



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Profesores patrocinantes:

Prof. Fernando Parada

Prof. Andrés Reghezza

Estudio de estabilización de arsénico del botadero Montecristo a la forma de Escorodita.

Nataly Rous Zerené Massardo

Informe de memoria de título para optar al título de:

Ingeniera civil metalúrgica

Marzo 2019

Agradecimientos

Durante los años transcurridos en mi carrera universitaria, he conseguido llegar a esta instancia de mi vida gracias a innumerables personas, animales y acontecimientos, que me han impulsado y ayudado a seguir escalando esta gran montaña del conocimiento. En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, en especial a mis padres Chafic Zerené Buamscha y Rose Marie Massardo Godoy que siempre me inculcaron continuar mis estudios y obtener un título universitario, como también a sus padres, mis abuelos, que a pesar de que recientemente se fue el último de ellos, estuvieron presentes en toda mi infancia, y en mis sentimientos y decisiones del futuro, les agradezco de todo corazón a cada uno de ellos, por cada gran aporte de valor y cariño que me atribuyeron.

Ya de grande más personas se unieron a mi vida, con quienes viví mientras estudiaba al estar en una ciudad distinta a la de mi hogar, Mauricio Cabezas, Yazar y Derek; es imposible expresar con palabras lo agradecida que estoy de ellos, a Mauricio por retarme por no ir a clases y enseñarme a ser independiente, a mi Derek que es mi perrihijo, quien me ha demostrado cariño incondicionalmente y me ha obligado a crecer para poder darle todos los cuidados que necesita, siempre seguiré amándote mi regalón mamón :), y mi hermoso Yazarito que ahora se encuentra en el cielo de los conejitos, estuviste conmigo hasta el día en que di la última prueba de mi último ramo de carrera, pero estarás en mi corazón y pensamientos por toda mi vida, fuiste el único que me acompañaba en las largas noches de estudio y me mantenía despierta para seguir rindiendo, fuiste mi motivación de terminar mis estudios para poder darte una mejor vida, solo lamento haber tardado tanto y que tú ya no estés para verlo, te prometo que conseguiré el campo del que hablamos, aunque sé que tú ya estás en el mejor de todos; Esta memoria te la dedico a ti, que eres el amor de mi vida y te extrañare por siempre. Esperemos que algún día las leyes ambientales sean más exigentes y podamos tener un mundo mejor, como también un mundo sin daño a los queridos animales, que tienen los mismos derechos sobre este mundo que nosotros.

Para finalizar quiero agradecer a mis profesores, auxiliares y compañeros, que de no ser por ellos, no habría podido tener una experiencia tan amena durante el trascurso de esta etapa, en especial al profesor Fernando Parada que no solo me guio durante la realización de esta tesis, sino que durante todos los años de universidad, aconsejándome sobre las distintas asignaturas como también nos aconsejaba por nuestros problemas de la vida diaria, y mi compañera de carrera y tesis Loreto Vera, que a lo largo de este periodo me di cuenta que teníamos más semejanzas que diferencias, las que nos

convirtieron en amigas, por tu gran corazón, preocupación por los demás, y enseñanzas, y destacando nuestro amor por los animales. Muchas gracias por haber sido mi compañera, fuimos mejorando mutuamente nuestras irresponsabilidades, ayudándonos a dar por finalizada esta memoria.

Otra personita a la cual quiero agradecer su ayuda, por haberse quedado conmigo escribiendo y leyendo esta memoria, aunque no haya sabido nada al principio del tema, es mi hermana menor Cynthia, que a pesar de su estrés adolescente jaja, se quedó conmigo este último año, ordenando mis archivos y revisando mi pésima redacción, muchas gracias y éxito en esta etapa de universidad que comienza para ti.

Y agradezco a toda la suerte que me ha acompañado durante toda mi vida, a veces buena otras veces mala, pero siempre me sorprende lo inesperada que suele ser, gracias a todos.



RESUMEN

El arsénico desde siempre ha sido un problema en las fundiciones de cobre, el cual se volatiliza y neutraliza con cal formando arsenito de calcio, sin embargo, este compuesto sigue siendo altamente tóxico y se encuentra en grandes cantidades en la actualidad, depositado como residuo peligroso. Debido a las nuevas normas medioambientales se han hecho diferentes estudios y trabajos para poder almacenar el arsénico como un compuesto estable; en esta tesis se trabajó con el proceso de formación de escorodita a presión atmosférica, basado en los estudios desarrollados por la Universidad de McGill y llevado a escala comercial por la compañía Ecometales.

Para el estudio experimental se utilizó arsenito de calcio del botadero Montecristo, al cual se le realizaron pruebas de lixiviación a distintas temperaturas, concentraciones de ácido sulfúrico y tiempo, hasta lograr la máxima extracción del arsénico, obteniéndose como resultado una concentración de 75g/l de ácido sulfúrico, a una temperatura de 60°C, con un tiempo de residencia de 60 min., y utilizando una razón L/S de 10/1 m³/t. Luego se estudió la oxidación del arsénico trivalente al arsénico pentavalente con agua oxigenada, llegando a ocupar un exceso del 60% de H₂O₂ para obtener una oxidación del 96% del total del arsénico en solución. Después se realizaron pruebas de precipitación con sulfato férrico a distintas razones molares, distintos pH y distintas temperaturas para lograr obtener un compuesto estable para el arsénico, llegando a obtener Escorodita a una razón molar de Fe/As de 1,2, operando en un rango de temperatura de 80 a 85°C y con un pH inferior a 1 (aproximadamente de 0,7). La formación de escorodita se comprobó mediante análisis de DRX de 3 muestras distintas y con escorodita como única fase identificada. Además, se analizó mediante DRX una muestra de cabeza y se comprobó que está compuesta principalmente por arsenito de calcio. Se finalizó esta memoria de título con una prueba basado en el test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) para evaluar la estabilidad del compuesto formado (Escorodita) en 2 muestras obtenidas experimentalmente, y el resultado mediante análisis de absorción atómica, indicó que no se detectó arsénico en solución.

ABSTRACT

Arsenic has always been a problem in copper smelters, which is volatilized and neutralized with lime to form calcium arsenite, however, this compound is still highly toxic and is present in large quantities, deposited as hazardous waste. Due to the new environmental standards, different studies and works have been carried out in order to store arsenic as a stable compound; In this thesis the process of formation of scorodite at atmospheric pressure was studied, based on the studies developed by the McGill University and carried out on a commercial scale by the company Ecometales.

For the experimental study, calcium arsenite from the Montecristo dump was used, which was subjected to leaching tests at different temperatures, sulfuric acid concentrations and time, until the maximum extraction of the arsenic was obtained, obtaining as a result a concentration of 75g / l of sulfuric acid, at a temperature of 60 ° C, with a residence time of 60 min., and using an L / S ratio of 10/1 m³ / t. Then the oxidation of arsenic trivalent to pentavalent arsenic with hydrogen peroxide was studied, reaching an excess of 60% H₂O₂ to obtain an oxidation of 96% of the total arsenic in solution. Then, precipitation tests with ferric sulphate were performed at different molar ratios, different pH and different temperatures to obtain a stable compound for arsenic, reaching Escorodite at a Fe / As molar ratio of 1.2, operating in a range of temperature of 80 to 85 ° C and with a pH lower than 1 (approximately of 0,7). The formation of scorodite was checked by XRD analysis of 3 different samples and with scorodite as the only identified phase. In addition, a head sample was analyzed by XRD and found to be mainly composed of calcium arsenite. This title report was finalized with a test based on the TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) test to evaluate the stability of the formed compound (Escorodite) in 2 samples obtained experimentally, and the result by atomic absorption analysis, indicated that it was not detected arsenic in solution.

INDICE

CONTENIDOS

| | |
|--|------|
| Agradecimientos..... | ii |
| RESUMEN..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| INDICE..... | vi |
| CONTENIDOS..... | vi |
| INDICE DE FIGURAS..... | vii |
| INDICE DE TABLAS..... | viii |
| INDICE DE ECUACIONES..... | ix |
| INDICE DE ANEXOS..... | ix |
| NOMENCLATURA..... | x |
| 1. INTRODUCCION..... | 11 |
| 1.1 Objetivo general..... | 12 |
| Objetivo especifico..... | 12 |
| 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO..... | 13 |
| 2.1 Lixiviación..... | 13 |
| Reacciones en la etapa de lixiviación con ácido sulfúrico..... | 14 |
| 2.2 Oxidación..... | 14 |
| | 16 |
| Las reacciones de oxidación con peróxido de hidrogeno son:..... | 16 |
| 2.3 Precipitación..... | 17 |
| 2.3.1 Obtención de escorodita en autoclave..... | 17 |
| 2.3.2 Obtención de escorodita a presión atmosférica..... | 18 |
| Reacciones en el Reactor de precipitación con sulfato férrico y neutralización con lechada de Cal..... | 20 |
| 2.4 Test de estabilidad TCLP ⁸ | 20 |
| Determinación de la solución lixivante adecuada..... | 22 |

| | |
|---|----|
| 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 24 |
| 3.1 Lixiviación del arsenito de calcio | 25 |
| 3.1.1 Pruebas a temperatura ambiente..... | 25 |
| 3.1.2 Lixiviación del arsenito de calcio con temperatura a 60°C y 80°C | 26 |
| 3.2 Oxidación del arsénico [□] | 27 |
| 3.3 Precipitación de arsénico | 28 |
| 3.3.1 Precipitación como scorodita..... | 28 |
| 3.4 Equipo de Separación S/L | 29 |
| Equipo de filtración al vacío..... | 29 |
| 3.5 Prueba TCLP | 30 |
| Reactivos..... | 30 |
| Insumos y equipos..... | 30 |
| Preparación de soluciones lixiviantes | 30 |
| Elección del solvente de lixiviación..... | 31 |
| Realización del test TCLP..... | 31 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES..... | 32 |
| 4.1 Lixiviación del residuo arsenical de Montecristo (arsenito de calcio) | 32 |
| 4.2 Determinación de la dosis de H ₂ O ₂ para la oxidación del arsénico. | 34 |
| 4.3 Precipitación como scorodita..... | 36 |
| | 39 |
| 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 42 |
| Recomendaciones:..... | 42 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 43 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Diagrama Eh-pH para As-H ₂ O a 25°C [□] | 16 |
| Figura 2: Esquema Proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de Ecometales..... | 19 |
| Figura 3: Imagen del precipitado del botadero de Montecristo..... | 25 |
| Figura 4: Agitador magnético (izquierda) y agitador mecánico (derecha). | 26 |
| Figura 5: Semilla de scorodita proveniente de la prueba PPF13 | 28 |

| | |
|---|----|
| Figura 6: Prueba de precipitación a escorodita con semilla (PPF14)..... | 28 |
| Figura 7: difractograma de muestra cabeza del material del botadero Montecristo. | 32 |
| Figura 8: % de As precipitado en pruebas PPF3, PPF4, PPF5, PPF7 y PPF8. | 37 |
| Figura 9: Masa de escorodita generada dependiendo del tiempo de residencia en la etapa de precipitación. | 38 |
| Figura 10: Difractograma PPF7. | 39 |
| Figura 11: Difractograma PPF5. | 39 |
| Figura 12: Análisis por difracción de rayos X a la muestra PPF8 obtenida a 85°C, pH < 1 y 48 horas de precipitación. | 40 |
| Figura 13: Escorodita formada en la prueba PPF7..... | 41 |
| Figura 14: Diagrama de flujo para la escorodita. | 41 |
| Figura 15: Equipo de filtración al vacío..... | 51 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1: Concentraciones máximas permisibles (CMP) (TCLP inorgánico)..... | 23 |
| Tabla 2: Composición de la muestra de arsenito de calcio del botadero Montecristo. | 33 |
| Tabla 3: Porcentaje de extracción de arsénico en las pruebas de lixiviación a temperatura ambiente. | 33 |
| Tabla 4: Porcentaje de extracción de arsénico en las pruebas de lixiviación con temperatura. | 34 |
| Tabla 5: Potencial y análisis de iones de arsénico en muestras oxidadas. | 35 |
| Tabla 6: Composición del PLS utilizado en las pruebas de precipitación de As. | 36 |
| Tabla 7: Resultados de las pruebas de precipitación..... | 37 |
| Tabla 8: Resultados cualitativos mediante difracción de rayos X en la roca total. | 39 |
| Tabla 9: Resultados del test TCLP realizado a las pruebas PPF7 y PPF8. | 41 |
| Tabla 10: Pruebas de lixiviación a temperatura ambiente..... | 44 |
| Tabla 11: Análisis químico para muestras líquidas de lixiviación a temperatura ambiente. | 45 |
| Tabla 12: Análisis químico para muestras sólidas de lixiviación a temperatura ambiente. | 46 |
| Tabla 13: Pruebas de lixiviación con temperatura. | 47 |
| Tabla 14: Análisis químico para líquidos de lixiviación con temperatura. | 48 |
| Tabla 15: Análisis químico para sólidos de lixiviación con temperatura..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Tabla 16: Potenciales para pruebas de oxidación..... | 50 |
| Tabla 17: Experiencias de precipitación con sulfato férrico. | 53 |
| Tabla 18: Cantidad en mg/L de As en solución después de pruebas de precipitación..... | 54 |
| Tabla 19 : Cantidad en mg/L de Sb en solución después de pruebas de precipitación. | 54 |

INDICE DE ECUACIONES

| | |
|--|----|
| Ecuación 1: lixiviación para el compuesto de arsénico..... | 14 |
| Ecuación 2: lixiviación para el hidróxido de calcio | 14 |
| Ecuación 3: lixiviación para el compuesto de antimonio..... | 14 |
| Ecuación 4: lixiviación para el sulfato de calcio..... | 14 |
| Ecuación 5: lixiviación para el hidróxido de cobre..... | 14 |
| Ecuación 6: oxidación para el arsénico | 16 |
| Ecuación 7: oxidación para el antimonio | 16 |
| Ecuación 8: precipitación para el compuesto de arsénico..... | 20 |
| Ecuación 9: precipitación para el compuesto de antimonio:..... | 20 |
| Ecuación 10: Neutralización con lechada de caliza | 20 |

INDICE DE ANEXOS

| | |
|--|----|
| A-1 Pruebas de lixiviación | 44 |
| A-2 Etapa de oxidación..... | 50 |
| Nomenclatura de pruebas de oxidación:..... | 50 |
| A-3 Separación Solido Líquido..... | 51 |
| Equipo de filtración al vacío..... | 51 |
| A-4 Pruebas de precipitación | 53 |

NOMENCLATURA

TCLP: Test de Toxicidad por Lixiviación (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).



