



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

**Profesores Patrocinantes:**

Prof. Andrés Reghezza  
Prof. Eduardo Balladares

**Ingeniero Supervisor**

Juan Cornejo



**ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LA INCORPORACIÓN DE  
SEBRADO EN EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE  
ESCORODITA EN PLANTA ECOMETALES LIMITED**

**FERNANDA ANTONIA PAVEZ MELLA**

Informe de Memoria de Título  
para optar al Título de:

**Ingeniero Civil Metalúrgico**

Junio 2017

## Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis padres que me dieron todas las herramientas y educación para siempre lograr con perseverancia cualquier objetivo que me proponga, a mi madre Marisol por su dedicación y apoyo y a mi padre Fernando que desde muy pequeña me enseñó a ser una persona perseverante y fuerte para enfrentar la vida y que ahora desde algún lugar de este mundo debe sentirse muy orgulloso por la persona que soy.

A todos los profesores que durante estos años de estudio han formado parte de mi crecimiento, en especial a mis profesores guías, Eduardo Balladares y Andrés Reghezza por su confianza, apoyo y motivación para enfrentar el desafío que constituye realizar una memoria de título en otra ciudad.

Agradezco a la empresa Ecometales Limited, por la oportunidad brindada en sus instalaciones, en especial a mi ingeniero supervisor Juan Cornejo, quien siempre estuvo presente y con disposición para ayudar en mi aprendizaje. También agradezco a Rodrigo García por su paciencia y consejos que me guiaban día a día en esta nueva experiencia.

Y que sería de esta vida sin amigos, los que siempre están para sacar una sonrisa, darte la fuerza cuando no la encuentras y compartir todos los momentos buenos y malos que enfrentas durante la vida universitaria, amigos que la universidad cruzó en tu camino pero se quedaron para siempre, Valentina, Rodrigo, Javier, Daniel, Julián, Mauricio, Monserrat, Michelle, Hugo y todos los que en algún momento compartieron sus penas y alegrías conmigo, gracias por ser parte de esta etapa y acompañarme hasta este último paso.

## SUMARIO

La planta Ecometales Limited (ECL) cuenta con un proceso industrial único en Chile para la estabilización del arsénico, el cual consiste en la precipitación de Escorodita mediante sobresaturación.

En el desarrollo de este trabajo se estudió la incorporación de la técnica de sembrado utilizando como semillas el mismo precipitado obtenido del proceso actual, para así acelerar la cinética de precipitación del proceso.

El plan de trabajo contempló pruebas a escala laboratorio y banco en la planta piloto de ECL, replicando las condiciones de operación de la planta industrial y realizando pruebas de sembrado con Escorodita de alta ley y Escorodita de planta industrial, lo que representa el escenario real del proceso.

Los resultados obtenidos permiten comprobar que la técnica de sembrado facilita la cinética de precipitación haciéndola mucho más rápida que con las condiciones actuales, obteniéndose precipitados con una ley que bordea el 13% de Arsénico total luego de las dos etapas de precipitación. Se obtuvo además un incremento de masa respecto a las semillas agregadas cercano al 40% en la mayoría de las pruebas realizadas. Además, se analizó el efecto del porcentaje de sólidos en la solución inicial, trabajando con 3, 5 y 8%, lo cual no tuvo mayor influencia ya que las densidades de pulpa fueron muy parecidas, la cantidad de arsénico precipitado y la ley de As en el sólido fue similar en las pruebas realizadas.

En el plano económico la implementación de sembrado generaría un ahorro diario equivalente al 56% de caliza, más todos los costos asociados a la producción y transporte de este mismo.

Por otro lado, se estudió el comportamiento reológico de la pulpa, analizando la viscosidad dinámica de las distintas pulpas obtenidas y se concluyó que el porcentaje de sólidos no tiene efecto en esta variable.

De los análisis granulométricos no fue posible obtener datos satisfactorios que avalen la teoría de crecimiento de cristales, que indica que al agregar una siembra el tamaño de las partículas aumenta.

Finalmente, mediante difracción de rayos X se analizó el sólido obtenido y las semillas ocupadas, las cuales resultaron ser Yeso, Escorodita y Anhidrita. En cambio el sólido obtenido al utilizar el sembrado sólo presentó contenidos de Yeso y Escorodita. Este análisis nos entrega incertidumbre sobre la cristalinidad del sólido generado, ya que

los peaks presentes en el difractograma para la Escorodita están muy bajos con respecto a los de Yeso.



## ABSTRACT

Ecometales Limited (ECL) has industrial process, exclusive in Chile, for the stabilization of arsenic, which consists on the precipitation of Scorodite by the process of supersaturation.

The aim of this study was to analyze the incorporation of the seeding using the seeds from the present process in order to accelerate the kinetic precipitation process.

This study consider laboratory and bench scale tests at the ECL pilot plant by replicating the operating conditions in the industrial plant and making seed testing with high grade Scorodite and Scorodite from industrial plant, which represents the real scenario of the process.

The obtained results allowed us to verify that the seeding technique facilitates the kinetic of precipitation and makes it much faster than with the current conditions, obtaining precipitates with a law that rounds 13% of total Arsenic after the two stages of precipitation. An increase of mass respecting to the added seeds about to 40% in the majority of the tests performed was also obtained. In addition, the effect of the percentage of solids in the initial solution was analyzed, working with 3, 5 and 8%, which had no greater influence since the pulp densities were very similar, the amount of arsenic precipitated and the law of As in the solid was similar in the tests performed. At the economic level, the implementation of the seeding would generate a daily saving equivalent to 56% of limestone, plus all costs associated with its production and transportation.

Furthermore, the pulp rheological behavior was studied by analyzing the dynamic viscosity of the different pulps obtained and it was concluded that the percentage of solids has no effect on this variable.

From the particle size analysis it was not possible to obtain satisfactory data to support the crystal growth theory, which indicates that when a seed is added, the particle size increases.

Finally, the solid obtained and the seeds were analyzed by X-ray diffraction, which resulted to be consisted of Gypsum, Scorodite and Anhydrite. In contrast, the solid obtained by using the seeding only presented contents of Gypsum and Scorodite. This analysis gives us uncertainty about the crystallinity of the solid generated, since the

peaks present in the diffractogram of the Scorodite are very low in regard to those of Gypsum.



## NOMENCLATURA

PTP: Planta de tratamiento de polvos.

P-AAA: Planta Abatimiento de Arsénico y Antimonio.

PTMP: Planta de tratamiento de minerales en pilas

TCLP: Test de Toxicidad por Lixiviación

SPLP: Procedimiento de lixiviación por precipitación sintética.

DRIS-P: Depósito de residuos industriales sólidos Peligrosos.

DCH: División Chuquicamata.

Re-025: Reactor donde ocurre la primera etapa de precipitación.

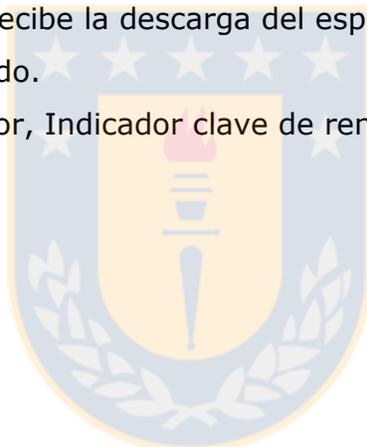
Re-026: Reactor donde ocurre la segunda etapa de precipitación.

450- TK-163: Estanque de alimentación de PLS a la etapa de oxidación en la P-AAA.

450- Re-024: Reactor donde ocurre la oxidación del PLS proveniente de la PTP.

150- TK-030: Estanque que recibe la descarga del espesador de Escorodita, en el área de espesamiento y filtrado.

KPI: key performance indicator, Indicador clave de rendimiento.



# ÍNDICE

Agradecimientos .....	ii
SUMARIO .....	i
ABSTRACT .....	iii
NOMENCLATURA .....	v
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.2 OBJETIVOS .....	2
1.2.1 Objetivo general .....	2
1.2.2 Objetivos específicos .....	2
CAPITULO 2: ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO .....	3
2.1 ANTECEDENTES GENERALES .....	3
2.2 ESTABILIZACION DEL ARSENICO.....	4
2.3 ASPECTOS TERMODINÁMICOS .....	6
2.3.1 Sistema Fe-As-S-H <sub>2</sub> O .....	7
2.4 TEORIA DE LA CRISTALIZACIÓN.....	9
2.4.1 Etapas de la cristalización .....	9
2.4.2 Nucleación .....	9
2.4.3 Crecimiento.....	13
2.4.4 Solubilidad de equilibrio en la cristalización .....	15
2.5 ASPECTOS CINÉTICOS .....	16
2.5.1 Ley de Acción de Masas y Ley de Velocidad .....	16
2.5.2 Orden de una Reacción .....	17
2.5.3 Ecuaciones cinéticas para reacciones de primer y segundo orden. ....	19
2.6 DESCRIPCION PROCESO ACTUAL ECOMETALES LIMITED .....	20
2.6.1 Oxidación.....	21
2.6.2 Precipitación.....	21
2.6.3 Espesamiento – Filtrado.....	22
2.6.4 Normativas Legales .....	23
CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Equipos y materiales usados .....	26
3.2 Precipitación primaria .....	27
3.2.1 Diseño de pruebas y condiciones de operación.....	28
3.2.2 Procedimiento Experimental .....	29
3.3 Precipitación secundaria .....	31
3.3.1 Diseño de pruebas y condiciones de operación.....	32

3.3.2 Procedimiento precipitación secundaria.....	32
3.4 Análisis Adicionales .....	34
3.5 Consideraciones Experimentales .....	35
CAPITULO 4: RESULTADOS .....	36
4.1 Precipitación Primaria .....	36
4.1.1 Cinética de precipitación .....	42
4.1.2 Orden de Reacción .....	44
4.1.4 Calculo teórico de pH.....	47
4.1.5 Variación de la acidez .....	48
4.1.6 Pruebas a escala laboratorio (PP-4, PP-5 y PP-6).....	49
4.2 Precipitación Secundaria .....	52
4.2.1 Cinética de Precipitación .....	55
4.2.2 Orden de Reacción etapa secundaria .....	56
4.2.3 Orden de Reacción Global .....	56
4.2.4 Comportamiento pH – ORP.....	58
4.2.5 Variación de la acidez .....	59
4.3 Análisis Granulométrico .....	62
4.4 Análisis Reológico .....	63
4.5 Análisis de DRX .....	64
CAPITULO 5: Conclusiones y Recomendaciones.....	67
5.1 Conclusiones .....	67
5.2 Recomendaciones .....	68
REFERENCIAS .....	69
ANEXOS .....	71
Anexo 1. Datos Termodinámicos. ....	71
Anexo 2: "Caracterización de insumos para las diferentes pruebas". ....	72
Anexo 3: "Caracterización de PLS final para las diferentes pruebas".....	74
Anexo 4. Instructivo toma de muestras prueba de precipitación (Cinética). ....	77
Anexo 5. Gráficos de $[As^{+5}]$ y $[As_T]$ para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.....	78
Anexo 6. Análisis Granulométricos.....	79
Anexo 7. Análisis DRX.....	83
Anexo 8. Método integral para predecir el orden de la reacción para la etapa primaria. ....	84
Anexo 9. Método integral para predecir el orden de la reacción Precipitación Secundaria. ....	87
Anexo 10. Método integral para predecir el orden de la reacción Ambas Etapas. ....	90
Anexo 11. Calculo teórico de pH.....	93

## ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Resumen de procesos para la remoción de arsénico. ....	4
Tabla 2: Medios utilizados para la precipitación de Escorodita. ....	5
Tabla 3: Concentraciones máximas permitidas para TCLP y SPLP .....	25
Tabla 4: Diseño de pruebas de precipitación primaria. ....	28
Tabla 5: condiciones de operación para pruebas de precipitación primaria. ....	28
Tabla 6: Diseño de pruebas de precipitación secundaria. ....	32
Tabla 7: condiciones de operación precipitación secundaria. ....	32
Tabla 8: Caracterización química del sólido generado en la prueba PP-1 (%). ....	37
Tabla 9: Caracterización química de la Escorodita generada en la prueba PP-2 (%). .....	38
Tabla 10: Caracterización de Escorodita generada en PP-3 (%).....	40
Tabla 11: Razón $Fe^{+3}/As^{+5}$ para PP-1, PP-2 y PP-3.....	42
Tabla 12: Parámetros cinéticos para pruebas PP-1, PP-2 y PP-3 .....	44
Tabla 13: Datos para pruebas PP-1 y PP-3.....	45
Tabla 14: Resumen de resultados obtenido en PP-4, PP-5 y PP-6. ....	50
Tabla 15: Concentración de $As^{+5}$ y $As_T$ en el PLS de salida para PP-4, PP-5 y PP-6.	51
Tabla 16: % de precipitación de $As^{+5}$ y $As_T$ en el PLS de salida.....	51
Tabla 18: Resumen de datos obtenidos en pruebas PS-1, PS-2 y PS-3. ....	53
Tabla 19: Incremento de masa para pruebas de precipitación secundaria. ....	53
Tabla 20: Porcentaje de precipitación y concentraciones de As para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3. ....	54
Tabla 21: Datos cinéticos para precipitación secundaria en pruebas PS-1, PS-2 y PS-3. ....	56
Tabla 22: Parámetros cinéticos globales para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3. ....	57
Tabla 23: Ecuaciones cinéticas y tiempo de residencia para $As_T$ en ambas etapas. ....	58
Tabla 24: Parámetros de ajuste de pH en la etapa secundaria de precipitación.....	61
Tabla 25: comparación de KPI de planta v/s PS-3.....	62
Tabla 26: Resultados análisis granulométricos. ....	63
Tabla 27: Resultados de análisis reológico. ....	63
Tabla 28: Datos termodinámicos de la reacción de Escorodita. ....	71
Tabla 29: caracterización insumos prueba PP-1 .....	72
Tabla 30: caracterización insumos prueba PP-2.....	72
Tabla 31: caracterización insumos prueba PP-3.....	72
Tabla 32: caracterización insumos pruebas PP- 4, PP- 5 y PP-6 (escala laboratorio) .....	73
Tabla 33: Caracterización insumos para prueba PS-1. ....	73
Tabla 34: Caracterización insumos para prueba PS-2 y PS-3.....	73
Tabla 35: Caracterización lechada de caliza. ....	74
Tabla 36: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PP-1 .....	74
Tabla 37: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PP-2 .....	74
Tabla 38: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PP-3 .....	74
Tabla 39: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PS-1 .....	75

Tabla 40: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PS-2 .....	75
Tabla 41: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PS-3 .....	75
Tabla 42: Datos para la elaboración de graficas prueba PP-1. ....	84
Tabla 43: Datos para la elaboración de graficas prueba PP-2. ....	84
Tabla 44: Datos para la elaboración de graficas prueba PP-3. ....	85
Tabla 45: Datos para la elaboración de graficas prueba PS-1. ....	87
Tabla 46: Datos para la elaboración de graficas prueba PS-2. ....	87
Tabla 47: Datos para la elaboración de graficas prueba PS-3. ....	88
Tabla 48: Datos para la elaboración de graficas ambas etapas PS-1. ....	90
Tabla 49: Datos para la elaboración de graficas ambas etapas PS-2. ....	90
Tabla 50: Datos para la elaboración de graficas ambas etapas PS-3. ....	91



## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1: Solubilidad de precipitados de Escorodita amorfa y cristalina [7].	5
Figura 2: Gráfico de precipitación de equilibrio teórica (termodinámica).	7
Figura 3: Diagrama Eh- pH del sistema As-Fe-S-H <sub>2</sub> O a 25 °C. 1*10 <sup>-3</sup> M para As y S, 1*10 <sup>-6</sup> M de Fe.	8
Figura 4: Diagrama Eh- pH del sistema As-Fe-S-H <sub>2</sub> O a 25 °C. 0.1 M As, Fe y S.	8
Figura 5: etapas de la cristalización [10].	9
Figura 6: Formas típicas de núcleos homogéneo y heterogéneo.	10
Figura 7: Energía total de un núcleo homogéneo.	11
Figura 8: Comportamiento de un núcleo heterogéneo.	12
Figura 9: Comparación de la Energía total para nucleación heterogénea y homogénea.	12
Figura 10: Diagrama de Miers de equilibrio de cristalización.	16
Figura 11: Prueba gráfica para una ecuación de orden cero por el método integral.	18
Figura 12: Prueba gráfica para una ecuación de orden uno por el método integral.	18
Figura 13: Diagrama del proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de ECL.	20
Figura 14: Montaje del reactor a utilizar.	29
Figura 15: Montaje del reactor a utilizar en precipitación secundaria.	33
Figura 16: viscosímetro Haake	34
Figura 17: Equipo de difracción de Rayo Láser.	34
Figura 18: Esquema prueba PP-1.	36
Figura 19: Esquema de la prueba PP-2.	38
Figura 20: Esquema de la prueba PP-3.	39
Figura 21: Concentración de As <sup>+5</sup> en el PLS final en pruebas PP-1, PP-2 y PP-3.	41
Figura 22: Gráfico porcentaje de precipitación As <sup>+5</sup> para las pruebas PP-1, PP-2 y PP-3.	43
Figura 23: Gráfica pH- ENH prueba PP-1	46
Figura 24: Gráfica pH- ENH prueba PP-2	46
Figura 25: Gráfica pH- ENH prueba PP-3	47
Figura 26: Gráfico Acidez real en PP-1, PP-2 y PP-3.	49
Figura 27: Esquema de prueba PP – 4 escala laboratorio.	50
Figura 28: Esquema de la prueba PS-1.	52
Figura 29: Gráfico de precipitación de As <sup>+5</sup> en el PLS de envío para la segunda etapa de precipitación.	56
Figura 30: Gráfica porcentaje precipitación As <sub>T</sub> en el PLS de envío para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.	57
Figura 31: Gráfica pH- ENH prueba PS-1	59
Figura 32: Gráfica pH- ENH prueba PS-2	59
Figura 33: Gráfica pH- ENH prueba PS-3.	59
Figura 34: Gráfica de concentración de H <sup>+</sup> .	60
Figura 35: Análisis DRX para semillas de escorodita.	65
Figura 36: Análisis DRX para Escorodita final PS-3.	66
Figura 37: Gráfico de [As+5] v/s tiempo para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.	78
Figura 38 Gráfico de [AsT] v/s tiempo para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.	78
Figura 39: Distribución de tamaño de partículas para las semillas ocupadas en PS-1, PS-2 y PS-3.	79
Figura 40: Distribución de tamaño de partículas para PS-1, t=16 horas.	79

Figura 41: Distribución de tamaño de partículas para PS-1, t=32 horas. ....	80
Figura 42: Distribución de tamaño de partículas para PS-2, t=16 horas. ....	80
Figura 43: Distribución de tamaño de partículas para PS-2, t=32 horas. ....	81
Figura 44: Distribución de tamaño de partículas para PS-3, t=16 horas. ....	81
Figura 45: Distribución de tamaño de partículas para PS-3, t=32 horas. ....	82
Figura 46: Análisis DRX t= 16 horas de la prueba PS-3. ....	83
Figura 47: Grafica orden 0 prueba PP-1.....	84
Figura 48: Grafica orden 1 prueba PP-1.....	84
Figura 49: Grafica orden 2 prueba PP-1.....	84
Figura 50: Grafica orden 0 prueba PP-2.....	85
Figura 51: Grafica orden 1 prueba PP-2.....	85
Figura 52: Grafica orden 2 prueba PP-2.....	85
Figura 53: Grafica orden 0 prueba PP-3.....	86
Figura 54: Grafica orden 1 prueba PP-3.....	86
Figura 55: Grafica orden 2 prueba PP-3.....	86
Figura 56: Grafica orden 0 prueba PS-1. ....	87
Figura 57: Grafica orden 1 prueba PS-1. ....	87
Figura 58: Grafica orden 2 prueba PS-1. ....	87
Figura 59: Grafica orden 0 prueba PS-2. ....	88
Figura 60: Grafica orden 1 prueba PS-2. ....	88
Figura 61: Grafica orden 2 prueba PS-1. ....	88
Figura 62: Grafica orden 0 prueba PS-3. ....	88
Figura 63: Grafica orden 1 prueba PS-3. ....	88
Figura 64: Grafica orden 2 prueba PS-3. ....	89
Figura 65: Grafica orden 0 Prueba PS-1. ....	90
Figura 66: Grafica orden 1 Prueba PS-1. ....	90
Figura 67: Grafica orden 2 Prueba PS-1. ....	90
Figura 68: Grafica orden 0 Prueba PS-2. ....	91
Figura 69: Grafica orden 1 Prueba PS-2. ....	91
Figura 70: Grafica orden 2 Prueba PS-1. ....	91
Figura 71: Grafica orden 0 Prueba PS-3. ....	91
Figura 72: Grafica orden 1 Prueba PS-3. ....	92
Figura 73: Grafica orden 2 Prueba PS-3. ....	92

## **CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN**

### **1.1 INTRODUCCIÓN**

Ecometales Limited (ECL) es una filial de Codelco, innovación 100% chilena. Es la primera planta industrial en el mundo que estabiliza de manera segura el arsénico y otras impurezas como el antimonio asociadas a la producción de cobre, haciendo una contribución significativa a la minería sustentable en pro del medio ambiente y para la salud de los trabajadores. Esta se provee de los residuos que generan las fundiciones de Codelco, tales como: polvos de fundición, efluentes de refinería (ER) y efluente de planta de ácido (EPAS), los cuales se usan como materia prima en su proceso. Para tratar dichas materias ECL cuenta con una planta que se divide en dos áreas productivas: Lixiviación de polvos de fundición para la recuperación de cobre y arsénico (PTP) y Planta Abatimiento de Arsénico y Antimonio (P-AAA), la cual estabiliza estas impurezas a la forma de Escorodita (Patente N° 50423/2014/Chile) [1].

Actualmente la planta procesa alrededor de 155 tpd de polvos de fundición, generando 120 a 130 tpd de residuos sólidos de los cuales solo el 30% corresponde a Escorodita y 70% a yeso [2], residuos que son dispuestos en un botadero autorizado o DRIS-P.

La composición de este residuo sólido es un problema para la empresa debido al bajo porcentaje de Escorodita en el producto final, razón por la que se busca un aumento en la ley de arsénico para generar menor cantidad de residuo final, aumentando la vida útil del depósito y de paso disminuyendo el consumo de caliza.

La presente investigación se enfoca en la incorporación de la técnica de sembrado en la precipitación de Escorodita en pro del mejoramiento del proceso en la P-AAA. Se plantea la adición de semillas generadas en el proceso actual de Ecometales, obteniendo como producto Escorodita que se forma sobre este sólido recirculado, respondiendo al concepto de Nucleación Secundaria.

Se realizaron pruebas en el laboratorio y en la planta piloto de ECL, replicándose las condiciones de operación vigentes, para así analizar la cinética de precipitación del proceso con y sin sembrado, y definir las ventajas que éste traería a la planta industrial.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo general**

Estudiar los efectos de la incorporación de sembrado con semillas de Escorodita generadas en el proceso actual de Ecometales.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Estudiar la cinética de precipitación de Escorodita en reactor tipo batch incluyendo sus dos etapas; etapa primaria, adicionando solución férrica y siembra de Escorodita; y etapa secundaria utilizando lechada de cal para bajar la acidez del PLS de envío.
- Estudiar el efecto de la granulometría de la Escorodita a distintos porcentajes de sólidos en la pulpa inicial.
- Estudiar la reología de la pulpa obtenida al trabajar con sembrado a diferentes porcentajes de sólidos.
- Estudiar el efecto del sembrado en el balance metalúrgico de la planta.
- Disminuir el consumo de lechada de caliza y aumentar la ley de Arsénico en la Escorodita.

## CAPITULO 2: ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

### 2.1 ANTECEDENTES GENERALES

Las estrictas leyes ambientales de Chile en la industria minera, han conducido a la búsqueda de nuevas alternativas para el tratamiento de los residuos que estas generan, uno de ellos, y considerado como residuo peligroso (por el criterio de toxicidad extrínseca), son los polvos de fundición generados en las fundiciones de cobre de CODELCO. Estos están compuestos por materiales particulados de tamaño fino arrastrados o generados en los gases de salida del proceso de fundición y que presentan una composición muy variada de elementos, siendo los más representativos el cobre, hierro, zinc, bismuto, antimonio, arsénico y plomo.

Uno de los elementos presentes en estos residuos mineros en altas concentraciones es el arsénico que tiene características de ser tóxico, cancerígeno y uno de los principales contaminantes de los procesos industriales asociados a la minería del cobre. El arsénico contenido en los polvos de fundición se encuentra en sus dos estados de oxidación: el estado pentavalente ( $As^{+5}$ ) y trivalente ( $As^{+3}$ ), siendo el primero más fácil de remover y menos tóxico que el arsénico trivalente. Cuando se encuentra en este último estado debe ser tratado para su disposición de forma sólida y estable en botaderos, cumpliendo con las exigencias vigentes declaradas en el D.S 148 ART 14 [3], donde el residuo se declarara peligroso cuando el Test de Toxicidad por Lixiviación (TCLP) arroja que la concentración de arsénico en él es mayor a 5 mg/L.

Durante los últimos años se han realizado diversas investigaciones y estudios para estabilizar este compuesto. En Chile, la única producción de un compuesto de arsénico comercial es en la forma de trióxido de arsénico, el cual es un subproducto del concentrado de oro-cobre que se producía en la mina El Indio [4]. Por otro lado, para todas las fundiciones de cobre existentes en Chile, es estrictamente necesario contar con plantas de tratamiento de efluentes para la neutralización de arsénico, ya sea como arseniato férrico o arsenito/arseniato de calcio. Este es el caso de ECL, en donde se reciben los residuos de las Divisiones de Chuquicamata, Ventanas, Salvador, entre otras fundiciones para estabilizar el arsénico y otras impurezas presentes en los residuos que estas generan.

## 2.2 ESTABILIZACION DEL ARSENICO

En general el arsénico no es un elemento recuperado comercialmente en la industria minero-metalúrgica, pero su control a través de su captura y neutralización resulta muy importante. En la actualidad se han desarrollado muchos procesos para su remoción. En la Tabla 1 se muestra un resumen de los procesos desarrollados para la remoción de arsénico desde soluciones. Se observa que un grupo importante de procesos utiliza la precipitación del arsénico como arseniatos, ya sea en la forma de arseniatos de calcio, ferrosos o minerales. [5].

*Tabla 1: Resumen de procesos para la remoción de arsénico.*

Precipitación	Arseniato de Ca Arseniatos minerales Arseniatos ferrosos
Adsorción	Ferrihidrita Hidróxido de amonio Alúmina Carbón activado Otros sorbentes
Intercambio iónico/Osmosis inversa	Intercambio iónico Intercambio iónico líquido Osmosis inversa
Procesos de cementación	Cementación de Fe

Una de las mejores formas de estabilización del arsénico es a través de su precipitación como Escorodita cristalina o Escorodita hidrotermal a temperaturas entre 150 a 175 °C. Luego se descubrió que esta también podía ser precipitada a temperaturas menores a los 100°C, pero con una estructura amorfa, la cual posee una solubilidad mucho mayor que la Escorodita cristalina [7] (ver Figura 1).

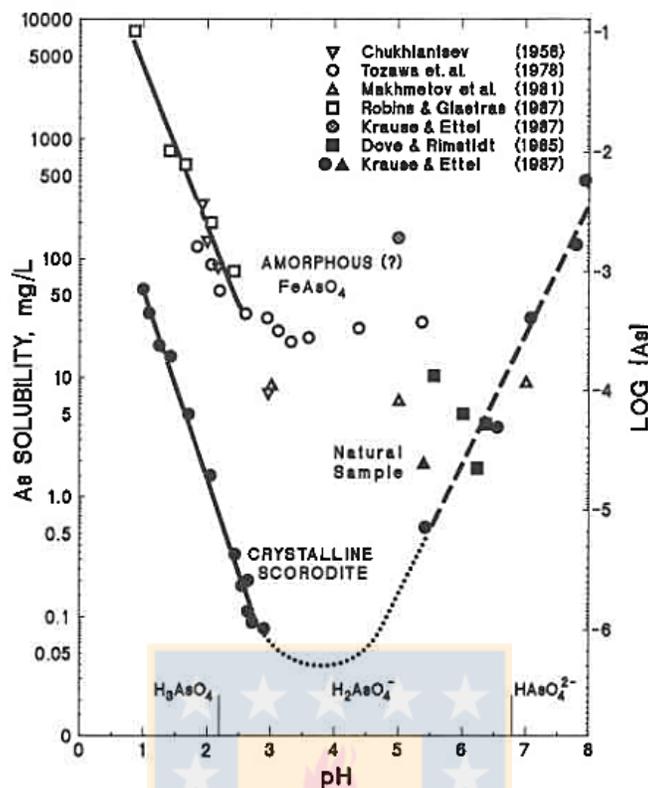


Figura 1: Solubilidad de precipitados de Escorodita amorfa y cristalina [7].

La solubilidad de la Escorodita ha sido evaluada por varios investigadores, reportando su comportamiento en distintas condiciones de pH. En general se observa que la Escorodita cristalina presenta menor solubilidad que el  $\text{FeAsO}_4$  amorfo, en un gran rango de pH.

La Escorodita cristalina puede formarse por precipitación desde diferentes medios y temperaturas, tal como lo muestra la Tabla 2. [8]

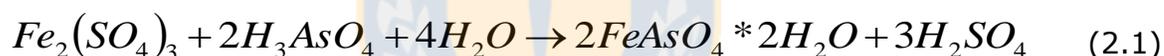
Tabla 2: Medios utilizados para la precipitación de Escorodita.

