

MEMORIA DESCRIPTIVA

LA presente invención divulga un proceso catalítico para la remoción y estabilización ambiental de arsénico, particularmente desde efluentes industriales con alto contenido de Arsénico y metales pesados pero también de cualquier agua fuente con alto contenido de arsénico

Antecedentes de la Invención

En Chile uno de los mayores problemas ambientales que se presentan 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.

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. 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. 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 conseguir estabilizar ambientalmente compuestos de As o residuos conteniendo arsénico, estos deben pasar 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 que no debe sobrepasar el test mencionado es el de 5 mg/l de As.

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 mas comunes para la remoción de arsénico corresponden a: 1.- Precipitación mediante hidróxidos (*Harper y Kingham, 1992; Merrill et al, 1987; Harris y Krause, 1993*) y generalmente requieren de la previa oxidación de los iones As(III) a As(V). 2.- Adsorción de compuestos de Arsénico en adsorbentes (*Ghosh y Yuan, 1987*).

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

La patente norteamericana cuyos autores son Misra *et al.* (*US pat. N°5.603.838, 1997*) 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.

La patente norteamericana N° 6.197.201, asignada a Misra, *et al.*, 2001 considera la precipitación de iones arsenito y arsenato 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.

En la patente norteamericana N° 5.820.966, (*Krause, et al, October 13, 1998*) remueve Arsénico desde soluciones que contienen dióxido de azufre y fierro. El proceso patentado implica primeramente la oxidación con aire de arsénico y también fierro siendo posteriormente la solución tratada neutralizada con cal para producir un precipitado de yeso y de arseniato de fierro. Este coprecipitado es ambientalmente estable.

La patente norteamericana N° 6.093.328, (*Santina; Peter F, July 25, 2000*) se refiere a 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.

En la patente norteamericana N° 6.132.623, (*Nikolaidis, et al, October 17, 2000*) se procesan 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 aneróbicas, 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 el sólido generado son arsenopiritas.

La patente norteamericana N° 6.495.024, (*Lindroos, et al, December 17, 2002*) es 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.

La patentes chilenas 0513-1984, (Rohrborn *et al.*), 0545-1986, (Rohrborn *et al.*), y 0864-1998, (Rohrborn *et al.*), se refieren a 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 mediante extracción líquido-líquido, agregado de cal o compuestos de calcio. Estas patentes no dicen relación con la estabilización ambiental de los compuestos de arsénico generados el cual continua siendo un problema a resolver.

Resumen de la Invención

Esta invención divulga un proceso para la remoción y estabilización ambiental del arsénico (As) presente en efluentes industriales que provienen principalmente de soluciones ácidas resultantes del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de cobre (Cu); cinc (Zn); plomo (Pb); y/o níquel (Ni), entre otros, o efluentes provenientes de la remoción de Arsénico en procesos de potabilización de agua. Los efluentes citados contienen además metales 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 ácidos (pH menores de 0,5) provenientes de lavado de gases de fundición que contengan As^{+3} , los efluentes son primero tratados con bases tales como hidróxido de sodio (NaOH), de calcio ($Ca(OH)_2$) o amonio (NH_4OH) para elevar el pH al rango de 2 a 3 unidades y luego reaccionan con sulfuro de sodio (Na_2S), de calcio (CaS) o de hidrógeno (H_2S). Como producto de reacción, precipitan sulfuros de metales pesados y de Arsénico (As_2S_3), los cuales son sedimentados y secados en un filtro de banda o separados por cualquier otra tecnología, sin que el método de separación caracterice a esta patente. La solución resultante exenta de As y metales pesados es recirculada al lavado de gases o neutralizada para otros usos o descarte.

