

Patente Chilena

Proceso y Sistema para la Eliminación de Arsénico y/o
metales pesados que forman sulfuros insolubles
de efluentes líquidos industriales con altos contenidos en Arsénico
y estabilización ambiental de compuestos de Arsénico.

Solicitud de patente DPI 55-2007

Autores:

José Octavio Hernández Pavéz (5.056.468-1) y
Albert Leandro Herrera Zeppelin (6.975.962-9)

Enero 2007

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención divulga un proceso para la eliminación de arsénico (As) y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) y/o mercurio (Hg) desde efluentes líquidos industriales con altos contenidos de As (preferentemente entre 50 a 50.000 mg/L), principalmente aquellos efluentes líquidos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones de metales no ferrosos con altos contenidos de ácido sulfúrico, más preferentemente aún, efluentes líquidos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de cobre (Cu); de cinc (Zn); de plomo (Pb); y/o de níquel (Ni), entre otros y desde efluentes de remoción de As en la potabilización de agua, que contienen dichos elementos, y para la estabilización ambiental de los compuestos resultantes.

Antecedentes de la Invención

Esta invención esta en el campo de la remoción y estabilización de metales pesados (sus pesos atómicos exceden el del sodio) que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) y/o mercurio (Hg) y no-metales tóxicos, principalmente arsénico (As), desde efluentes industriales líquidos con alto contenido de As (preferentemente entre 50 a 50.000 mg/L), principalmente aquellos efluentes provenientes de soluciones ácidas, generados en el lavado de gases de fundiciones de metales no ferrosos, en particular, del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de cobre (Cu); de cinc (Zn); de plomo (Pb); y/o de níquel (Ni), entre otros, más particularmente del lavado de gases de fundiciones de Cobre, o desde efluentes de remoción de As en la potabilización de

agua. Estabilización ambiental significa que los resultados del proceso no sean considerados residuos sólidos peligrosos, de acuerdo al estándar de la U.S. EPA TCLP 1311.

Uno de los mayores problemas ambientales que se presenta en Chile es la contaminación de las aguas con arsénico (As). La contaminación con As puede deberse a procesos naturales o a instalaciones industriales, principalmente mineras. Por ejemplo, en el norte de Chile, principalmente en la II Región, existe una elevada contaminación con As de las aguas naturales, tanta que la expectativa de vida es menor que la media nacional, debido al cáncer a la piel, a problemas cardiovasculares y a enfermedades respiratorias asociadas a la presencia de dicho elemento.

La mayor parte del arsénico presente en minerales se encuentra como arsenopiritas (FeAsS), realgar (AsS) y orpiment (As_2S_3) (Smedley y Kinniburgh, 2002), minerales que se encuentran habitualmente mezclados con las especies de cobre que se llevan a procesos industriales. De esta manera, la principal fuente de contaminación con As proviene de las instalaciones de la industria cuprífera. En efecto las principales instalaciones mineras procesan minerales de cobre con contenidos elevados de minerales de As (principalmente arsenopiritas). Estos minerales al ser procesados producen concentrados de cobre con contenidos elevados de As. Al fundir dichos concentrados el As se volatiliza y forma parte de las emisiones gaseosas que, en lo principal, contienen anhídridos de azufre. Para evitar la contaminación que producen dichas emisiones y cumplir con la reglamentación ambiental, se han debido instalar plantas de captura y limpieza de humos de fundición; particularmente en Chile se han instalado varias plantas productoras de ácido sulfúrico a partir de los anhídridos de azufre. Estas plantas captan los gases de la fundición, principalmente dióxido de azufre y en menor medida trióxido de azufre, los limpian y luego los oxidan para producir ácido

sulfúrico. En el proceso de limpieza se produce la formación de ácido sulfúrico con altos contenidos en As, mayoritariamente presente como As (III). Los procesos existentes hasta el presente logran eliminar el As de las aguas o efluentes pero los compuestos sólidos de As obtenidos no son estables y no pueden ser dispuestos de una manera ambientalmente aceptable, siendo necesario el desarrollo de procesos que logren este objetivo.

Para estabilizar ambientalmente compuestos de As o residuos que contengan arsénico, los productos estables deben satisfacer los criterios establecidos en el Test TCLP 1311 de la EPA (<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf>) que consiste en un procedimiento de lixiviación ligeramente ácida, a una temperatura y tiempo dados en un equipamiento estandarizado. El límite de As lixiviado no debe exceder los 5 mg/L de As para considerar el producto estable y no peligroso.

La mayoría de las patentes y artículos referenciados tienen relación con la remoción de Arsénico y en menor medida con la estabilización de los compuestos de arsénico removidos.

Los procesos más comunes para la remoción de arsénico corresponden a:

1. Precipitación mediante hidróxidos, Harris and Krause, "The Disposal of Arsenic from Metallurgical Processes: ITS Status Regarding Ferric Arsenate," The Paul E. Queneau International Symposium, Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Vol, 1993, pp.1221-1237; Harper, T. R. and Kingham, N. W, "Removal of Arsenic from Wastewater Using Chemical Precipitation Methods, "Water Environmental Research (1992) 64 (3):200-203. Los procesos divulgados en estos documentos generalmente requieren de la previa oxidación de los iones As (III) a As (V).

