

## Fijación de arsénico en fase gas con hematita sólida

E. Balladares\*, A. González\*\*, R. Parra\*\*\* y M. Sánchez\*\*\*

**Resumen** Se estudió, a escala laboratorio, la factibilidad de obtener arseniato férrico a partir de una corriente gaseosa rica en arsénico, en contacto con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se analizó la estabilidad termodinámica del sistema Fe-As-O a fin de verificar las condiciones de formación de compuestos del tipo  $\text{Fe}_x\text{As}_y\text{O}_z$ . Se usó una muestra de hematita suspendida de una balanza termogravimétrica. El gas  $\text{As}_4\text{O}_6$  fue generado a partir de  $\text{As}_2\text{O}_3$  sólido y se hizo circular a través del óxido de hierro. Las muestras obtenidas fueron analizadas químicamente y mediante DRX, verificándose la formación de cantidades menores de  $\text{FeAsO}_4$ ,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ . Se estudió el efecto de porosidad, temperatura y presión parcial de oxígeno. La mayor conversión obtenida fue de 10 %, a 800 °C,  $p_{\text{O}_2} = 50$  % y porosidad = 0,883.

**Palabras clave** Fijación de arsénico. Contaminación ambiental. Arseniato férrico. Gases de fundición. Tratamiento de efluentes.

### Fixing arsenic contained in a gas phase using solid hematite

**Abstract** Feasibility to obtain ferric arsenate starting from arsenic containing gas in contact with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  has been studied. Thermodynamic stability of the system Fe-As-O was analysed in order to verify conditions to form  $\text{Fe}_x\text{As}_y\text{O}_z$  type compounds. Experiments were made using a hematite sample suspended in a thermogravimetric device.  $\text{As}_4\text{O}_6$  was generated starting from solid  $\text{As}_2\text{O}_3$  which was circulating through the iron oxide. Final samples were analysed chemically and by means of DRX, verifying the formation of  $\text{FeAsO}_4$ ,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  in small quantities. Tests in porous bed and pellets were carried out, studying the effect of: porosity, temperature and oxygen potential. The largest conversion obtained was 10 % at 800 °C,  $p_{\text{O}_2} = 50$  % and porosity = 0.883.

**Keywords** Arsenic fixation. Environmental contamination. Ferric arsenate. Smelting off gases. Waste treatment.

## 1. INTRODUCCIÓN

La presencia del arsénico en los minerales sulfurados de cobre ha aumentado de manera sostenida en las últimas décadas, lo que plantea grandes desafíos dado el estricto marco legal existente en el nuevo escenario global de protección del ambiente.

Aún cuando la bibliografía que trata la problemática de fijar el arsénico es profusa, llama particularmente la atención que una parte mínima de ella esté orientada a tratar la retención del arsénico en fase gas, privilegiándose su tratamiento en medio acuoso<sup>[1]</sup>. Más aún, los escasos estudios

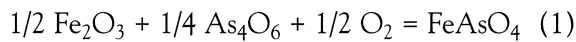
tratan de análisis termodinámicos de los sistemas As-S-O<sup>[2]</sup> y Fe-As-S-O<sup>[3]</sup>. Un número importante de trabajos está dedicado a determinaciones de cinética y mecanismos de eliminación de arsénico durante el tratamiento de minerales sulfurados de cobre tales como enargita<sup>[4]</sup>. Además, existen trabajos que investigan la eliminación del arsénico desde las fases condensadas, aprovechando la alta presión de vapor del arsénico y sus compuestos tanto en atmósferas reductoras como oxidantes<sup>[5]</sup>. No obstante lo anterior, y dada la factibilidad termodinámica de formar  $\text{FeAsO}_4$  a partir de arsénico contenido en efluentes gaseosos en contacto con óxidos de hierro, es posible fijar este elemento en fase sólida. Este

(\*) Estudiante, Tesis MSc., Dpto. Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.

(\*\*) Estudiante, Tesis Ing., Dpto. Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.

