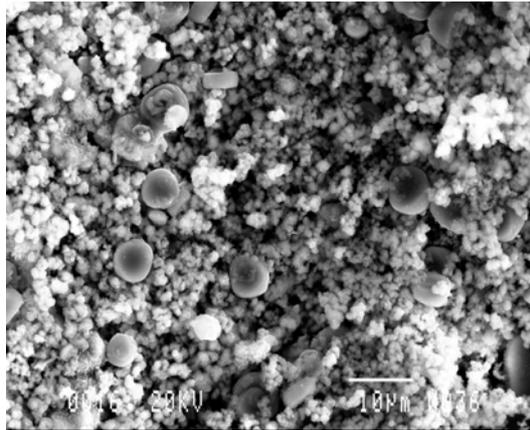


Figura 3.35. Imagen MEB de los sólidos formados en D1-A.

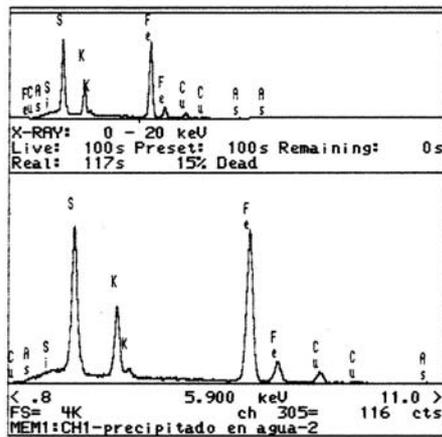


Figura 3.36. Diagrama EDX de la jarosita de potasio.

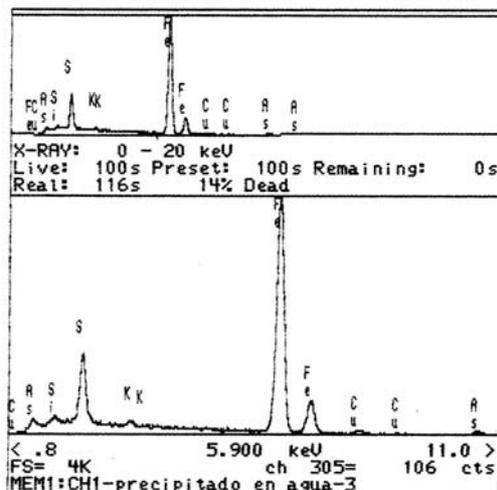


Figura 3.37. Diagrama EDX del material de tamaño más fino.

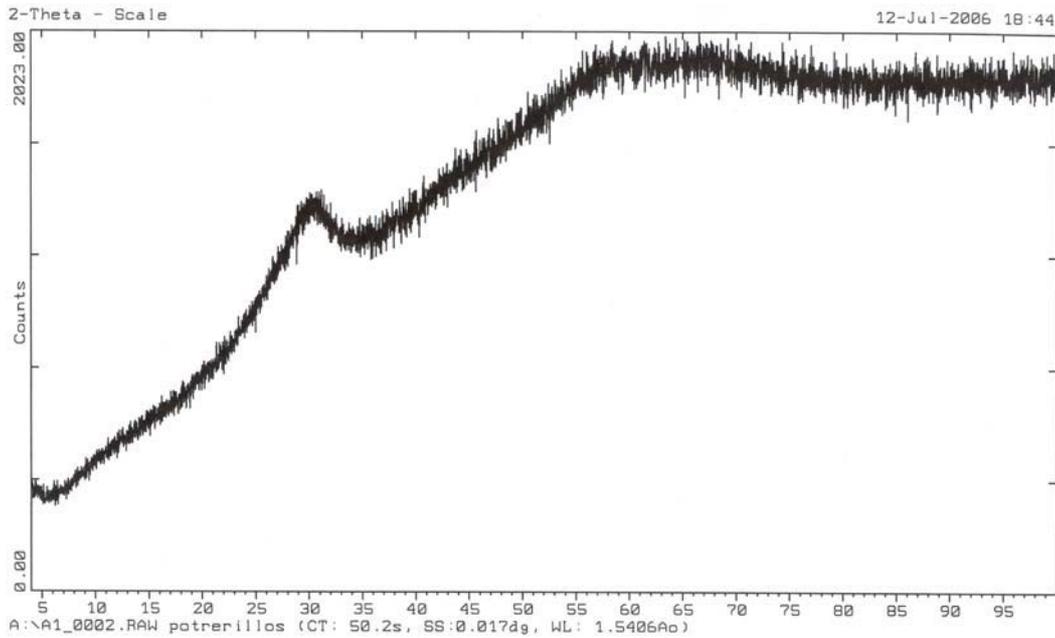


Figura 3.38 – Difractograma de los sólidos formados en DP-A.

En la Figura 3.39 (obtenida por MEB) se observa que el precipitado está constituido por unas partículas de tamaño uniforme y del orden de 1 μm .

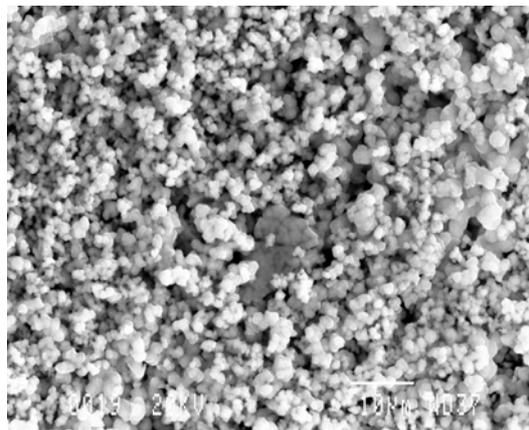


Figura 3.39. Imagen MEB de los sólidos formados en DP-A.

La Figura 3.40 es un diagrama EDX de las partículas citadas, en el que se observan las líneas características del arsénico y del hierro, elementos claramente mayoritarios del sólido. Este precipitado inclu-

ye, además, pequeñas cantidades de cobre, azufre y cadmio. Por microsonda electrónica se ha obtenido la composición química del precipitado obtenido: $26,0 \pm 5,0\%$ O; $0,250 \pm 0,100\%$ S; $19,7 \pm 2,0\%$ Fe; $1,54 \pm 0,25\%$ Cu; $28,7 \pm 1,3\%$ As. De acuerdo con esta composición, la relación atómica As/Fe/O es de 1/1/4 que confirma que el sólido está formado esencialmente por un arseniato de hierro amorfo.

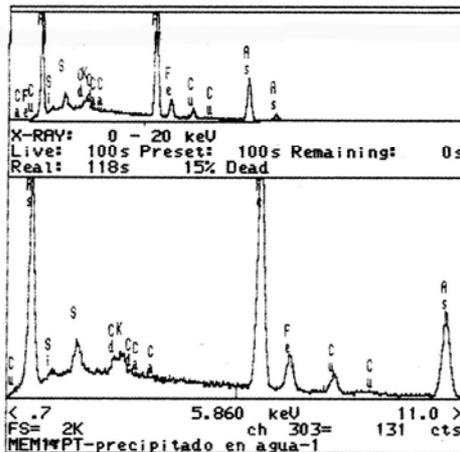


Figura 3.40. Diagrama EDX del sólido precipitado en DP-A.

En la Figura 3.41 se muestra el difractograma correspondiente a los sólidos precipitados en el líquido D2-A. Este sólido se presenta como esencialmente amorfo, observándose la presencia de cristales de sulfato de calcio, yeso.

En la Figura 3.42 (obtenida por MEB) se observa que el precipitado está constituido esencialmente por unas partículas de tamaño uniforme y del orden de $1 \mu\text{m}$.

La Figura 3.43 es un diagrama EDX de las partículas citadas, en el que se observan las líneas características del arsénico y del hierro, elementos claramente mayoritarios del sólido. Este precipitado incluye, además, pequeñas cantidades de cobre, azufre y potasio; podrían estar presentes ciertas cantidades de jarosita de potasio e hidronio.

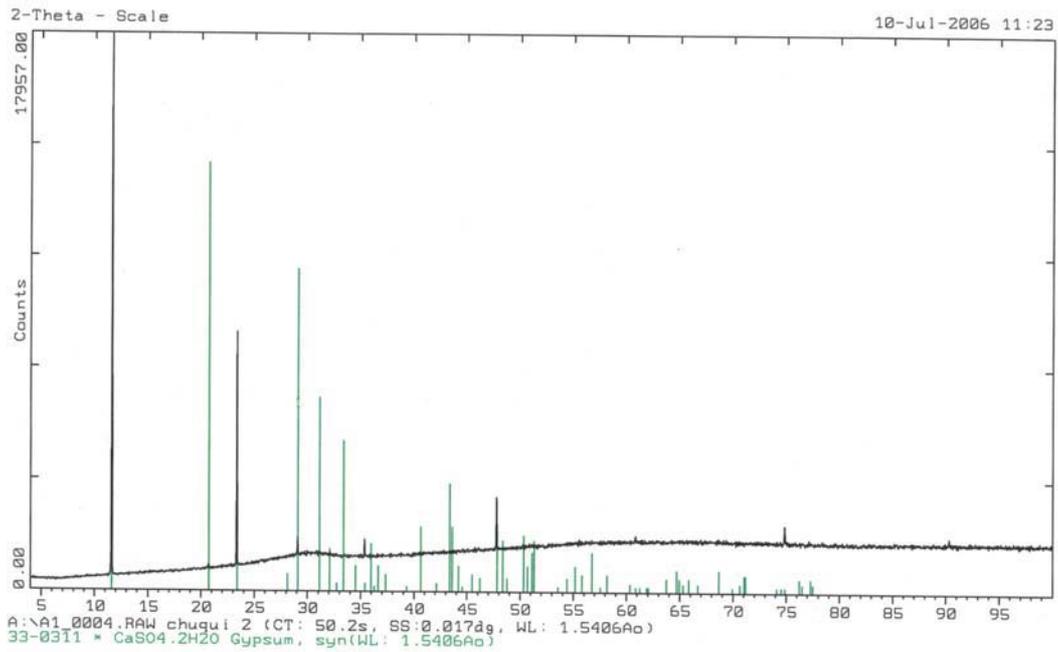


Figura 3.41 – Difractograma de los sólidos formados en D2-A.



Figura 3.42. Imagen MEB de los sólidos formados en D2-A.

La Figura 3.44 es un diagrama EDX de uno de los cristales del tipo al mostrado en la Figura 3.42; se observan los picos característicos del azufre y del calcio, correspondientes probablemente a un sulfato de calcio.

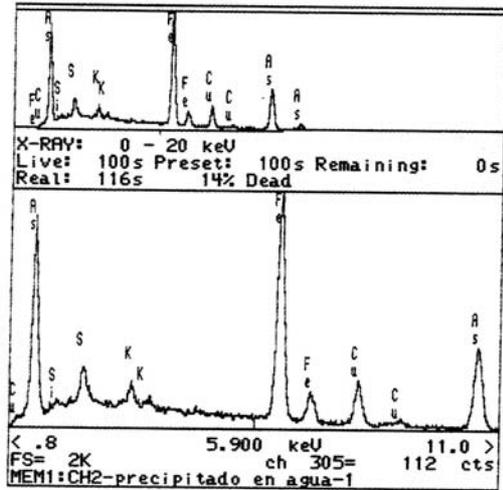


Figura 3.43. Diagrama EDX del sólido precipitado en D2-A.

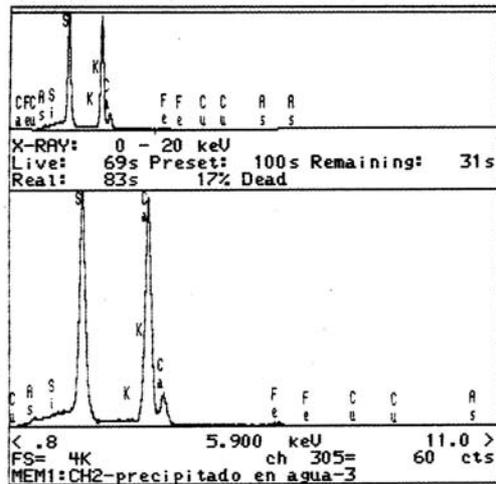


Figura 3.44. Diagrama EDX de los cristales prismáticos generados en D2-A.

Por microsonda electrónica se ha obtenido la composición química del precipitado amorfo: $32,3 \pm 2,0\%$ O; $0,420 \pm 0,100\%$ S; $22,5 \pm 2,0\%$ Fe; $2,72 \pm 0,20\%$ Cu; $28,6 \pm 2,0\%$ As. De acuerdo con esta composición, la relación atómica As/Fe/O está próxima a 1/1/4 que confirma que el sólido está formado esencialmente por un arseniato de hierro amorfo.

Los cristales como el mostrado en la Figura 3.42 presentan la composición media: $51,6 \pm 1,5\%$ O; $17,2 \pm 0,5\%$ S; $29,7 \pm 0,9\%$ Ca, lo que confirma que se trata de sulfato de calcio.

Con los datos de los análisis químicos de los polvos de fundición de cobre y de los residuos de la lixiviación con agua (ambos por FRX), es posible efectuar un balance ajustado global y para los elementos más importantes, para disponer de los órdenes de magnitud de las tendencias en la distribución de los elementos.

El balance ajustado se ha realizado con la rutina SOLVER de la planilla electrónica EXCEL de MICROSOFT WINDOWS, y se ha considerado igual peso o ponderación para todos los datos disponibles para este balance. La base estadística de la rutina SOLVER, que se ha utilizado para hacer este balance ajustado, es el método de los mínimos cuadrados.

De los resultados del balance ajustado se presenta en la Tabla 3.6. la distribución global y de los elementos Cu, Fe, Zn, As y S entre los residuos de la lixiviación con agua y las disoluciones resultantes de estas lixivaciones.

Tabla 3.6. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn, As y S

	CH1 : 100		PT : 100		CH2 : 100	
	CH1-A (sólido)	D1-A (disolución)	PT-A (sólido)	DP-A (disolución)	CH2-A (sólido)	D2-A (disolución)
Global	54	46	60	40	46	54
Cu	36	64	68	32	28	72
Fe	>99	<1	91	9	82	18
Zn	60	40	10	90	40	60
As	82	18	30	70	66	34
S	3	97	23	77	2	98

El hierro contenido en los polvos de fundición de cobre tiende a no disolverse, permanecer en la fase sólida y constituir parte de los

residuos; la explicación de este comportamiento se debe a que este metal forma parte principal de los ferritos, insolubles en agua.

El comportamiento de los otros elementos considerados en este balance se resume a continuación. El cobre ha experimentado la disolución de algunas de las especies solubles presentes como la dolerofanita y la chalcocianita, permaneciendo el resto de cobre insoluble en forma de ferritos y de óxidos de cobre.

La mayor o menor solubilidad del cinc en la lixiviación con agua depende de su mayor o menor presencia en forma de ferritos y de sulfato de cinc en los polvos de fundición de cobre. Así el material que contiene menor proporción de cinc en forma de sulfato es CH1 y el que presenta una mayor proporción de sulfato es PT; en este material no hay prácticamente cinc en forma de ferrito.

Para el caso del arsénico se observa una tendencia a permanecer en los residuos en las muestras CH, resultando su mayor solubilidad, para el material PT. Las cantidades de arsénico y hierro que aparecen en disolución vienen alteradas debido a la continua formación de precipitados en los líquidos de lixiviación que, como se ha indicado anteriormente, son esencialmente jarositas en CH1 y arseniato de hierro amorfo en CH2 y PT.

Además de los elementos citados, el azufre se disuelve en gran extensión en las muestras CH1 y CH2 puesto que la mayor parte de este elemento en estos materiales se encuentra en especies base sulfato solubles en agua o agua acidulada; en cambio el contenido de azufre en la muestra PT aumenta desde el 5,6% en la muestra original hasta el 8% en el residuo; este azufre insoluble se corresponde con los sulfuros de cobre y sulfuros de cobre y hierro detectados en este material.

Los diagramas de difracción de rayos X de los residuos de la lixiviación con agua se presentan en las Figuras 3.45, 3.46 y 3.47. El residuo del material PT, por la complejidad del mismo, se representa en dos difractogramas (3.46a y 3.46b).

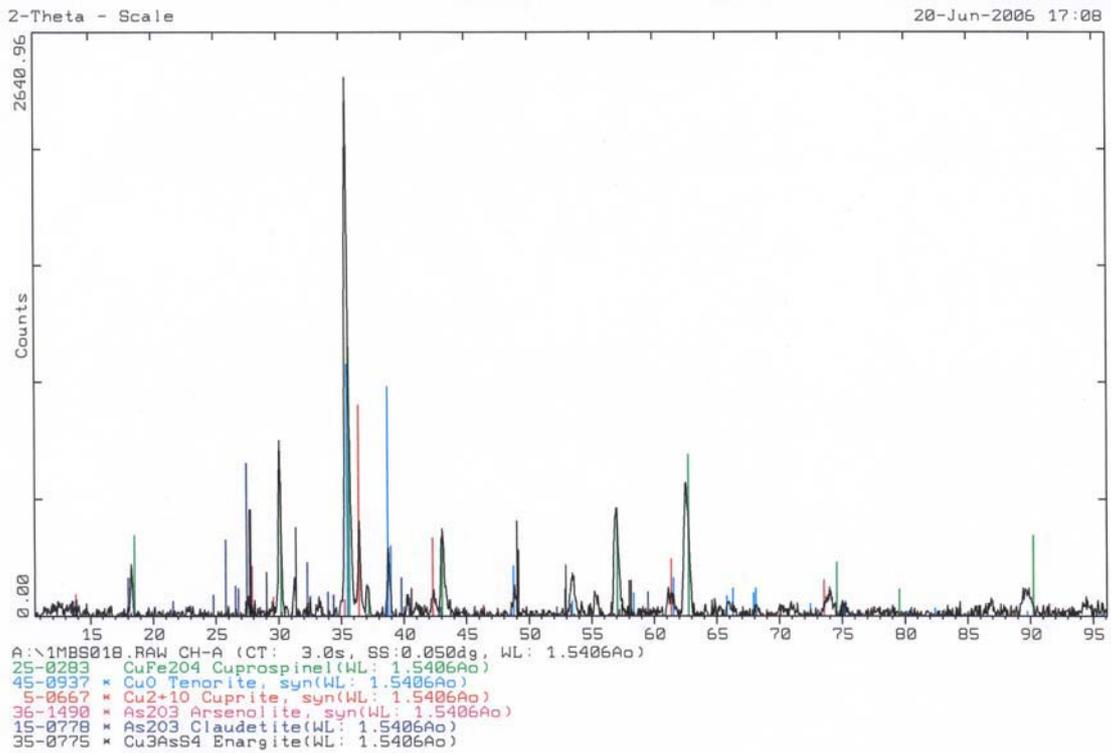


Figura 3.45. Difractograma de la muestra CH1-A (residuo de la lixiviación en agua).

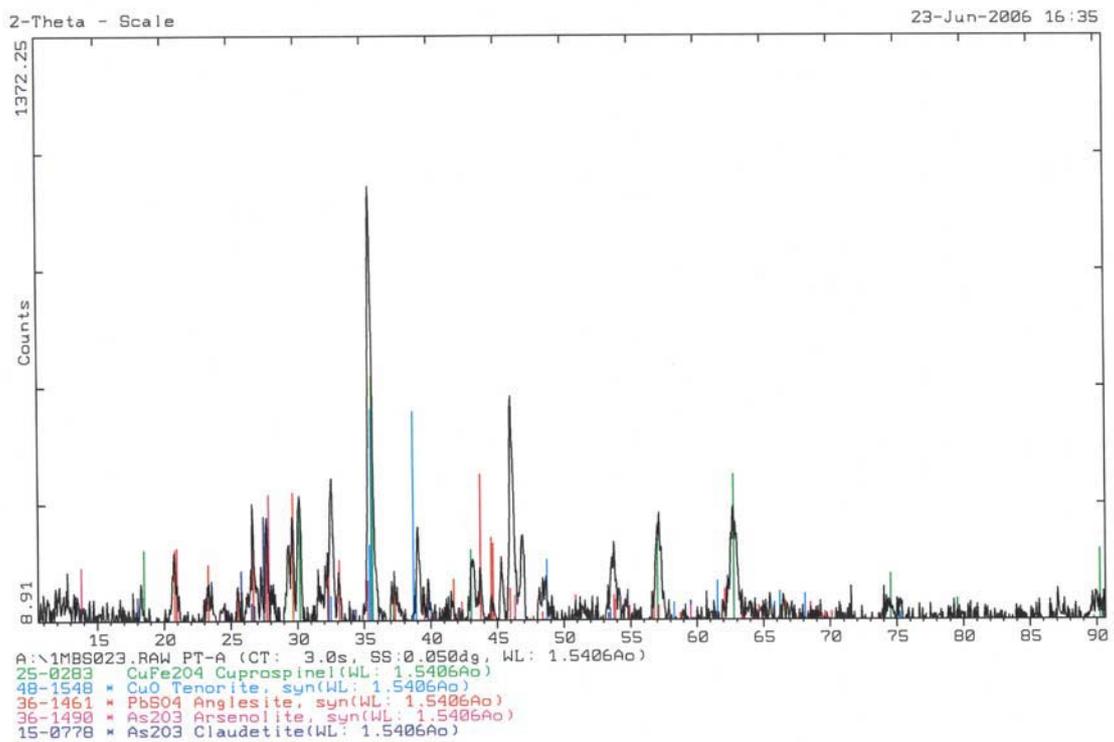


Figura 3.46a. Difractograma de la muestra PT-A (Residuo de la lixiviación en agua; especies oxidadas).

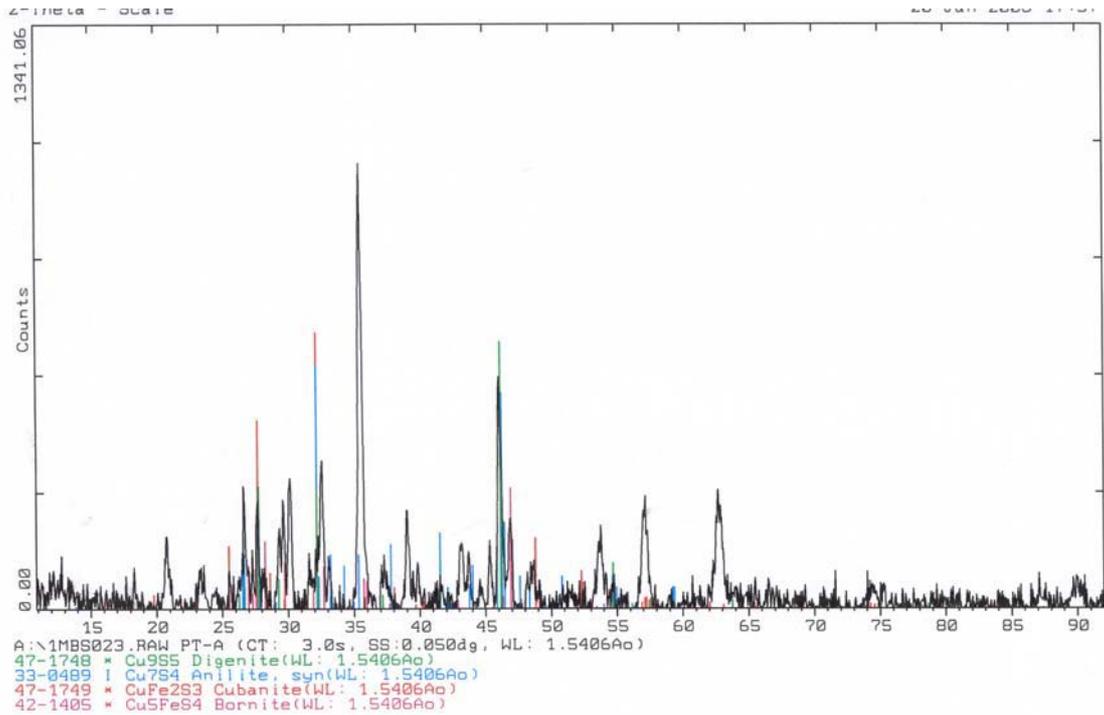


Figura 3.46b. Difractograma de la muestra PT-A (Residuo de la lixiviación en agua; especies con sulfuro).