2. Adsorción de compuestos de Arsénico en adsorbentes "Ghosh, M. M. and Yuan, J. R, "Adsorption of Inorganic and Organoarsenicals on Hydrrous Oxides," Environmental Progress (1987) 6 (3):150 -157.

Las siguientes patentes y solicitudes de patentes dicen relación con la remoción de Arsénico desde aguas y aguas residuales:

3. La patente US N° 4.146.447, protege un método para la remoción de As a partir de electrolitos que contienen As y Cu mediante electrólisis, minimizando o reduciendo substancialmente la formación de gas arsina (AsH_3), para lo cual periódicamente invierten o interrumpen la corriente durante dicha electrólisis. Se reivindica la utilización del método para ser utilizado en la purificación de electrolito de refineries de cobre.
4. La patente US N° 4.824.650, trata sobre un método de extracción líquida de bajo costo para reducir significativamente As y otros metales pesados contenidos en ácido fosfórico. El método implica la sulfidización a temperaturas elevadas para formar los sulfuros de As y otros metales pesados, y posteriormente enfriar el ácido tratado y luego extraer con un extractante, preferentemente disulfuro de carbono, mediante agitación y sedimentación separar dos fases: una de ácido fosfórico y la otra conteniendo los sulfuros de As y metales pesados a remover. El extractante residual contenido en el ácido fosfórico puede ser separado de dicho ácido por oxidación, obteniéndose finalmente un ácido prácticamente libre de As y metales pesados.
5. La patente US N° 5.245.106 divulga un método para la eliminación de mercurio o As desde un fluido mediante la adición de una masa de un sólido. El sólido consiste de Cu y S parcialmente en la forma de sulfuro de Cu. El fluido a tratar es gas natural.
6. La patente US N° 6.926.878 divulga un método para remover As y compuestos orgánicos en el proceso de producción de agua potable o desde aguas residuales mediante el uso de partículas finas de Fe y azufre en polvo u otros

compuestos de S tal como sulfuro de manganeso, seguido posteriormente por una etapa de oxidación. Se reivindica que el método puede remover las siguientes sustancias tóxicas del agua: As (arsenito y arseniato), subproductos y precursores de la desinfección de aguas, Cu, Cr(VI), sulfatos y, solventes clorinados incluyendo tricloroetileno.

7. La patente US N° 5.603.838, se refiere a un proceso para la remoción de selenio y arsénico desde aguas industriales o aguas para producir agua potable utilizando adsorción sobre óxidos de lantano y aluminio.
8. La patente US N° 6.197.201, considera la precipitación de iones arsenito y arseniato desde agua mediante la adición de cloruro de lantano a varios valores de pH y posterior adición de iones férrico, obteniéndose un precipitado extremadamente estable.
9. La patente US N° 5.820.966 divulga un proceso para remover arsénico desde soluciones que contienen dióxido de azufre y hierro. El proceso implica primeramente la oxidación con aire de arsénico y también hierro siendo posteriormente la solución tratada neutralizada con cal para producir un precipitado de yeso y de arseniato de hierro. Este coprecipitado es ambientalmente estable.
10. La patente US N° 6.093.328, divulga un proceso para la remoción de arsénico presente en aguas a utilizar, para producir agua potable mediante la utilización de esponja de hierro y azufre elemental y un agente oxidante, típicamente peróxido de hidrógeno. La solución concentrada hierro-azufre oxidada generada se mezcla con el agua a tratar obteniéndose un precipitado que contiene el arsénico adsorbido, retirándose a continuación por sedimentación - filtración.
11. La patente US N° 6.132.623, divulga un proceso para tratar aguas subterráneas que contienen arsénico utilizando un sólido consistente en hierro mezclado con arena. Al hacer pasar el agua sobre este sólido en condiciones abióticas y anaerobias, se produce un coprecipitado de hierro-arsénico. La

patente anterior es complementada por los mismos autores en la patente norteamericana N° 6.387.276, (Nikolaidis, et al, May 14, 2002), el proceso es similar determinándose que los sólidos generados son arsenopiritas.

