

MANEJO DE ARSENICO EN LA INDUSTRIA METALÚRGICA DEL COBRE EN CHILE

A. Valenzuela^{1,*}, K. Fytas¹ y M. Sánchez²

¹Department of Mining, Metallurgical and Materials Engineering, Laval University
Sainte-Foy, Quebec, Qc, Canada, G1K 7P4

²Departamento de Metalurgia, Universidad de Concepción
Casilla 53-C, Concepción, Chile

*Dirección actual: Comisión Chilena del Cobre, Unidad de Asuntos Internacionales y de Medio Ambiente,
Agustinas 1161, 4° piso, casilla 9493 Correo Central, Santiago, Chile, e-mail: avalenzu@cochilco.cl

RESUMEN

La presencia de concentraciones de arsénico en los concentrados de cobre y cobre-oro es uno de los mayores problemas ambientales para la industria metalúrgica Chilena, principalmente para las fundiciones de cobre.

Una nueva regulación medioambiental (Decreto Ley 165) limita el arsénico emitido a la atmósfera desde cada fundición y se han presentado diversos planes de reducción de emisiones en cada una de ellas. Como consecuencia de esto, habrá un aumento significativo en la cantidad de residuos de arsénico, los cuales deberán ser manejados en forma segura, ya sea para su recuperación o neutralización.

Este artículo analiza la situación ambiental en la industria metalúrgica Chilena, especialmente las soluciones que actualmente se han dado al manejo de arsénico, considerando que Chile es el mayor productor de cobre del mundo. El trabajo que forma parte de un proyecto desarrollado en la Universidad Laval, Depto. Ingeniería de Minas, Metalurgia y Materiales (Quebec, Canadá), se complementa con una acabada discusión y análisis bibliográfico actualizado.

INTRODUCCIÓN

Los principales problemas medioambientales asociados al sector minero en Chile y en el mundo son:

- Contaminación del aire debido a las emisiones de SO₂, material particulado y arsénico.
- Contaminación del agua producto de la descarga de efluentes líquidos que contienen material particulado, metales disueltos y ácidos.
- Contaminación del suelo.

- Riesgo presentado por el abandono de sitios mineros y tranques de relaves.

La industria metalúrgica, principalmente las fundiciones de cobre, es la principal fuente de emisiones de SO₂ en Chile. En 1994, ésta generó cerca del 92% del total de emisiones de SO₂ en el país debido al alto contenido de azufre en los minerales de cobre. Adicionalmente a las emisiones de SO₂, las fundiciones de cobre también emiten cantidades significantes de arsénico y material particulado a la atmósfera. En los últimos años, una importante reducción de las emisiones de estos contaminantes ha sido llevada a cabo, pero el problema permanece serio (Environment Canada, 1996).

Regulación y plan de reducción de emisiones de arsénico

En 1999, fue promulgado el Decreto Ley N° 165 (Regulación de arsénico emitido a la atmósfera), que debe ser cumplido por las fundiciones de cobre, con el objetivo de proteger la salud de la población que vive en los alrededores de las fuentes de emisión. La emisión máxima permitida de arsénico en la atmósfera (Tabla 1) no debiera exceder los estándares acordados a los tipos de fuentes y planes de descontaminación de cada fundición (CONAMA, 1999).

MANEJO DEL ARSENICO

En Chile, el arsénico se presenta principalmente asociado con minerales de cobre y oro-cobre. Los principales minerales de arsénico presentes en los concentrados Chilenos son enargita, arsenopirita, tenantita y realgar. La Tabla 2 muestra los análisis químicos de algunos concentrados que son alimentados a las fundiciones Chilenas (Valenzuela, 2000).

