

CRISTALIZACIÓN DE SALES DE ARSÉNICO

María E. Taboada¹, Pía Hernández¹, Elsa Flores y Teófilo Graber¹

RESUMEN

En esta investigación, se estudia la cristalización de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y haidingerita ($\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a diferentes temperaturas. La identificación de las sales es a través de espectrofotometría de absorción atómica y corroborada con difracción de rayos X (DRX). Se analiza la calidad de ambos residuos, usando el procedimiento de lixiviación para la caracterización de toxicidad (TCLP). Para llevar a cabo las cristalizaciones se mezclan los reactivos en el cristizador y se comienza la agitación por un tiempo de residencia determinado y a la temperatura deseada. Los sólidos fueron filtrados, lavados y secados. Además, se obtiene escorodita cristalina, trabajando en la cristalización en autoclave a 170°C para usarla como siembra.

De acuerdo a los resultados experimentales, se concluye que la temperatura influye considerablemente en la velocidad de reacción de la cristalización de escorodita, en la coloración de los sólidos y en la estabilidad del cristal. No es el caso de la haidingerita donde la temperatura no influye en la composición del cristal, además de no ser un residuo estable.

Palabras clave: Cristalización, sales de arsénico, equilibrio líquido-sólido, escorodita.

CRYSTALLIZATION OF ARSENIC SALTS

ABSTRACT

In this research, we study the crystallization of scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and haidingerite ($\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) at different temperatures. The identification of the salts is through atomic absorption spectrometry and verified with X-ray diffraction (XRD). We analyze the quality of both salts, using the leaching procedure for the characterization of toxicity (TCLP). To conduct the crystallizations, the reagents are mixed in the crystallizer and starts agitation for a certain length of residence and the desired temperature. The solids were filtered, washed and dried. In addition, you get crystal scorodite, working on the crystallization by autoclave at 170°C for use as seed.

According to the experimental results, we conclude that the temperature influences the speed of reaction of the crystallization of scorodite in the coloration of the solids and a stable crystal. It is not the case with the haidingerite where the temperature does not influence the composition of the crystal and not a waste stable.

Key words: Crystallization, arsenic salts, equilibrium liquid-solid, scorodite.

¹ Universidad de Antofagasta – CICITEM. Departamento de Ingeniería Química, Avenida Angamos 601, Antofagasta, Chile. mtaboada@uantof.cl

INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento tóxico y cancerígeno y uno de los principales contaminantes de los procesos industriales. Por este motivo es necesario extraer el arsénico de los residuos para luego depositarlo en forma segura y estable. Una forma es la precipitación de este arsénico como arseniato férrico o arseniato de calcio. Muchas investigaciones han tratado de solucionar este problema.

Demopoulos y otros^{1,2} obtuvieron escorodita a presión ambiente a 95°C y 80°C desde soluciones concentradas de cloruro aplicando un procedimiento de sobresaturación controlada. Sin semilla se obtuvo escorodita cristalina a 95°C vía nucleación heterogénea en las paredes del reactor.

En otra investigación³, se obtuvo escorodita a presión ambiente (95°C) desde efluentes tipo sulfato a través de un estricto control del pH neutralizando con hidróxido de sodio e hidróxido de magnesio. Filippou⁴ determinó que la precipitación de arseniato a presión ambiental es afectada por la directa neutralización para un pH terminal sobre 4 lo que produce un agudo aumento en la sobresaturación de hierro y arsénico en la solución y una alta velocidad de nucleación de pequeños núcleos de fase sólida lo que produce compuestos de hierro-arsénico amorfos que no son estables para depósitos. Un control de la sobresaturación por una técnica de neutralización puede evitar la precipitación de compuestos de arsénico amorfo. En este caso, la precipitación de escorodita cristalina es inducida por la adición de semillas de escorodita en la solución rica en arsénico. Singhania y colaboradores⁵ estudiaron el efecto de la siembra para producir escorodita a presión ambiente utilizando semillas producidas hidrotermalmente en autoclave a 160 °C y añadiéndolas a 95°C en soluciones de As(V)-Fe(III)-H₂SO₄ a temperaturas de 85 a 100°C. También se estudió el efecto de la siembra con semillas de hematita (Fe₂O₃) y yeso (CaSO₄·2H₂O). Claramente se demuestra que la precipitación de escorodita cristalina a presión atmosférica es un proceso viable. La escorodita producida por las distintas semillas es medioambientalmente estable (según la prueba TCLP). Escorodita fina hidrotermal es el mejor material para ser usado como semilla de precipitación de escorodita cristalina bajo condiciones de presión atmosféricas. Dutrizac y Jambor⁶ sintetizaron escorodita cristalina a partir de un medio con nitrato férrico a pH = 0,7 y encontraron que se necesitaba temperaturas mayores que 125°C (idealmente 160°C) para asegurar buena cristalinidad. La escorodita es soluble en agua en un rango de lixiviación de arsénico de 0,1 a 3,6 mg/L (Swash⁷, Krause Ettl⁸, Singhania⁵).