12. La patente US N° 6.495.024, divulga un proceso para la eliminación de arsénico contenido en soluciones de electrolisis de cobre que contienen elevadas cantidades de cobre soluble y ácido sulfúrico. En este proceso se reduce el arsénico con dióxido de azufre a temperaturas entre 50 a 105°C, obteniéndose trióxido de arsénico sólido por cristalización al enfriar la solución hasta 30 °C.
13. La patente chilena 35.031 CL se refiere a un procedimiento para extraer arsénico desde una solución ácida acuosa por extracción líquido - líquido con un compuesto organofosfórico con una alta eficiencia y sin precipitación conjunta de cobre.
14. La patente chilena 35.559 CL se refiere a un procedimiento para la remoción e insolubilización de arsénico desde efluentes acuosos con adición de cal, caracterizado porque, a la operación mencionada de precipitación con cal, se añaden: 1) Precipitación con lechada de cal, 2) Precipitación con una solución acuosa que contiene iones de hierro. 3) Envejecimiento de la pulpa resultante, y 4) separación sólido-liquido.
15. La patente chilena 35.025 CL de 1985 se refiere a un procedimiento para la eliminación de arsénico desde ácido sulfúrico de desecho, por precipitación del arsénico en forma de sulfuro, con un agente de sulfuración y separación del arsénico con el empleo concomitante de agentes auxiliares de filtración, de tal modo que se obtiene el ácido exento de peligro para su reutilización.
16. La patente chilena 35.046 CL se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico, por vía alcalina, de remoción de arsénico desde polvos de fundición de concentrados de cobre caracterizado porque el arsénico es disuelto por medio de una solución caliente de soda y precipitado por medio de una solución de cal.

17. La patente chilena 35.227CL se refiere a un proceso hidrometalúrgico de remoción de arsénico desde polvos recuperados de fundición de concentrados de cobre caracterizado por comprender en combinación: - lavado o lavados con agua para separar valores solubles de cobre y zinc susceptibles de ser recuperados - empleo de lixiviación ácida y férrica para solubilizar las impurezas, que una vez removidas del sólido dejan un residuo que contiene cobre libre de arsénico susceptible de ser beneficiado en fundición - tratamiento en autoclave de la solución restante para precipitar el arsénico con la mencionada etapa de precipitación empleando una solución de ácido sulfúrico y sulfato férrico en caliente.
18. La solicitud de patente chilena N° 2620/2001 se refiere a un procedimiento de estabilización de arsénico por conversión de arseniatos férricos amorfos inestables en escorodita mediante una conversión térmica.
19. La solicitud de patente chilena N° 2455/2001 se refiere a un procedimiento de tratamiento integral para estabilizar efluentes líquidos, residuos sólidos que contienen Arsénico que comprende lixiviación de escorias y oxidación catalítica. Los residuos industriales líquidos generados son sometidos a oxidación catalítica con aire utilizando como catalizador SO₂, o soluciones de compuestos que generen dicho reactivo.

El procedimiento divulgado en la presente solicitud difiere de los descritos en que la precipitación de As y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) y/o mercurio (Hg), desde los efluentes líquidos industriales con alto contenido de As (preferentemente entre 50 a 50.000 mg/L), principalmente aquellos efluentes líquidos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones de metales no ferrosos con altos contenidos de ácido sulfúrico, más preferentemente aún, efluentes líquidos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de

fundiciones minerales sulfurados de cobre (Cu); de cinc (Zn); de plomo (Pb); y/o de níquel (Ni), entre otros, se realiza utilizando ácido sulfhídrico producido preferentemente mediante procesos de reducción biológica de azufre no metálico o compuestos inorgánicos de azufre (por ejemplo, sulfato, sulfito, etc.) y posteriormente se retiran los respectivos sulfuros del ácido o agua tratada por sedimentación, filtración (desaguado-lavado con agua-desaguado. Los sulfuros precipitados se resuspenden en agua y se coagulan a pH 7 con cloruro férrico utilizando agitación mecánica enérgica para producir un precipitado complejo compuesto por los sulfuros y sulfuros-hidróxido férrico superficial, los cuales son estables ambientalmente, es decir, satisfacen las exigencias del Test TCLP 1311 de la U.S. EPA

Por consiguiente, el problema que debe resolver la presente invención es proporcionar, en el campo de las técnicas un proceso para la remoción y estabilización ambiental de arsénico y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) y/o mercurio (Hg) los efluentes líquidos industriales con alto contenido de As (preferentemente entre alrededor de 50 a 50.000 mg/L), principalmente aquellos efluentes líquidos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones de metales no ferrosos con altos contenidos de ácido sulfúrico, más preferentemente aún, efluentes líquidos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de cobre (Cu); de cinc (Zn); de plomo (Pb); y/o de níquel (Ni), entre otros, o de efluentes provenientes de la potabilización de agua, cuya ventaja respecto de los métodos conocidos es que se realiza a mayor velocidad utilizando ácido sulfhídrico preferentemente producido por reducción biológica de azufre no metálico o compuestos inorgánicos de azufre, y luego dosificando cloruro férrico utilizando agitación mecánica para formar sólidos insolubles complejos sulfuros-hidróxido de hierro y luego usando procesos

convencionales de separación sólido-líquido, haciendo tal tarea más eficiente y económica, obteniéndose un producto seguro desde el punto de vista de su disposición ambiental.

Resumen de la Invención

La invención de la presente solicitud divulga un proceso para la remoción y estabilización ambiental del arsénico (As) y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) y/o mercurio (Hg), presentes en efluentes líquidos industriales con alto contenido de As (preferentemente entre alrededor de 50 a 50.000 mg/L), principalmente aquellos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de cobre (Cu); de cinc (Zn); de plomo (Pb); y/o de níquel (Ni), entre otros, o efluentes que contienen arsénico proveniente de la remoción de dicho compuesto en procesos de potabilización de agua. Los efluentes citados suelen contener además metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como hierro (Fe); manganeso (Mn); aluminio (Al) y diversos otros metales también, según sea la fuente y/o el proceso de donde provengan las aguas.