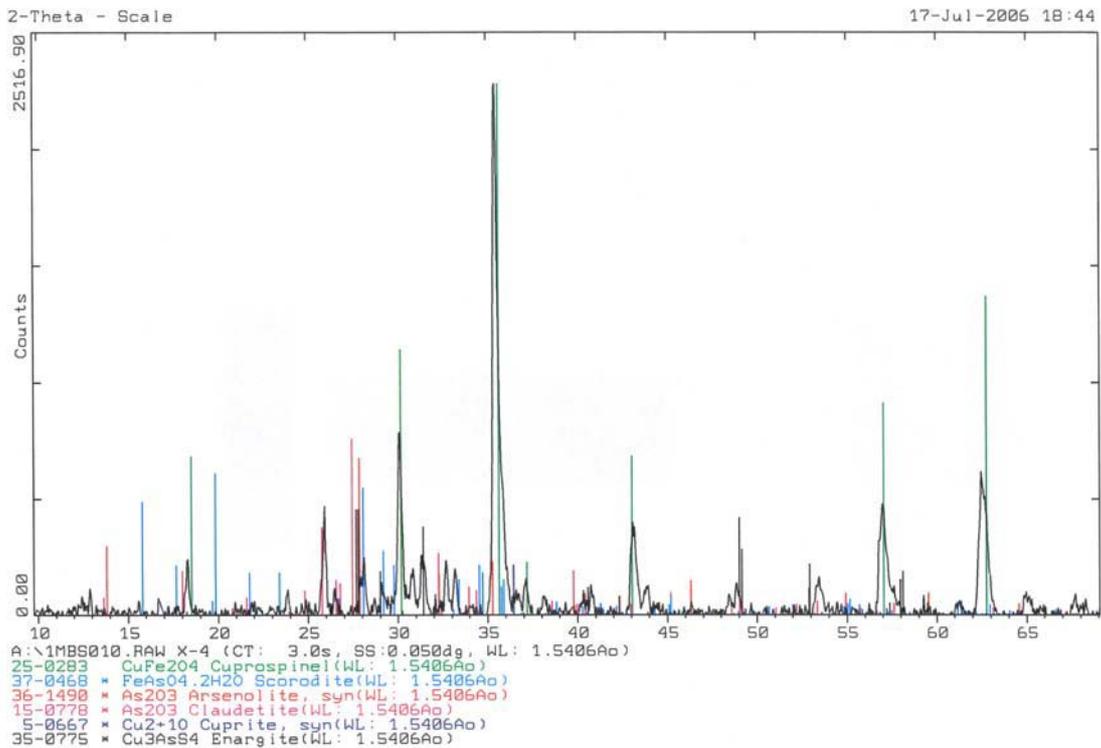


Figura 3.47. Difractograma de la muestra CH2-A. (Residuo de la lixiviación en agua)

El difractograma del residuo de la lixiviación de la muestra CH1 confirma la disolución de sulfato de cobre anhidro, sulfato básico de cobre y sulfato de cinc. En el residuo quedan ferritos, los óxidos de cobre, los óxidos de arsénico y parece confirmarse la presencia de pequeñas cantidades de enargita en el material original, que permanece en el residuo de la lixiviación con agua.

En la muestra PT se han disuelto los sulfatos de cobre y de cinc y parcialmente los óxidos de arsénico, (sobre todo la especie claudetita) quedando en el residuo el resto de especies oxidadas, entre ellas la anglesita, así como las especies base sulfuro.

El difractograma del residuo de la lixiviación de la muestra CH2 confirma la disolución de sulfato de cobre anhidro, sulfato básico de cobre y sulfato de cinc. En el residuo quedan los ferritos, los óxidos de cobre, una parte de los óxidos de arsénico y ciertas cantidades de enargita; se ha detectado, asimismo, escorodita, arseniato de hierro que se ha formado durante el proceso de la lixiviación.

3.2.2. Lixiviación en medio ácido o básico de los residuos de la lixiviación con agua.

A los residuos de la lixiviación con agua se les ha sometido a lixivitaciones con diferentes agentes químicos: ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio e hidróxido de amonio.

3.2.2.a. Lixiviación con ácido nítrico.

Para la lixiviación con ácido nítrico (concentración del ácido de partida 60 % y densidad de $1,370 \text{ gL}^{-1}$) los residuos finales y las disoluciones se han identificado de la siguiente forma:

Residuos Iniciales	Residuos Finales con HNO ₃	Disoluciones
CH1-A	CH1-B	D1-B
PT-A	PT-B	DP-B
CH2-A	CH2-B	D2-B

Las condiciones de las lixiviaciones con HNO₃ han sido:

Material de partida	CH1-A	PT-A	CH2-A
Masa de polvos (g)	48,8	54,6	45,8
Volumen de disolución 0,1 M (mL)	500	500	500
Tiempo de lixiviación (min)	60	60	60
Agitación (min ⁻¹)	700	700	700

En estas pruebas se ha mantenido constante el pH inicial de la disolución adicionando HNO₃. La variación del pH, de la masa de sólido y el volumen de ácido nítrico consumido se muestra en la Tabla 3.7. Se observa un consumo importante de ácido en los materiales CH1 y CH2. El material PT apenas consume ácido durante el proceso.

La caracterización de los residuos finales con ácido nítrico por fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 3.8.

Las disoluciones procedentes de la lixiviación con ácido nítrico de las muestras se caracterizaron por espectrometría de emisión (ICP), y los resultados se muestran en la Tabla 3.9.

Durante la lixiviación con ácido nítrico de los residuos de la lixiviación previa con agua, únicamente se observa una disolución significativa en las muestras CH1 (28% de sólido disuelto) y CH2 (26% de sólido disuelto), mientras que el material PT presenta una baja disolución (5%). Los elementos que han presentado una disolución significativa han sido el cobre y el arsénico y pequeñas cantidades de hierro, cinc y azufre.

Tabla 3.7. Variación de pH, del volumen de HNO₃ y de la masa de sólidos en la lixiviación con ácido nítrico.

M. de partida	CH1-A			PT-A			CH2-A		
M. Inicial (g)	48,8			54,6			45,8		
M. Final (g)	35,4			51,7			34,1		
Tiempo (min)	pH _{Ini}	Vol (mL)	pH _{Fin}	pH _{Ini}	Vol (mL)	pH _{Fin}	pH _{Ini}	Vol (mL)	pH _{Fin}
--	1,17	--	--	1,35	--	--	1,03	--	--
0	2,05	6,5	1,15	1,48	1,3	1,35	1,24	1,8	1,04
5	1,21	7,5	1,17	1,35	1,3	1,35	1,52	4,3	1,08
10	1,21	8,8	1,15	1,35	1,3	1,37	1,71	5,5	1,07
15	1,21	9,4	1,16	1,37	1,7	1,36	1,38	6,7	1,08
20	1,20	10,7	1,17	1,36	1,8	1,35	1,49	8,0	1,07
25	1,20	11,8	1,16	1,36	2,0	1,34	1,20	8,7	1,08
30	1,21	12,9	1,15	1,35	2,0	1,35	1,25	9,0	1,07
35	1,20	13,4	1,15	1,38	2,4	1,34	1,20	9,5	1,06
40	1,20	13,6	1,17	1,34	2,4	1,34	1,21	10,0	1,04
50	1,20	14,1	1,15	1,36	2,4	1,36	1,14	10,6	1,03
60	1,19	14,5	1,16	1,39	3,0	1,34	1,13	11,1	1,02

Tabla 3.8. Análisis de FRX de los residuos en HNO₃ (% en peso).

	CH1-B	PT-B	CH2-B		CH1-B	PT-B	CH2-B
Mg	--	0,23	--	Zn	6,3	0,78	6,1
Al	1,2	1,6	1,6	As	0,089	--	0,15
Si	8,1	3,7	6,7	Ge	1,2	2,2	12
S	0,08	2,2	0,09	Mo	0,25	0,60	0,95
K	0,16	0,38	0,37	Sb	--	0,69	0,18
Ca	--	0,16	--	Ir	--	0,18	--
Ti	--	0,08	0,06	Pb	0,49	6,2	3,1
Fe	32	22	26	Bi	0,17	1,5	0,47
Cu	19	29	11				

Tabla 3.9. Análisis de ICP de las disoluciones de la lixiviación con ácido nítrico (gL^{-1}).

	D1-B	DP-B	D2-B		D1-B	DP-B	D2-B
Ca	0,034	0,015	0,007	Al	- - -	0,032	0,037
Ba	0,001	- - -	0,001	Fe	0,61	0,40	0,14
Cd	0,047	0,014	0,004	Mo	0,077	0,013	0,018
Cu	5,4	0,52	4,3	As	1,0	0,50	2,2
Mn	0,002	0,001	0,001	P	0,32	0,021	0,063
Pb	- - -	0,13	- - -	S	0,93	0,16	0,11
Sr	0,001	- - -	0,002	Se	- - -	- - -	0,011
Zn	0,13	0,053	0,27	Si	0,13	0,30	0,013
K	- - -	- - -	0,025				

Los diagramas de difracción de rayos X de los residuos finales de la lixiviación con ácido nítrico se presentan en las siguientes figuras (3.48, 3.49 y 3.50).

En el residuo de la muestra CH1, en comparación con el difractograma correspondiente al residuo de lixiviación con agua, sólo se observa una disminución en los picos característicos de los óxidos de cobre, fundamentalmente de la cuprita y también de los óxidos de arsénico. El pico correspondiente a $53,5^\circ$ que aparece en la práctica totalidad de los difractogramas de este trabajo pertenece también al ferrito aunque no ha quedado registrado en el difractograma como tal.

En el residuo de la muestra PT, se observa una pequeña disminución de los picos característicos de la tenorita y de los óxidos de arsénico, quedando los correspondientes a las demás especies prácticamente inalterados.

En el residuo de la muestra CH2 permanecen básicamente los ferritos, quedando cantidades muy bajas de óxidos de arsénico en el residuo de lixiviación.

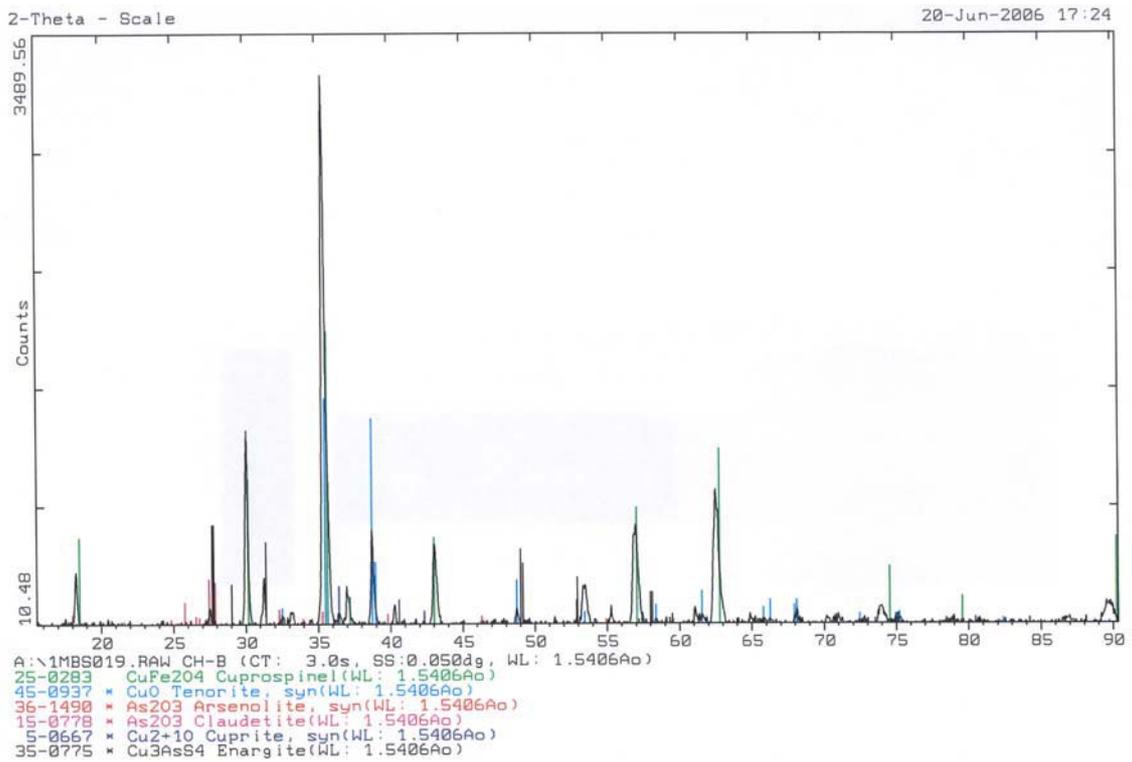


Figura 3.48. Difractograma de CH1-B (Residuo de la lixiviación con HNO₃).

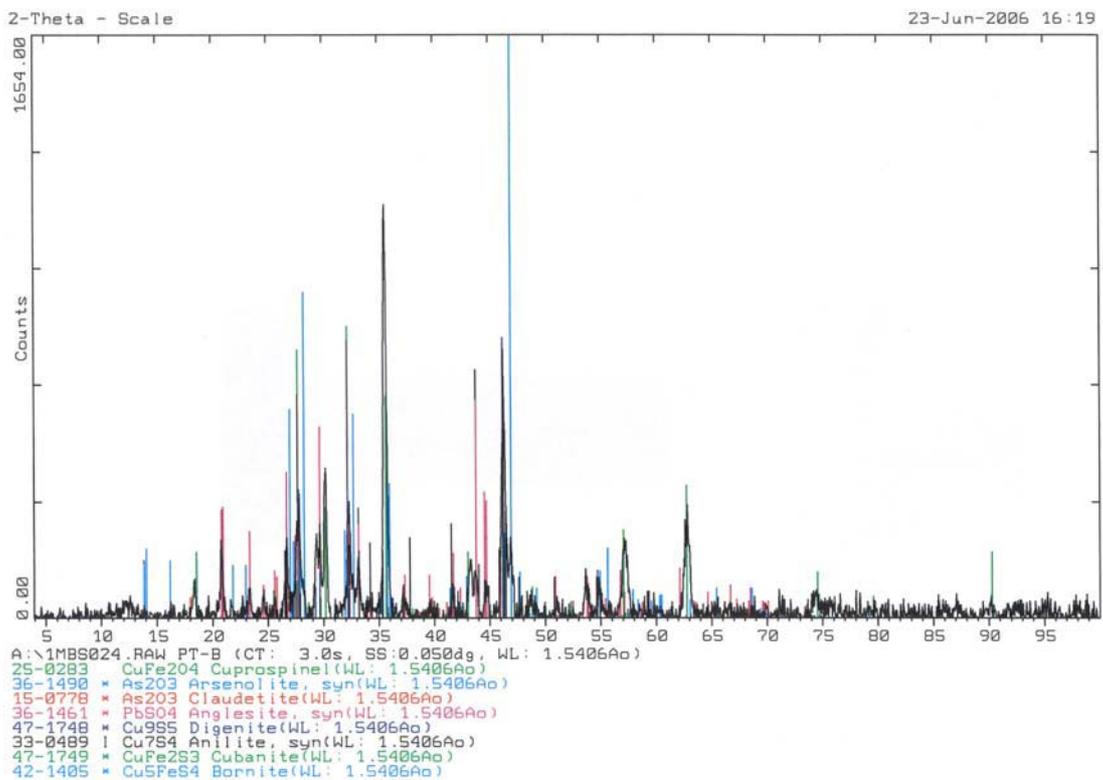


Figura 3.49. Difractograma de PT-B (Residuo de la lixiviación con HNO₃).

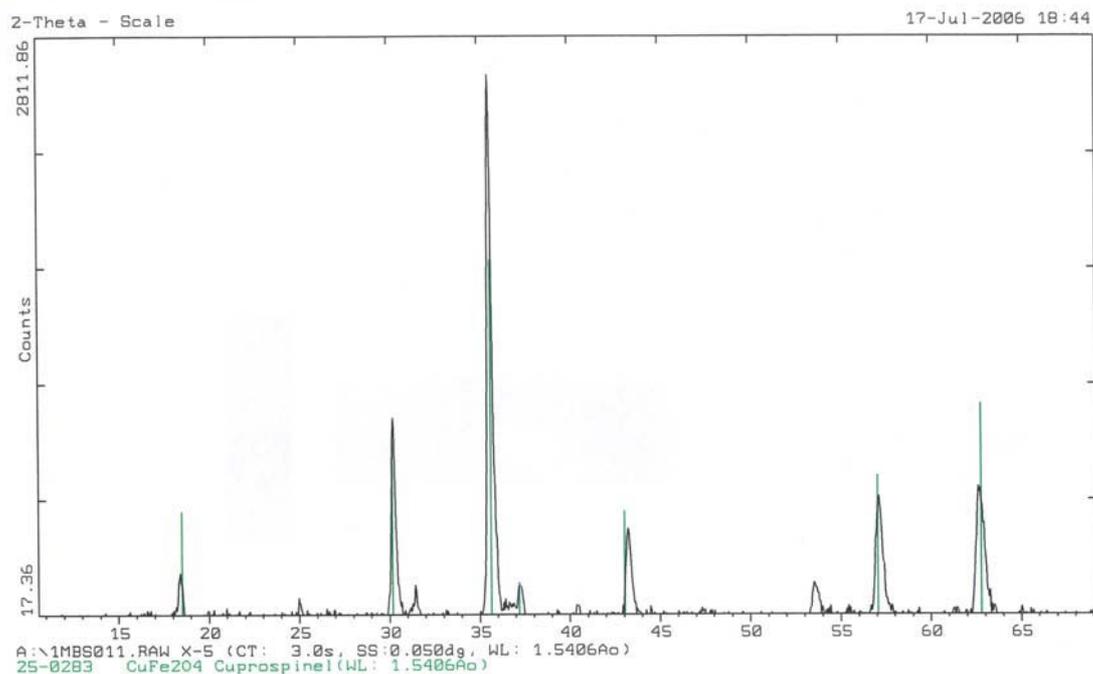


Figura 3.50. Difractograma de CH2-B (Residuo de la lixiviación con HNO₃).

Con los datos de los análisis químicos disponibles para la lixiviación con ácido nítrico de los residuos iniciales (residuos de la lixiviación con agua de los polvos de fundición de cobre) se ha efectuado un balance ajustado global y para los elementos más relevantes; de esta manera se dispone de las tendencias en la distribución de los elementos (en órdenes de magnitud). El balance ajustado se ha realizado de igual forma al efectuado en el apartado de la lixiviación con agua.

En la Tabla 3.10 se presenta la distribución global y la de los elementos Cu, Fe, Zn y As entre el residuo final y la disolución de lixiviación con ácido nítrico, resultante del balance ajustado.

En la Tabla 3.11 se muestra la distribución global y la de los elementos entre los residuos, considerando la lixiviación previa con agua a los polvos de fundición de cobre, juntamente con la lixiviación posterior con ácido nítrico.

Tabla 3.10. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn, As y S en la lixiviación con ácido nítrico.

	CH1-A : 100		PT-A : 100		CH2-A : 100	
	CH1-B (sólido)	D1-B (disolución)	PT-B (sólido)	DP-B (disolución)	CH2-B (sólido)	D2-B (disolución)
Global	72	28	95	5	74	26
Cu	55	45	95	5	35	65
Fe	77	23	>99	<1	97	3
Zn	86	14	96	4	89	11
As	1	99	<1	>99	1	99
S	17	83	>99	<1	33	67

Tabla 3.11. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn, As y S en los residuos de la lixiviación con agua y con ácido nítrico.

	CH1 : 100		PT : 100		CH2 : 100	
	CH1-A	CH1-B	PT-A	PT-B	CH2-A	CH2-B
Global	54	39	60	57	46	34
Cu	36	20	68	64	28	14
Fe	>99	80	91	90	82	80
Zn	60	52	10	10	40	35
As	82	1	30	<1	66	<1
S	3	<1	23	23	2	<1

De los elementos con concentración inalterada el hierro es el más abundante y la explicación de su comportamiento ante la lixiviación con ácido nítrico se basa sobre las características de los ferritos, compuesto mayoritario del hierro, los cuales son insolubles en estas condiciones.

Para el cobre, en las muestras CH1 y CH2, se explica la variación de sus concentraciones por ser constituyentes de los ferritos y de compuestos oxidados de los cuales sólo los segundos son solubles ante el ácido nítrico; probablemente se han disuelto cantidades re-

manentes de sulfatos básicos de cobre; la disolución de cobre en PT es mínima. El arsénico disminuye su concentración en todas las muestras; su presencia en los residuos finales es mínima.

El cinc de todos los residuos de lixiviación con agua parece estar en una gran mayoría asociado a los ferritos en disolución sólida y en la posición de metal divalente; en la lixiviación con ácido nítrico se ha disuelto poco cinc.

Para la distribución global o la de la masa de los polvos de fundición de cobre, se visualiza que el cambio de masa es más importante en la lixiviación con agua y que, por consiguiente, las masas de los residuos finales (después de la lixiviación con ácido nítrico), son algo menores a los residuos de la lixiviación con agua.

3.2.2.b. Lixiviación con ácido sulfúrico.

Para la lixiviación con ácido sulfúrico (concentración de ácido de partida en el intervalo de 98 % y densidad de $1,840 \text{ gL}^{-1}$), los residuos finales y las disoluciones se han identificado de la siguiente forma:

Residuos Iniciales	Residuos Finales con H_2SO_4	Disoluciones
CH1-A	CH1-C	D1-C
PT-A	PT-C	DP-C
CH2-A	CH2-C	D2-C

Las condiciones de las lixivitaciones con H_2SO_4 han sido:

Material de partida	CH1-A	PT-A	CH2-A
Masa de polvos (g)	50,1	51,9	43,4
Volumen de disolución 0,1 M (mL)	500	500	500
Tiempo de lixiviación (min)	60	60	60
Agitación (min^{-1})	700	700	700

En la Tabla 3.12. se muestra la variación del pH y de las masas de los sólidos en la lixiviación con ácido sulfúrico de los tres residuos procedentes de la lixiviación con agua.

Tabla 3.12. Variación de pH y de la masa de sólido en la lixiviación con ácido sulfúrico.

	CH1-A	PT-A	CH2-A
M. Inicial (g)	50,1	51,9	43,4
M. Final (g)	42,9	48,0	34,7
Tiempo (min)	pH	pH	pH
- -	1,21	1,31	1,02
0	1,48	1,26	1,20
15	2,87	1,36	1,82
30	2,90	1,29	1,82
45	2,91	1,38	1,87
60	2,92	1,40	2,01

La caracterización de los residuos finales de la lixiviación con ácido sulfúrico por fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 3.13.

Las disoluciones resultantes de la lixiviación con ácido sulfúrico se han caracterizado por espectrometría de emisión (ICP), y los resultados se muestra en la Tabla 3.14.

En el proceso de lixiviación con ácido sulfúrico de los residuos de la lixiviación previa con agua, únicamente se observa una disolución significativa en las muestras CH1 (14% de sólido disuelto) y CH2 (20% de sólido disuelto), mientras que el material PT presenta una relativa baja disolución (8%). Se observa en todos los casos una menor disolución que en la lixiviación con ácido nítrico. Los elementos que presentan una disolución significativa son el cobre y el arsénico aunque menor que en ácido nítrico.

Tabla 3.13. Análisis de FRX de los residuos del H₂SO₄ (% en peso).

	CH1-C	PT-C	CH2-C		CH1-C	PT-C	CH2-C
Mg	- - -	0,27	- - -	Zn	5,9	0,76	5,7
Al	1,1	1,7	1,5	Ge	0,082	- - -	0,15
Si	6,7	3,7	6,0	As	4,3	1,9	15
S	0,07	2,3	0,09	Mo	0,54	0,86	0,81
K	0,13	0,40	0,35	Sb	- - -	0,69	0,16
Ca	- - -	0,19	- - -	Ir	- - -	0,20	- - -
Ti	- - -	0,08	- - -	Pb	0,70	6,8	3,1
Fe	30	22	25	Bi	0,21	1,6	0,47
Cu	21	29	13				

Tabla 3.14. Análisis de ICP de las disoluciones de la lixiviación con ácido sulfúrico (gL⁻¹).

	D1-BC	DP-BC	D2-BC		D1-BC	DP-BC	D2-BC
Ca	- - -	0,019	0,023	Fe	0,065	0,38	0,013
Mg	- - -	0,008	- - -	Mo	0,002	0,048	0,037
Cd	0,003	0,014	0,003	Sb	0,002	0,003	- - -
Cu	3,0	0,68	2,9	As	0,18	0,65	1,5
Pb	0,002	0,009	- - -	P	0,17	0,021	0,049
Sr	- - -	- - -	0,002	S	- - -	- - -	- - -
Zn	0,049	0,049	0,20	Se	- - -	0,006	0,006
K	0,005	0,051	0,025	Si	0,015	0,011	0,011
Al	0,005	0,025	0,020				

Los diagramas de difracción de rayos X de los residuos finales de la lixiviación con H₂SO₄ se presentan en las Figuras 3.51, 3.52 y 3.53.

En los residuos finales de la lixiviación con ácido sulfúrico de los residuos de la lixiviación con agua, los componentes principales son los ferritos, por lo que los análisis químicos de estos residuos están en sintonía con estos difractogramas; se observa la disminución en la intensidad de los picos de los óxidos de cobre y de los óxidos de arsénico en todas las muestras.

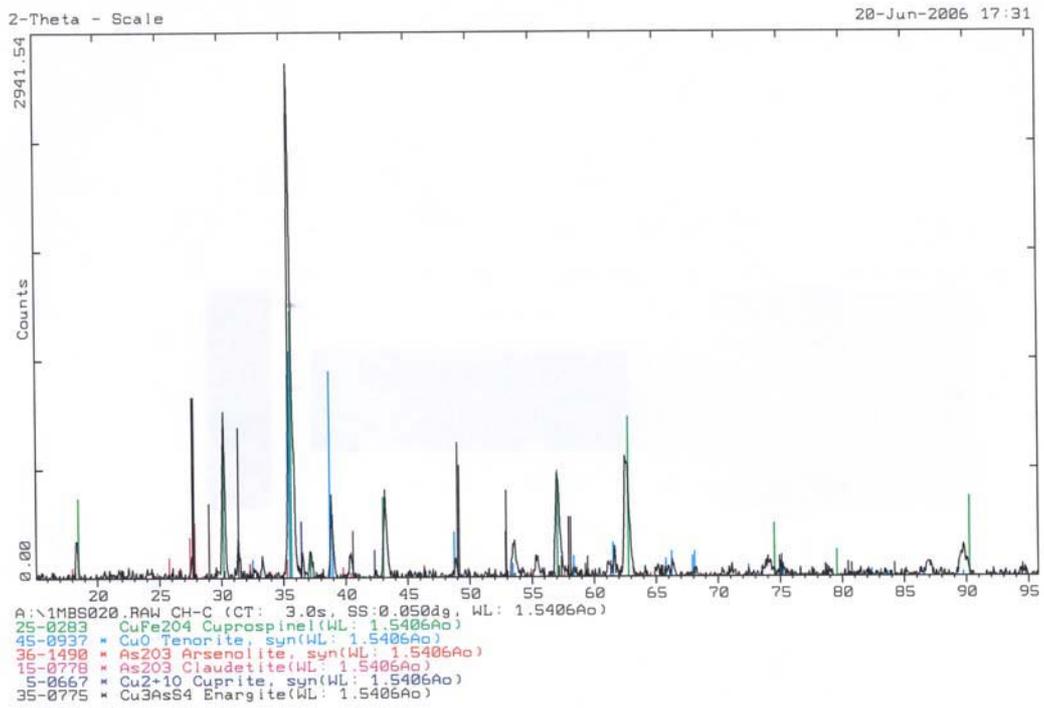


Figura 3.51. Difractograma de CH1-C (Residuo de la lixiviación con H₂SO₄).