Tabla 1. Emisión máxima permitida de arsénico en la atmósfera (t/a)

Ubicación: provincia, región ^a	Fundición	Fusión de concentrado de cobre, t/a	Año		
			2000	2001 ^d	2003
El Loa, II	Chuquicamata	≥1.400.000	1.100	800	400 ^e
Antofagasta, II	Alto-norte	≥ 350.000	126	126	126
Copiapó, III	Paipote	≥ 200.000	42	42	34
Chañaral, III	Potrerosillos	≥ 500.000	1.450	800	150 ^f
Elqui, IV	El Indio ^b	≥ 80.000 ^c	200	200	200
San Felipe de Aconcagua, V	Chagres	≥ 350.000	95	95	95
Valparaíso, V	Ventanas	≥ 400.000	120	120	120
Cachapoal, VI	Caletones	≥1.100.000	1.880	375	375
Emisión total			5.013	2.558	1.500

^aEn esta norma se hace una diferenciación por zonas debido a que la ubicación geográfica de cada una de las fuentes reguladas está asociada a características meteorológicas, topográficas y con una distribución de recursos humanos y naturales diferentes entre cada una de ellas.

^bPlanta de tostación;

^cConcentrado de cobre-oro;

^dValores año 2002 similares al año 2001

^eSi no existieren asentamientos humanos, dentro de un radio de 8 kilómetros medidos desde la fuente emisora, no se aplicará este valor.

^fSi no existieren asentamientos humanos, dentro de un radio de 2,5 kilómetros medidos desde la fuente emisora, no se aplicará este valor.

Soluciones actuales

En Chile, la única producción de arsénico es en la forma de trióxido de arsénico, el cual es un subproducto del concentrado de oro-cobre producido en la mina El Indio, mientras las fundiciones El Teniente y Chuquicamata de Codelco tienen plantas de tratamiento de polvos de fundición, donde el arsénico es neutralizado como arseniato férrico. Además, todas las fundiciones tienen plantas de tratamiento de efluentes para la neutralización de arsénico, ya sea como arseniato férrico o arsenito/arseniato de calcio.

Tabla 2. Análisis químicos de concentrados Chilenos

Operación	Cu (%)	Fe (%)	S (%)	As (%)	Au g/t	Ag g/t
Chuquicamata	28-33	28.6	30.5	0.3-1.0	-	-
El Indio	23-25	18-20	32-36	8.0-8.5	18	275
Ventanas ¹	24-27	20-28	25-30	0.14-0.18	-	-
Caletones ²	31-33	21-25	29-32	0.23-0.35	-	-

¹ Mezcla de concentrados al reactor Teniente, ²Promedio entre Enero 99- Abril 2000

Recuperación de trióxido de arsénico

El proceso de tostación ha sido aplicado desde 1981 en la mina El Indio, IV región, para la recuperación de trióxido de arsénico y así obtener un concentrado de cobre más aceptable como alimentación a una fundición de cobre (Figura 1). La

planta posee 3 tostadores Nicols Herreshoff de 14 pisos y 6.5 metros de diámetro con una capacidad entre 6.5 y 7 t/h (Valenzuela, 2000)

En 1997, la planta instaló un scrubber para remover las trazas de As₂O₃ y material particulado desde los gases de la chimenea antes de su emisión a la atmósfera. Estudios isocinéticos en la chimenea mostraron que la eficiencia de recuperación de arsénico, aumentó desde 95%, dependiendo de la eficiencia en el filtro de mangas, la cual varió entre 80% a 96%, a alrededor de 98% (Valenzuela, 1999).

Neutralización de arsénico en Codelco-Chile

La División El Teniente desarrolló un proceso para tratar los polvos recuperados por los precipitadores electrostáticos del sistema de manejo de gases de la fundición Caletones. El proceso (Figura 2) comprende tres etapas: lixiviación ácida, lixiviación del bismuto y precipitación del arsénico como arseniato férrico (Valenzuela, 2000).