En el proceso aquí divulgado, cuando se aplica a los efluentes industriales líquidos con alto contenido de As (preferentemente entre alrededor de 50 a 50.000 mg/L) que provienen de soluciones ácidas (pH menores de 1) provenientes de lavado de gases de fundición que contengan As^{+3} , o efluentes industriales resultantes de la potabilización de agua que contienen As, comprende tratar dichos efluentes primero con sulfuro de hidrógeno (H_2S) obtenido preferentemente por reducción biológica de azufre no metálico o compuestos inorgánicos de azufre. Preferentemente ácido sulfhídrico producido *in situ*. El efluente líquido y el ácido

sulfhídrico se contactan por un período de tiempo entre alrededor de 5 a 30 minutos. Como producto de reacción, precipitan sulfuros de metales pesados y de arsénico (As_2S_3 , As_2S_5), los cuales son sedimentados, filtrados (desaguados-lavados-desaguados), por ejemplo, en un filtro de banda o prensa o separados por cualquier otro método de separación disponible, sin que el método de separación limite la presente invención. La solución resultante corresponde ya sea a ácido sulfúrico para los efluentes industriales líquidos que provienen de soluciones ácidas, o agua en el caso de los efluentes provenientes de la potabilización de agua, exentas de As y metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) y/o mercurio (Hg), los que pueden ser valorizados adecuadamente.

El sólido resultante proveniente de la etapa de separación antes referida, es resuspendido en agua a pH 7. La suspensión es coagulada con solución de cloruro férrico, floculada y sedimentada. El sólido sedimentado resultante es filtrado, por ejemplo, en un filtro de banda o prensa, siendo posteriormente secado, por ejemplo, en un secador rotatorio. El sólido seco resultante conteniendo los sulfuros de As, metales y metales pesados complejados superficialmente con hidróxido férrico se encuentra en condiciones de ser dispuesto como residuo sólido no peligroso que satisface los requisitos del método "test de lixiviación TCLP 1311 de la U.S. EPA" con lo cual dicho producto es considerado ambientalmente estable. La solución resultante, exenta de As puede ser reciclada a la etapa de disolución de As.

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a un proceso y un sistema para la remoción y estabilización ambiental de As y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles

tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) y/o mercurio (Hg) presentes en efluentes industriales líquidos con alto contenido de As (preferentemente entre alrededor de 50 a 50.000 mg/L), principalmente aquellos que provienen de soluciones ácidas resultantes del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de Cu, Zn, Pb, Ni, entre otros, o efluentes de la remoción de As provenientes de la potabilización de agua, que contienen Arsénico. Los efluentes citados suelen contener además metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como Fe, Mn, Zn, Al, entre otros. Los efluentes en el caso de los efluentes industriales líquidos que provienen de soluciones ácidas, con pH menores de 1 y temperaturas entre alrededor de 5 a 70°C son tratados con sulfuro de hidrógeno gaseoso (H₂S) preferentemente proveniente de la reducción biológica de azufre no metálico o de compuestos inorgánicos de azufre (sulfato, sulfito, etc.). En el caso de tratamiento de efluentes provenientes de la potabilización de agua que contienen As y/o metales pesados, la precipitación con ácido sulfhídrico se realiza al pH y temperatura de las aguas. Debe proveerse un sistema de contactación suficientemente hermético para impedir la fuga de ácido sulfhídrico. Al producirse la contactación referida anteriormente, precipitan sulfuros de metales pesados y de arsénico (As₂S₃ y As₂S₅). Los sulfuros precipitados son separados del agua o del efluente ácido tratado por sedimentación, formándose en el sedimentador una suspensión que contiene preferentemente alrededor de 0,5 a 5% de sólidos, y se procede a continuación a la eliminación del resto del líquido por desaguado (por ejemplo, en un filtro de bandas, de prensa, por calor, etc.). La solución resultante, exenta de As y/o metales pesados, con una remoción de As superior al 99%, puede ser recirculada al lavado de gases o reutilizada como ácido en otros procesos. El sólido resultante proveniente del desaguado es lavado, pudiendo ser lavado opcionalmente en el mismo filtro y desaguado, y luego resuspendido en agua para obtener una suspensión entre alrededor de 1 a 10% en peso. La suspensión es coagulada durante alrededor de 0,5 a 1 minuto con solución de

cloruro férrico utilizando agitación mecánica para mantener un gradiente de velocidad en el rango de alrededor de 500 a 900 seg^{-1} , floculada luego durante alrededor de 15 a 30 minutos, utilizando agitación mecánica para mantener un gradiente de velocidad decreciente entre alrededor de 60 a 20 seg^{-1} y, luego es sedimentada a una tasa de sedimentación entre alrededor de 10 a 20 m día^{-1} . El sólido sedimentado es filtrado, por ejemplo, en un filtro prensa o de bandas y luego secado, por ejemplo, en un secador rotatorio. El sólido seco resultante conteniendo los sulfuros de As y/o metales pesados complejados superficialmente con hidróxido férrico se encuentra en condiciones de ser dispuesto como residuo sólido no peligroso ya que satisface las exigencias del método "test de lixiviación TCLP 1311 de la U.S. EPA" con lo cual dicho producto es considerado ambientalmente estable. Las aguas separadas pueden ser recirculadas al proceso de resuspensión. Mediante el método divulgado en la presente invención la remoción de As excede el 99%.