1. INTRODUCCION

Hoy en día la conciencia a nivel mundial sobre la contaminación ambiental se ha hecho notar considerablemente, siendo parte de esto las nuevas normas medioambientales en Chile para la minería, las que incluyen el manejo de los residuos peligrosos. Entre este tipo de residuos se encuentran aquellos que contienen arsénico, elemento que es bastante común en la minería del cobre, generando residuos que deben ser depositados en forma controlada debido a su peligrosidad. El riesgo para el medio ambiente surge ante la posibilidad de que el arsénico contenido en estos residuos llegue a contaminar las aguas superficiales o subterráneas debido a que comúnmente el arsénico no se encuentra en forma estable en estos residuos. Uno de estos residuos son los generados desde los riles de plantas de ácido donde el arsénico se precipita como arsenito de calcio. A partir de estos antecedentes se planteó evaluar la transformación de este tipo de residuo en compuestos estables que aseguren la estabilidad del arsénico presente y de esta forma facilitar su disposición como un residuo no peligroso.

El arsénico es extremadamente tóxico por bioacumulación y exposiciones prolongadas son enormemente nocivas para la salud humana, asociándose a diversos tipos de cáncer, patologías cardiovasculares, diabetes, anemia, y alteraciones en las funciones reproductoras, inmunológicas, neurológicas y del desarrollo.

En el año 1999, en Chile la regulación medioambiental (Decreto Ley 165) limitó el arsénico emitido a la atmósfera desde cada fundición y como consecuencia de esto, hubo un aumento significativo en la generación de residuos de arsénico. Por otra parte, en Chile el Ministerio del Medio Ambiente, a través del Diario Oficial de la República el año 2013, publicó la nueva norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico, donde estas deberán cumplir con un porcentaje de captura del arsénico igual o superior a un 95% la cual se hizo efectiva desde diciembre del 2018.

En este trabajo se evaluó el método para estabilizar el arsénico contenido en los residuos arsenicales acumulados en el botadero Montecristo de Codelco División Chuquicamata, para lo cual fue necesario extraer previamente el As desde los residuos mediante lixiviación y generar un PLS que sirve de alimentación a los diferentes precipitados a evaluar.

1.1 Objetivo general

- ✓ Evaluar experimentalmente a escala de laboratorio la transformación de residuos arsenicales en un compuesto estable.

Objetivo específico

- ✓ Determinar condiciones de lixiviación del residuo de Montecristo para extraer el arsénico contenido.
- ✓ Determinar una dosis de peróxido de hidrógeno para la oxidación del As (III) a As (V) contenido en el PLS de la lixiviación del residuo de Montecristo.
- ✓ Estudiar la factibilidad para transformar los residuos arsenicales, compuestos principalmente de precipitados de arsenito de calcio, en escorodita a presión atmosférica.
- ✓ Evaluar bajo condiciones de la prueba TCLP la estabilidad de los precipitados obtenidos.



2. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO

El tratamiento realizado al material recibido del botadero de Montecristo consistió en 4 etapas para lograr un precipitado estable de arsénico. La primera fue la de lixiviación, donde se intentó extraer todo el arsénico del residuo sólido, la segunda la oxidación para transformar todo el arsénico presente con estado de valencia +3 a su estado de valencia +5, la tercera la evaluación de las alternativas de precipitación del As y finalmente análisis de estabilidad (TCLP) del precipitado de As.

Cabe señalar que no se encontraron estudios aplicados para el tratamiento de botaderos que contengan arsénico, por lo tanto, se analizaron alternativas aplicadas al tratamiento de efluentes arsenicales que buscan obtener efluentes con bajo contenido en arsénico, utilizando métodos de precipitación a escorodita por su alta estabilidad. Además, los estudios realizados utilizan arsénico proveniente de los polvos de fundición y efluentes de plantas de ácido.

Con dichas investigaciones se analiza su aplicabilidad al tratamiento de arsenito de calcio y se proponen diagramas de flujo para la formación de escorodita.

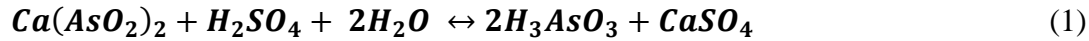
2.1 Lixiviación.

Se denomina lixiviación, al lavado de una sustancia pulverizada para extraer las partes solubles, proceso hidrometalúrgico en el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido. Ambas fases entran en contacto y el soluto o los solutos pueden difundir desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido. Para este caso se aplicó una disolución en ácido sulfúrico y agua, para la extracción del arsénico y otros elementos (Antimonio, Cobre, Fierro y Bismuto), este proceso se basa en que los minerales oxidados son sensibles al ataque de soluciones ácidas.

El ácido sulfúrico es el agente lixivante más ampliamente utilizado en la lixiviación del cobre, por las razones de calidad química, costo de fabricación y disponibilidad. Una fuente de producción de ácido sulfúrico (H_2SO_4), es el SO_2 producido en las fundiciones de cobre lo que permite disminuir la polución y obtener ácido como subproducto a un costo relativamente bajo.

Reacciones en la etapa de lixiviación con ácido sulfúrico.

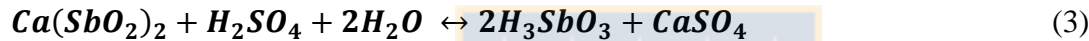
Ecuación 1: lixiviación para el compuesto de arsénico



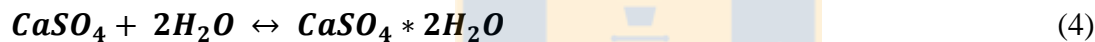
Ecuación 2: lixiviación para el hidróxido de calcio



Ecuación 3: lixiviación para el compuesto de antimonio



Ecuación 4: lixiviación para el sulfato de calcio



Ecuación 5: lixiviación para el hidróxido de cobre



2.2Oxidación.

Reacciones de óxido reducción o redox: Son aquellas reacciones en las cuales los átomos experimentan cambios del número de oxidación. En ellas hay transferencia de electrones y el proceso de oxidación y reducción se presentan simultáneamente, un átomo se oxida y otro se reduce. En estas reacciones la cantidad de electrones perdidos es igual a la cantidad de electrones ganados

Número de oxidación o estado de oxidación: es el número que se asigna a cada tipo de átomo de un elemento, un compuesto o ion, y que representa el número de electrones que ha ganado, perdido o compartido.

Oxidación: es un incremento algebraico del número de oxidación y corresponde a la pérdida de electrones.

Reducción: es la disminución algebraica del número de oxidación y corresponde a la ganancia de electrones.

Agentes oxidantes: son especies químicas que ganan electrones, se reducen y oxidan a otras sustancias.

Agentes reductores: son especies químicas que pierden electrones, se oxidan y reducen a otras sustancias.

El arsénico puede encontrarse en solución en distintos estados de oxidación. Sin oxidar el arsénico se encuentra presente como arsenito, As (III); mientras que al oxidarlo se encuentra como arseniato, As (V). Aunque tanto As (V) como As (III) son móviles en el medio, es precisamente el As (III) el estado más lábil y biotóxico.

El As (III) es difícil de remover utilizando los procesos normales disponibles, debido a que se encuentra como H_3AsO_3 , el cual no se disocia. Además, la toxicidad¹⁰ del As (III) es aproximadamente 10 veces mayor que la del As (V) y el As (V) forma compuestos más insolubles con el hierro y el calcio, elementos más utilizados para precipitar el As. Por lo tanto, es necesario cambiar el As (III) a As (V) agregando un agente oxidante como el peróxido de hidrogeno. En la Figura 1 se muestra el diagrama Eh-pH para el arsénico y se puede ver que el As(V) es estable en medio acuoso en todo el rango de pH y su estabilidad solo depende del potencial.

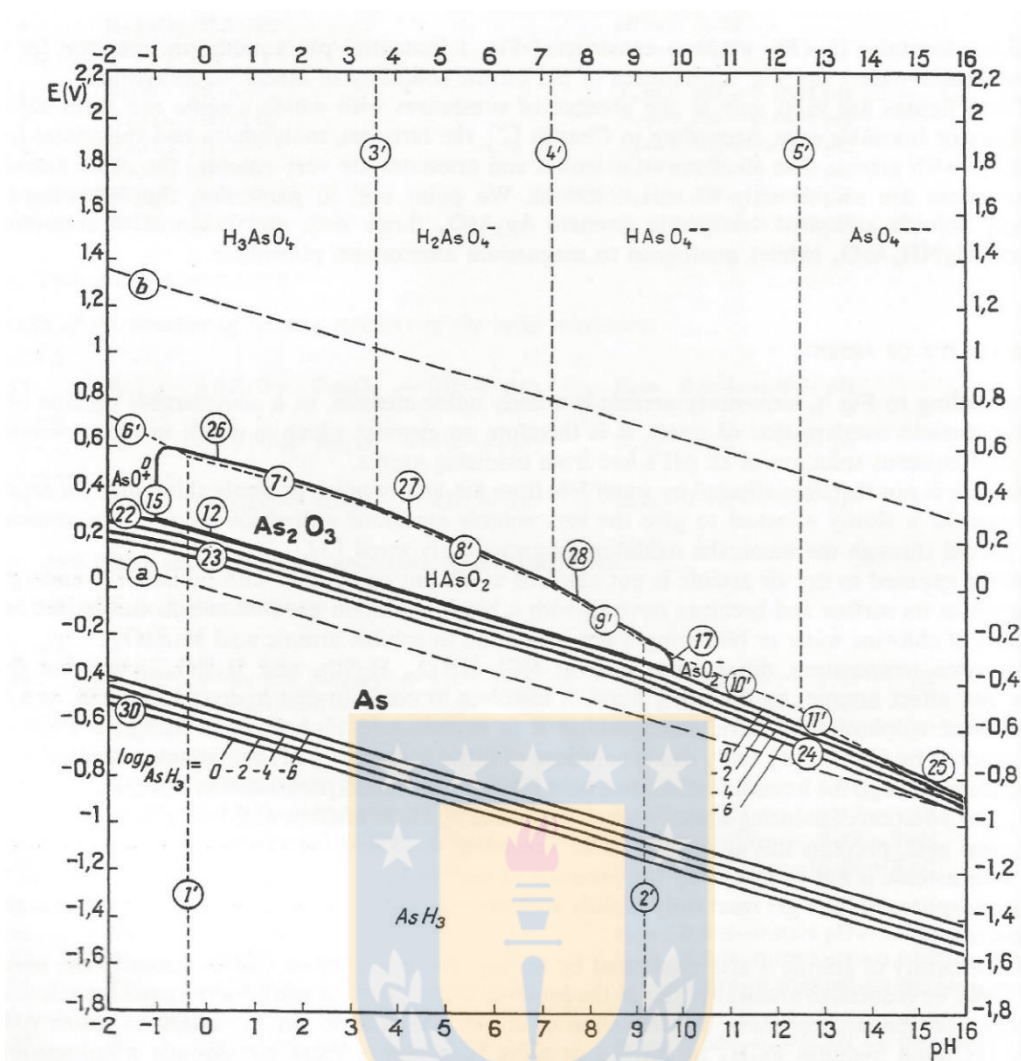
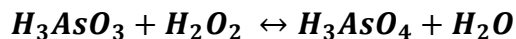


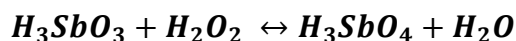
Figura 1: Diagrama Eh-pH para As-H₂O a 25°C^[1].

Las reacciones de oxidación con peróxido de hidrogeno son:

Ecuación 6: oxidación para el arsénico



Ecuación 7: oxidación para el antimonio



^[1] Pourbaix, M. (1974), Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (2nd English Edition). National Association of Corrosion Engineers, pag. 520.

2.3 Precipitación.

La precipitación con hierro da origen a los métodos más utilizados para estabilizar el arsénico generando compuestos que cumplen con el TCLP, entre los cuales se encuentra la precipitación de scorodita cristalina a presión atmosférica.

- ✓ Ugarte (2005) ha demostrado que el sistema Fe(III)-As(V) tiene varias fases dependiendo de la temperatura y razón molar inicial de Fe/As.
- ✓ ¹Demopoulos y otros (1995) obtuvieron scorodita a presión ambiente a 95°C y 80°C desde soluciones concentradas de cloruro aplicando un procedimiento de sobresaturación controlada. Sin semilla se obtuvo scorodita cristalina a 95°C vía nucleación heterogénea en las paredes del reactor. Estos estudios son la base del proceso desarrollado por la empresa Ecometales de Codelco Chile para la estabilización del arsénico como scorodita.
- ✓ ²Singhania y otros (2005) estudiaron el efecto de la siembra para producir scorodita a presión ambiente utilizando semillas producidas hidrotermalmente en autoclave a 160 °C y añadiéndolas a 95°C en soluciones de As(V)-Fe(III)-H₂SO₄ a temperaturas de 85 a 100°C.