Por otra parte, los efluentes conteniendo arsénico generados por la planta de ácido sulfúrico son tratados en una planta de tratamiento de efluentes, donde la solución es neutralizada y el arsénico es precipitado como arsenito, CaAsO₂OH, y arseniato de calcio, Ca₂AsO₄(OH), seguido de una calcinación para obtener un producto estable, Ca₃(AsO₄)₂, (Vega, 2000). Sin embargo, en el último tiempo, problemas operacionales han impedido obtener un compuesto de arsénico estable, que ha obligado al almacenamiento

de 7.500 toneladas de este compuesto (12-18% As y 80% de sulfato de calcio) en bolsas llamadas *maxibags*. Recientemente, la División El Teniente suscribió un contrato con la compañía Hidronor para el procesamiento de residuos tóxicos con la cuenta ésta última en la comuna de Pudahuel en la región Metropolitana. Los residuos serán mezclados con cal molida y cemento para luego ser enterrados en un profundo depósito de seguridad (Revista Minería Chilena, 2000).

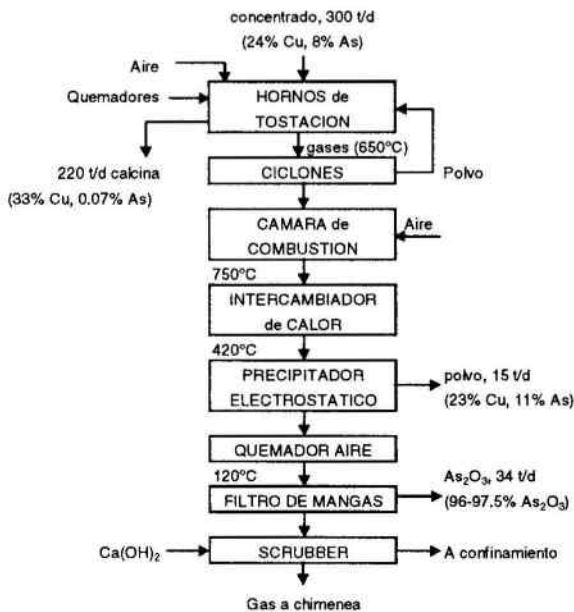


Figura 1. Planta de tostación El Indio (Buckingham, et al., 1999)

La División Chuquicamata también trata sus polvos de fundición en una planta hidrometalúrgica (Figura 3) recuperando el cobre y neutralizando el arsénico en los residuos de las operaciones de lixiviación donde éste precipitará *in situ* como arseniato férrico (Valenzuela, et al., 2000.)

Además, el efluente generado en la producción de ácido sulfúrico en la fundición Chuquicamata es neutralizado a pH 12, formando yeso hidratado y precipitando metales, tales como Cu, Fe, Pb, Zn, incluyendo el arsénico, el cual es precipitado como arsenito de calcio, $\text{CaAsO}_2(\text{OH})$. La pulpa obtenida es entonces transferida a un espesador, donde el overflow conteniendo el agua clara a pH 12 es reciclada al sistema de agua industrial, y los sólidos son filtrados para obtener un queque con una matriz predominante de sulfato de calcio bihidratado más conocido como yeso, conteniendo entre 3 a 6% As y 30 a 45% H_2O , el cual es transportado por camiones especiales para ser depositado en el sector de confinamiento de Montecristo (Pedreros, 1998). Variaciones de este proceso son usadas en las fundiciones Paipote, y Chagres (Rojas, 2000).

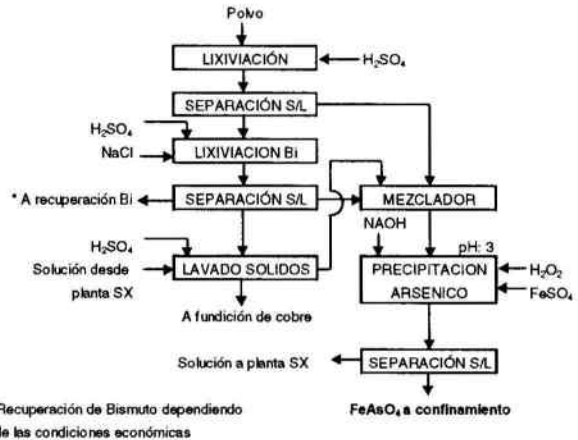


Figura 2. Planta de tratamiento de polvos de la División El Teniente (Valenzuela, et al., 2000)