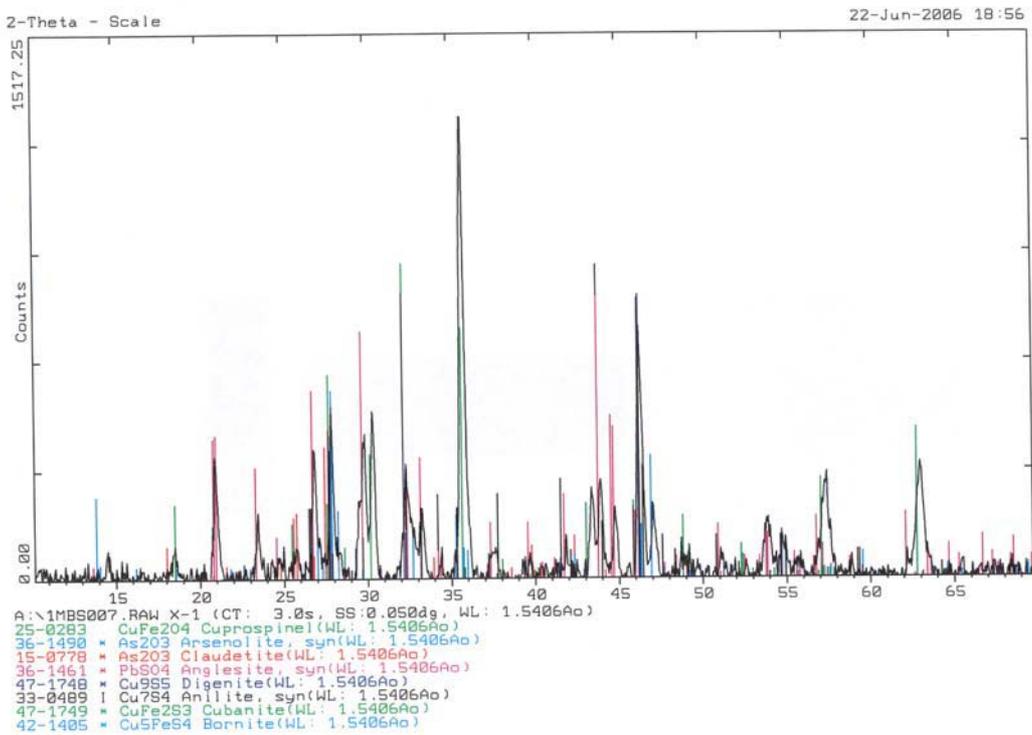


Figura 3.52. Difractograma de PT-C (Residuo de la lixiviación con H₂SO₄).

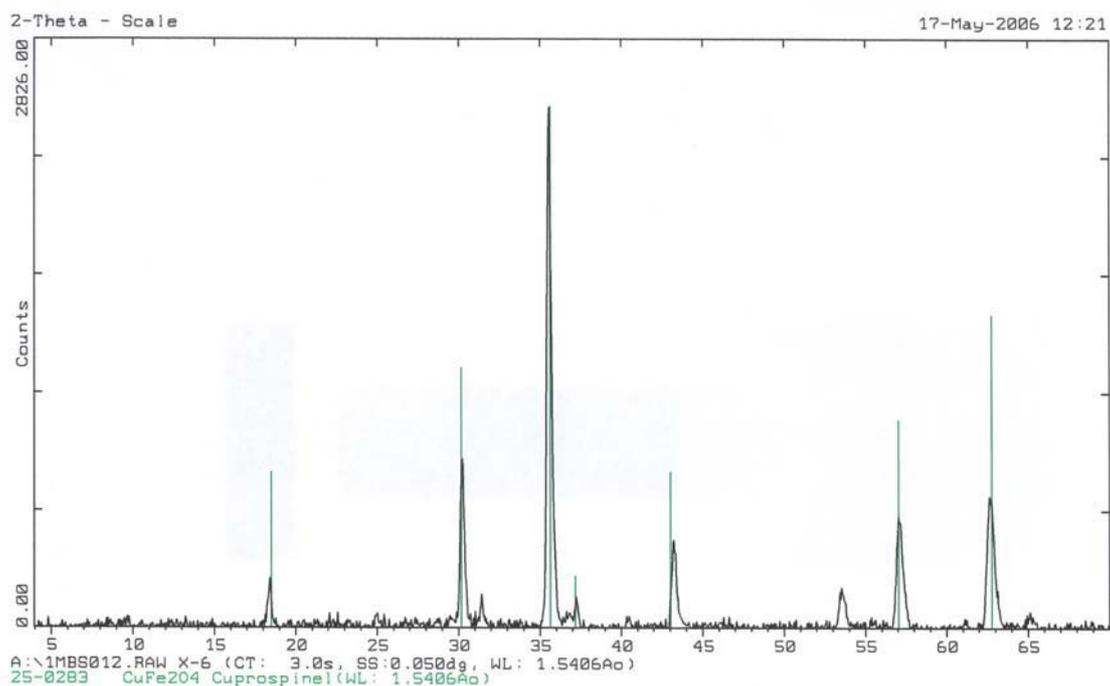


Figura 3.53. Difractograma de CH2-C (Residuo de la lixiviación con H₂SO₄).

De igual manera al apartado anterior, en la lixiviación con ácido nítrico, se ha efectuado un balance ajustado global y para los elementos más relevantes para la lixiviación con ácido sulfúrico.

En la Tabla 3.15 se presenta la distribución global y la de los elementos Cu, Fe, Zn y As entre el residuo final y la disolución de lixiviación, resultante del balance ajustado.

En la Tabla 3.16 se muestra la distribución global y la de los elementos entre los residuos, considerando la lixiviación previa con agua de los polvos de fundición de cobre.

Los residuos de la lixiviación con agua de los polvos de fundición de cobre son más refractarios a la lixiviación con ácido sulfúrico que a la lixiviación con ácido nítrico. Los elementos con mayor solubilidad en ácido nítrico (cobre y arsénico) presentan una disminución de ésta en la lixiviación con ácido sulfúrico; se solubilizan parcialmente los óxidos de cobre y de arsénico.

Tabla 3.15. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn y As en la lixiviación con ácido sulfúrico.

	CH1-A : 100		PT-A : 100		CH2-A : 100	
	CH1-C (sólido)	D1-C (disolución)	PT-C (sólido)	DP-C (disolución)	CH2-C (sólido)	D2-C (disolución)
Global	86	14	92	8	80	20
Cu	72	28	93	7	61	39
Fe	95	5	96	4	>99	<1
Zn	95	5	91	9	89	11
As	63	37	44	56	63	37

Tabla 3.16. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn y As en los residuos de la lixiviación con agua y con ácido sulfúrico.

	CH1 : 100		PT : 100		CH2 : 100	
	CH1-A	CH1-C	PT-A	PT-C	CH2-A	CH2-C
Global	54	46	60	57	46	37
Cu	36	30	68	63	28	17
Fe	>99	95	91	88	82	82
Zn	60	57	10	9	40	35
As	82	52	30	13	66	42

Los resultados de las distribuciones muestran que éstas son menores en los residuos finales de la lixiviación con ácido sulfúrico, pero que esta disminución está más atenuada en los elementos con mayor variabilidad, como el cobre y el arsénico.

3.2.2.c. Lixiviación con ácido clorhídrico.

Para la lixiviación con ácido clorhídrico (concentración de partida del ácido del 35 % y densidad de 1,190 gL⁻¹) los residuos finales

obtenidos y las disoluciones se han identificado tal como se indica en la tabla siguiente:

Residuos Iniciales	Residuos Finales con HCl	Disoluciones
CH1-A	CH1-D	D1-D
PT-A	PT-D	DP-D
CH2-A	CH2-D	D2-D

Las condiciones de las lixiviaciones con HCl han sido:

Material de partida	CH1-A	PT-A	CH2-A
Masa de polvos (g)	50,0	51,2	42,1
Volumen de disolución 0,1 M (mL)	500	500	500
Tiempo de lixiviación (min)	60	60	60
Agitación (min ⁻¹)	700	700	700

En la Tabla 3.17 se muestra la variación del pH y de las masas de sólidos en la lixiviación con ácido clorhídrico.

Tabla 3.17. Variación de pH y de la masa en la lixiviación con ácido clorhídrico.

	CH1-A	PT-A	CH2-A
M. Inicial (g)	50,0	51,2	42,1
M. Final (g)	47,2	47,9	36,9
Tiempo (min)	pH	pH	pH
- -	1,21	1,12	0,98
0	2,60	1,12	1,15
15	4,04	1,51	2,31
30	4,27	1,68	2,43
45	4,36	1,81	2,54
60	4,39	1,89	2,60

La caracterización de los residuos finales de la lixiviación con ácido clorhídrico por fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18. Análisis de FRX de los residuos del HCl (% en peso).

	CH1-D	PT-D	CH2-D		CH1-D	PT-D	CH2-D
Mg	- - -	0,24	- - -	Zn	5,5	0,74	5,4
Al	0,99	1,7	1,3	Ge	0,09	- - -	0,14
Si	5,5	3,6	5,3	As	6,1	2,7	17
S	1,7	2,2	0,09	Mo	0,61	0,65	0,85
K	0,13	0,38	0,32	Sb	- - -	0,61	0,15
Ca	- - -	0,21	- - -	Ir	- - -	0,18	- - -
Ti	- - -	0,08	- - -	Pb	0,69	6,0	2,8
Fe	23	22	23	Bi	0,21	1,5	0,43
Cu	22	29	15				

Las disoluciones procedentes de la lixiviación con ácido clorhídrico se han caracterizado por ICP, y los resultados se muestran en la Tabla 3.19. Se observa una cierta disolución de cobre (entre 1 y 2 gramos por litro) y de arsénico (menos de 1 gramo por litro en todos los casos), quedando los demás elementos prácticamente inalterados.

Tabla 3.19. Análisis por ICP de las disoluciones de la lixiviación con ácido clorhídrico (gL^{-1}).

	D1-D	DP-D	D2-D		D1-D	DP-D	D2-D
Ca	0,001	0,014	0,029	Al	0,001	0,017	- - -
Mg	0,001	0,006	- - -	Fe	- - -	0,092	- - -
Cd	0,001	0,012	0,003	Mo	0,001	- - -	0,011
Cu	1,8	1,1	1,9	As	0,002	0,21	0,93
Pb	- - -	0,004	- - -	P	0,10	0,037	- - -
Sr	- - -	- - -	0,003	S	0,12	0,070	0,086
Zn	0,021	0,035	0,13	Se	- - -	- - -	0,007
K	0,005	0,051	0,029	Si	0,010	0,003	0,006

En el proceso de lixiviación con ácido clorhídrico de los residuos de la lixiviación previa con agua, únicamente se observa una disolución poco significativa en las muestras CH1 y PT (6% de sólido disuelto), mientras que en el material CH2 se presenta una disolución más elevada (12%). Se observa en todos los casos una menor disolución que en la lixiviación con los ácidos sulfúrico y nítrico.

Los elementos que presentan una cierta disolución han sido el cobre ($1,1-1,9 \text{ gL}^{-1}$) y el arsénico ($0,002-0,93 \text{ gL}^{-1}$) aunque menor que en ácido nítrico, mientras que la disolución de azufre es muy baja y la de hierro inapreciable.

Los diagramas de la difracción de rayos X de los residuos finales de la lixiviación con ácido clorhídrico se presentan en las Figuras 3.54, 3.55 y 3.56.

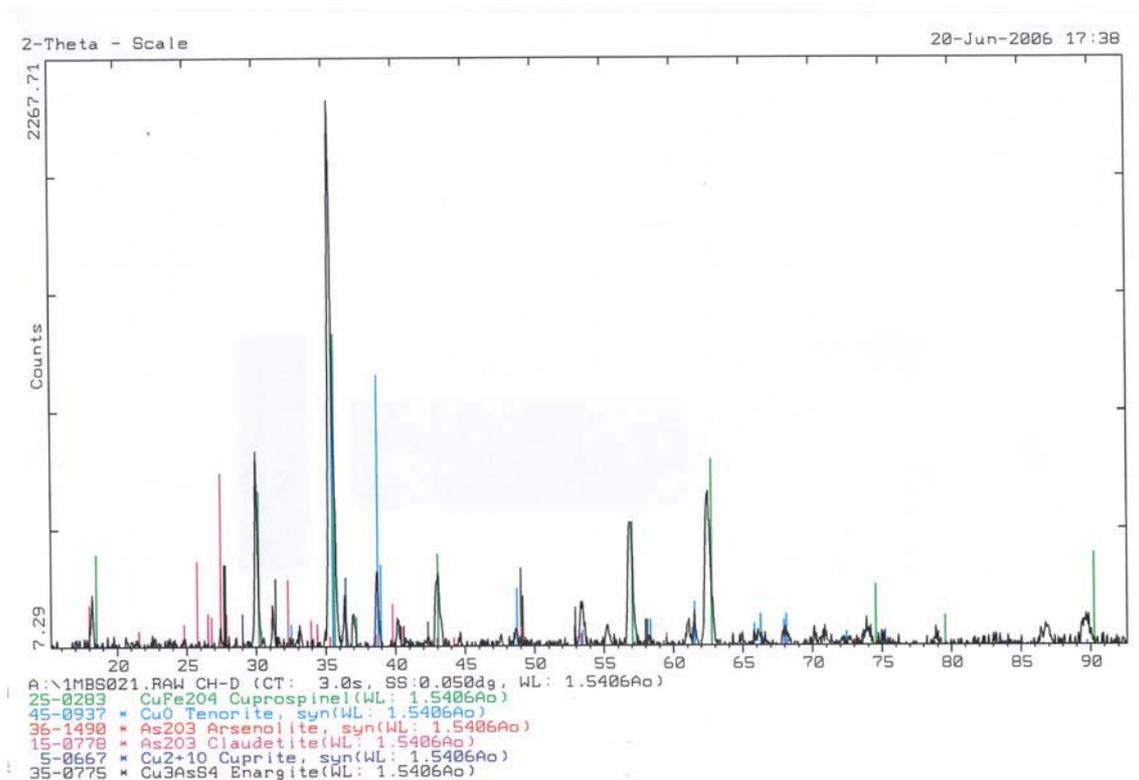


Figura 3.54. Difractograma de CH1-D (Residuo de la lixiviación con HCl).

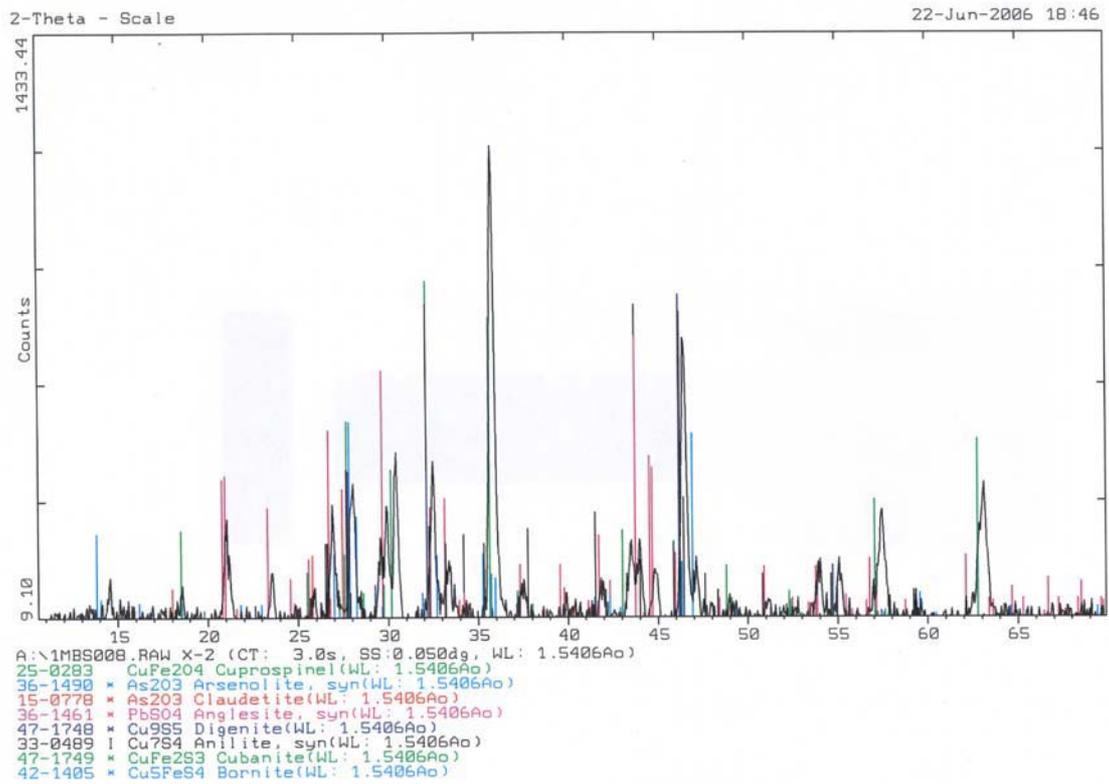


Figura 3.55. Difractograma de PT-D (Residuo de la lixiviación con HCl).

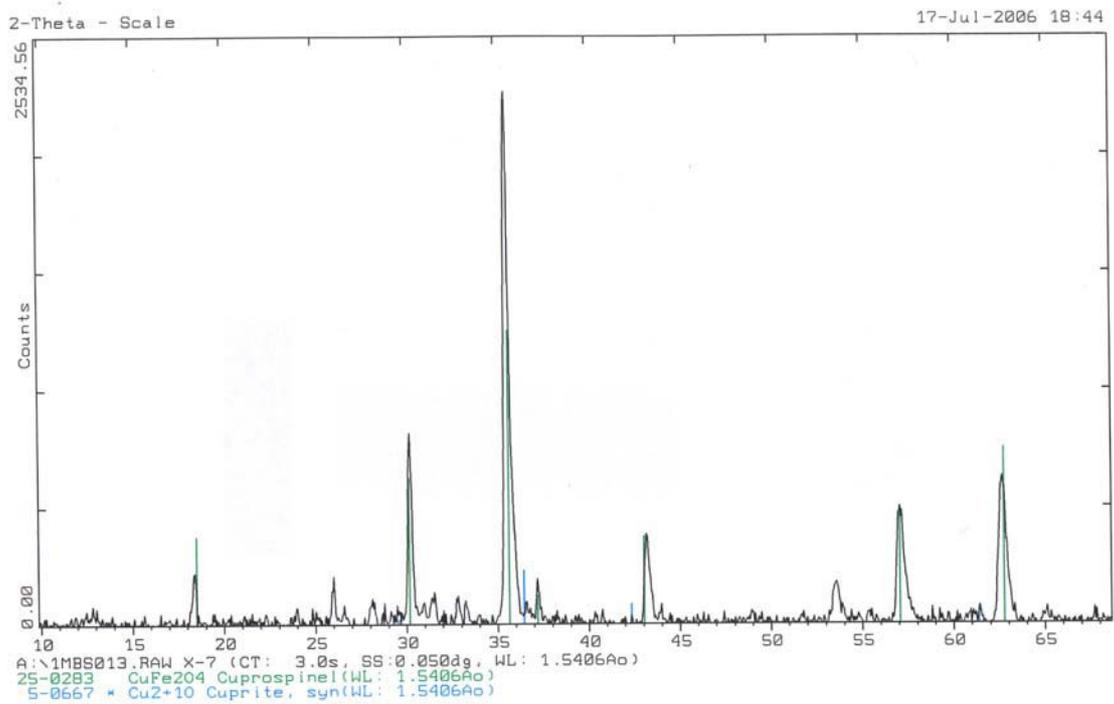


Figura 3.56. Difractograma de CH2-D (Residuo de la lixiviación con HCl).

Los difractogramas de los residuos finales de la lixiviación con HCl de los residuos de la lixiviación con agua, presentan una información semejante a los difractogramas de la lixiviación con ácido sulfúrico: se han disuelto parcialmente los óxidos de cobre y de arsénico.

En la Tabla 3.20 se presenta la distribución global y la de los elementos Cu, Fe, Zn, y As entre el residuo final y la disolución de lixiviación, resultante del balance ajustado a la lixiviación con ácido clorhídrico.

En la Tabla 3.21 se muestra la distribución global y la de los elementos entre los residuos, considerando la lixiviación previa con agua de los polvos de fundición de cobre y la lixiviación con ácido clorhídrico.

Tabla 3.20. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn, As y S en la lixiviación con ácido clorhídrico.

	CH1-A : 100		PT-A : 100		CH2-A : 100	
	CH1-D (sólido)	D1-D (disolución)	PT-D (sólido)	DP-D (disolución)	CH2-D (sólido)	D2-D (disolución)
Global	94	6	94	6	88	12
Cu	83	17	94	6	77	23
Fe	80	20	98	2	>99	<1
Zn	98	2	89	11	92	8
As	>99	<1	62	38	78	22
S	--	--	98	2	40	60

Los residuos de la lixiviación con agua de los polvos de fundición de cobre son más refractarios a la lixiviación con ácido clorhídrico que a la lixiviación con ácido sulfúrico. Los elementos con mayor solubilidad en ácido sulfúrico (cobre y arsénico) presentan una disminución de ésta en la lixiviación con ácido clorhídrico; se solubilizan parcialmente los óxidos de cobre y de arsénico.

Tabla 3.21. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn, As y S en los residuos de la lixiviación con agua y con ácido clorhídrico.

	CH1 : 100		PT : 100		CH2 : 100	
	CH1-A	CH1-D	PT-A	PT-D	CH2-A	CH2-D
Global	54	51	60	56	46	40
Cu	36	30	68	63	28	22
Fe	>99	80	91	89	82	83
Zn	60	59	10	9	40	37
As	82	81	30	19	66	52
S	3	13	23	22	2	<1

3.2.2.d. Lixiviación con hidróxido de sodio

Para la lixiviación con NaOH (99 % de pureza) los residuos finales y las disoluciones se han identificado de la siguiente forma:

Residuos Iniciales	Residuos Finales con NaOH	Disoluciones
CH1-A	CH1-E	D1-E
PT-A	PT-E	DP-E
CH2-A	CH2-E	D2-E

Las condiciones de las lixivitaciones con NaOH han sido:

Material de partida	CH1-A	PT-A	CH2-A
Masa de polvos (g)	50,1	51,2	42,2
Volumen de disolución 0,1 M (mL)	500	500	500
Tiempo de lixiviación (min)	60	60	60
Agitación (min ⁻¹)	700	700	700

En la Tabla 3.22 se muestra la variación del pH y de las masas de sólidos en la lixiviación con hidróxido de sodio.

La caracterización de los residuos finales de la lixiviación con NaOH por fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 3.23.

Las disoluciones resultantes de la lixiviación con NaOH se han caracterizado por ICP; los resultados se muestran en la Tabla 3.24.

Tabla 3.22. Variación de pH y de la masa de sólidos en la lixiviación con hidróxido de sodio.

	CH1-A	PT-A	CH2-A
M. Inicial (g)	50,1	51,2	42,2
M. Final (g)	48,9	49,5	38,7
Tiempo (min)	pH	PH	pH
- - -	13,2	12,1	12,8
0	13,2	12,0	13,1
15	13,1	11,8	12,8
30	13,1	11,9	12,6
45	13,1	12,1	12,5
60	13,0	12,1	12,4

Tabla 3.23. Análisis de FRX de los residuos del NaOH (% en peso).

	CH1-E	PT-E	CH2-E		CH1-E	PT-E	CH2-E
Na	- - -	0,40	0,45	Cu	26	29	18
Mg	- - -	0,24	- - -	Zn	5,5	0,82	5,3
Al	0,90	1,6	1,3	Ge	0,090	- - -	0,15
Si	5,2	3,4	5,1	As	5,3	4,1	16
S	0,22	1,8	0,12	Mo	0,36	0,56	0,49
K	0,13	0,37	0,34	Sb	- - -	0,62	0,13
Ca	- - -	0,24	0,12	Ir	- - -	0,18	- - -
Ti	- - -	0,07	- - -	Pb	0,70	5,9	2,5
Fe	27	22	21	Bi	0,21	1,5	0,39

Tabla 3.24. Análisis por ICP de las disoluciones de la lixiviación con hidróxido de sodio (gL^{-1}).