2.3.1 Obtención de scorodita en autoclave

Entre las tecnologías de remoción de arsénico existe³ el proceso de precipitación bajo presión y temperatura y es muy versátil para procesar minerales refractarios. Los equipos apropiados para trabajar bajo altas condiciones de presión y temperatura se denominan autoclaves. El proceso radica en que por lo general se utilizan para la lixiviación de sulfuros de níquel, cobalto, Zinc y cobre y al utilizarse en la precipitación de arsénico, se obtiene un compuesto férrico cristalino con baja solubilidad llamado scorodita (FeAsO₄·2H₂O) y puede ser usado como siembra ya que posee características favorables como: buena sedimentación, filtración, baja retención de agua y volumen compacto. El cristal puede ser producido en autoclave a 170°C.

Un proceso en particular se llevó a cabo en el Centro de Protección Geo-Ambiental de Japón³ para obtener semilla de scorodita a partir de un mineral de oro arsenopiritico en una autoclave. El resultado fue claramente exitoso, con una recuperación del 98.8 % del arsénico (en forma de scorodita precipitada) al cabo de 180 minutos. Se calculó, en pruebas de lixiviación empleando

soluciones de ácido sulfúrico a pH 2, que la escorodita se disolvería 20 ppm en un periodo de 500 años y 100 ppm en el periodo de 5,000 años.

2.3.2 Obtención de escorodita a presión atmosférica

La precipitación a presión atmosférica es el proceso más comúnmente usado para tratar residuos de diferentes procesos del área minera, ya sean polvos de fundición, relaves, efluentes de plantas de ácido, efluentes de refinería, botaderos, entre otros.

En el caso de los polvos de fundición de cobre sus elementos constituyentes y sus concentraciones, dependen de las características de las menas sulfuradas que se procesan, de las especies mineralógicas presentes y de sus concentraciones, de los tipos de reactores utilizados en las etapas y de las condiciones en que se han operado las distintas etapas del proceso. Todos estos factores, que influyen en la caracterización química de los polvos de fundición, explican la variabilidad de elementos y concentraciones, presentes en los flujos.

Tras muchas investigaciones sobre la caracterización de polvos de fundición hechas por autores como Samuelsson, Markova y Peuraniemi⁴ se obtuvo que los elementos predominantes son Pb, Zn, As, Bi y Sb.

Una de las investigaciones más destacadas a través de los años en el abatimiento de arsénico en efluentes metalúrgicos y polvos de chimenea fue realizado por la Universidad McGill (Canadá)⁵ y consta de una súper saturación controlada por una neutralización técnica a fin de evitar la precipitación de cualquier compuesto amorfo de arsénico. La precipitación de escorodita cristalina es inducida por la adición de semilla de escorodita en la solución rica en arsénico. Luego, la precipitación controlada de escorodita es efectuada por la neutralización prudente en presencia de partículas suspendidas de semilla de escorodita. Controlando el pH de la solución dentro de los límites de la región de trabajo, el crecimiento de los cristales de escorodita de su semilla está asegurado. Por otra parte, si el pH es elevado y más allá de la línea de súper saturación crítica, entonces instantáneamente la nucleación homogénea y la precipitación de compuestos amorfos ocurren.

Este tipo de tecnología se desarrolló a escala industrial por la empresa Ecometales⁶ Ltda., basada en el proceso de súper saturación de la Universidad McGill (Canadá)⁷, que en 2012 da inicio a su operación de su planta diseñada para tratar hasta 10000 ton/año de As contenidos en los polvos de fundición de Chuquicamata, estabilizándolo como escorodita. La siguiente figura muestra el diagrama de procesos de abatimiento de arsénico y antimonio en la empresa Ecometales.⁶ En este proceso el PLS generado en la lixiviación de los polvos de fundición se envían a una etapa de oxidación del As (III) a As(V) con peróxido de hidrógeno, luego pasa a dos etapas en serie de precipitación de escorodita con ajuste de pH con adición de caliza. El Fe (III) necesario para la formación de la escorodita, se obtiene principalmente a partir de la lixiviación de magnetita. La pulpa obtenida se envía a separación sólido-líquido mediante espesador y filtro, incluyendo lavado del sólido. La solución rica en cobre y baja en As se envía a planta de SX-EW de Chuquicamata y el sólido, que es una mezcla de escorodita y yeso principalmente, se envía a depósito.

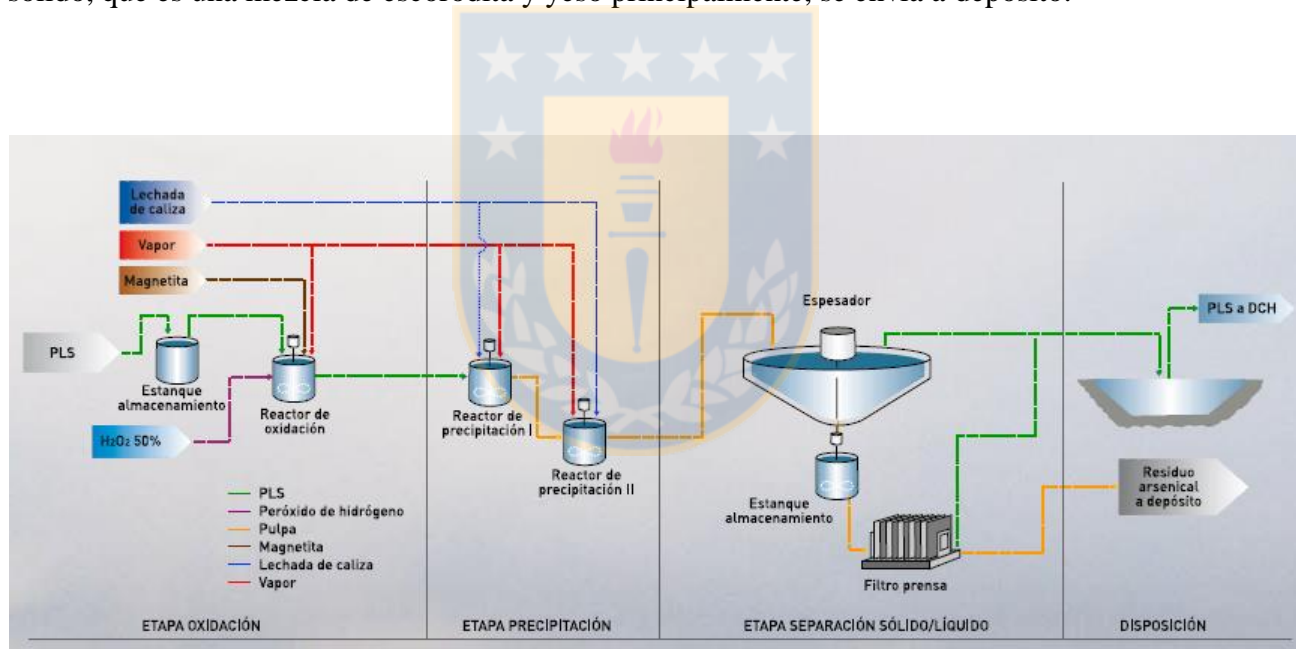
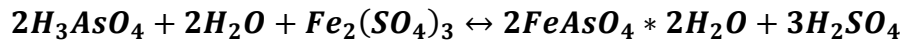


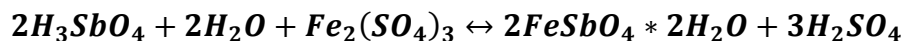
Figura 2: Esquema Proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de Ecometales.

Reacciones en el Reactor de precipitación con sulfato férrico y neutralización con lechada de Cal.

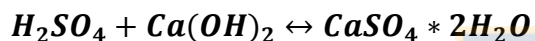
Ecuación 8: precipitación para el compuesto de arsénico



Ecuación 9: precipitación para el compuesto de antimonio:



Ecuación 10: Neutralización con lechada de caliza



2.4 Test de estabilidad TCLP⁸

Este procedimiento es reconocido por la literatura especializada e incorporado en las normas ambientales de diferentes países, incluido Chile, para la identificación y caracterización de residuos. El "test TCLP" (por su nombre en inglés, Toxicity Characteristic Leaching Procedure) ha sido diseñado para determinar la característica de toxicidad por lixiviación de un residuo sólido o una pulpa, a partir de un análisis practicado a una muestra del lixiviado o extracto del mismo obtenido bajo ciertas condiciones estándares. En definitiva, el procedimiento consiste en determinar la movilidad en el residuo de determinados constituyentes tóxicos, sean estos elementos o compuestos químicos, tanto de origen orgánico como inorgánico.

Para decidir sobre la realización del test TCLP, se debe hacer un análisis del origen o fuente de generación del residuo. Esto, con el fin de identificar los eventuales constituyentes tóxicos que éste pudiera contener y, en el caso que no se disponga de antecedentes suficientes descartar de antemano la presencia de alguno de ellos en el residuo. De no ser posible tal estimación, entonces se deberá recurrir a un análisis de laboratorio para determinar cualitativamente y, en caso de que corresponda, un análisis cuantitativo del o los constituyentes tóxicos eventualmente presentes en el residuo. Para

tal propósito se podrán utilizar técnicas tradicionales de laboratorio (cromatografía, absorción atómica, fluorescencia de rayos X, etc., según corresponda). El test TCLP se debe realizar sólo en caso de que el análisis antes mencionado demuestre que el residuo contiene alguno de los constituyentes tóxicos indicados en la normativa sobre residuos peligrosos, en cantidades tales que, si éstos difundieran totalmente al lixiviado o extracto del test TCLP, este último podría igualar o superar alguno de los máximos permisibles establecidos en la misma normativa sobre residuos peligrosos.

Se debe realizar una evaluación preliminar a una alícuota de al menos 100 gramos de residuo. Esta alícuota no necesariamente constituirá la muestra definitiva que será sometida al test TCLP. Tal evaluación preliminar considera: la determinación del contenido de sólidos en el residuo, la necesidad de realizar una reducción del tamaño de las partículas de la fase sólida (si la hubiese y ésta fuera mayor al 0,5% en peso de la muestra), y la definición del tipo de solución lixivante que será requerida para realizar la extracción de los constituyentes no-volátiles.

Se define como fase sólida de un residuo, al material que queda retenido en el portafiltro y, fase líquida, al líquido resultante del filtrado. Se debe efectuar el cálculo del contenido (porcentaje) de sólidos en el residuo según la siguiente ecuación:

$$\text{Sólidos porcentuales} = \frac{\text{Peso del sólido} \times 100}{\text{Peso total del desecho}}$$

Determinar si el residuo necesita una reducción del tamaño de las partículas (durante este paso se reduce el tamaño de las partículas). Usando la porción sólida del residuo, evaluar el tamaño de sus partículas. Una reducción del tamaño de las partículas se requiere a menos que el sólido posea un área de superficie igual o mayor a $3,1 \text{ cm}^2$ por gramo de material, o es menor a 1 cm en su dimensión más angosta, (es decir, es capaz de pasar a través de un tamiz estándar de 9,5 mm (0,375 pulgadas). Si el área superficial es menor o el tamaño de las partículas es mayor a lo mencionado anteriormente, preparar la porción sólida del residuo para extracción por medio de su trituración, cortar y reducir tamaño hasta un área superficial o tamaño de partículas según se describe más arriba.

Determinación de la solución lixivante adecuada.

- Solución lixivante # 1: Adicionar 5,7mL de ácido acético a 500mL de agua desionizada, añadir 64,3mL de hidróxido de sodio 1N y diluir hasta 1 litro. El pH de la solución debe ser de $4,93 \pm 0,05$.
- Solución lixivante # 2: Diluir 5,7mL de ácido acético glacial en agua desionizada hasta 1litro. El pH de la solución debe ser de $2,88 \pm 0,05$.

Si el contenido de sólidos del residuo es mayor o igual a 0,5% y, si la muestra se extrae para analizar constituyentes no volátiles, determinar el líquido adecuado para la extracción de no-volátiles como sigue:

Pesar una pequeña porción de la fase sólida del residuo, reducir el sólido (si es necesario) hasta un tamaño de partículas de, aproximadamente, 1 mm de diámetro o menos, y transferir 5,0 g de la fase sólida del residuo a un matraz de 500 ml o a un vaso. Agregar 96,5 ml de agua de análisis al matraz, cubrir con un vidrio de reloj y agitar vigorosamente durante 5 minutos usando un agitador magnético. Medir y registrar el pH.

- Si el pH es $< 5,0$, usar la solución lixivante # 1.
- Si el pH $> 5,0$, agregar 3,5 ml HCl 1 N, agitar suavemente, cubrir con un vidrio de reloj, calentar a 50°C y mantener a esa temperatura durante 10 minutos. Dejar enfriar la solución a temperatura ambiente y registrar el pH.
- Si el pH es $< 5,0$, usar la solución lixivante # 1.
- Si el pH es $> 5,0$, usar la solución lixivante # 2.