Autor	Medio	T, °C	Tipo
Dutrizac and Jambor, 1988	Nítrico	180	Cristalina
Demopoulos et al., 1995	Clorhídrico	90	Amorfa / Cristalina
Fujita et al., 2008a	Sulfúrico	95	Cristalina

En los últimos años, y en base a trabajos realizados por el investigador George Demopoulos, se ha logrado realizar la precipitación de Escorodita cristalina dihidratada ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en condiciones atmosféricas y a temperaturas bajo los  $100^\circ\text{C}$  dependiendo del control de la sobresaturación a través de la adición de  $\text{Fe}^{+3}$  a la solución cargada con arsénico, permitiendo operar procesos con menores costos energéticos para la estabilización de este contaminante como el patentado por ECL que se describe en la sección 2.5. La principal característica que tienen los cristales de arseniato férrico dihidratado ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es su baja solubilidad y estabilidad relativamente alta en condiciones de pH ácido a neutro.

### 2.3 ASPECTOS TERMODINÁMICOS

Para comprender la base de los fenómenos que ocurren en los sistemas heterogéneos, resulta indispensable el análisis de la termodinámica del sistema en estudio. Para ello se presenta la ecuación 2.1 correspondiente a la reacción de precipitación de Escorodita.



Para determinar el equilibrio de una reacción se utiliza la constante de solubilidad que para la reacción 2.1 está definida como:

$$K(T) = \frac{a_{\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3}{a_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4 \cdot a_{\text{H}_3\text{AsO}_4}^2} \quad (2.2)$$

Como las especies presentes en solución de PLS se encuentran diluidas se asume que este tiene un comportamiento ideal, es por esto que las actividades para las especies en solución son igual a la concentración y considerando la actividad de  $\text{H}_2\text{O}$  es igual 1 la ecuación se simplifica en la siguiente expresión. [12]

$$K(T) = \frac{a_{\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^3}{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3] \cdot [\text{H}_3\text{AsO}_4]^2} \quad (2.3)$$

Los datos termodinámicos mostrados en el anexo 1 permiten calcular el equilibrio termodinámico a través de la constante de equilibrio (ecuación 2.3) de la reacción 2.1 a cada temperatura, basándose en esta información ECL fijó su temperatura de

operación en el proceso de precipitación de Escorodita en 80°C, ya que se determinó que a 80°C se debería tener al menos un 95% del  $\text{As}^{5+}$  precipitado como muestra la Figura 2.

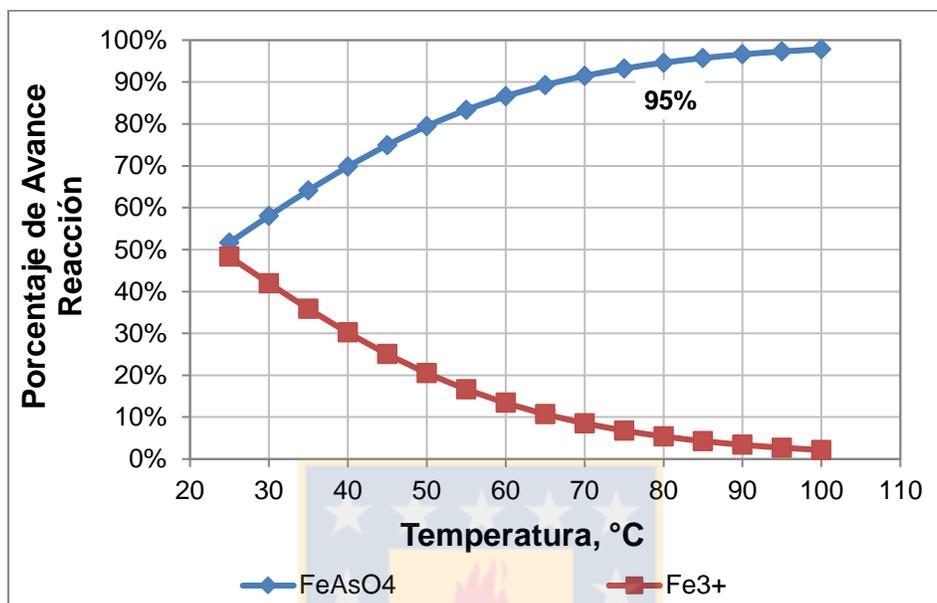


Figura 2: Gráfico de precipitación de equilibrio teórica (termodinámica).

### 2.3.1 Sistema Fe-As-S-H<sub>2</sub>O

Es relevante visualizar las zonas de estabilidad de la Escorodita en el sistema Fe-As-S-H<sub>2</sub>O; en la Figura 3 y Figura 4 se muestran los diagramas a 25°C para distintas actividades de especies disueltas de Fe, As y S. [8]

Se observa que, en medio ácido-oxidante, el arsénico permanece estable como H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> y Escorodita, ambos compuestos están involucrados en la reacción de precipitación (ecuación 2.1) y, además, el arsénico presente se encuentra en su estado pentavalente, lo que indica que la reacción no tiene carácter electroquímico, sino más bien químico con intercambio de protones. Es por esto que el pH es la principal variable de control en la solubilidad de las especies.

Revisando ambos diagramas se ve que la zona de estabilidad de la Escorodita requiere mantenerse en el medio oxidante, pero al incrementar las actividades de las especies en solución a 0,1 M, el rango de estabilidad se amplía hasta pH 7.

Es claro entonces que el control de estas variables permite encontrar condiciones operacionales específicas para realizar la disolución de especies o producir la precipitación de sólidos desde soluciones.

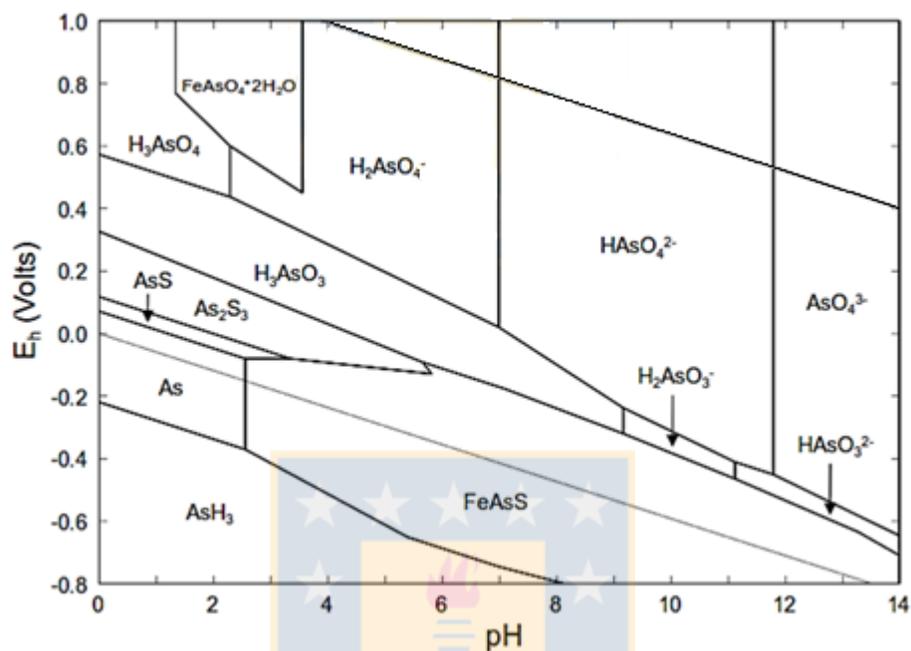


Figura 3: Diagrama Eh- pH del sistema As-Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25 °C.  $1 \cdot 10^{-3}$  M para As y S,  $1 \cdot 10^{-6}$  M de Fe.

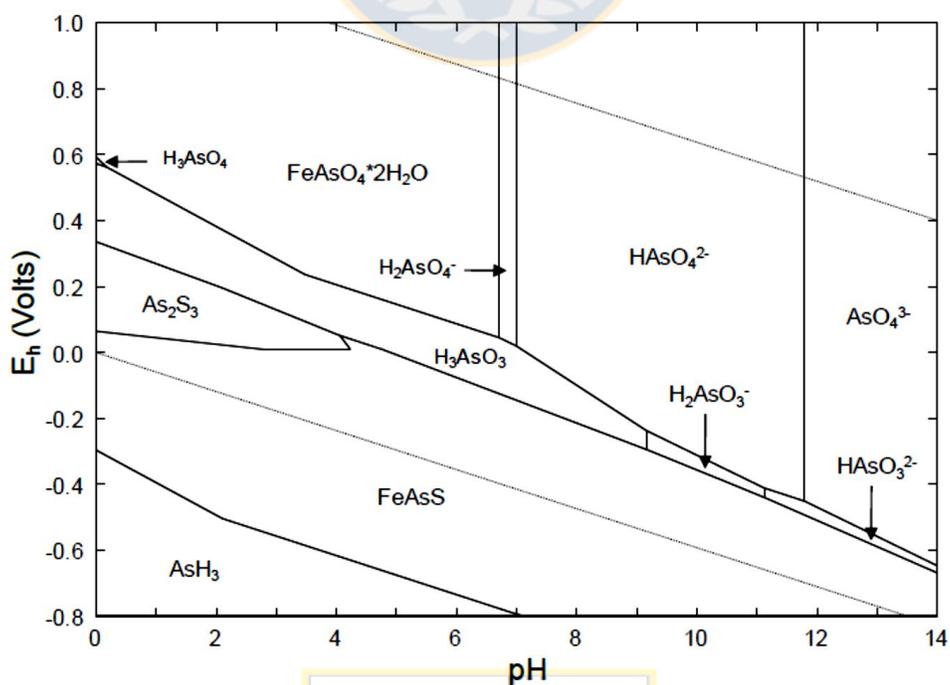


Figura 4: Diagrama Eh- pH del sistema As-Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25 °C. 0.1 M As, Fe y S.

## 2.4 TEORIA DE LA CRISTALIZACIÓN

### 2.4.1 Etapas de la cristalización

La cristalización tiene dos etapas principales: la nucleación y el crecimiento. En la primera se forman los núcleos, partículas pequeñas que han superado un tamaño crítico más allá del cual no se vuelven a disolver. En estas partículas ocurre el segundo paso de la cristalización, el crecimiento, en el que cada núcleo crece para formar granos (ver Figura 5). Además, otros factores influyen en la cristalización, por ejemplo la aglomeración (unión de dos cristales para formar uno mayor) y el rompimiento (un cristal que se parte en dos o más).

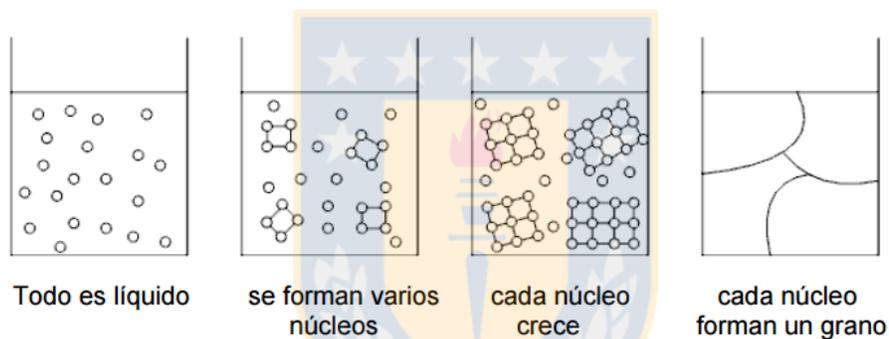


Figura 5: etapas de la cristalización [10].

### 2.4.2 Nucleación

La nucleación es la formación de un conjunto de átomos que han sobrepasado un nivel de energía que les permite mantener su ordenamiento dentro del líquido, esta puede ser inducida por efectos externos tales como agitación, fricción, o presiones elevadas, la nucleación debida solo a sobresaturación o subenfriamiento es difícil, por eso se usan semillas o pequeñas partículas para facilitar el proceso actuando como iniciadores de la cristalización.

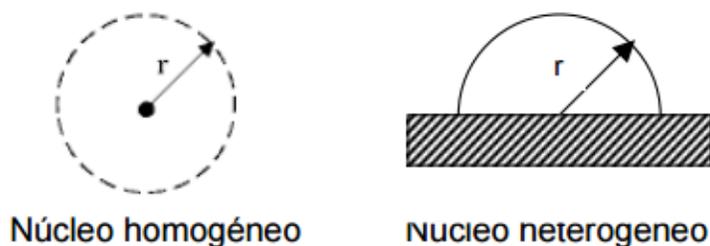
Se puede clasificar la nucleación en dos categorías: primaria (homogénea y heterogénea) y secundaria.

**Nucleación primaria homogénea:** es la formación de cristales a partir de una solución sobresaturada sin la ayuda de agentes externos. Para que se formen los cristales debe existir un núcleo iniciador, los cuales tienen una gran posibilidad de volver a disolverse, es por esto que las partículas o moléculas deben organizarse en una estructura para así alcanzar un tamaño crítico de estabilidad.

La nucleación homogénea no es un evento común, es casi imposible hacer una solución que esté libre de impurezas. Además, es muy improbable que varios miles de moléculas choquen al mismo tiempo, lo más factible es una serie de reacciones bimoleculares, en las que crece el grupo de moléculas hasta convertirse en un núcleo estable.

**Nucleación primaria heterogénea:** es la formación de núcleos debido a cuerpos externos en la solución, como impurezas o las paredes del reactor, por ende el núcleo no se encuentra totalmente rodeado de líquido, afectando también en la velocidad de la nucleación. Cada impureza tiene su efecto en diferentes sistemas, por ejemplo una partícula que inhibe la cristalización en un sistema puede acelerarla en otro. [9]

Es por esto que generalmente los procesos de solidificación se dan debido a nucleación heterogénea, ya que el área superficial en un núcleo heterogéneo es menor como muestra la Figura 6, por lo que requiere menor energía de formación, en cambio para que se formen núcleos homogéneos el material debe ser puro, situación que se da rara vez en la vida cotidiana.



*Figura 6: Formas típicas de núcleos homogéneo y heterogéneo.*

Para la nucleación primaria se deben considerar dos tipos de cambios de energías: Energía libre volumétrica  $\Delta G_v$ , liberada por la transformación de líquido a sólido, y

energía libre superficial  $\gamma$  requerida en la interface entre el sólido y el resto del líquido para formar un núcleo estable.

La variación total de energía libre para la nucleación homogénea, considerando que el núcleo generado tiene forma esférica de radio  $r$ , se expresa como:

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 * \Delta G_v + 4\pi r^2 * \gamma \quad (2.4)$$

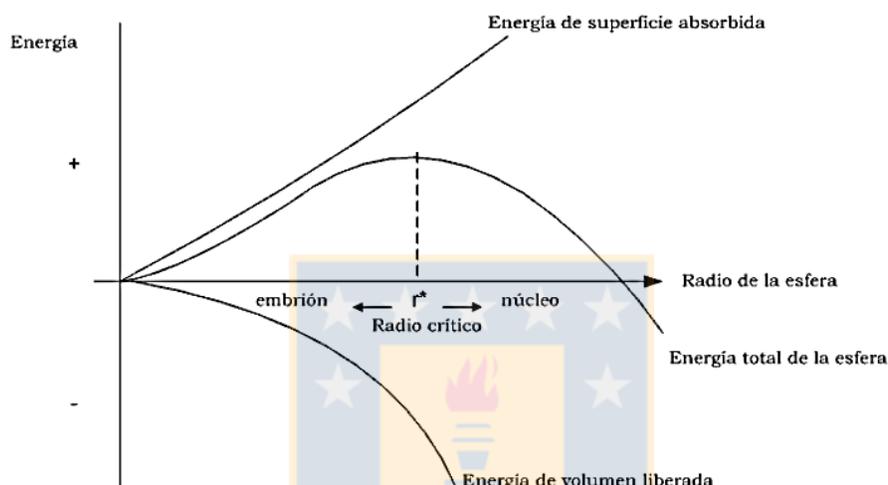


Figura 7: Energía total de un núcleo homogéneo.

De la termodinámica se sabe que los fenómenos espontáneos en la naturaleza siempre se dan cuando la energía total disminuye, esta dependerá del radio de la esfera.

Si el radio  $r$  de la partícula es menor que  $r^*$  las partículas se redissuelven en el líquido ya que al ir aumentando el radio, la energía total de la partícula aumenta como muestra la Figura 7, lo que genera un fenómeno no espontáneo, en cambio si  $r$  es mayor que  $r^*$ , la energía total de la esfera disminuye, por ende la esfera crece espontáneamente haciendo que los átomos que le rodean se adhieran al sólido, en este caso la esfera recibe el nombre de núcleo. Finalmente, cuando  $r$  es igual a  $r^*$ , el  $\Delta G_r$  alcanza su valor mínimo.

En cambio cuando se trata de nucleación heterogénea, la formación de núcleos tiene lugar sobre el agente de nucleación, formándose un casquillo o media esfera como muestra la Figura 8, el cual está siendo mojado por líquido, con un ángulo de contacto,

$\theta$ , que describe cómo está el embrión situado en el sustrato y la eficacia del sitio del nucleación, un ángulo grande nos indica una adherencia pobre entre el embrión y el sustrato. Y si  $\theta = 180$  esto equivale a que el embrión actúa como una nucleación homogénea.

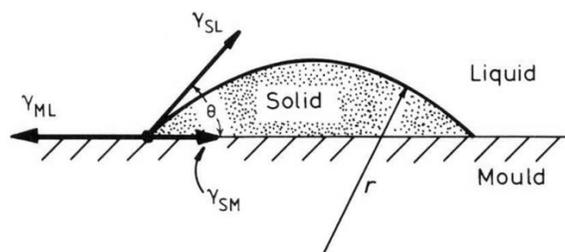


Figura 8: Comportamiento de un núcleo heterogéneo.

Como se ve afectada la superficie de contacto entre el líquido y el sólido, la energía superficial también se ve afectada, en la Figura 9 se muestra que para la nucleación heterogénea esta es más baja que si el núcleo se formara sobre el propio líquido puro, al ser menor, el cambio de energía libre total para la formación de un núcleo estable también es menor y el tamaño del radio crítico del núcleo será menor.

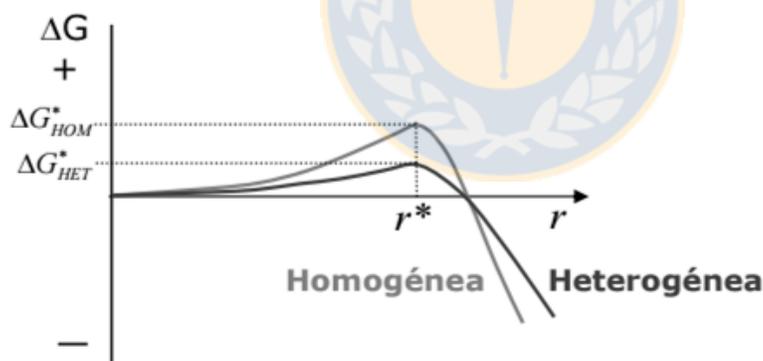


Figura 9: Comparación de la Energía total para nucleación heterogénea y homogénea.

**Nucleación secundaria** ocurre cuando ya existen cristales y es mucho más rápida que la primaria, por ejemplo en una solución sobresaturada cuando ya hay cristales en la solución que se desea precipitar. Los mecanismos propuestos más representativos son:

**Nucleación por contacto:** El contacto entre dos cristales genera fracturas, dando lugar a superficies donde se adhieren nuevas partículas. Se ha comprobado que el

choque de dos cristales puede aumentar la nucleación secundaria. Las colisiones en un medio líquido pueden desencadenar comportamientos complejos, por ejemplo la fractura de un cristal por las fuerzas hidrodinámicas, estos eventos hacen que se generen nuevas semillas y que los cristales ya formados no crezcan tan rápido como los microcristales.

**Nucleación por sembrado:** Es la inoculación de partículas con la estructura cristalina deseada en la solución, añadiendo una pequeña masa de cristales para crear el área de superficie suficiente que garantiza el uso de la supersaturación de manera controlada y así obtener cristales con esta misma formación.

En la industria, la siembra de semillas se usa para aumentar la distribución de tamaño. Pero esto también conlleva problemas dado que en el sistema existen partículas que pueden contaminarlo y producir una estructura cristalina completamente diferente a la que se quiere obtener.

Para conseguir el producto cristalino final deseado se debe elegir la cantidad de carga en masa y el tamaño adecuados de las semillas, para así conseguir un tamaño concreto en el sólido final.

### 2.4.3 Crecimiento

El crecimiento de los cristales es un fenómeno cuya fuerza impulsora también es la sobresaturación. Este sólo puede ocurrir en la superficie del cristal y las resistencias involucradas en el crecimiento son la difusión del soluto hasta la superficie del cristal y la resistencia a la integración del soluto a la superficie del cristal.

Cuando las partículas han alcanzado un tamaño crítico, es decir, cuando el cristal ha superado la tendencia a disolverse de nuevo, empiezan a crecer hasta tener un tamaño visible. Para este crecimiento se han propuesto mecanismos basados en las teorías de energía de superficie, adsorción por capas, cinética, y de reacción-difusión.

**La teoría de la energía de superficie** postula que la forma de crecimiento del cristal se da en donde la energía es mínima, esta teoría parte del principio de que una gota de un fluido es más estable cuando su área es mínima y por tanto la energía libre de la superficie también lo es. El crecimiento de un cristal se puede considerar un caso especial de este principio, así que la energía libre total de un cristal en equilibrio con sus alrededores a temperatura y presión constantes será mínimo para un volumen

dado. Por tanto, si un cristal se deja crecer en una solución sobresaturada debería desarrollar una estructura equilibrada, haciendo que sus caras aumenten de tal manera que la energía libre sea mínima para toda la partícula, así las caras de un cristal crecerían a una velocidad proporcional a sus respectivas energías superficiales.

**Teoría de la adsorción por capas:** propone que el crecimiento de los cristales se da mediante un mecanismo basado en la existencia de una capa de soluto en la cara del cristal. Cuando las unidades, átomos o moléculas de la sustancia que se está cristalizando llegan a la cara del cristal, no se adhieren a la estructura reticular inmediatamente, sino que pierden un grado de libertad y se integran a la cara del cristal. Estas partículas que aún no se han adherido a las caras del cristal forman la capa adsorbida en un equilibrio dinámico con el seno de la solución, luego las moléculas que están en esta capa se unen al cristal en los centros activos es decir donde las fuerzas atractivas son mayores.

**Teoría cinética:** se tiene en cuenta dos procesos: la generación de escalones que se van superponiendo y la velocidad con que estos crecen a lo largo de la superficie. La velocidad de crecimiento del escalón se mide con respecto a la distancia del escalón que le sigue y representa la rapidez con la que se extiende una determinada capa. La teoría cinética está basada en el modelo de Kossel, el que propone que los cristales poseen capas monoatómicas que se van superponiendo. En estas capas van quedando irregularidades como huecos o ranuras, así como también se adhieren moléculas sueltas en la capa, ya que los cristales crecen muy rápido se propuso que una vez que el primer escalón se forma, este sigue creciendo y a su vez el siguiente escalón servía de base para que otras moléculas se unieran al cristal.

La **teoría de reacción-difusión** propone que la base del crecimiento cristalino es un proceso de difusión entre el seno de la solución y las caras del cristal, seguida por una reacción que incorpora las partículas en el cristal. En principio en esta teoría se asumía que la cristalización es lo contrario de la disolución, y que la velocidad de ambas (cristalización y disolución) está controlada por la diferencia entre la concentración del sólido y la del seno del fluido pero también influye el contacto entre

la superficie del cristal y la superficie del cristal a la estructura reticular del cristal (es decir el cristal ya formado). [10]

#### **2.4.4 Solubilidad de equilibrio en la cristalización**

El equilibrio en la cristalización de cualquier sistema puede ser definido en términos de su curva de solubilidad o saturación y sobresaturación. La curva de sobresaturación difiere de la de solubilidad en que su posición no es solamente una propiedad del sistema sino también depende de otros factores como el rango de enfriamiento, el grado de agitación y la presencia de partículas extrañas.

Sin embargo, bajo ciertas condiciones la curva de sobresaturación para un sistema dado es definible, reproducible, y representa la máxima sobresaturación que el sistema puede tolerar, punto en el cual la nucleación ocurre espontáneamente. La curva de solubilidad describe el equilibrio entre el soluto y el solvente y representa las condiciones bajo las cuales el soluto cristaliza y el licor madre coexiste en equilibrio termodinámico. Las curvas de saturación y sobresaturación dividen el campo de concentración-temperatura en tres zonas:

- La región no saturada, a la derecha de la curva de saturación se comienza con la disolución de los cristales contenidos en el soluto.
- La región metaestable, entre las dos curvas, donde el soluto en exceso a la concentración de equilibrio se deposita en cristales ya existentes (sembrados o formados por nucleación) pero no forma cristales nuevos o núcleos.
- La región sobresaturada o lábil, a la izquierda de la curva de sobresaturación, donde la formación de cristales nuevos o núcleos ocurre en forma espontánea a partir de una solución que no contiene cristales o semillas.

Un típico diagrama de equilibrio en cristalización se muestra en la Figura 10.

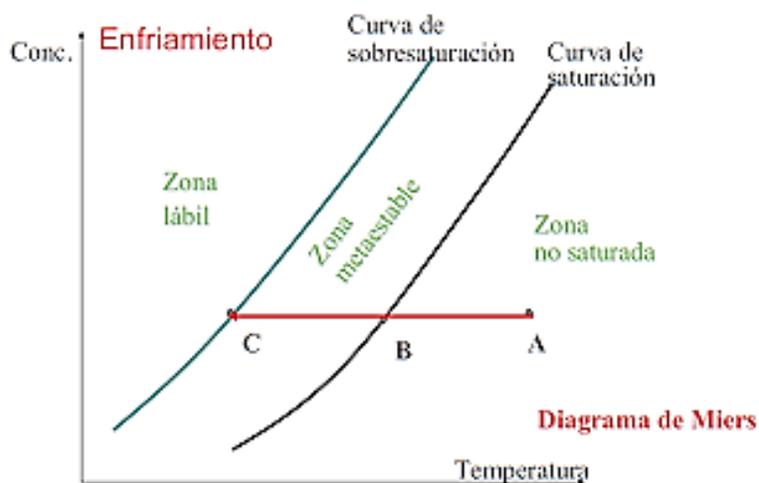


Figura 10: Diagrama de Miers de equilibrio de cristalización.

De acuerdo a la teoría original de Miers, en la región insaturada los cristales del soluto se disolverán, el crecimiento de los cristales ocurrirá en la zona metaestable, y la nucleación ocurrirá instantáneamente en la zona lábil. Investigaciones subsecuentes encontraron como otros factores afectan a la nucleación además de la sobresaturación.

## 2.5 ASPECTOS CINÉTICOS

### 2.5.1 Ley de Acción de Masas y Ley de Velocidad

La ley de acción de masas dice que la velocidad de una reacción química es directamente proporcional a la masa activa de las especie reactivas. El término masa activa es descrito como dependiente del número de especies reactivas por unidad de volumen, por ejemplo concentración. En armonía con la ley de acción de masas, la velocidad de reacción depende de las concentraciones de los reactivos.

Considerar, por ejemplo, una reacción descrita por la ecuación estequiométrica:



Si la reacción química es irreversible, la velocidad se puede describir por la ecuación cinética siguiente:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k (C_A)^{n_A} (C_B)^{n_B} \quad (2.6)$$

Dónde:  $k$  = constante de velocidad específica

$n_A$  ,  $n_B$  = orden de la reacción con respecto a A y B respectivamente. Nótese que los órdenes de la reacción,  $n_A$  y  $n_B$ , no están necesariamente relacionados a los coeficientes estequiométricos,  $\nu_A$  y  $\nu_B$ .

En el caso de usar un reactor discontinuo (batch) todos los componentes se agregan al reactor al tiempo cero y se mide la concentración de un componente particular como función del tiempo. El reactor discontinuo generalmente se opera en forma isotérmica y a volumen constante para facilitar la interpretación de los datos cinéticos, debido a que el sistema se encuentra sobresaturado de la especie B, el término  $(C_B)^{n_B}$  es constante y la ecuación queda solo en términos de A [12]:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k (C_A)^{n_A} \quad (2.7)$$

### 2.5.2 Orden de una Reacción

En el caso estudios básicos de reacciones heterogéneas en hidrometalurgia es común utilizar condiciones experimentales en las cuales el área de reacción se mantiene constante con el objeto de simplificar el análisis de los datos cinéticos y la determinación del orden de reacción

Para conocer el orden de una reacción irreversible se presenta el método integral a partir de la ecuación 2.7. Este método integral es muy popular para determinar el orden de reacciones heterogéneas en hidrometalurgia.

- a) Si se presume que la reacción es de orden cero, entonces, la ecuación cinética se puede escribir:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (2.8)$$

Integrando esta ecuación se tiene:

$$C_A = C_{A_0} * (-k t) \quad (2.9)$$

Donde  $C_{A_0}$  es la concentración de A en el tiempo cero.

Si al graficar los valores experimentales de  $C_A$  versus tiempo se obtiene una línea recta como se muestra en la Figura 11, entonces, la pendiente puede usarse para determinar  $k$ . En este caso la pendiente es igual a  $-k$ .

