NEUTRALIZACIÓN DE ARSÉNICO DESDE GASES DE FUNDICIÓN A ALTA TEMPERATURA MEDIANTE EL USO DE OXIDO DE HIERRO

E. Balladares, R. Parra y M. Sánchez

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción
Tel.: 56 – 41 – 204241 - Fax: 56 – 41 – 243418
e-mail: eballada@udec.cl, rparra@udec.cl, msanchez@udec.cl

RESUMEN

La complejidad mineralógica de ciertas menas de cobre conlleva la necesidad de considerar el impacto ambiental para su procesamiento. El arsénico es en particular un elemento de especial preocupación debido a su toxicidad. A la fecha no existen tecnologías probadas para neutralizar As en los procesos pirometalúrgicos, donde se distribuye en todas y cada una de las fases en diferentes proporciones.

A partir de un estudio termodinámico se muestra la factibilidad de fijar el arsénico presente en efluentes gaseosos de fundiciones a la forma de arsenato férrico a partir de las reacciones de las especies gaseosas con óxido de Fe según el siguiente esquema:

$$<Fe_2O_3>+[As_2O_3]+[O_2]=2<FeAsO_4>$$

$$<Fe_3O_4>+3/2[As_2O_3]+7/4[O_2]=3<FeAsO_4>$$

Así, mediante el uso de un filtro seco de óxido de hierro (Fe_xO_y) es posible obtener un efluente gaseoso limpio, reteniendo el arsénico como un compuesto estable, de fácil y segura disposición.

La validación de esta opción se ha realizado a escala laboratorio poniendo en contacto óxidos de hierro con gases de arsénico generados a partir de trióxido de arsénico (As_2O_3) a temperaturas del orden de 700°C y diferentes potenciales de oxígeno. Los análisis de DRX permiten concluir que el esquema propuesto se cumple.

INTRODUCCIÓN

El comportamiento de las especies arseniacales durante el procesamiento pirometalúrgico de minerales de cobre está determinado por sus particulares propiedades fisicoquímicas: compuestos con elevadas presiones de vapor, bajas temperaturas de fusión y/o descomposición y diferentes estados de oxidación (-3, +3 y +5) en función del potencial característico de oxido-reducción de la fase en cuestión. Todas estas características determinan en conjunto que cualquier sistema que involucre la presencia del arsénico en reacciones heterogéneas sólido-gas presenta diversos aspectos que dificultan su análisis. Diferentes aspectos han puesto en evidencia esta característica. La baja temperatura de fusión de sus compuestos ocasiona en muchos casos la descomposición en más de una fase (Pankraty, 1982). Por otra parte, los diferentes compuestos tienen bajos coeficientes de actividad en las fases fundidas lo que evidentemente ocasiona dificultades para su eliminación en las etapas de fusión y refinación (Lynch, 1980; Hino y Toguri, 1986). Debiendo enfrentar estas características, resulta claro que la alta presión de vapor que poseen el arsénico y sus compuestos (los óxidos y en menor medida los sulfuros) provee de una valiosa herramienta selectiva para facilitar su separación en corrientes gaseosas (Taylor et al.,1991; Igiehon et al.,1994). Una opción directa es la precipitación desde la fase gaseosa en un sistema altamente oxidante, en este caso el estado de oxidación se mantiene y el As se recupera como $As_2O_{3(s)}$. Este compuesto tiene el inconveniente de ser altamente soluble y en este sentido los compuestos que se presentan como estables son el pentóxido de arsénico y el arsenato férrico, siendo este último estable en un rango más amplio de temperatura.

La temperatura y potenciales de oxígeno que tienen los gases de fundición determinan que el arsénico se encuentra a la forma de trióxido de arsénico. De esta forma, una optimización de la neutralización debe considerar estas condiciones y este compuesto como la base del estudio.

Aspectos Termodinámicos

Tal como se mencionó, una parte importante del arsénico asociado a concentrados de cobre se volatiliza. En el presente estudio, los equilibrios a considerar que involucran compuestos en fase gas son:

$$2\langle As_2O_3\rangle = [As_4O_6] \quad (1)$$

$\Delta G^o = 31289{,}16 - 140{,}24T + 32{,}98T\log(T)$ (cal/mol) (Komorova e Imris, 1991)

$$[As_4O_6] + 2[O_2] = 2\langle As_2O_5\rangle \quad (2)$$

$\Delta G^o = -1.343.320 + 112{,}64T$ (cal/mol) 298-600 K (Atakagi y Nishimura, 1996)