Se debe determinar la cantidad necesaria a utilizar, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Solución Lixivante} = \frac{20 \times \% \text{ Sólidos} \times \text{Peso fase sólida filtrada}}{100}$$

Agregar lentamente la solución lixivante elegida, cerrar la botella de extracción y asegurar con una banda de goma al equipo de agitación TCLP. Agitar en rotor de TCLP durante 18 ± 2 horas, a una velocidad de 30 ± 2 rpm. a temperatura ambiente de 23 ± 2 °C. Durante la primera hora de

extracción, abrir la botella de extracción cada 15 minutos, para liberar el exceso de presión. Finalmente filtrar la muestra al vacío

Se recomienda una muestra mínima de 100 g (fases líquidas y sólidas). En algunos casos, puede ser adecuada una muestra mayor, dependiendo de los sólidos contenidos en la muestra de residuo (porcentaje de sólidos), si la fase líquida inicial del residuo es miscible con el extracto acuoso del sólido y si los inorgánicos, orgánicos semi-volátiles, pesticidas y herbicidas son los constituyentes de interés. Se deben generar suficientes sólidos para la extracción de modo que el volumen del extracto TCLP sea suficiente para realizar todos los análisis requeridos. Si la cantidad de extracto generada por una sola extracción TCLP no bastara para realizar todos los análisis, puede realizarse más de una extracción y los extractos de cada extracción pueden combinarse y alicuotarse para el análisis

Un residuo es considerado peligroso si el lixiviado del test TCLP contiene alguno de los constituyentes tóxicos indicados en la normativa sobre residuos peligrosos, en concentraciones que igualen o superan los valores máximos permisibles señalados en la misma normativa.

Tabla 1: Concentraciones máximas permisibles (CMP) (TCLP inorgánico).

| Analito Inorgánico | CMP (mg/L) |
|---------------------------|-------------------|
| Plomo | 5,0 |
| Cadmio | 1,0 |
| Mercurio | 0,2 |
| Cromo | 5,0 |
| Bario | 100 |
| Selenio | 1,0 |
| Arsénico | 5,0 |
| Plata | 5,0 |

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo se realizaron los siguientes tipos de pruebas experimentales:

- a) Pruebas de lixiviación del residuo del botadero de Montecristo para determinar condiciones de máxima extracción de arsénico y generar el PLS que se utilizará en las pruebas posteriores de estabilización del arsénico.
- b) Determinación de la dosis óptima de agua oxigenada para la oxidación del As contenido en el PLS generado en la etapa de lixiviación.
- c) Pruebas de precipitación de arsénico:
 - Como escorodita a presión atmosférica
- d) Evaluación de la estabilidad de los precipitados de arsénico bajo condiciones del test TCLP

La materia prima, precipitado de arsenito de calcio del botadero Montecristo de Codelco, que se sometió a secado y tamizado bajo 149 micrones, en la Figura 3 se muestra una fotografía del precipitado de arsenito de calcio. Se efectuaron las pruebas de lixiviación bajo diferentes condiciones para optimizar al máximo la extracción del arsénico del precipitado del botadero de Montecristo. Luego para transformar la mayor parte del arsénico trivalente en arsénico pentavalente se determinó la mejor dosis para su oxidación con peróxido de hidrogeno. Ya logrado un PLS casi completo en As+5 se procedió a su precipitación, donde se evaluaron diferentes alternativas para lograr un precipitado de arsénico estable, variando las cantidades de los reactivos, el tiempo, la temperatura y el pH en la solución.

Se utilizó sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) para formar el compuesto deseado, escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), finalmente se llevó a cabo la prueba TCLP para el arsénico y así poder verificar la estabilidad en el sólido generado.

A continuación, se revisará lo realizado en cada etapa de este proceso, de modo más general la lixiviación y oxidación, siguiendo por los métodos de precipitación utilizados, para finalizar con la prueba de estabilidad (TCLP).



Figura 3: Imagen del precipitado del botadero de Montecristo.

3.1 Lixiviación del arsenito de calcio

3.1.1 Pruebas a temperatura ambiente

Se realizaron 13 pruebas de lixiviación del arsenito de calcio a temperatura ambiente, con variaciones de la concentración de ácido sulfúrico ($[H_2SO_4]=25, 50, 75$ y 100 g/L) y del tiempo de reacción (15, 30, 60 y 120min); con una razón sólido líquido de 10/1, utilizando 25 gramos de arsenito para cada prueba; Estas fueron agitadas con una varilla de vidrio utilizando un agitador mecánico como el que se muestra en la figura 4, con una agitación constante de 600 rpm.

Procedimiento

1. Se preparó la solución de ácido sulfúrico, para la concentración establecida.
2. Se agregaron los 25g del precipitado.
3. Se reguló el tiempo de reacción definido.
4. Se registró la temperatura cada 10 min.
5. Al término de la prueba se filtró al vacío.
6. Se lavó el queque del filtro con 50 mL de agua destilada.
7. Se midió el volumen final: PLS+ agua de lavado.
8. Se colocó a secar el residuo sólido (queque).
9. Se pesó el residuo sólido seco.

10. Con un mortero se molió el sólido.

11. Se tomaron muestras del líquido (PLS + agua de lavado) y del sólido seco para los análisis químicos de As, Sb, Bi, Cu, Fe, H₂SO₄ (pH<2).



Figura 4: Agitador magnético (izquierda) y agitador mecánico (derecha).

3.1.2 Lixiviación del arsenito de calcio con temperatura a 60°C y 80°C

Se realizaron 14 pruebas de lixiviación del arsenito de calcio con variaciones de la concentración de ácido sulfúrico ([H₂SO₄]=25, 50, 65, 75 y 100 g/L) y del tiempo de reacción (15, 30, 60 y 120min); con una razón sólido líquido de 10/1, utilizando 25 gramos de arsenito para cada prueba; Estas se realizaron en una plancha calefactora con control de temperatura, y la agitación se realizó con un agitador mecánico con una varilla de vidrio a una agitación constante de 600 rpm.

Procedimiento

1. Se preparó la solución de ácido sulfúrico, para la concentración establecida.
2. Se reguló a la temperatura deseada (60°C o 80°C)
3. Se agregaron los 25g del precipitado.
4. Se reguló el tiempo de reacción definido.
5. Se registró la temperatura cada 10 min.
6. Al término de la prueba se filtró al vacío.

7. Se lavó el queque del filtro con 50 mL de agua destilada.
8. Se midió el volumen final: PLS+ agua de lavado.
9. Se colocó a secar el residuo solido (queque).
10. Se pesó el residuo solido seco.
11. Con un mortero se molió el sólido.
12. Se tomaron muestras del líquido (PLS + agua de lavado) y del sólido seco para los análisis químicos de As, Sb, Bi, Cu, Fe, H₂SO₄ (pH<2).

3.2 Oxidación del arsénico ^[2]

Una vez elegida la condición de lixiviación adecuada, se procedió a oxidar el arsénico trivalente (As⁺³) a arsénico pentavalente (As⁺⁵) del PLS obtenido, para lograr su posterior precipitación. Para ello se escogió el método de oxidación con peróxido de hidrogeno (agua oxigenada), debido a que era el más conocido y accesible, sin embargo, existen variados métodos igual de efectivos y más económicos que el agua oxigenada, que para este estudio no se analizaron. Para la determinación de las concentraciones de As (III) y As(V) se evaluaron las técnicas electroquímicas de voltametría lineal, cronopotenciometría y cronoamperometría, sin embargo, la incertidumbre de los resultados no permitió utilizarlos como método con tal objetivo y se requiere de un estudio en particular y más detallado de estas técnicas para definir su aplicabilidad. Finalmente, la determinación de las concentraciones de As(V) y As (III) se realizaron en un laboratorio externo en Santiago, resultados que se correlacionaron con las dosis de H₂O₂ adicionadas y medidas de potencial de óxido-reducción (ORP) realizadas.

Se utilizó peróxido de hidrogeno al 30% (300mL de H₂O₂ con 700mLH₂O) y las medidas de potencial de oxidación se realizaron utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl (0.222V) y calculado a través de la ecuación de equilibrio termodinámico de Nernst.

^[2] Para más detalles del proceso de oxidación, se profundizo este tema en la memoria de título: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ALTERNATIVAS PARA LA OXIDACION DE AS (III) A AS (V) EN SOLUCIONES DE LIXIVIACION DE RESIDUOS DE PLANTAS DE ACIDO de Ariel Lozano Rivera, 2018, Universidad de Concepción.

3.3 Precipitación de arsénico

3.3.1 Precipitación como escorodita

Para lograr la escorodita se utilizó una razón Fe/As de 1.2 a 1.5, con un barrido de pH desde 0.58 hasta 8.29, para ello se reguló la acidez adicionando hidróxido de sodio (NaOH). Estas pruebas fueron realizadas por 12, 24 y 48 horas, como además se examinó la variable temperatura, de 25 °C (ambiente) a 80°C.

Estos experimentos se realizaron oxidando 125mL del PLS de lixiviación con 8.5mL de agua oxigenada al 30%, y añadiendo 125mL de agua destilada, luego de llevar la solución a la temperatura deseada se procedió a adicionar el sulfato férrico calculado, en un vaso precipitado tapado, donde se mantuvo en un agitador magnético con agitación leve constante por el tiempo establecido. Consecutivamente se filtró al vacío y se sacaron muestras del sólido seco y del líquido para su posterior análisis químico. Fueron analizados para saber el porcentaje de los elementos presentes y además por difracción de rayos X (DRX) para saber de qué compuesto se trataba y si era cristalino o amorfo. Además, se realizó una prueba con semilla de escorodita obtenida de las muestras anteriores ya cercioradas como tal (experiencia PPF14). En las figuras 5 y 6 se muestran la semilla de escorodita formada en la prueba PPF13 y la precipitación realizada con esta semilla (PPF14), respectivamente.



Figura 5: Semilla de escorodita proveniente de la prueba PPF13



Figura 6: Prueba de precipitación a escorodita con semilla (PPF14).

3.4 Equipo de Separación S/L

Equipo de filtración al vacío.

- Embudo Buchner de porcelana.
- Matraz Kitasato
- Papel filtro
- llave de agua o bomba de vacío
- Tapón de Goma perforado
- mangueras de Goma

Se instaló el equipo como se muestra en la Figura 15 en la parte de anexos, para fijar el papel filtro en el embudo se mojaba con agua destilada para no dejar espacios ni burbujas de aire, luego con el matraz kitasato seco, y el equipo instalado se encendía la bomba de vacío o se abría la llave de agua, y se procedía con cuidado a agregar la solución, luego se añadieron entre 40 y 50 ml de agua de lavado en la mayoría de las experiencias para eliminar todo el sólido que pudiera quedar en el vaso de precipitado.

Como se describió anteriormente, la separación del sólido en cada precipitación fue en un sistema de filtrado al vacío, donde se utilizó una llave de agua o una bomba de vacío según la dificultad del filtrado. las filtraciones realizadas a las precipitaciones con sulfato férrico, se tuvo la dificultad de que en algunas el sólido era muy fino y pasaba junto al líquido por lo que se procedió a colocar doble papel filtro y a re-filtrar. Sin embargo, de las precipitaciones a escorodita su filtrado fue fácil y rápido ya que el sólido se fijaba en las paredes del vaso en forma de escamas. La complicación que se presentó en ese caso fue el raspar el sólido (escorodita) adherido a las paredes del vaso.

3.5 Prueba TCLP

Luego de las pruebas de caracterización del sólido generado se procedió a realizar el test de estabilidad para a las muestras de mayor interés, PPF7, PPF8, PPF14.

Reactivos

- Agua desionizada.
- Ácido clorhídrico (HCl) 1 N.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) 1 N.
- Ácido Acético (CH₃COOH).
- sólidos de las pruebas PPF7, PPF8, PPF14.

Insumos y equipos

- Balanza analítica
- Estufa de secado
- Agitador magnético.
- Campana extracción de gases
- Aparato de Filtración
- pH-metro
- Mortero
- Papel filtro
- Vaso precipitado de 500mL
- Vidrio reloj
- Material usual de laboratorio



Preparación de soluciones lixiviantes

Solución lixiviante N° 1: Adicionar 5,7mL de ácido acético a 500 mL de agua desionizada, añadir 64,3 mL de hidróxido de sodio 1N y diluir hasta 1 litro. El pH de la solución debe ser de $4,93 \pm 0,05$.

Solución lixiviante N° 2: Diluir 5,7mL de ácido acético glacial en agua desionizada hasta 1litro. El pH de la solución debe ser de $2,88 \pm 0,05$.

Elección del solvente de lixiviación.

Pesar una pequeña porción de la fase sólida del residuo, reducir el sólido (si es necesario) hasta un tamaño de partículas de aproximadamente 1mm de diámetro o menos, y transferir 5,0 g de la fase sólida del residuo a un matraz de 500mL. Adicionar 96,5mL de agua desionizada, cubrir con un vidrio reloj y agitar durante 5 min., utilizando un agitador magnético. Medir pH.

- Si el pH < 5,0; utilizar la solución lixivante N° 1.
- Si el pH > 5,0; agregar 3,5mL de ácido clorhídrico 1N, agitar durante 10 min., a una temperatura de 50°C. Enfriar a temperatura ambiente y medir pH. Si el pH de la solución es < 5,0, usar la solución lixivante N° 1, y si es > 5,0, utilizar la solución lixivante N°2.

Seleccionar la solución lixivante según alcalinidad de la fase sólida. Se debe determinar la cantidad necesaria a utilizar, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Solución Lixivante} = \frac{20 \times \% \text{ Sólidos} \times \text{Peso fase sólida filtrada}}{100}$$

Agregar lentamente la solución lixivante elegida.

Realización del test TCLP

Agitar la solución obtenida del sólido con la solución lixivante durante 18 ± 2 horas, a una velocidad de 30 ± 2 rpm. a temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Durante la primera hora de extracción, destapar el vaso precipitado cada 15 minutos, para liberar el exceso de presión. Finalmente filtrar la muestra al vacío, la filtración debe realizarse inmediatamente del término de agitación. El líquido obtenido es considerado el extracto TCLP de la fase sólida. Conservar a 4°C para su posterior análisis.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Lixiviación del residuo arsenical de Montecristo (arsenito de calcio)

Las pruebas de lixiviación tienen por objetivo determinar las condiciones de lixiviación del residuo de Montecristo (arsenito de calcio) y generar un PLS a partir del cual se evaluarán las opciones de precipitación del As en forma estable. El residuo de Montecristo (P01: muestra cabeza del material) se envió a análisis de DRX y se identificó como especie muy abundante al arsenito de calcio. En la Figura 7 Se muestra el difractograma respectivo y en la Tabla 2 se presenta la composición química.