	D1-E	DP-E	D2-E		D1-E	DP-E	D2-E
Cd	0,006	---	---	Sb	---	---	0,003
Cu	0,001	---	0,001	Na	0,93	1,1	1,0
Pb	---	0,034	---	As	0,23	0,028	0,70
K	0,002	0,052	0,021	P	0,002	0,056	0,049
Al	0,006	---	---	S	0,076	0,23	0,046
Fe	---	---	0,001	Se	---	---	0,006
Mo	0,088	0,036	0,084	Si	0,012	0,004	0,016

En la lixiviación con hidróxido de sodio de los residuos de la lixiviación previa con agua, únicamente se observa una disolución poco significativa en la muestra CH2 (8,3% de sólido disuelto), mientras que la disminución de masa en los materiales CH1 y PT son inferiores al 4%. El único elemento que presenta una cierta disolución ha sido el arsénico con un valor máximo de disolución de $0,70 \text{ gL}^{-1}$. Los demás elementos se mantienen en el residuo final en concentraciones similares a las que presentaban antes de la lixiviación.

Los diagramas de la difracción de rayos X de los residuos finales de la lixiviación con hidróxido de sodio se presentan en las siguientes figuras.

Los difractogramas de los residuos finales de la lixiviación con hidróxido de sodio de los residuos de la lixiviación con agua muestran compuestos similares a los residuos de las lixivaciones en agua; en medio NaOH se producen muy pocos cambios en la composición y morfología del residuo final.

En la Tabla 3.25 se muestra la distribución global y la de los elementos Cu, Fe, Zn y As, para la lixiviación con NaOH, entre el residuo final y la disolución de lixiviación.

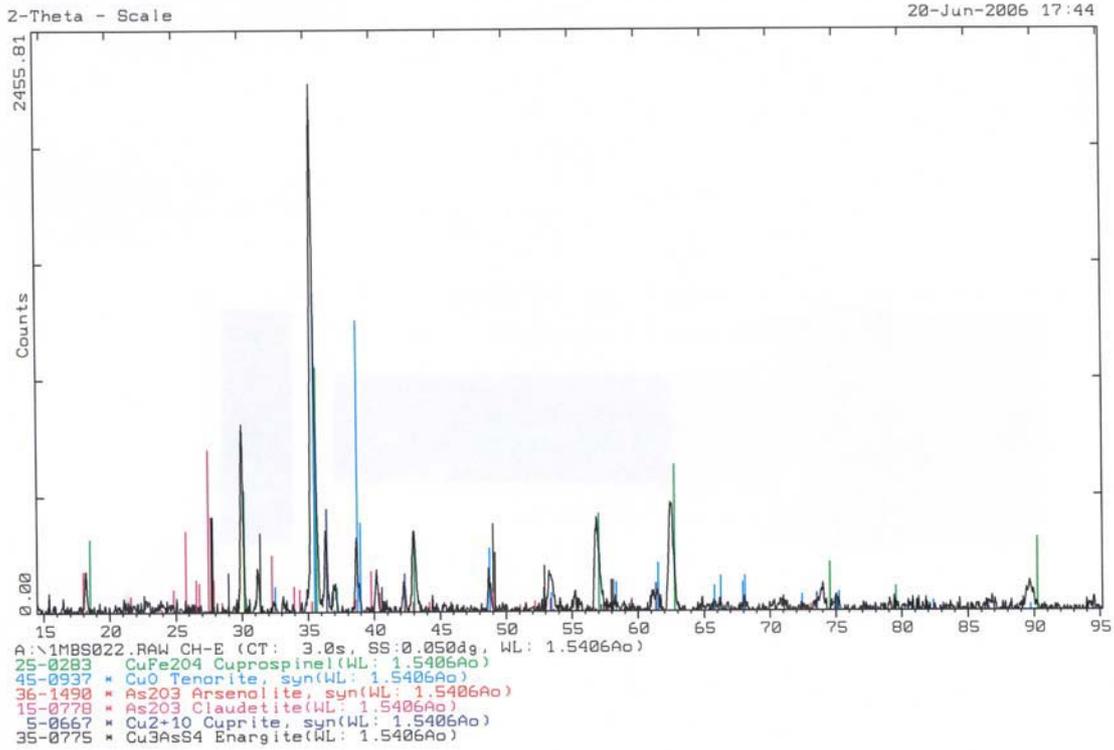


Figura 3.57. Difractograma de CH1-E (Residuo de la lixiviación con NaOH).

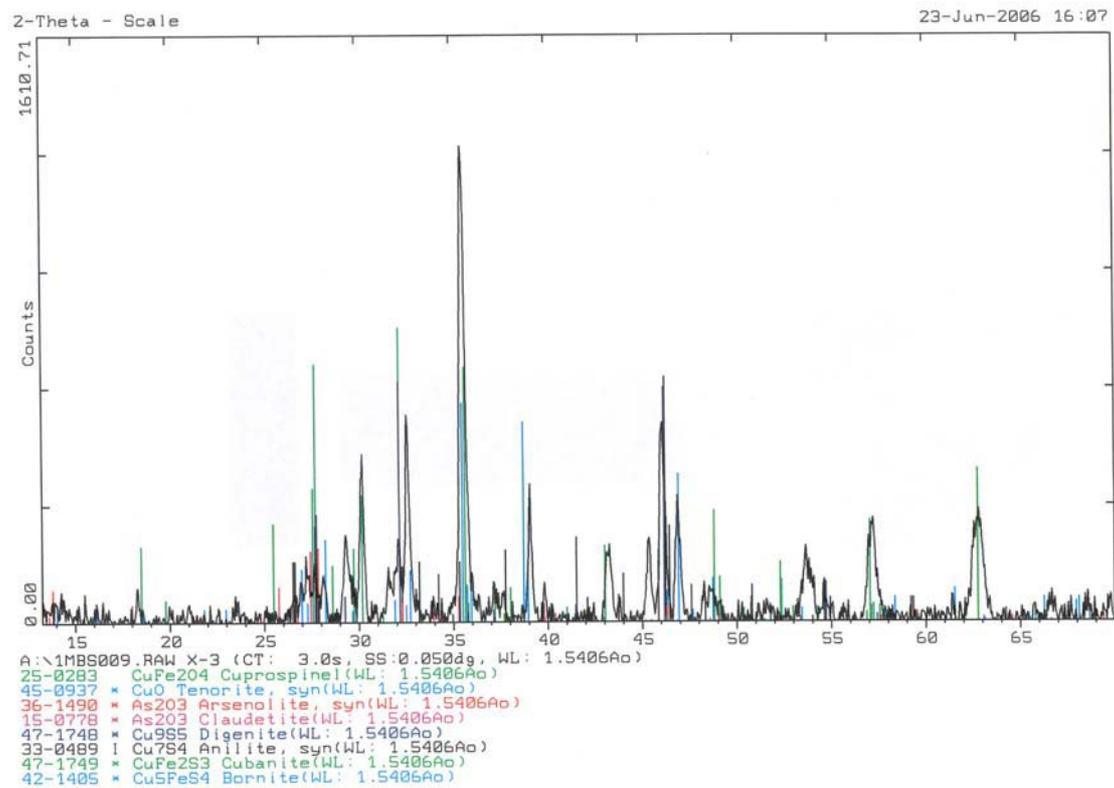


Figura 3.58. Difractograma de PT-E (Residuo de la lixiviación con NaOH).

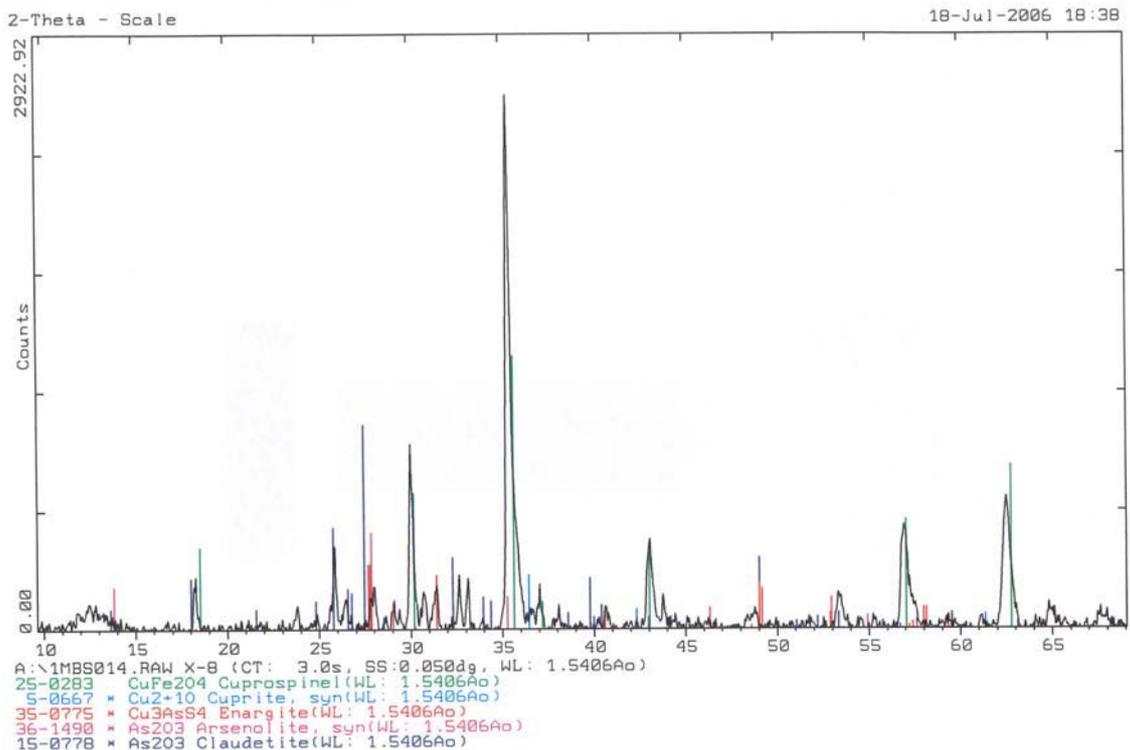


Figura 3.59. Difractograma de CH2-E (Residuo de la lixiviación con NaOH).

En la Tabla 3.26. se muestra la distribución global y la de los elementos entre los residuos, para la lixiviación con NaOH, considerando también la lixiviación previa con agua de los polvos de fundición de cobre.

Tabla 3.25. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn, As y S en la lixiviación con hidróxido de sodio.

	CH1-A : 100		PT-A : 100		CH2-A : 100	
	CH1-E (sólido)	D1-E (disolución)	PT-E (sólido)	DP-E (disolución)	CH2-E (sólido)	D2-E (disolución)
Global	98	2	97	3	92	8
Cu	>99	<1	97	3	97	3
Fe	97	3	>99	<1	96	4
Zn	99	<1	>99	<	95	5
As	88	11	97	3	77	23
S	64	36	83	17	55	45

Tabla 3.26. Distribución porcentual global de Cu, Fe, Zn, As y S en los residuos de la lixiviación con agua y con NaOH.

	CH1 : 100		PT : 100		CH2 : 100	
	CH1-A	CH1-E	PT-A	PT-E	CH2-A	CH2-E
Global	54	52	60	58	46	42
Cu	36	37	68	65	28	28
Fe	>99	97	91	92	82	79
Zn	60	61	10	10	40	38
As	82	73	30	29	66	51
S	3	2	23	19	2	<1

Los residuos de la lixiviación con agua de los polvos de fundición de cobre presentan gran refractariedad ante la lixiviación con hidróxido de sodio. En los residuos quedan esencialmente los ferritos que son insolubles en este medio de reacción.

3.2.2.e. Lixiviación con hidróxido de amonio

Para la lixiviación con hidróxido de amonio (32% de pureza; extrapuro) los residuos finales y las disoluciones se han identificado de la siguiente forma:

Residuos Iniciales	Residuos Finales con NH ₄ OH	Disoluciones
CH1-A	CH1-F	D1-F
PT-A	PT-F	DP-F
CH2-A	CH2-F	D2-F

Las condiciones de las lixivitaciones con hidróxido de amonio han sido:

Material de partida	CH1-A	PT-A	CH2-A
Masa de polvos (g)	25	25	25
Volumen de disolución 0,1 M (mL)	500	500	500
Tiempo de lixiviación (min)	60	60	60
Agitación (min^{-1})	700	700	700

En la Tabla 3.27 se muestra la variación del pH en la lixiviación con hidróxido de amonio. La temperatura se ha mantenido entre 20 y 25°C durante todo el experimento y en todos los casos. A los 60 min el pH de las muestras PT y CH2 ha disminuido apareciendo una coloración marrón en lugar del típico color azul del complejo formado entre el cobre y el amoníaco. Por ello se ha restaurado el pH hasta un valor de 10,8 (PT) y 10,6 (CH2).

Tabla 3.27. Variación de pH en la lixiviación con hidróxido de amonio.

Mat. de partida	CH1-A	PT-A	CH2-A
Tiempo (min)	pH	PH	pH
0	11,2	10,6	10,8
5	11,2	9,8	10,0
15	10,8	9,7	9,7
30	10,7	9,7	9,2
45	10,7	9,7	8,5
60	10,7	9,7	8,3

La caracterización de los residuos finales de la lixiviación con hidróxido de amonio por fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 3.28.

Las disoluciones resultantes de la lixiviación con NH_4OH se han caracterizado por ICP; los resultados se muestran en la Tabla 3.29.

Tabla 3.28. Análisis de FRX de los residuos de NH₄OH (% en peso).

	CH1-F	PT-F	CH2-F		CH1-F	PT-F	CH2-F
Na	- - -	- - -	- - -	Cu	28	31	19
Mg	- - -	- - -	- - -	Zn	5,4	0,85	5,2
Al	0,24	0,53	0,078	Ge	0,093	- - -	0,16
Si	2,2	1,2	0,72	As	7,1	5,6	24
S	0,69	1,1	0,19	Mo	0,58	0,78	0,73
K	0,18	0,35	0,32	Sb	- - -	0,89	0,18
Ca	- - -	- - -	- - -	Hf	- - -	0,12	- - -
Ti	- - -	0,075	- - -	Pb	0,78	8,0	3,2
Fe	27	22	20	Bi	0,23	1,8	0,43
Cd	- - -	- - -	0,092				

En la lixiviación con hidróxido de amonio se aprecia poca solubilidad de los elementos contenidos en el residuo de la lixiviación con agua. Las especies presentes son prácticamente insensibles a la disolución con este reactivo.

Tabla 3.29. Análisis por ICP de las disoluciones de la lixiviación con hidróxido de amonio (gL⁻¹).

	D1-F	DP-F	D2-F		D1-F	DP-F	D2-F
Cd	- - -	0,010	- - -	Mg	0,006	0,0022	- - -
Cu	0,031	0,130	0,026	As	- - -	- - -	0,384
Zn	0,001	0,002	0,002	S	0,304	0,642	0,046
K	0,119	0,198	0,228	Si	- - -	0,010	0,006
Fe	- - -	- - -	0,010	Mo	0,031	0,004	0,075

En los líquidos de lixiviación con amoníaco correspondientes a la muestra CH1 se observa una baja cantidad de cobre en disolución (0,031 gL⁻¹); ello es debido a la formación de óxido de cobre, tal como se confirma en la Figura 3.60.

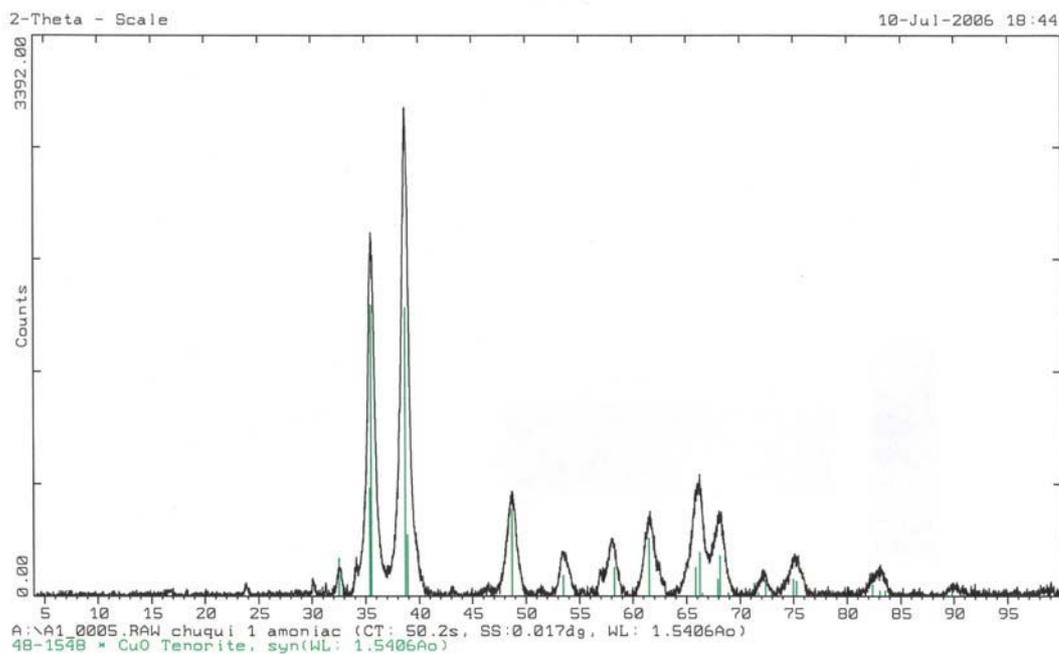


Figura 3.60. Difractograma del precipitado formado en los líquidos de lixiviación después de lixiviación con NH_4OH .

Los diagramas de difracción de rayos X de los residuos finales de la lixiviación con hidróxido de amonio se presentan en las Figuras 3.61, 3.62 y 3.63.

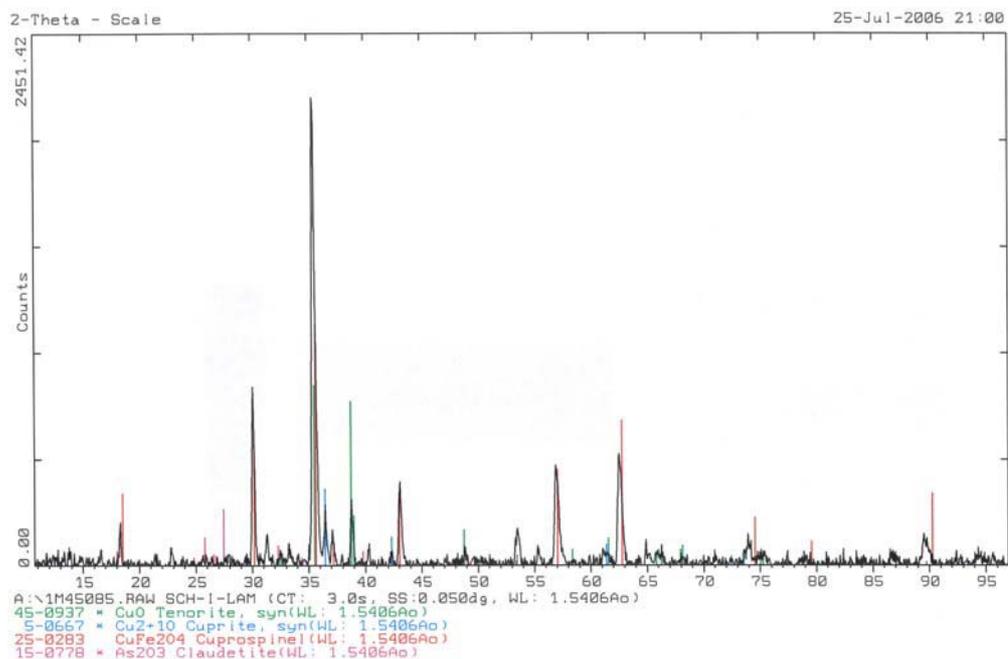


Figura 3.61. Difractograma de CH1-F (Residuo de la lixiviación con NH_4OH).

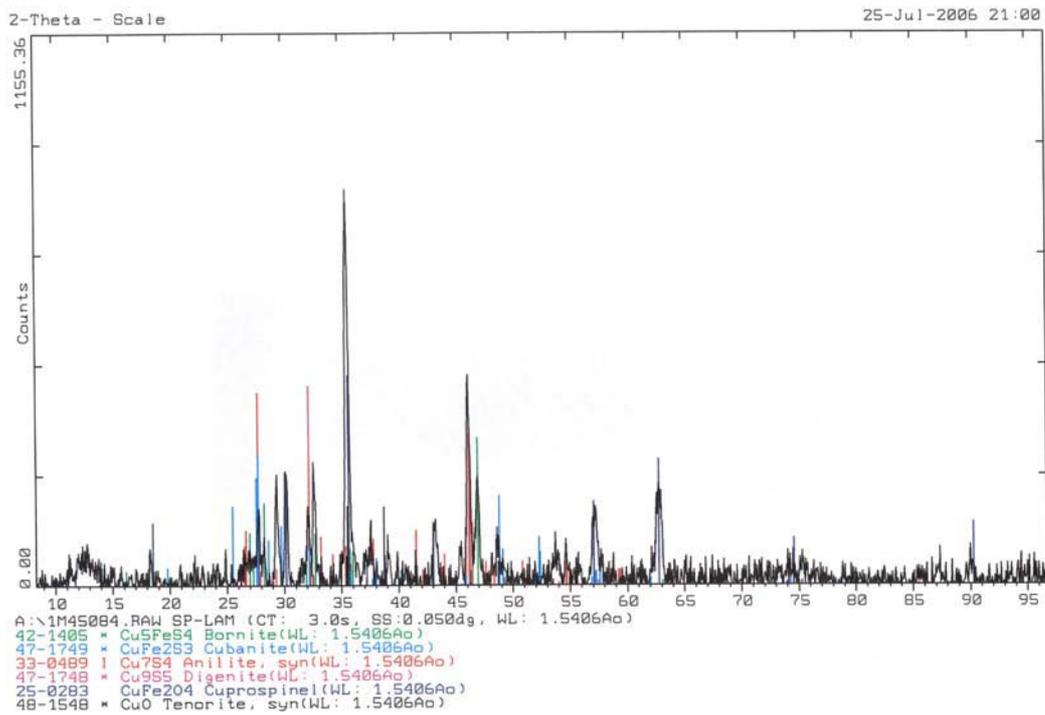


Figura 3.62. Difractograma de PT-F (Residuo de la lixiviación con NH₄OH).

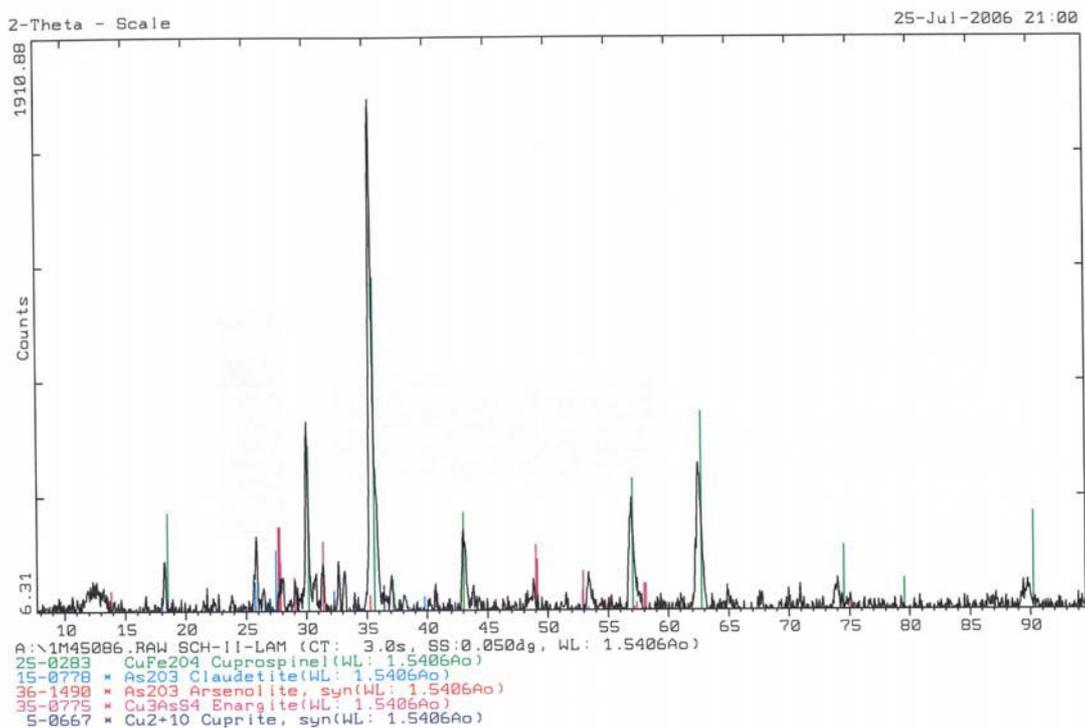


Figura 3.63. Difractograma de CH2-F (Residuo de la lixiviación con NH₄OH).

Los difractogramas de los residuos finales de la lixiviación con hidróxido de amonio de los residuos de la lixiviación con agua muestran compuestos similares a los residuos de las lixivitaciones con agua; en medio de hidróxido de amonio se producen muy pocos cambios en la composición y morfología del residuo final.

3.2.3. Discusión de resultados de caracterización y reactividad.

Los polvos CH1, PT y CH2 son materiales realmente complejos, tal como se ha demostrado durante la caracterización química y mineralógica efectuada sobre estos materiales; éstos están constituidos por numerosas fases, oxidadas en CH1 y CH2 y oxidadas y con sulfuros en PT. En todos los materiales la morfología de la mayoría de partículas es esférica si bien se ha observado la presencia de partículas de morfología irregular.

Las fases más importantes detectadas en CH1 han sido ferritos, con composiciones desde el ferrito de hierro (magnetita, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) hasta la correspondiente al ferrito de cobre ($\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), con cinc en cantidades variables en la posición del metal divalente; en la mayoría de partículas examinadas las fases ferrito se encuentran embebidas en una matriz vítrea de silicato. Se ha detectado asimismo sulfato de cobre anhidro, sulfato básico de cobre y sulfato de cinc. Como componentes minoritarios se han detectado óxidos de cobre y óxidos de arsénico. En el material CH1 se han detectado partículas desde décimas hasta decenas de micrómetro de tamaño.