$\Delta G^o = -138.970{,}78 + 134{,}56T$ (cal/mol) 810-1013 K (Chakraborti y Lynch, 1983)

$$[As_4O_6] + 6[SO_2] = 2[As_2S_3] + 9[O_2] \quad (3)$$

$\Delta G^o = 719.911 - 110{,}76T - 3.172T\ln(T) + 0{,}74\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{0{,}455\cdot 10^5}{T}$ (cal/mol) (Atakagi y Nishimura, 1996)

De acuerdo al equilibrio (1), el trióxido de arsénico se encuentra en fase gaseosa sobre 390°C. Además, del equilibrio (2) vemos que el As III se oxida a As V, precipitando un compuesto sólido. Operacionalmente este debe ser posteriormente captado y neutralizado junto con los polvos.

Sistema As-S-O

En base a los equilibrios planteados, es posible construir diagramas de predominancia de áreas para el arsénico en contacto con oxígeno. Estos diagramas, a temperaturas normales de tostación tales como 600°C y 800°C (ver Figura N°1), muestran que en el rango de operación (zona achurada) la fase estable es el pentóxido de arsénico. Sin embargo, a temperaturas por sobre los 800°C comienza a predominar el trióxido de arsénico.

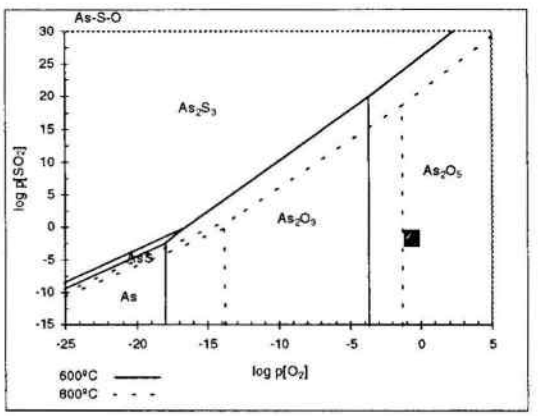

Figura N°1: Diagrama de Kellogg del sistema As-S-O a 600 y 800°C.

Cuando la fase gaseosa entra en contacto con óxidos de hierro, se deben considerar adicionalmente los equilibrios establecidos por las siguientes reacciones:

$$[As_4O_6] + 2[O_2] + 2\langle Fe_2O_3\rangle = 4\langle FeAsO_4\rangle \quad (4)$$

$\Delta G^o = -152.625{,}68 + 119{,}42T$ (cal/mol) 590-725 K

$\Delta G^o = -119.819{,}4 + 74{,}1696T$ (cal/mol) 725-809 K (Skeaff, 1989)

$$[As_4O_6] + \frac{7}{3}[O_2] + \frac{4}{3}\langle Fe_3O_4\rangle = 4\langle FeAsO_4\rangle \quad (5)$$

$\Delta G^o = 12455T - 18{,}28\cdot 10^{-4}T^2 - 2{,}582\cdot 10^{+5} + 18{,}479T\log(T)$ (cal/mol) (Chakraborti y Lynch, 1983)

Es interesante comparar esta opción con la clásica de estabilización con óxidos de calcio (Ulloa et al., 1995):

$$[As_4O_6] + 2[O_2] + 6\langle CaO\rangle = 2\langle 3CaO\cdot As_2O_5\rangle \quad (6)$$

$\Delta G^o = -390.420 + 154T$ (cal/mol) (Shigematsu, 1996)

Los equilibrios que expresan las ecuaciones (2), (4), (5) y (6) se muestran en gráfico de la Figura N°2.

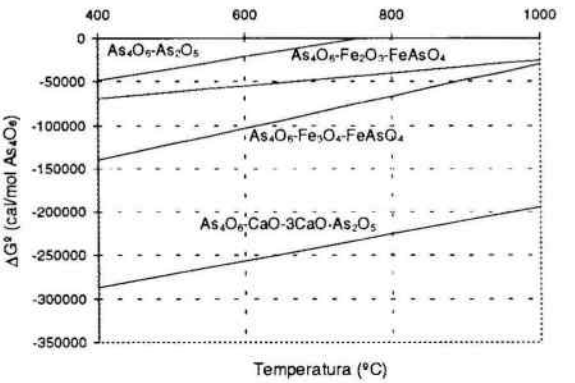

Figura N°2: Energía libre de Gibbs en función de la temperatura.