Mediante la descripción de la figura 1, se ilustrará más claramente el proceso divulgado.

Los efluentes líquidos industriales provenientes de soluciones ácidas con altos contenidos de As (preferentemente entre alrededor de 50 a 50.000 mg/L) o efluentes provenientes de la potabilización de agua que contienen As y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) y/o mercurio (Hg), (línea 1 del Diagrama de la Figura 1) se mezclan de manera continua con ácido sulfhídrico (línea 2) en un medio de contactación, donde se forman y precipitan sulfuros insolubles. Se produce luego la separación de sulfuros de As y sulfuros de los metales pesados antes mencionados (entran por la línea 3), separándose de la fase líquida en un medio de separación sólido-líquido, por ejemplo, un sedimentador. El sedimento (línea 5) contiene sulfuros de As y/o de

metales pesados en forma de lodos y el sobrenadante es una solución ácida clara (línea 4) que puede ser reutilizada. El lodo, con un contenido de materia seca entre alrededor de 1 a 10% (línea 5) es desaguado, lavado con agua (línea 6) y desaguado (línea 8). El lodo es luego resuspendido en agua recuperada (línea 9). La suspensión se coagula con una solución del 1 al 4% de cloruro férrico (línea 10) con una dosificación comprendida entre alrededor de 10 a 100 ppm, con agitación mecánica en mezcla rápida para mantener un gradiente de velocidad comprendido entre alrededor de 500 a 900 seg^{-1} durante alrededor de 0,5 a 1 minuto. Luego la mezcla resultante (línea 11) es floculada con agitación mecánica en mezcla lenta con un gradiente de velocidad decreciente comprendido entre alrededor de 20 a 60 seg^{-1} y un tiempo de floculación entre alrededor de 15 a 30 minutos. El efluente del floculador (línea 12) es sedimentado con una tasa de sedimentación comprendida entre alrededor de 10 a 20 m/día. La solución clara sobrenadante resultante (línea 9) es recirculada a la etapa de resuspensión de sulfuros. El sólido sedimentado (línea 13) con alrededor de 1 a 10% de sólidos es desaguado con un ayuda filtrante polielectrolito tipo poliacrilamida (línea 14), por ejemplo, en un filtro de prensa o de bandas hasta obtener un sólido (línea 15) con un contenido entre alrededor de 30 a 80% de materia seca. El sólido desaguado (línea 15) se somete a secado, por ejemplo, en un secador de tambor rotatorio hasta obtener un sólido con menos de 10% de agua (línea 16).

Ejemplo de Aplicación

La invención ahora se describe además haciendo referencia al siguiente ejemplo no limitante.

Se procedió a tratar mediante el proceso de la presente invención un efluente líquido, particularmente, ácido sulfúrico residual con pH 0,5 y que contenía (en

g/L): 72 de sulfato; 13,12 de As; 0,1107 de Zn; 0,0033 de Pb; 0,008 de Sb; 0,160 de Bi; <0,00001 de Se; 0,131 de Cu y <0,00001 de Hg.

El efluente líquido fue tratado haciendo burbujear, en forma continua, ácido sulfhídrico en cantidad mas que suficiente para lograr la precipitación de los sulfuros de As y los metales especificados en el párrafo precedente, durante alrededor de 5 minutos. La suspensión resultante fue sedimentada y filtrada. Se obtuvo una solución clara con 12,5 mg/L de As, evidenciando una eliminación de alrededor de 99,9% del As originalmente presente en el ejemplo. El precipitado obtenido, conteniendo principalmente sulfuros de As (III), fue desaguado, lavado, desaguado y resuspendido al 1% en agua neutra. A la suspensión resultante se le añadió cloruro férrico hasta 50 ppm, a partir de una solución de 2 g/L, utilizando agitación mecánica. La coagulación con cloruro férrico se mantuvo durante 1 minuto a un gradiente de velocidad de 600 seg^{-1} . Posteriormente la suspensión fue floculada durante 20 minutos con un gradiente de velocidad decreciente entre 40 a 20 seg^{-1} . El resultado de la floculación fue sedimentado a una tasa de 15 m/día. El sólido sedimentado fue filtrado utilizando un ayuda filtrante consistente de polielectrolito poliácridamida y secado hasta obtener una humedad del orden de 10%. El sólido resultante fue sometido al test TCLP 1311 de la U.S. EPA observándose un lixiviado con una concentración inferior a 0,5 mg/L de As, indicando con ello que cumplía a cabalidad las exigencias del test, evidenciando así la estabilidad ambiental y su homologación como sólido no peligroso.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la remoción y estabilización de arsénico y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) o mercurio (Hg), desde efluentes industriales con alto contenido de Arsénico,