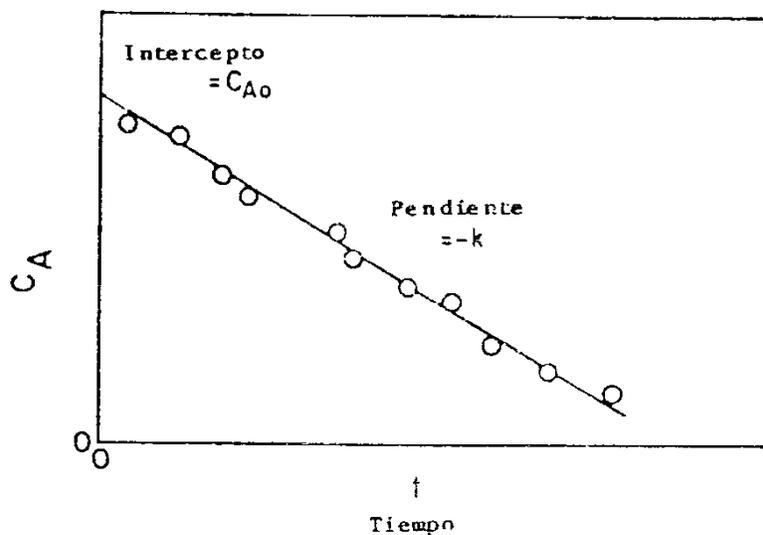


Figura 11: Prueba gráfica para una ecuación de orden cero por el método integral.

- b) Si se presume que la reacción es de primer orden, la ecuación 2.7 queda de la siguiente forma.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k(C_A) \quad (2.10)$$

Integrando la ecuación (2.10) se obtiene:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -k t \quad (2.11)$$

Un gráfico de  $-\ln(C_A/C_{A_0})$  versus tiempo puede usarse para probar la hipótesis (ver Figura 12)

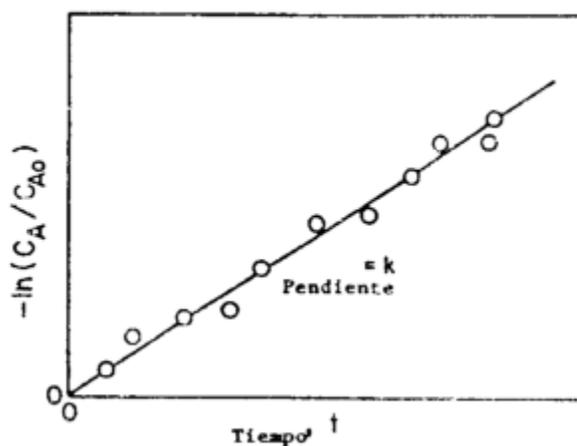


Figura 12: Prueba gráfica para una ecuación de orden uno por el método integral.

c) Si se presume que la reacción es de segundo orden, en este caso la expresión cinética diferencial es:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k C_A^2 \quad (2.12)$$

La ecuación cinética integrada será:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = -k t \quad (2.13)$$

### 2.5.3 Ecuaciones cinéticas para reacciones de primer y segundo orden.

Si la reacción es de primer orden. La ecuación 2.7 se simplifica a:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k (C_A) \quad (2.14)$$

Integrando esta ecuación entre 0 y t y resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$C_t - C_0 = C_0 * e^{-kt} / -\frac{1}{C_0} \quad (2.15)$$

$$\frac{C_t - C_0}{C_0} = e^{-kt} - 1 \quad (2.16)$$

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - e^{-kt} \quad (2.17)$$

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} = \%Pp_t \quad (2.18)$$

Con  $\% Pp_t$  = porcentaje de precipitación a tiempo t.

Se tiene la siguiente ecuación para modelar el % de precipitación en una etapa de precipitación.

$$\%Pp_t = 1 - e^{-kt} \quad (2.19)$$

Es difícil asegurar que se precipita el 100 % de los elementos en reacción, por lo que añadimos el término de precipitación límite a un tiempo infinito a la ecuación:

$$\%Pp_t = \%Pp_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (2.20)$$

Con  $\%Pp_\infty$  = % de precipitación a tiempo infinito.

Si el orden de reacción es igual 2, es difícil caracterizar empíricamente un modelo cinético que a partir de las concentraciones nos indique el porcentaje de precipitación para un determinado tiempo, para ello se define la ecuación cinética (2.21) y con ella se obtiene un valor para la concentración a un determinado tiempo de residencia, para luego calcular el porcentaje de precipitación a ese tiempo según ecuación (2.18).

$$C_t = \frac{C_0}{1+kt*C_0} \quad (2.21)$$

## 2.6 DESCRIPCION PROCESO ACTUAL ECOMETALES LIMITED

Para cumplir con las exigencias legales y estabilizar el arsénico y antimonio, Ecometales cuenta con una planta que se divide en dos procesos: Lixiviación de polvos de fundición para la recuperación de cobre (PTP) y planta de abatimiento de Arsénico y Antimonio (P-AAA).

La PTP recibe alrededor de 155 tpd de polvos de fundición, los cuales son tratados mediante lixiviación ácida, generando 50 tpd de borras que son enviadas a depósito y un flujo aproximado de 1000 m<sup>3</sup>/día de PLS rico en cobre y arsénico, los cuales son enviados y tratados en la P-AAA para someterla a tres tratamientos consecutivos descritos a continuación.

Por otro lado, la Planta P-AAA entrega como producto 1.500 m<sup>3</sup>/d de un PLS que es utilizado en la Planta de Tratamiento de Mineral en Pila (PTMP) de DCH y 125 tpd de Escorodita que es retirada y transportada hacia un depósito de confinamiento.

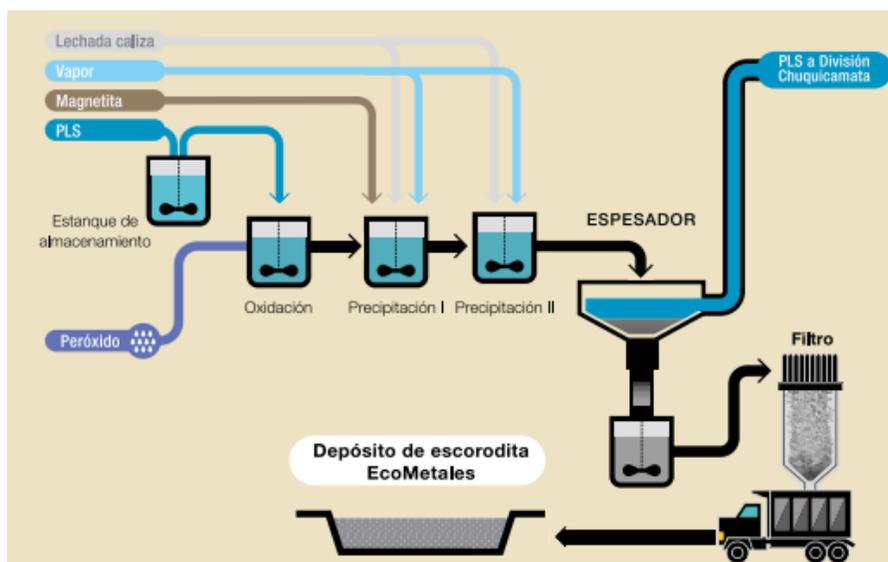


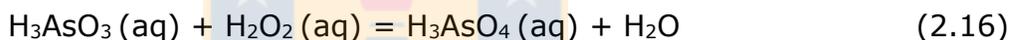
Figura 13: Diagrama del proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de ECL.

### 2.6.1 Oxidación

El PLS obtenido en la Planta PTP contiene arsénico presente en solución a razón de 80% como  $\text{As}^{+5}$  y 20%  $\text{As}^{+3}$  el cual es recibido en el estanque de acumulación 450-TK-163, para luego ser impulsado hacia el reactor de oxidación 450-RE-024, etapa que tiene como objetivo específico oxidar las especies de arsénico presentes desde  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$ , para lo cual se emplea como agente oxidante el Peróxido de Hidrógeno.

Bajo las condiciones de operación aplicadas actualmente, la eficiencia de oxidación alcanza niveles del orden de 60-65%, las cuales se han obtenido luego de una serie de continuas mejoras efectuadas principalmente en lo que dice relación con la forma de mezcla aplicada para el Peróxido con el PLS, empleando en la actualidad la inyección de Peróxido al interior del reactor a través de anillos difusores.

Básicamente, el arsénico entra en solución como ácido arsenioso  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . Este se oxida a ácido arsénico  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ( $\text{As}^{+3} \rightarrow \text{As}^{+5}$ ) con peróxido de hidrógeno según:



El diseño original consideraba la inyección de vapor a este reactor, sin embargo, el peróxido adicionado presentaba una mayor cinética de descomposición, por lo cual fue retirado.

### 2.6.2 Precipitación

El objetivo de la etapa de precipitación es obtener un precipitado de arsénico estable, Escorodita, mediante la sobresaturación de la solución adicionando sulfato férrico y lechada de caliza.

#### 1) Precipitación primaria

El PLS oxidado proveniente del reactor 450-RE-024 pasa a través de un intercambiador de calor tipo espiral con el fin de aumentar la temperatura del PLS y alimentar al primer reactor de precipitación de capacidad de  $1.268 \text{ m}^3$  y permitir alcanzar un tiempo de residencia de 24 horas, donde se agrega sulfato férrico para sobresaturar la solución, buscando que la relación molar  $\text{Fe}^{+3}/\text{As}^{+5}$  sea igual a 1.

El ácido arsénico se precipita a arsenato férrico (Escorodita) al reaccionar con sulfato férrico (acuoso). Logrando un porcentaje de precipitación de  $As^{+5}$  aproximado de 87%.



Cabe destacar que EcoMetales cuenta con una planta propia de producción de sulfato férrico a partir de Magnetita, Hematita y ácido sulfúrico.

## 2) Precipitación secundaria

La solución del primer reactor es alimentada al segundo reactor de igual capacidad por rebose para continuar con el proceso de precipitación un tiempo adicional de otras 24 horas, significando que el tiempo total de precipitación sea de 48 horas a una temperatura de 80°C. En esta etapa se busca bajar la acidez del PLS ajustando el pH a un valor entre 1- 1,5 agregando lechada de caliza al reactor, la cual tiene un alto consumo, generando altos volúmenes de residuos a disponer y que se desean reducir. La siguiente reacción representa el ajuste de pH con dosificación de caliza:



En esta etapa se obtiene un precipitado final de ambas etapas compuesto por un 30% de Escorodita con un 70% de precipitado de yeso (sulfato de calcio dihidratado).

### 2.6.3 Espesamiento – Filtrado

El objetivo de la etapa de Espesamiento – Filtrado es obtener un PLS rico en Cu con bajos contenidos de As y un precipitado de Escorodita lavado con un 20% de humedad para su disposición.

Desde los reactores de precipitación, la pulpa pasa por un intercambiador tipo espiral antes de descargar en el espesador 450-TT-024, con el propósito de emplear el calor residual para aumentar la temperatura del PLS que ingresa a la etapa de precipitación. De la descarga del overflow del espesador, se obtiene el PLS rico en Cu y bajo en As (concentración As menor o igual a 1 g/L) el cual es depositado en piscinas clarificadoras desde donde es impulsado a la Planta de Tratamiento de Mineral en Pila (PTMP) de DCH.

El underflow del espesador, con una concentración de sólido del orden de 33% se descarga en el estanque 150-TK-030, desde donde se alimenta el filtro de prensa Diemme.

La solución recuperada por este filtro es recirculada al espesador mientras que la Escorodita es retirada y transportada al DRIS-P. Además, como flexibilidad de la Planta, el flujo de PLS y el primer lavado va las piscinas de PLS mientras que el segundo lavado se recircula a la Planta de lixiviación de férrico.

#### **2.6.4 Normativas Legales**

La actividad minera genera una gran producción de residuos cuyo impacto se relaciona no tan sólo con el volumen producido, sino que también con su calidad y composición. La interacción de los residuos mineros con el medio ambiente puede generar importantes impactos ambientales, por lo que es necesario contar con un ensayo que, en forma rápida y económica, permita evaluar el potencial de peligrosidad de un residuo. Este ensayo debe permitir una "simulación" o correlación con el proceso de interacción entre el residuo y el medio a fin de evaluar la peligrosidad del residuo. Con este objetivo se utilizan los "test de lixiviación" entre los cuales los más conocidos son el Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) y el Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) desarrollados a fines de la década del 80 en los Estados Unidos por la US EPA para cuantificar la extractabilidad desde residuos sólidos bajo un conjunto de condiciones de laboratorio de algunos constituyentes peligrosos como metales, compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles y pesticidas.

Es por esto que para analizar el cumplimiento de las normativas ambientales indicadas en el Decreto Supremo 148 "Reglamento Sanitario sobre manejo de Residuos Peligrosos" del Minsal, la Escorodita producida en la planta es sometida a los dos test antes señalados, los cuales se describen a continuación:

#### **Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP**

El procedimiento de lixiviación característica de toxicidad (TCLP) determina la movilidad de los contaminantes inorgánicos presentes en una muestra de Escorodita que se desea analizar para determinar si el material es catalogado como "peligroso".

El lixiviante se determina basándose en la capacidad de neutralización ácida del material de la muestra. El lixiviante seleccionado se añade a la muestra a una razón de líquido a sólidos de 20:1, agitando las muestras durante 18 horas. El compuesto resultante se filtra a continuación a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,7  $\mu\text{m}$  y se analiza para obtener la cantidad de metales presentes totales, como el cadmio, plomo, cromo, plata, mercurio, arsénico, antimonio entre otros. Para Ecometales es de suma importancia que este test salga bajo en arsénico con una concentración inferior a las 5 ppm.

### **Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP)**

El principal objetivo del procedimiento de lixiviación por precipitación sintética (SPLP) de la EPA 1312 es determinar la movilidad de fases inorgánicas presentes en materiales de desecho en condiciones ácidas causadas por lluvia ácida. El fluido de extracción de pH ajustado se elabora añadiendo una mezcla 60/40 en porcentaje de masa de ácidos sulfúrico y nítrico al agua reactiva. El pH se ajusta a un nivel considerado comparable al de la lluvia ácida prevista en zonas altamente industrializadas.

La preparación inicial de las muestras implica reducir la muestra hasta que el 80% de la misma pasa por una criba de 9,5 mm. Una muestra representativa se pesa en un contenedor y se extrae con una cantidad de fluido de extracción equivalente a 20 veces el peso del sólido, agitando la muestra por 18 horas. Luego, se realiza filtrado de la muestra para separar la fase sólida a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,6 a 0,8  $\mu\text{m}$ , y así finalmente se analizan ambas fases.

Sin bien los test TCLP y SPLP tratan de determinar la movilidad de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos contenidos en los residuos, el SPLP trata de simular el efecto de lluvia ácida sobre los residuos dispuestos en tierra y reducidos a un tamaño inferior a 9,5 mm, a diferencia del TCLP que simula la acción sobre los residuos de ácidos orgánicos generados en un sitio de co-disposición sin impermeabilización de fondo. La diferencia fundamental entre los dos test radica en la composición del medio de extracción o percolación. Mientras que el TCLP emplea fluidos que simulan los ácidos orgánicos (buffer de acetato), el SPLP requiere el uso

de fluidos de extracción que simulen lluvia ácida (buffer de mezcla de ácido nítrico con ácido sulfúrico). Algunos expertos señalan que el test SPLP simularía de mejor forma las condiciones que se dan en un deposito minero, situación que representa, en general, mucho mejor a la mayoría de los lugares de disposición de residuos de la actividad minera que, en general, se desarrolla en zonas alejada de las grandes urbes.

Un residuo tendrá la característica de toxicidad extrínseca cuando su eliminación pueda dar origen a una o más sustancias tóxicas agudas o tóxicas crónicas en concentraciones que pongan en riesgo la salud de la población.

*Tabla 3: Concentraciones máximas permitidas para TCLP y SPLP*

<b>Sustancia</b>	<b>CMP (mg/L) para TCLP</b>	<b>CMP (mg/L) para SPLP</b>
Arsénico	5	5
Cromo	5	5
Cadmio	1	1
Mercurio	0,2	0,2
Plomo	5	5
Plata	-	5
Selenio	1	1
Bario	100	100

### **CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Durante el periodo de trabajo en la planta piloto de ECOMETALES LIMITED se desarrollaron diferentes pruebas. Unas a escala laboratorio en reactores de volumen de 5 L y otras a escala de banco en un reactor de volumen igual a 130 L, ambos tipos de pruebas fueron en modalidad batch.

El diseño de pruebas se segmenta en 2 etapas: precipitación primaria, que retrata lo que ocurre en el Reactor Re-025 de la P-AAA y una segunda etapa de precipitación en la cual se realiza ajuste de pH con lechada de caliza, retratando al Re-026 de la P-AAA.

#### **3.1 Equipos y materiales usados**

Para la realización de las diferentes pruebas se utilizaron los siguientes equipos.

- Balanzas hasta 15000 g con precisión de 0.5 g.
- Reactores cerrados de 5 L y 1 reactor de 130 L
- pH-metro Schott con sensor y rectificador de temperatura.
- Medidor de potencial RedOx con electrodo combinado de Ag/AgCl ajustado a 470 mV.
- Termocuplas y termómetros.
- Agitadores mecánicos, con hélices de cuatro aspas de 45° y motor de agitación desde 60 a 2000 r.p.m. a 50 Hz, con conexión a 220 V.
- Filtros con bomba de vacío y filtro a presión.
- Bomba de diafragma y bombas peristálticas.

Además de los siguientes materiales asociados a la confección de las diferentes estaciones de trabajo necesarias.

- Trampa de condensado en línea de vacío.
- Botellas nuevas de muestreo de 250 mL, bolsitas plásticas y rotuladoras.
- Probetas de plástico o vidrio graduadas de 1000, 500 mL.
- Pipetas.
- Embudo Buchner de 9 y 18,5 cm, juntas cónicas, Matraz Kitazato de 250 y 4000 mL.

- Papel filtro cualitativo de 2,5 mm de abertura de 9 y 18,5 cm de diámetro y papel filtro para filtro a presión.
- Llave mandril.
- Cronómetro.
- Mangueras o tubing.

Al estar al interior de una planta industrial y trabajar con sustancias peligrosas se hace obligatorio el uso de los siguientes elementos de protección personal.

- Ropa antiácida.
- Anteojos de seguridad ajustable.
- Respirador medio rostro con filtros mixtos (polvo – gases) y full face.
- Guantes de nitrilo y guantes de cabritilla.

Los insumos utilizados para la realización de las pruebas son los siguientes:

- PLS oxidado.
- Solución férrica.
- Lechada de caliza.
- Agua neutra.
- Agua acidulada 10 g/L.



Estos fueron muestreados directamente de los reactores de la planta industrial, en diferentes momentos durante el periodo de realización de la memoria de título para su utilización fueron caracterizados según corresponda para cada prueba. (Ver Anexo 2).

### **3.2 Precipitación primaria**

Con el objetivo de obtener la cinética de precipitación de Escorodita con y sin sembrado, se realizará la precipitación de Escorodita a partir de PLS Oxidado y solución férrica a escala banco en reactor de 130 L para la generación de semillas (prueba PP - 1). Luego, éstas se adicionarán como siembra en la prueba PP - 2. Además se realizará otra prueba (PP - 3) utilizando como semillas la Escorodita de planta.

Finalmente se hará una serie de pruebas a escala laboratorio; PP - 4, PP - 5 y PP - 6, donde también se usarán semillas provenientes de planta industrial, agregando la cantidad necesaria para lograr obtener distintos porcentajes de sólidos en la solución inicial, y así analizar la inferencia del porcentaje de sólido en el comportamiento del proceso.

### 3.2.1 Diseño de pruebas y condiciones de operación

*Tabla 4: Diseño de pruebas de precipitación primaria.*

<b>N° de Prueba</b>	<b>Tipo de prueba</b>	<b>% de sólido</b>	<b>Tiempo de residencia</b>
<b>PP – 1</b>	Generación de semillas	1%	24 horas
<b>PP – 2</b>	Precipitación con sembrado PP - 1	5%	24 horas
<b>PP – 3</b>	Precipitación con sembrado de planta	5%	24 horas
<b>PP – 4</b>	Precipitación con sembrado de planta	5%	16 horas
<b>PP – 5</b>	Precipitación con sembrado de planta	3%	16 horas
<b>PP – 6</b>	Precipitación con sembrado de planta	8%	16 horas

Todas las pruebas antes descritas se realizarán en las mismas condiciones de operación, las cuales retratan el escenario de planta industrial descritas en la Tabla 5. El tiempo de residencia en las primeras 3 se fijará en 24 horas, para luego fijar un tiempo de residencia de 16 horas y evaluar que se obtengan resultados satisfactorios para los alcances de este estudio.

*Tabla 5: condiciones de operación para pruebas de precipitación primaria.*

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<b>RPM</b>	282
<b>Temperatura</b>	80°C
<b>Razón Fe<sup>+3</sup>/As<sup>+5</sup></b>	1

### 3.2.2 Procedimiento Experimental

1. Se debe montar el reactor a utilizar como muestra la Figura 14. Llenar con PLS oxidado, en el caso del reactor de 130 L, medir el nivel de la solución en el reactor y obtener el volumen inicial de la solución según la ecuación 3.1 Cuando se trabaje con los reactores de 5 L no es necesario hacer el cálculo ya que el reactor se llena con un volumen conocido.

$$V_{solucion} = H_{soluc.} * (r_{reactor})^2 * \pi / 1000 \quad (3.1)$$

2. Para homogeneizar la muestra se da partida al motor de agitación y se fija el setpoint del tablero a una T° de 80°C, con control cada 20 minutos.

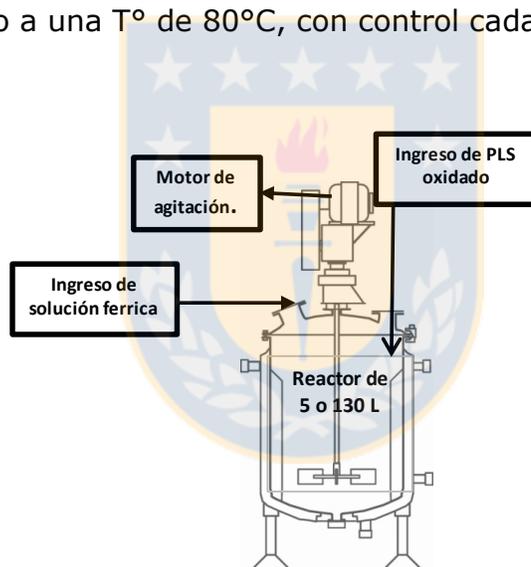


Figura 14: Montaje del reactor a utilizar.

$$V_{solucion} = H_{soluc.} * (r_{reactor})^2 * \pi / 1000 \quad (3.2)$$

3. Para obtener una razón molar  $Fe^{+3}/As^{+5}$  igual a 1 se calcula el volumen de solución férrica a agregar necesario según la siguiente ecuación:

$$V_{soluc.ferrica.} = \left( \frac{[As^{+5}] * V_{pls oxidado.}}{PM_{As+5}} \right) - \left( \frac{[Fe^{+3}] * V_{pls oxidado.}}{PM_{Fe+3}} \right) * \frac{PM_{Fe+3}}{[Fe^{+3}]_{soluc.ferrica}} \quad (3.3)$$

Una vez agregada la solución férrica se mantiene el reactor en agitación continua durante el tiempo de residencia definido.

4. El muestreo para obtener la cinética de precipitación se realiza tomando muestras de 200 mL de solución, a  $t= 0$  y a esta se le mide densidad de solución con el picnómetro. Luego se extraen muestras cada 4 horas hasta  $t=24$  horas o 16 horas según la prueba.
5. Cada muestra es filtrada en los filtros de vacío, la solución filtrada se envía a análisis químico por  $As_T$ ,  $As^{+5}$ ,  $Fe_T$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $H^+$ , y los sólidos son masados húmedos, enviados al horno de secado y masados nuevamente para obtener % de sólidos y humedad a cada instante. Además se hacen mediciones de gravedad específica a cada muestra sólida y líquida. Registrando todos los datos obtenidos en el "Instructivo de toma de muestras" (ver anexo 4).
6. Finalizado el tiempo de residencia se detiene la prueba y se toma una muestra de 50 mL para medir la densidad de pulpa final con el picnómetro.
7. Se procede a la descarga del reactor, filtrando la pulpa obtenida en el filtro a presión para volúmenes de 130 L y en filtro al vacío para reactor de 5L, el sólido remanente se lava dos veces con repulpeo, una con agua acidulada de 10 g/L y otra con agua neutra. Ambos lavados en proporción 1:1.
8. El sólido remanente se envía al horno de secado a  $50^{\circ}C$  por 24 horas, se toma una muestra de 50 g de sólido seco final y se envía a análisis químico de sólidos por  $Cu_T$ ,  $Fe_T$ ,  $As_T$ ,  $Sb_T$ ,  $Bi_T$  o  $Cd_T$ . El sólido seco obtenido en PP-1 es almacenado en bolsas plásticas para su posterior uso como semillas de Escorodita de alta ley en la prueba PP-2.
9. Housekeeping del área.
10. Para realizar la PP - 2, PP - 3, PP - 4, PP - 5 y PP - 6 se sigue el mismo procedimiento con la diferencia que en el punto 3) además de agregar solución férrica se agregan las semillas; usando para PP - 2 las semillas generadas en PP -

1 y para las otras pruebas se usa Escorodita producida en la planta industrial extraída del filtro Diemme, que se encuentra en estado húmedo.

La masa de semillas a agregar se calcula según el % de sólido que se requiere en la solución inicial siguiendo la ecuación 3.4, la cual no entrega el valor de masa seca agregar, en este punto se debe considerar entonces la humedad del sólido que se ingresara como siembra:

$$m_{\text{sólido a agregar}}(\text{gr}) = \frac{(\%S/100) * m_{\text{solución}}}{1 - (\%S/100)} * 1000 \quad (3.4)$$

11. La masa de solución para el reactor de 130 L se calcula midiendo la densidad de la solución inicial (PLS oxidado + férrico) con picnómetro y la altura de esta en el reactor, aplicamos la ecuación 3.2 para conocer el volumen de la solución. Y finalmente con la ecuación 3.5 conocemos la masa de solución inicial.

$$m_{\text{solución}} = V_{\text{solución}} * \rho_{\text{solución}} \quad (3.5)$$

### 3.3 Precipitación secundaria

Para continuar con el análisis de ambas etapas de precipitación se realizan 3 pruebas con sembrado utilizando como semillas escorodita producida en la planta industrial, ajustando la pulpa inicial a diferentes porcentajes de sólidos; 5, 3 y 8%; con el objetivo de analizar la cinética de precipitación en la segunda etapa. En el Capítulo 3.2 se describe la prueba PP-3, la cual caracteriza la cinética de precipitación de la etapa primaria para una solución inicial con 5% de sólidos, es por esto que para la prueba PS-1 que el mismo porcentaje de sólidos inicial, sólo se analizará la segunda etapa de precipitación; en cambio para las otras 2 pruebas realizadas PS-2 y PS-3 se analizan ambas etapas: precipitación primaria y secundaria. Estas pruebas se realizan para respaldar los resultados obtenidos en las pruebas a escala laboratorio bajo las mismas condiciones pero ahora en escala banco en reactor de 170 L.

### 3.3.1 Diseño de pruebas y condiciones de operación

Tabla 6: Diseño de pruebas de precipitación secundaria.

N° de Prueba	Tipo de prueba	% de sólido
<b>PS – 1</b>	Ajuste con Lechada de Caliza	5%
<b>PS – 2</b>	Ajuste con Lechada de Caliza	3%
<b>PS – 3</b>	Ajuste con Lechada de Caliza	8%

Las condiciones de operación retratan el escenario de planta industrial, a excepción del tiempo de residencia que ha sido fijado en 16 horas para cada etapa de precipitación y el pH de planta que bordea entre 1 a 1,5 y para las pruebas realizadas se manipulara a través del ajuste de la concentración de ácido, bajando la acidez en el PLS a 20 g/L.

Tabla 7: condiciones de operación precipitación secundaria.

Parámetro	Valor
<b>RPM</b>	282 rpm
<b>Temperatura</b>	80°C
<b>Razón Fe<sup>+3</sup>/As<sup>+5</sup></b>	1
<b>Concentración de ácido a ajustar</b>	20 g/L

### 3.3.2 Procedimiento precipitación secundaria

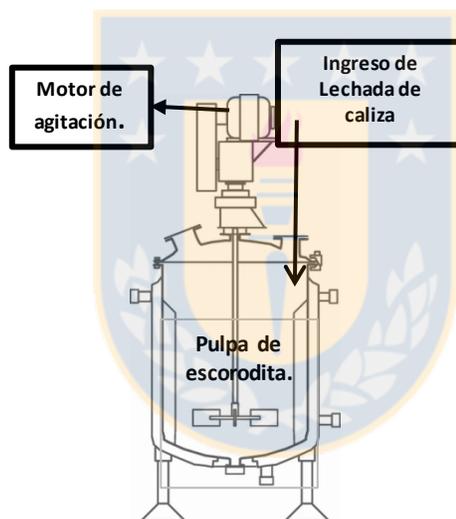
1. Realizar la precipitación primaria de la misma forma descrita en 3.2.2 para pruebas con sembrado con la diferencia que ahora se utilizara como siembra, pulpa de Escorodita proveniente del underflow del espesador de la planta.
2. Finalizado el tiempo indicado para la precipitación primaria, detener la agitación y medir la altura de llenado del reactor para calcular el volumen de pulpa en t= 16 horas, además se toma una muestra de 200 mL para medir densidad de pulpa. Realizar la acción anterior lo más rápido posible y volver a dar partida al agitador para continuar con la segunda etapa de precipitación.