En la Figura N°2 se observa que la formación de arsenato férrico es más favorable que la de As_2O_5 (tanto en la reacción con Fe_2O_3 como con Fe_3O_4), pero considerablemente menos favorable que la de arsenato de calcio. Sin embargo, en presencia de SO_2, el CaO sufre una sulfatación de acuerdo a:

$$\langle CaO\rangle + [SO_2] + \frac{1}{2}[O_2] = \langle CaSO_4\rangle \quad (7)$$

$\Delta G^o = -118.771 + 19{,}65T - 9{,}26\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{1{,}02\cdot 10^5}{T} + 17{,}891T\log(T)$ (cal/mol) (Kumar y Kay, 1985)

Sistema Fe-As-O

A partir de los equilibrios del sistema Fe-As-O considerados (graficados por Skeaff), se puede obtener el diagrama de predominancia de áreas pO_2 v/s pAs_4O_6 de la Figura N°3. En él se muestran las zonas de estabilidad de fases a 800 K y sugiere que se formará $FeAsO_4$ a concentraciones de oxígeno tan bajas (respecto de la operación industrial) como $pO_2 \sim 10^{-1}$ atm para pAs_4O_6 sobre 10^{-5} atm. El mismo autor plantea que para extremadamente bajas concentraciones de $As_4(g)$, por ejemplo 10^{-15}atm, se formará arsenato férrico aún cuando la presión parcial de oxígeno sea tan baja como 10^{-10}atm. Además, para un potencial de oxígeno tan bajo como 10^{-20} atm., la razón molar As_4O_6/As_4 en la fase gas será unitaria, de aquí que la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno cause la formación de una cantidad importante de trióxido arsenioso en la fase gas.(Skeaff, 1989).

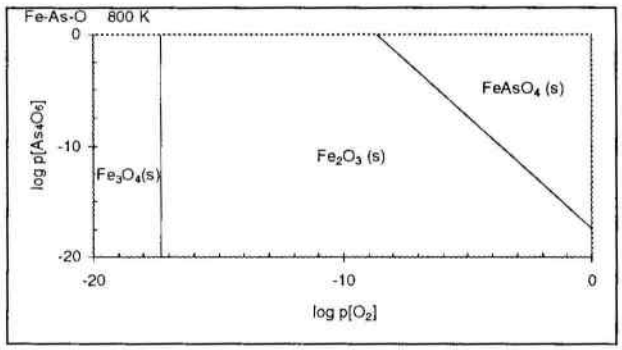

Figura N°3: Diagrama de predominancia de área para el sistema Fe-As-O a 800 K.

Sistema As-S-O fase gas

En este sistema es posible encontrar, además de As_4O_6, As_4S_4 y As_2S_3 en fase gaseosa. Además, se reporta en la literatura (Chakraborti y Lynch,1985) que se requiere un leve aumento de la pO_2 para modificar enormemente el contenido de oxígeno de la fase vapor, el que se debe únicamente al incremento en las presiones parciales de As_4O_6 y SO_2. Estos autores establecen además que para una temperatura de, por ejemplo, 798 K, se requiere aumentar la pO_2 hasta 10^{-15} atm para lograr una disminución significativa de las presiones parciales de As_2S_3 y As_4S_4. Más aún, si se aumenta lo suficiente la pO_2 se alcanza la precipitación de $As_2O_{5(s)}$, compuesto estable hasta 1000 K.

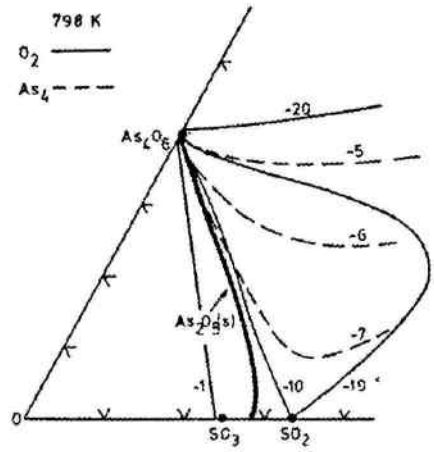

Figura N°4: Línea de saturación de As_2O_5 e isobaras de As_4 y O_2.

En la Figura N°4 se muestra la línea de saturación del $As_2O_{5(s)}$. Aquí, las isobaras para O_2 y As_4 se despliegan desde el punto estequiométrico que corresponde a las isobaras de 1 atm para As_4O_6 indicando que existe As_4O_6 a una atmósfera sobre una amplia combinación de presiones parciales de O_2 y As_4.