(\*\*\*) Profesor, Dpto. Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.

compuesto es estable en condiciones ambientales<sup>[6]</sup>, obteniéndose un producto de fácil y segura disposición. La fijación del arsénico, en tales condiciones, se supone procede de acuerdo a la reacción:



$$\Delta G^\circ = -29956 + 18,54 T^{[7]}$$

Además, este compuesto es estable en presencia del  $\text{SO}_2$  del ambiente, a diferencia del arseniato de calcio, lo que asegura que el hierro no se sulfatará, con el riesgo de aumentar la solubilidad de los compuestos producidos.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las pruebas se realizaron utilizando una balanza termogravimétrica de la cual se suspendió una muestra de hematita. Un flujo ascendente de gas de reacción, rico en  $\text{As}_4\text{O}_6$  (g) y  $\text{O}_2$  (g), se hizo circular a través del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (s) para generar una atmósfera arseniacal oxidante en la superficie de reacción del óxido de hierro. El  $\text{As}_4\text{O}_6$  (g) se generó a partir de  $\text{As}_2\text{O}_3$  (s) en el segmento inferior del horno a una temperatura de 300 °C a fin de mantener un flujo de  $\text{As}_4\text{O}_6$  (g) constante sobre la interfase de reacción. El sistema se instaló dentro de un horno eléctrico que tenía su parte inferior cerrada herméticamente con el propósito de mantener una atmósfera controlada en la zona de reacción. Se elaboró un programa computacional que permitió capturar la señal de peso instantánea desde la balanza y almacenarla en un archivo de datos para su posterior procesamiento. De este modo, la evolución del peso de la muestra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  correspondía a la velocidad de formación de compuestos Fe-As-O que se esperaba tuviera lugar según la reacción (1).

Se estudió el efecto de la presión parcial de oxígeno (10, 50 y 90 %) y la temperatura (600, 700, 800 y 900 °C) sobre la velocidad de fijación de arsénico en la hematita sólida. También, se analizó el efecto de la porosidad comparando los resultados del lecho poroso ( $\epsilon = 0,883$ ) con pellets de diferentes porosidades ( $\epsilon = 0,737$  y  $\epsilon = 0,549$ ).

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Efecto del tiempo de reacción

La figura 1 muestra el efecto del tiempo de reacción sobre la retención de arsénico en un lecho

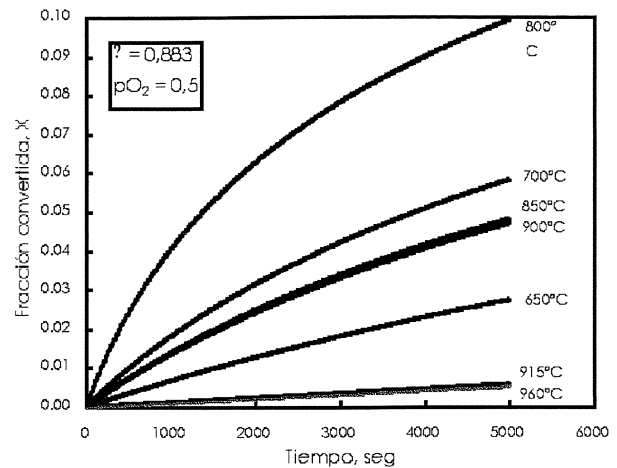


Figura 1. Retención de arsénico en función del tiempo.

Figure 1. Arsenic conversion in function of the time.

poroso de hematita a diferentes temperaturas para una presión parcial de oxígeno,  $p\text{O}_2 = 0,5$  atm. La conversión del lecho (retención de arsénico) se calculó a partir de las mediciones de pérdida de peso instantáneas y está dada por:  $X = (W_t - W_i)/(W_\infty - W_t)$ , donde  $W_t$  es el peso instantáneo,  $W_i$  es el peso de la muestra inicial y  $W_\infty$  es el peso de la muestra para obtener un 100 % de conversión de acuerdo a la reacción (1).

Se puede observar que la velocidad de reacción disminuye continuamente, en particular, desde los 30 min en adelante.

### 3.2. Efecto de la temperatura

En la figura 2 se muestra la conversión obtenida al cabo de 80 min de reacción para los ensayos en

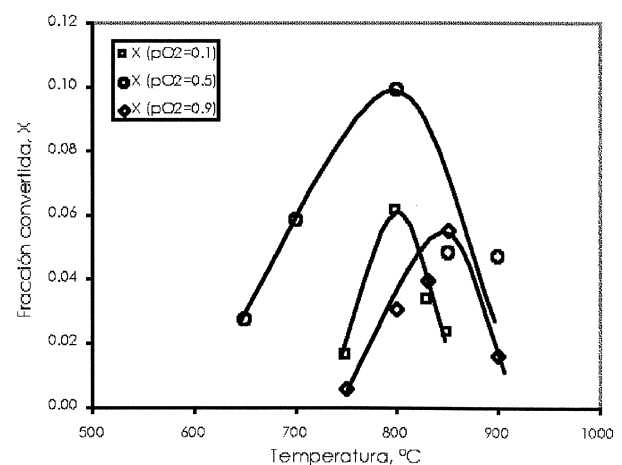


Figura 2. Retención de arsénico en función de la temperatura.