3. La muestra tomada en el paso anterior es filtrada y enviada a análisis para medir la acidez ( $[H^+]_{pls\ t=16\ hrs.}$ ) de la muestra finalizada la etapa de precipitación primaria.
4. Para realizar el ajuste de pH, se debe calcular el ácido que se desea neutralizar según la siguiente ecuación:

$$M_{H_2SO_4}^{a\ neutralizar} = ([H^+]_{pls\ t=16\ hrs.} * V_{pulpa\ t=16\ hrs}) - ([H^+]_{a\ ajustar.} * V_{pulpa\ t=16\ hrs}) \quad (3.6)$$

5. Luego se calcula la masa de lechada de caliza ( $CaCO_3$ ) necesaria para neutralizar la masa de ácido correspondiente:

$$M_{lechada\ de\ caliza} = M_{H_2SO_4}^{a\ neutralizar} * \left( \frac{PM_{CaCO_3}}{PM_{H_2SO_4}} \right) * \frac{\%solido_{caliza}}{\%CaCO_3\ en\ caliza} \quad (3.7)$$



*Figura 15: Montaje del reactor a utilizar en precipitación secundaria.*

6. Se tiene el reactor cargado con la pulpa, como muestra la Figura 15. Se le va agregando la lechada de caliza cada 2 minutos en porciones de 200 mL aproximadamente, ya que esta es muy reactiva y genera un aumento de volumen.
7. Realizar muestreo cada 4 horas desde el  $t=16$  horas hasta  $t=32$  horas, extrayendo muestras de 200 mL.
8. Transcurrido el tiempo total de residencia, se procede a la descarga del reactor, realizar filtración en filtro a presión. El sólido obtenido se lava dos veces con

repulpeo, una con agua acidulada de 10 g/L y otra con agua neutra. Ambos lavados en proporción 1:1.

9. Se toma una muestra de sólido filtrado y lavado para ser enviada al horno de secado a 50°C por 24 horas, luego se mide su gravedad específica, y se envía una muestra de 50 g de sólido seco a análisis químico de sólidos por Cu<sub>T</sub>, Fe<sub>T</sub>, As<sub>T</sub>, Sb<sub>T</sub>, Cd<sub>T</sub>. El sólido seco restante es almacenado en bolsas plásticas como testigo.
10. Housekeeping del área.

### 3.4 Análisis Adicionales

Se realiza estudio reológico de la pulpa, en el laboratorio de reología de la Universidad de Concepción, apoyándose en la guía de laboratorio para "Reología de Suspensiones" [11], utilizando el equipo viscosímetro Haake Modelo RV 20 Rotovisco que se muestra en la Figura 16. Basándose en el modelo de potencia, se grafica el esfuerzo de cizalle  $\tau$  (Pa) v/s viscosidad de cizalle  $\dot{\gamma}$  (1/s) de cada experimento para obtener la viscosidad dinámica para cada muestra.



Figura 16: viscosímetro Haake Modelo RV 20 Rotovisco



Figura 17: Equipo de difracción de Rayo Láser.

Además se realiza Análisis Granulométrico en el equipo de difracción de Rayo Láser (ver Figura 17), en las dependencias de DIMET.

También se realizó análisis de difracción de rayos X (DRX), el cual se solicitó en la unidad de geología aplicada a la minería (GEA) de la Universidad de Concepción.

### 3.5 Consideraciones Experimentales

El  $t=0$  se considera cuando el reactor con la pulpa bien homogeneizada ha alcanzado la temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ . Se observó que en algunas pruebas la muestra de PLS extraída a  $t=0$  presenta un grado importante de precipitación, lo que sugiere que en el proceso de homogeneización de la muestra se precipita arsénico.



## CAPITULO 4: RESULTADOS

Al igual que en el capítulo anterior, para la presentación de los resultados obtenidos en el trabajo experimental realizado en la planta de ECL se hace la subdivisión en precipitación primaria y precipitación secundaria.

### 4.1 Precipitación Primaria

En la Figura 18 se presenta el esquema para la prueba PP - 1, que incluye los flujos y sus características más relevantes para el análisis realizado. El anexo 2 se puede ver la caracterización completa de los insumos y en el anexo 3 la caracterización completa del PLS filtrado para todas las pruebas realizadas.

En la etapa de filtrado se incluye las dos etapas de lavado descritas en el procedimiento experimental, pero que para el análisis no tienen mayor efecto en estas pruebas, ya que las concentraciones para los analitos de interés son despreciables, por lo que se ha decidido dejar fuera de este esquema.

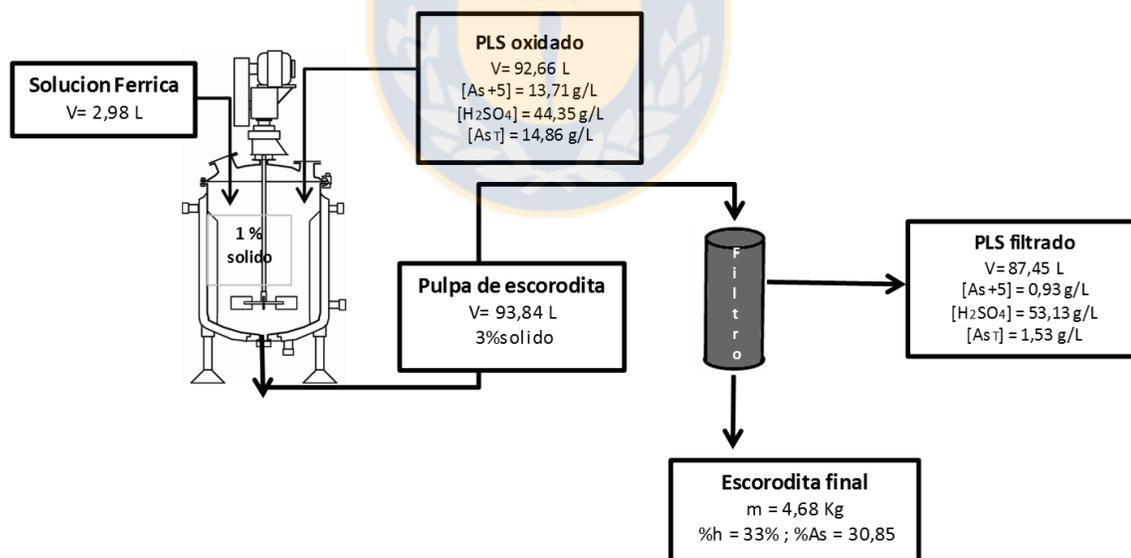


Figura 18: Esquema prueba PP-1.

Bajo las condiciones de planta y sólo adicionando solución férrica a un volumen determinado de PLS, es posible generar un producto sólido de gravedad específica 2,55 g/cm<sup>3</sup> valor no muy lejano al bibliográfico que es 3,1 g/cm<sup>3</sup> [14], con ley de

arsénico sobre el 30% (ver Tabla 8) y una masa de 4,68 Kg de Escorodita seca. En el PLS filtrado se obtuvo una concentración de  $As_T$  de 1,53 g/L, lo cual es favorable para ser una etapa primaria de precipitación, en la cual un 89% del  $As_T$  y un 93% de  $As^{+5}$  se precipitó, valor cercano al teórico mostrado en la Figura 2 que indica que se debería tener al menos un 95% del  $As^{5+}$  en la precipitación de Escorodita a 80°C. La pulpa de Escorodita obtenida tiene una densidad de 1,16 g/cm<sup>3</sup> y un porcentaje de sólidos de 3%.

Del cálculo estequiométrico se tiene que la ley de arsénico en la Escorodita pura es de 32,47 %, es por esto que se calculó el % de Escorodita presente en el sólido final en base al % de arsénico según la ecuación 4.1, obteniéndose un 95 % de Escorodita en el sólido final. Se infiere que el sólido obtenido a partir de esta precipitación es aparentemente puro, como las reacciones no son ideales siempre quedan algunas impurezas, es por esto que se define como Escorodita de alta ley. En la Tabla 8 se muestra su composición química.

$$\% \text{ escorodita} = \frac{\%As_{sólido \text{ final}} * PM_{escorodita}}{PM_{As}} \quad (4.1)$$

*Tabla 8: Caracterización química del sólido generado en la prueba PP-1 (%).*

Cu Total	Fe Total	As Total	Sb Total	Bi Total
1,663%	17,844%	30,849%	0,394%	0,135%

El sólido obtenido en PP-1 se utilizó como semillas para ser adicionadas en la prueba PP- 2, para la cual el esquema se presenta en la Figura 19.

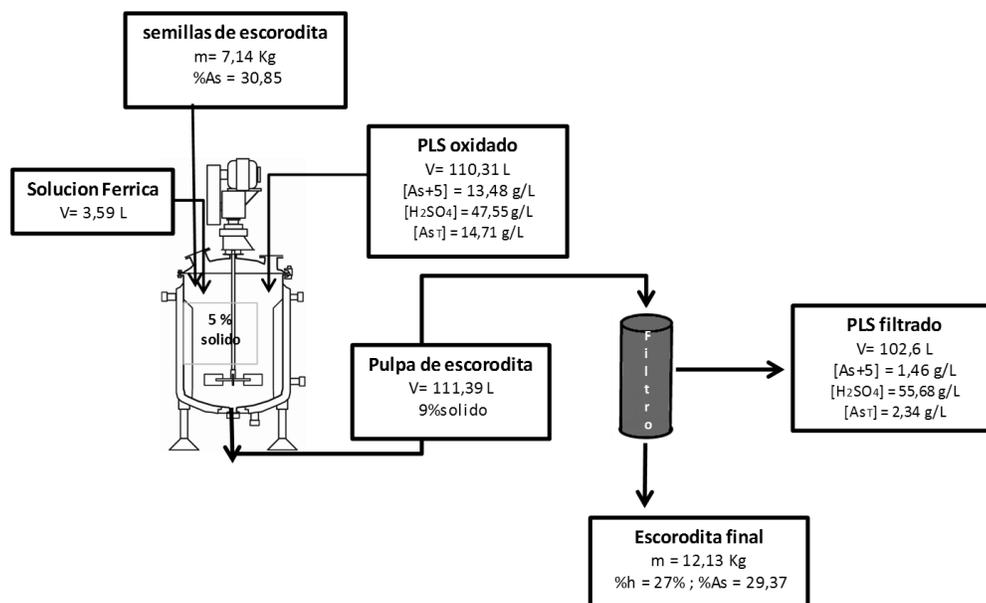


Figura 19: Esquema de la prueba PP-2.

En esta prueba se agregó la cantidad de Escorodita de alta ley (30,85% As) en la solución inicial para obtener un 5% de sólidos en la pulpa dentro del reactor, transcurrida las 24 horas de tiempo de residencia se obtuvo una pulpa con densidad  $1,21 \text{ g/cm}^3$  que aumentó a un 9% de sólidos, generando una masa seca final de Escorodita de 12,13 Kg con gravedad específica  $2,58 \text{ g/cm}^3$ , lo que generó un incremento de masa con respecto a las semillas agregadas de 70%.

Se obtuvo una Escorodita final con ley de arsénico que bordeó el 30% (ver Tabla 9) y la cantidad de  $\text{As}_T$  abatido alcanzó valores de 84%, y 89% de precipitación para  $\text{As}^{+5}$ . No obstante el alto grado de remoción de arsénico, la concentración de  $\text{As}_T$  en el PLS final fue de 2,34 g/L, lo cual resultaría insuficiente pues la concentración objetivo de ECL en el PLS final no debe exceder 1 g/L de  $\text{As}_T$ , y este valor está lejos aún del esperado.

Tabla 9: Caracterización química de la Escorodita generada en la prueba PP-2 (%).

Cobre Total	Hierro Total	Arsénico Total	Antimonio Total	Cadmio Total
1,573%	19,453%	29,366%	0,385%	0,014%

El % de Escorodita en el sólido final en la prueba PP-2 tiene un valor de 91%, similar al obtenido en la prueba anterior, se observa que el sólido final obtenido está

compuesto en su mayoría por Escorodita, con algunas otras impurezas que se desconocen.

Ya caracterizadas químicamente las pruebas PP-1 y PP-2 se presenta la Figura 20 con el esquema de la prueba PP-3, en la cual se usaron semillas de Escorodita producida en planta industrial que tiene una ley de As de 10,86 %.

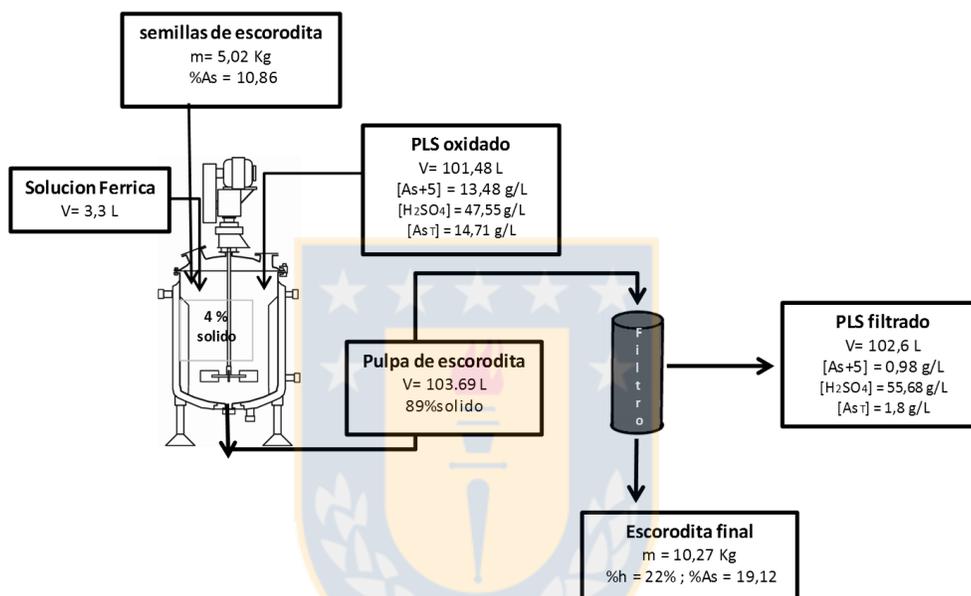


Figura 20: Esquema de la prueba PP-3.

Para iniciar esta prueba se agregaron 5,02 kg de semillas, lo que generó una pulpa inicial con 4% de sólidos. Transcurridas 24 horas de precipitación la pulpa resultante de densidad  $1,24 \text{ g/cm}^3$  y con un 8% de sólidos fue filtrada, lavada y secada, obteniéndose un sólido de gravedad específica de  $3,25 \text{ g/cm}^3$ , una masa de 10,27 kg, lo que generó un incremento de masa con respecto a las semillas agregadas de 110%. Por otro lado, en el PLS final se tuvo una concentración de  $As_T$  de 1,80 g/L y de  $As^{+5}$  de 0,98 g/L, lo que rectifica que el sembrado genera un aumento de masa significativo en la precipitación obteniendo junto con una solución final de PLS con baja concentración de As y que en términos de % de precipitación para  $As_T$  se tuvo un 87 % y para el  $As^{+5}$  un 92%, mostrando una buena eficiencia, cercana a la esperada

según la termodinámica del proceso, considerando que es sólo la primera etapa de precipitación.

*Tabla 10: Caracterización de Escorodita generada en PP-3 (%)*

Cobre Total	Hierro Total	Arsénico Total	Antimonio Total	Bismuto Total
0,922%	11,589%	19,118%	0,256%	0,086%

En la Tabla 10 se observa un aumento significativo en la ley de arsénico, ya que las semillas ingresadas tenían un 10,86% de As y el producto sólido obtenido en esta primera etapa de precipitación alcanzó un 19,12% de As. Esto indica que la incorporación de sembrado genera un aumento significativo del 76,04% en la ley de arsénico.

En este caso el % de Escorodita en el sólido final es de 59%, valor más bajo que el obtenido en las pruebas anteriores, claramente esto se debe al uso de semillas provenientes de planta industrial las cuales tienen solo un 30 % de Escorodita y el resto es yeso. Sin embargo este resultado apunta a que el sembrado mejora la calidad del sólido precipitado porque si cada vez se va usando una semilla con mayor % de Escorodita el sólido se ira enriqueciendo en este compuesto.

En la Figura 21 se muestra la concentración de  $As^{+5}$  en el PLS final, que para la PP-1 logra un valor de 0,931 g/L, para PP-2 un valor de 1,459 g/L y para PP-3 0,98 g/L, bajo esta variable los mejores resultados se obtienen para las pruebas PP-1 y PP-3.

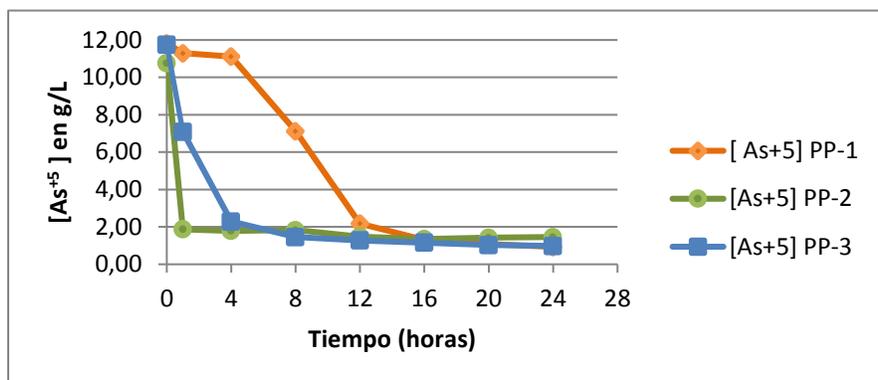


Figura 21: Concentración de  $As^{+5}$  en el PLS final en pruebas PP-1, PP-2 y PP-3.

Una variable que está directamente relacionada con la precipitación es la razón  $Fe^{+3}/As^{+5}$ , la cual debe tener un valor de 1 para la óptima operación del proceso.

Como se ve en la tabla 11, al comienzo de la prueba PP-1 este valor es muy cercano a 1 manteniéndose durante todo el tiempo, en cambio para la prueba PP-3 este se mantiene cercano a 1 durante las primeras 8 horas de precipitación, donde la concentración de  $As^{+5}$  disminuye notablemente; en la prueba PP-2 por su lado parte con una razón inferior a 1, lo que pudo generar un déficit en la precipitación final acumulada que deja como consecuencia que la concentración de  $As^{+5}$  en el PLS de salida fuera superior a la esperada. Es decir que la cantidad de férrico existente en el sistema no fue suficiente para depositar o generar la reacción con al arsénico +5 que aportaba el PLS de entrada.

Bajo mi experiencia realizando las pruebas esto se debe a que durante la homogenización de la pulpa con el PLS oxidado y la solución férrica comenzaba a ocurrir reacciones parasitas con el férrico presente en el sistema a temperaturas bajo los  $80^{\circ}C$ , ya que el tiempo inicial  $t=0$  h se marca cuando la mezcla de las soluciones llegaba a dicha temperatura. Estas reacciones no serán estudiadas, ya que no están dentro de los alcances de este estudio.

Tabla 11: Razón  $Fe^{+3}/As^{+5}$  para PP-1, PP-2 y PP-3

	t= 0 h	t= 1 h	t= 4 h	t= 8 h	t= 12 h	t= 16 h	t= 20 h	t= 24 h
razón $Fe^{+3}/As^{+5}$ PP-1	0,950	0,949	0,966	1,021	1,011	1,335	1,676	1,861
razón $Fe^{+3}/As^{+5}$ PP-2	0,582	0,487	0,096	0,286	1,504	0,344	0,599	0,446
razón $Fe^{+3}/As^{+5}$ PP-3	0,907	0,925	0,758	1,011	0,006	0,303	0,010	0,050

#### 4.1.1 Cinética de precipitación

Al analizar la concentración de  $As^{+5}$  en el PLS filtrado a medida que avanza el tiempo de precipitación, se puede observar que esta va disminuyendo debido a que el  $As^{+5}$  va reaccionando con el  $Fe^{+3}$  para formar el precipitado de Escorodita.

Es por ello que a través de los valores obtenidos para estas concentraciones se puede calcular el porcentaje de precipitación acumulado de  $As^{+5}$ , según la ec 4.2. De acuerdo a los datos obtenidos se puede calcular para la prueba PP-1:

$$[As^{+5}]_{t=0 \text{ hr}} = 13,283 \text{ g/L}$$

$$[As^{+5}]_{t=8 \text{ hr}} = 7,126 \text{ g/L}$$

$$\% \text{ precipitación}_{t=8 \text{ hr}} = 1 - \frac{[As^{+5}]_{t=8 \text{ hr}}}{[As^{+5}]_{t=0 \text{ hr}}} * 100 = 46\% \quad (4.2)$$

Los valores obtenidos para el porcentaje de precipitación de  $As^{+5}$  a los diferentes tiempos de muestreo, en las 3 pruebas descritas anteriormente (PP-1, PP-2 y PP-3.), se muestran en la Figura 22.

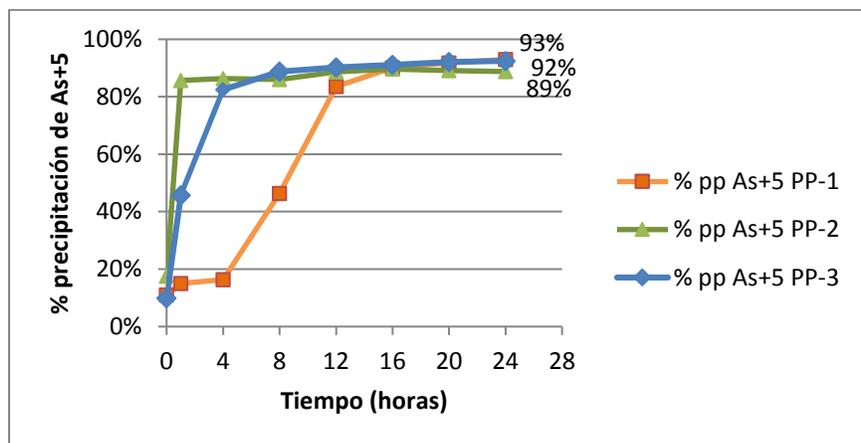


Figura 22: Gráfico porcentaje de precipitación  $As^{+5}$  para las pruebas PP-1, PP-2 y PP-3.

La Figura 22 muestra el porcentaje de precipitación acumulada respecto al tiempo, se ve que las curvas de precipitación aumentan rápidamente en las primeras horas y luego se vuelven asintóticas con el tiempo sin alcanzar una completa recuperación.

Se observa que la cinética para las pruebas con sembrado es mucho más rápida que para la prueba sin sembrado. En particular la cinética en la prueba PP-2 es mucho más rápida que para la prueba PP-1, ya que transcurrida 1 hora de precipitación se ha precipitado el 86% del  $As^{+5}$  en la PP-2, en cambio cuando se trabaja sin sembrado luego de 12 horas recién se alcanza un 84% de precipitación. Transcurridas las 24 horas de tiempo de residencia se logran precipitaciones de 93 % para la PP-1 y 89% para la PP-2 en términos de  $As^{+5}$ , resultados bastante satisfactorios para la precipitación en el primer reactor comparado con el 87% que logra la planta industrial.

La prueba PP-3 responde a lo planteado anteriormente, el sembrado acelera la cinética de precipitación, pero ésta es un poco más lenta que la PP-2 durante las primeras horas, ya que tardó 8 horas en alcanzar un 89% de precipitación, esto puede ocurrir debido a la calidad del sólido utilizado para la siembra, ya que como se mencionó anteriormente en la PP-2 se usa Escorodita de alta ley, siendo este un agente proveedor de núcleos con mejores características que la Escorodita de planta utilizada en la PP-3, ya que se asume que esta tiene una cristalinidad más definida la cual favorece la nucleación y posteriormente el crecimiento.

Globalmente se logra una precipitación total un poco mayor en la PP-3; la cual al tiempo 16 horas sube 3 puntos porcentuales llegando a un 91% y al tiempo 24 horas alcanza un valor de 92%, comparado con el 89% de precipitación final para la prueba PP-2

Estos resultados son los que sugieren que con un tiempo de residencia de 16 horas es suficiente para obtener la precipitación deseada, ya que luego de las 16 horas solo se logra aumentar en 1 % la precipitación y la concentración de  $As^{+5}$  logra un valor casi estable durante las 16 y 24 horas.

#### 4.1.2 Orden de Reacción

Es importante para la caracterización de la cinética química conocer el orden de la reacción, para ello se usa el método integral para predecir el orden de reacción mostrada en el capítulo 2.5.2 y mediante el ajuste lineal de las gráficas realizadas para las pruebas de precipitación primaria expuestas en el anexo 8.

El coeficiente  $R^2$  de la recta de tendencia para los datos experimentales graficados ayuda a decidir el orden de reacción que mejor se ajusta para los datos, obteniéndose los parámetros cinéticos que se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12: Parámetros cinéticos para pruebas PP-1, PP-2 y PP-3

Nombre de Prueba	Orden de Rx	k (1/(g/L)*h)	k (1/m*h)	R <sup>2</sup>
PP-1	2	0,0386	2,892	0,911
PP-2	N/O	-	-	-
PP-3	2	0,0462	3,461	0,906

N/O: no observado

Se define que la primera etapa de precipitación tiene un orden de reacción con respecto a la concentración de arsénico pentavalente igual a 2.

En la prueba PP-2 no se ha podido conocer empíricamente el orden de reacción con el método utilizado, esto se debe a la rapidez con la que ocurre la reacción como se ve en la Figura 22, de la cual se puede predecir que la reacción para el sembrado con Escorodita de alta ley tiene una velocidad bastante mayor que las otras pruebas.

La constante cinética permiten confirmar que la cinética de reacción es más rápida para la prueba PP-3 con sembrado ya que esta tiene un valor mayor a la constante

cinética de la prueba PP-1 sin sembrado, lo que refuerza la hipótesis de que el sembrado aumenta la cinética de precipitación en el proceso de formación de Escorodita.

Conocida la constante cinética ( $k$ ) y el orden de la reacción ( $n$ ), se puede escribir la ecuación cinética que rige el proceso. Para PP-1 se tiene la ecuación 4.3 que describe la cinética sin sembrado y la ecuación 4.4 que describe el sembrado con Escorodita de planta industrial.

$$\frac{1}{[As^{+5}]_t} - \frac{1}{[As^{+5}]_0} = 0,0386 t \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{[As^{+5}]_t} - \frac{1}{[As^{+5}]_0} = 0,0462 t \quad (4.4)$$

El % de precipitación está definido como:

$$\% Pp_t = 1 - \frac{[As^{+5}]_t}{[As^{+5}]_0} \quad (4.5)$$

Si se desea conocer el tiempo que tarda la primera etapa en alcanzar una precipitación de 95% de  $As^{+5}$ , se ocupa la ecuación 4.5 para conocer el valor de la concentración y así utilizar las ecuaciones cinéticas antes descritas (4.3 y 4.4 respectivamente).

Tabla 13: Datos para pruebas PP-1 y PP-3.

Prueba	%Pp <sub>t</sub>	[As <sup>+5</sup> ] <sub>0</sub> (g/L)	[As <sup>+5</sup> ] <sub>t</sub> (g/L)	t (horas)
<b>PP-1</b>	0,95	11,824	0,591	<b>42</b>
<b>PP-3</b>	0,95	11,753	0,597	<b>35</b>

En la Tabla 13 se tiene el tiempo de residencia que debería tener la etapa primaria para alcanzar un 95% de precipitación el cual asciende a 42 horas para el proceso sin sembrado y a 35 horas para el sembrado con Escorodita de planta industrial, obteniéndose nuevamente que la precipitación con sembrado necesita menos tiempo de residencia para alcanzar la misma precipitación. Tiene sentido que estos tiempos de residencia sean mayores al tiempo para la primera etapa de precipitación de la planta, el cual es 24 horas, como falta una parte importante para el proceso que es la del ajuste de acidez en el PLS de envío no es factible realizar la precipitación en una sola etapa bajo las condiciones descritas para estas pruebas. Es por ello que

antes de predecir un tiempo de residencia se debe analizar la otra etapa de precipitación.

#### 4.1.3 Comportamiento pH – ORP

Las tendencias del pH y potencial en las pruebas realizadas a distintos tiempos se muestran en las Figura 23, Figura 24 y Figura 25. El potencial se expresa en potencial en referencia a hidrogeno (ENH) para las gráficas nombradas.

Las tendencias obtenidas reafirman la termodinámica del proceso que indica que para estar dentro de la zona de estabilidad de la Escorodita, el medio de reacción debe ser ácido y oxidante, condición que se presenta en todas las pruebas.

El pH no supera el valor de 0,6 y se mantiene casi invariante ya que la solución tiene la misma cantidad de protones antes y después de la reacción de precipitación, antes como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y después como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por su lado el ENH se mueve entre 600 y 650 mV, descendiendo un poco su valor cuando comienza a ocurrir la reacción.

