

Precipitación de arsénico desde efluentes metalúrgicos^(*)

P. Navarro*, C. Vargas*, E. Araya*, I. Martín** y F.J. Alguacil**

Resumen En el ámbito minero-metalúrgico, se producen diferentes efluentes líquidos los cuales pueden contener una serie de elementos disueltos que son considerados peligrosos desde un punto de vista ambiental. Uno de estos elementos peligrosos es el arsénico, especialmente en el estado de oxidación +5, que puede precipitarse como arseniato de calcio o de hierro. Para cumplir con los requerimientos ambientales, se debe dejar en disolución un contenido de arsénico inferior a 0,5 mg/l y el producto sólido obtenido debe ser muy estable bajo la condición en la cual se quiere almacenar. Este trabajo busca las mejores condiciones de precipitación de arsénico hasta lograr contenidos en disolución inferiores al señalado anteriormente. Asimismo, se estudia la estabilidad de los precipitados obtenidos.

Palabras clave Precipitación. Arsénico. Efluente. Arseniatos. Ambiente.

Arsenic precipitation from metallurgical effluents

Abstract In the mining-metallurgical companies different liquid effluents are produced, which can contain a series of dissolved elements that are considered dangerous from an environmental point of view. One of these elements is the arsenic, especially in the state of oxidation +5 that can be precipitated as calcium or iron arsenate. To fulfil the environmental requests it should have in solution a content of arsenic lower than 0,5 mg/l and the obtained solid product should be very stable under the condition in which it will be stored. This work looks for the best conditions of arsenic precipitation, until achieving contents in solution lower than such mentioned concentration. Also, the stability of the precipitates was studied.

Keywords Precipitation. Arsenic. Effluent. Arsenates. Environment.

1. INTRODUCCIÓN

La eliminación del arsénico contenido en las disoluciones ácidas o alcalinas se puede efectuar a través de su precipitación como arseniato de hierro o de calcio^[1-6]. El procedimiento de eliminación del arsénico de disoluciones acuosas mediante la adición de Fe(III) considera básicamente la fijación del arsénico en forma de arseniato de hierro. Además, el arsénico debe estar oxidado en forma de As (V). El compuesto formado presentará distintos comportamientos dependiendo de las condiciones experimentales en que se haya obtenido.

Normalmente, en las condiciones de precipitación del arseniato de hierro (III), se produce un producto de forma amorfa y no siempre la estabilidad de este precipitado es la adecuada, sobretodo

cuando la previsión es almacenarlo durante periodos de tiempo prolongados.

En relación con la eliminación del arsénico en forma de arseniato de calcio, se requiere la presencia de arsénico en forma de As (V) y la adición de hidróxido de calcio como lechada de cal. De igual manera, la estabilidad del compuesto dependerá de las condiciones experimentales en las que se haya formado.

El objetivo de este estudio fue encontrar las condiciones experimentales para la precipitación de los arseniatos de calcio o de hierro, hasta lograr contenidos de arsénico en disolución inferiores a 0,5 mg/l. Asimismo, se estudió la estabilidad de los precipitados formados. Es necesario destacar que en literatura se reporta la precipitación de arsénico a partir de disoluciones diluidas; es este estudio se

(*) Trabajo recibido el día 24 de julio de 2003 y aceptado en su forma final el día 13 de diciembre de 2004.

(*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Avda. L.B. O'Higgins 3363, Casilla 10233, Santiago, Chile. E-mail: pnavarro@lauca.usach.cl

(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Ciudad Universitaria, Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España. E-mail: fjalguacil@cenim.csic.es

trabajó con disoluciones provenientes de lixiviación de polvos de fundición de cobre con contenidos de 13 g/l de arsénico disuelto.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Precipitación de arseniato férrico

Después de ajustar las condiciones de agitación y temperatura de la disolución a tratar, se agregó el sulfato férrico estimado para alcanzar la relación Fe/As de cada experiencia. Posteriormente, se agregó CaO, como lechada al 20 %, para alcanzar el pH deseado en cada caso. Las condiciones de la precipitación con ión férrico se muestran en la tabla I.