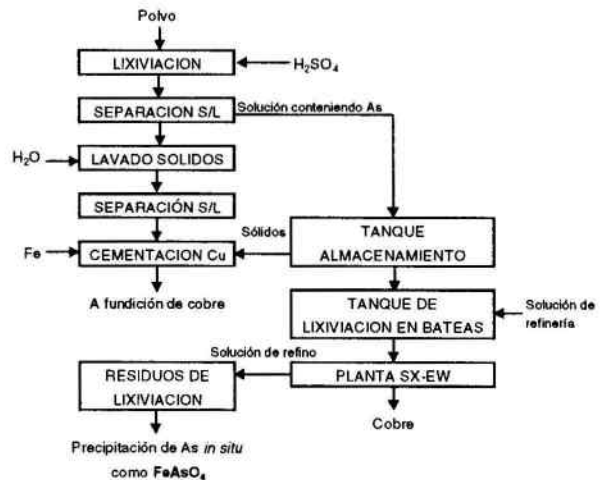


Figura 3. Planta de tratamiento de polvos de fundición en la División Chuquicamata (Valenzuela, et al., 2000)

En la División El Salvador, el efluente (30 m^3/h) de la planta de ácido sulfúrico de la fundición Potrerillos, conteniendo 26 g/L H^+ y 10 g/L As es neutralizado con lechada de cal a pH 11. El reactivo TMT 15 es adicionado para precipitar los metales pesados (Hg, Pb, Zn) y arsénico es precipitado como arsenito/arseniato de calcio (Figura 4). La pulpa es enviada a un espesador, el underflow es filtrado, y el queque (4 t/h) conteniendo 40% H_2O es enviado a confinamiento. El overflow conteniendo 100 ppm As es neutralizado adicionalmente a pH 8. Una solución de H_2O_2 es adicionada para oxidar el As(III) a As(V), y el arsénico es precipitado como arseniato férrico. La pulpa es entonces transferida a otro espesador donde el underflow es filtrado y el overflow es pasado por un filtro de arena para obtener finalmente un efluente tratado (50 m^3/h) conteniendo < 1 mg/L As (Lange, 1999; Rojas, et al., 1999).

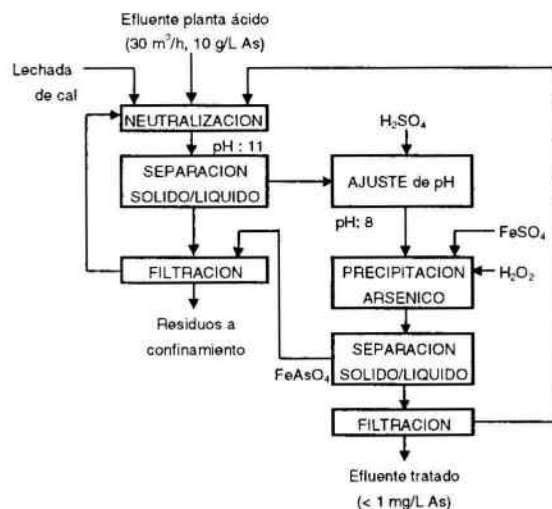


Figura 4. Planta de tratamiento de efluentes en la fundición Potrerillos (Lange, 1999)

CONCLUSIONES

Este artículo ha entregado una breve descripción de la situación medioambiental de la industria metalúrgica Chilena, especialmente las fundiciones de cobre, en lo que respecta a la regulación y actuales soluciones para el manejo de arsénico, considerando que Chile es el mayor productor de cobre del mundo.