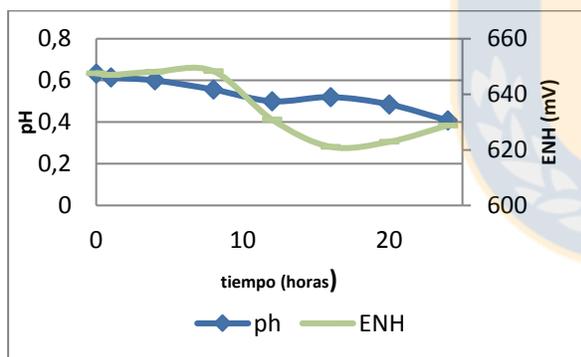


Figura 23: Gráfica pH- ENH prueba PP-1

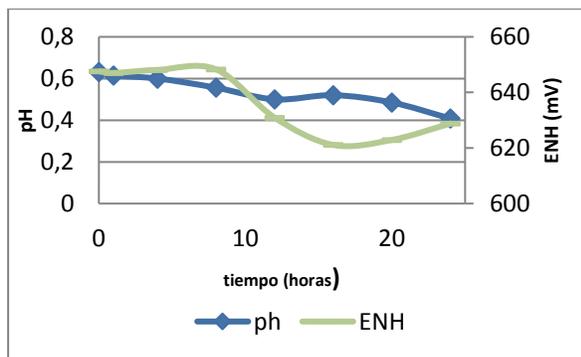


Figura 24: Gráfica pH- ENH prueba PP-2

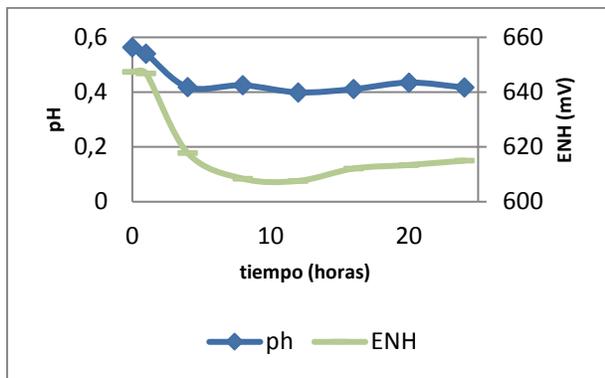


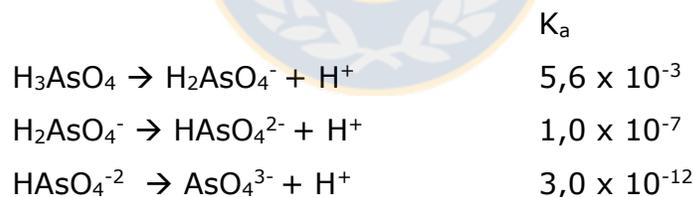
Figura 25: Gráfica pH- ENH prueba PP-3

#### 4.1.4 Calculo teórico de pH

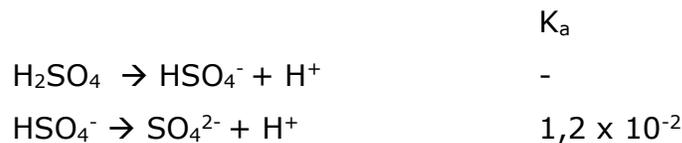
Debido a que la reacción de precipitación de Escorodita 4.6 presenta ácidos polipróticos; en los reactantes el ácido arsénico ( $H_3AsO_4$ ) y en sus productos al ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ); el pH dependerá de la cantidad de protones libres en la solución ósea de la disociación de los ácidos antes mencionados.



Se tienen las siguientes ecuaciones para la disociación del ácido arsénico:



Y las ecuaciones de disociación para ácido sulfúrico:



Como el  $H_2SO_4$  es un ácido fuerte en sus dos disociaciones y su constante de disociación  $K_a$  es mayor que la del  $H_3AsO_4$ , se presume que la formación de ácido sulfúrico genere mayor acidez.

Para cuantificar esto se utilizaran los datos de la prueba PP – 3 y el desarrollo de los cálculos se pueden encontrar en el anexo 10.

Para una concentración inicial de  $\text{H}_3\text{AsO}_4 = 0,1569 \text{ mol/L}$  igual a la concentración molar de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

Se obtiene  $[\text{H}^+] = 0,0269$  lo que significa un pH de 1,57.

Este pH es mayor al experimental porque solo representa la acidez aportada por los protones libres que resultan de la disociación del ácido arsénico, pero además la solución contiene ácido sulfúrico antes de la precipitación que aporta acidez al sistema, es por ello que el pH medido experimentalmente no supera el valor de 0,6.

Ahora analizando el aporte de protones que realiza el ácido sulfúrico, con la misma cantidad de protones y una concentración molar igual a  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3/2 [\text{H}_3\text{AsO}_4]$  con un valor de 0,2354 mol/L.

Se tiene  $[\text{H}^+] = 0,246$  resultando un pH = 0,609.

La acidez aportada por los protones liberados de la disociación de ácido sulfúrico es mayor, por lo que genera una solución más ácida, que es lo observado en los resultados experimentales del capítulo 4.1.2.

#### **4.1.5 Variación de la acidez**

Gracias al análisis químico del protón  $\text{H}^+$  de las muestras de solución extraídas en los distintos instantes durante la realización de las pruebas se puede obtener la variación de la acidez a lo largo de cada prueba. Se tiene que el comportamiento de la concentración de ácido es más bien estable, no tiene un aumento significativo en el tiempo como se ve en la Figura 26.

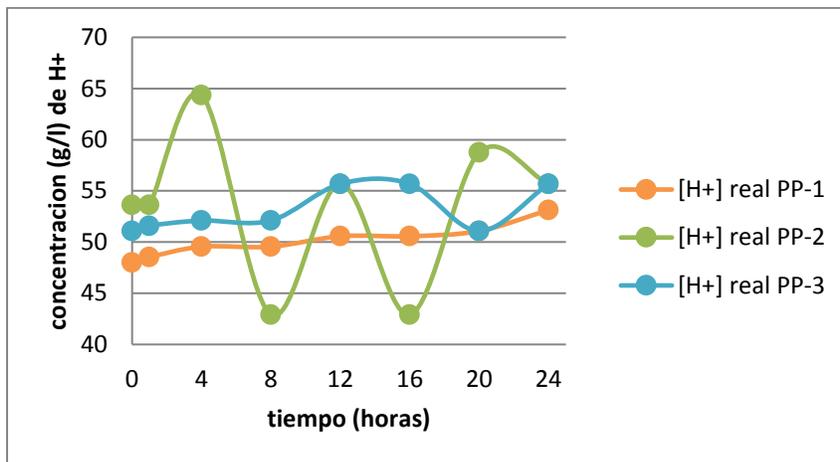


Figura 26: Gráfico Acidez real en PP-1, PP-2 y PP-3.

La curva de acidez de la prueba PP-1 tiene una tendencia a aumentar gradualmente, comportamiento que se respalda con lo explicado en el capítulo anterior pero cuando se trabaja con sembrado los datos tienen un comportamiento oscilante mucho más notorio en la prueba PP-2 que en la PP-3, esto se puede deber a simple error en la lectura del análisis químico, o bien a que realmente la concentración de ácido tenga ese comportamiento oscilante debido a la continua disociación de ácido arsénico y generación de ácido sulfúrico presentes en el sistema. A ello se le suma que en la prueba PP-3 se utilizaron semillas provenientes de planta industrial en las cuales podría haber una porción de caliza no reaccionada que interfiere en el sistema.

#### 4.1.6 Pruebas a escala laboratorio (PP-4, PP-5 y PP-6)

Como se indicó en el diseño experimental, para finalizar con el análisis de la primera etapa de precipitación se realizó una serie de pruebas a escala laboratorio con diferentes porcentajes de sólidos en la pulpa inicial. En la Figura 27 se presenta el diagrama de la prueba PP-4, que es el mismo para las pruebas PP- 5 y PP- 6, puesto que la única diferencia entre esta es el porcentaje de sólidos inicial.

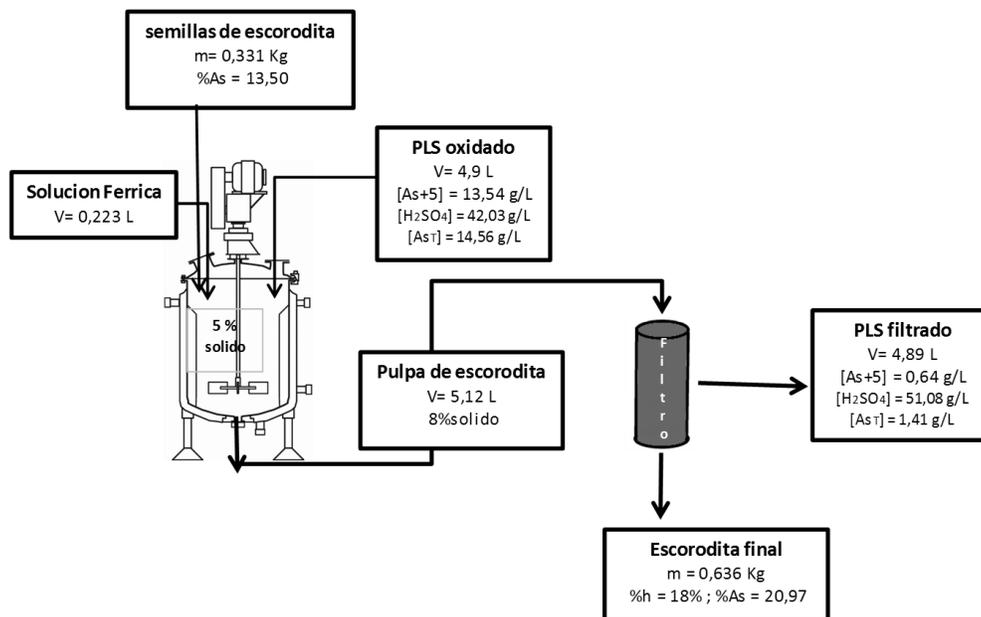


Figura 27: Esquema de prueba PP – 4 escala laboratorio.

Con este grupo de pruebas a escala laboratorio, se busca analizar la inferencia del porcentaje de sólidos de la pulpa inicial en la etapa primaria de precipitación, ajustándolo a distintos valores con la adición de semillas de Escorodita provenientes de planta industrial de ECL, la cual tiene una ley de arsénico de 13,5 %.

La Escorodita final que se obtiene luego de una etapa de precipitación primaria alcanza en promedio una ley de arsénico del 21%. Esto quiere decir que, al realizar el sembrado con semillas de planta industrial, la ley del sólido final aumenta 7 puntos porcentuales en la primera etapa de precipitación.

Tabla 14: Resumen de resultados obtenido en PP-4, PP-5 y PP-6.

Prueba	% Sólidos entrada	% Sólidos salida	% Humedad	G.E (g/cm <sup>3</sup> )	Sólidos final (kg)	% Incremento de masa	%As Escorodita
PP-4 lab	5%	8%	18%	2,66	0,52	58%	20,97
PP-5 lab	3%	6%	20%	2,75	0,39	100%	22,83
PP-6 lab	8%	10%	20%	2,83	0,67	22%	19,33

La Tabla 14 muestra que el porcentaje de sólidos para las 3 pruebas aumenta entre 2 a 3 puntos porcentuales, la humedad del sólido bordea el 20% al igual que la Escorodita de planta industrial y las gravedades específicas de estos sólidos son muy similares entre sí con un promedio de 2,75 g/cm<sup>3</sup>.

Por otro lado, el incremento en masa varía a los distintos porcentajes de sólidos; cuando se trabaja con 3% de sólidos se obtuvo un 100 % de incremento. Para un 5% el incremento es de 58% y para la prueba PP-6 un 22%. Por consiguiente, de estos resultados se puede inferir que el porcentaje de sólidos afecta de forma inversamente proporcional al incremento de masa que tiene el sólido final generado con respecto a las semillas agregadas al principio de la precipitación primaria, a menor porcentaje de sólidos inicial mayor es el incremento en masa del producto final.

En la Tabla 15 se muestran los resultados del análisis químico del PLS final para concentración de As<sup>+5</sup> y As<sub>T</sub> y la Tabla 16 muestra el porcentaje de precipitación de As<sup>+5</sup> y As<sub>T</sub> transcurridas las 16 horas de residencia en el reactor. Los datos obtenidos son bastante similares entre sí, por lo que se infiere que el porcentaje de sólidos no influye en estas variables.

Tabla 15: Concentración de As<sup>+5</sup> y As<sub>T</sub> en el PLS de salida para PP-4, PP-5 y PP-6.

	[As <sup>+5</sup> ] g/L		[As <sub>T</sub> ] g/L	
	t= 0 h	t= 16 h	t= 0 h	t= 16 h
PP-4 lab.	12,954	0,637	13,921	1,477
PP-5 lab.	12,954	0,541	13,921	1,405
PP-6 lab	12,954	0,644	13,921	1,468

Tabla 16: % de precipitación de As<sup>+5</sup> y As<sub>T</sub> en el PLS de salida.

	%precipitación As <sup>+5</sup>		%precipitación As <sub>T</sub>	
	t= 0 h	t= 16 h	t= 0 h	t= 16 h
PP-4 lab.	0%	95%	0%	90%
PP-5 lab.	0%	95%	0%	89%
PP-6 lab.	0%	95%	0%	89%

## 4.2 Precipitación Secundaria

Para analizar la precipitación secundaria fue necesario realizar la etapa primaria en el reactor de 170 L, de igual forma a las mostradas en la PP-3 del cap 4.1, adicionando tres dosificaciones de semilla que generaron tres pulpas con distintos porcentajes de sólidos para la precipitación secundaria. Se obtuvo una pulpa de acidez igual a 50,38 g/L luego de la primera etapa de precipitación de 16 horas, con la que se comienza la segunda etapa que se muestra en la Figura 28, en la cual se adiciona la lechada de caliza necesaria para cada prueba al reactor en agitación, con el objetivo de bajar la acidez en el PLS final a 20 g/L.

Las 3 pruebas realizadas tienen el mismo esquema. Como ejemplo solo se mostrará el diagrama para la PS-1. Los datos de los flujos para las otras pruebas se pueden ver en el anexo 2 "caracterización de insumos para las diferentes pruebas" y en el anexo 3 "caracterización de PLS final para las diferentes pruebas".

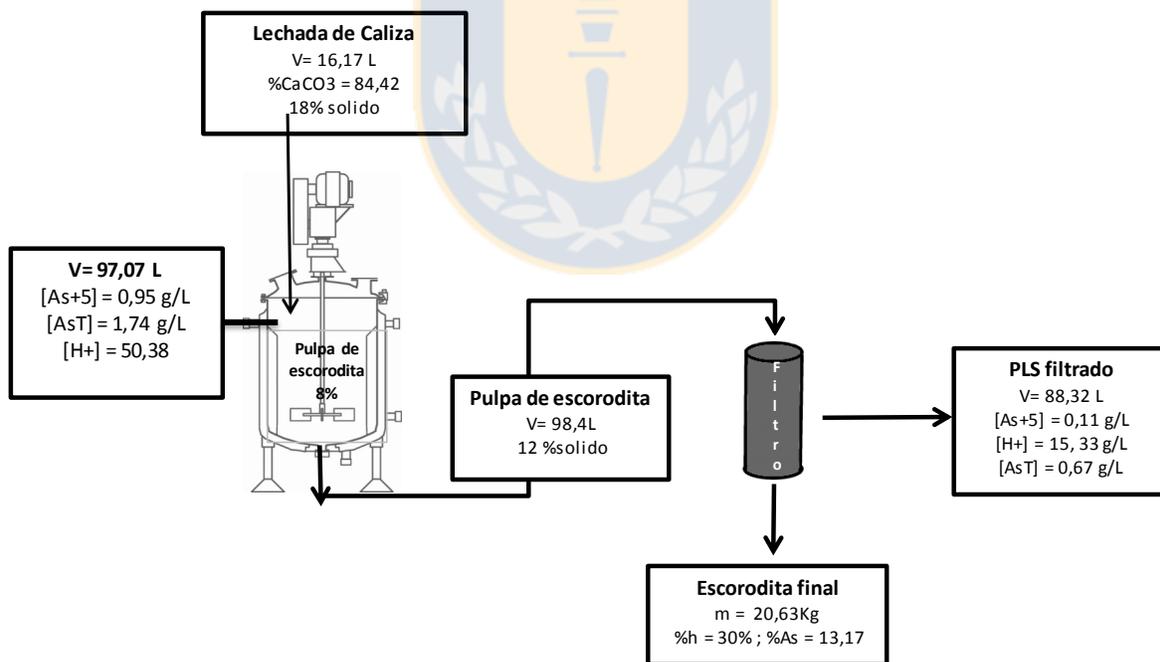


Figura 28: Esquema de la prueba PS-1.

La pulpa obtenida de la primera etapa tiene un 8% de sólidos, densidad de  $1,22 \text{ g/cm}^3$  y el sólido precipitado tiene una ley de arsénico de 20,18%. Transcurridas las 16

horas de precipitación secundaria, se obtiene una pulpa de densidad  $1,25 \text{ g/cm}^3$  que aumentó su porcentaje de sólido a 12%, generando una masa de Escorodita seca de 14,53 kg, con un contenido de As de 13,17%, obteniendo una ley de Escorodita levemente superior a la obtenida en planta que tiene un promedio de 12,55 % de As en el año 2016.

*Tabla 17: Resumen de datos obtenidos en pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.*

prueba	% s t=16 h	%s t=32 h	p pulpa t=16 h (g/cm <sup>3</sup> )	p pulpa t=32 h (g/cm <sup>3</sup> )	masa de sólido final (kg)	G.E. sólido final (g/cm <sup>3</sup> )	%As en el sólido final	% Escorodita en el sólido final
PS-1	8	12	1,22	1,25	14,53	2,34	13,17	41
PS-2	6	10	1,14	1,21	11,78	2,43	13,16	41
PS-3	11	13	1,23	1,3	17,16	2,38	13,4	41

Se calculó el % de Escorodita presente en el sólido final en base al % de arsénico según la siguiente ecuación 4.1. Se obtuvo un valor similar para las tres pruebas realizadas, el cual asciende a un 41% de escorodita en el sólido final, mostrando una ventaja más para el sembrado ya que el precipitado formado en ECL tiene solo un 30% de Escorodita y el resto es yeso.

Al igual que para las pruebas en escala laboratorio, el porcentaje de sólidos no influye en variables como la ley de As en la Escorodita, densidad de pulpa y gravedad específica del sólido.

*Tabla 18: Incremento de masa para pruebas de precipitación secundaria.*

	PS-1	PS-2	PS-3
Incremento en masa a t= 16 horas	74%	74%	49%
incremento en masa a t = 32 horas	5%	12%	-1%

El comportamiento es similar al descrito en el cap. 4.1.4 para las pruebas a escala laboratorio, para la primera etapa se calculó como el incremento con respecto a las semillas agregadas, lo que es equivalente al incremento en masa en t=16 horas para las pruebas actuales presentado en la Tabla 18 del que se infiere que a mayor

porcentaje de sólidos al iniciar la prueba, el incremento de masa con respecto a la semilla agregada es menor y en las pruebas a 3 y 5% se tiene un incremento de masa mayor. En esta misma tabla se muestra el incremento en masa a  $t=32$  horas que está definido como el aumento en masa con respecto a la masa del precipitado seco a las 16 horas más la masa de caliza seca agregada en la segunda etapa como lechada de caliza, este incremento es mucho menor y se adjudica principalmente a la adición de caliza al sistema y al crecimiento de los cristales, pero no a la formación de nuevos precipitados de Escorodita; incluso como se ve en la PS-3 el porcentaje obtenido nos entrega el valor de -1 debido a que el valor de la masa generada luego de 32 horas es muy similar a la suma de la masa a tiempo 16 horas más la caliza agregada.

*Tabla 19: Porcentaje de precipitación y concentraciones de As para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.*

	% precipitación $As_T$		% precipitación $As^{+5}$		$[As^{+5}]$ g/L		$[As_T]$ g/L		$[As^{+3}]$ g/L		
	t=16 h	t=32 h	t=16 h	t=32 h	t=16 h	t=32 h	t=16 h	t=32 h	t=0 h	t=16 h	t=32 h
PS-1	86%	94%	93%	99%	1,74	0,11	0,95	0,67	0,67	0,79	0,56
PS-2	91%	95%	96%	100%	0,53	0,05	1,13	0,71	0,56	0,60	0,62
PS-3	93%	96%	96%	100%	0,57	0,20	1,04	0,62	0,71	0,47	0,60

El PLS final en la prueba PS-1 tiene una concentración final de  $As^{+5}$  de 0,112 g/L lo que significa que el 99% de  $As^{+5}$  logró ser precipitado. De la misma forma para el  $As_T$  que tiene una concentración en el PLS final de 0,674 g/L y un % de precipitación de 94%. En la Tabla 19 se muestran los valores de porcentaje de precipitación y concentraciones de  $As^{+5}$ ,  $As^{+3}$  y  $As_T$  para las otras pruebas realizadas.

Como se mencionó anteriormente para que el PLS pueda ser enviado a la PTMP de DCH, éste debe tener una concentración de arsénico total menor a 1 g/L, lo cual se ha logrado a cabalidad con la segunda etapa de precipitación, ya que para todas las pruebas se logra llegar a una concentración menor a 1 g/L de arsénico total.

Se tiene una precipitación que bordea el 100 % para  $As^{+5}$  en todas las pruebas, lo cual quiere decir que todo el arsénico disponible como  $As^{+5}$  en la solución inicial ha reaccionado para formar Escorodita.

Con respecto al  $\text{As}^{+3}$  presente en el sistema este se mantiene prácticamente constante a lo largo del proceso de precipitación. Ya que la pequeña fracción de arsénico trivalente que contiene el PLS no reacciona con nada en las condiciones que opera ECL.

Con estas pruebas se confirma que el porcentaje de sólidos no afecta en el porcentaje de precipitación de arsénico y en la concentración en el PLS final del mismo. Y por consecuencia el porcentaje de sólidos tampoco afecta en la cinética de precipitación.

#### **4.2.1 Cinética de Precipitación**

Para analizar la cinética de precipitación en la etapa secundaria resulta útil el gráfico de porcentaje de precipitación de  $\text{As}^{+5}$  como el de la Figura 29, ya que muestra la precipitación acumulada entre el tiempo 16 y 32 horas. Se puede apreciar que se obtienen resultados muy similares para las 3 pruebas y las curvas son de baja pendiente, siguiendo el comportamiento asintótico que presentaron las curvas de precipitación primaria. En esta segunda etapa no hay un gran grado de avance en la reacción de precipitación debido a que se precipita todo lo que no había sido precipitado lo cual representa una pequeña porción, llegando a la máxima precipitación del 100% de  $\text{As}^{+5}$ .

Al agregar la lechada de caliza para neutralizar la pulpa, la reacción de generación de Escorodita se invierte respondiendo al principio de Le Chatelier, el cual indica que si un sistema en equilibrio se somete a un cambio de condiciones, éste se desplazará hacia una nueva posición a fin de contrarrestar el efecto que lo perturbó y recuperar el estado de equilibrio [13]. De este modo la caliza además de sacar del equilibrio a la reacción funciona como facilitador de núcleos que favorecen la formación de Escorodita con los últimos restos de  $\text{As}^{+5}$  que queden en la solución.

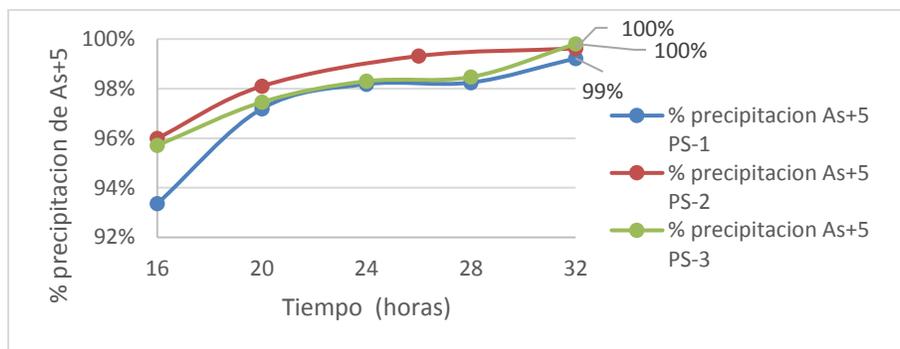


Figura 29: Gráfico de precipitación de  $As^{+5}$  en el PLS de envío para la segunda etapa de precipitación.

#### 4.2.2 Orden de Reacción etapa secundaria

En esta segunda etapa también se aplica el método integral para conocer el orden de la reacción que ocurre, el cual se resumen en la Tabla 20 y las gráficas que respaldan estos datos se muestran en el anexo 9.

Tabla 20: Datos cinéticos para precipitación secundaria en pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.

Prueba	Orden de Rx	k (1/h)	R <sup>2</sup>
PS-1	1	0,119	0,926
PS-2	1	0,149	0,982
PS-3	1	0,089	0,965

Durante la segunda etapa del proceso se obtiene un orden de reacción igual a 1 con respecto a la concentración de arsénico pentavalente, con constantes cinéticas similares entre si las cuales bordean el 0,1 (1/h).

Para esta etapa no se presentara una ecuación cinética que describa el comportamiento ya que es de interés obtener una ecuación cinética que describa el proceso en su totalidad.

#### 4.2.3 Orden de Reacción Global

El orden de magnitud para ambas etapas es diferente, para ello se buscara un orden global de reacción.

En la Figura 30 se muestra el gráfico de porcentaje de precipitación de  $As_T$  en ambas etapas, se aprecia que estas se rigen por mecanismos diferentes, debido a que la primera etapa de precipitación tiene una cinética mucho más rápida gobernada por la reacción química que ocurre, en cambio en la segunda etapa la cinética es más bien estable, solo se termina de precipitar el poco arsénico que queda en solución como  $As^{+5}$  por el efecto físico que produce la caliza en el sistema.

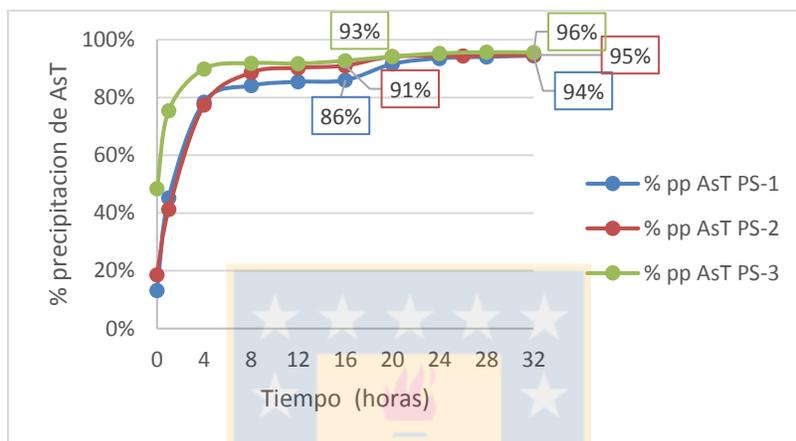


Figura 30: Gráfica porcentaje precipitación  $As_T$  en el PLS de envío para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.

Se utiliza el mismo método integral para conocer el orden de reacción que tienen los datos obtenidos para ambas etapas en base a la concentración de arsénico total. Ver anexo 10.

Tabla 21: Parámetros cinéticos globales para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.

Prueba	Orden de Reacción	$k(1/(g/L)*h)$	$k(1/m*h)$	R2
PS-1	2	0,0442	3,31	0,965
PS-2	2	0,0508	3,81	0,932
PS-3	2	0,0497	3,72	0,959

De la Tabla 21 se observa que las tres pruebas tienen una cinética bastante parecida, con un valor para  $k$  promedio de  $3,6 (m^{-1} h^{-1})$ .

Como el orden de reacción global es 2, al igual que en las pruebas mostradas en el capítulo 4.1.2 se obtienen las ecuaciones cinéticas, que permiten conocer el tiempo de residencia que debería tener el proceso en cada prueba según sus diferentes

condiciones para alcanzar un porcentaje de precipitación del 95% de arsénico total. Para ellos se muestran en la Tabla 22 las ecuaciones cinéticas que se obtuvieron para cada prueba, las concentraciones iniciales y la concentración de  $As_T$  para un porcentaje de precipitación del 95%, y así se calculó el tiempo de residencia para cada caso.

*Tabla 22: Ecuaciones cinéticas y tiempo de residencia para  $As_T$  en ambas etapas.*

<b>Prueba</b>	<b>Ecuaciones Cinéticas de segundo orden.</b>	<b><math>[As_T]_0</math> (g/L)</b>	<b><math>[As_T]_t</math> (g/L)</b>	<b>Tiempo de residencia (horas).</b>
PS-1	$\frac{1}{[As_T]_t} - \frac{1}{[As_T]_0} = 0,0442 t$	12,16	0,608	35,35
PS-2	$\frac{1}{[As_T]_t} - \frac{1}{[As_T]_0} = 0,0508 t$	10,27	0,514	36,38
PS-3	$\frac{1}{[As_T]_t} - \frac{1}{[As_T]_0} = 0,0497 t$	14,25	0,713	26,81

Los valores obtenidos para las pruebas PS-1 y PS-2 presentan un comportamiento esperado ya que el tiempo de residencia es un poco mayor al experimental que es de 32 horas, pero en la prueba PS-3 el tiempo de residencia calculado es menor al experimental. Es por esto que las ecuaciones cinéticas descritas no resultan ser un buen ajuste empírico para encontrar el tiempo de residencia, además se debe destacar que cuando se utilizan estas ecuaciones cinéticas son muy susceptibles a las condiciones experimentales para cada prueba, como por ejemplo la concentración inicial que varía para cada experimento y que en la realidad de la planta industrial también es muy variable día a día.