En el material PT los componentes oxidados y mayoritarios son ferritos, de composiciones variables como en CH1, en contacto con fases vítreas de silicatos; se han detectado también sulfato de cobre anhidro, sulfato de cinc, sulfato de plomo y óxidos de arsénico; como componentes minoritarios oxidados se han detectado óxidos de cobre.

En el material PT y como componentes con sulfuros se han detectado los sulfuros de cobre/sulfuros de cobre y hierro no transformados durante la fusión a mata, junto con algunas partículas de un sulfuro de hierro. En este material aparecen partículas de decenas de micrómetro de diámetro, constituidas esencialmente por los sulfuros citados; las demás partículas, incluyendo la mayoría de ferritos, son de tamaño inferior a los 10 μm .

En la muestra CH2 se han detectado como componentes mayoritarios los ferritos, en las mismas condiciones que las observadas en los materiales CH1 y PT, juntamente con sulfato básico de cobre, sulfato de cobre anhidro, sulfato de cinc y óxido de arsénico. También se han detectado algunas partículas de sulfuros metálicos, a través del microscopio electrónico, pero en todo caso a nivel de componentes claramente minoritarios.

Se ha puesto de manifiesto en todos los materiales la dificultad de detección de los compuestos de arsénico por MEB-EDX, básicamente óxidos, debido a que probablemente estas partículas presentan un tamaño submicroscópico.

El estudio de reactividad de los tres materiales ha contribuido a completar la caracterización de los productos originales y a explorar posibles rutas de procesado de los polvos de fundición.

La lixiviación con agua ha conducido a la solubilización de especies de cobre, cinc y arsénico (sulfatos, sulfatos básicos y óxidos) con reducciones en las masas de sólidos realmente elevadas (entre el 40 y el 55% de reducción), dejando en el residuo esencialmente las estructuras tipo ferrito de comportamiento ferrimagnético. Este tipo de lixiviación conduce a la recuperación de una parte importante del cobre (y en algunas muestras del cinc) presentes en los materiales originales.

Las lixivitaciones en medio ácido (nitríco, sulfúrico y clorhídrico) de los residuos de la lixiviación con agua conducen a una disolución parcial del cobre contenido (esencialmente el que se encuentra en

forma de óxidos) y parte de los óxidos de arsénico; estos óxidos se disuelven de forma parcial o prácticamente total en los distintos medios.

La mayor reducción de sólidos en medio ácido se produce, en las condiciones experimentales utilizadas, con ácido nítrico (entre 5 y 28% de reducción de masa), obteniéndose los valores mínimos con HCl (entre el 2 y 8% de reducción). Es particularmente interesante presentar el nivel de disolución de los elementos más importantes presentes en los polvos de fundición cuando se considera la disolución de estos elementos en agua más la disolución en el medio ácido correspondiente para cada ácido utilizado.

En la Figura 3.64 se presenta el comportamiento de los elementos: Cu, Fe, Zn, As y S en las lixiviaciones con agua; con agua más ácido nítrico; con agua más ácido sulfúrico y con agua más ácido clorhídrico para el material CH1. Se observa que es posible disolver aproximadamente el 70% del cobre presente combinando la lixiviación con agua y con uno de los ácidos, mientras la mayor parte del hierro permanece en los residuos en forma de ferrito o dentro de las fases vítreas de silicatos.

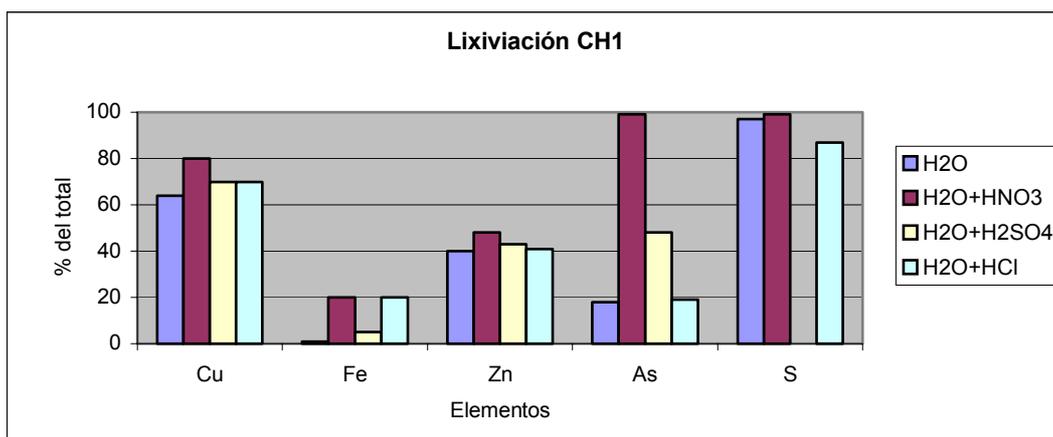
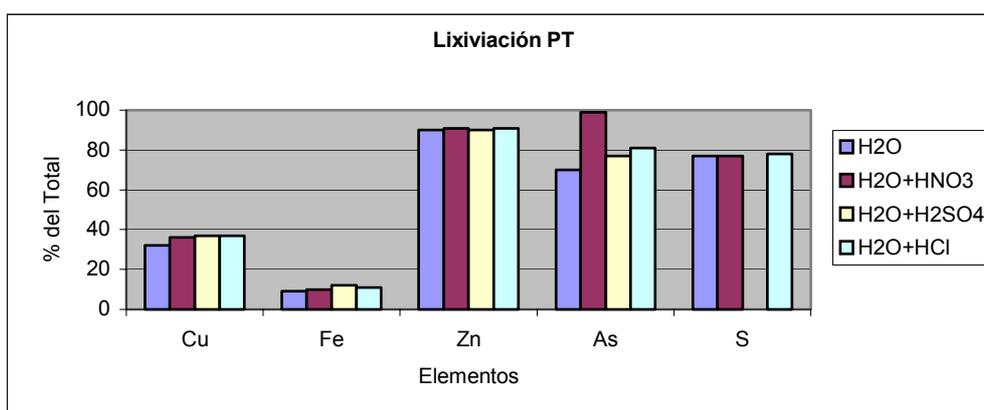


Figura 3.64. Lixiviación de distintos elementos del material CH1 con los sistemas de lixiviación ácida.

El cinc se disuelve entre el 40 y 50% en todos los sistemas; el metal disuelto procede del sulfato de cinc presente mientras que el que permanece en el residuo se corresponde con el cinc presente en disolución sólida en las fases tipo ferrito.

El arsénico se disuelve en cantidades variables en los distintos sistemas, alcanzándose la disolución prácticamente total en agua + ácido nítrico. Finalmente, el azufre se disuelve de forma prácticamente total en todos los sistemas procedente de la disolución de los sulfatos y sulfatos básicos. No se ha representado en el gráfico el comportamiento del azufre en medio sulfato por razones obvias; sin embargo, consultada la Tabla 3.13 se comprueba que la solubilización del azufre en este medio es prácticamente total en CH1.

En la Figura 3.65 se presenta el comportamiento de los elementos: Cu, Fe, Zn, As y S en las lixiviaciones con agua; con agua más ácido nítrico; con agua más ácido sulfúrico y con agua más ácido clorhídrico para la material PT. Se observa que es posible disolver aproximadamente el 40% del cobre presente combinando la lixiviación con agua y con uno de los ácidos, mientras la mayor parte del hierro permanece en los residuos en forma de ferrito o dentro de las fases vítreas de silicatos.



3.65. Lixiviación de distintos elementos del material PT con los sistemas de lixiviación ácida.

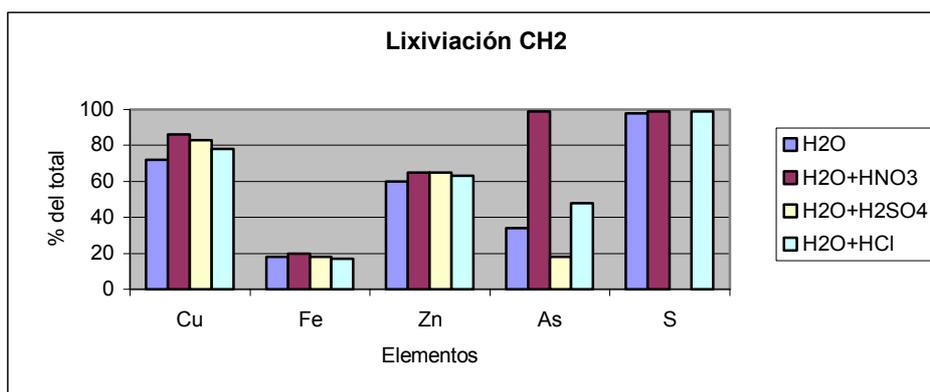
El cinc se disuelve en alrededor del 90% en cualquiera de los sistemas (solubilización del sulfato de cinc), quedando el 10% restante en la estructura de los ferritos. El arsénico se disuelve de forma importante en los distintos sistemas ácidos (70-80%, excepto para el ácido nítrico que se alcanza la práctica totalidad de disolución de este elemento).

El azufre se disuelve en aproximadamente el 80% en todos los sistemas de lixiviación utilizados (se disuelven los sulfatos); el 20% restante se encuentra en forma de sulfuros más o menos complejos en los residuos de las lixiviaciones. Consultada la Tabla 3.13 se comprueba que la solubilización del azufre en ácido sulfúrico no es total en PT; se disuelven las fases de tipo sulfato y permanecen en el residuo las fases tipo sulfuro.

En la Figura 3.66 se presenta el comportamiento de los elementos: Cu, Fe, Zn, As y S en las lixiviaciones con agua; con agua más ácido nítrico; con agua más ácido sulfúrico y con agua más ácido clorhídrico para el material CH2. Se observa que es posible disolver aproximadamente el 80% del cobre presente combinando la lixiviación con agua y con alguno de los ácidos, mientras la mayor parte del hierro (aproximadamente el 80% del total) permanece en los residuos en forma de ferrito o dentro de las fases vítreas de silicatos.

El cinc se disuelve en alrededor del 65% en cualquiera de los sistemas (solubilización del sulfato de cinc), quedando el cinc restante en la estructura de los ferritos. El arsénico se disuelve de forma variable en los distintos sistemas ácidos (entre el 30 y el 40% del mismo, excepto para el ácido nítrico que se alcanza la práctica totalidad de disolución de este elemento).

La práctica totalidad del azufre se disuelve en los distintos sistemas ácidos; se disuelven en dichos sistemas las fases tipo sulfato. Consultada la Tabla 3.13 se comprueba que la solubilización del azufre en medio ácido sulfúrico es prácticamente total en CH2, tal como ha ocurrido en el material CH1.



3.66. Lixiviación de distintos elementos del material CH2 con los sistemas de lixiviación ácida.

Las lixiviaciones en medio alcalino (utilizando hidróxido de sodio o hidróxido de amonio) de los residuos de la lixiviación con agua conducen a un nivel de solubilización inferior al alcanzado en medio ácido; se produce una disminución de la masa de sólidos entre el 6 y 12% en medio NaOH y una disminución inferior al 5% en hidróxido de amonio, por lo que estos sistemas han sido, asimismo, descartados para ser utilizados en un posible tratamiento de los polvos de fundición.

A través de la caracterización efectuada se ha puesto de manifiesto que el componente mayoritario, una vez se han separado las especies solubles en agua, está constituido en todos los materiales por estructuras de tipo ferrito, que presentan carácter ferrimagnético, a diferencia de las demás especies presentes que tienen carácter paramagnético o diamagnético; por ello se ha planteado el proceso de la separación magnética para el tratamiento de los polvos de fundición de cobre previamente lixiviados con agua.

En el apartado 3.3 se incluyen los resultados obtenidos en los experimentos de concentración de los ferritos mediante dicho procedimiento.

Un procedimiento de separación/concentración alternativo al de la separación magnética es el hidrociclado dado que a la luz de la caracterización efectuada por microscopía electrónica se ha observado que las partículas de óxidos de arsénico son inferiores en tamaño (décimas de micrómetro o inferiores), a las correspondientes a los ferritos (que presentan tamaños de decenas de micrómetro).

Por ello en el apartado 3.4 se incluye el estudio del comportamiento de los polvos de fundición frente al hidrociclado utilizando un sistema tipo cyclosizer.

3.3 Separación magnética aplicada a los polvos de fundición de cobre.

El primer estudio de separación magnética se ha realizado a una muestra de material CH1-A (residuo de lixiviación en agua de la muestra CH1). Para realizar esta separación magnética todo el material utilizado tiene un tamaño inferior a 105 μm . En la Tabla 3.30 se muestra los resultados en relación a la masa de las fracciones.

En la Tabla 3.31 se presentan los análisis de los materiales obtenidos utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X.

Tabla 3.30. Separación magnética de una muestra CH1-A.

Tamaño del material	< 105 μm
Masa inicial (A)	21,78 g
Material magnético (M) :	20,20 g
Material intermedio (I)	0,62 g
Material no magnético (NM) :	0,96 g

No se aprecia una separación importante de los elementos según los distintos flujos para esta separación magnética. El cobre se distribuye homogéneamente en los tres materiales; para el hierro y el cinc (en forma de ferritos) hay una preferencia leve por el material magnético, y el As (en forma de sus óxidos) presenta un comporta-

miento inverso a los anteriores, concentrándose en el material no-magnético.

Tabla 3.31. Análisis de FRX de los materiales magnético, intermedio y no magnético (% en peso).

	A	M	I	NM		A	M	I	NM
Si	1,9	1,5	2,0	2,5	Cu	35	36	35	35
P	0,65	0,75	0,61	0,65	Zn	6,7	6,8	5,5	4,5
S	0,48	0,36	0,79	0,86	As	4,0	4,3	8,8	10
K	0,12	0,12	0,22	0,28	Mo	0,72	0,77	2,3	3,0
Ca	0,20	0,23	- - -	0,24	Sb	0,09	- - -	0,09	0,09
Ti	0,10	0,09	0,15	0,16	Pb	0,54	0,53	1,9	2,6
Fe	23	23	16	13	Bi	0,13	0,14	0,27	0,30

Sin embargo, la práctica totalidad del material se ha adherido al imán con lo que la fracción no magnética es prácticamente despreciable aunque se haya concentrado en ella el arsénico.

Se ha efectuado una separación magnética a una muestra del flujo de material más fino (F) de los residuos PT-A. Este flujo es el que presenta la mayor proporción de arsénico de los tres residuos de lixiviación con agua de los polvos de fundición de cobre, en la distribución de este elemento para el tamaño de corte más fino (12 μm). En la Tabla 3.32 se muestran los resultados del ensayo llevado a cabo con la fracción F. En la Tabla 3.33 se incluye la caracterización de las dos fracciones obtenidas mediante la técnica de fluorescencia de rayos X.

Tabla 3.32. Separación magnética del flujo F de PT-A.

Tamaño del material (F)	< 12 μm
Material inicial	100%
Residuo magnético (M):	48%
Residuo no magnético (NM):	52%

Tabla 3.33. Análisis de FRX de los residuos magnético y no magnético (% en peso).

	F	M	NM		F	M	NM
Mg	- - -	0,08	0,07	Cu	15	16	15
Al	0,17	0,39	0,68	Zn	1,5	1,4	1,4
Si	0,72	0,88	1,6	As	12	11	12
S	0,31	- - -	- - -	Mo	1,7	1,6	1,8
K	0,35	0,23	0,38	Sb	1,2	1,1	1,2
Ca	0,40	- - -	- - -	Pb	13	12	14
Ti	0,06	- - -	0,08	Bi	3,3	2,9	3,4
Fe	25	28	24				

Se observa que las fracciones magnética y no magnética presentan un peso semejante, a diferencia de lo observado en la separación magnética del material CH1.

Los resultados de la FRX indican que los elementos no presentan una concentración significativa entre los flujos de material magnético y no magnético; se observan diferencias leves en los elementos hierro, molibdeno, plomo y bismuto. Ello se confirma en la distribución de los elementos más significativos entre los diferentes flujos del proceso. En la Tabla 3.34 se muestra la citada distribución.

Tabla 3.34. Distribución de los elementos más significativos en la separación magnética (%).

	F	M	NM
Global	100	48	52
Cu	100	50	50
Fe	100	52	48
Zn	100	48	52
As	100	45	55

Los experimentos preliminares de separación magnética aplicada sobre el material CH1 y sobre la fracción fina del material PT ponen de manifiesto la obtención de unos resultados nada satisfactorios desde el punto de vista de la concentración de especies del tipo ferri-to en la fracción magnética y de los óxidos de arsénico en la fracción no magnética, por lo que todos los esfuerzos se han encaminado a la aplicación de procesos de hidrociclizado sobre los diferentes materiales generados en las fundiciones de cobre. El estudio de estos procesos se incluye en el subapartado siguiente.

3.4. Hidrociclizado de los polvos de fundición de cobre.

3.4.1 Caracterización granulométrica de los polvos de fundición de cobre.

Previamente al hidrociclizado de los polvos de fundición de cobre, se ha determinado la distribución de tamaños de los materiales CH1, PT y CH2 mediante la técnica de difracción de rayos láser, así como de los respectivos residuos obtenidos de las pruebas de lixiviación.

En la Figura 3.67 se presentan las curvas de distribución de tamaños obtenidas para el material CH1 así como para los diferentes residuos procedentes de la lixiviación con agua, con ácidos y con hidróxido de sodio. En las Figuras 3.68 y 3.69 se presentan las curvas de distribución de tamaños obtenidas para los materiales PT y CH2, respectivamente.

En la Tabla 3.35 se presentan las características de tamaño para los tres materiales originales caracterizados.

En los polvos de fundición de cobre originales se observa una curva monomodal de tamaños para las muestras CH1 y CH2 y trimodal para la muestra PT.

Tabla 3.35. Caracterización granulométrica de CH1, PT y CH2.

(μm)	Media	Mediana	Moda	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
CH1	6,5	6,4	7,8	2,7	6,4	10
PT	3,2	2,7	2,1	1,3	2,7	5,7
CH2	3,3	3,2	4,4	1,2	3,2	5,5

En el material CH1 los tamaños oscilan esencialmente entre aproximadamente 0,1 μm y unos 20 μm . La media, mediana y el d₅₀ se encuentran en aproximadamente 6,5 μm .

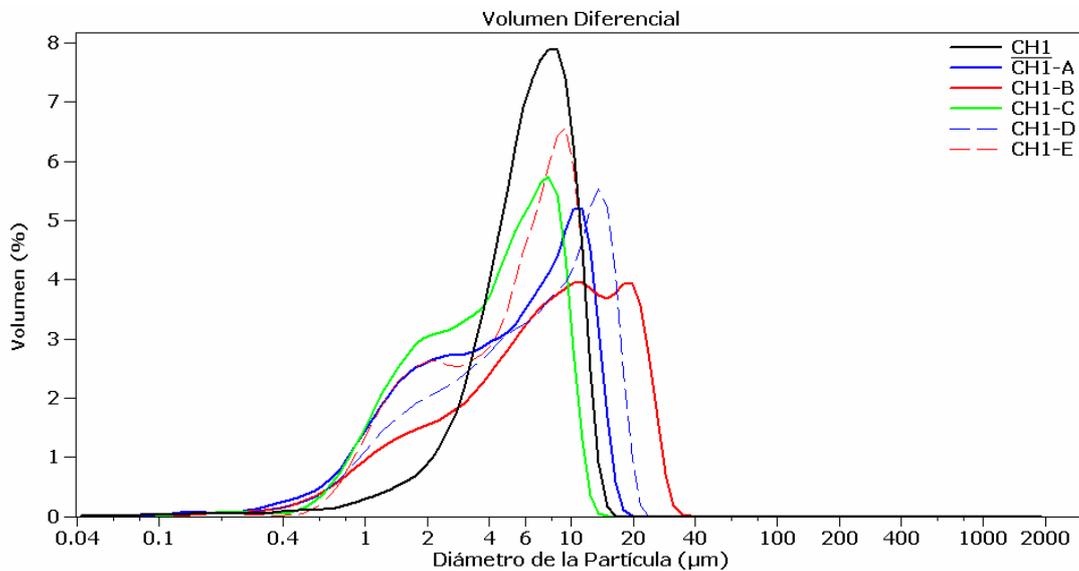


Figura 3.67. Curvas de distribución de tamaños de CH1 y de los residuos de lixiviación en agua, medios ácidos y medio NaOH.

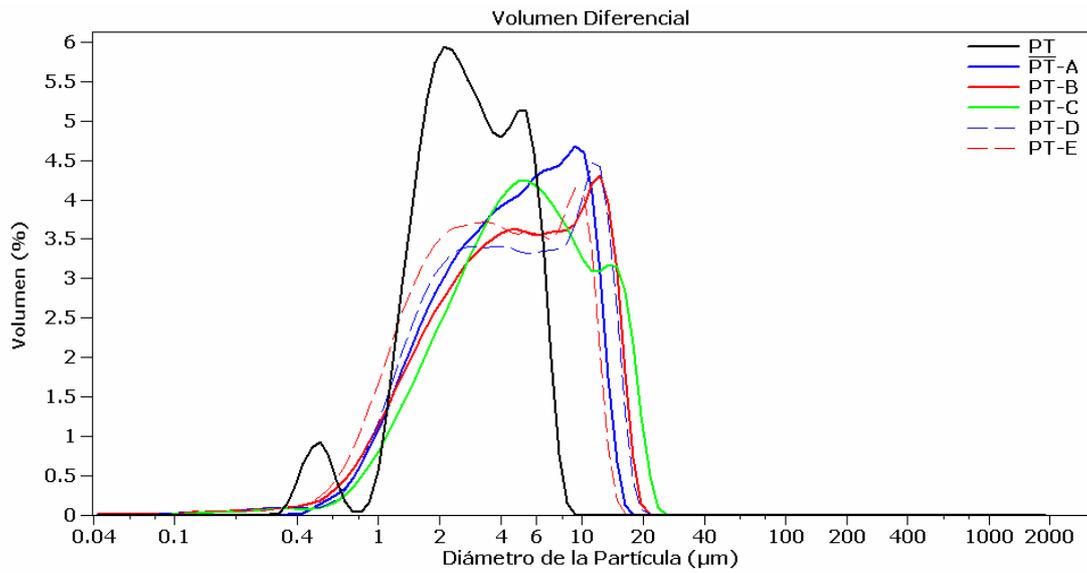


Figura 3.68. Curvas de distribución de tamaños de PT y de los residuos de lixiviación en agua, medios ácidos y medio NaOH.

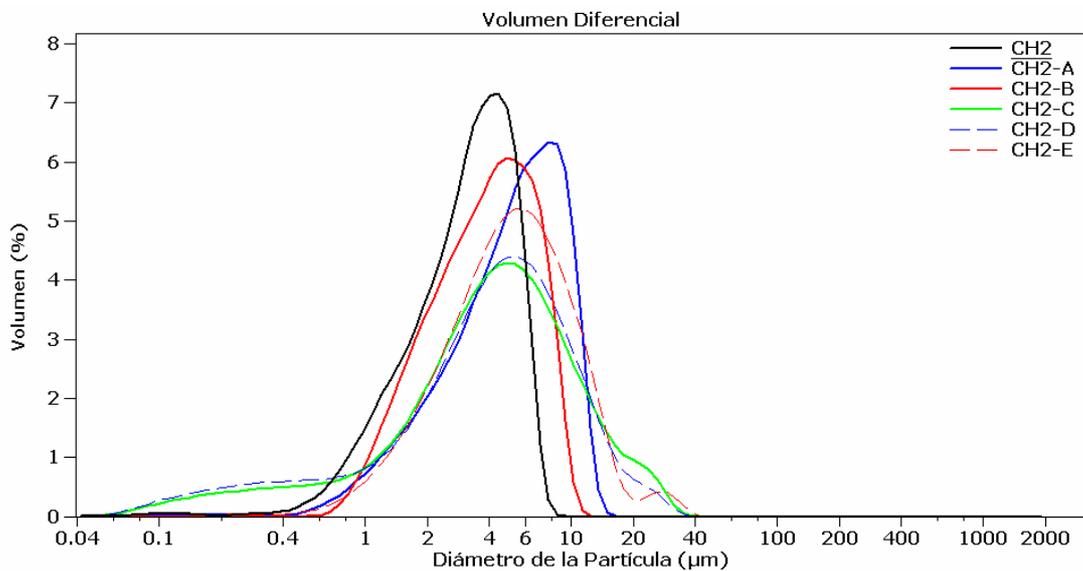


Figura 3.69. Curvas de distribución de tamaños de CH2 y de los residuos de lixiviación en agua, medios ácidos y medio NaOH.

En el material PT, los tamaños oscilan en el primer pico entre 0,2 y 0,7 μm , en el segundo pico, el más importante, entre 0,9 y 4 μm y en el tercer pico entre 4 y 10 μm . La media en PT es de 3,2 μm , la mediana de 2,7 μm , la moda de 2,1 μm y el d_{50} se encuentran en aproximadamente 2,7 μm . No se han detectado en este estudio granulométrico las partículas de sulfuros de decenas de micrómetro, debido a que el volumen de éstas respecto al total era muy bajo.

En el material CH2 los tamaños oscilan entre aproximadamente 0,05 y unos 10 μm . La media, mediana y el d_{50} se encuentran en aproximadamente 3,2 μm . El comportamiento monomodal es similar al mostrado por el material CH1 y en cambio los valores de media, mediana y d_{50} son similares a PT aunque en este último caso con un comportamiento trimodal.