Por otra parte, es muy común el uso de cal (CaO) para tratar los desechos industriales de arsénico. Swash⁷ estudió los arseniatos de calcio y encontró que a temperaturas menores que 100 °C y a pH 6, se forma CaHAsO₄ hidratados cristalinos como haidingerita (CaHAsO₄·H₂O) que se forma a 50°C y farmacolita (CaHAsO₄·2H₂O) que se forma a 20°C. A temperaturas mayores a 100°C los sólidos tienen poca hidratación de agua por lo tanto se forma weilita mineral (CaHAsO₄). La prueba TCLP para estos arseniatos de calcio concluye que son solubles en agua con un rango de lixiviación de arsénico de 900 - 4400 mg/L.

En esta investigación, se estudia la cristalización de escorodita (FeAsO₄·2H₂O) y haidingerita (CaHAsO₄·H₂O) utilizan los datos de equilibrio de fases obtenidos por los autores, a diferentes temperaturas y se analiza la calidad de ambos residuos, usando la prueba TCLP.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Todos los reactivos usados en la investigación son de grado analítico. Se utiliza: pentóxido de arsénico (As_2O_5), carbonato de calcio (CaCO_3), hidróxido de sodio (NaOH), sulfato férrico hidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y agua ultra-pura (conductividad $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$) obtenida pasando agua destilada a través de un equipo de cartuchos ultra puros Millipore. El hidróxido férrico se obtiene antes de cada experimento por la reacción de NaOH con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, esto debido a que se requiere $\text{Fe}(\text{OH})_3$ activo y el comercial no cumple este requisito.

Equipos y procedimiento experimental

Las cristalizaciones se llevaron a cabo en un cristizador de vidrio encamisado de 250 cm^3 , con tapa. Por la camisa transita agua a la temperatura deseada, usando un baño termostático y la solución en el cristizador, es agitada magnéticamente.

Para la cristalización de escorodita se mezcla en el cristizador $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2O_5 y agua, y para haidingerita, se mezcla CaCO_3 , As_2O_5 y agua. Para los dos sistemas, las concentraciones de los reactivos se determinan según proporciones dadas por los diagramas de fases en las zonas de cristalización respectivas, obtenidas por los autores. Ambas soluciones reaccionan en el cristizador y son calentadas a la temperatura deseada mientras se agita magnéticamente. Al finalizar el tiempo de residencia, las suspensiones se filtran al vacío, se mide el pH a los líquidos, el sólido es lavado con agua destilada, secado y dejado en la desecadora hasta peso constante.

La experiencia realizada en autoclave para escorodita posee el mismo procedimiento anterior con la diferencia que la temperatura a trabajar es 170°C .

La distribución de tamaño de partículas para las experiencias se determina a través de un analizador automático de distribución centrífuga de tamaño de partícula.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de cristalización de haidingerita

Se trabaja a dos temperaturas distintas (50 y 70°C) y con distintos tiempos de residencia.

Efecto de la temperatura

Según los resultados experimentales, la temperatura no influye en la composición del sólido ya que a las dos temperaturas trabajadas se obtuvo haidingerita. Tampoco influye en la estabilidad del cristal ya que a las dos temperaturas la prueba TCLP fue muy alta, determinando que el arsénico es fácilmente lixiviado.

Efecto del tiempo de residencia

Se realizaron tres pruebas con distintos tiempos de residencias: 2 horas, 3 horas y 3 días. Ambos sólidos fueron analizados, coincidiendo en sus composiciones, y el análisis DRX confirma que ambos son haidingerita, por lo tanto un tiempo de residencia mayor a 2 horas no

se justifica para obtener el mismo cristal. Se diferencian en los resultados TCLP, ya que a mayor tiempo de residencia, la lixiviación de arsénico es menor.

Prueba TCLP

Se confirma que estos cristales no son residuos seguros, debido a que el arsénico presente en el cristal es fácilmente lixiviado, entregando una alta concentración de arsénico en solución, que varía de 1100 a 3320 mg/L.