El trióxido de arsénico, 97.5% As_2O_3 , es el único producto de arsénico recuperado en Chile, por tostación de un concentrado de oro-cobre en la mina El Indio, el cual resulta en un calcina teniendo < 0.1% As, haciéndolo muy aceptable como alimentación a una fundición de cobre. Por otra parte, el arsénico contenido en los polvos de fundición o efluentes de plantas de ácido sulfúrico es neutralizado, ya sea, como arseniato de hierro o arsenito/arseniato de calcio.

En comparación a la neutralización de arsénico desde polvos de fundición desde otras funciones en el mundo (por ejemplo, Japón, Canadá y los Estados Unidos), las formas más comúnmente usadas son: sulfuro de arsénico o arseniato férrico, donde los polvos son lixiviados con H_2SO_4 entre 25-130°C para recuperar Cu, Zn, Cd o Pb desde la solución, para luego precipitar el arsénico. El aire, H_2O_2 , o $KMnO_4$ son usados para oxidar el As (III) a As (V) a temperatura ambiente. En la compañía Kennecott Copper en los Estados Unidos, el arsénico es reducido a $HAsO_2$ usando $NaHSO_3$ y luego precipitado como As_2S_3 y $FeAsO_4$ usando $NaHS$ y $FeSO_4$, respectivamente.

Por otra parte, la industria metalúrgica mundial ha llevado a cabo la neutralización de arsénico desde soluciones formando arseniatos y arsenitos metálicos, por ejemplo, de Ca^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} debido a su baja solubilidad. El arsénico ha sido precipitado adicionando cal a la solución, obteniendo un compuesto de arseniato de calcio. Sin embargo, la solubilidad de este compuesto ha sido cuestionada, ya que bajo la influencia del CO_2 atmosférico, el arseniato de calcio se descompone a carbonato de calcio y libera el óxido de arsénico en la solución.

La calcinación de arsenitos/arseniatos de arsénico para producir un producto estable, $Ca_3(AsO_4)_2$, que luego es introducido en una matriz de cemento y cal ha sido bien investigada en Australia y los Estados Unidos, y ha sido utilizada en Japón y está operando en Chile como se ha descrito en este artículo. Arseniatos de calcio pueden ser efectivamente estabilizados en cemento y concreto. La cantidad de arseniato en el cemento no debiera exceder un 25% en peso, sino la estabilidad física del compuesto será fuertemente reducida.

Para climas áridos, tales como los del norte de Chile, la solidificación directa de arsénico con cemento Portland puede ser una alternativa ambiental y económicamente viable.

Para una estabilidad a largo plazo, la formación de otros compuestos más estables ha sido estudiada (Cu, Zn, Co, Ba, Hg, etc.), pero en la actualidad la industria metalúrgica ha adoptado la formación del arseniato férrico amorfo, donde una razón $Fe/As > 4$ es requerida para la formación de un compuesto mucho más insoluble (< 1 mg/L en el rango de pH 3–7) y estable en un largo plazo y donde la presencia de CO_2 no aumenta la solubilidad del arsénico.

Este proceso es efectivo para efluentes conteniendo bajas concentraciones de As. Sin embargo, para la fijación de arsénico en soluciones ricas en arsénico, la aplicación de este método llevaría a la generación de un gran volumen de residuos de gypsum/ferrihidróxido conteniendo arsénico, así el costo de neutralización de este método es considerablemente más alto que éste de la solidificación directa de trióxido de arsénico, pero en climas húmedos, por el momento, ésta parece ser la única ruta de neutralización ambientalmente segura.

Por otra parte, se ha establecido que el arseniato férrico cristalino (razón molar $Fe/As \approx 1$) conocido en la naturaleza como escorodita, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, es aproximadamente 100 veces menos soluble que el arseniato férrico amorfo y altas temperaturas favorecen su precipitación, el cual puede ser formado en condiciones a 150°C en autoclaves, una tecnología de un alto costo capital o a presión ambiente a 95°C, donde la precipitación de escorodita cristalina es

inducida adicionando "escorodita semilla" en la solución rica en arsénico, una lenta adición de Fe^{3+} , el cual nunca debe estar en exceso. De esta manera, $\approx 90\%$ del arsénico precipita para soluciones conteniendo entre 5 a 10 g/L As(V).

