

Evolución de las propiedades mecánicas de un residuo de la metalurgia secundaria del aluminio estabilizado con yeso^(*)

H. Tayibi*, C. Pérez*, F.A. López* y A. López-Delgado*

Resumen El polvo de aluminio es un residuo de la metalurgia secundaria del aluminio, generado en la molienda y clasificación de las escorias resultantes de los procesos de fusión de chatarras. Se considera un residuo peligroso debido a su elevada reactividad al entrar en contacto con la humedad ambiental (producción de metano, amoníaco y sulfuro de hidrógeno, entre otros), su potencial aluminotermia y su contenido en metales pesados lixiviables. Conforme a la entrada en vigor de la nueva Directiva Europea sobre vertederos, así como a la implementación de la Directiva sobre Control Integrado y Prevención de la Contaminación, que obliga a transformar los residuos peligrosos en materiales inertes antes de su almacenamiento, se ha desarrollado un procedimiento de Estabilización/Solidificación (E/S) del polvo de aluminio, basado en la fuerte acción deshidratante del yeso. El objetivo, además de la obtención de un material menos reactivo, era conseguir unos aglomerados consistentes que pudieran ser fácilmente transportados y manipulados. En este trabajo, se ha estudiado la evolución de las propiedades mecánicas, tales como las resistencias a flexotracción, a compresión y dureza Brinell de los aglomerados obtenidos por fraguado del polvo de aluminio con yeso, obteniéndose unos resultados que permiten asegurar un fácil transporte y almacenamiento del residuo.

Palabras clave Polvo de aluminio. Residuo peligroso. Estabilización/Solidificación. Reactividad. Propiedades mecánicas.

Evolution of mechanical properties of a residue from the secondary aluminum remelting industry stabilized with gypsum

Abstract Aluminium dust from aluminium remelting industry is a hazardous residue because of its high reactivity in the presence of water (production of ammonia, methane, hydrogen sulphide ...), potential aluminothermy and its content in leaching heavy metals. In order to apply the new European Directive about landfill of waste, a Stabilization/Solidification (S/S) process was developed in the CENIM with the aim of decreasing its reactivity and to assure an easy transport and storage of the residue. Gypsum was used as a binder material. This work summarizes the study of the mechanical properties of the stabilized residue in comparison with the gypsum ones. The reactivity of the dust, before and after the S/S process was investigated by analysing the ammonia and metallic aluminium.

Keywords Aluminium dust. Hazardous waste. Stabilisation/Solidification. Reactivity. Mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

La obtención del aluminio secundario mediante fusión de chatarras y otros subproductos de aluminio (virutas, recortes, cárter, escorias, etc.) genera, principalmente, varios tipos de escorias que se clasifican, según sus contenidos, en aluminio y sales^[1 y 2]. En general, el tratamiento de dichas escorias consiste en la molienda, trituración y posterior clasificación granulométrica. Las fracciones más gruesas presentan un mayor contenido metálico y se comercializan para diversos usos dentro del propio sector o de otros sectores metalúrgicos (escoria sintética, desoxidante en la metalurgia de cuchara, etc.). Ade-

más, en las operaciones de molienda se generan unos sólidos pulverulentos, de granulometría muy fina, que son captados mediante aspiración y tratados en filtros de mangas. Estos finos de granulometría inferior a 50 μm constituyen el llamado polvo de aluminio^[2]. Desde un punto de vista ambiental, son considerados como residuos tóxicos y peligrosos (RTP)^[3], debido a su alta reactividad en presencia de agua o humedad ambiental (generación de gases: H_2 , CH_4 , NH_3 y H_2S), así como generación de calor y posible aluminotermia. Tradicionalmente, la gestión de este residuo consistía en su almacenamiento en depósitos de seguridad. Sin embargo, la entrada en vigor de la nueva directiva

(*) Trabajo recibido el día 17 de septiembre de 2004 y aceptado en su forma final el día 30 de marzo de 2005.