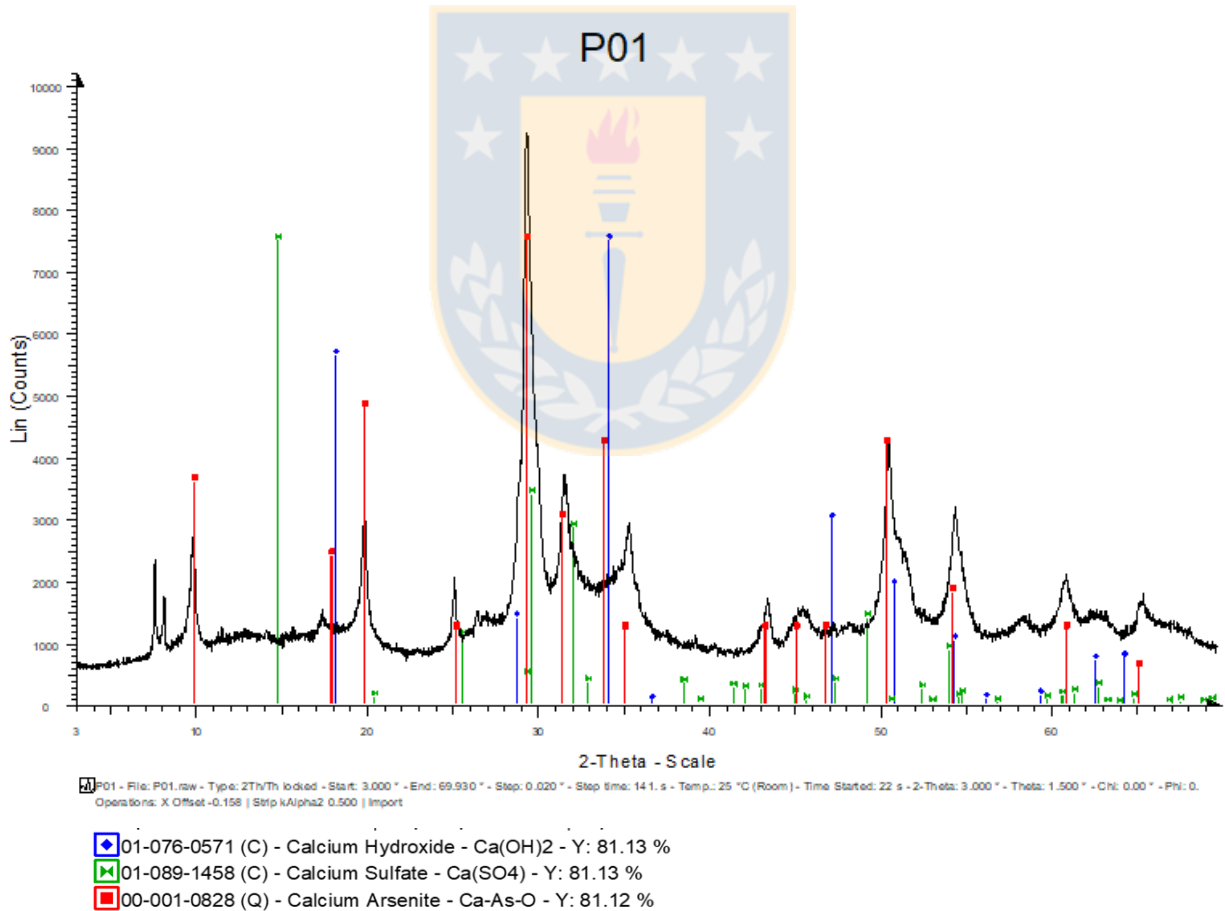


Figura 7: difractograma de muestra cabeza del material del botadero Montecristo.

Tabla 2: Composición de la muestra de arsenito de calcio del botadero Montecristo.

| As (%) | Sb (ppm) | Bi (ppm) | Cu (%) | Fe (%) |
|---------|----------|----------|--------|--------|
| 22,3-36 | 581 | 159 | 0,5 | 0,6 |

En la Tabla 3 se presentan los resultados para las pruebas de lixiviación del arsenito de calcio de Montecristo a temperatura ambiente y en la Tabla 4 las pruebas a 60°C y 80°C.

De las tablas 3 y 4, se observa que la mayor extracción de arsénico se obtiene operando a una temperatura de 60° Celsius o superior, con un tiempo de residencia de al menos 30 minutos con una concentración de ácido sulfúrico de 75 g/L. Bajo estas condiciones se logró extraer hasta un 99.28% del arsénico total en la prueba P6.1 (T=80°C,t=60 min.,[H₂SO₄]=75g/L), dejando un residuo principalmente compuesto de yeso ($CaSO_4 * 2H_2O$).

Tabla 3: Porcentaje de extracción de arsénico en las pruebas de lixiviación a temperatura ambiente.

| Nombre | Temperatura [°C] | Tiempo [min] | [H ₂ SO ₄] [g/L] | As % en el sólido | As [g/L] en el liquido | % de extracción del arsénico. |
|--------|------------------|--------------|---|-------------------|------------------------|-------------------------------|
| P1.5 | 23,7 | 15 | 25 | 17,9 | 15,5 | 52,57 |
| P1.6 | 24,3 | 30 | 25 | 18,3 | 14,7 | 50,55 |
| P1.7 | 24,3 | 60 | 25 | 18,6 | 13,2 | 48,85 |
| P1.8 | 23,3 | 120 | 25 | 16,7 | 14,8 | 54,63 |
| P2.5 | 26,3 | 15 | 50 | 4,74 | 20,3 | 86,09 |
| P2.6 | 24,7 | 30 | 50 | 5,06 | 23,4 | 85,95 |
| P2.7 | 25,7 | 60 | 50 | 4,36 | 24 | 88,27 |
| P2.8 | 24,8 | 120 | 50 | 3,84 | 24 | 89,23 |
| P3.5 | 30 | 15 | 100 | 7,45 | 17,3 | 75,26 |
| P3.6 | 30 | 30 | 100 | 9,16 | 16,3 | 68,75 |
| P3.7 | 37 | 60 | 100 | 11 | 14,5 | 60,25 |
| P3.8 | 29,5 | 120 | 100 | 12,1 | 12,9 | 55,50 |
| P4.5 | 29,7 | 120 | 75 | 10,7 | 13,6 | 63,81 |

Tabla 4: Porcentaje de extracción de arsénico en las pruebas de lixiviación con temperatura.

| Nombre | Temperatura [°C] | Tiempo [min] | [H2SO4] [g/L] | As % en el sólido | As [g/L] en el líquido | % de extracción del arsénico. |
|--------|------------------|--------------|---------------|-------------------|------------------------|-------------------------------|
| P1.4 | 60 | 120 | 25 | 12,4 | 13,5 | 54,81 |
| P2.1 | 60 | 15 | 50 | 7,69 | 21,5 | 75,40 |
| P2.2 | 60 | 30 | 50 | 5,03 | 17,9 | 76,60 |
| P2.3 | 60 | 60 | 50 | 5,26 | 20,3 | 83,64 |
| P2.4 | 60 | 120 | 50 | 5,48 | 25,7 | 83,58 |
| P3.1 | 60 | 15 | 100 | 6,33 | 26,4 | 81,53 |
| P3.2 | 60 | 30 | 100 | 2,69 | 29,2 | 92,62 |
| P3.3 | 60 | 60 | 100 | 3 | 27,1 | 91,57 |
| P3.4 | 60 | 120 | 100 | 2,38 | 27,6 | 91,63 |
| P4.1 | 60 | 60 | 75 | 2,18 | 31,1 | 94,09 |
| P4.2 | 60 | 120 | 75 | 3,82 | 27,7 | 89,02 |
| P5.1 | 60 | 60 | 65 | 2,25 | 31,63 | 94,6 |
| P5.2 | 60 | 120 | 65 | 0,97 | 33,13 | 97,5 |
| P6.1 | 80 | 60 | 75 | 0,29 | 32,5 | 99,28 |

4.2 Determinación de la dosis de H₂O₂ para la oxidación del arsénico.

Para poder formar un compuesto estable con el arsénico era necesario oxidar el arsénico trivalente al arsénico pentavalente. Por lo tanto, se realizaron varias pruebas variando la cantidad de peróxido a utilizar lo cual permitió evaluar la mejor alternativa donde se oxide la mayor cantidad de arsénico y sin gastos innecesarios de agua oxigenada. En la Tabla 5 se muestran los resultados de la eficiencia de oxidación del arsénico para distintas dosis de H₂O₂.

Tabla 5: Potencial y análisis de iones de arsénico en muestras oxidadas.

| Muestras | H ₂ O ₂ (30% V/V) [mL/L] | Temperatura (°C) | Potencial [mV] | As total [g/L] | As+3 [g/L] | As+5 [g/L] | % de oxidación |
|----------|---|---------------------|-------------------|----------------------|---------------|---------------|-------------------|
| PLS-2 | --- | --- | 415.4 | 37 | 37 | 0 | 0 |
| O.1 | 30 | 60 | 475.6 | 36 | 10 | 26 | 72,22 |
| O.2 | 60 | 60 | 405.4 | 36 | 1.5 | 34.5 | 95,83 |
| O.3 | 100 | 60 | 587.4 | 35 | 1.5 | 33.5 | 95,71 |
| O.4 | 150 | 60 | 572.9 | 36 | 1.5 | 34.5 | 95,83 |
| O.5 | 250 | 60 | 729.3 | 36 | 1.5 | 34.5 | 95,83 |
| O.6 | 30 | ambiente | 587.5 | 34 | 10 | 24 | 70,59 |

*Todos los potenciales fueron tomados a 24°C, con electrodo de referencia Ag/AgCl 0.222V

De la Tabla 5, se deduce que la cantidad necesaria para oxidar el arsénico presente se encuentra entre 30 y 60 mL/L de peróxido de hidrogeno, pero, para efectos de asegurar una buena oxidación para la posterior precipitación, se escogió la prueba O.2 (de 60mL/L de H₂O₂ (30% V/V)) ya que en ella se obtuvo un 95,83 % del arsénico oxidado, sin ocupar tanto exceso de reactivo como en las otras alternativas. Recordando que el agua oxigenada utilizada se encuentra al 30% V/V, en total se utilizan 18 ml de H₂O₂ por litro de solución.

Se observa que en la tabla anterior se modificaron dos variables para la oxidación con peróxido de hidrogeno las cuales son: la dosificación del H₂O₂ y la temperatura. Además, notar que los potenciales fueron tomados con electrodo de referencia Ag/AgCl por lo que hay que sumarle a cada uno 222 mV.

4.3 Precipitación como escorodita

Las pruebas se realizaron a 85°C y al pH del PLS obtenido (pH<1). Además, se incluyeron algunas pruebas adicionales a temperatura ambiente, aumentando el pH y variando la razón de Fe/As. En la Tabla 6 se presenta la composición del PLS obtenido de la lixiviación del arsenito de calcio y utilizado en las pruebas de precipitación.

Tabla 6: Composición del PLS utilizado en las pruebas de precipitación de As.

| As (g/L) | Sb (mg/L) | Bi (mg/L) | Cu (mg/L) | Fe (mg/L) |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 11 - 18 | 18 - 25 | < 1 | 170 - 200 | 240 - 260 |

En la Tabla 7 se muestran las condiciones de precipitación, masa de precipitado obtenido y la concentración de As en el precipitado. Se puede observar que a temperatura ambiente y pH < 1 no hubo precipitación de arsénico (prueba PPF6), mientras que al subir el pH (pruebas PPF 1 a la 4) se obtienen altas cantidades de precipitado con una precipitación casi completa del arsénico, como se ve en la Figura 8 para las pruebas PPF3 a pH 2.4 y PPF4 a pH 5.9. De la misma Tabla 7 se puede ver que el contenido de As en los precipitados obtenidos a temperatura ambiente es mucho menor al de los precipitados obtenidos a 85°C, los cuales con contenidos de 34 a 35% de As, se aproximan al contenido estequiométrico de la escorodita. Esto indicaría que en las pruebas de precipitación a temperatura ambiente podrían estar precipitando otros compuestos o compuestos de mayor hidratación, lo cual aumenta con el aumento de pH. En la Figura 9 se muestra el efecto del tiempo de precipitación en la masa de precipitado obtenido a 85°C, el cual aumenta desde 26,1 g/L con 12 horas de precipitación a 47,2 g/L para 48 horas, demostrando poseer una cinética lenta (sin empleo de semilla).