El sólido resultante proveniente del proceso de separación, es disuelto mediante ajuste del pH hasta 9 a 10 con NaOH o $Ca(OH)_2$ o NH_4OH . El método de disolución, sin embargo, puede ser cualquier otro sin que tal modificación modifique esta invención. La solución conteniendo As(III) disuelto, es neutralizada hasta pH 7 con ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico o cualquier otro y se somete a reacción con aire (o cualquier otra fuente de oxígeno u otro oxidante) en presencia de cobalto (Co(II)), níquel (Ni(II)) o hierro férrico (Fe(II)) en concentración del orden de partes por millón, para producir As(V). La solución de As(V) es tratada a continuación con una solución de Fe(III) en cantidad superior a la estequiometría

Fe:As = 1:1. Se obtiene un precipitado que satisface los requisitos de sólido no peligroso, según el método "test de lixiviación TCLP 1311 de la U.S. EPA" con lo cual dicho producto puede ser considerado ambientalmente estable y ser catalogado como un residuo sólido no peligroso. 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 la remoción y estabilización ambiental de As presente en efluentes industriales que provienen principalmente de soluciones ácidas resultantes del lavado de gases de fundiciones de minerales sulfurados de Cu, Zn, Pb, Ni entre otros, o efluentes provenientes de la remoción de Arsénico en procesos de potabilización de agua. Los efluentes citados contienen además metales tales como Fe, Mn, Zn, Al, entre otros. Los efluentes, con pH menores de 0,5 y temperaturas entre 5 a 70 °C son tratados con bases tales como hidróxido de sodio, calcio o amonio para elevar el pH al rango de 2 a 3 y luego son contactados con sulfuros (o sulhidratos) de Sodio, Calcio o hidrógeno. Eventualmente el contactamiento con los sulfuros mencionados puede realizarse sin elevación del pH hasta 2 a 3, pero en todos los casos debe proveerse un sistema de contactación suficientemente estanco para impedir la fuga de ácido sulfhídrico. Al producirse la contactación referida en el párrafo precedente, precipitan sulfuros de metales pesados y de Arsénico (As_2S_3 y As_2S_5). Los sulfuros precipitados son separados de la solución o efluente ácido por sedimentación y se procede a continuación a la eliminación del resto del líquido por secado (en un filtro de bandas, de prensa, por calor, etc). La solución resultante exenta de As y metales pesados, con una remoción de As superior al 99%, puede ser recirculada al lavado de gases o neutralizada para su descarte. El sólido resultante proveniente del secado es disuelto mediante ajuste del pH hasta 9 a 10 con hidróxido de Ca, Na o Amonio. La solución conteniendo As(III) y en menor medida As(V) disueltos, es neutralizada hasta pH 7 con ácido nítrico, sulfúrico o clorhídrico y hecha reaccionar con aire en presencia de partes por millón de Co(II), Ni(II) o Fe(II) para producir As(V). La solución de As(V) es tratada a continuación con solución de Fe(III) en cantidad superior a la estequiometría Fe:As= 1:1. Se obtiene un precipitado que contiene complejos de fierro (III) y arsénico (V), el cual satisface las normas del test de lixiviación TCLP 1311 de la U.S. EPA con lo cual dicho producto puede ser considerado ambientalmente estable y ser catalogado como un residuo sólido no peligroso. La remoción de As excede el 99%. La solución resultante exenta de As se puede reciclar a la etapa de disolución de As.

Breve descripción de la figura 1

Las soluciones ácidas o efluentes industriales que contienen As y metales pesados (1) se le ajusta, si es requerido, el pH hasta 2 a 3 mediante adición de soluciones de NaOH, $Ca(OH)_2$ o NH_4OH (2). A la solución resultante(3) se le adiciona sulfuro en una solución de Na_2S , NaHS, CaS o ácido sulfídrico gaseoso (H_2S) (2) para producir una mezcla de aguas ácidas y sólidos correspondientes a sulfuros de As y sulfuros de metales pesados (3). Esta corriente es sedimentada,