(*) Dpto. Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid.

europea sobre vertederos (Directiva Europea 2001 COM (97)105 final; 97/0085 (SYN))^[4] y la implementación de la Directiva sobre el "Control Integrado y Prevención de la Contaminación" (IPPC)^[5], que obliga a transformar los residuos peligrosos en material inerte antes de su almacenamiento, hace necesario el desarrollo de procesos de pre-tratamiento, previos a la disposición de estos residuos en vertedero.

Respecto al tratamiento del polvo de aluminio, en la bibliografía sólo se encuentran los trabajos de López *et al.*^[2 y 6], en los que se estudia la hidrólisis como procedimiento para disminuir la reactividad de este residuo.

Los procesos de Estabilización/Solidificación (E/S) se han utilizado ampliamente en la gestión de los residuos peligrosos, estando actualmente calificados como la "mejor tecnología disponible con viabilidad demostrada" para el tratamiento de residuos^[7]. Los aglomerantes más utilizados, generalmente, en este proceso son el cemento Pórtland y/o cenizas volantes procedentes de centrales de carbón termoeléctricas, silicato de sodio y bentonita^[8 y 9]. Estos aditivos son aplicables a diversos tipos de residuos, entre ellos, lodos y suelos contaminados con metales pesados (especialmente Pb), aceites y grasas, compuestos volátiles y semivolátiles, PCBs y a los polvos de horno eléctrico. Otros aditivos, como la cal y materiales pozolánicos, han sido utilizados, también, en el acondicionamiento de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR)^[10], así como para la E/S de residuos con alto contenido en aceites y alquitrán^[11-13]. Sin embargo, no se encuentran en la bibliografía referencias respecto a la utilización de yeso como material aglomerante para el tratamiento de residuos.

En este trabajo se ha desarrollado un procedimiento de E/S del polvo de aluminio basado en la fuerte acción deshidratante del yeso^[14 y 15]. El objetivo, además de la obtención de un material inerte, fue conseguir unos aglomerados consistentes que pudieran asegurar un fácil transporte y almacenamiento del residuo. Además, se ha estudiado la evolución de las propiedades mecánicas tales como las resistencias a flexotracción, a compresión y dureza Brinell, de los aglomerados obtenidos por fraguado del polvo de aluminio con yeso.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados en este estudio han sido el polvo de aluminio procedente de una instala-

ción de recuperación de chatarras de aluminio situada en la comunidad de Madrid y yeso comercial empleado en la construcción (Iberyeso San Martín, tipo YF).

La composición química semicuantitativa del polvo de aluminio (PAL) se determinó mediante fluorescencia de rayos X, utilizando un espectrómetro tipo Philips modelo PW-1404. El análisis químico de los metales se realizó mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) (Varian, mod. Spectra AA-220 FS). La caracterización mineralógica se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), (Philips, mod. PW1710). Para cuantificar el contenido en aluminio metálico, las muestras se trataron con ácido clorhídrico al 10 % durante 1h y con calentamiento suave. Transcurrido ese tiempo, las suspensiones se filtraron, determinándose el contenido de aluminio en el filtrado mediante EAA.

El proceso de E/S consistió en realizar mezclas de PAL con yeso, en diferentes proporciones y, a continuación, añadir el agua correspondiente para el proceso de fraguado. La pasta obtenida se introdujo en unos moldes de acero (dimensión interior de 160 mm x 40 mm x 40 mm). En el proceso de obtención de probetas se siguió la Norma UNE 102031-99^[16]. Las probetas (dentro de los moldes) se introdujeron en cámara húmeda (27-29 °C de temperatura y 90 ± 5 % de humedad relativa) durante un periodo de 30-50 min, al cabo del cual fueron desmoldadas e introducidas de nuevo en la cámara durante 5 d. Después, se mantuvieron durante dos días más en estufa a temperatura de 40 ± 2 °C. Así, se obtuvieron unos materiales monolíticos (probetas) que permitieron el estudio de sus propiedades mecánicas según Norma UNE 102031-99^[16]. La resistencia a compresión y flexotracción se realizó mediante el equipo Ibertest modelo Autotest - 200/SWC, escala: 10 KN, gradiente de velocidad: Flexotracción 0,05 KN/s; Compresión 2,4 KN/s. Para la determinación de la dureza Brinell se empleó una máquina 5 T con Bola de 10 mm, escala 200 N.