Las lixiviaciones con los diferentes reactivos ácidos y alcalinos no producen una disminución en el tamaño de las partículas de los residuos, por lo que no existe el fenómeno de "molienda química" que se aprecia en los procesados hidrometalúrgicos de las menas oxidadas de cobre, el cual consiste en la fractura de las partículas por la acción química sobre ellas del agente lixivante.

En la Tabla 3.36 se muestra el rango de tamaños de los residuos obtenidos después de los tratamientos con agua, ácidos y NaOH. Se incluyen los valores de los materiales originales con efectos comparativos.

Lo que se observa en los tres materiales, en general, es un fenómeno de aglomeración de las partículas de los residuos resultantes de las diferentes lixiviaciones. Se nota un desplazamiento de las distribuciones granulométricas de los residuos, relativa a la distribución granulométrica de los polvos de fundición de cobre hacia los tamaños más grandes y con curvas granulométricas que presentan una tendencia bimodal.

Tabla 3.36. Granulometría de los residuos de lixiviación de los materiales CH1, PT y CH2.

Residuo lixiviación con:	CH1 (μm)	PT (μm)	CH2 (μm)
Original	0,1-20	0,2-10	0,05-10
Agua	0,1-20	0,3-18	0,1-16
HNO ₃	0,1-36	0,1-20	0,5-12
H ₂ SO ₄	0,1-15	0,1-25	0,05-40
HCl	0,1-23	0,1-20	0,05-40
NaOH	0,1-16	0,1-16	0,05-44

La explicación de este fenómeno sería la formación de ligantes, que favorecen la aglomeración de las partículas, originados por las diferentes lixiviaciones de los polvos de fundición de cobre. Este fenómeno de aglomeración por "ligantes químicos" estaría favorecido por la gran disponibilidad de superficie específica que se presume en estos materiales, debido al pequeño tamaño que tienen las partículas que los constituyen.

3.4.2. Separación granulométrica de los residuos.

3.4.2.a. Proceso de separación en ciclosizer.

La separación granulométrica de los residuos de la lixiviación con agua (CH1-A, PT-A y CH2-A) se ha efectuado con un equipo CICLOSIZER, descrito en el apartado 2 de esta tesis doctoral.

Con esta técnica se han logrado separar por tamaños los residuos de la lixiviación con agua, generándose seis productos diferenciados entre sí por el tamaño, las denominadas fracciones de tamaño. El residuo de la lixiviación con agua tiene que ser de un tamaño infe-

rior a 105 μm , característica que, tal como se ha mostrado en el subapartado anterior, cumplen todos los residuos de la lixiviación con agua (ver Tabla 3.36); el diámetro de los ápices de cada hidrociclón se indican en la Tabla 3.37.

Tabla 3.37. Diámetro de los ápices de los hidrociclones.

hidrociclón # 1 (C1) :	44 μm
hidrociclón # 2 (C2) :	33 μm
hidrociclón # 3 (C3) :	23 μm
hidrociclón # 4 (C4) :	16 μm
hidrociclón # 5 (C5) :	12 μm

Las fracciones de tamaño corresponden a materiales que están definidos por los ápices de los respectivos hidrociclones. Se ha designado por C1 a la fracción de tamaño retenido en el hidrociclón #1 (material de tamaño mayor a 44 μm), de forma similar se denomina a las otras fracciones de tamaño al material retenido en cada hidrociclón, siendo F el material más fino (material de tamaño menor a 12 μm).

3.4.2.b. Caracterización de las fracciones de tamaño por fluorescencia de rayos X.

En las tablas 3.38, 3.39 y 3.40 se presentan los resultados de la caracterización efectuada por fluorescencia de rayos X de las diferentes fracciones de tamaño obtenidas por la separación granulométrica en el CICLOSIZER de los residuos de la lixiviación con agua y para los materiales CH1, PT y CH2, respectivamente. La primera columna de cada tabla incluye la composición química de los materiales sometidos a separación granulométrica a efectos comparativos con los correspondientes análisis de las distintas fracciones obtenidas.

Tabla 3.38. Análisis de FRX para la separación granulométrica de una muestra de CH1-A.

	CH1-A	C1	C2	C3	C4	C5	F
Si	- - -	- - -	- - -	0,51	- - -	0,57	- - -
P	0,93	0,44	0,52	0,50	0,55	0,55	0,43
Ca	0,29	0,20	0,30	0,23	0,24	0,24	0,24
Fe	22	28	29	32	29	29	21
Cu	37	37	32	26	24	23	27
Zn	7	5,2	6,8	7,9	9,4	8,7	5,2
As	5,5	3,3	5,3	5,7	8,7	9,1	16
Mo	1,2	0,27	0,44	0,50	0,88	0,93	2,2
Sb	0,11	- - -	- - -	- - -	0,15	0,12	0,11
Pb	0,79	0,28	0,42	0,52	0,90	1,1	2,5
Bi	0,18	0,11	0,16	0,17	0,26	0,25	0,49

En CH1 el hierro (esencialmente en forma de ferritos) se reparte en todas las fracciones disminuyendo, sin embargo, en la fracción fina. El cobre se concentra en la fracción más gruesa (básicamente en las partículas gruesas de ferrito), aunque luego se distribuye de manera bastante uniforme en el resto de las fracciones, correspondiendo probablemente a los óxidos de cobre y en parte a las partículas pequeñas de ferrito. El cinc se concentra significativamente en las fracciones intermedias; el menor contenido de arsénico se localiza en la fracción más gruesa y el mayor contenido en la fracción F (óxidos de tamaño microscópico y submicroscópico), ocurriendo de la misma forma para el plomo, molibdeno y bismuto.

En PT el hierro no muestra variaciones significativas en las diferentes fracciones analizadas; la fracción gruesa muestra una disminución significativa del hierro respecto al material original dado que, tal como se ha visto por MEB-EDX, esta fracción contiene partículas de sulfuro de cobre.

Tabla 3.39. Análisis de FRX para la separación granulométrica de una muestra de PT-A.

	PT-A	C1	C2	C3	C4	C5	F
Al	0,50	0,47	0,52	0,56	0,70	0,60	0,17
Si	1,4	1,5	1,5	1,7	1,9	1,8	0,72
P	0,50	0,28	0,32	0,40	0,36	0,46	0,35
S	1,3	2,2	1,8	1,8	1,9	1,5	0,32
K	0,60	0,22	0,23	0,21	0,25	0,29	0,35
Ca	0,40	0,27	0,30	0,34	0,32	0,42	0,40
Fe	23	19	24	25	26	27	26
Cu	36	46	40	39	35	32	15
Zn	0,63	0,26	0,33	0,32	0,37	0,49	1,5
As	3,9	0,83	1,6	1,7	2,2	2,8	12
Mo	0,54	0,18	0,33	0,35	0,43	0,59	1,7
Sb	0,30	- - -	0,17	0,16	0,20	0,24	1,2
Pb	4,0	0,90	1,5	1,4	1,9	2,7	13
Bi	1,0	0,20	0,37	0,35	0,44	0,61	3,3

El cobre se concentra significativamente en la fracción más gruesa (básicamente en las partículas gruesas de sulfuros y también en las de ferrito), disminuyendo de forma importante en la fracción más fina. El cinc se concentra significativamente en la fracción fina, aunque el contenido global del metal es muy bajo en PT. El arsénico se concentra de forma muy importante en la fracción más fina (12% As) mientras que en las demás fracciones su contenido es inferior a 2,8% As. Finalmente, cabe indicar que los elementos plomo, bismuto y molibdeno se concentran claramente en la fracción fina, junto al arsénico.

En CH2 el hierro (esencialmente en forma de ferritos) se reparte en todas las fracciones, siendo algo menor el contenido en la fracción fina. El cobre se distribuye de manera bastante uniforme en todas las fracciones, al igual que ocurre en el cinc.

Tabla 3.40. Análisis de FRX para la separación granulométrica de una muestra de CH2-A.

	CH2-A	C1	C2	C3	C4	C5	F
Al	0,51	0,36	- - -	0,07	0,10	0,09	0,10
Si	2,7	2,0	0,34	0,27	0,52	0,50	0,54
P	0,42	0,33	0,33	0,46	0,43	0,37	0,52
K	0,35	0,28	0,19	0,14	0,17	0,20	0,20
Ca	0,38	0,39	0,38	0,41	0,42	0,37	0,44
Fe	21	24	25	26	26	26	19
Cu	17	17	17	17	18	19	17
Zn	5,1	5,1	5,7	6,4	6,8	6,8	5,2
As	22	20	21	19	18	19	26
Mo	0,85	0,68	0,74	0,67	0,56	0,51	0,93
Sb	0,16	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,20
Pb	2,9	2,8	3,0	2,7	2,4	2,1	3,6
Bi	0,38	0,35	0,36	0,30	0,30	0,24	0,50

El menor contenido de arsénico se localiza en las fracciones intermedias y el mayor contenido se localiza en la fracción más fina con el 26% del elemento. El molibdeno, plomo y bismuto no muestran una concentración apreciable en las distintas fracciones.

Los resultados de distribución del arsénico en las distintas muestras confirman que este elemento se ha formado principalmente por el proceso de condensación de gases arsenicales, los que forman parte de los gases de salida de los hornos de fusión de concentrados de cobre, presentando unos tamaños de partícula muy pequeños. La presencia de arsénico en fracciones gruesas puede ser debido a su presencia en los aglomerados formados durante la lixiviación con agua de los distintos materiales.

Sobre la base de estos resultados de FRX es posible efectuar balances ajustados globales y por elementos para cada tamaño de corte, para observar las tendencias de distribución de los elementos entre dos flujos de material, el flujo de material de tamaño inferior al

tamaño de corte y el flujo de material de tamaño superior al tamaño de corte. En las siguientes tablas se muestra, para cada residuo de la lixiviación con agua de los polvos de fundición de cobre, la distribución de los elementos entre los flujos de material de tamaño superior e inferior para cada tamaño de corte y las concentraciones (leyes) de esos elementos en los respectivos flujos de material.

La simbología para representar los diferentes flujos de material se presenta en la Tabla 3.41. En las Tablas 3.42, 3.44 y 3.46 se presenta la distribución porcentual de las distintas fracciones de tamaño de corte para CH1, PT y CH2, respectivamente. En las Tablas 3.43, 3.45 y 3.47 se presenta las leyes de las distintas fracciones de tamaño de corte para CH1, PT y CH2, respectivamente.

Tabla 3.41. Simbología para los flujos de material.

Flujos	Descripción
C1+	Material de tamaño superior al corte de 44 μm
C1-	Material de tamaño inferior al corte de 44 μm
C2+	Material de tamaño superior al corte de 33 μm
C2-	Material de tamaño inferior al corte de 33 μm
C3+	Material de tamaño superior al corte de 23 μm
C3-	Material de tamaño inferior al corte de 23 μm
C4+	Material de tamaño superior al corte de 16 μm
C4-	Material de tamaño inferior al corte de 16 μm
C5+	Material de tamaño superior al corte de 12 μm
F	Material de tamaño inferior al corte de 12 μm

El tamaño de corte más adecuado en CH1 podría situarse, en principio, en el que reflejan las fracciones C3+ / C3-, es decir, el que indica que el tamaño de corte adecuado es de 23 μm . Para este corte (ver Tabla 3.42), el 78% del material clasificado presenta un tamaño superior al mismo, mientras que el 22% restante presenta un tamaño inferior.

Tabla 3.42. Distribución porcentual de los distintos fracciones de tamaño de corte de la muestra de CH1-A.

	C1+	C1-	C2+	C2-	C3+	C3-	C4+	C4-	C5+	F
Global	28	72	63	37	78	22	87	13	91	9
Cu	31	69	63	37	76	24	85	15	91	9
Fe	31	69	72	28	88	12	96	4	96	4
Zn	21	79	53	47	70	30	84	16	91	9
As	15	85	45	55	58	42	71	29	76	24

Tabla 3.43. Leyes de las distintas fracciones de tamaño de corte de la muestra de CH1-A.

	CH1-A	C1+	C1-	C2+	C2-	C3+	C3-	C4+	C4-	C5+	F
Cu	37	41	36	37	36	36	39	36	41	37	38
Fe	22	24	21	25	17	25	12	24	7,4	23	9,1
Zn	8,0	6,0	8,8	6,8	10	7,3	11	7,7	9,6	8,0	7,6
As	6,0	3,1	7,1	4,3	9,0	4,5	11	4,9	13	5,0	16

Tabla 3.44. Distribución porcentual de los distintos fracciones de tamaño de corte de la muestra de PT-A.

	C1+	C1-	C2+	C2-	C3+	C3-	C4+	C4-	C5+	F
Global	19	81	37	63	49	51	58	42	63	37
Cu	27	73	49	51	64	36	76	24	82	18
Fe	15	85	33	67	45	55	55	45	60	40
Zn	5	95	11	89	15	85	17	83	18	82
As	0	100	1	99	1	99	1	99	1	99

Tabla 3.45. Leyes de las distintas fracciones de tamaño de corte de la muestra de PT-A.

PT-A	C1+	C1-	C2+	C2-	C3+	C3-	C4+	C4-	C5+	F
Cu 35	50	31	47	28	46	24	46	20	46	17
Fe 23	18	24	25	25	22	25	22	25	22	25
Zn 0,65	0,17	0,76	0,20	0,91	0,19	1,1	0,19	1,3	0,19	1,4
As 4,2	0,0	5,1	0,11	6,5	0,08	8,1	0,07	9,8	0,06	11

Tabla 3.46. Distribución porcentual de los distintos fracciones de tamaño de corte de la muestra de CH2-A.

	C1+	C1-	C2+	C2-	C3+	C3-	C4+	C4-	C5+	F
Global	9	91	13	87	19	81	27	73	34	66
Cu	8	92	11	89	16	84	24	76	32	68
Fe	9	91	14	86	20	80	30	70	39	61
Zn	7	93	10	90	16	84	26	74	35	65
As	7	93	9	91	13	87	18	82	23	77

Tabla 3.47. Leyes de las distintas fracciones de tamaño de corte de la muestra de CH2-A.

CH2-A	C1+	C1-	C2+	C2-	C3+	C3-	C4+	C4-	C5+	F
Cu 17	15	17	14	17	15	17	15	17	15	17
Fe 21	22	20	22	20	22	20	23	20	23	19
Zn 5,1	4,2	5,2	4,1	5,2	4,4	5,2	4,9	5,2	5,1	5,1
As 22	17	22	16	22	15	23	15	24	15	25

En el material CH1 se observan grandes diferencias (Tabla 3.43) en las leyes de hierro y arsénico en ambas fracciones, mientras que estas diferencias no son tan acusadas en el cobre y el cinc. Los valores para el hierro se sitúan en el 25% Fe en la fracción gruesa y el 12% en la fracción fina, mientras que para el arsénico los valores son del 4,5 y 11% As, respectivamente.

La distribución de los distintos elementos entre ambas fracciones puede verse en la Tabla 3.42. Se observa que el 88% del Fe, 78% del Cu y 58% del As permanecen en la fracción superior a 23 μm , el resto de estos elementos se encontraría en la fracción de tamaño inferior.

Si bien los resultados obtenidos en el material CH1 son interesantes y confirman una importante concentración de arsénico en la fracción inferior a 23 μm , se cree que podrían mejorarse mediante la utilización de un tamaño de corte intermedio entre 23 y 16 μm , o bien moliendo el material original lavado con agua dado que durante el proceso de lixiviación de los polvos con agua se han producido aglomeraciones de partículas, quedando atrapadas las partículas más finas de óxidos de arsénico en algunos de estos aglomerados, juntamente con partículas de ferritos.

En la Figura 3.70 se presenta una imagen de microscopía electrónica de partículas pertenecientes al citado residuo y en la que se confirma la citada aglomeración; esta aglomeración podría estar favorecida por reacciones químicas entre componentes en medio acuoso.

El tamaño de corte más adecuado en PT se sitúa claramente en el que reflejan las fracciones C5+ / F, es decir, el que indica que el tamaño de corte es de 12 μm . Para este corte (ver Tabla 3.42) el 63% del material presenta un tamaño superior al mismo, mientras que el 37% restante presenta un tamaño inferior.

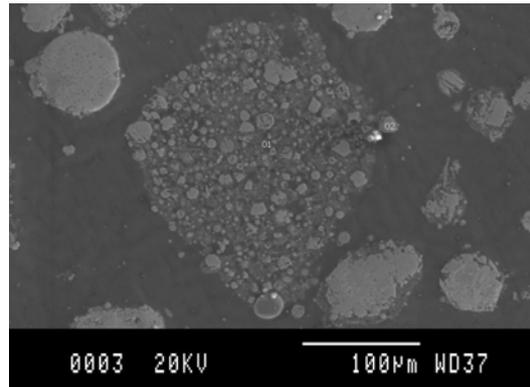


Figura 3.70. Imagen MEB del material CH1-A.

Se observan grandes diferencias (ver Tabla 3.43) en los contenidos de cobre de ambas fracciones (46% Cu en C5+ frente al 17% Cu en F), mientras que estas diferencias no son tan acusadas en el hierro con valores que se sitúan en el 22% Fe en la fracción gruesa y el 25% Fe en la fracción fina; además se observa una gran concentración de cinc y arsénico en la fracción más fina. Este elemento presenta un contenido del 11% As en la fracción fina ($<12\ \mu\text{m}$) y un 0,06% en la fracción de tamaño superior.

Los resultados obtenidos se ven favorecidos por la no aglomeración de partículas en este material, a diferencia de lo reportado anteriormente en el material CH1. En la Figura 3.71 se muestra una imagen de microscopía electrónica representativa del residuo de lixiviación de PT en agua.

La gran concentración de cobre en la fracción de tamaño superior a $12\ \mu\text{m}$ se debe a la presencia de los sulfuros de cobre y sulfuros de cobre y hierro con tamaños de partícula de algunas decenas de micrómetro tal como ya se ha puesto de manifiesto durante la caracterización de los materiales originales mediante microscopía electrónica de barrido.

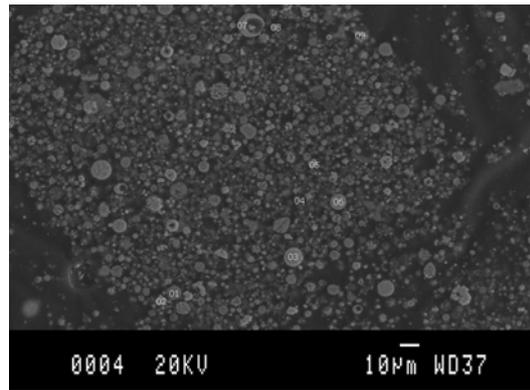


Figura 3.71. Imagen MEB del material PT-A.

Por otra parte, la muy buena concentración de arsénico obtenida se debe a que los óxidos correspondientes permanecen en su gran mayoría con el tamaño de partícula del material original que es de pocos micrómetros e incluso de tamaño submicroscópico.

Los resultados obtenidos en el material PT son muy buenos y confirman una concentración prácticamente total de arsénico en la fracción inferior a $12\ \mu\text{m}$.

El tamaño de corte más adecuado en CH2 se sitúa, en principio, en el que reflejan las fracciones C5+ / F, es decir, el que indica que el tamaño de corte es de $12\ \mu\text{m}$; desde este punto de vista, el comportamiento es semejante al material PT. Para este corte (ver Tabla 3.42) el 34% del material presenta un tamaño superior al mismo, mientras que el 66% restante presenta un tamaño inferior.

Se observa una cierta concentración de Fe en la fracción de tamaño superior a los $12\ \mu\text{m}$ (Tabla 3.43); el cobre y el cinc presentan prácticamente las mismas leyes en ambas fracciones y se observa una concentración importante de arsénico en la fracción fina. Este elemento presenta un 25% As en la fracción fina y un 15% en la fracción gruesa.

Si bien los resultados obtenidos en el material CH2 son también interesantes y confirman una importante concentración de arsénico en la fracción inferior a $12\ \mu\text{m}$, de forma semejante al comportamien-

to del material CH1, podrían también mejorarse estos resultados moliendo el material original, dado que como ya se ha observado anteriormente, durante el proceso de lixiviación de los polvos de fundición con agua se han producido aglomeraciones de partículas (ver Figura 3.72), quedando atrapadas las partículas más finas de óxidos de arsénico en algunos de estos aglomerados, juntamente con partículas de ferritos.

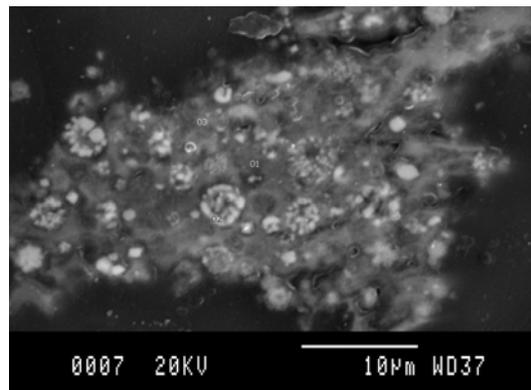


Figura 3.72. Imagen MEB del material CH2-A.

En las Figuras 3.73, 3.74 y 3.75 se muestra la distribución granulométrica de las fracciones obtenidas en el proceso de hidrociclado para los materiales CH1, PT y CH2.

A diferencia de los materiales originales, las fracciones retenidas en los hidrociclones presentan en todos los casos distribuciones bien acotadas con poca dispersión.

3.4.2.c. Caracterización de las fracciones de tamaño por difracción de rayos X.

En las siguientes figuras se presenta la difracción de rayos X de algunas de las fracciones de tamaño, producidas desde los residuos de la lixiviación con agua, correspondientes a la separación granulométrica obtenida en el CICLOSIZER.

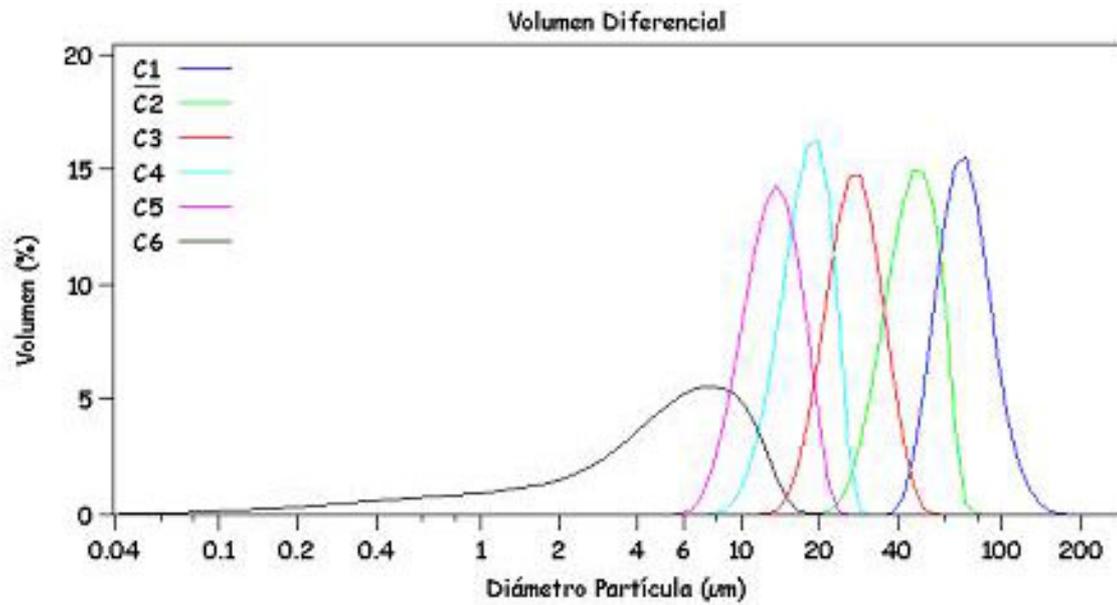


Figura 3.73. Distribución granulométrica de las fracciones de tamaño obtenidas en el material CH1.

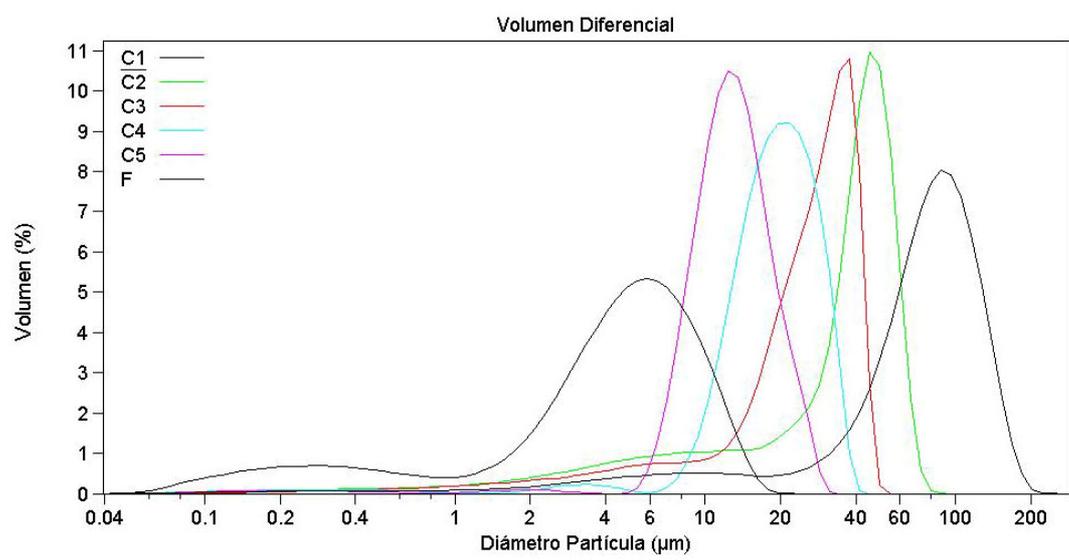


Figura 3.74. Distribución granulométrica de las fracciones de tamaño obtenidas en el material PT.