#### **4.2.4 Comportamiento pH – ORP**

Se realizaron mediciones de pH y potencial en esta segunda etapa de precipitación en las cuales se observa claramente que el pH durante las primeras 16 horas, tal como se mostró en el capítulo anterior tiende a disminuir, pero luego de agregar la caliza este aumenta significativamente hasta el tiempo 32 horas donde llega a valores cercanos a 1.

En cuanto al potencial (ENH), como se muestra en la Figura 31, Figura 32 y Figura 33 se observa una disminución progresiva en el potencial durante las primeras horas

lo que se asocia a una cinética de precipitación rápida que ya ha sido analizada en el punto 4.1. y para la segunda etapa, es decir entre  $t= 16$  horas y  $t= 32$  horas esta medición se mantiene casi invariante en el tiempo.

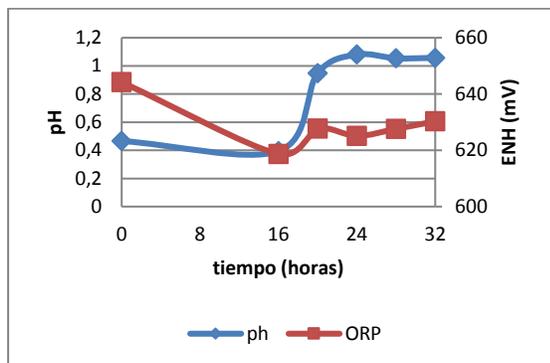


Figura 31: Gráfica pH- ENH prueba PS-1

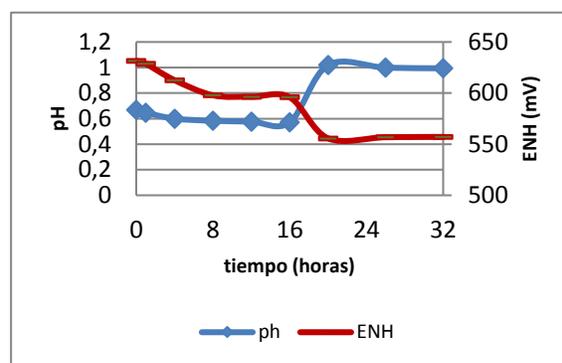


Figura 32: Gráfica pH- ENH prueba PS-2

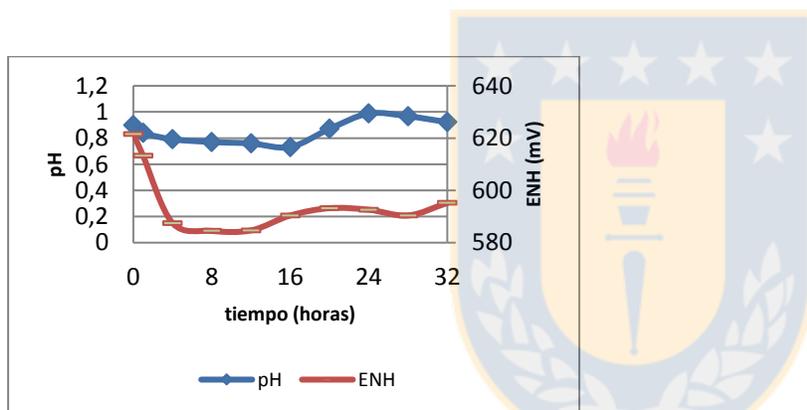


Figura 33: Gráfica pH- ENH prueba PS-3.

#### 4.2.5 Variación de la acidez

Otra variable de mucha importancia en el proceso de precipitación es la acidez del PLS final, la cual, como se mencionó en los aspectos teóricos, debería aumentar durante la primera etapa de precipitación y luego disminuir en la segunda etapa al agregar caliza como neutralizante, obteniendo así un PLS de baja acidez, lo que es estrictamente necesario para la mantención de los equipos y tuberías tanto en el proceso, como aguas abajo del mismo.

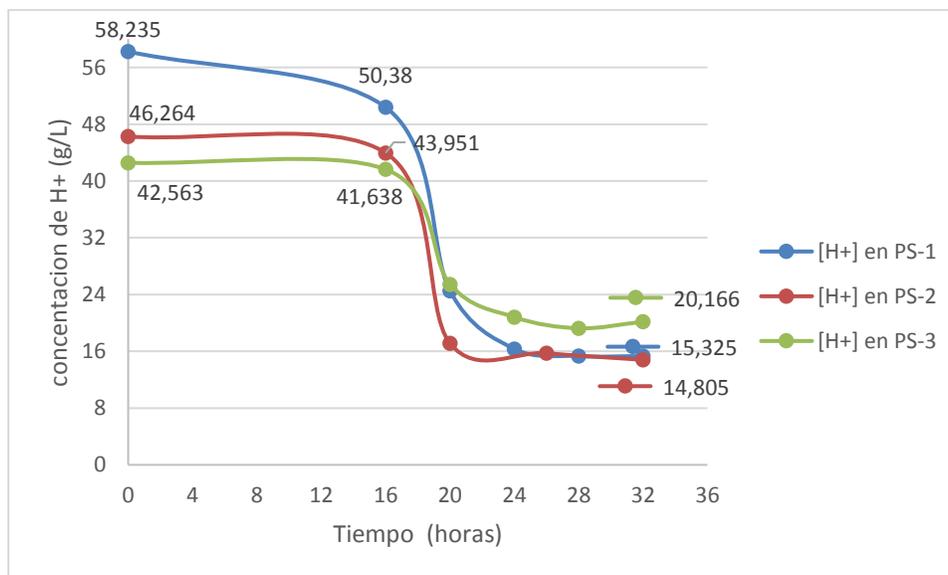


Figura 34: Gráfica de concentración de  $H^+$ .

La Figura 34 muestra cómo fue variando la acidez a medida que avanza el proceso. Se observa que durante la primera etapa de precipitación comprendida entre el tiempo 0 y 16 horas, la acidez tiende a disminuir (ver Tabla 23). Esto se puede explicar por la forma en que fueron agregadas las semillas, puesto que para las últimas pruebas se adicionó en forma de pulpa y no como sólido húmedo, permitiendo que la caliza no reaccionada que existe en esa pulpa actúe como neutralizante del ácido sulfúrico presente en el sistema, lo que inhibe la generación de ácido esperada producto de la aparición de Escorodita.

Como es de esperar luego de agregar la caliza en el tiempo 16 horas a cada prueba, las pulpas disminuyen significativamente su acidez e incluso llegando a valores más bajos de los esperados, ya que cuando se diseñó la prueba se definió que la acidez en el PLS final fuera de 20 g/L y en base a esa concentración se hicieron todos los cálculos.

Tabla 23: Parámetros de ajuste de pH en la etapa secundaria de precipitación.

	<b>volumen de caliza agregada (L)</b>	<b>[H<sup>+</sup>] t= 0 h</b>	<b>[H<sup>+</sup>] t=16 h</b>	<b>[H<sup>+</sup>] t=32 h</b>
PS-1	16,2	58,24	50,38	15,33
PS-2	12,8	46,26	43,95	14,81
PS-3	6,3	42,56	41,64	20,17

En esta etapa sucedió algo inesperado para las pruebas PS-1 y PS-2 a las cuales se les agregó la cantidad de caliza correspondiente al 100% del valor teórico calculado, al analizar los resultados de análisis químico se observó que la acidez bajó más de lo esperado, por lo que se infiere que la lechada teórica presenta un exceso para el proceso, el cual se quiso reducir en la prueba PS-3 a través de un factor, calculado mediante la siguiente relación:

$$\text{Factor } X = \frac{\text{Acidez real de la solución}}{\text{Acidez teórica de la solución}}$$

$$\text{Usando los datos de PS-1 } X = \frac{15,325 \text{ g/L}}{20,000 \text{ g/L}} = 0,77$$

Por consiguiente, para la prueba PS-3, la cantidad de lechada de caliza agregada al sistema (ver Tabla 23) está dada por la masa teórica multiplicado por el factor antes calculado. Como muestra la siguiente ecuación:

$$M_{\text{lechada de caliza}} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{a neutralizar}} * \left( \frac{PM_{\text{CaCO}_3}}{PM_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \right) * \frac{\% \text{solido}_{\text{caliza}}}{\% \text{CaCO}_3 \text{ en caliza}} * 0,77 \quad (4.4)$$

La cantidad agregada a esta última prueba PS-3 es bastante más baja que la agregada para las 2 pruebas anteriores, y la acidez lograda luego de las 32 horas es la esperada por lo que la cantidad de lechada agregada en las otras pruebas fue exagerada. En consecuencia de este suceso se considera solo la PS-3 para los siguientes cálculos.

En la Tabla 24 se hace una comparación de los KPI para la caliza usada en planta v/s la utilizada en la PS-3. Se considera que ingresan 1000 m<sup>3</sup> de PLS al día y que el costo de la caliza es de 59,1 US\$/Ton, este valor incluye el costo de molienda y preparación de la lechada que tiene un valor de 10 US\$/Ton.

Tabla 24: comparación de KPI de planta v/s PS-3.

	<b>kg/m<sup>3</sup> de PLS</b>	<b>Costo del uso de caliza (US\$/día)</b>
<b>KPI planta</b>	37,36	2.207,98
<b>KPI PS-3</b>	16,61	981,65

Los datos mostrados en la Tabla 24 reflejan que la cantidad de caliza utilizada en las pruebas es mucho más eficiente que la utilizada en planta, puesto que sólo se utilizó un 44% de caliza con respecto a la que se utiliza actualmente en planta. Este ahorro significativo para la empresa se puede lograr con el sembrado y con el uso eficiente de la cantidad de caliza a agregar al sistema, ya que como se explicó para la prueba en estudio se utilizó menos del estequiometrico. Desde el punto de vista económico, el uso del sembrado generaría un ahorro del 55,54% de caliza a diario. Lo que en un año se transformaría en un ahorro para la empresa de US\$ 441.479 solo por la reducción de la caliza utilizada durante el proceso.

### 4.3 Análisis Granulométrico

La Tabla 25 muestra los análisis granulométricos para las 3 pruebas antes descritas, el que incluyó a la Escorodita de planta usada como semilla en estas pruebas. Esta Escorodita fue extraída del filtro Diemme de la planta de ECL.

Se esperaba que todas las pruebas tuvieran un comportamiento como el obtenido en PS-1 en donde se presenta un crecimiento de las partículas desde la etapa primaria en t= 16 horas al t= 32 horas. Sin embargo, para las pruebas PS-2 y PS-3 se obtuvieron tamaños muy pequeños, lo que puede deberse a errores en la medición o del equipo.

Los gráficos de los análisis granulométricos se pueden encontrar en el anexo 6.

*Tabla 25: Resultados análisis granulométricos.*

<b>Nombre de la prueba</b>	<b>x<sub>50</sub> (μm)</b>	<b>x<sub>80</sub> (μm)</b>	<b>x<sub>100</sub> (μm)</b>
Semillas PS-1,2 y 3	19,4	41,34	146
PS-1 t=16 h	3,05	13,62	30
PS-1 t=32 h	18,55	37,74	86
PS-2 t=16 h	1,78	3,29	15
PS-2 t=32 h	1,66	2,72	6,2
PS-3 t= 16 h	3,12	12,06	36
PS-3 t= 32 h	2,64	10,18	30

#### **4.4 Análisis Reológico**

Se realizaron mediciones reológicas que entregaron la viscosidad dinámica de un fluido  $\mu$  (Pa\*s) para analizar el comportamiento de la pulpa a t=0 horas y al finalizar la primera etapa de precipitación t= 16 horas para las 3 pruebas a diferentes porcentajes de sólidos inicial 3,5 y 8%. Las mediciones se realizaron a 2 temperaturas diferentes; 20 °C como temperatura referencial y a 80°C que es la temperatura operacional del proceso.

Se utilizó la guía de laboratorio para "Reología de Suspensiones", y por medio del modelo de potencia donde se grafica el esfuerzo de cizalle  $\tau$  (Pa) v/s viscosidad de cizalle  $\gamma$  (1/s) se obtiene la viscosidad dinámica para cada muestra. [11]

*Tabla 26: Resultados de análisis reológico.*

	$\mu$ (Pa*s) a 20°C	$\mu$ (Pa*s) a 80°C
PS-1 t=0 h	0,014	0,012
PS-1 t=16 h	0,013	0,011
PS-2 t=0 h	0,013	0,011
PS-2 t=16 h	0,013	0,011
PS-3 t=0 h	0,014	0,012
PS-3 t=16 h	0,013	0,012

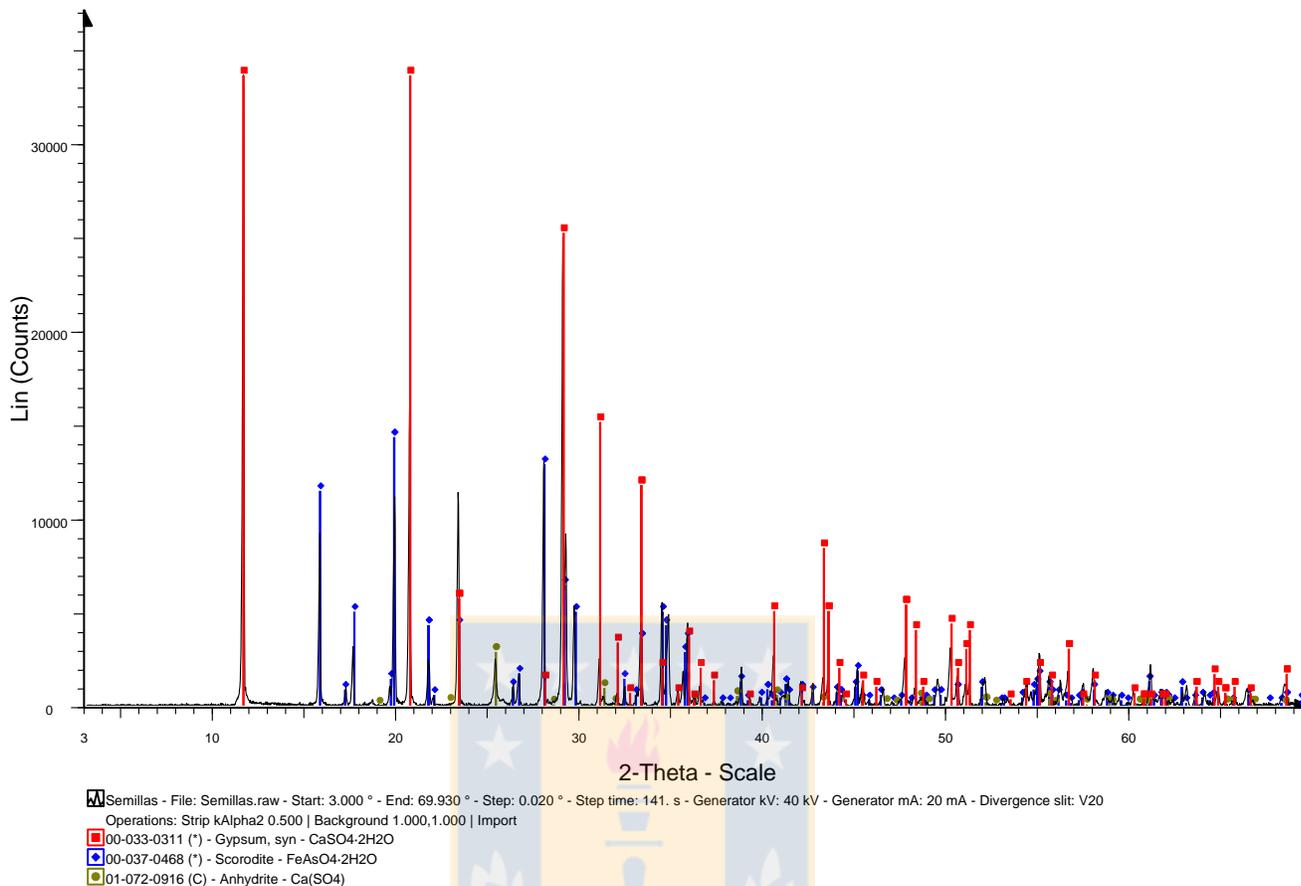
Como se puede ver todos los resultados para la viscosidad dinámica son muy parecidos entre sí con un promedio para los ensayos realizados a 20°C de 0,013 Pa\*s y para los realizados a 80°C de 0,011 Pa\*s. Esto indica que el porcentaje de sólidos al inicio o fin de la primera etapa de precipitación no tiene una influencia en el comportamiento de la pulpa durante el proceso de precipitación. El tiempo de reacción tampoco influye en la reología, solo se observa que a mayor temperatura disminuye la viscosidad, esto se debe a las fuerzas de cohesión entre las moléculas se reducen dependiendo de la resistencia al movimiento. Como la viscosidad es un indicador de la resistencia al movimiento podemos concluir que la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura en un líquido.

#### **4.5 Análisis de DRX**

Para analizar la composición de los sólidos utilizados y obtenidos durante la realización de la prueba PS-3, se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX) a 3 muestras; las semillas utilizadas como siembra al inicio de la prueba, el sólido obtenido luego de la primera etapa de precipitación previo a la adición de lechada de caliza, y al sólido final obtenido después de las 32 horas de precipitación.

En la Figura 35 se muestra el DRX para las semillas de Escorodita proveniente de planta industrial, las cuales tienen una composición predominante de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ).

## Semillas



*Figura 35: Análisis DRX para semillas de scorodita.*

Los análisis de las muestras a tiempo 16 y 32 horas exhiben patrones de difracción muy parecidos, ya que su composición muestra presencia sólo de yeso y Escorodita, siendo la diferencia entre estas y las muestras de semillas que estas no contienen de anhidrita.

En la Figura 36 se muestra el análisis DRX para el sólido final a tiempo 32 horas de Escorodita producido en la prueba PS-3 la gráfica del análisis de DRX para el sólido a  $t=16$  horas se puede ver en anexo 7.

## P-3 T 32

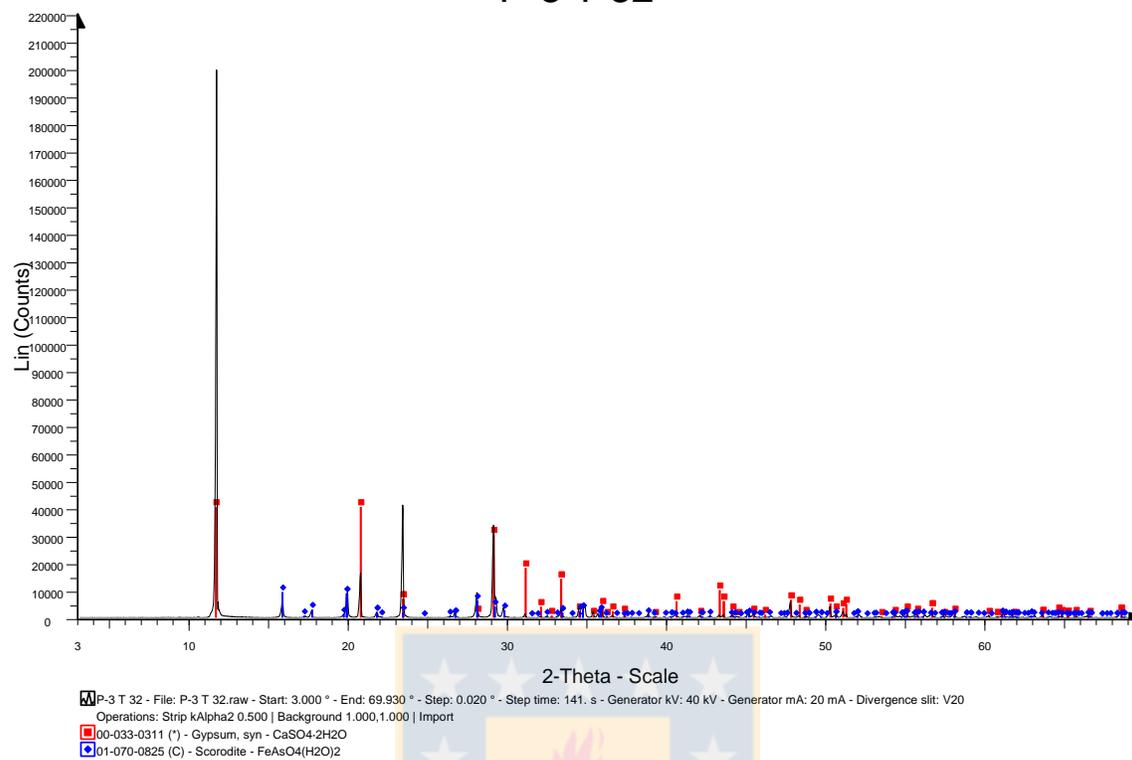


Figura 36: Análisis DRX para Escorodita final PS-3.

## CAPITULO 5: Conclusiones y Recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Se estudiaron los efectos de la incorporación de sembrado al proceso de precipitación, el cual aumenta la cinética de precipitación de arsénico principalmente dentro de las primeras 16 horas de precipitación en la etapa primaria logrando en promedio una precipitación del 89 a 90% de  $As_T$ .

Se observó que al realizar pruebas solo con PLS y solución férrica, etapa primaria de precipitación, se puede obtener precipitados compuestos por más del 90% de Escorodita con leyes superiores al 30% de arsénico, situación que se mantiene al utilizar semillas generadas en estas mismas condiciones.

Al aterrizar estas pruebas al escenario de planta industrial, realizándolas en dos etapas de precipitación, y ajustando en la segunda etapa la acidez del PLS con lechada de caliza, el % de Escorodita en el sólido tiende a mostrar un aumento en relación al obtenido en planta actualmente, ya que los cálculos dan un resultado igual al 41% de Escorodita en el sólido final, junto con los análisis de DRX permiten asegurar que el sólido obtenido en las pruebas realizadas durante esta investigación está compuesto en un 41% de Escorodita cristalina y un 59 % de yeso.

El comportamiento del proceso a diferentes % de sólido en la solución inicial no afecta en variables como la ley de arsénico o el % de precipitación. La reología de la pulpa generada por la precipitación de Escorodita, tampoco se ve afecta, ya que la viscosidad dinámica para diferentes muestras de pulpa dio el mismo valor de 0,011 Pa\*s.

En cuanto a la granulometría, en base a los análisis realizados no se puede asegurar que el sembrado genere un crecimiento en el tamaño de las partículas de Escorodita final como era lo esperado según la teoría.

En cuanto a la ley de arsénico durante la primera etapa de precipitación usando semillas de precipitado de planta industrial con ley de arsénico de 10 %, se obtiene un aumento significativo que bordea el 20%, la que disminuye a 13 % luego de la adición de caliza para neutralizar la solución de envío, pero que comparado con la ley promedio de la planta, que es 12,55%, presenta un ligero aumento.

El ítem que presentaría mayores beneficios para la planta industrial es el importante ahorro en el consumo de caliza que produce la incorporación del sembrado, ya que este genera un ahorro de US\$ 441.479 al año. Dicho de otro modo, diariamente se obtiene un ahorro de 55,54% del insumo en cuestión, logrando bajar la acidez del PLS de envío de 50 g/L a 20 g/L.

Luego de ambas etapas de precipitación se logra la precipitación del 100% del  $As^{+5}$ , presente en solución que es justamente el elemento que reacciona para formar la Escorodita, por lo que la incorporación de sembrado es una buena técnica para estabilizar la totalidad del arsénico presente en solución.

## 5.2 Recomendaciones

Se recomienda seguir con el estudio de la cristalinidad del sólido obtenido tras ocupar la técnica de sembrado en la precipitación de Escorodita, también realizar estudios de toxicidad TCLP y SPLP.

Es importante también definir e identificar la cantidad justa de lechada de caliza a utilizar durante la etapa secundaria de precipitación, ya que se identificó que el estequiométrico presenta excesos y solo se hizo una estimación de la cantidad real, en base a 2 pruebas realizadas.

Estudiar la factibilidad de incorporar la técnica de sembrado a la planta industrial, considerando el estudio dinámico de la pulpa de Escorodita al interior de los reactores, bombas y pipping.

## REFERENCIAS

- [1] ECOMETALES, Operaciones-y-proyectos/abatimiento-de-arsenico-y-antimonio, Sitio Web: <http://www.ecometales.cl>
- [2] OPTIMIZA INGENIERIA Y DESARROLLO S.A, PROYECTO EMPAQUETAMIENTO DEL PROCESO AAA, Informe descriptivo proceso actual.
- [3] MINSAL, Gobierno de Chile, Decreto supremo N°148
- [4] *R.M. Torres Sánchez, A.M. Celeda, B. Lombardi.* MANEJO DE ARSENICO EN LA INDUSTRIA METALÚRGICA DEL COBRE EN CHILE, 2001
- [5] Twidwell, L.G., McCloskey, J., Miranda, P., Gale, M. 1999. Technologies and Potential Technologies for Removing Arsenic from Process and Mine Water, Rewas'99, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 1999, Gaballah, I., Hager, J.P. and Solozabal, R. (editors), The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, U.S.A., 1715-1726.
- [6] E. Kruusn, Y. A. Errrr, J. Roy Gordon Research Laboratory, INCO Limited, Mississauga, Ontario L5K1Z9, Canada. Solubility and stability of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : New data and further discussion, American Mineralogist, Volume 73, pages 850-854, 1988.
- [7] Demopoulos, G.P., Droppert, D.J., Van Weert, G. 1995. Precipitation of crystalline scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) from chloride solutions. Hydrometallurgy 38, 3, 245-261.
- [8] OSCAR ALFONSO JEREZ RIVEROS, Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería Metalúrgica, Cinética de la lixiviación a presión de enargita en medio  $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ .
- [9] Sebastián Duque Tobón, Simulación estocástica de un proceso de cristalización reactiva Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ingeniería y Arquitectura Departamento de Ingeniería Química Manizales, Colombia 2011.

[10] MULLIN, J. W. Crystallization. 4 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, Capitulo 6, 2001. 594p.

[11] Guía de laboratorio para "Reología de Suspensiones", Curso de Espesamiento y

[12] Ruiz, María Cristina. 2013. Libro de Hidrometalurgia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.

[13] Chang. Química 10<sup>o</sup> edición. Página. 638

[14] Webmineral, Propiedades físicas de la Escorodita.

Sitio web: [http://www.webmineral.com/data/Scorodite.shtml#.WTbEgOs1\\_IU](http://www.webmineral.com/data/Scorodite.shtml#.WTbEgOs1_IU)



**ANEXOS.****Anexo 1. Datos Termodinámicos.***Tabla 27: Datos termodinámicos de la reacción de Escorodita.*

<b>Fe(+3a) + H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(-a) = FeAsO<sub>4</sub> + 2H(+a)</b>						
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>	
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>			
0,000	87,745	300,486	5,668	0,08	-1,084	
5,000	89,235	305,892	4,151	0,17	-0,780	
10,000	90,547	310,568	2,610	0,33	-0,482	
15,000	91,724	314,687	1,047	0,65	-0,190	
20,000	92,800	318,390	-0,536	1,25	0,096	
25,000	93,805	321,791	-2,137	2,37	0,374	
30,000	94,763	324,979	-3,754	4,43	0,647	
35,000	95,693	328,022	-5,386	8,19	0,913	
40,000	96,609	330,970	-7,034	14,91	1,173	
45,000	97,521	333,857	-8,696	26,78	1,428	
50,000	98,433	336,702	-10,372	47,51	1,677	
55,000	99,348	339,514	-12,063	83,24	1,920	
60,000	100,266	342,288	-13,768	144,14	2,159	
65,000	101,192	345,048	-15,486	246,79	2,392	
70,000	102,137	347,823	-17,218	417,99	2,621	
75,000	103,104	350,618	-18,964	700,68	2,846	
<b>80,000</b>	<b>104,094</b>	<b>353,442</b>	<b>-20,724</b>	<b>1.163,04</b>	<b>3,066</b>	
85,000	105,110	356,301	-22,499	1.912,49	3,282	
90,000	106,157	359,203	-24,287	3.116,92	3,494	
95,000	107,237	362,156	-26,091	5.036,95	3,702	
100,000	108,354	365,169	-27,909	8.074,41	3,907	

**Anexo 2: "Caracterización de insumos para las diferentes pruebas".***Tabla 28: caracterización insumos prueba PP-1*

Caracterización de PLS Oxidado (g/L)							
<b>Cu Total</b>	<b>Fe Total</b>	<b>As Total</b>	<b>Fe<sup>+2</sup></b>	<b>As <sup>+3</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>	<b>Fe<sup>+3</sup></b>	<b>As<sup>+5</sup></b>
41,020	9,380	14,860	4,220	1,150	44,350	5,160	13,710
Caracterización de Solución férrica (g/L)							
<b>Fe Total</b>	<b>Fe<sup>+2</sup></b>	<b>Fe<sup>+3</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>				
208,90	51,49	157,41	105,10				

*Tabla 29: caracterización insumos prueba PP-2.*

Caracterización de PLS Oxidado (g/L)									
<b>Cu Total</b>	<b>Fe Total</b>	<b>As Total</b>	<b>Fe<sup>+2</sup></b>	<b>As <sup>+3</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>	<b>Sb Total</b>	<b>Cd total</b>	<b>Fe<sup>+3</sup></b>	<b>As<sup>+5</sup></b>
47,780	10,770	14,710	5,245	1,230	47,550	0,151	0,480	5,525	13,480
Caracterización de Solución férrica (g/L)									
<b>Fe Total</b>	<b>Fe<sup>+2</sup></b>	<b>Fe<sup>+3</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>						
191,08	51,99	139,09	108,80						
Caracterización de Semillas (%)									
<b>Cu Total</b>	<b>Fe Total</b>	<b>As Total</b>	<b>Sb Total</b>	<b>Bi Total</b>					
1,663	17,844	30,849	0,394	0,135					

*Tabla 30: caracterización insumos prueba PP-3*

Caracterización de PLS Oxidado (g/L)									
<b>Cu Total</b>	<b>Fe Total</b>	<b>As Total</b>	<b>Fe<sup>+2</sup></b>	<b>As <sup>+3</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>	<b>Sb Total</b>	<b>Cd total</b>	<b>Fe<sup>+3</sup></b>	<b>As<sup>+5</sup></b>
47,780	10,770	14,710	5,245	1,230	47,550	0,151	0,480	5,525	13,480
Caracterización de Solución férrica (g/L)									
<b>Fe Total</b>	<b>Fe<sup>+2</sup></b>	<b>Fe<sup>+3</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>						
191,08	51,99	139,09	108,80						
Caracterización de Semillas (%)									
<b>Cu Total</b>	<b>Fe Total</b>	<b>As Total</b>	<b>Sb Total</b>	<b>Cd Total</b>					
1,036	8,419	13,501	0,170	0,018					

Tabla 31: caracterización insumos pruebas PP- 4, PP- 5 y PP-6 (escala laboratorio)

Caracterización de PLS Oxidado (g/L)									
Cu Total	Fe Total	As Total	Fe <sup>+2</sup>	As <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	Sb Total	Cd total	Fe <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>
37,204	8,332	14,555	3,826	1,011	42,034	0,136	0,450	4,506	13,544
Caracterización de Solución férrica (g/L)									
Fe Total	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>						
164,427	41,719	122,707	58,047						
Caracterización de Semillas (%)									
Cu Total	Fe Total	As Total	Sb Total	Cd Total					
1,036	8,419	13,501	0,170	0,017					

Tabla 32: Caracterización insumos para prueba PS-1.