Figure 2. Arsenic conversion in function of the temperature.

lecho poroso. En esta figura se observa, claramente, que la fijación de arsénico aumenta con la temperatura hasta alrededor de los 800 °C. Para temperaturas superiores a ésta el grado de conversión decrece, sustancialmente, con el aumento de la temperatura. Similar comportamiento fue encontrado para las experiencias en las que se utilizó pellets, encontrándose un máximo en el intervalo 800 a 830 °C. Respecto de compuestos formados, tal como se discutirá en el capítulo siguiente, la temperatura no tendría un efecto sobre la forma en que el arsénico se fija sobre el óxido de hierro.

### 3.3. Efecto de la presión parcial de oxígeno

El efecto de la presión parcial de oxígeno fue estudiado usando pellets de dos porosidades y un lecho poroso, a tres diferentes presiones parciales de oxígeno,  $pO_2 = 0,1, 0,5$  y  $0,9$  (atm). De la figura 3, que muestra los resultados en lecho poroso, se observa que la fijación de arsénico aumenta en un 100 % para un incremento de la presión parcial de oxígeno de 0,1 a 0,5 (atm). No obstante, un aumento en el contenido de oxígeno en la atmósfera gaseosa, más allá de 0,5 (atm), ocasiona una disminución de la retención hasta niveles, incluso, inferiores (en algunos casos) a los obtenidos para  $pO_2 = 0,1$  (atm). Similar tendencia se observó en el caso de los pellets.

### 3.4. Efecto de la porosidad

La figura 4 muestra el efecto de la porosidad sobre el grado de reacción en una atmósfera que contenía 50 % de  $O_2$ . De tal figura, se observa que

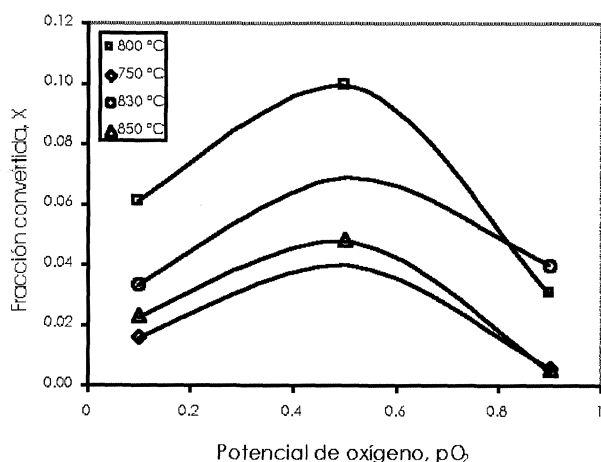


Figura 3. Retención de arsénico como función del  $pO_2$ .

Figure 3. Arsenic conversion as a function of  $pO_2$ .

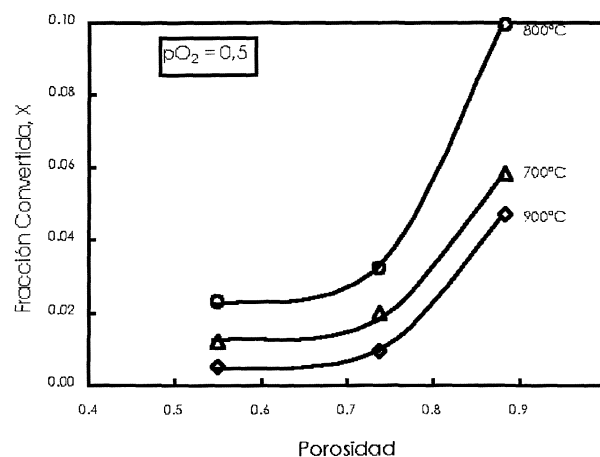


Figura 4. Retención de arsénico como función de la porosidad.