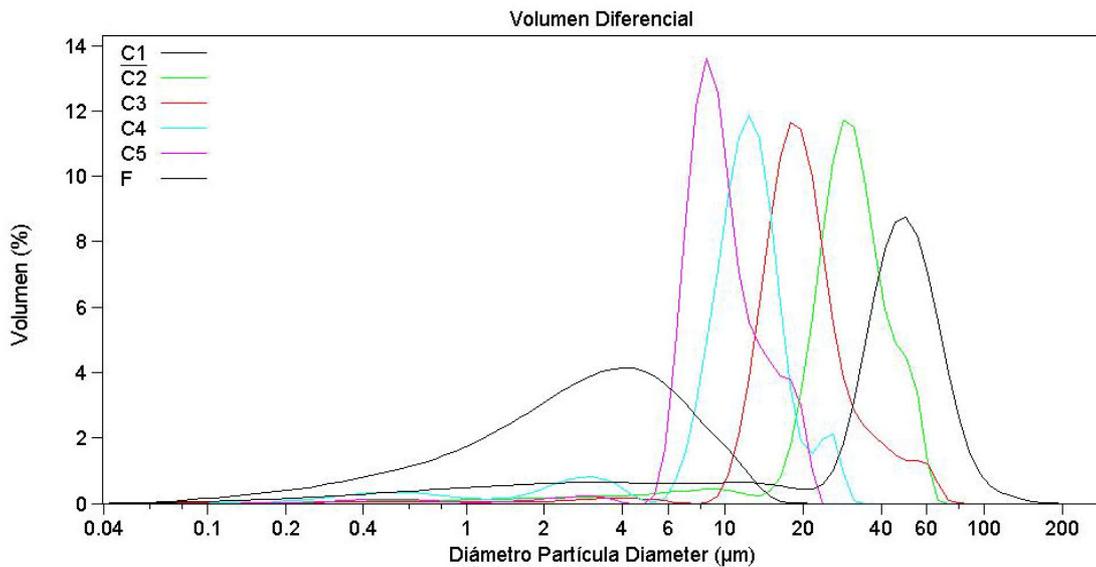


Figura 3.75. Distribución granulométrica de las fracciones de tamaño obtenidas en el material CH2.

En la Figura 3.76 se presenta el difractograma de la fracción superior a 44 µm (C1) y en la Figura 3.77 el correspondiente a la fracción inferior a 12 µm (F), es decir los difractogramas de las fracciones extremas de la distribución granulométrica del material CH1.

Se observa que en la fracción gruesa (Figura 3.76), se concentran los ferritos, los óxidos de cobre y la delafosita, un óxido de cobre y hierro. Los picos correspondientes a los óxidos de arsénico no aparecen en el difractograma, al menos de forma significativa.

Se observa que en la fracción fina (Figura 3.77), aparecen los picos característicos de los diferentes ferritos, incluyendo la magnetita; los picos de la tenorita, CuO, han desaparecido en esta fracción y los de la cuprita, Cu₂O, han disminuido de manera importante. En el difractograma aparecen los picos característicos de la claudetita, uno de los óxidos de arsénico.

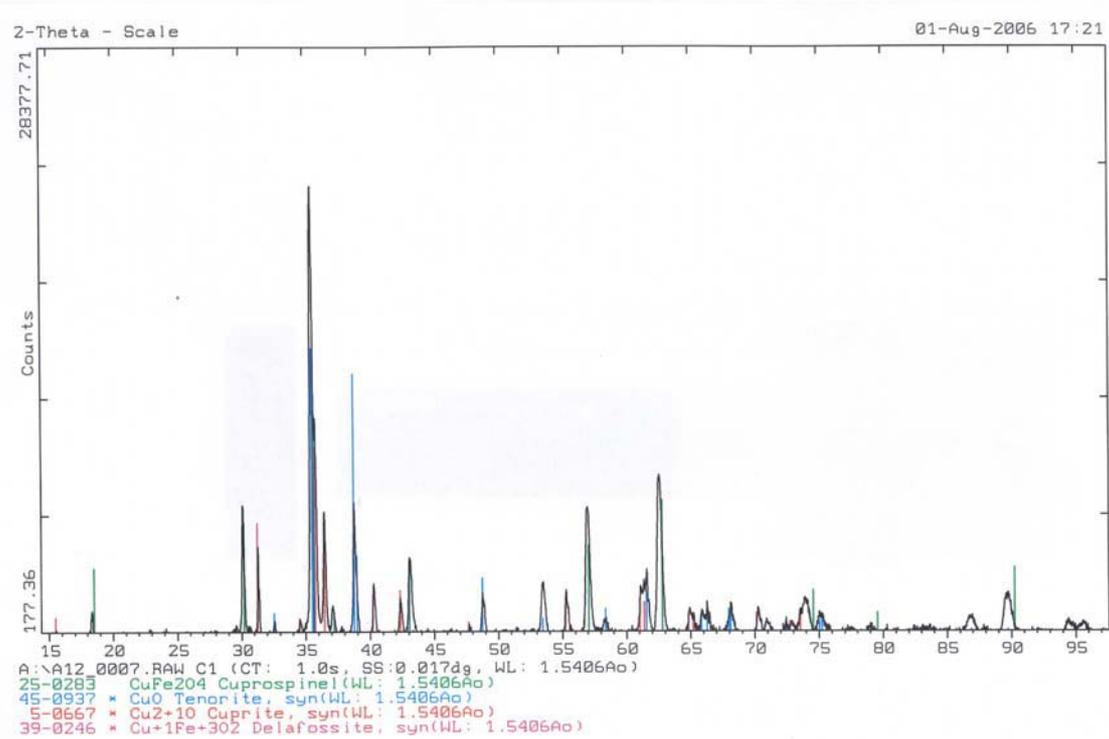


Figura 3.76. Difractograma de la fracción C1 (> 44 μm) de CH1-A.

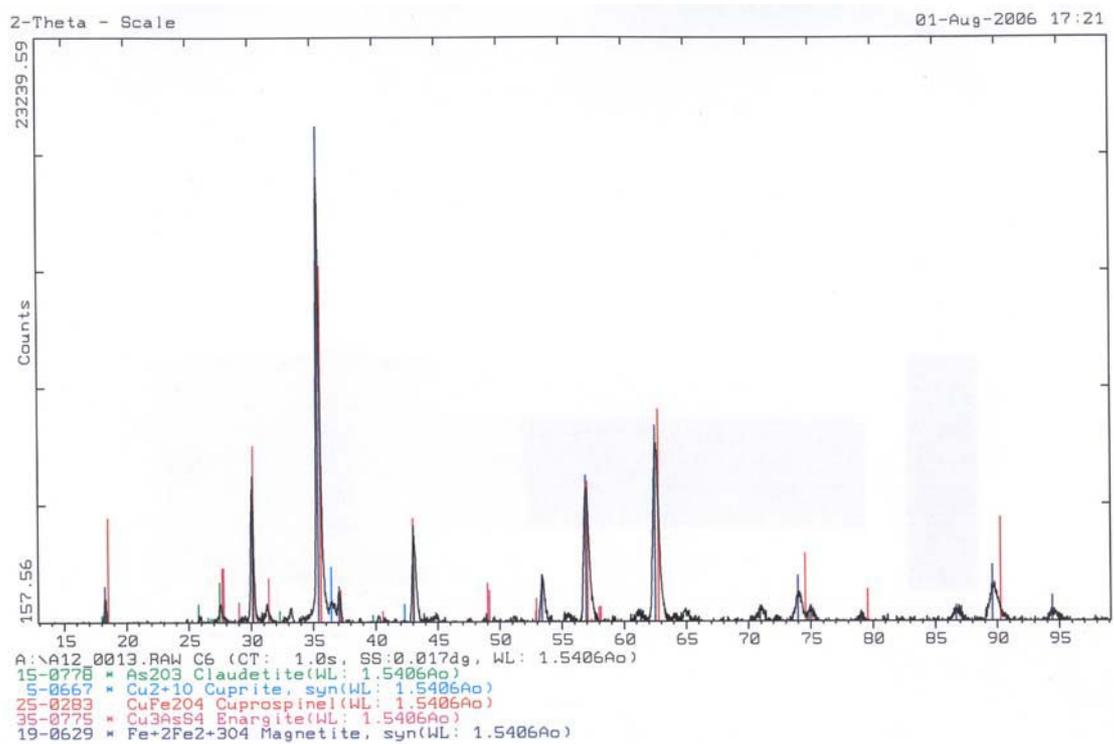


Figura 3.77. Difractograma de la fracción F (< 12 μm) de CH1-A.

Se han revisado, asimismo, los difractogramas de las fracciones intermedias (C2 a C5) entre C1 y F. Se observa que en las fracciones C2 y C3 disminuyen de forma muy importante las especies de lafosita, tenorita y cuprita. Los picos correspondientes a la claudetita sólo son evidentes en la fracción más fina.

En la Figura 3.78 se presenta el difractograma de la fracción superior a 44 μm y en la Figura 3.79 el correspondiente a la fracción inferior a 12 μm , es decir los difractogramas de las fracciones extremas de la distribución granulométrica del material PT.

Se observa que en la fracción gruesa (Figura 3.78), se concentran los ferritos, la tenorita (CuO) y los sulfuros de cobre o sulfuros de cobre y hierro como la digenita, anilita, cubanita y bornita. Los picos correspondientes a los óxidos de arsénico no aparecen en el difractograma, al menos de forma significativa.

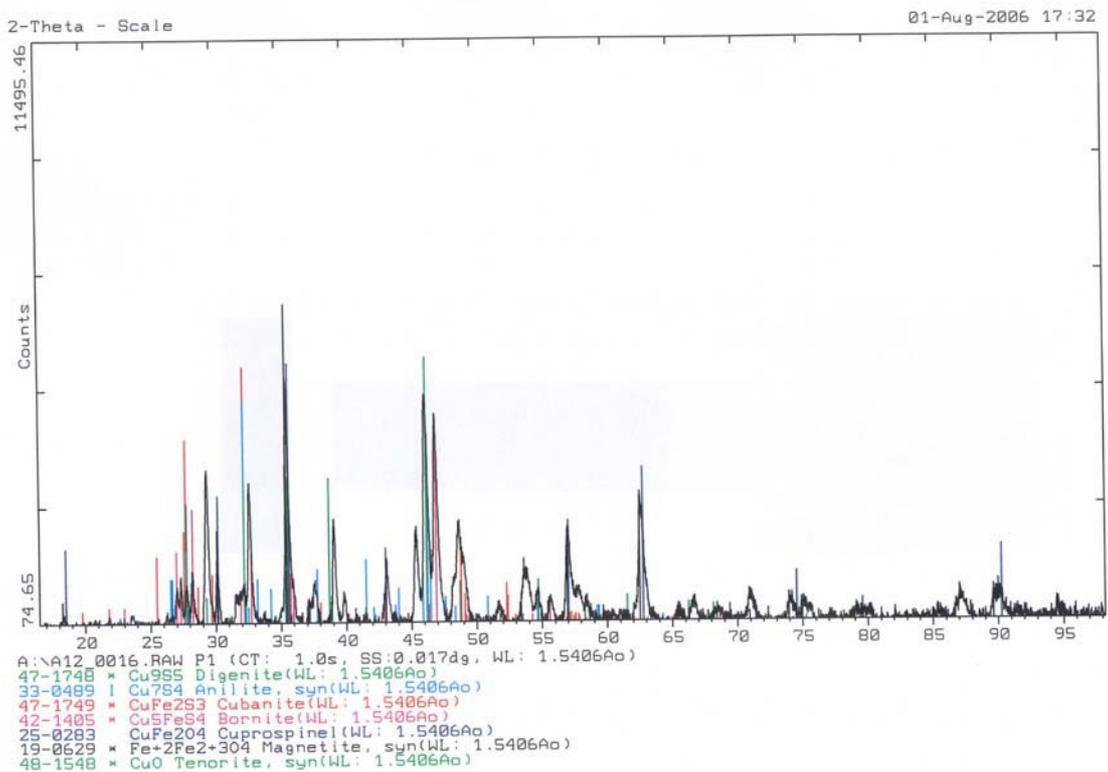


Figura 3.78. Difractograma de la fracción C1 (> 44 μm) de PT-A.

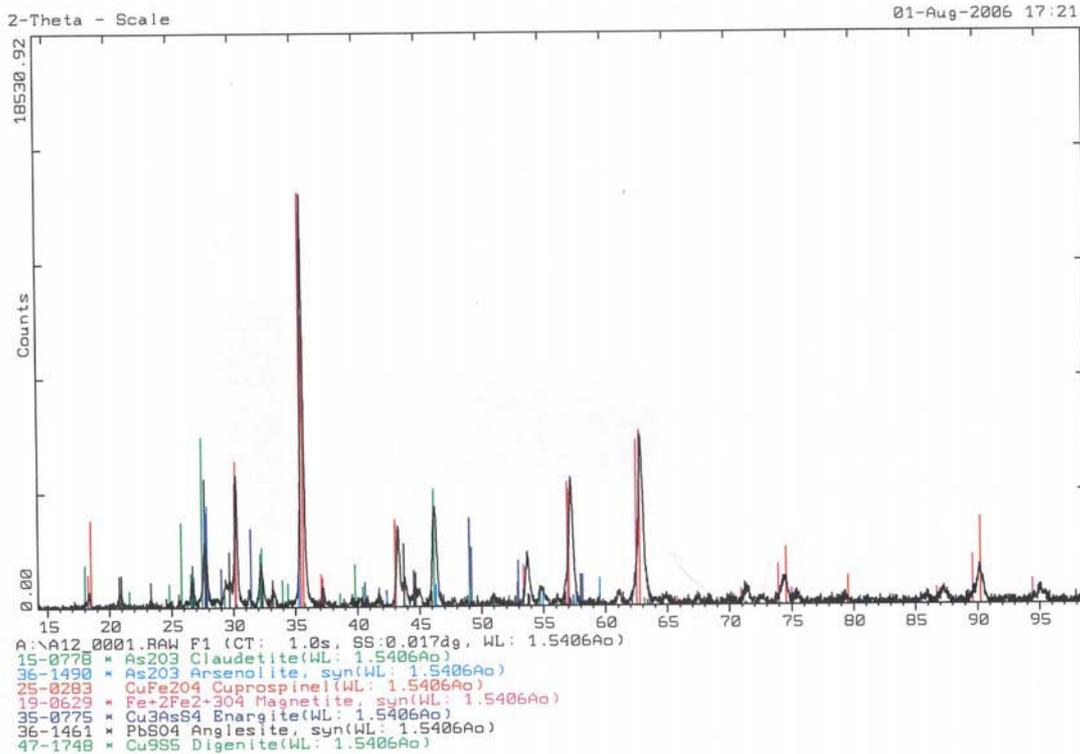


Figura 3.79. Difractograma de la fracción F (< 12 μm) de PT-A.

En el difractograma de la fracción fina (Figura 3.79), aparecen los picos característicos de los diferentes ferritos, incluyendo la magnetita; los picos de la tenorita, CuO, han desaparecido en esta fracción. Los picos de la digenita han disminuido de forma importante y los de las demás fases sulfuradas han desaparecido del difractograma. También aparecen los picos característicos de la claudetita y de la arsenolita, los óxidos de arsénico y los de la enargita y del sulfato de plomo, anglesita.

Se han revisado, asimismo, los difractogramas de las fracciones intermedias (P2 a P5) entre P1 y F. Se observa que a medida que disminuye el tamaño de partícula en las distintas fracciones, disminuyen de forma muy importante las especies base sulfuro; esta disminución es más ostensible sobre todo en la fracción de tamaño inferior a 12 μm . El óxido de cobre, tenorita, se encuentra fundamentalmente en la fracción más gruesa, aunque no disminuye de forma prácticamente total hasta la fracción más fina. Los picos correspondientes a

los óxidos de arsénico sólo aparecen en la fracción de tamaño inferior a 12 μm .

En la Figura 3.80 se presenta el difractograma de la fracción superior a 44 μm (fracción D1) y en la Figura 3.81 el correspondiente a la fracción inferior a 12 μm (fracción F), es decir los difractogramas de las fracciones extremas de la distribución granulométrica del material CH2.

En la fracción de CH2 de tamaño superior a 44 μm , las especies más abundantes son los ferritos, desde la magnetita hasta el ferrito de cobre. Como especies minoritarias aparecen los óxidos de arsénico, claudetita y arsenolita, así como la enargita. No aparecen los picos característicos de los óxidos de cobre, tenorita y cuprita.

En la fracción más fina de CH2, las especies más abundantes siguen siendo los ferritos, aunque se han incrementado significativamente los picos correspondientes a los óxidos de arsénico y de enargita. Aparecen también en esta fracción pequeñas cantidades de cuprita.

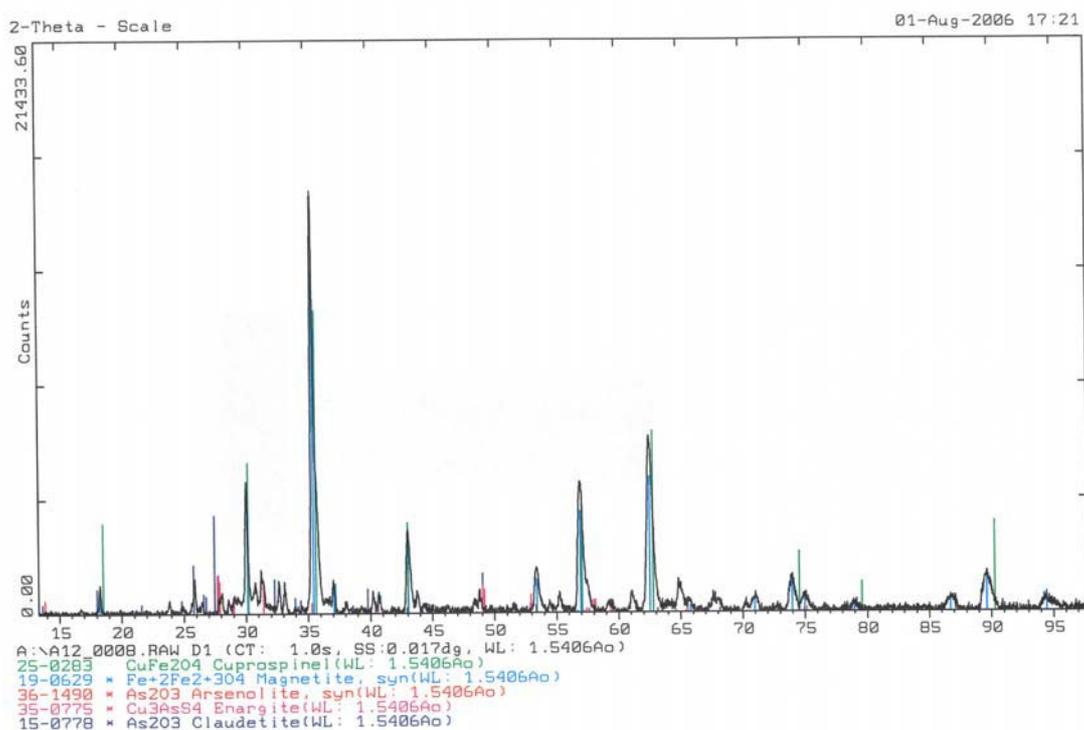


Figura 3.80. Difractograma de la fracción C1 (> 44 μm) de CH2-A.

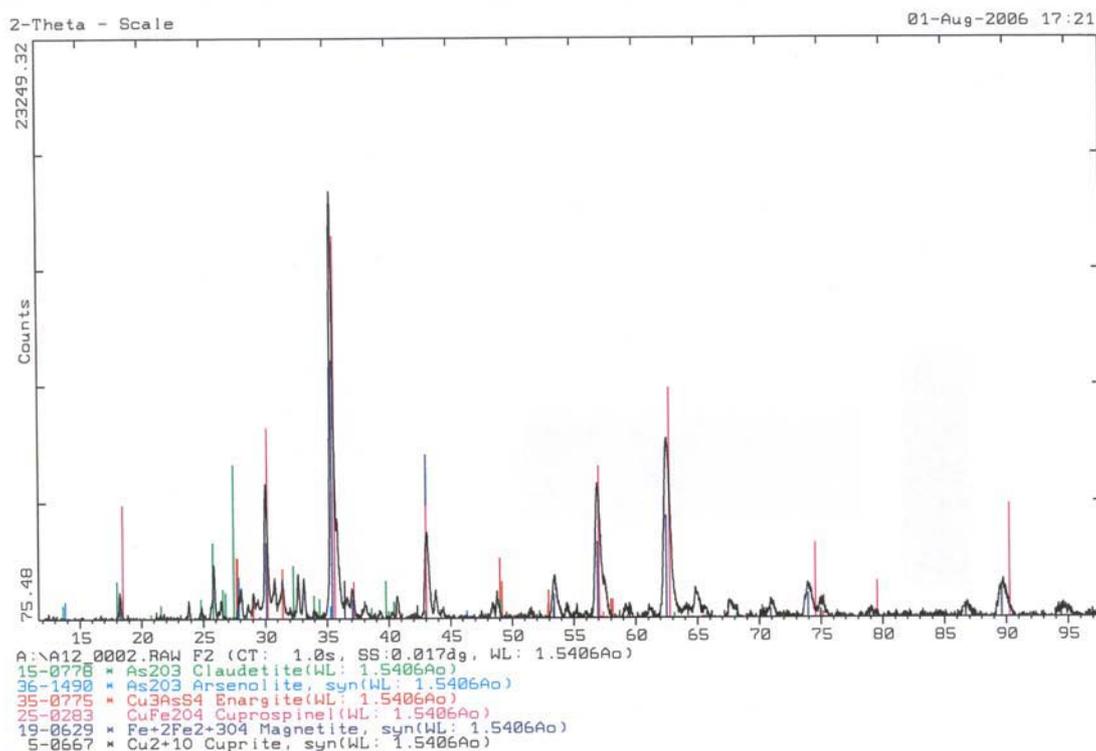


Figura 3.81. Difractograma de la fracción F (< 12 μm) de CH2-A.

Se han revisado, asimismo, los difractogramas de las fracciones intermedias (D2 a D5) entre D1 y F del material CH2. Los picos correspondientes a los óxidos de arsénico y a la enargita se detectan en las fracciones más finas, aunque se incrementan significativamente en la fracción F. El óxido de cobre, cuprita, aparece sólo en la fracción de tamaño inferior a 12 μm .

3.4.2.d. Caracterización de las fracciones de tamaño por microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDX.

En la Figura 3.82 se muestra una imagen correspondiente a la fracción de tamaño superior a 44 μm obtenida del residuo de lixivia-

ción con agua del material CH1; las partículas que aparecen en la imagen se corresponden con el ferrito de cobre (con diagramas EDX como el mostrado en la Figura 3.8), de tamaños entre 40 y 50 μm . En la Figura 3.83 se presenta una imagen MEB-ES de la fracción de tamaño inferior a 12 μm ; la partícula 1, de unos 8 μm y la partícula 3 ($\approx 5 \mu\text{m}$) son de ferrito de cobre, la partícula 2 (10 μm) es de sulfoarseniuro o de mezcla entre sulfuro metálico y óxido de arsénico (ver diagramas de las Figuras 3.24 y 3.33) y la partícula 4 ($\approx 5 \mu\text{m}$), es de un sulfuro de cobre (con diagrama EDX semejante al de la Figura 3.21).

No se presenta imagen de la fracción de tamaño superior correspondiente al material PT dado que esta fracción está formada esencialmente por partículas esféricas como las mostradas en la Figura 3.15. En la Figura 3.84 se presenta una imagen correspondiente a la fracción más fina del residuo de lixiviación en agua de PT; la partícula 1 (de $\approx 2 \mu\text{m}$), es de un sulfuro de cobre y hierro (Figura 3.22), la partícula 2 puede ser de sulfoarseniuro o de una mezcla de sulfuro metálico y óxido de arsénico, la partícula 3 es de magnetita (ver Figura 3.17) y la partícula 4 es, probablemente de sílice, con pequeñas cantidades de silicato de hierro.

La mayoría de partículas examinadas en la fracción de tamaño superior a 44 μm obtenida del residuo de lixiviación con agua de CH2 son de ferrito de cobre con una morfología semejante a la mostrada en la Figura 3.82.

En la Figura 3.85 se muestra una imagen correspondiente a una partícula de dicha fracción; dicha partícula está constituida por (1) un sulfuro de cobre rodeado por (2) un ferrito de cobre. En la Figura 3.86 se presenta una imagen de la fracción de tamaño inferior a 12 μm ; se observan múltiples partículas de tamaños inferiores a 10 μm formadas unas por ferrito de cobre y otras por óxido de arsénico.

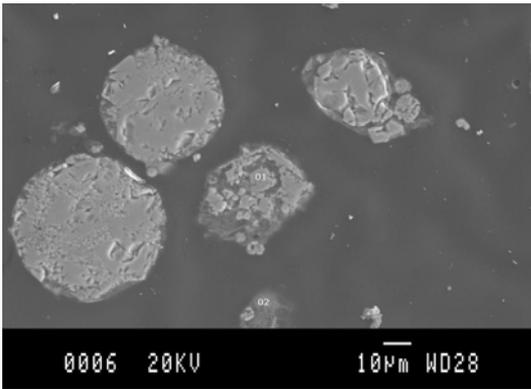


Figura 3.82. Imagen de la fracción > 44 μm de CH1-A (MEB-ES).