Tamaño de partícula

Para ambas temperaturas, se determina el tamaño medio de los cristales obteniendo 26,1 μm para el sistema a 50°C y 32,8 μm para 70°C. No puede descartarse la aglomeración.

Análisis de los difractogramas

En la figura 1, se muestra el difractograma del cristal obtenido a 50°C. Se compara el patrón del mineral de haidingerita con el cristal obtenido.

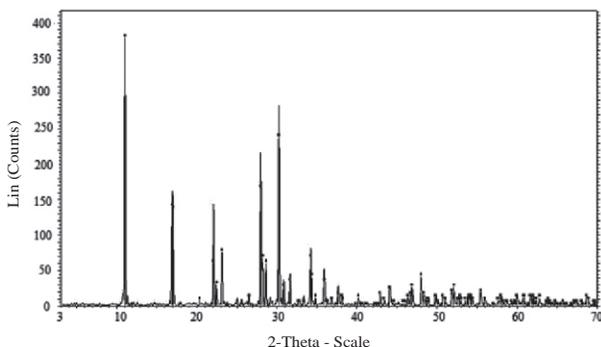


Figura 1. Difractograma a 50°C.

Se puede ver que los picos coinciden con el patrón de haidingerita

Estudio de cristalización de escorodita

Se trabaja a tres temperaturas distintas (50, 70 y 95°C) y con distintos tiempos de residencia.

Efecto de la temperatura y TCLP

Según los resultados experimentales la temperatura está directamente relacionada con la velocidad de reacción del sistema ya que a menor temperatura, el tiempo de residencia requerido para obtener escorodita es mayor, entre 3 y 7 días, en oposición a la reacción que ocurre a 95°C, donde el tiempo de residencia baja considerablemente a 3 horas para obtener el mismo mineral. La temperatura tiene un efecto positivo en la cinética de la precipitación de escorodita.

Además, esta variable juega un rol muy importante en los resultados de la prueba TCLP. A medida que aumenta la temperatura de cristalización, el cristal de escorodita, es más estable; varía entre 400 mg/L a 50°C a 100 mg/L de As a 95°C. No obstante, estos cristales obtenidos experimentalmente no pasaron la prueba TCLP de 5 mg/L de As en solución.

Escorodita producida en autoclave

El cristal producido en autoclave a 170°C, entrega un resultado de TCLP de 21 mg/L de As en solución. Estos cristales son más estables según la prueba TCLP, obteniéndose una lixiviación de As en solución mucho menor que las obtenidas con los cristales a temperaturas menores a 100°C. Se confirma la estabilidad de la escorodita a medida que la temperatura de cristalización aumenta. El cristal producido en autoclave es el más estable de todos debido a su baja solubilidad en la prueba realizada y es apto para ser usado como siembra.

Tamaño de partícula

Para distintas temperaturas, se determina el tamaño medio de los cristales, obteniéndose 10 µm para el sistema a 50°C, 21 µm para 70°C, 18,1 µm para 95°C y 9,8 µm para 170°C. No se observa efecto de la temperatura de la cristalización sobre el tamaño medio. Este resultado muestra que el tamaño del cristal producido en autoclave es bajo, lo que puede deberse a la agitación que en este caso es mecánica.

Análisis de los difractogramas

En las figuras 2, 3, 4 y 5 se muestran los difractogramas de los cristales obtenidos a diferentes temperaturas. Se compara el patrón del mineral de escorodita con los cristales analizados.