Figure 4. Arsenic conversion as a function of porosity.

para las tres temperaturas, la muestra más porosa ( $\epsilon_{lecho} = 0,883$ ) sufrió las mayores conversiones, disminuyendo notoriamente para porosidades inferiores ( $\epsilon_{pellets} = 0,737$  y  $0,549$ ). Lo anterior, indicaría la fuerte dependencia de la superficie de reacción disponible sobre el grado de reacción.

### 3.5. Modelo cinético

Los datos experimentales obtenidos se evaluaron a través de análisis de regresión por mínimos cuadrados. Se consideró el ajuste de diversos modelos cinéticos, entre estos:

Modelo de núcleo recesivo	$g(X) = 1 - (1-X)^{1/F}$
Cinética de nucleación y crecimiento	$g(X) = (1-X)^{-m} - 1$
Cinética de ley de potencia	$g(X) = [-\ln(1-X)]^{1/n}$
Modelo de obstrucción de poros	$g(X) = \exp((X/\lambda) - 1)$

Aún cuando no es usual encontrar cinéticas de obstrucción de poros, en este caso, fue la que presentó el mejor ajuste. De acuerdo con esto, la conversión de  $Fe_2O_3$  a  $FeAsO_4$  puede ser representada por la expresión cinética siguiente:

$$X = \lambda \ln(1 + t/k) \quad (2)$$

En la expresión (2),  $k$  tiene relación con el número de poros y  $\lambda$  es un parámetro que se relaciona con el grado de obstrucción de ellos. No obstante, aunque  $\lambda$  varía con la temperatura, se encontró que un valor de  $\lambda = 0,05$  describía de manera adecuada los datos experimentales.

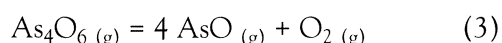
### 3.6. Caracterización de productos de reacción

La identificación de los compuestos producidos se efectuó mediante DRX. Se analizaron los productos generados bajo diferentes condiciones experimentales, encontrándose poca diferencia en cuanto a los compuestos formados. Por ejemplo, los patrones de difracción correspondientes a dos pruebas realizadas bajo una atmósfera con 50 % de oxígeno, una, con lecho poroso a 800 °C y, la otra, con pellet de porosidad  $\varepsilon = 0,737$  a 700 °C, confirman que, en el primer caso, se forma  $\text{FeAsO}_4$ ,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , y, en el segundo, sólo  $\text{FeAsO}_4$ ,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La única diferencia se refiere a las cantidades relativas de compuestos Fe-As-O detectados, puesto que, en el primer caso, la conversión fue de 10 % y, en el segundo, de 2 %. Estas conversiones fueron calculadas a partir de datos de pérdida de peso y resultan muy similares a las calculadas a partir de los análisis químicos efectuados a las muestras.

## 4. DISCUSIÓN

Los resultados experimentales muestran que la reacción de fijación de arsénico procede de manera lenta, obteniéndose conversiones máximas no superiores al 10 %, al cabo de 80 min. Dado que el modelo de obstrucción de poros presentó el mejor ajuste a los datos, es probable la formación de compuestos de mayor volumen molar que la matriz de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Lo anterior, provocaría la obstrucción progresiva de los poros, ocasionando una rápida disminución de la superficie disponible para la reacción. Esto quedó de manifiesto a partir de las micrografías (SEM) tomadas a la sección de un pellet de  $\varepsilon = 0,737$ , en que la reacción ocurrió a  $T = 800$  °C, con  $p\text{O}_2 = 0,1$  y  $0,5$  (atm), respectivamente. Otros investigadores han encontrado evidencia de esta situación en casos tales como la oxidación de calcopirita y cobaltita<sup>[8]</sup>.

El comportamiento registrado en función de la temperatura se verificó en las muestras de lecho poroso y pellets y para todos los niveles de atmósfera oxidante. Del análisis termodinámicos del sistema Fe-As-O preliminar se determinó que, bajo las condiciones experimentales, el compuesto mayoritario, hasta los 800 °C en la fase gas, sería el  $\text{As}_4\text{O}_6$ ; sin embargo, sobre esta temperatura se establece el equilibrio<sup>[9]</sup>



generando una disminución de la concentración del reactivo gaseoso ( $\text{As}_4\text{O}_6$ ) en la interfase de reacción.