Las relaciones PAL/yeso (% en peso) estudiadas han sido las siguientes: 0/100 (Y100 %), 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 65/35, 70/30 y 90/10.

Los aspectos estructurales y las asociaciones mineralógicas de las muestras de PAL, antes y después de los tratamientos empleados, se investigaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio Jeol modelo JXA-840.

Finalmente, se determinó la reactividad de las muestras mediante la determinación de los contenidos en NH₃ y en aluminio metálico. El amoníaco se determinó mediante destilación por arrastre de vapor en medio alcalino (disolución de NaOH al 35 % (peso)) y posterior captura de los gases en una solución absorbente (ácido bórico), empleando un destilador automático Velp Scientifica. La solución conteniendo iones amonio fue valorada con HCl 0,1 N. El aluminio metálico se determinó como se ha indicado más arriba.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización físico-química y mineralógica del polvo de aluminio

El PAL presenta una granulometría muy fina, con tamaño de partícula inferior a 50 µm. Se considera un material reactivo debido a sus contenidos en Al metálico, AlN, Al₄C₃ y Al₂S₃ [6] que, en su reacción con el agua, generan gases tóxicos como H₂, NH₃, CH₄ y H₂S, según las siguientes reacciones:



Tabla I. Composición química de PAL (% en peso)

Table I. Chemical composition of PAL (% en weigh)

Elemento	%
Al total	34,57
Al metálico	22,99
Sí	3,59
Na	1,87
Mg	5,17
S	0,36
K	0,54
Ca	2,28
Fe	1,51
Zn	1,20
Cl	0,75
F	4,09
N	3,14

Su composición química inicial se recoge en la tabla I. Se observa que el PAL muestra un alto contenido en aluminio metálico, así como contenidos significativos en silicio, magnesio, calcio, hierro, sodio y fluoruros (procedentes de los fundentes empleados en el proceso de fusión).

El análisis mediante DRX (Fig. 1) mostró que las principales fases cristalinas presentes son óxidos de aluminio, tipo corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y espinela (MgAl_2O_4), cuarzo (SiO_2), magnetita (Fe_3O_4), aluminio y silicio metálicos así como nitruro, carburo y sulfuro de aluminio y trazas de wustita (FeO).

Algunos de los aspectos de la morfología del PAL, obtenidos mediante MEB, se muestran en la figura 2 dónde puede verse que este material está formado por partículas muy finas de tamaño y heterogéneas en cuanto a la forma.

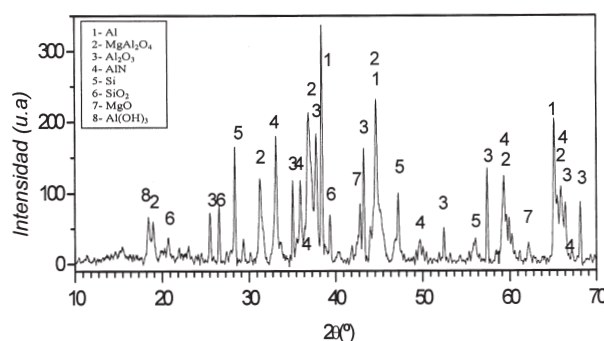


Figura 1. Diagrama de DRX del PAL inicial.

Figure 1. XRD pattern of the initial PAL.