obteniéndose sulfuros de As y metales pesados en forma de lodos (7) y una solución ácida clara (6) que puede ser reutilizada. El lodo con un contenido de materia seca entre 1 a 10% (7) es acondicionado con una ayuda filtrante y secado en un filtro de banda, obteniéndose un sólido con un contenido de materia seca entre 50 a 80 % (8). El sólido (8) se solubiliza por añadido de bases tales como NaOH, Ca(OH)_2 o NH_4OH (2) hasta pH 9 a 10 (9). La solución (9) es neutralizada hasta pH 7 mediante adición de un ácido (ácido nítrico, sulfúrico o clorhídrico) (10), obteniéndose la solución (11). La solución (11) se le añade una solución de Co (II), Ni(II) o Fe(II) (12) para obtener concentraciones de algunas partes por millón y aire (13) para oxidar el As(III) a As(V) obteniéndose la solución de As(V) (14). La solución (14) es tratada con solución concentrada de Fe(III) (15) obteniéndose una suspensión de FeAsO_4 y $\text{Fe(OH)}_3 \cdot \text{FeAsO}_4$ (16). La suspensión (16) es sedimentada obteniéndose un lodo (19) con 1 a 10% de sólidos y una solución clara que es recirculada al proceso (18). El lodo (19) es secado en un filtro de bandas hasta obtener un sólido (20) con un contenido entre 30 a 70% de materia seca.

Ejemplo de Aplicación

Se procedió a tratar mediante el proceso propuesto un 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.

Se subió el pH hasta 2,5 mediante adición controlada de soda cáustica. La solución resultante fue tratada haciendo burbujear ácido sulfídrico en cantidad mas que suficiente para lograr la precipitación de los sulfuros de As y de metales pesados presentes. La suspensión resultante fue filtrada y la solución clara resultante evidenció por análisis una eliminación del 99,9 % del As presente. El precipitado obtenido, conteniendo principalmente sulfuros de As (III), fue disuelto por mediante adición de solución de amonio hasta pH 10. La solución resultante fue tratada con ácido nítrico hasta pH 7. A la solución resultante se le añadió solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener una concentración de 2 ppm de ion Co(II) y se le hizo burbujear aire a temperatura ambiente y a un caudal de 1 vvm durante 1 hora, tiempo suficiente para oxidar todo el As(III) a As(V). La solución resultante conteniendo principalmente As(V) fue tratada con FeCl_3 con un exceso de 100% sobre lo estequiométrico. La suspensión resultante fue filtrada y la solución clara resultante contenía una concentración de As menor a 0,1 mg/l. El sólido húmedo resultante fue secado a temperatura ambiente y a presión reducida. Este sólido fue sometido al test TCLP 1311 de la US EPA obteniéndose un lixiviado con menos de 1 mg/l de As evidenciando con ello la estabilidad ambiental de dicho sólido.

Reivindicaciones

1. Un proceso catalítico para la remoción y estabilización de arsénico desde efluentes industriales con alto contenido de Arsénico y metales tales como

Al, Cu, Zn, Pb, Sb, Si, Fe, Bi, Se, Hg, principalmente aquellos provenientes del lavado de gases de fundición de metales no ferrosos con altos contenidos de ácido sulfúrico o de efluentes provenientes de la remoción de Arsénico en procesos de potabilización de agua, **caracterizado por** las etapas de neutralización parcial, precipitación de sulfuros mediante sulfuros de sodio, calcio o amonio, separación y secado del precipitado, disolución alcalina del precipitado, neutralización de la solución resultante, oxidación del As(III) a As(V) mediante burbujeo con aire y la acción de un catalizador de Co(II), Ni(II) o Fe(II), precipitación con Fe(III) para obtención de un sólido complejo Fe(III)-As(V) que cumple a cabalidad con el test TCLP 1311 de la U.S.-EPA