Caracterización de PLS Oxidado (g/L)									
Cu Total	Fe Total	As Total	Fe <sup>+2</sup>	As <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	Sb Total	Cd total	Fe <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>
44,762	10,329	14,973	5,250	0,824	49,040	0,429	8,586	5,079	14,149
Caracterización de Solución férrica (g/L)									
Fe Total	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>						
164,427	41,719	122,707	58,047						
Caracterización de Semillas (%)									
Cu Total	Fe Total	As Total	Sb Total	Cd Total					
2,206	8,733	12,865	0,127	0,027					

Tabla 33: Caracterización insumos para prueba PS-2 y PS-3.

Caracterización de PLS Oxidado (g/L)									
Cu Total	Fe Total	As Total	Fe <sup>+2</sup>	As <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	Sb Total	Cd total	Fe <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>
-	8,990	14,960	5,420	0,975	41,750	-	-	3,570	13,985
Caracterización de Solución férrica (g/L)									
Fe Total	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>						
187,80	50,26	137,54	94,56						
Caracterización de Semillas (%)									
Cu Total	Fe Total	As Total	Sb Total	Cd Total					
2,206	8,733	12,865	0,127	0,027					

Tabla 34: Caracterización lechada de caliza.

Caracterización lechada de Caliza.			
	CaCo3	% sólido	Densidad pulpa (g/cc)
%	84,420	18,520	1,190

**Anexo 3: "Caracterización de PLS final para las diferentes pruebas".**

Tabla 35: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PP-1

Caracterización de PLS PP-1								
parámetros	t= 0 hrs	t= 1 hrs	t= 4 hrs	t= 8 hrs	t= 12hrs	t= 16 hrs	t= 20 hrs	t= 24 hrs
cobre total	41,138	41,748	43,903	42,867	42,428	42,898	45,535	47,722
Hierro Total	14,794	14,888	14,982	12,295	8,487	7,696	7,900	8,022
Arsénico Total	12,705	12,101	11,884	7,875	2,857	1,982	1,730	1,531
Antimonio Total	0,105	0,077	0,070	0,048	0,025	0,016	0,014	0,015
Cadmio Total	0,505	0,442	0,440	0,410	0,477	0,475	0,488	0,520
Fe+2	6,423	6,897	6,981	6,870	6,842	6,395	6,534	6,730
As +3	0,880	0,805	0,768	0,749	0,674	0,674	0,637	0,599
Acidez libre	48,018	48,529	49,551	49,551	50,573	50,573	51,083	53,127
Fe+3	8,371	7,991	8,001	5,426	1,645	1,301	1,366	1,292
As+5	11,824	11,295	11,116	7,126	2,183	1,308	1,093	0,931

Tabla 36: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PP-2

Caracterización de PLS PP-2								
parámetros	t= 0 hrs	t= 1 hrs	t= 4 hrs	t= 8 hrs	t= 12hrs	t= 16 hrs	t= 20 hrs	t= 24 hrs
cobre total	49,937	50,852	50,322	49,424	48,791	49,525	50,630	50,280
Hierro Total	11,959	7,456	7,332	7,624	8,722	7,456	7,679	7,624
Arsénico Total	11,665	2,790	2,701	2,747	2,508	2,270	2,298	2,339
Antimonio total	0,097	0,014	0,017	0,017	0,032	0,015	0,016	0,025
Cadmio total	0,509	0,527	0,525	0,523	0,511	0,520	0,537	0,543
Fe+2	7,288	6,776	7,205	7,233	7,065	7,109	7,046	7,139
As +3	0,899	0,918	0,918	0,918	1,030	0,918	0,880	0,880
Acidez libre	53,638	53,638	64,365	42,910	55,681	42,910	58,746	55,681
Fe+3	4,670	0,680	0,128	0,390	1,657	0,347	0,633	0,485
As+5	10,766	1,872	1,784	1,829	1,478	1,352	1,418	1,459

Tabla 37: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PP-3

Caracterización de PLS PP-3								
parámetros	t= 0 hrs	t= 1 hrs	t= 4 hrs	t= 8 hrs	t= 12hrs	t= 16 hrs	t= 20 hrs	t= 24 hrs
cobre total	49,75078	52,13346	51,1045	49,29918	47,0556	48,74972	46,77752	49,3291
Hierro Total	15,29212	12,06314	8,86122	8,3036	7,53975	7,67938	6,90502	7,12088
Arsénico Total	12,76474	8,04454	3,17092	2,33928	2,14198	2,06134	1,79714	1,80396
Fe+2	7,34428	7,17673	7,56768	7,20465	7,53444	7,41874	6,89748	7,08408
As +3	1,01142	0,95523	0,88031	0,88031	0,86158	0,7492	0,76793	0,82412
Acidez libre	51,083	51,594	52,105	52,105	55,681	55,681	51,083	55,681
Fe+3	7,94784	4,88641	1,29354	1,09895	0,00531	0,26064	0,00754	0,0368
As+5	11,75332	7,08931	2,29061	1,45897	1,2804	1,1548	1,02921	0,97984

*Tabla 38: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PS-1*

Caracterización de PLS Prueba PS-1						
parámetros	t=0 hrs	t= 16 hrs	t= 20 hrs	t= 24 hrs	t= 28 hrs	t= 32hrs
cobre total	45,637	41,370	38,902	37,862	38,266	37,994
Hierro Total	14,349	7,777	6,959	6,522	6,923	6,463
Arsénico Total	12,164	1,738	1,021	0,785	0,720	0,674
Fe+2	6,590	6,116	5,948	5,529	5,948	5,445
As +3	0,674	0,787	0,618	0,524	0,468	0,562
Zinc total	4,405	8,962	8,493	8,159	8,379	8,257
Cadmio total	0,419	0,465	0,410	0,392	0,393	0,395
Acidez libre	58,235	50,380	24,520	16,347	15,325	15,325
Fe+3	7,759	1,662	1,011	0,992	0,975	1,018
As+5	11,489	0,952	0,403	0,261	0,251	0,112

*Tabla 39: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PS-2*

Caracterización de PLS Prueba PS-2									
parámetros	t=0 hrs	t= 1 hrs	t= 4 hrs	t= 8 hrs	t= 12hrs	t= 16 hrs	t =20 hrs	t= 26 hrs	t= 32 hrs
cobre total	39,047	37,419	38,803	36,655	36,665	35,962	35,241	35,893	35,707
Hierro Total	14,530	12,433	9,527	8,434	8,188	7,901	7,931	7,651	7,566
Arsénico Total	10,274	7,411	2,855	1,435	1,231	1,133	0,740	0,709	0,667
Fe+2	8,350	8,294	8,182	8,182	8,070	7,707	7,581	7,576	7,456
As +3	0,562	0,656	0,730	0,656	0,487	0,599	0,487	0,618	0,617
Acidez libre	46,264	46,264	46,264	46,264	46,264	43,951	17,118	15,730	14,805
Fe+3	6,181	4,139	1,345	0,252	0,117	0,194	0,349	0,076	0,110
As+5	9,712	6,756	2,124	0,779	0,744	0,533	0,254	0,091	0,050
Zinc Total	9,377	9,126	9,678	9,116	8,962	9,108	9,037	9,193	9,195
Cadmio Total	0,419	0,403	0,467	0,452	0,451	0,470	0,445	0,449	0,446

*Tabla 40: Caracterización de PLS a los distintos tiempos de toma de muestras para PS-3*

Caracterización de PLS Prueba PS-3										
parámetros	t=0 hrs	t= 1 hrs	t= 4 hrs	t= 8 hrs	t= 12hrs	t= 16 hrs	t =20 hrs	t= 24 hrs	t= 28 hrs	t= 32 hrs
cobre total	35,799	35,535	35,212	35,196	35,688	35,624	37,490	35,717	34,423	36,140
Hierro Total	17,478	9,062	7,503	7,588	7,560	7,512	7,372	7,365	7,205	7,250
Arsénico Total	14,250	7,344	3,497	1,440	1,155	1,175	1,040	0,826	0,676	0,616
Zinc Total	9,007	9,007	9,177	8,997	8,979	8,959	9,129	9,513	9,169	8,829
Cadmio total	0,379	0,379	0,418	0,445	0,445	0,449	0,451	0,463	0,442	0,406
Fe+2	7,548	7,456	7,344	7,177	7,344	7,290	7,261	7,177	6,857	6,984
As +3	0,712	0,712	0,637	0,581	0,524	0,412	0,468	0,487	0,450	0,412
Acidez libre	44,257	42,563	41,638	41,638	41,638	41,638	41,638	25,445	20,819	19,249
Fe+3	9,929	1,606	0,159	0,411	0,216	0,222	0,112	0,188	0,348	0,266
As+5	13,538	6,632	2,860	0,859	0,631	0,763	0,572	0,339	0,226	0,204



## Anexo 4. Instructivo toma de muestras prueba de precipitación (Cinética).

### Instructivo toma de muestras prueba de precipitación (Cinética).

Fecha de inicio: /11/16,

Fecha de término: /11/16,

$\rho_{pulp\ a\ inicial} =$

$\rho_{pulp\ a\ final} =$

M sólido húmedo A/L=

M sólido húmedo D/L=

M sólido seco=

H altura inicial del reactor=

H altura final del reactor=

- Se deben tomar muestras de 200 mL, cada 4 horas, como muestra la siguiente tabla.

Cinetica precipitacion con ajuste de pH.						
parametros	t= 16 hrs	t= 20 hrs	t= 24 hrs	t= 28 hrs	t= 32hrs	
cobre total						
Hierro Total						
Arsénico Total						
Fe+2						
As +3						
Acidez libre						
Fe+3	0	0	0	0	0	0
As+5	0	0	0	0	0	0
pH						
tension (mV)						
densidad de solido (g/cm3)						
densidad de soluc. Filtrada (g/cm3)						
%solidos						
	t= 0 hrs	t= 16 hrs	t= 20 hrs	t= 24 hrs	t= 28 hrs	t= 32hrs
masa pulpa						
masa solido humedo						
masa solido seco						
% solido	#j DIV/0!					
%humedad	#j DIV/0!					

- Las muestras extraídas del reactor de 130 Lt a través de la válvula intermedia, deben ser masadas, registrar la masa de pulpa en la tabla anterior, y luego filtrar al vacío.
- Se debe tomar la masa del sólido húmedo y registrar.
- Cuando la solución filtrada ya se encuentre a temperatura ambiente se hará medición del pH y ORP.
- También se mide la densidad aparente de la solución filtrada con el picnómetro.
- Esta muestra es almacenada en los frascos plásticos rotulados con el respectivo tiempo, para ser enviados a análisis químico por Cu, As<sub>T</sub>, As<sup>+5</sup>, Fe<sub>T</sub>, Fe<sup>+3</sup>, Sb, Cd, H<sup>+</sup>.
- El sólido filtrado se lleva al horno de secado por 24 horas a T° = 50 °C, luego se registrará la masa del sólido seco y posteriormente se mide su gravedad específica con el picnómetro.
- La última muestra que se tome a las 32 hrs se le mide la densidad de la pulpa previamente a filtrar.

### Anexo 5. Gráficos de $[As^{+5}]$ y $[As_T]$ para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.

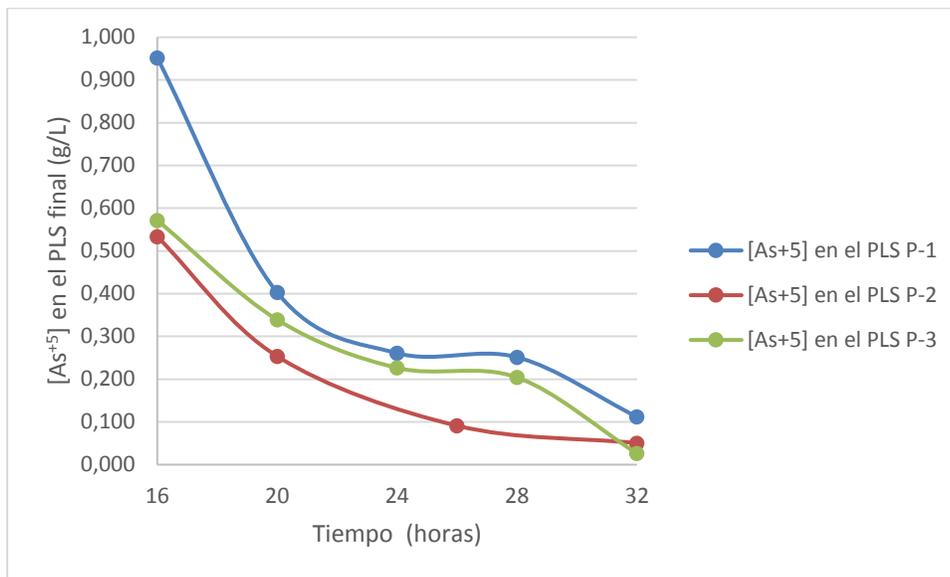


Figura 37: Gráfico de  $[As^{+5}]$  v/s tiempo para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.

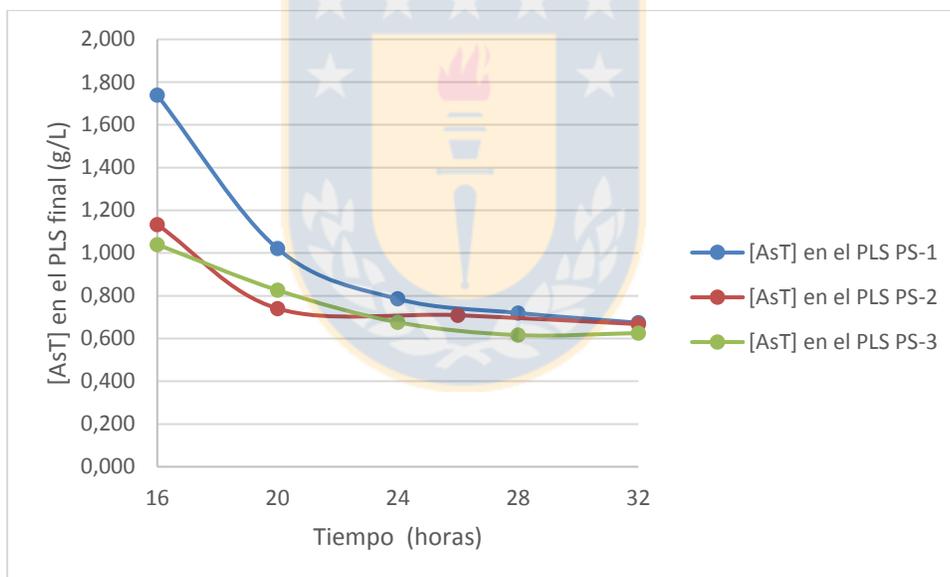


Figura 38 Gráfico de  $[As_T]$  v/s tiempo para pruebas PS-1, PS-2 y PS-3.

## Anexo 6. Análisis Granulométricos.

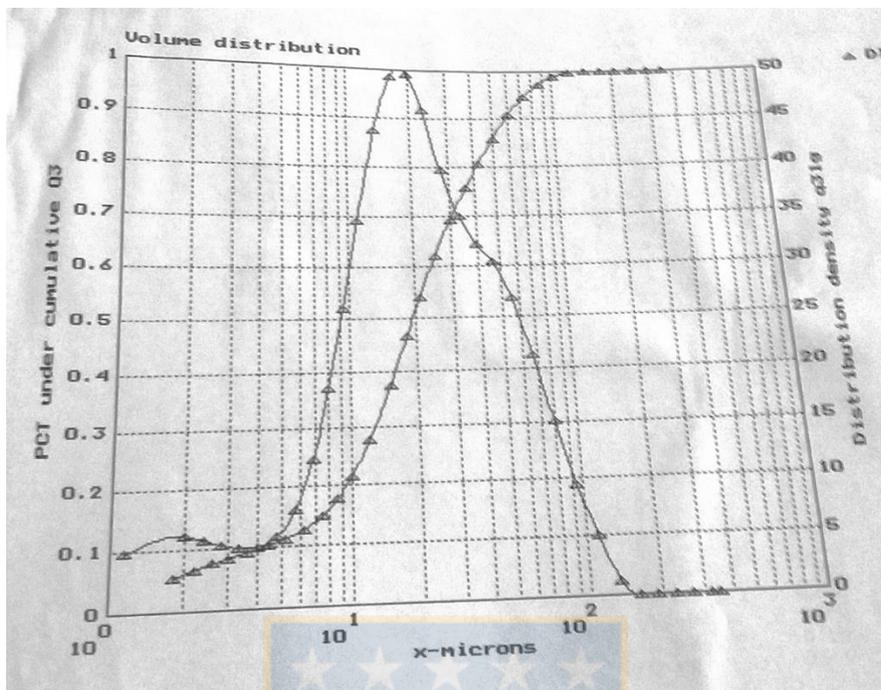


Figura 39: Distribución de tamaño de partículas para las semillas ocupadas en PS-1, PS-2 y PS-3.

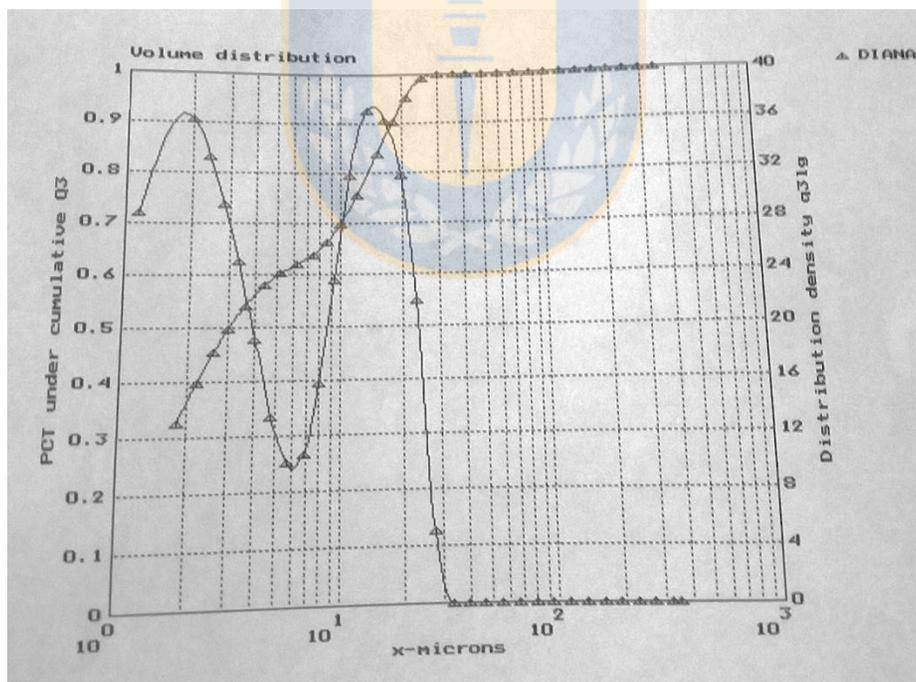


Figura 40: Distribución de tamaño de partículas para PS-1,  $t=16$  horas.

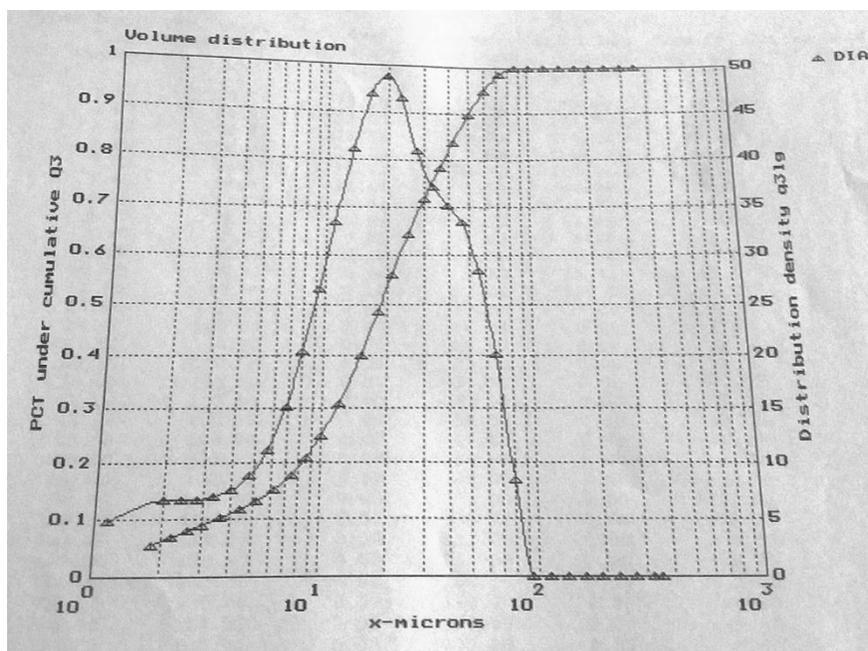


Figura 41: Distribución de tamaño de partículas para PS-1, t=32 horas.

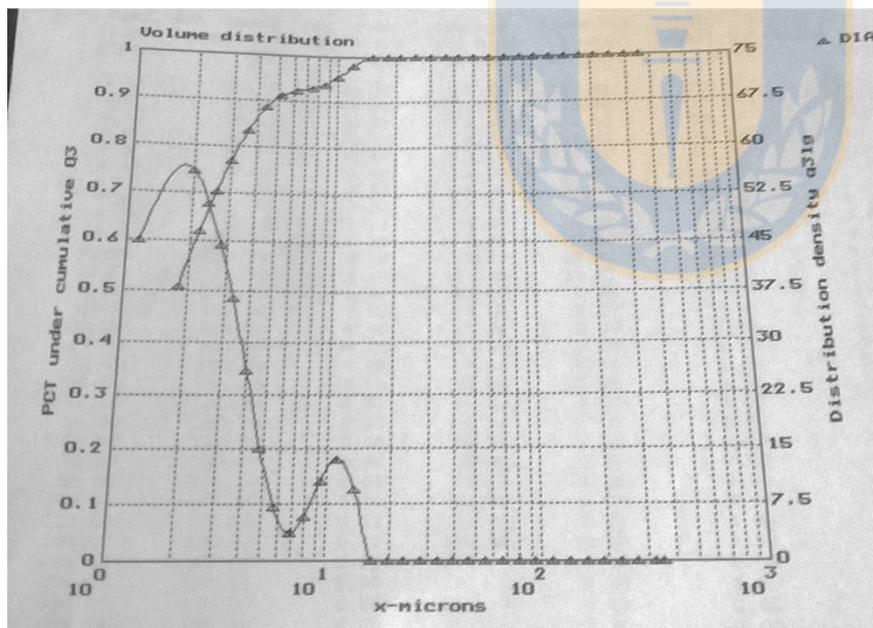


Figura 42: Distribución de tamaño de partículas para PS-2, t=16 horas.

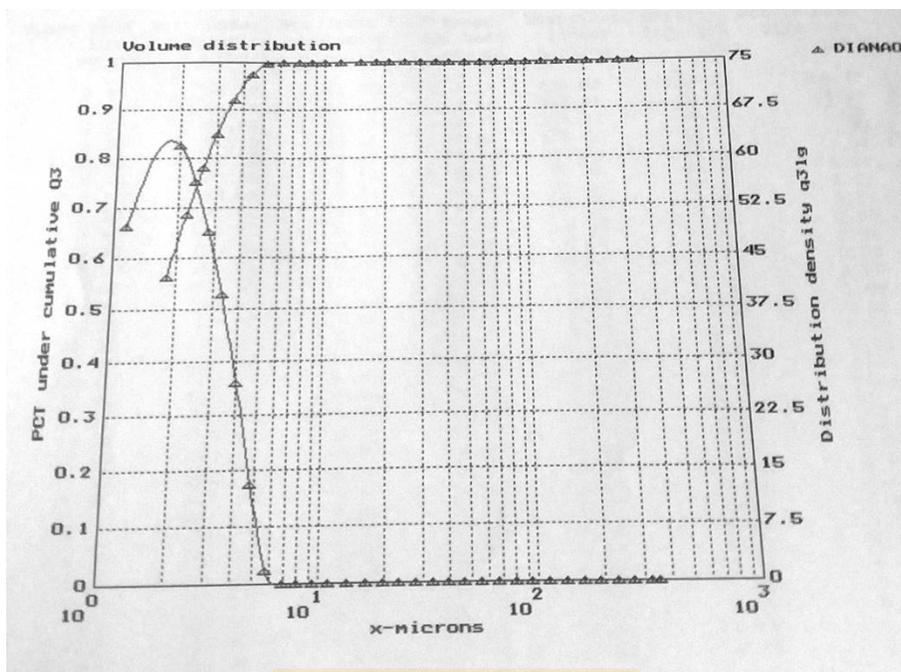


Figura 43: Distribución de tamaño de partículas para PS-2, t=32 horas.

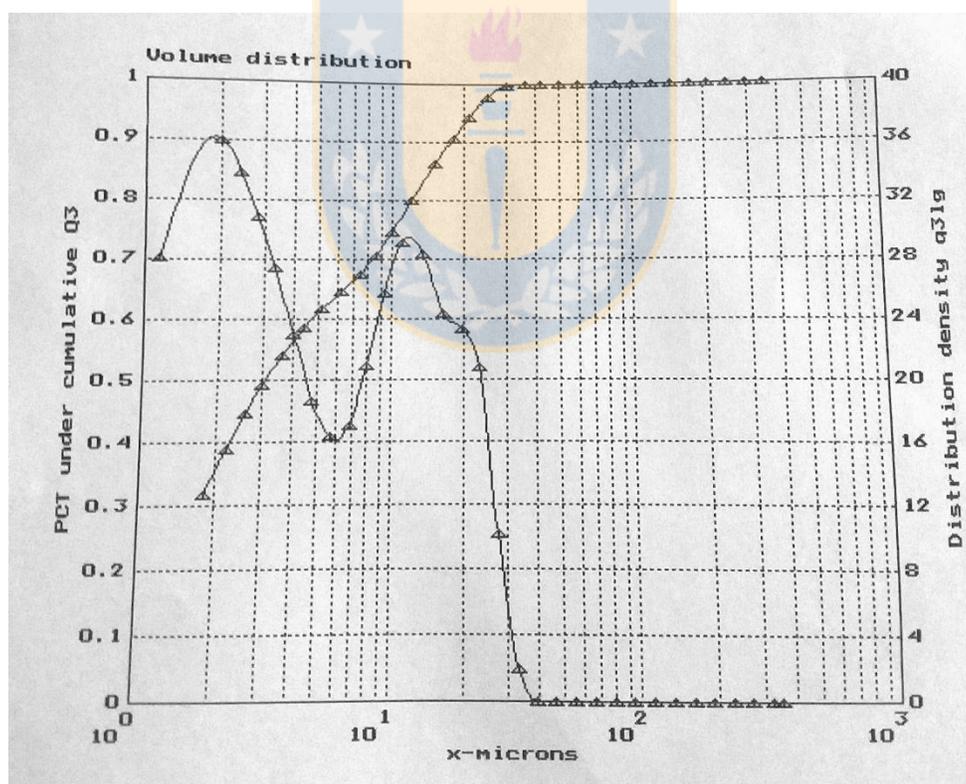


Figura 44: Distribución de tamaño de partículas para PS-3, t=16 horas.