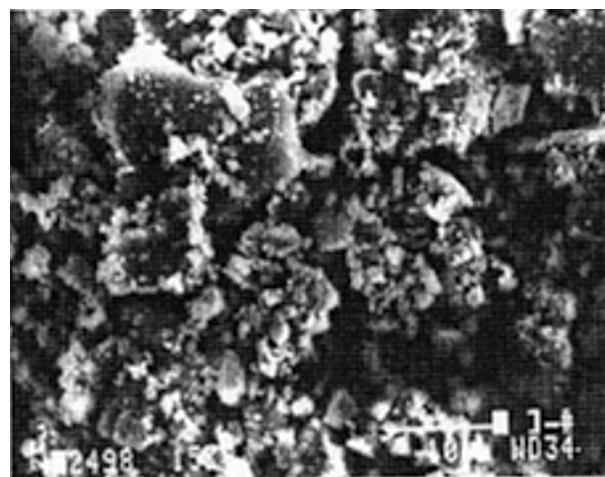


Figura 2. Micrografía MEB del PAL.

Figure 2. Micrography SEM of PAL.

3.2. Estudio de las propiedades mecánicas de los materiales monolíticos

El estudio de las propiedades mecánicas de los materiales monolíticos obtenidos por fraguado del PAL con yeso, cuyo aspecto se muestra en la figura 3, se llevó a cabo utilizando diferentes mezclas de PAL/yeso. Los resultados obtenidos en ensayos de resistencia mecánica a compresión, flexotracción y de la dureza Brinell en función del porcentaje de yeso en la mezcla se muestran en la figura 4.

Se aprecia que, en todas las mezclas estudiadas, los valores de la dureza Brinell así como los de la resistencia a compresión, son más altos que los del yeso, incluso se ha podido comprobar, especialmente en la dureza Brinell, que estos valores se in-

crementan con el aumento del contenido en PAL en la mezcla. También se observa que la resistencia a flexotracción de las probetas fabricadas a partir de 50 % de yeso es mayor que en las probetas fabricadas sólo con yeso. En general, a proporciones de polvo inferiores al 50 % se obtienen materiales monolíticos con mejores propiedades mecánicas que el yeso 100 %, por lo que cabría pensar en su posible utilización por ciertos sectores industriales como, por ejemplo, en el campo de ingeniería civil y material de construcción.

En las figuras 5 y 6 se presentan dos aspectos de las superficies de fracturas correspondientes al yeso y a la mezcla PAL/yeso 50/50 respectivamente.

En comparación con la microfotografía del yeso fraguado (Fig. 5), donde se observan cristales

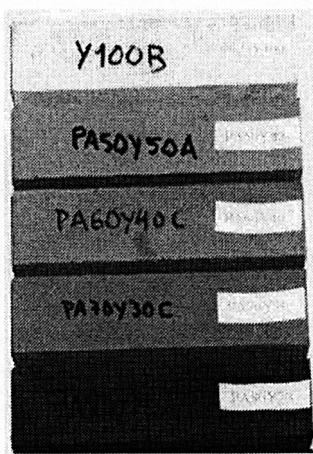


Figura 3. Aspecto de los materiales monolíticos obtenidos por el proceso de E/S del PAL con yeso.

Figure 3. Aspect of the monolithic materials obtained from the E/S process of PAL with gypsum.

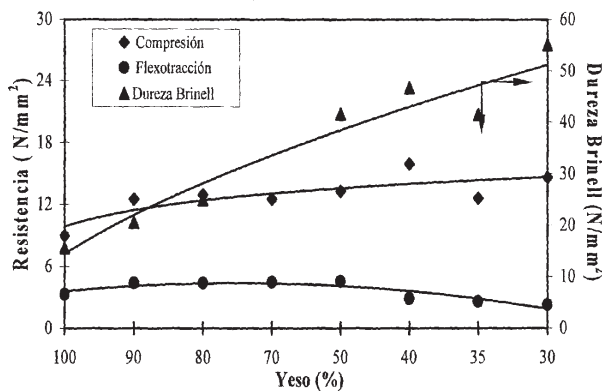


Figura 4. Evolución de las propiedades mecánicas del PAL en función del % de yeso.