Tabla 7: Resultados de las pruebas de precipitación.

| Prueba | Temperatura (°C) | pH | Razón molar (Fe/As) | tiempo | masa precipitada (g) | %As en precipitado | color precipitado |
|---------|------------------|-------|---------------------|--------|----------------------|--------------------|-------------------|
| PPF1 | ambiente | 5,14* | 1,5 | 24 | 24,08 | 19,2 | ladrillo claro |
| PPF2° | ambiente | 8,29* | 1,5 | 24 | 50,28 | 15,6 | ladrillo oscuro |
| PPF3 | ambiente | 2,4* | 1,5 | 24 | 18,54 | 22,1 | durazno |
| PPF4 | ambiente | 5,9* | 2 | 24 | 30,03 | 15,2 | ladrillo |
| PPF5 | 85°C | 0,78 | 1,2 | 12 | 6,52 | 34,4 | blanco-verdoso |
| PPF6 | ambiente | 0,78 | 1,2 | 48 | No precipito | | |
| PPF7 | 85°C | 0,68 | 1,2 | 24 | 9,58 | 34,1 | blanco-verdoso |
| PPF8 | 85°C | 0,68 | 1,2 | 48 | 11,8 | 34 | gris-verdoso |
| PPF13 | 85°C | 0,6 | 1,2 | 48 | 10,6 | 34 | gris-verdoso |
| PPF14** | 85°C | 0,58 | 1,2 | 24 | 10,0 | 35,45 | gris-verdoso |

*pH ajustado con NaOH. **prueba con semilla (1,5 g de prueba PPF13). ° Prueba con doble cantidad de PLS.

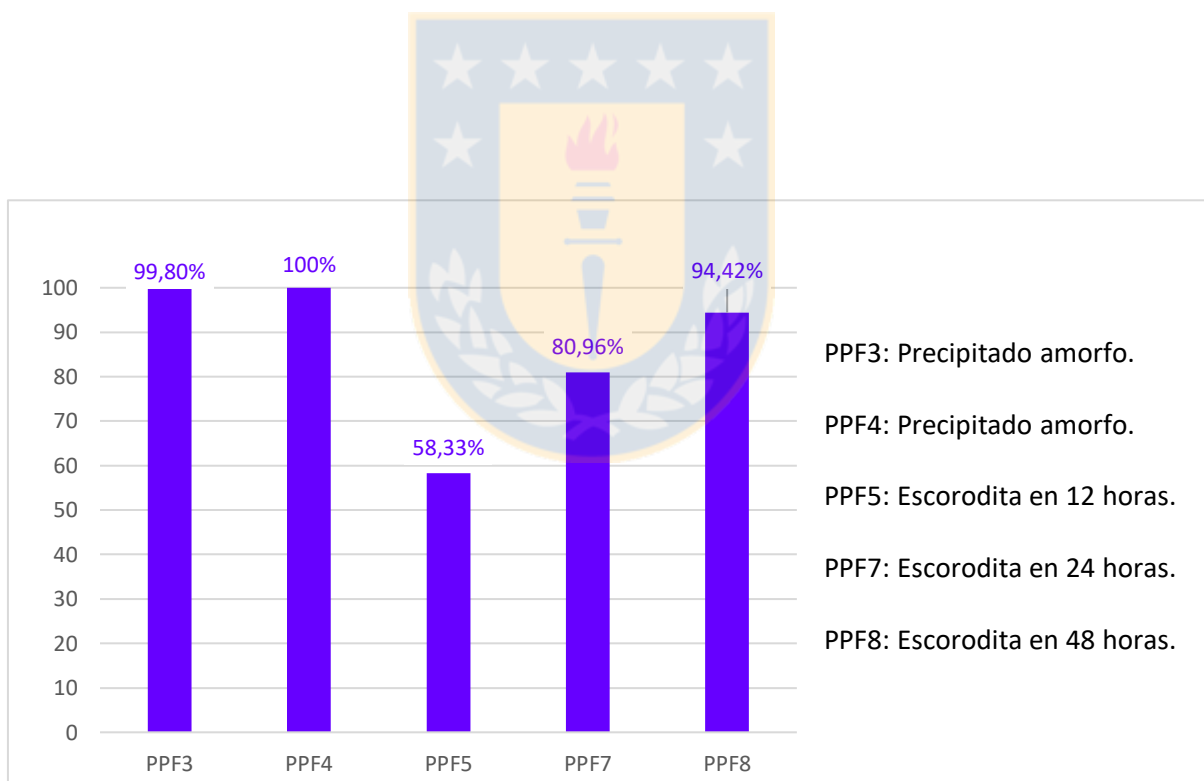


Figura 8: % de As precipitado en pruebas PPF3, PPF4, PPF5, PPF7 y PPF8.

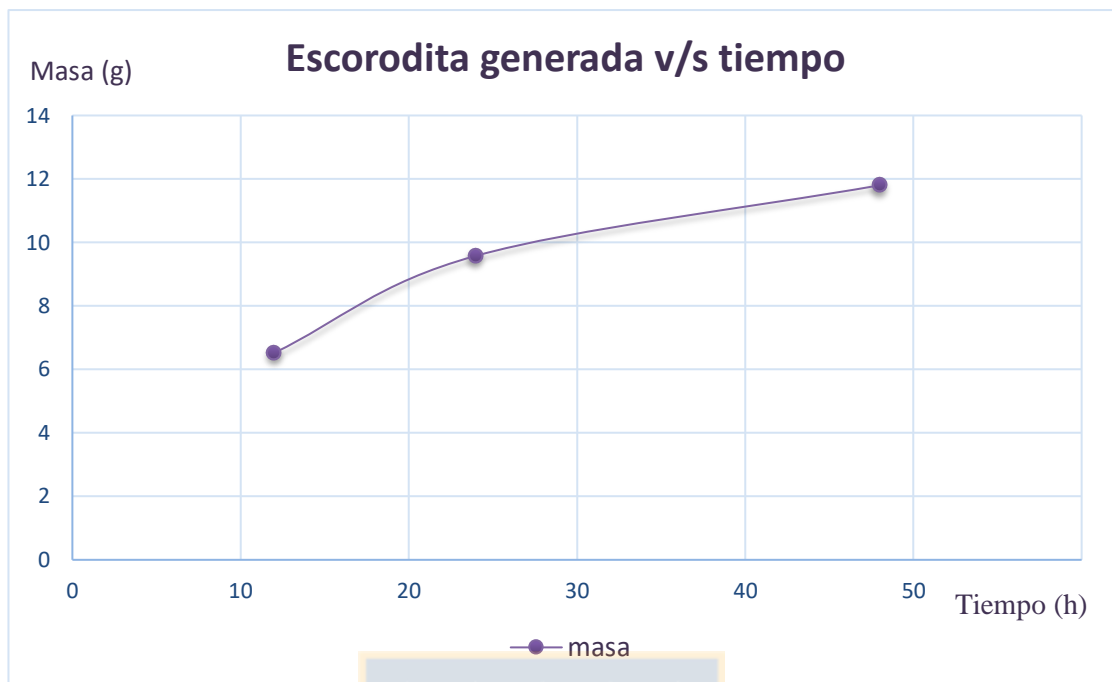


Figura 9: Masa de escorodita generada dependiendo del tiempo de residencia en la etapa de precipitación.

En la Tabla 8 se presentan los resultados de DRX realizados. Se puede observar que se analizaron dos precipitados obtenidos a temperatura ambiente (PPF3 y PPF4) y ambos son compuestos amorfos que demuestran que no hubo formación de escorodita, mientras que para los precipitados obtenidos a 85°C, se demuestra que las 3 muestras analizadas corresponden a escorodita (PPF5, PPF7 y PPF8), las cuales se obtuvieron a diferentes tiempos de precipitación y con las demás condiciones similares. Los difractogramas se presentan en las Figuras 10, 11 y 12.

Tabla 8: Resultados cualitativos mediante difracción de rayos X en la roca total.

| Muestra | Mineralogía cualitativa | | | |
|---------|-------------------------|--------------------|------------------|------------|
| | Amorfo | Arsenito de calcio | Sulfato de sodio | Escorodita |
| P01 | - | *** | - | - |
| PPF-3 | *** | - | *? | - |
| PPF-4 | *** | - | ** | - |
| PPF-5 | - | - | - | *** |
| PPF-7 | - | - | - | *** |
| PPF-8 | - | - | - | *** |

*** = Fase muy abundante, ** = Fase abundante, * = Fase minoritaria, ? = Fase dudosa.

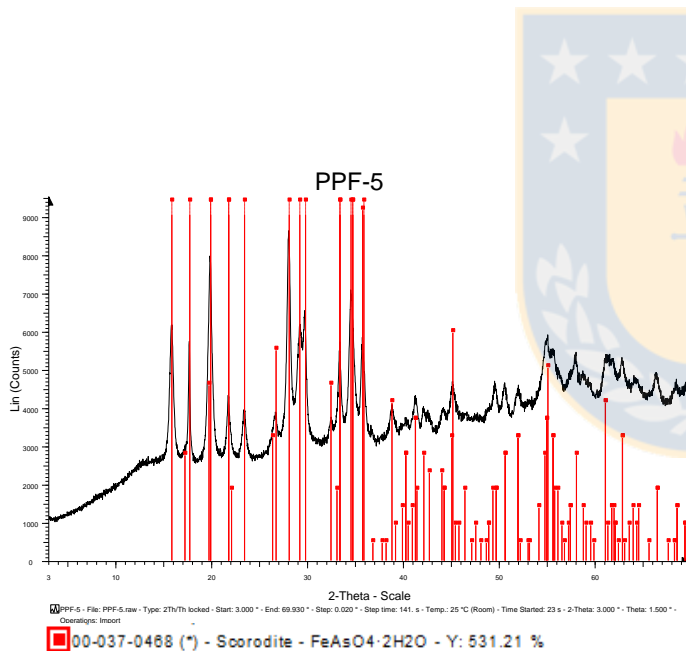


Figura 11: Difractograma PPF5.

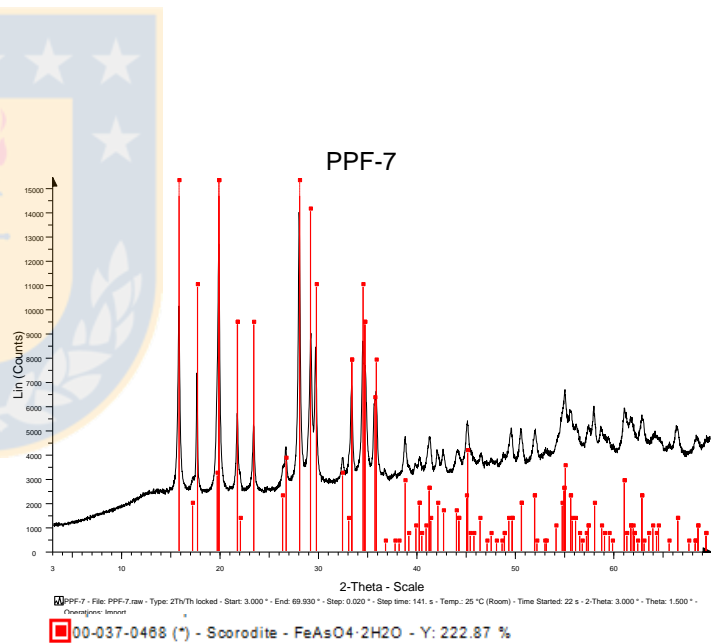


Figura 10: Difractograma PPF7.

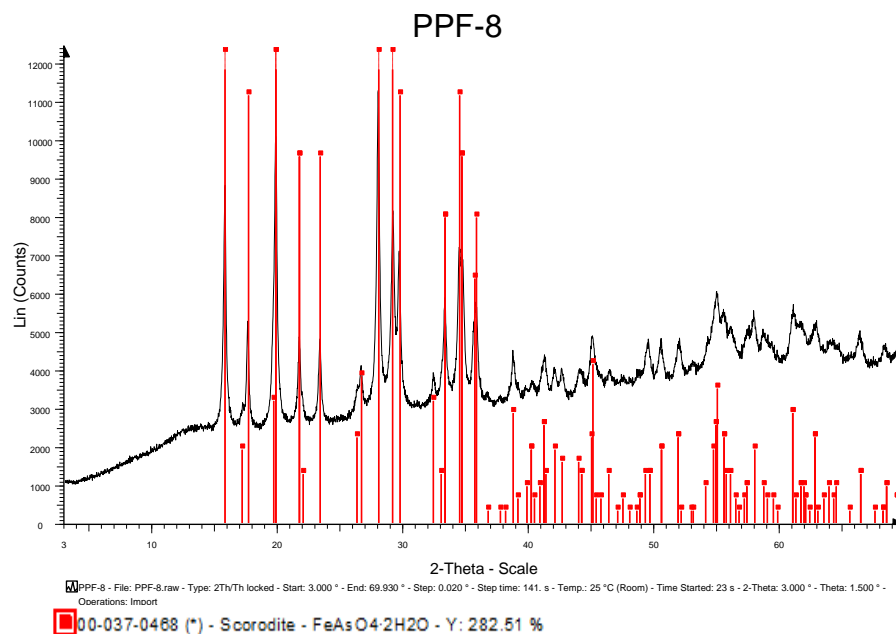


Figura 12: Análisis por difracción de rayos X a la muestra PPF8 obtenida a 85°C, pH < 1 y 48 horas de precipitación.

Finalmente, los precipitados de las pruebas PPF7 y PPF8 se sometieron al test TCLP cuyos resultados se presentan en la Tabla 9. Se puede observar que ambas muestras dieron escorodita en el DRX cumplen con el test, por lo que aprueban las normas ambientales hoy vigentes para el As, asegurando que el compuesto formado es estable y seguro para su posterior depósito.

La mayor problemática para las pruebas de escorodita fue mantener por 24 horas una temperatura constante de 80°C y como lograr un buen sellado para que no haya pérdidas por evaporación en la muestra. El precipitado que se formaba a pesar de ser un sólido fácil de filtrar por su firme consistencia y encontrándose en las paredes del vaso precipitado, algunas partes presentaban problemas para ser despegadas de este, En la Figura 13 se muestra una fotografía del precipitado después de despegarlo de las paredes del vaso de vidrio (reactor).