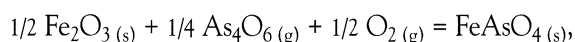
En el caso de la presión parcial de oxígeno, se comprobó que un aumento de 10 a 50 % de  $\text{O}_2$  en la atmósfera del horno genera un aumento en el grado de reacción; no obstante, atmósferas tan oxidantes como  $p\text{O}_2 = 0,9$  (atm) provocan una fuerte disminución de la retención de arsénico. Esto, podría ser causado por la menor presión parcial de óxido de arsénico ( $p\text{As}_4\text{O}_6$ ) en la interfase reaccional, más que por la posible formación de otros compuestos, dado que para tales condiciones oxidantes se formaría  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$ . Sin embargo, sobre los 730 °C, éste se descompone en  $\text{As}_4\text{O}_6$  y  $\text{O}_2$ .

Los resultados de las pruebas realizadas a tres niveles de porosidad mostraron una tendencia similar, es decir, se comprobó un mayor grado de reacción en las muestras con mayor porosidad. Esto es concordante con lo deducido anteriormente, en cuanto a que el grado de avance de la reacción depende, fuertemente, de la superficie específica de la muestra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tanto en el lecho como en los pellets). Además, de la figura 4 puede observarse un comportamiento aparentemente asintótico para porosidades inferiores a  $\varepsilon = 0,549$ , lo que podría asociarse a retención de arsénico sobre la superficie y porosidad abierta del pellet (o lecho).

Los resultados de DRX efectuado sobre las muestras reaccionadas muestran la presencia, no sólo de  $\text{FeAsO}_4$  sino también de compuestos del tipo  $\text{FeAsO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ . Sin duda, bajo las condiciones en las que se ejecutaron las pruebas, no es posible la existencia de agua, por lo que su presencia se explica, más bien, en la absorción de ella durante el manejo y almacenamiento de la muestra, posteriores al término de las pruebas.

## 5. CONCLUSIONES

- Los resultados experimentales indican que la reacción de fijación de arsénico desde una corriente gaseosa, en condiciones oxidantes sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en el intervalo de 600 a 800 °C, ocurre de acuerdo a la reacción global:



lo que está de acuerdo con las fases predichas por el análisis termodinámico para el sistema Fe-As-O, efectuado previamente al desarrollo de las pruebas.

- A temperaturas sobre los 800 °C es posible que la retención de arsénico proceda de acuerdo a la reacción anterior; no obstante, el hecho de que se establezca el equilibrio dado por la ecuación (3) indicaría una menor disponibilidad de arsénico en la interfase sólido-gas, disminuyendo la velocidad de formación.
- La reacción de fijación del arsénico ocurre en la interfase sólido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )-gas (corriente rica en arsénico) y, tanto temperatura, porosidad de la muestra y presión parcial de oxígeno, tienen una marcada influencia sobre el grado de reacción.
- Bajo las condiciones en que se desarrollaron las pruebas, es posible obtener un 10 % de conversión del lecho de  $\varepsilon = 0,883$ , a 800 °C, para 80 min de reacción en una atmósfera conteniendo  $p\text{O}_2 = 0,5$  (atm).
- Mayores retenciones de arsénico podrían lograrse si se utiliza un sistema experimental que permita un contacto más íntimo entre la hematita y el arsénico en la fase gas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CONICYT, a través del Proyecto Fondecyt N°1000474, para el desarrollo de este estudio.

## REFERENCIAS

- [1] O. HERREROS, G. FUENTES, R. QUIROZ y J. VIÑALS, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 90-98.
- [2] N. CHAKRABORTI y D.C. LYNCH, *Can. Metall. Q.* 24 (1985) 39-45.
- [3] N. CHAKRABORTI y D.C. LYNCH, *Metall. Trans. B* 14 (1983) 239-251.
- [4] A.C. SECCO, G.A. RIVEROS y A.A. LURASCHI, *Proc. Cobre'87*, 4 (1987) 225-238.
- [5] F. DALEWSKY, *J. Met.* (1999) 24-26.
- [6] R.G. ROBINS, *Metall. Trans. B* 12 B (1981) 103-109.
- [7] J.M. SKEAFF, *Can. Metall. Q.* 28 (1989) 117-126.
- [8] G.X. WANG, D. CHANDRA y M.C. FUERSTENAU, *Metall. Trans. B* 26 B (1995) 522-527.
- [9] D.C. LYNCH, *Proc. Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications*, Phoenix, Arizona, USA, 1988, R.G. Reddy, J.L. Hendrix y P.B. Queneau (Eds.), A Publication of TMS Inc., Pennsylvania, USA, 1988, pp. 3-33.