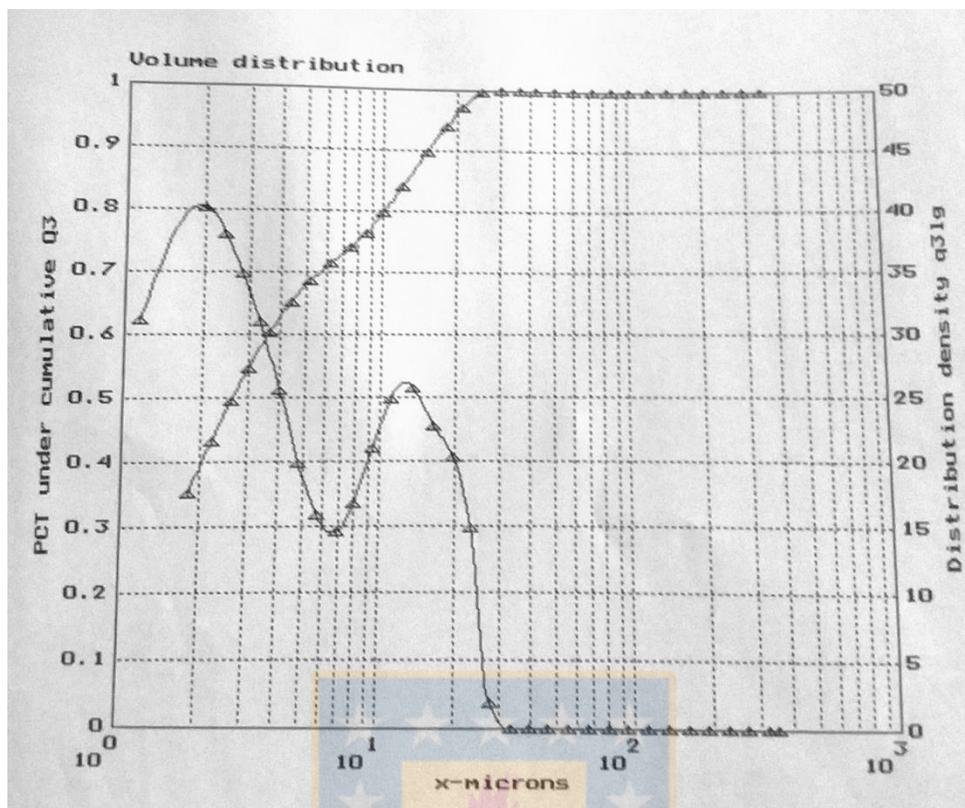


Figura 45: Distribución de tamaño de partículas para PS-3, t=32 horas.

**Anexo 7. Análisis DRX.**

P-3 T 16

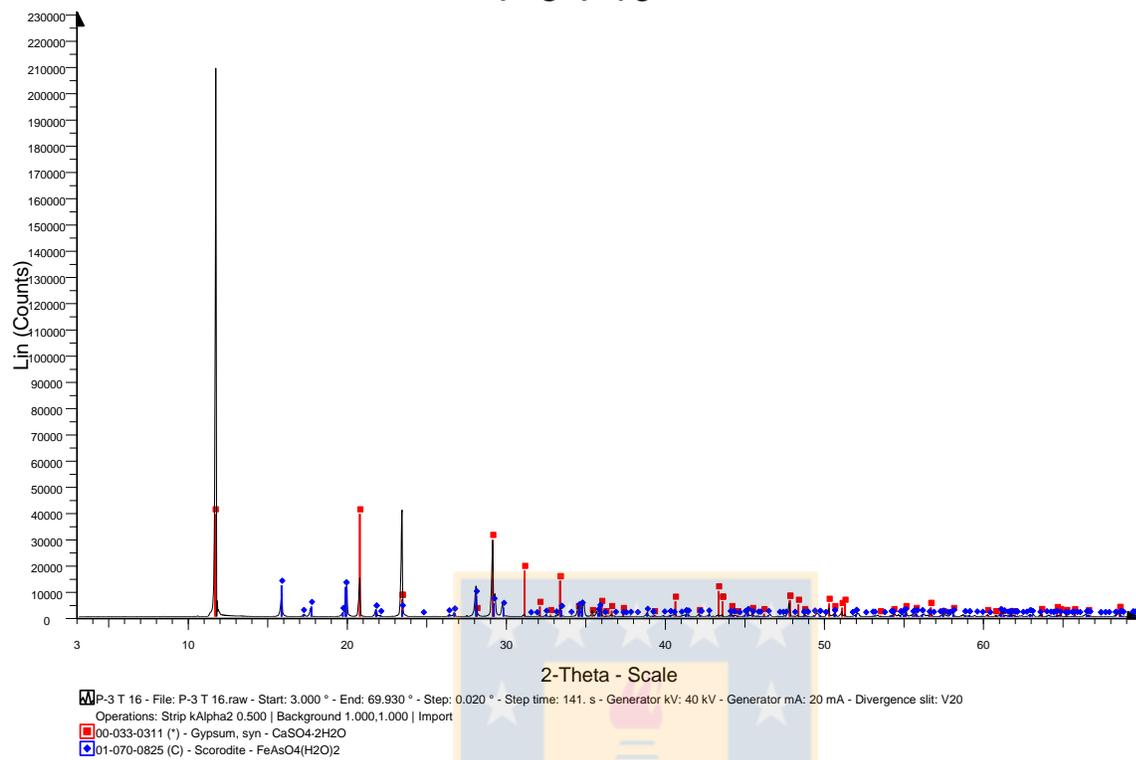


Figura 46: Análisis DRX  $t= 16$  horas de la prueba PS-3.

## Anexo 8. Método integral para predecir el orden de la reacción para la etapa primaria.

Tabla 41: Datos para la elaboración de graficas prueba PP-1.

Prueba PP-1								
Tiempo (horas)	0	1	4	8	12	16	20	24
[As] (g/L)	11,824	11,295	11,116	7,126	2,183	1,308	1,093	0,931
$\ln [As]_t/[As]_0$	0,000	0,046	0,062	0,506	1,690	2,202	2,381	2,541
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	0,000	0,004	0,005	0,056	0,374	0,680	0,830	0,989

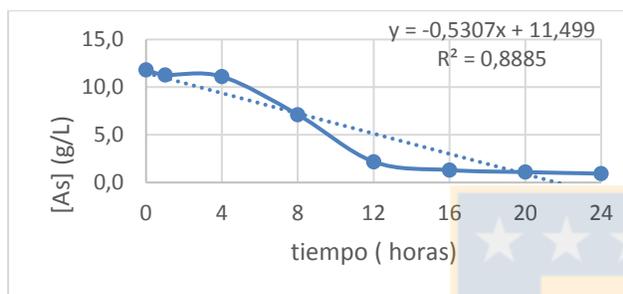


Figura 47: Grafica orden 0 prueba PP-1.

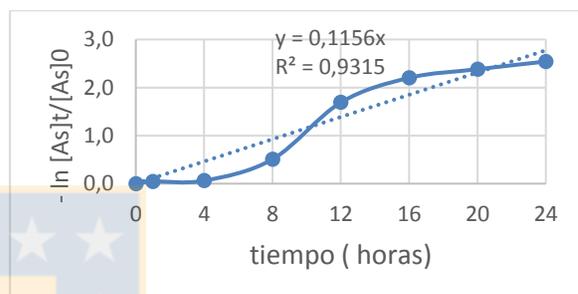


Figura 48: Grafica orden 1 prueba PP-1.

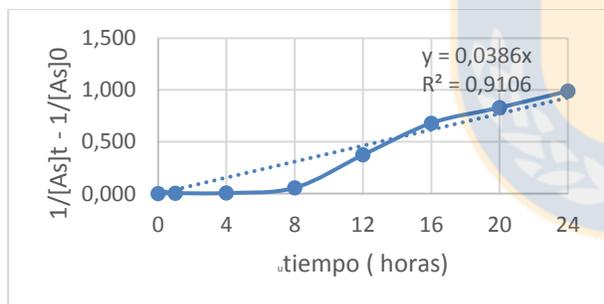


Figura 49: Grafica orden 2 prueba PP-1

Tabla 42: Datos para la elaboración de graficas prueba PP-2.

Prueba PP-2								
Tiempo (h)	0	1	4	8	12	16	20	24
[As] (g/L)	10,766	1,872	1,784	1,829	1,478	1,352	1,418	1,459
$\ln [As]_t/[As]_0$	0,000	1,749	1,798	1,772	1,986	2,075	2,027	1,999
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	0,000	0,441	0,468	0,454	0,584	0,647	0,612	0,593

Nota: para las pruebas PP-2 y PP-3 se utilizan las concentraciones en g/L y luego las constantes cinéticas  $k$ , se deben multiplicar por el peso atómico del arsénico (74,922 g/mol) para obtener la unidad de medida de (1/m\*s).

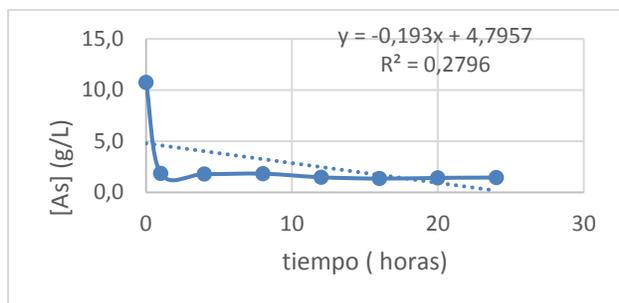


Figura 50: Gráfica orden 0 prueba PP-2.

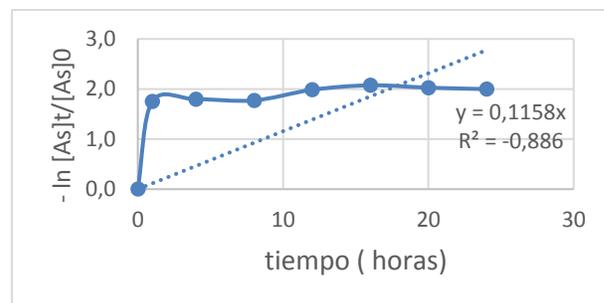


Figura 51: Gráfica orden 1 prueba PP-2.

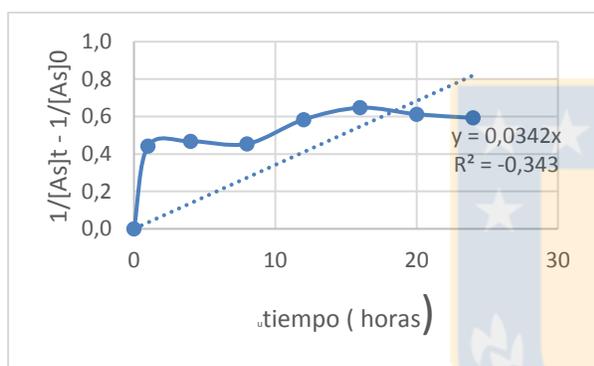


Figura 52: Gráfica orden 2 prueba PP-2.

Tabla 43: Datos para la elaboración de gráficas prueba PP-3.

Prueba PP-3								
Tiempo (h)	0	1	4	8	12	16	20	24
$[As+5]$ (g/L)	11,753	7,089	2,291	1,459	1,280	1,155	1,029	0,980
$\ln [As]_t/[As]_0$	0,000	0,506	1,635	2,086	2,217	2,320	2,435	2,485
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	0,000	0,056	0,351	0,600	0,696	0,781	0,887	0,935

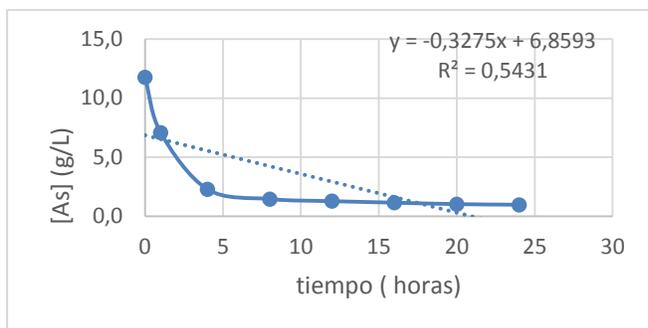


Figura 53: Gráfica orden 0 prueba PP-3.



Figura 54: Gráfica orden 1 prueba PP-3.

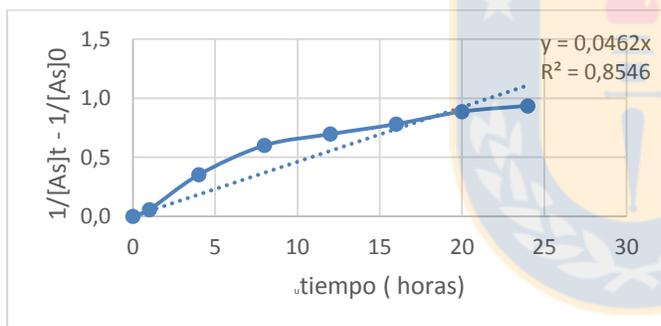


Figura 55: Gráfica orden 2 prueba PP-3.

## Anexo 9. Método integral para predecir el orden de la reacción Precipitación Secundaria.

Tabla 44: Datos para la elaboración de graficas prueba PS-1.

Prueba PS-1					
Tiempo (horas)	16	20	24	28	32
[As] (g/L)	0,952	0,403	0,261	0,251	0,112
$\ln [As]_t/[As]_0$	2,514	3,374	3,808	3,845	4,655
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	0,966	2,398	3,748	3,894	8,855

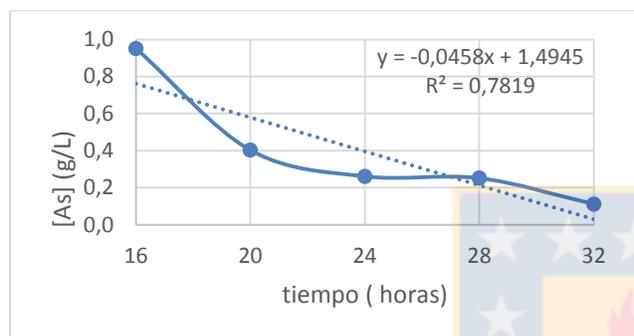


Figura 56: Grafica orden 0 prueba PS-1.

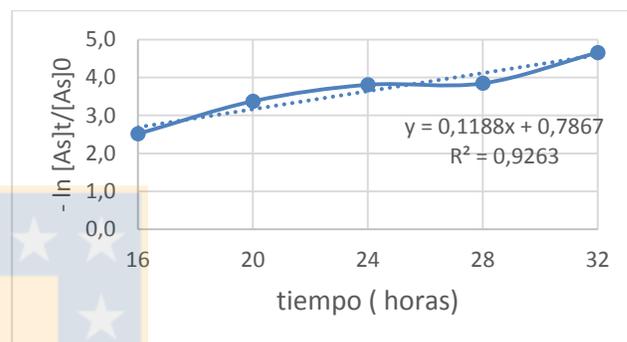


Figura 57: Grafica orden 1 prueba PS-1.

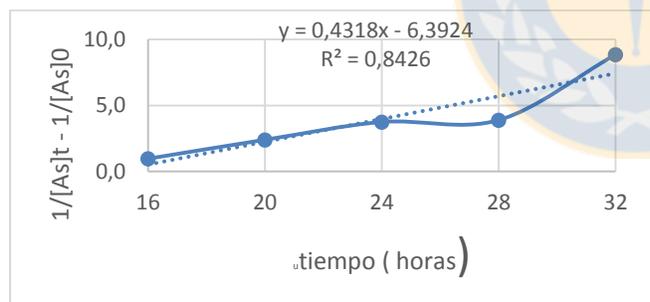


Figura 58: Grafica orden 2 prueba PS-1

Tabla 45: Datos para la elaboración de graficas prueba PS-2.

Prueba PS-2				
Tiempo (horas)	16	20	26	32
[As] (g/L)	0,533	0,254	0,091	0,050
$\ln [As]_t/[As]_0$	2,902	3,646	4,669	5,261
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	1,771	3,842	10,874	19,727

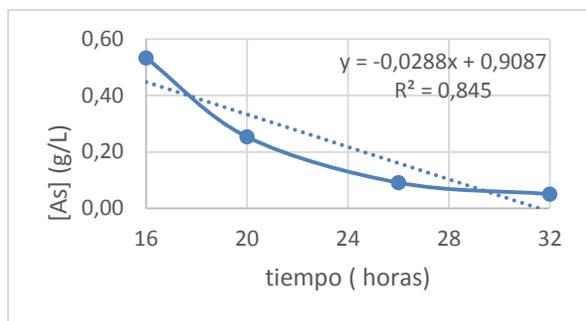


Figura 59: Grafica orden 0 prueba PS-2.

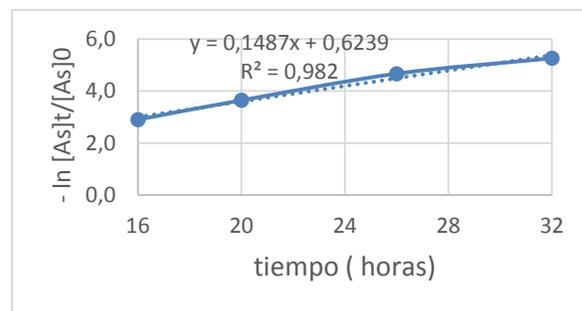


Figura 60: Grafica orden 1 prueba PS-2.

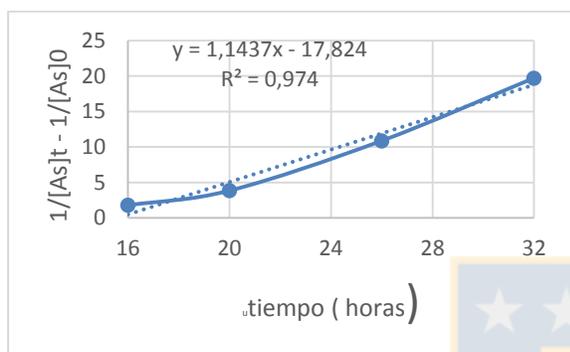


Figura 61: Grafica orden 2 prueba PS-1.

Tabla 46: Datos para la elaboración de graficas prueba PS-3.

Prueba PS-3					
Tiempo (horas)	16	20	24	28	32
[As] (g/L)	0,763	0,572	0,339	0,226	0,204
$\ln [As]_t/[As]_0$	2,876	3,165	3,687	4,091	4,195
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	1,237	1,676	2,875	4,342	4,829

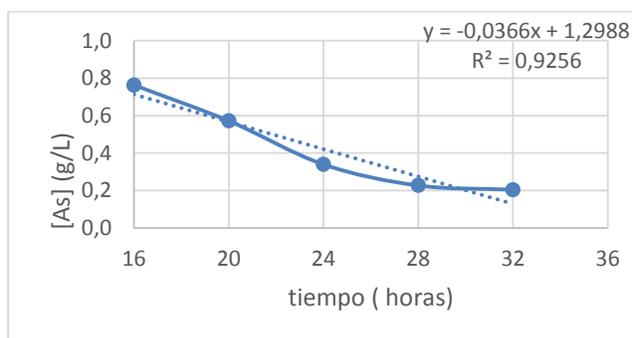


Figura 62: Grafica orden 0 prueba PS-3.

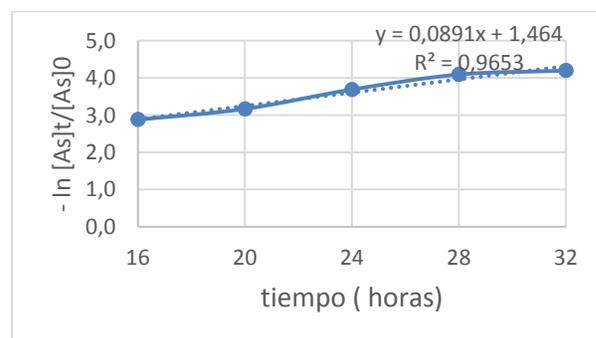


Figura 63: Grafica orden 1 prueba PS-3.

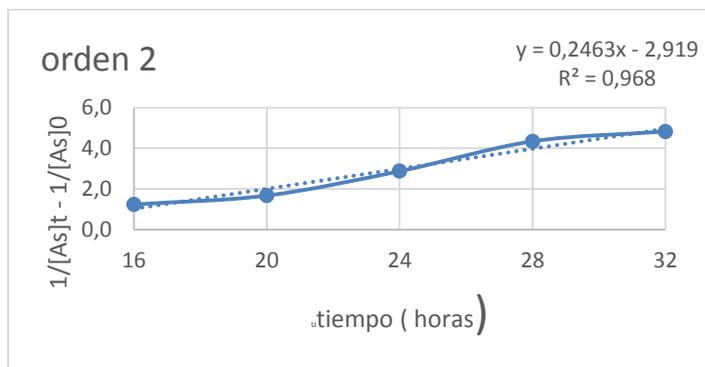


Figura 64: Gráfica orden 2 prueba PS-3.



## Anexo 10. Método integral para predecir el orden de la reacción Ambas

### Etapas.

Tabla 47: Datos para la elaboración de graficas ambas etapas PS-1.

Tiempo (horas)	0	1	4	8	12	16	20	24	28	32
[As] (g/L)	12,1 6	8,0 4	3,1 7	2,3 4	2,0 6	1,7 4	1,0 2	0,7 9	0,7 2	0,6 7
$\ln [As]_t/[As]_0$	0,00	0,4 1	1,3 4	1,6 5	1,7 8	1,9 5	2,4 8	2,7 4	2,8 3	2,8 9
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	0,00	0,0 4	0,2 3	0,3 5	0,4 0	0,4 9	0,9 0	1,1 9	1,3 1	1,4 0

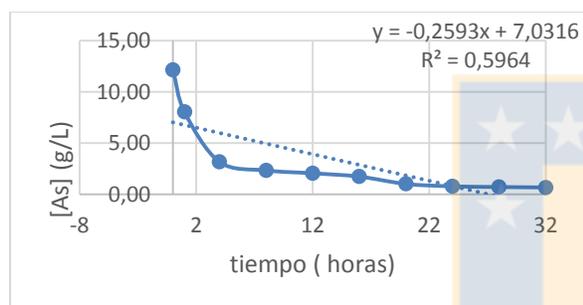


Figura 65: Grafica orden 0 Prueba PS-1.

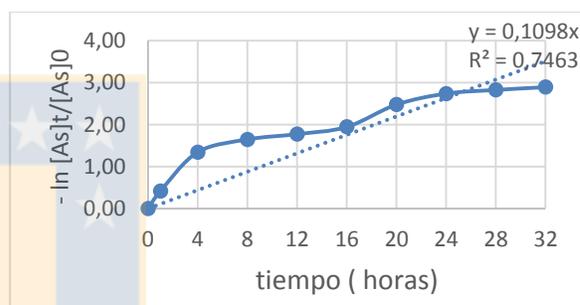


Figura 66: Grafica orden 1 Prueba PS-1.

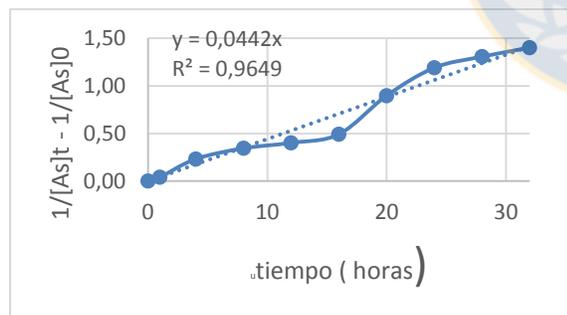


Figura 67: Grafica orden 2 Prueba PS-1.

Tabla 48: Datos para la elaboración de graficas ambas etapas PS-2.

Tiempo (horas)	0	1	4	8	12	16	20	26	32
[As] (g/L)	10,27	7,41	2,85	1,43	1,23	1,13	0,74	0,71	0,67
$\ln [As]_t/[As]_0$	0,00	0,33	1,28	1,97	2,12	2,20	2,63	2,67	2,73
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	0,00	0,04	0,25	0,60	0,71	0,79	1,25	1,31	1,40

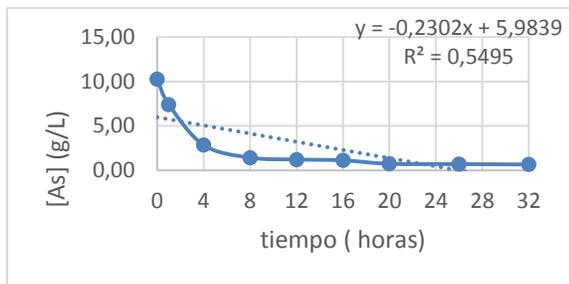


Figura 68: Grafica orden 0 Prueba PS-2.



Figura 69: Grafica orden 1 Prueba PS-2.

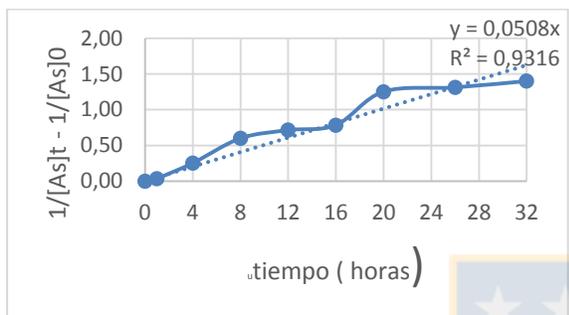


Figura 70: Grafica orden 2 Prueba PS-1.

Tabla 49: Datos para la elaboración de graficas ambas etapas PS-3.

Tiempo (horas)	0	1	4	8	12	16	20	24	28	32
[As] (g/L)	14,25	7,34	3,50	1,44	1,16	1,18	1,04	0,83	0,68	0,62
$\ln [As]_t/[As]_0$	0,00	0,66	1,40	2,29	2,51	2,50	2,62	2,85	3,05	3,14
$1/[As]_t - 1/[As]_0$	0,00	0,07	0,22	0,62	0,80	0,78	0,89	1,14	1,41	1,55

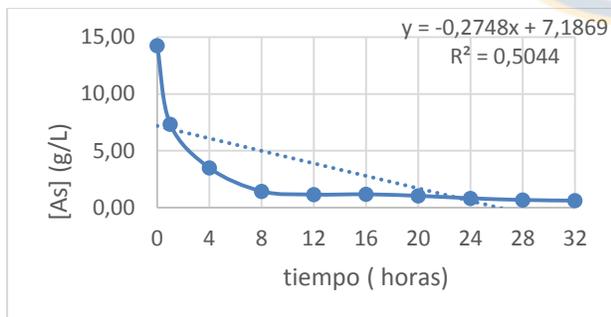


Figura 71: Grafica orden 0 Prueba PS-3.

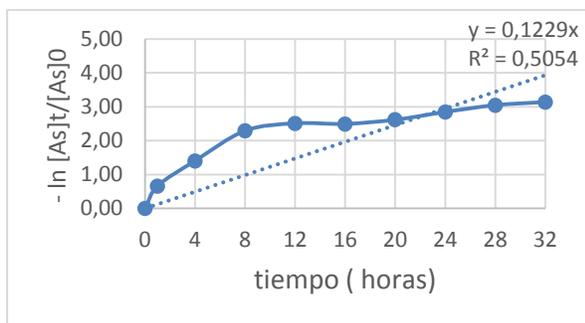


Figura 72: Gráfica orden 1 Prueba PS-3.

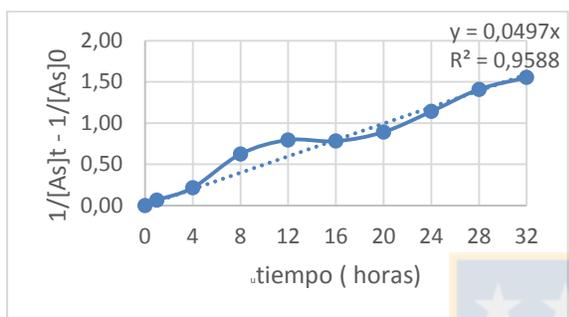


Figura 73: Gráfica orden 2 Prueba PS-3.



## Anexo 11. Calculo teórico de pH.

Datos prueba PP-3 utilizados para los cálculos:

$$[\text{As}^{+5}] = 11,753 \text{ g/L} \quad \text{P.M} = 74,9216 \text{ g/mol}$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,1569 \text{ mol/L}$$

Se tienen las siguientes ecuaciones para la disociación del ácido arsénico y sus constantes de disociación:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 5,6 \times 10^{-3}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HASO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = 1,0 \times 10^{-7}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HASO}_4^{2-}]} = 3,0 \times 10^{-12}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{B.M } C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HASO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$$

$$\text{B.C } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + 2[\text{HASO}_4^{2-}] + 3[\text{AsO}_4^{3-}]$$

Haciendo las siguientes aproximaciones:

$$[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] \text{ y } [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] \gg [\text{HASO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$$

Luego:

$$\text{B.C aprox. } [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$$

$$\text{B.M aprox. } [\text{H}_3\text{AsO}_4] = C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} - [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$$

Combinando y reemplazando en  $K_{a1}$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} - [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}$$

Introduciendo valores y calculando

$$[H^+] = 0,0269 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,57$$

Las ecuaciones de disociación para ácido sulfúrico:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} = \quad -$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1,2 \times 10^{-2}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{B.M } C_{H_2SO_4} = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

$$\text{B.C } [H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

El  $H_2SO_4$  es un ácido fuerte en la primera y relativamente fuerte en la segunda disociación, por tanto, no se puede despreciar la contribución de la segunda disociación.

Aproximaciones:

$$[H^+] \gg [OH^-]$$

Introduciendo esta aproximación al B.C

$$[H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

Combinado con el B.M, se obtiene

$$[SO_4^{2-}] = [H^+] - C_{H_2SO_4}$$

$$[HSO_4^-] = \frac{([H^+] - C_{H_2SO_4})[H^+]}{2 C_{H_2SO_4} - [H^+]}$$

Introduciendo valores y calculando:

$$[H^+] = 0,246 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 0,603$$