Tabla 9: Resultados del test TCLP realizado a las pruebas PPF7 y PPF8.

| Pruebas para TCLP | cantidad de sólido utilizado (g) | % As en el sólido | As disuelto mg/L |
|-------------------|----------------------------------|-------------------|------------------|
| PPF7 | 5 | 34 | ND |
| PPF8 | 5 | 34 | ND |

ND: No se detecta.



Figura 13: Escorodita formada en la prueba PPF7.

4.4 Diagrama de flujo propuesto

Se propone el siguiente diagrama de flujo para la formación de escorodita:

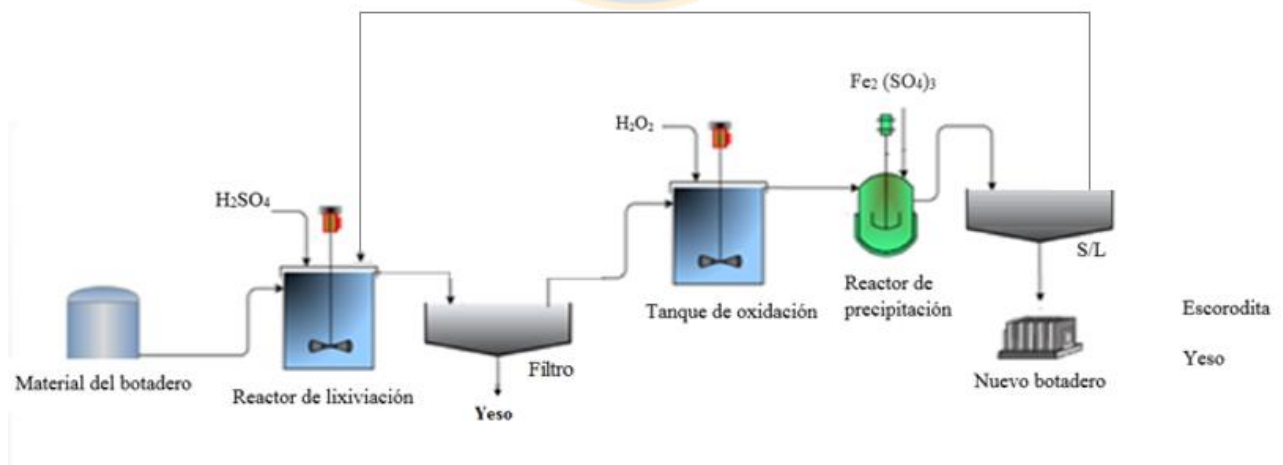


Figura 14: Diagrama de flujo para la escorodita.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis de DRX a la muestra obtenida del botadero Montecristo, demuestra que el arsénico se encuentra mayoritariamente como arsenito de calcio.

Se determinó que se puede extraer el 97.5% contenido en el arsenito de calcio mediante una lixiviación 60°C, con 65 g/L de H₂SO₄, una razón L/S de 10/1 y 2 horas de reacción.

Con una dosis de 18 mL/L de H₂O₂ se puede oxidar el 95% del As(III) en una solución con una concentración de 34 a 37 g/L.

Se comprobó que es factible precipitar el arsénico como escorodita a presión atmosférica desde una solución generada de la lixiviación del precipitado de arsenito de calcio del botadero de Montecristo.

Se pudo comprobar que la escorodita se obtuvo a 85°C, razón molar Fe/As de 1.2 y pH 0.7, mientras que a temperatura ambiente e igual pH no hubo precipitación y sobre pH 2.5 se obtuvo un precipitado amorfo.

El precipitado de escorodita obtenido se sometió a condiciones del test TCLP y no se detectó arsénico en solución, demostrando de esta forma la completa estabilidad del arsénico en este precipitado.

La cinética de precipitación de la escorodita es lenta, después de 24 horas de reacción a precipitado el 81% del As y después de 48 horas el 94%.

Recomendaciones:

- ✓ Mantener una agitación constante que permita disolver todo el material, cuidando de no dejar aglomerados que impidan una homogénea lixiviación, para ello fue significativo el tamizaje de la muestra, lo que evitó residuos más grandes de sólido donde no se permitía una completa disolución.
- ✓ Utilizar exceso de peróxido de hidrógeno de un 55- 60% del estequiométrico para la cantidad de arsénico presente.
- ✓ Estudiar la posibilidad de cubrir las paredes del reactor de precipitación con algún material extraíble para que el precipitado se deposite en este y sea más fácil de retirar.
- ✓ Evaluar la precipitación de escorodita entre temperatura ambiente y 85°C

BIBLIOGRAFIA

1. D. Filippou, G.P. Demopoulos, "Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation", 1997, JOM, pp 52-55.
2. Singhanía Shalabh y otros, "temperature and seeding effects on the precipitation of scorodite from sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions", 2005, pp 327–333
3. Corcuera Urbina, Juan A. "Aplicación de la Lixiviación a presión a minerales arsenopiríticos que contienen oro para estabilizar el arsénico". Sitio Web: <http://www.convencionminera.com/perumin32/doc/conferencias/tecnologia/jcorcuera.pdf>
4. Morales Soto, Alejandro. "Caracterización de polvos de fundición de cobre y establecimiento de rutas de procesado", 2006, Universidad de Barcelona
5. Gamarra Musayón, Juan Alberto. "Control de arsénico en la metalurgia del cobre" Universidad Nacional del Centro del Perú –Huancayo
6. ECOMETALES, Operaciones-y-proyectos/abatimiento-de-arsenico-y-antimonio, Sitio Web: <http://www.ecometales.cl>
7. Demopoulos George P, On the preparation and stability of scorodite, McGill University Mining, Metals and Materials Engineering, Arsenic Metallurgy Edited by R.G. Reddy and V. Ramachandran, Canada.
8. USEPA. Method 1311. "Toxicity Characteristic Leaching Procedure". Code of Federal Regulations, 40 CFR Part 261, Appendix II, 1991.
9. Ministerio del medio ambiente, decreto 28, norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico, Santiago, 30 de julio de 2013.
10. Pérez Sicairos Sergio, Wai Lin Ho Shui, Félix Navarro Rosa María, Oxidación de arsénico(III) a arsénico(V) mediante un reactor electroquímico de carbón vitreo reticulado; Universidad tecnológica de Tijuana.

ANEXOS

A-1 Pruebas de lixiviación

A continuación, se muestran diferentes tablas con las pruebas realizadas en la etapa de lixiviación.

Tabla 10: Pruebas de lixiviación a temperatura ambiente

| Nombre | [H ₂ SO ₄][g/L] | T [°C] | t[min] | mfinal[g] | Vfinal [mL] | pH |
|--------|--|--------|--------|-----------|-------------|------|
| P1.5 | 25 | 23,7 | 15 | 22,8107 | 292 | 8,6 |
| P1.6 | 25 | 24,3 | 30 | 23,4165 | 298 | 8,25 |
| P1.7 | 25 | 24,3 | 60 | 23,0361 | 310 | 8,19 |
| P1.8 | 25 | 23,3 | 120 | 22,8205 | 310 | 8,28 |
| P2.5 | 50 | 26,3 | 15 | 23,673 | 342 | 4,14 |
| P2.6 | 50 | 24,7 | 30 | 24,0385 | 318 | 5,65 |
| P2.7 | 50 | 25,7 | 60 | 23,7658 | 325 | 5,76 |
| P2.8 | 50 | 24,8 | 120 | 23,7536 | 315 | 7,15 |
| P3.5 | 100 | 30 | 15 | 24,0418 | | 0,77 |
| P3.6 | 100 | 30 | 30 | 25,6412 | 317 | 0,84 |
| P3.7 | 100 | 37 | 60 | 27,1368 | 312 | 0,86 |
| P3.8 | 100 | 29,5 | 120 | 27,1780 | 318 | 0,9 |
| P4.5 | 75 | 29,7 | 120 | | 333 | 0,93 |

Tabla 11: Análisis químico para muestras líquidas de lixiviación a temperatura ambiente.

| Nombre | Tiempo [min] | [H ₂ SO ₄] [g/L] | As [g/L] | Sb [mg/L] | Cu [mg/L] | Fe [mg/L] | Bi [mg/L] |
|--------|--------------|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P1.5 | 15 | 25 | 15.5 | 8.08 | 1.89 | 3.54 | 0.71 |
| P2.5 | 15 | 50 | 20.3 | 11.4 | 27.8 | 5.38 | 0.85 |
| P3.5 | 15 | 100 | 17.3 | 18.9 | 328 | 418 | 1.31 |
| P1.6 | 30 | 25 | 14.7 | 6.9 | 1.39 | 3.09 | 0.67 |
| P2.6 | 30 | 50 | 23.4 | 13.8 | 5.3 | 2.7 | 1.08 |
| P3.6 | 30 | 100 | 16.3 | 18.8 | 345 | 478 | 1.29 |
| P1.7 | 60 | 25 | 13.2 | 6.44 | 1.39 | 3.01 | 0.68 |
| P2.7 | 60 | 50 | 24.0 | 13.8 | 29.4 | 2.7 | 1.03 |
| P3.7 | 60 | 100 | 14.5 | 18.7 | 358 | 473 | 1.17 |
| P1.8 | 120 | 25 | 14.8 | 6.41 | 1.51 | 2.94 | 0.73 |
| P2.8 | 120 | 50 | 24.0 | 16.8 | 1.62 | 2.37 | 1.03 |
| P4.8 | 120 | 75 | 13.6 | 17.7 | 333 | 415 | 0.83 |
| P3.8 | 120 | 100 | 12.9 | 18.0 | 343 | 478 | 1.14 |

Tabla 12: Análisis químico para muestras sólidas de lixiviación a temperatura ambiente.

| Nombre | Tiempo [min] | [H2SO4] [g/L] | As % | Sb [ppm] | Cu % | Fe % | Bi [ppm] |
|--------|--------------|---------------|------|----------|-------|------|----------|
| P1.5 | 15 | 25 | 17.9 | 583 | 0.51 | 0.63 | 179 |
| P2.5 | 15 | 50 | 4.74 | 535 | 0.43 | 0.60 | 200 |
| P3.5 | 15 | 100 | 7.45 | 442 | 0.64 | 0.09 | 178 |
| P1.6 | 30 | 25 | 18.3 | 610 | 0.50 | 0.59 | 199 |
| P2.6 | 30 | 50 | 5.06 | 559 | 0.48 | 0.62 | 195 |
| P3.6 | 30 | 100 | 9.16 | 530 | 0.039 | 0.06 | 194 |
| P1.7 | 60 | 25 | 18.6 | 610 | 0.50 | 0.59 | 205 |
| P2.7 | 60 | 50 | 4.36 | 538 | 0.44 | 0.60 | 192 |
| P3.7 | 60 | 100 | 11.0 | 473 | 0.032 | 0.06 | 181 |
| P1.8 | 120 | 25 | 16.7 | 637 | 0.49 | 0.58 | 192 |
| P2.8 | 120 | 50 | 3.84 | 543 | 0.63 | 0.42 | 205 |
| P4.8 | 120 | 75 | 10.7 | 467 | 0.073 | 0.09 | 188 |
| P3.8 | 120 | 100 | 12.1 | 471 | 0.026 | 0.04 | 187 |

Tabla 13: Pruebas de lixiviación con temperatura.

| Nombre | [H ₂ SO ₄][g/L] | T [°C] | t[min] | mfinal[g] | Vfinal [mL] | pH |
|--------|--|--------|--------|-----------|-------------|------|
| P1.4 | 25 | 60 | 120 | 23,79 | 265 | 8,3 |
| P2.1 | 50 | 60 | 15 | 22,8 | 250 | 1,62 |
| P2.2 | 50 | 60 | 30 | 23,37 | 215 | 2,6 |
| P2.3 | 50 | 60 | 60 | 22,65 | 300 | 2,12 |
| P2.4 | 50 | 60 | 120 | 23,95 | 260 | 2,95 |
| P3.1 | 100 | 60 | 15 | 23,62 | 250 | 0,78 |
| P3.2 | 100 | 60 | 30 | 22,93 | 265 | 0,8 |
| P3.3 | 100 | 60 | 60 | 23,28 | 280 | 0,82 |
| P3.4 | 100 | 60 | 120 | 23,3 | 220 | 0,7 |
| P4.1 | 75 | 60 | 60 | 22,84 | 255 | 0,88 |
| P4.2 | 75 | 60 | 120 | 22,8 | 255 | 0,9 |
| P5.1 | 65 | 60 | 60 | 22,31 | 280 | 1,28 |
| P5.2 | 65 | 60 | 120 | 22,199 | 250 | 1,26 |
| P6.1 | 75 | 80 | 60 | 20,6 | 255 | 1,14 |

Tabla 14: Análisis químico para líquidos de lixiviación con temperatura.

| Nombre | Temperatura [°C] | Tiempo [min] | [H ₂ SO ₄] [g/L] | As [g/L] | Sb [mg/L] | Cu [mg/L] | Fe [mg/L] | Bi [mg/L] | H ⁺ [g/L] |
|--------|---------------------|-----------------|--|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|
| P1.4 | 60 | 120 | 25 | 13,5 | 23 | 0,71 | 1,95 | 0,64 | – |
| P2.1 | 60 | 15 | 50 | 21,5 | 18,7 | 280 | 304 | 0,87 | 3,16 |
| P2.2 | 60 | 30 | 50 | 17,9 | 15,3 | 154 | 141 | 0,97 | – |
| P2.3 | 60 | 60 | 50 | 20,3 | 11,4 | 123 | 186 | 0,88 | – |
| P2.4 | 60 | 120 | 50 | 25,7 | 14,1 | 243 | 58,8 | 0,86 | – |
| P3.1 | 60 | 15 | 100 | 26,4 | 30,1 | 344 | 453 | 1,58 | 42,3 |
| P3.2 | 60 | 30 | 100 | 29,2 | 35,9 | 385 | 518 | 1,56 | 34,7 |
| P3.3 | 60 | 60 | 100 | 27,1 | 28,1 | 350 | 463 | 1,43 | 31,1 |
| P3.4 | 60 | 120 | 100 | 27,6 | 26,1 | 463 | 643 | 1,52 | 33,6 |
| P4.1 | 60 | 120 | 75 | 31,1 | 36,9 | 398 | 528 | 1,37 | 16,8 |
| P4.2 | 60 | 60 | 75 | 27,7 | 35,4 | 340 | 488 | 1,20 | 17,0 |
| P5.1 | 60 | 60 | 65 | 31,63 | – | 3.5 | 505 | ND | 8.7 |
| P5.2 | 60 | 120 | 65 | 33,13 | – | 3.0 | 510 | ND | 11,7 |
| P6.1 | 80 | 60 | 75 | 32,5 | – | 3,9 | 783 | 0,16 | 16,1 |