2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 **caracterizado por** tratar efluentes industriales con un contenido de Arsénico entre 50 a 50.000 mg/l
3. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 **caracterizado por** el tratamiento de neutralización parcial con soluciones de bases tales como hidróxido de sodio, calcio o amonio para elevar el pH entre 2 a 3.
4. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 2 **caracterizado por** la precipitación de sulfuros de As(III) y As(V), Cu, Zn, Pb, Bi, Se, Hg y Fe mediante la contactación del efluente parcialmente neutralizado con sulfuros de Sodio, Calcio o hidrógeno.
5. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 3 **caracterizado por** la separación de los sulfuros en un sedimentador y producción de un suspensión con 0,5 a 5 % de sólidos y un efluente clarificado que puede ser recirculado a la etapa de lavado de gases o neutralizado para ser reutilizado en la preparación de soluciones de hidróxidos de sodio, calcio o amonio.
6. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 4 **caracterizado por** la eliminación de agua de la suspensión, en un filtro de banda y obtención de un sólido con un contenido de agua entre 30 a 80%.
7. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 5 **caracterizado por** la disolución de los sólidos mediante adición de hidróxido de sodio o de calcio o amonio para elevar el pH entre 9 a 11.
8. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 6 **caracterizado por** la neutralización del efluente tratado hasta pH 7 mediante dosificación de ácido sulfúrico, nítrico o clorhídrico.
9. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 7 **caracterizado por** la oxidación catalítica de As(III) a As(V) producido en la etapa anterior mediante oxidación con oxígeno y la acción de un catalizador consistente en iones Co(II), Ni(II) o Fe(II).
10. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 8 **caracterizado por** la precipitación de As(V) mediante la dosificación de Fe(III) en cantidad superior a la estequiometría Fe:As=1:1.
11. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 9 **caracterizado por** la separación y secado del sólido complejo Fe(III)-As(V) que cumple con el test TCLP 1322 de la U.S.EPA siendo en consecuencia estable ambientalmente.

Campo de la Invención

Esta invención esta en el campo de la remoción de metales y no-metales tóxicos, principalmente As, desde efluentes industriales ácidos residuales generados en el lavado de gases de fundiciones de metales no ferrosos en particular de fundiciones de Cobre y conseguir estabilizarlos ambientalmente, es decir que no sean considerados residuos sólidos no peligrosos de acuerdo al estandar de la U.S. EPA TCLP 1311.

Referencias citadas

Patentes U.S.A.

5,603,838, Misra, *et al*, February 18, 1997, "Process for removal of selenium and arsenic from aqueous streams"

5,820,966, Krause, *et al*, October 13, 1998, "Removal of arsenic from iron arsenic and sulfur dioxide containing solutions"

6,093,328, Santina; Peter F, July 25, 2000, "Method for removing toxic substances in water"

6,132,623, Nikolaidis, *et al*, October 17, 2000, "Immobilization of inorganic *arsenic* species using iron"

6,387,276, Nikolaidis, *et al*, May 14, 2002, "Immobilization of inorganic *arsenic* species using iron"

6,495,024, Lindroos, *et al*, December 17, 2002, "Method for the *removal of arsenic from sulfuric acid* solution"

6,197,201, Misra, *et al*, March 6, 2001, "Process for *removal* and stabilization of *arsenic* and selenium from aqueous streams and slurries"

Patentes chilenas

0513-1984, Rohrborn *et al*, "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 mediante extracción líquido-líquido"

0545-1986, Rohrborn *et al*, "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 mediante agregado de cal.

0864-1998, Rohrborn *et al*, "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 mediante compuestos de calcio.

Referencias citadas

Otras Referencias

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

Ghosh, M. M. and Yuan, J. R, "Adsorption of Inorganic and Organoarsenicals on Hydrous Oxides," *Environmental Progress*(1987)6(3):150-157.

Gupta, S. K. and Chen, K. Y, "Arsenic Removal by Adsorption," *Journal of Water Pollution Control Federation*(Mar.1978) 50(3):493.

Harper, T. R. and Kingham, N. W, "Removal of Arsenic from Wastewater Using Chemical Precipitation Methods," *Water Environmental Research*(1992)64(3):200-203.

Merrill, D. T. *et al*, "Field Evaluation of Arsenic and Selenium Removal by Iron Coprecipitation," *Environmental Progress*(1987)6(2):82-90.

"Chemistry of Arsenic Removal During Coagulation of Fe-Mn Oxidation" Marc Edwards, pp. 64-70 of *Journal AWWA*(Sep.1994)

Smedley P.L, Kinniburgh, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17(2002), 517-568.