Figure 4. Evolution of the mechanical properties of PAL in function of the % of gypsum.

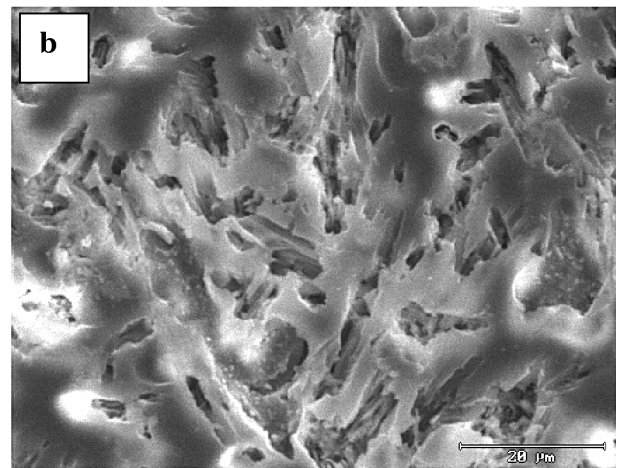
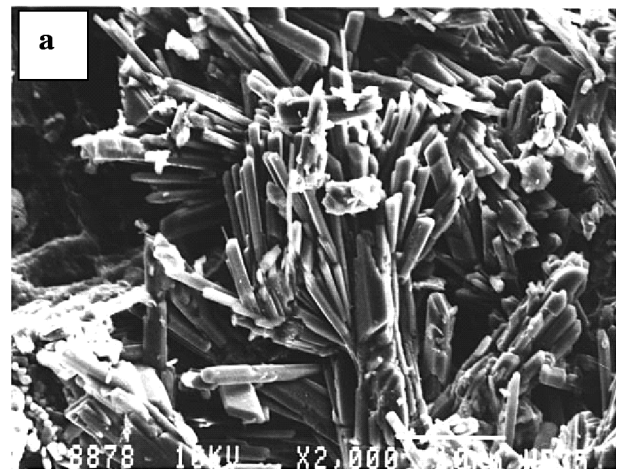


Figura 5. Micrografía MEB de una muestra de yeso comercial fraguado; (a) zona de fractura y (b) zona de fractura pulida.

Figure 5. Micrography SEM of a sample of commercial cured gypsum; (a) zone of fracture and (b) zone of polished fracture.

tabulares de diferentes tamaños, en la figura 6, correspondiente a la zona de fractura de la mezcla 50/50, se aprecia, además de la presencia de algunos cristales tabulares, la gran compactación de los granos, lo que podría justificar la mayor resistencia a compresión. En las imágenes correspondientes a las muestras pulidas se puede observar una mayor densificación en el caso de la mezcla 50/50.

3.3. Estudio de la reactividad de los sólidos monolíticos

El estudio de la reactividad de las mezclas PAL/yeso se ha centrado en la determinación de las emisiones de NH_3 y de los contenidos en aluminio metálico, con objeto de determinar si el fraguado conduce a unos materiales menos reactivos.