Tabla 15: Análisis químico para solidos de lixiviación con temperatura.

| Nombre | Temperatura [°C] | Tiempo [min] | [H2SO4] [g/L] | As % | Sb [ppm] | Cu % | Fe % | Bi [ppm] |
|--------|---------------------|-----------------|------------------|------|-------------|-------|-------|-------------|
| P1.4 | 60 | 120 | 25 | 12,4 | 578 | 0,52 | 0,63 | 142 |
| P2.1 | 60 | 15 | 50 | 7,69 | 494 | 0,24 | 0,36 | 154 |
| P2.2 | 60 | 30 | 50 | 5,03 | 463 | 0,25 | 0,41 | 136 |
| P2.3 | 60 | 60 | 50 | 5,26 | 529 | 0,26 | 0,55 | 146 |
| P2.4 | 60 | 120 | 50 | 5,48 | 512 | 0,2 | 0,38 | 128 |
| P3.1 | 60 | 15 | 100 | 6,33 | 371 | 0,13 | 0,18 | 150 |
| P3.2 | 60 | 30 | 100 | 2,69 | 322 | 0,08 | 0,11 | 115 |
| P3.3 | 60 | 60 | 100 | 3 | 386 | 0,11 | 0,14 | 105 |
| P3.4 | 60 | 120 | 100 | 2,38 | 346 | 0,03 | 0,05 | 138 |
| P4.1 | 60 | 60 | 75 | 2,18 | 396 | 0,064 | 0,1 | 210 |
| P4.2 | 60 | 120 | 75 | 3,82 | 365 | 0,086 | 0,12 | 175 |
| P5.1 | 60 | 60 | 65 | 2.25 | 337 | 0.10 | 0.046 | ND |
| P5.2 | 60 | 120 | 65 | 0.97 | 307 | 0.10 | 0.034 | ND |
| P6.1 | 80 | 60 | 75 | 0.29 | 288 | 0.092 | 0.027 | ND |

A-2 Etapa de oxidación

Tabla 16: Potenciales para pruebas de oxidación.

| código | Potencial [mV] |
|---------|----------------|
| P.LIX 1 | 436.2 |
| O.6 | 587.5 |
| O.4 | 572.9 |
| O.0 | 415.4 |
| P.Ox 3 | 430.8 |
| O.1 | 475.6 |
| O.5 | 729.3 |
| O.3 | 587.4 |
| O.2 | 405.4 |

Nomenclatura de pruebas de oxidación:

P.Lix1: PLS de 75 g/L H_2SO_4 a T 60°C y de 1 h.

O.0: PLS de 75 g/L H_2SO_4 a T 60°C y de 1 h.

O.1: 100mL muestra O.0 con 3mL de H_2O_2 a T 60°C

O.2: 100mL muestra O.0 con 6mL de H_2O_2 a T 60°C

O.3: 100mL muestra O.0 con 10mL de H_2O_2 a T 60°C

O.4: 100mL muestra O.0 con 15mL de H_2O_2 a T 60°C

O.5: 100mL muestra O.0 con 25mL de H_2O_2 a T 60°C

O.6: 86mL muestra O.0 con 2.6mL de H_2O_2 a T ambiente

P.Ox3: 100mL muestra P.Lix1 con 6mL de H_2O_2 a T 80°C

A-3 Separación Sólido Líquido

La filtración es el proceso de separación de líquidos de sólidos con el propósito de obtener líquidos ópticamente transparentes. Esto se logra con la intervención de una sustancia porosa, denominada filtro o medio filtrante. El líquido que ha pasado por el filtro se denomina filtrado

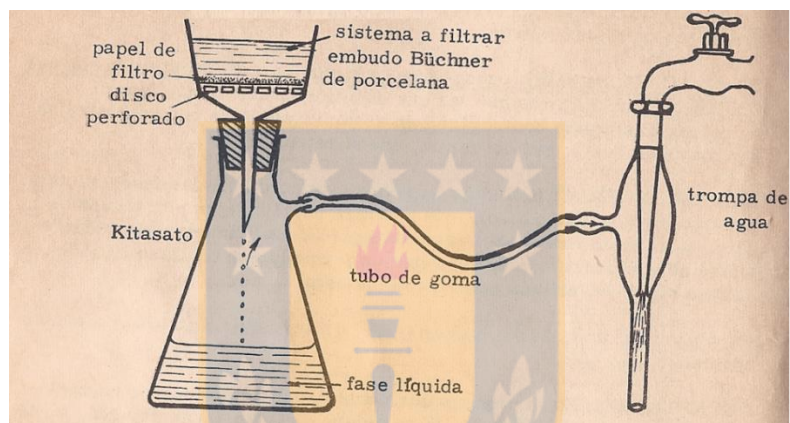


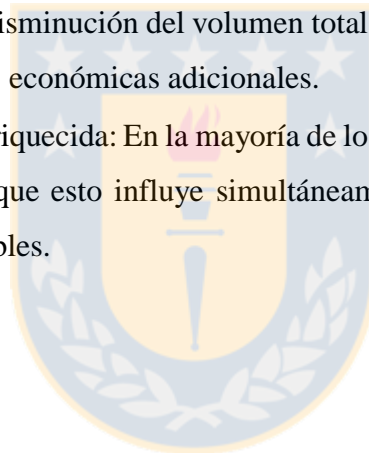
Figura 15: Equipo de filtración al vacío.

Equipo de filtración al vacío

Para la filtración mediante vacío se utiliza un embudo Buchner para muestra voluminosas. Entre el embudo y el kitasato se coloca un tapón de goma perforado, perfectamente adaptado a la boca del kitasato. La succión se realiza por la conexión lateral que presenta el kitasato. Este vacío se puede lograr utilizando una bomba de vacío o una llave de agua. Sobre la placa perforada del embudo Buchner se coloca un papel de filtro circular. La superficie del papel de filtro deberá estar perfectamente limpia, lisa y adherida a la placa perforada del embudo cubriendo toda su superficie, pero su diámetro debe ser ligeramente superior al de la placa. No debe tocar las paredes del embudo ni poseer pliegues que impidan el buen cierre.

La separación sólido-líquido, se realiza para efectuar la extracción de la solución que contiene los elementos de interés, siendo en este caso nuestro residuo sólido escorodita, y separarlo así del PLS rico en cobre. Los factores con mayor influencia en una separación sólido-líquido son:

- Concentración de sólidos: En equipos de sedimentación a menores concentraciones, mayor eficacia y simplicidad.
- Distribución granulométrica: Con granulometrías más finas se hace más difícil el proceso de separación.
- Relación sólido/líquido y grado de saturación o concentración de la solución: En general es ventajoso obtener soluciones altamente concentradas que presentan ventajas de precipitación posterior, por lo que una disminución del volumen total empleado en el proceso de separación puede representar ventajas económicas adicionales.
- Claridad de la solución enriquecida: En la mayoría de los casos se precisa obtener una solución lo más clara posible, aunque esto influye simultáneamente en la calidad del sólido y en la recuperación total de solubles.



A-4 Pruebas de precipitación

Tabla de condiciones de precipitación para las pruebas con sulfato férrico:

Tabla 17: Experiencias de precipitación con sulfato férrico.

| <i>Nombre</i> | <i>PLS [mL]</i> | <i>Agua [mL]</i> | <i>agua de lavado [mL]</i> | <i>Temperatura °C</i> | <i>Concentración NaOH</i> | <i>pH</i> | <i>Razon molar Fe/As</i> | <i>tiempo [h]</i> | <i>masa precipitado [g]</i> | <i>volumen final [mL]</i> | <i>color precipitado</i> |
|---------------|-----------------|------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------|--------------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| <i>PPF1</i> | 250 | 0 | 50 | ambiente | 105ml 3M | 5,14 | 1,5 | 24 | 24,08 | 327 | ladrillo claro |
| <i>PPF2</i> | 125 | 125 | 50 | ambiente | más de 200 mL 3M | 8,29 | 1,5 | 24 | 50,28 | 439 | ladrillo oscuro |
| <i>PPF3</i> | 125 | 125 | 50 | ambiente | 65ml 3M | 2,4 | 1,5 | 24 | 18,54 | 310 | piel |
| <i>PPF4</i> | 125 | 125 | 50 | ambiente | 125ml 3M | 5,9 | 2 | 24 | 30,03 | 325 | ladrillo |
| <i>PPF5</i> | 125 | 125 | 50 | 85 | no tiene | 0,78 | 1,2 | 12 | 6,52 | 278 | blanco verdoso |
| <i>PPF6</i> | 125 | 125 | no tiene | ambiente | no tiene | 0,78 | 1,2 | 48 | | 250 | |
| <i>PPF7</i> | 125 | 125 | 50 | 85 | no tiene | 0,68 | 1,2 | 24 | 9,58 | 207 | blanco verdoso |
| <i>PPF8</i> | 125 | 125 | 50 | 85 | no tiene | | 1,2 | 48 | 11,8 | 240 | verde gris |
| <i>PPF9</i> | 125 | 125 | 50 | 85 | 30mL 3M | 0,58 | 1,2 | 24 | 12,72 | | |
| <i>PPF10</i> | 125 | 125 | 50 | 85 | 60ml 3M | 1,44 | 1,2 | 24 | 14,3 | 194 | blanco amarillento |
| <i>PPF11</i> | 125 | 125 | 50 | ambiente | 25ml 3M | 1,04 | 1,2 | 48 | | 286 | |
| <i>PPF12</i> | 125 | 125 | 50 | ambiente | 55ml 3M | 2,09 | 1,2 | 48 | | 256 | café claro |
| <i>PPF13</i> | 125 | 125 | 50 | 85 | no tiene | | 1,2 | 48 | 10,6 | 428 | verde gris |
| <i>PPF14</i> | 125 | 125 | no tiene | 85 | no tiene | 0,58 | 1,2 | 24 | 11,5 | 153 | verde gris |
| <i>PPF16</i> | 125 | 125 | 50 | Ambiente | 190mL 3M | | 4 | 24 | 32,5 | 360 | |
| <i>PPF17</i> | 125 | 125 | 50 | ambiente | 90mL 3M | | 1,2 | 24 | 15,03 | 349 | |

Observaciones:

- PPF9: Se produjo evaporación durante la noche, se perdió gran parte de la solución. El sólido formado es demasiado fino pasándose al filtrar.
- PPF10: Sólido muy fino, se pasaba al filtrar.
- PPF14: Se realizó con 1,5g de semilla de la muestra PPF8 y PPF13.

Análisis químicos:

Tabla 18: Cantidad en mg/L de As en solución después de pruebas de precipitación.

| Código | mg/L As |
|--------|---------|
| PPF1 | 13 |
| PPF2 | 879 |
| PPF3 | 27 |
| PPF4 | N.D |
| PPF5 | 5763 |
| PPF6 | 11526 |
| PPF7 | 3711 |
| PPF8 | 989 |

Tabla 19 : Cantidad en mg/L de Sb en solución después de pruebas de precipitación.

| Código | mg/L Sb |
|--------|---------|
| PPF1 | ND |
| PPF2 | 5,64 |
| PPF3 | 5,64 |
| PPF4 | ND |
| PPF5 | 8,14 |
| PPF6 | 22,8 |
| PPF7 | 5,64 |
| PPF8 | 3,41 |

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Hoja Resumen Memoria de Título

| |
|--|
| Título: Estudio de estabilización de arsénico del botadero Montecristo al compuesto Escorodita. |
| Nombre Memorista: Nataly Rous Zerené Massardo |

| | | | |
|---------------------------------------|---------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Modalidad | investigación | Profesor(es) Patrocinante(s) | |
| Concepto | | | |
| Calificación | | | |
| Fecha | | Prof. Fernando Parada | Prof. Andrés Reghezza |
| Prof. ^a Eugenia Araneda H. | | Ingeniero Supervisor: | |
| | | Institución: | |

| | |
|----------------------------------|--|
| Comisión (Nombre y Firma) | |
| Prof. Froilán Vergara G. | |

| |
|---|
| Resumen |
| <p>En esta memoria se estudió la forma de estabilizar el arsénico desechado en el botadero Montecristo, debido a los riesgos que representa para el medio ambiente. Para esto se logró transformar el arsenito de calcio presente en el botadero, en Escorodita., un compuesto estable y seguro. Se realizaron distintas pruebas de lixiviación con ácido sulfúrico, oxidación con peróxido de hidrogeno y precipitación con sulfato férrico, logrando una extracción del 97,5% de As del arsenito de calcio, con una precipitación a Escorodita de un 94%, a 85°C, 48 horas y a presión atmosférica. A los precipitados se le realizaron Test TCLP (test de toxicidad por lixiviación) para comprobar su estabilidad y difracción de rayos X para corroborar el compuesto formado, Escorodita.</p> |