2.2. Precipitación de arseniato de calcio

En este caso, se neutralizó la disolución con cal hasta alcanzar la relación Ca/As establecida para cada prueba. Las pruebas C1 a C6 correspondieron a precipitaciones en una etapa; en las pruebas C7 y C8, inicialmente, se precipitó yeso a un pH bajo y, posteriormente, a uno mayor, se precipitó el arseniato. Las pruebas siguientes se efectuaron en dos etapas; la cal agregada en la segunda etapa como lechada al 20 %. Las condiciones de operación se indican en la tabla II.

Tabla I. Condiciones de operación de la precipitación con ion férrico

Table I. Operation conditions of ferric ion precipitation

| Prueba | T (°C) | pH | Fe ⁺³ /As ⁺⁵ |
|--------|--------|-----|------------------------------------|
| F1 | 20 | 2,5 | 2 |
| F2 | 20 | 2,5 | 3 |
| F3 | 20 | 2,5 | 4 |
| F4 | 20 | 3,5 | 2 |
| F5 | 20 | 3,5 | 3 |
| F6 | 20 | 3,5 | 4 |
| F7 | 20 | 4,5 | 2 |
| F8 | 20 | 4,5 | 3 |
| F9.1 | 20 | 4,5 | 4 |
| F9.2 | 20 | 4,5 | 4 |
| F10 | 20 | 3,5 | 1 |
| F11 | 20 | 3,5 | 1,5 |
| F12 | 20 | 3,5 | 2,5 |
| F13 | 20 | 4,5 | 1 |
| F14 | 20 | 4,5 | 1,5 |
| F15 | 20 | 4,5 | 2,5 |

Tabla II. Condiciones de operación de la precipitación con calcio

Table II. Operation conditions in the calcium precipitation

| Experimento | T (°C) | pH | Ca ²⁺ /As ⁵⁺ | Tiempo (min) |
|-------------|--------|----------|------------------------------------|--------------|
| C1 | 20 | 12,3 | 3 | 30 |
| C2 | 20 | 12,4 | 4 | 30 |
| C3 | 20 | 12,5 | 6 | 30 |
| C4 | 35 | 11,8 | 3 | 30 |
| C5 | 35 | 12,1 | 4 | 30 |
| C6 | 35 | 12,1 | 6 | 30 |
| C7 | 20 | 5,8-12,1 | 3 | 20-30 |
| C8 | 20 | 4,1-12,3 | 3 | 20-30 |
| C9.1 | 20 | 11,8 | 3 | 30 |
| C9.2 | 20 | 11,9 | 3 | 30 |
| C10.1 | 20 | 12 | 4 | 30 |
| C10.2 | 20 | 12,1 | 4 | 30 |
| C11.1 | 20 | 12 | 6 | 30 |
| C11.2 | 20 | 12,2 | 6 | 30 |
| C12.1 | 20 | 12 | 7 | 30 |
| C12.2 | 20 | 12,1 | 7 | 30 |

3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en la etapa de precipitación de arseniato de calcio se muestran en la tabla III. Se observa el efecto que tiene la relación Ca/As sobre la eficiencia de precipitación. Así, en

Tabla III. Resultados de la precipitación con lechada de cal

Table III. Precipitation results with milk of lime

| Experimento | [As] inicial (g/l) | [As] final (mg/l) | Ca ²⁺ /As ⁵⁺ | Eficiencia (%) |
|-------------|--------------------|-------------------|------------------------------------|----------------|
| C1 | 13 | 2,9 | 3 | 99,98 |
| C2 | 13 | 4,0 | 4 | 99,97 |
| C3 | 13 | 4,3 | 6 | 99,97 |
| C4 | 13 | 2,9 | 3 | 99,98 |
| C5 | 13 | 3,6 | 4 | 99,97 |
| C6 | 13 | 4,0 | 6 | 99,97 |
| C7 | 13 | 4,0 | 3 | 99,97 |
| C8 | 13 | 6,0 | 3 | 99,95 |
| C9.1 | 13 | 5,3 | 3 | 99,96 |
| C9.2 | 13 | 1,4 | 3 | 73,56 |
| C10.1 | 13 | 4,0 | 4 | 99,97 |
| C10.2 | 13 | 1,1 | 4 | 72,50 |
| C11.1 | 13 | 3,9 | 6 | 99,97 |
| C11.2 | 13 | 0,9 | 6 | 76,92 |
| C12.1 | 13 | 4,8 | 7 | 99,96 |
| C12.2 | 0,0048 | <0,5 | 7 | 89,58 |