Es interesante hacer notar que no ha habido mejoras significantes e innovadoras en los métodos para remover arsénico desde soluciones de procesos en los últimos años. Sin embargo, sería interesante realizar pruebas industriales a escala piloto de la técnica de precipitación de escorodita desarrollada por el grupo de Hidrometalurgia de la Universidad McGill. Este método no requiere un autoclave, por lo tanto, la inversión de capital puede ser reducida

Actualmente, Chile es un gran generador de residuos de arsénico, debido a las regulaciones ambientales que limitan el arsénico emitido a la atmósfera desde fundiciones. Por lo tanto, un buen conocimiento de la química de soluciones, solubilidad y estabilidad a largo plazo de los compuestos de arsénico generados, será crucial para un manejo seguro de esta impureza en la industria metalúrgica. Ahora, si el arsénico puede ser recuperado, un conocimiento de la producción económicamente rentable de trióxido de arsénico o arsénico metálico sería una guía para la inversión en la construcción de plantas de recuperación de arsénico, y nuevos usos para el arsénico debieran ser desarrollados.

REFERENCIAS

- Buckingham, L., Wilson, L., Thomas, K., y Frostiak, J. Operation and Improvements at the El Indio Roasting Facility. *Proceeding-31st Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, CIM, Ottawa, Canada, paper 1, 1999.
- CONAMA. Norma de Emisión para la Regulación del Contaminante Arsénico Emitido al Aire. Ministerio Secretaría General de la Presidencia – Comisión Nacional del Medio Ambiente, 2000.
- Environment Canada. Environmental Management in Chile-Report, Chapter 4, 1996. Página web: http://www.naaec.gc.ca/english/canchile/report/chilerep4a_e.htm
- Lange, C. Tratamiento de Efluentes Líquidos. *Segunda Mesa Redonda Plantas de Acido Sulfúrico*, Escuela Ingeniería Química (Editor), Universidad Católica de Valparaíso, La Serena, Chile, 1999.
- Pedrerros, R. Confinamiento de Residuos Arsenicales de Plantas de Acido. *Primera Mesa Redonda Plantas de Acido*, Escuela de Ingeniería Química (Editor), Universidad Católica de Valparaíso, Viña del Mar, Chile, 1998.
- Revista Minería Chilena. Partió Traslado de Arsénico. N°231 y 233, Septiembre y Noviembre 2000. Página web: <http://www.editec.cl/mchilena>
- Rojas, S., López, C., y Roco, M. Puesta en Marcha Planta de Acido Sulfúrico-Fundición Potrerillos. *Segunda Mesa Redonda Plantas de Acido Sulfúrico*, Escuela Ingeniería Química (Editor), Universidad Católica de Valparaíso, La Serena, Chile, 1999.
- Rojas, P. Ingeniero de procesos A, Fundición Hernán Videla Lira (Paipote), comunicación privada, 2000/05/31.
- Valenzuela, P. CONAMA Chile, IV Región, comunicación privada, 1999/03/09.
- Valenzuela, A. "Arsenic Management in the Metallurgical Industry", Master of Sciences Thesis, Department of Mining, Metallurgy and Materials Engineering, Laval University, Quebec, Canada, 2000.
- Valenzuela, A., Fytas, K., and Sánchez, M. Arsenic Management in Pyrometallurgical Processes, Part II: Recovery and Disposal, in *V International Conference on Clean Technology for the Mining Industry*, Vol. II: Environmental Improvements in Mineral Processing and Extractive Metallurgy, M. Sánchez, F. Vergara and S. Castro (Editors), University of Concepción, Chile, 2000.
- Vega, D. Ingeniero Fundición Caletones, División El Teniente, Codelco-Chile, comunicación privada, 2000/05/16.