Sistema Fe-As-S-O

Tal como se ha mencionado, con altos potenciales de oxígeno, el arsénico puede ser retenido en fase sólida como As_2O_5 y $FeAsO_4$. La literatura entrega diagramas de estabilidad para este sistema, construidos a partir de los datos termodinámicos existentes. Estos se utilizaron para evaluar la tostación de arsenopirita en diferentas atmósferas. La Figura N°5 muestra los resultados para 798K. (Chakraborti y Lynch,1983)

En este diagrama se muestra que para potenciales de oxígeno sobre 10^{-14} atm, es posible retener el arsénico de los gases como arsenato férrico o pentóxido de arsénico en un amplio rango de presiones parciales de As_4.

De este modo, se postula que es factible la fijación de arsénico en la forma de arsenato férrico. El método planteado para tal efecto es mediante el uso de un filtro seco de óxido de hierro (Fe_xO_y). Así, la formación de arsenato férrico estará expresada por las reacciones (4) y (5).

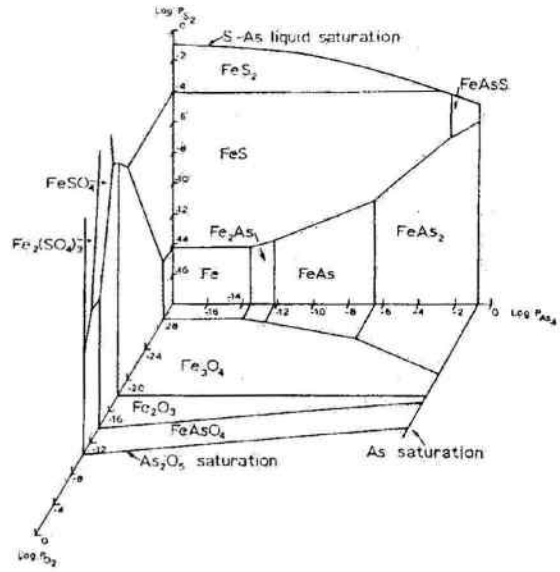

Figura N°5: Diagrama de predominancia de área del sistema Fe-As-O-S a 798 K

TRABAJO EXPERIMENTAL

La Figura N°6 muestra el diseño básico del equipo utilizado, el que consta básicamente de un horno eléctrico vertical, sistema de control de flujo de gases de reacción y temperatura y cámara de mezcla de gases. Además, el equipo cuenta con sistemas anexos de extracción y neutralización de gases.

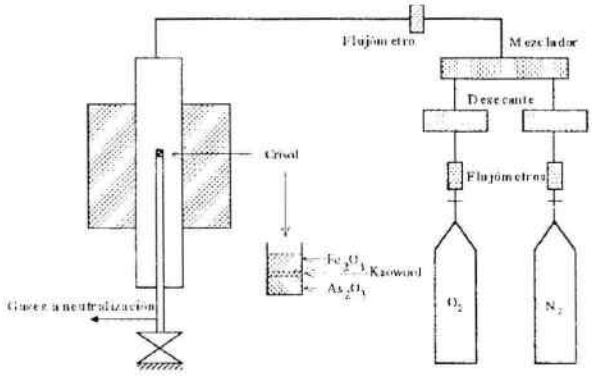

Figura N°6: Esquema de equipo experimental para estudio termodinámico.

Dentro del tubo de reacción se dispuso un crisol de 1 cm de diámetro el que contenía trióxido de arsénico en una capa inferior y óxido férrico (Fe_2O_3). Ambos reactivos (proanálisis) se ubicaban en el crisol separados por una capa de Kaowool, a fin de evitar reacciones de estado sólido. El gas de reacción (aire) se hizo fluir en contracorriente a razón de 2,5 lpm STP. Finalmente, una vez concluida cada prueba, se pesó los residuos sólidos para cuantificar las pérdidas de peso en cada caso.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se llevó a cabo experiencias a 5, 10, 15 y 30 minutos y a temperaturas de 550, 600 y 700°C. Se evaluó, además, diferentes grados de compactación de la capa de Fe_2O_3. Estas fueron: 0.78, 0.96 y 1.17 g/cc. En todos los ensayos se mantuvo constante la razón Fe/As=25, a fin de asegurar la estequiometría de la reacción.