la prueba C12 se obtuvo un efluente con menos de 0,5 mg/l de arsénico que era el valor que se deseaba obtener, la precipitación de yeso en una primera etapa redujo el volumen del precipitado final, pero la extracción de arsénico no se vio beneficiada.

Los resultados de las pruebas realizadas para la precipitación de arseniato férrico se muestran en la tabla IV. Se debe señalar que todas las pruebas se hicieron a temperatura ambiente y se encontró que el proceso estaba favorecido al aumentar la relación Fe/As para un rango de pH de 3,5 a 4,5; a pH inferiores como 2,5, la ambiente. precipitación fue muy baja, en valores del orden de 70%. Este proceso no produjo ningún efluente que cumpliera con los requerimientos establecidos.

Para comprobar la estabilidad de los precipitados, se realizó un ensayo a ambos residuos de precipitación midiendo el grado de disolución de ciertos elementos bajo ciertas condiciones experimentales; para esto, se seleccionaron los residuos de las pruebas F9 y C12, respectivamente. En la tabla V se muestran las concentraciones de diferentes elementos en la disolución obtenida y los valores máximos deseados.

4. DISCUSIÓN

En la precipitación de As^{+5} con Ca^{+2} , se obtuvieron elevadas eficiencias de precipitación bajo todas las condiciones experimentales estudiadas, al-

Tabla IV. Resultados de la precipitación con ión férrico

Table IV. Precipitation results with ferric ion

| Experimento | [As] inicial (g/l) | [As] final (g/l) (mg/l) | Eficiencia (%) |
|-------------|-----------------------|----------------------------|-------------------|
| F1 | 13 | 3,6 g/l | 72,31 |
| F2 | 13 | 7,3 g/l | 43,85 |
| F4 | 13 | 10,0 mg/l | 99,92 |
| F5 | 13 | 2,3 mg/l | 99,98 |
| F6 | 13 | 2,0 mg/l | 99,99 |
| F7 | 13 | 21,0 mg/l | 99,84 |
| F8 | 13 | 6,5 mg/l | 99,95 |
| F9.1 | 13 | 1,5 mg/l | 99,99 |
| F9.2 | 13 | 1,3 mg/l | 99,99 |
| F10 | 13 | 0,15 g/l | 98,99 |
| F11 | 13 | 0,43 g/l | 96,66 |
| F12 | 13 | 4,4 mg/l | 99,97 |
| F13 | 13 | 0,13 g/l | 98,98 |
| F14 | 13 | 72,0 mg/l | 99,45 |
| F15 | 13 | 2,9 mg/l | 99,98 |

Tabla V. Concentraciones residuales de algunos elementos después del ensayo de estabilidad aplicado a los residuos arsenicales

Table V. Residual concentrations of some elements after the stability test applied to the arsenical residues

| Elemento (mg/l) | Precipitado de calcio | Precipitado de hierro | Valor requerido |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| As | 4,8 | 1,3 | 5,0 |
| Ba | <0,5 | <5,5 | 100 |
| Cd | <0,01 | 1,0 | 1,0 |
| Cr | <0,05 | <0,05 | 5,0 |
| Hg | <0,001 | <0,001 | 0,2 |
| Pb | <0,2 | <0,2 | 5,0 |
| Ag | <0,02 | <0,02 | 5,0 |
| Se | 0,5 | 0,4 | 1,0 |

canzando porcentajes superiores a 99% en la mayoría de ellas. El pH de trabajo siempre fue cercano a 12, variando entre 11,8 y 12,5 lo cual de acuerdo a los diagramas de estabilidad de arseniatos, permite dejar el menor contenido de As^{+5} disuelto en el rango de valores de pH evaluado^[6].