principalmente efluentes líquidos provenientes del lavado de gases de fundición de metales no ferrosos con altos contenidos de ácido sulfúrico, más preferentemente aún, efluentes líquidos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de cobre (Cu); de cinc (Zn); de plomo (Pb); y/o de níquel (Ni), entre otros, o de efluentes provenientes de la remoción de Arsénico en procesos de potabilización de agua, **CARACTERIZADO** porque se realizan las siguientes etapas:

- a) contactar en forma continua dichos efluentes líquidos con ácido sulfhídrico;
- b) dejar precipitar sulfuros de As (III), As (V), Cu, Zn, Pb, Bi, Se, Hg y Fe formados como resultado de la etapa a);
- c) separar, desaguar, lavar y desaguar los sulfuros precipitados de la etapa b);
- d) resuspender en agua los sulfuros precipitados lavados;
- e) adicionar cloruro férrico a los sulfuros precipitados resuspendidos de la etapa d), utilizando agitación mecánica para permitir la coagulación, floculación y sedimentación de los sulfuros precipitados;
- f) dejar precipitar los complejos de sulfuros de As y sulfuros de metales pesados-hidróxido férrico superficial formados como resultado de la etapa e);
- g) desaguar utilizando un ayuda filtrante y secar dichos complejos sulfuros de As y sulfuros de metales pesados-hidróxido férrico; y
- h) recuperar o disponer la fase acuosa limpia obtenida cuando los sulfuros han precipitado, sea dicha fase acuosa limpia de carácter ácido por provenir de efluentes líquidos que provienen de la remoción de Arsénico de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de cobre (Cu); de cinc (Zn); de plomo (Pb); y/o de níquel (Ni), entre otros; o de carácter neutro por provenir de efluentes que provienen de la remoción de Arsénico en procesos de potabilización de agua.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CARACTERIZADO** porque la etapa a) comprende contactar efluentes líquidos con un contenido de Arsénico entre alrededor de 50 a 50.000 mg/L con ácido sulfhídrico.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **CARACTERIZADO** porque la etapa a) comprende contactar dichos efluentes líquidos con ácido sulfhídrico producido *in situ*.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO** porque la etapa a) comprende contactar dicho efluente líquido con ácido sulfhídrico obtenido mediante procesos de reducción biológica de azufre o compuestos inorgánicos de azufre.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO** porque la etapa a) comprende contactar dichos efluentes líquidos con ácido sulfhídrico en un reactor que contiene dicho efluente líquido haciendo burbujear en forma continua el ácido sulfhídrico al interior del reactor.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO** porque la etapa a) comprende contactar dicho efluente líquido con ácido sulfhídrico durante alrededor de 5 a 30 minutos.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CARACTERIZADO** porque la etapa separación de los sulfuros, en la etapa c), se realiza en un sedimentador, formándose una suspensión con alrededor de 0,5 a 5% de sólidos y un efluente clarificado que puede ser recirculado o ser utilizado como efluente líquido limpio de carácter ácido o efluente líquido limpio de carácter neutro.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 7, **CHARACTERIZADO** porque la etapa de separación de los sulfuros, en la etapa c), comprende sedimentar y filtrar los sulfuros precipitados en la etapa b).
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CHARACTERIZADO** porque la etapa de separación, en la etapa c), se realiza hasta obtener un sólido con un contenido de agua entre alrededor de 1 a 10%.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CHARACTERIZADO** porque la etapa de desaguado-lavado y desaguado , en la etapa c), se realiza en un filtro de banda o filtro prensa.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, **CHARACTERIZADO** porque el agua saliente de la separación y desaguado, es recirculada.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CHARACTERIZADO** porque la etapa de lavado de los sulfuros, en la etapa c), comprende lavar los sulfuros con agua.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 12, **CHARACTERIZADO** porque la etapa de lavado se lleva a cabo en el mismo filtro de banda o filtro prensa.
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CHARACTERIZADO** porque la etapa d) comprende resuspender los sulfuros precipitados lavados a pH 7.
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CHARACTERIZADO** porque la etapa d) de resuspender en agua los sulfuros precipitados, comprende

resuspender dichos sulfuros en agua hasta obtener una suspensión en el rango de alrededor de 1 a 10% en peso.