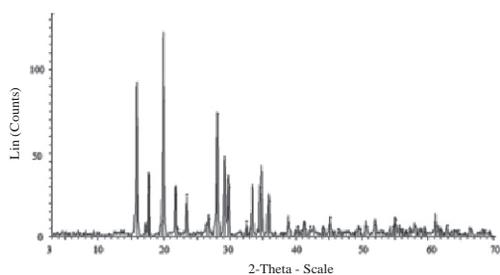


Figura 2. Difractograma a 50°C

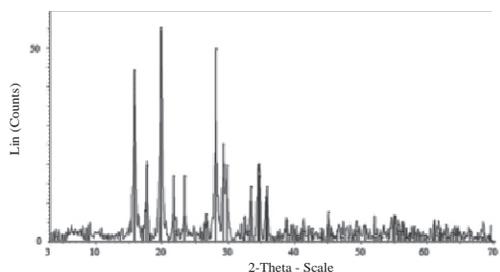


Figura 3. Difractograma a 70°C

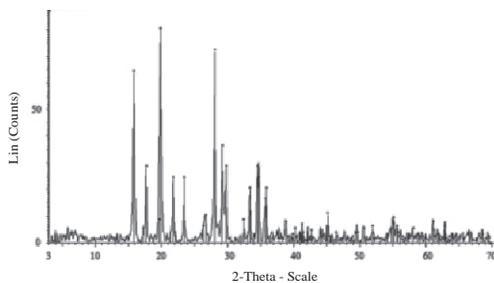


Figura 4. Diffractograma a 95°C

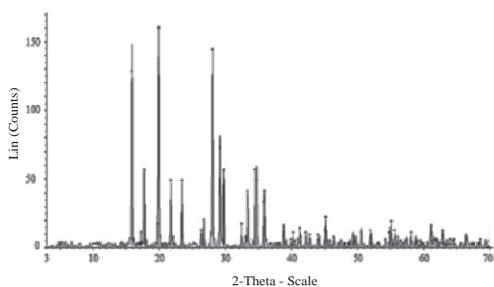


Figura 5. Diffractograma a 170°C

Se puede ver que a las diferentes temperaturas, los picos coinciden con el patrón de escorodita.

Aplicación industrial

A través de este estudio, se propone un proceso para extraer el arsénico en solución como un cristal de escorodita. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 6:

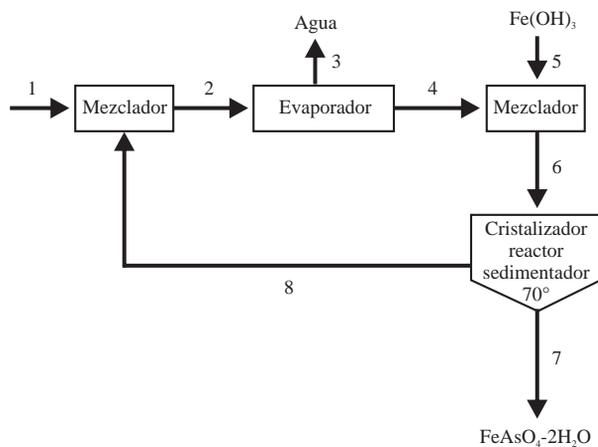


Figura 6. Diagrama de flujo para obtener escorodita a 70°C, a partir de una solución de alimentación con concentraciones industriales de As.

CONCLUSIONES

Para los cristales de haidingerita, la temperatura no influye en la composición del cristal. Se concluye, además, que el tiempo de residencia puede ser de 2 horas para obtener haidingerita a ambas temperaturas. Según la prueba TCLP, este mineral no es un residuo seguro debido a su alta lixiviación de As que varía entre 1100-3320 mg/L. El difractograma confirma la fase cristalina.

La temperatura y la presión influyen en la velocidad de reacción de la cristalización de scorodita, también influye en la coloración de los sólidos obtenidos y en la estabilidad del cristal debido a que la prueba TCLP, entrega un resultado igual a 21 mg/L de As lixiviado a 170°C que no se consiguió a menores temperaturas. Los difractogramas confirman que los sólidos son scorodita.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Conicyt por el financiamiento al proyecto Fondecyt 1041869 y al Centro de Investigación CICITEM.

BIBLIOGRAFÍA

1. G.P. Demopoulos, D.J. Droppert, G. Van Weert (1995). "Precipitation of crystalline scorodite from chloride solutions", *Hydrometallurgy* 38, pp. 245-261.
2. D.J. Droppert, G.P. Demopoulos, G.B. Harris (1996). "Ambient pressure production of crystalline scorodite from arsenic-rich metallurgical effluent solutions", EPD Congress, TMS, p 227.
3. G.P. Demopoulos (1996). "Effluent treatment by crystallization", Clean technology for the mining industry.
4. D. Filippou, G.P. Demopoulos (1997). "Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation", JOM, pp 52-55.
5. S. Singhanía, Q. Wang, D. Filippou, G.P. Demopoulos (2005). "Temperature and seeding effects on the precipitation of scorodite from sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions", *Metallurgical and Materials transactions B*, pp 327-333.
6. J.E. Dutrizac y J.L. Jambor (1987). "The behaviour of arsenic during jarosite precipitation: arsenic precipitation at 97°C from sulphate and chloride media", *Can. Metall. Quart.* 26, 91- 101.
7. P.M. Swash y A.J. Monhemius (1995). "Synthesis, characterization and solubility testing of solids in the Ca-Fe-AsO₄ system". Sudbury '95 - Mining and the Environment, CANMET, Ottawa, Canadá.
8. E. Krause y V.A. Ettel (1987). "Solubilities and stabilities of ferric arsenates. Crystallization and Precipitation", Pergamon Press, New York, NY, U.S.A., 195-210.