Por otra parte, a pesar de alcanzar elevadas eficiencias de precipitación en todos los casos, solamente trabajando en dos etapas se logró obtener una concentración residual de As^{+5} menor a 0,5 mg/l, como así mismo obtener un precipitado que al ser sometido a prueba de estabilidad dejara en solución un contenido de arsénico inferior a 5 mg/l, esta condición fue alcanzada con la relación Ca/As de 7.

Pese a cumplir con los objetivos planteados, se produjeron situaciones no deseadas en la precipitación de As^{+5} con Ca^{+2} , como la generación de gran cantidad de precipitado y elevados consumos de calcio. En relación con la precipitación de As^{+5} con Fe^{3+} , es notorio el efecto del pH en la eficiencia del proceso, cuando se trabajó a valores de 2,5 la eficiencia fue inferior a 75% en todos los casos, en cambio a valores de pH entre 3,5 y 4,5 la eficiencia fue superior a 99%, lo cual es consistente con el diagrama potencial-pH para el sistema Fe-As- H_2O , el cual muestra la estabilidad del compuesto $FeAsO_4$ en el rango de pH de 0,5 a 5, alcanzando su máxima estabilidad en torno a pH 2,5 a 3,0^[6].

En este caso no fue posible dejar una concentración de As^{+5} inferior a 0,5 mg/l a pesar de trabajar en dos etapas de precipitación en algunos casos. Es posible que aumentando la relación Fe^{3+}/As^{+5} se pueda alcanzar el objetivo planteado, ya que

existe la coprecipitación de hidróxido y óxidos de hierro, con lo cual la relación útil de $\text{Fe}^{3+}/\text{As}^{+5}$ sea menor a la planificada. A pesar de la situación anterior, el precipitado sometido a ensayo de estabilidad produjo una concentración de As disuelto de 1,3 mg/l, lo cual cumplió con uno de los objetivos planteados.

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se desprenden de este estudio son:

- Las mejores condiciones para la precipitación de arseniatos de calcio fueron: precipitación en dos etapas, relación molar Ca/As de 7, temperatura 25 °C y 30 min de precipitación; en estas condiciones se obtuvo una eficiencia del 99,997 % con un efluente que contenía menos de 0,5 mg/l de arsénico.
- Para el caso de la precipitación de arseniato de hierro, los mejores resultados se obtuvieron a pH 4,5, relación molar Fe/As de 4, temperatura 25 °C y 30 min de precipitación; de esta manera se obtuvo una eficiencia de 99,99 %, con un efluente que contenía 1,3 mg/l de arsénico, valor mayor al deseado.

- En ambos casos, los precipitados formados pudieron ser considerados como estables.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Santiago de Chile(Chile) y al CSIC (España) el apoyo brindado en la realización de este estudio.

REFERENCIAS

- [1] R. ROBINS, *Proc. Int. Symp. Hydrometallurgy, Hydrometallurgy-Research, Development and Plant Practice*, K. Osseo-Asare y J.D. Miller (Eds.), TMS, Warrendale PA, 1982, pp. 291-310.
- [2] F.J. ALGUACIL *et al.*, *Rev. Metal. Madrid* 32 (1996) 400-407.
- [3] R. ROBINS, *Metall. Trans. B* 12 (1981) 103-109.
- [4] P. NAVARRO y F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 30 (1994) 213-226.
- [5] P. NAVARRO y F.J. ALGUACIL, *Can. Metall. Q.* 35 (1996) 133-141.
- [6] O. HERREROS, G. FUENTES, R. QUIROZ y J. VIÑALS, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 90-98.
- [7] R. REDDY, J. HENDRIX y P. QUENEAU, *Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications*, The Metallurgical Society Inc., 1988.