16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CARACTERIZADO** porque en la etapa e), se adiciona cloruro férrico en una cantidad en el rango de alrededor de 10 a 100 ppm.
17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 16, **CARACTERIZADO** porque en la etapa e), se adiciona cloruro férrico en una concentración de 1 al 4%.
18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 16 ó 17, **CARACTERIZADO** porque la coagulación de los sulfuros precipitados se lleva a cabo con agitación mecánica en mezcla rápida manteniendo un gradiente de velocidad entre alrededor de 500 a 900 seg^{-1} .
19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 16-18, **CARACTERIZADO** porque la coagulación de los sulfuros precipitados se realiza durante alrededor de 30 a 60 segundos.
20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CARACTERIZADO** porque la floculación de los sulfuros precipitados coagulados se lleva a cabo con agitación mecánica en mezcla lenta manteniendo un gradiente de velocidad entre alrededor de 60 a 20 seg^{-1} .
21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 20, **CARACTERIZADO** porque la floculación de los sulfuros precipitados coagulados se realiza durante alrededor de 15 a 30 minutos.

22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 20-21, **CARACTERIZADO** porque la floculación de los sulfuros precipitados coagulados se lleva a cabo con agitación mecánica en mezcla lenta manteniendo un gradiente de velocidad decreciente, entre alrededor de 60 a 20 seg^{-1} y una duración de 15 a 30 minutos.
23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 20-22, **CARACTERIZADO** porque la floculación se realiza con un floculador mecánico de velocidad variable.
24. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 20-23, **CARACTERIZADO** porque la sedimentación se realiza a una tasa comprendida entre alrededor de 10 a 20 m/día.
25. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 17-25, **CARACTERIZADO** porque el sólido obtenido de la sedimentación tiene un contenido de humedad de alrededor de 1-10%.
26. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **CARACTERIZADO** porque la etapa g) de desaguar y secar del complejo de sulfuros de As y sulfuros de metales pesados-Hidróxido de Fe se realiza hasta obtener un contenido entre alrededor de 30-80% de materia seca
27. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 32, **CARACTERIZADO** porque el desaguado se realiza en un filtro de prensa o de bandas.

28. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 y 32 , **CARACTERIZADO** porque se utiliza como ayuda filtrante un polielectrolito tipo poliacrilamida en dosis de 0,1 a 10 ppm.
29. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 y 26, **CARACTERIZADO** porque el secado se realiza en un secador rotatorio hasta obtener un sólido con menos de 10% de agua.
30. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, **CARACTERIZADO** porque en la etapa a) el ácido sulfhídrico se contacta con dicho efluente líquido a una temperatura entre alrededor 5 y 70°C y pH menores de 1 cuando dicho efluente proviene de soluciones ácidas resultantes del lavado de gases de fundición de metales no ferrosos con altos contenidos de ácido sulfúrico.
31. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, **CARACTERIZADO** porque en la etapa a) el ácido sulfhídrico se contacta con dicho efluente a la temperatura del efluente, cuando dicho efluente proviene de efluentes de remoción de As de la potabilización del agua.
32. Sistema para la remoción y estabilización de arsénico y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles tales como aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), hierro (Fe), bismuto (Bi), selenio (Se) o mercurio (Hg), desde efluentes industriales con alto contenido de Arsénico, principalmente efluentes líquidos provenientes del lavado de gases de fundición de metales no ferrosos con altos contenidos de ácido sulfúrico, más preferentemente aún, efluentes líquidos que provienen de soluciones ácidas, resultantes del lavado de gases de fundiciones minerales sulfurados de cobre (Cu); cinc (Zn); plomo (Pb); y/o níquel (Ni), entre otros, o de efluentes

provenientes de la remoción de Arsénico en procesos de potabilización de agua, **CARACTERIZADO** porque comprende:

- a) un medio para contactar en forma continua dicho efluente líquido con ácido sulfhídrico;
- b) un primer medio para la separación de un sedimento que contiene sulfuros de As (III), As (V), Cu, Zn, Pb, Bi, Se, Hg y Fe en forma de lodo y un líquido claro, formado en el medio para contactar;
- c) un medio para desaguar, lavar con agua y desaguar el sedimento recibido del primer medio para la separación;
- d) un medio con agitación mecánica para suspender en agua a pH neutro, coagular con cloruro férrico, el sedimento recibido del medio para lavar y formar una suspensión 1-10% en peso,
- e) un medio para dosificar en el medio con agitación mecánica, dicha solución de cloruro férrico;
- f) un medio para la separación que recibe un sedimento que contiene sulfuros de As (III), As (V), Cu, Zn, Pb, Bi, Se, Hg, Fe y/o cualquier otro sulfuro insoluble, complejados superficialmente con hidróxido férrico en forma de lodo y un líquido claro del medio con agitación mecánica;
- g) un segundo medio para desaguar que recibe el sedimento que contiene sulfuros de As (III), As (V), Cu, Zn, Pb, Bi, Se, Hg, Fe y/o cualquier otro sulfuro insoluble, complejados superficialmente con hidróxido férrico en forma de lodo del medio para la separación;
- h) un medio de secado que recibe el sedimento desaguado del segundo medio para desaguar.

33. El sistema de la reivindicación 32, **CARACTERIZADO** porque el medio para contactar en forma continua dicho efluente líquido con ácido sulfhídrico es un reactor.