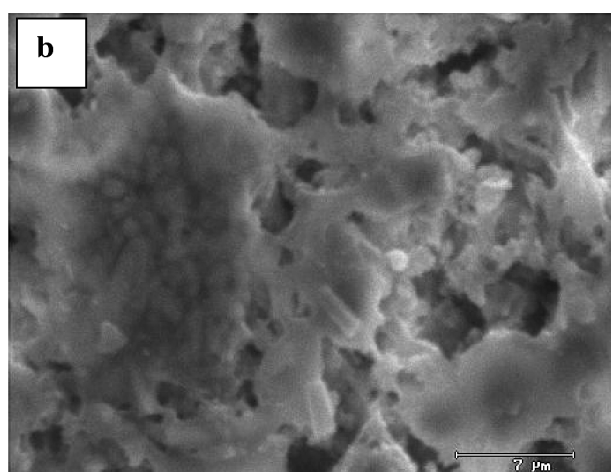
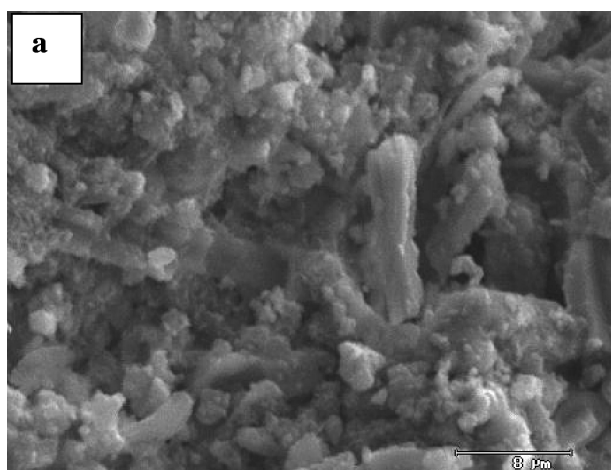


Figura 6. Micrografía MEB de la muestra PAL/yeso 50/50; (a) zona de fractura y (b) zona de fractura pulida.

Figure 6. Micrography SEM of the sample PAL/gypsum 50/50; (a) zone of fracture and (b) zone of polished fracture.

Las figuras 7 y 8 muestran la evolución de las emisiones de NH_3 y del contenido en aluminio metálico, respectivamente, en función del porcentaje de yeso en la mezcla.

Se observa que el contenido en aluminio metálico en las diferentes mezclas PAL/yeso estudiadas, así como el porcentaje de amoníaco generado por las mismas disminuyen al aumentar la cantidad de yeso aportada a la mezcla. Como se observa, estas disminuciones no sólo se atribuyen a un efecto de dilución de la muestra, si no al propio proceso de E/S. Así, se puede destacar que, con un aporte de yeso relativamente bajo (~30 %), se consigue una

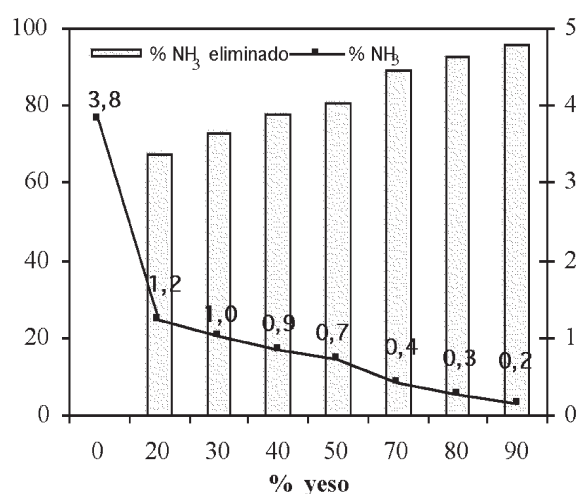


Figura 7. Evolución de la emisión de NH_3 junto con el porcentaje eliminado en las diferentes mezclas del PAL/yeso.

Figure 7. Evolution of the NH_3 emissions and the percentage eliminated in the different mixtures of PAL/gypsum.