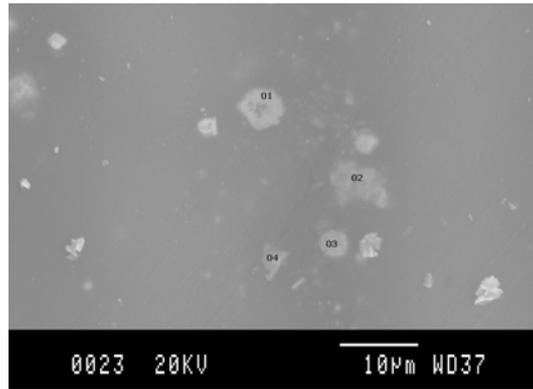


Figura 3.83. Imagen de la fracción < 12 μm de CH1-A (MEB-ES).

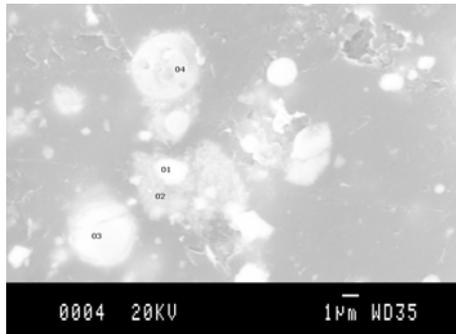


Figura 3.84. Imagen de la fracción < 12 μm de PT-A (MEB-ES).

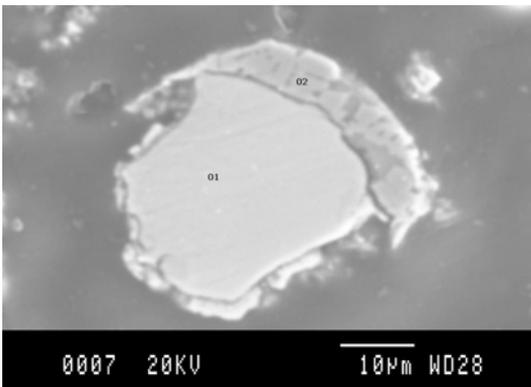


Figura 3.85. Imagen de la fracción > 44 μm de CH2-A (MEB-ES).

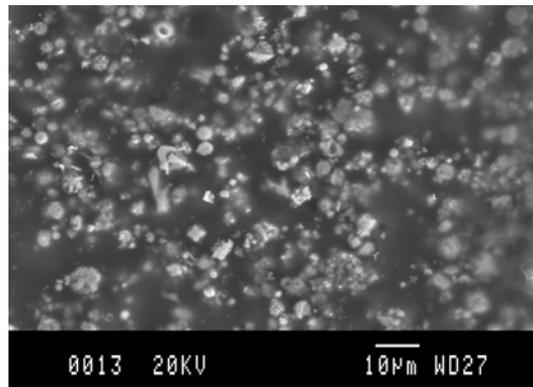


Figura 3.86. Imagen de la fracción < 12 μm de CH2-A (MEB-ES).

3.4.3. Discusión de resultados de la separación granulométrica

En resumen, del estudio de la separación granulométrica aplicado a los materiales CH1, PT y CH2, se pueden extraer las siguientes consideraciones:

- El proceso funciona muy bien en el material PT, en el cual la fracción gruesa (de tamaño superior a 12 μm) reúne la mayor parte de las especies base sulfuro y una parte importante de los ferritos (el contenido de cobre es del 46% y el de arsénico de 0,06%), mientras que la práctica totalidad de las especies de arsénico (11% As) se encuentran en la fracción de tamaño inferior a 12 μm . En esta fracción el contenido de cobre es de sólo 17%.
- Los resultados obtenidos en el material CH1 confirman una importante concentración de arsénico en la fracción $< 23 \mu\text{m}$, aunque el balance de arsénico y cobre no es igual al obtenido en PT. Podrían mejorarse utilizando un tamaño de corte intermedio entre 23 y 16 μm , o bien moliendo el material original lixiviado en agua para conseguir una separación de las partículas aglomeradas durante la lixiviación con agua.
- Los resultados obtenidos en el material CH2 confirman una importante concentración de arsénico en la fracción inferior a 12 μm . Podrían también mejorarse estos resultados moliendo el material original lixiviado con agua tal como se ha comentado también para el material CH1.

3.5. Inertización de los residuos.

Los residuos después de los distintos tratamientos realizados a los polvos procedentes de la fusión de mineral de cobre presentan analogías entre ellos pero también diferencias remarcables; los sólidos procedentes de las lixiviaciones en distintos medios ponen de manifiesto las diferencias importantes en cuanto a contenidos de metales se refiere.

Actualmente en todos los países industrializados existen normativas específicas que hacen referencia a las restricciones impuestas a los residuos para ser depositados en vertederos. Por ello, previamente a su disposición en vertederos deben ser caracterizados, clasificados e inertizados si su composición lo requiere. Cada país, en función de sus necesidades, ha dictado una serie de normativas propias.

Según la normativa vigente en la Comunidad Autónoma de *Catalunya* para depositar residuos en vertederos controlados, éstos deben reunir una serie de requisitos. En el Anexo I se presenta un extracto de los criterios de clasificación de residuos según el Decreto 1/1997 de 7 de enero de 1997 sobre el depósito de residuos en vertederos controlados. En él se especifican los diferentes parámetros que han de entenderse como límites superiores excepto cuando se indica lo contrario.

La aceptación de residuos para un vertedero determinado puede realizarse en base a dos criterios distintos, ya sea sobre el propio residuo o sobre el eluato obtenido al aplicar el test de lixiviación según la norma DIN 38414-S4, recogida en la orden del 13 de octubre de 1989 y modificada en parte por la orden 95.3/09.6 de uno de junio de 1995 y posteriormente por la orden 200.3/09.21 de 26 de septiembre de 2000.

Así, según la normativa vigente, los residuos serán clasificados en tres grandes grupos y en función de esta clasificación deberán ser depositados en diferentes tipos de vertederos:

<u>Tipo de residuo</u>	<u>Tipo de vertedero</u>
Residuo Inerte (I)	Vertedero Controlado de Clase I
Residuo No especial (NE)	Vertedero Controlado de Clase II
Residuo Especial (E)	Vertedero Controlado de Clase III

Los residuos especiales según la normativa de la *Generalitat de Catalunya*, son considerados tóxicos y peligrosos en otras normativas.

En la Republica de Chile, existe un "Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos" DTO.Nº 148/03 publicado en el Diario Oficial de 16/06/04. Un extracto del mismo se presenta en el Anexo II. En el artículo 23 del citado reglamento se hace especial mención a los residuos mineros que provengan de operaciones de extracción, beneficio o procesamiento de minerales, considerándolos no peligrosos (ver Anexo II).

3.5.1. Caracterización de residuos mediante análisis de metales.

En una primera aproximación se ha procedido al análisis de metales por fluorescencia de rayos X en los residuos procedentes de la lixiviación de los polvos mediante agua (Tabla 3.4) y H₂SO₄ (Tabla 3.13). En la Tabla 3.48 y 3.49 se presentan los resultados obtenidos y se comparan con los establecidos en el Decreto 1/1997 de la *Generalitat de Catalunya* para el depósito en vertederos controlados. Los parámetros se dan sobre base seca del sólido.

Estos residuos según la Normativa de la República de Chile, al tratarse de residuos procedentes de la lixiviación de minerales no estarían sometidos a la normativa antes citada. Sin embargo, en las normativas de otras comunidades serían clasificados como residuos tóxicos y peligrosos.

Tabla 3.48. Criterios de aceptación sobre el residuo de lixiviación con H₂O para depósito en vertedero controlado.

Parámetro (mg kg ⁻¹)	Clase I Inertes	Clase II No especiales	Clase III Especiales	CH1-A (%)	PT-A (%)	CH2-A (%)
As	250	200	---	5,8	4,1	19
Cd	50	1000	---	---	---	---
Cu	6000	6%	---	25	29	17
Cr	3000	5%	---	---	---	---
Hg	25	250	---	---	---	---
Ni	2000	5%	---	---	---	---
Pb	2000	5%	---	0,66	6,0	2,5
Zn	8000	7,5%	---	5,3	0,78	5,1

Tabla 3.49. Criterios de aceptación sobre el residuo de lixiviación con H₂SO₄ para depósito en vertedero controlado.

Parámetro (mg kg ⁻¹)	Clase I Inertes	Clase II No especiales	Clase III Especiales	CH1-C (%)	PT-C (%)	CH2-C (%)
As	250	200	---	4,3	1,9	15
Cd	50	1000	---	---	---	---
Cu	6000	6%	---	21	29	13
Cr	3000	5%	---	---	---	---
Hg	25	250	---	---	---	---
Ni	2000	5%	---	---	---	---
Pb	2000	5%	---	0,70	6,8	3,1
Zn	8000	7,5%	---	5,9	0,76	5,7

Dado su elevado contenido en cobre y arsénico, todos los residuos deben ser clasificados como residuos especiales según la normativa vigente en *Catalunya*.

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos al aplicar el test de lixiviación normalizado a dichos residuos, para comprobar el grado de inertización de los mismos, desde el punto de vista del citado test.

3.5.2. Caracterización de residuos mediante el test de lixiviación normalizado.

El primer tratamiento llevado a cabo se ha aplicado al residuo obtenido de la lixiviación mediante H_2SO_4 de la muestra CH-2 (CH2-C).

En la Tabla 3.50 se presentan los valores de pH y conductividad a los 15 minutos y a las 24 horas de aplicación del test, según requiere la norma. El lixiviado presenta una muy baja conductividad y valores de pH próximos a la neutralidad, lo que parece indicar la presencia de pocas especies en disolución.

Tabla 3.50. Valores de pH y de conductividad en el lixiviado obtenido de la muestra CH2-C según norma.

	Inicial 15 (min)	Final 24 (horas)	Inerte	No especial	Especial
Conductividad (mS cm⁻¹)	0,400	0,680	6	50	100
pH	6,7	7,1	5,5-12	4-13	4-13

Los líquidos obtenidos en dicho test se han analizado por ICP-óptico. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.51 y en la misma tabla se presentan los valores máximos permitidos en función del tipo de residuo.

De los resultados obtenidos se desprende que los contenidos en Cd, Cu, Pb, Zn, Ni y Cr_{total} en el lixiviado se encuentran por debajo

del límite permitido para los residuos inertes, lo que permitiría clasificar al residuo como residuo inerte y podría ser vertido en depósitos de Clase I; sin embargo el elevado contenido en As implicaría su disposición en vertederos controlados, previa inertización.

Tabla 3.51. Análisis por ICP del lixiviado obtenido de la muestra CH2-C según norma.

Elemento (mg L⁻¹)	Inerte (mg L⁻¹)	No especial (mg L⁻¹)	Especial (mg L⁻¹)	CH2-C (mg L⁻¹)
Ca	---	---	---	130
Mg	---	---	---	3,4
Cd	0,1	0,2	0,5	<0,1
Cu	2	5	10	1,7
Pb	0,5	1	2	0,80
Sr	---	---	---	0,16
Zn	2	5	10	<0,20
K	---	---	---	15
Al	---	---	---	---
Fe	---	---	---	1,3
Mo	---	---	---	26
Ni	0,5	1	2	<0,1
Sb	---	---	---	<0,25
As	0,1	0,5	1	19
Cr _{Total}	0,5	2	5	<0,020
P	--	--		<0,5
S	--	--		29
Se	--	--		<2,0
Si	--	--		6,7

A la luz de los resultados obtenidos se desprende que aunque la presencia de metales pesados en el residuo es elevada, estos se encuentran en forma de especies difícilmente lixiviables como lo demuestra la presencia de 10 mg/L de arsénico.

El mismo test de lixiviación normalizado se ha aplicado a la fracción fina del residuo de lixiviación de la muestra de Potrerillos con agua (PT-6) obtenida por hidrociclizado de la muestra PT-A seleccionada de los tres materiales CH1, PT y CH2. En esta muestra se acumula una parte importante del arsénico del material PT-A como se pone de manifiesto en la Tabla 3.45. Los resultados obtenidos se presentan en la Tablas 3.52 y 3.53.

Tabla 3.52. Valores de pH y de conductividad en el lixiviado obtenido de la muestra PT-6 según norma.

	Inicial	Final	Inerte	No Especial	Especial
Conductividad (mS cm ⁻¹)	0,194	0,497	6	50	100
pH	5,7	5,0	5,5-12	4-13	4-13

Los valores de conductividad obtenidos en el eluato indican una baja concentración de especies iónicas en disolución, sin embargo el valor de pH al finalizar el test de lixiviación indica que no puede considerarse un residuo inerte.

Los resultados obtenidos en los análisis del eluato realizados por ICP-óptico ponen de manifiesto que la fracción fina (PT-6) obtenida por tamizado de la fracción de PT-A contiene cantidades importantes de metales lixiviables: plomo (3,2 mg/L), cobre (45 mg/L), cadmio (2,1 mg/L) y arsénico (<5 mg/L). La clasificación de este residuo sería de "residuos especiales" según la normativa vigente. Estos residuos requieren de una etapa de inertización previa antes de poder ser depositados en vertedero.

Tabla 3.53. Análisis por ICP del lixiviado obtenido de la muestra PT-6 según norma.

Elemento (mg L⁻¹)	Inerte (mg L⁻¹)	No esp. (mg L⁻¹)	Especial (mg L⁻¹)	PT6 (mg L⁻¹)
Ca	---	---	---	33
Mg	---	---	---	6,2
Cd	0,1	0,2	0,5	2,1
Cu	2	5	10	45
Pb	0,5	1	2	3,2
Sr	---	---	---	0,70
Zn	2	5	10	5,8
K	---	---	---	25
Al	---	---	---	---
Fe	---	---	---	0,4
Mo	---	---	---	---
Ni	0,5	2	2	<0,1
Sb	---	---	---	24
As	0,1	0,5	1	<5
Cr _{Total}	0,5	2	5	<1
P	---	---	---	---
S	---	---	---	70
Se	---	---	---	---
Si	---	---	---	5,2

3.5.3. Inertización de residuos y caracterización mediante el test de lixiviación normalizado.

Tal y como se ha indicado en el apartado 2.7 se ha procedido a la mezcla de los residuos a inertizar con lodos de papelera y con dicha mezcla se han preparado pelets de aproximadamente 1 cm de diámetro; posteriormente se han secado en estufa a 100°C durante 24 horas. Para la aplicación del test de lixiviación DIN 3814-S4, los pelets secos se han triturado a tamaños inferiores a 1 cm.

Los residuos procedentes de la lixiviación con agua de las muestras CH1 (CH1-A), CH2 (CH2-A) y PT (PT-A) se han tamizado en húmedo para simular un hidrociclonado y se han obtenido tres fracciones:

Fracción gruesa	$\varnothing > 40 \mu\text{m}$
Fracción intermedia	$40 \mu\text{m} > \varnothing > 15 \mu\text{m}$
Fracción fina	$15 \mu\text{m} > \varnothing$

Con la fracción fina de cada una de las muestras (CH1-AF, PT-AF y CH2-AF) se han preparado pelets por mezcla con lodos de papelera en una proporción (60 polvos / 40 lodos) y después de secado, se ha procedido a su trituración. A continuación se ha procedido a la aplicación del test de lixiviación normalizado. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.54 y Tabla 3.55.

Los datos de conductividad ponen de manifiesto la baja solubilidad de especies iónicas y los valores de pH próximos a la neutralidad indican la ausencia de especies hidrolizables en esta mezcla de residuos.

Tabla 3.54. Valores de pH y de conductividad de los lixiviados obtenidos de los pellets 60/40 de las muestras CH1-AF/L, PT-AF/L y CH2-AF/L.

	PELET 60/40	Inicial 15 min	Final 24 horas	Inerte	No especial	Especial
Conductividad (mS cm⁻¹)	CH1-AF/L	0,345	0,550	6	50	100
	PT-AF/L	0,260	0,570			
	CH2-AF/L	0,310	0,600			
pH	CH1-AF/L	7,2	7,2	5,5-12	4-13	4-13
	PT-AF/L	6,7	7,5			
	CH2-AF/L	6,8	7,4			

Tabla 3.55. Análisis por ICP de los lixiviados obtenidos de los pellets 60/40 de las muestras CH1-AF/L, PT-AF/L y CH2-AF/L.

Elemento (mg L⁻¹)	Inerte	No especial	Especial	CH1-AF / Lodo	PT-AF / Lodo	CH2-A / Lodo
Ca	---	---		95	174	94
Mg	---	---		4,8	7,8	3,7
Cd	0,1	0,2	0,5	<0,10	<0,10	<0,10
Cu	2	5	10	1,4	0,74	3,2
Pb	0,5	1	2	<0,20	<0,20	<0,20
Sr	---	---		0,21	1,1	0,25
Zn	2	5	10	<0,25	0,13	<0,25
K	---	---		10	21	15
Al	---	---		<5	<5	<5
Fe	---	---		0,1	0,15	<0,1
Mo	---	---		4,3	0,24	3,2
Ni	0,5	1	2	<0,5	<0,5	<0,5
Sb	---	---		<1,0	1,3	<1,0
As	0,1	0,5	1	6,2	0,2	<2
Cr _{Total}	0,5	2	5	<0,2	<0,01	<0,2
P	---	---		<5	<5	<5
S	---	---		48	146	40
Se	---	---		<5	<5	<5
Si	---	---		1,7	2,1	1,3

De los resultados de la Tabla 3.55 se pone de manifiesto que la formación de pelets mediante la mezcla de los residuos de la fracción fina procedentes de la lixiviación en agua y lodos de papelera da lugar a una estabilización de ambos residuos. Los materiales obtenidos de la mezcla de CH1-AF/L podrían ser considerados inertes y depositados en vertederos de Clase I a no ser por el contenido elevado de arsénico (6,2 mg/L) en el eluato. Los materiales obtenidos de la mezcla de CH2-AF/L podrían ser considerados inertes para la mayoría de contenidos de metales en el eluato, sin embargo el contenido de cobre (3,2 mg/L) lo convertiría en no especial y el contenido en arsénico (<2 mg/L) en especial y por tanto requeriría de una inertización previa. Para el material PT-AF/L se observa que tan solo el contenido de arsénico (0,2 mg/L) sobrepasa el índice de contenido máximo para sólido inerte y por lo tanto debe considerarse este sólido como un residuo no especial. Si se comparan los resultados obtenidos en el test de lixiviación de la fracción fina de PT (PT-6) con los resultados de PT-AF/L, se observa una notable estabilización en el residuo peletizado.

Para estudiar el efecto que sobre la estabilización mutua tiene la relación en masa de los componentes de los pelets, se han preparado de nuevo pelets según la metodología descrita anteriormente pero con una proporción de 80 g de polvos y 20 g de lodos. Los resultados de la aplicación del test de lixiviación normalizado a estas muestras se presentan en las Tablas 3.56 y 3.57.

Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto, que en todos los casos, para una relación 80/20, la conductividad inicial es prácticamente del mismo orden que en los lixiviados obtenidos de las mezclas 60/40, la conductividad a las 24 horas ha tendido a disminuir y en todos los casos su valor es muy inferior a la de los límites establecidos en la norma. Los valores de pH se encuentran muy próximos a 7.

Tabla 3.56. Valores de pH y de conductividad de los lixiviados obtenidos de los pellets 80/20 de las muestras CH1-AF/L, PT-AF/L y CH2-AF/L.

	PELET 80/20	Inicial 15 min	Final 24 horas	Inerte	No espe- cial	Especial
Conductividad (mS cm⁻¹)	CH1-AF/L	0,300	0,250	6	50	100
	PT-AF/L	0,310	0,280			
	CH2-AF/L	0,240	0,210			
pH	CH1-AF/L	7,2	7,6	5,5-12	4-13	4-13
	PT-AF/L	6,6	7,7			
	CH2-AF/L	6,9	7,8			

Para una relación en la composición de los pellets de 80 g de residuo de lixiviación con agua y 20 g de lodo de papelera, los residuos de PT-AF/L y CH2-AF podrían considerarse residuos inertes, salvo por el contenido de cobre (3,8 mg/L) en PT-AFL y por el contenido de arsénico (<0,2 mg/L) en CH2-AF que los convertiría en residuos no especiales. El elevado contenido de arsénico (16 mg/L) en el eluato de los pellets formados a partir de CH1-AF/L llevan a clasificar a estos residuos como especiales y por lo tanto debería ser depositados en un vertedero de Clase III.

En las tablas 3.58, 3.59 y 3.60 se presentan los resultados comparativos para los pellets formados mezclando la fracción fina de polvos con lodos de papelera en dos proporciones diferentes para cada tipo de polvos. En la Tabla 3.59 se ha incluido, a modo de comparación los resultados de la aplicación del test de lixiviación a la muestra PT-6.

Tabla 3.57. Análisis por ICP de los lixiviados obtenidos de los pellets 60/40 de las muestras CH1-AF/L, PT-AF/L y CH2-AF/L.

Elemento (mg L ⁻¹)	Clase I (mg L ⁻¹)	Clase II (mg L ⁻¹)	Clase III (mg L ⁻¹)	CH1-AF/L (mg L ⁻¹)	PT-AF/L (mg L ⁻¹)	CH2-AF/L (mg L ⁻¹)
Ca	---	---		37	78	47
Mg	---	--		3,5	4,7	2,9
Cd	0,1	0,2	0,5	<0,04	<0,04	<0,04
Cu	2	5	10	1,3	3,8	1,4
Pb	0,5	1	2	<0,4	<0,4	<0,4
Sr	---	---		0,15	0,41	0,21
Zn	2	5	10	0,15	0,36	0,08
K	---	---		4,9	6,0	4,3
Al	---	---		<	<	<
Fe	---	---		0,23	<0,02	<0,02
Mo	---	---		13	0,28	5,6
Ni	0,5	1	2	<0,2	0,20	<0,2
Sb	---	---		2,4	1,4	1,6
As	0,1	0,5	1	16	<0,1	<0,4
Cr _{Total}	0,5	2	5	<0,04	<0,04	<0,04
P	---	---		<1	<1	<1
S	---	--		13	53	25
Se	--	---		<1	<1	<1
Si	---	---		4,7	1,4	1,1

Tabla 3.58. Resultado comparativo de los tests de lixiviación de la muestra CH1-A (fracción fina) peletizada con lodos de papelera en una proporción 60/40 y 80/20.

Muestra CH1-AF/L	Cd (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	As (mg L ⁻¹)	Cr (mg L ⁻¹)
60/40	<0,1	1,4	<0,2	<0,25	<0,5	6,2	<0,2
80/20	<0,04	1,3	<0,4	0,15	<0,2	16	<0,04

En este estudio comparativo se pone de manifiesto que en las proporciones de mezcla utilizadas, debido a las concentraciones de arsénico en los eluatos, el residuo debe ser considerado como especial, habiéndose solubilizado cantidades mínimas de los otros metales indicadores; si no fuera por el contenido de As en los lixiviados, el residuo podría ser considerado como inerte.

Tabla 3.59. Resultado comparativo de los tests de lixiviación de la muestra de P6 (fracción fina) sin peletización y con peletización con lodos de papelera en una proporción 60/40 y 80/20.

Muestra	Cd (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	As (mg L ⁻¹)	Cr (mg L ⁻¹)
PT-6	2,1	45	3,2	5,8	<0,1	<5	<1
60/40	0,013	0,74	<0,2	0,13	<0,1	0,3	<0,01
80/20	<0,04	3,8	<0,4	<0,1	<0,1	1	<0,04

Los resultados reflejados en la Tabla 3.59 indican que la muestra PT-6 debe ser considerada, dados los contenidos elevados de Cd, Cu, Pb y As lixiviables, como un residuo especial. Las muestras procedentes de la mezcla con lodos de papelera, presentan una importante disminución de elementos lixiviables al aplicarles el test normalizado; ello podría explicarse por un verdadero proceso de consolidación química.

La muestra consolidada mediante mezcla con lodos de papelera en una proporción de 60/40 podría ser considerada como un residuo inerte, salvo por su contenido en arsénico en el eluato que lo conduce a una clasificación de no especial. Para la relación 80/20 las concentraciones de Cu en el eluato indicarían un residuo no especial; sin embargo el contenido de arsénico en los lixiviados, no permite esta clasificación.

Tabla 3.60. Resultado comparativo de los tests de lixiviación de la muestra CH2-AF (fracción fina) peletizada con lodos de papelera en una proporción 60/40 y 80/20.

Muestra CH2-AF/L	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Ni (mg/L)	As (mg/L)	Cr (mg/L)
60/40	<0,10	3,2	<0,20	<0,25	<0,5	<2,0	<0,2
80/20	<0,04	1,4	<0,40	0,08	<0,20	0,40	<0,04

Los resultados de la Tabla 3.60 indican que para una relación 60/40 el residuo debe ser considerado como especial debido a su contenido de arsénico lixiviable (< 2mg/L); sin embargo para la relación 80/20 el residuo sería no especial debido también al contenido de arsénico lixiviable (0,40 mg/L) mientras que para los otros elementos indicadores sería un residuo inerte.

Esta clasificación de residuos sería válida en la Comunidad Autónoma de *Catalunya*; sin embargo si se aplicara a los mismos residuos la normativa de la República de Chile (Anexo II), incluso no considerando el estatus especial de residuos procedentes de minería, todos los residuos incluido el PT6 podrían ser considerados sin toxicidad intrínseca y depositados en vertedero.