34. El sistema de la reivindicación 32, **CARACTERIZADO** porque el reactor es un reactor seleccionado de reactores tipo multifase.
35. El sistema de la reivindicación 32, **CARACTERIZADO** porque los medios de la reivindicación b) y f) para la separación son un sedimentador.
36. El sistema de la reivindicación 32, **CARACTERIZADO** porque los medios de la reivindicación c) y g) son un filtro.
37. El sistema de la reivindicación 36, **CARACTERIZADO** porque el filtro es un filtro de banda o filtro de prensa.
38. El sistema de la reivindicación 32, **CARACTERIZADO** porque además comprenden un primer medio de recirculación para el líquido claro saliente del primer medio de separación.
39. El sistema de la reivindicación 32, **CARACTERIZADO** porque además comprenden un segundo medio de recirculación para el líquido claro saliente del segundo medio de separación, hacia el medio con agitación mecánica donde se produce la coagulación-floculación de la suspensión con cloruro férrico.

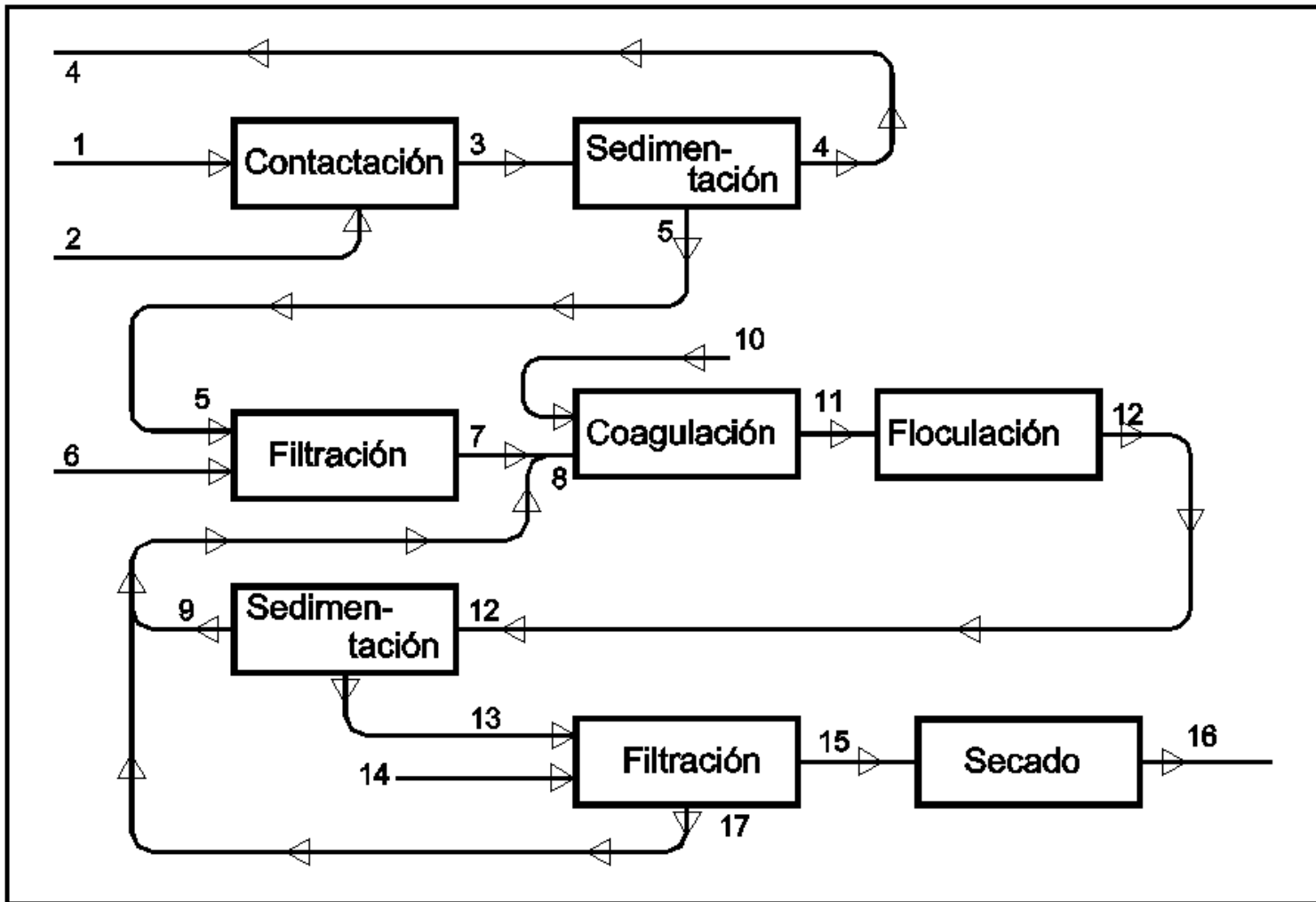


Figura 1: Diagrama de flujos del Proceso y Sistema para la eliminación de arsénico y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles de efluentes líquidos industriales con altos contenidos en Arsénico y estabilización ambiental de compuestos de Arsénico