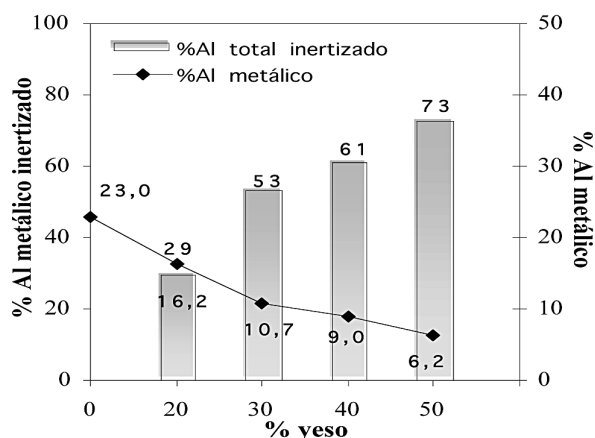


Figura 8. Evolución del contenido de Al metálico junto con el porcentaje inertizado en las diferentes mezclas del PAL/yeso.

Figure 8. Evolution of the Al metallic contents and the percentage hydrolysed in the different mixtures of PAL/gypsum.

disminución en el contenido de aluminio metálico del ~55 % y hasta un 75 % para la eliminación de amoníaco. Para porcentaje de yeso en la mezcla del 50 %, se consiguen unos valores de disminución de aluminio y de amoníaco superiores al 70 y 80 %, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

El proceso de E/S del polvo de aluminio con yeso ha permitido, en primer lugar, obtener unos aglomerados con unas características mecánicas que facilitan considerablemente la manejabilidad, transporte y almacenamiento del residuo, resolviéndose de esta forma uno de los problemas que presenta la gestión de este material debido a su granulometría excesivamente baja. En segundo lugar, se obtienen materiales de muy baja reactividad en comparación con la del polvo inicial, lo que permite su disposición en vertederos según la legislación vigente. El proceso es sencillo y de bajo coste, permitiendo la adaptación de la relación residuo/yeso a las aplicaciones o destino final del material; así, para las mezclas con porcentajes altos de residuo su destino será el vertedero, mientras que las mezclas con porcentajes altos de yeso conllevan a la obtención de materiales cerámicos que pueden tener diferentes aplicaciones en el campo de la construcción. También, hay que destacar la posibilidad de utilizar e incorporar subproductos al proceso, revalorizándolos a través del mismo, como por ejemplo yesos residuales procedentes de otros procesos industriales.

REFERENCIAS

- [1] I. ALFARO, *Fundición* 244 (1981), 45-84.
- [2] F. A. LÓPEZ, C. PEÑA AND A. LÓPEZ-DELGADO, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 51, (2001), 903-912.
- [3] *Guía para la Definición y Clasificación de Residuos Peligrosos* (CEPIS, 1993).
- [4] *Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste.*
- [5] *Reference document on best available techniques in non ferrous metals industries, IPPC Directive European Commission.* Institute for Prospective Technological Studies. Ed. Directorate-General Joint Research Centre. Seville, Spain, July (1999).
- [6] F. A. LÓPEZ, J. MEDINA, A. GUTIÉRREZ, H. TAYIBI, C. PEÑA Y A. LÓPEZ-DELGADO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 389-394.
- [7] E. F. ARNIELLA, L.J. BLYTHE, *Chem. Eng.* (1990) 92-102.
- [8] J. R. CONNER, *Van Nostrand Reinhol.* New York (1990) 692.
- [9] E. F. BARTH, *Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes.* Noyes Data Corporation, Park Ridge (1990).
- [10] H. ROEDIGER, *Using quicklime. Operations Forum* (1987).
- [11] R. CHESTNUT, J. J. COLUSSI, D. J. FROST, W. E. KEEN AND M. C. RADUTA, Patent: US4514307 (1985).
- [12] W. C. ANDERSON, ed., *Innovative Site Remediation Tech., V. 4. MD: Amer. Acad. of Environ. Engineers* (1994).
- [13] A. L. DUPONT, *Treatment of Liquid Waste Containing Heavy Metals, Radionuclides and Organics.* Topic n°. 43. Arlington, VA: National Lime Assoc. (1998).
- [14] F. A. LÓPEZ Y A. LÓPEZ-DELGADO, Patente 200200313 (2002).
- [15] H. TAYIBI, Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [16] *Norma Española UNE 102031* (1999).