Las pruebas realizadas a baja densidad aparente del óxido de hierro (0.78 g/cc) para los tiempos más largos resultaron en que la pérdida de peso registrada correspondía casi exclusivamente al trióxido arsenioso volatilizado en su totalidad, obteniéndose una casi nula retención de arsénico. Esto se confirmó con análisis de difracción de rayos X realizados a los residuos. Del mismo modo, en el set de pruebas a grados de compactación mayores (0.96 y 1.17 g/cc) para tiempos de 5 y 10 minutos se obtuvo idénticos resultados. La ausencia de este compuesto se debe básicamente a la alta tasa de volatilización del trióxido arsenioso. Esto se puede visualizar al comparar las presiones de vapor del trióxido de arsénico con las de otros óxidos metálicos. Así, a 1100°C estas varían de 10^{-5} a 10^{-2} atm. para óxidos tales como Sb_2O_3, MoO_3, SiO_2 y CdO, siendo, a la misma temperatura, de 1 atm. para el trióxido de arsénico (CRC Press, 1972). De este modo, para el trióxido arsenioso la tasa de volatilización es 2 a 3 ordenes de magnitud superior a la de los óxidos mencionados. Con esta información se puede estimar que la tasa de volatilización libre del As_2O_3 es del orden de varios moles/cm^2 s. Por lo tanto, en las condiciones del montaje experimental utilizado la volatilización sobrepasa en todo el rango el tiempo de contacto entre el gas producido in situ y el óxido de Fe. Para confirmar este análisis se realizaron experiencias usando un crisol cerrado, de modo tal de mantener confinado el trióxido arsenioso gaseoso y prolongar el contacto entre este y el óxido férrico sólido. Las pruebas realizadas en estas condiciones mostraron la presencia de arsenato férrico como único producto sólido formado, el que se determinó por medio de DRX (ver Figura N°7). Además del $FeAsO_4$, se encontró Fe_2O_3 (el cual se mantuvo el mismo exceso que en las pruebas anteriores, y que en Figura N°7 aparece en todos los pics de mayor intensidad que los del arsenato) y el As_2O_3 residual no reaccionado y condensado al enfriarse el crisol.

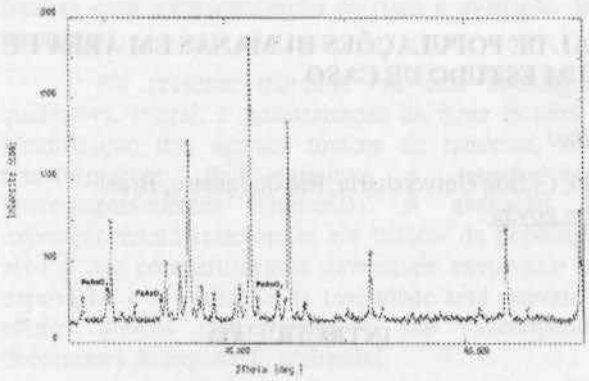

Figura N°7: Difractometría de rayos X realizado sobre las experiencias con crisol cerrado.

BIBLIOGRAFÍA

Atakagi, K. and Nishimura, T., Thermodinamic properties of compounds and aqueous species of Va elements, Metallurgical Review of MMIJ, Vol.3, p.29-48, 1996.

Chakraborti, N. and Lynch, D.C., Thermodynamics of roasting arsenopyrite, Metallurgical Transactions B, Vol.14B, p.239-251, June, 1983.

Chakraborti, N. and Lynch, D.C., Thermodynamic analysis of the As-S-O vapor system, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.24, p.39-45, 1985.

CRC Press, Handbook of Chemistry and Physics, 53rd Ed.,1972.

Hino, M. and Toguri, J.M., Arsenic activities in molten copper and molten sulfide melts, Metallurgical Transactions B, Vol.17B, p.755-761, December, 1986.

Igiehon, U.O., Terry, B.S. and Grieveson, P., Carbothermic reduction of complex sulphides containing arsenic and antimony, Trans. Instn. Min. Metall., Vol.103, p.C41-61, 1994.

Komorova, L. and Imris, I., Termodynamika v Hutníctve, Vydavatel'stvo Alfa, Bratislava, Eslovaquia, 1991.

Kumar, R. and Kay, D., Thermodinamics of the Ca-S-O, Mg-S-O and La-S-O systems at high temperature, Metallurgical Transactions B, Vol.16B, p.287, 1985.

Lynch, D.C. Activity of arsenic in copper, Metallurgical Transactions B, Vol.11B, p.623-629, December, 1980.

Pankraty, L.B. Thermodynamics properties of elements, oxides and sulfides. Bulletin 672, Bureau of Mines, United States department of the interior, p.17-28, 1982.

Shigematsu, K., Vapor pressure measurements of arsenic compounds, Metallurgical Review of MMIJ, Vol.3, p.62-63, 1996.

Skeaff, J.M., Thermochemical arsenate-oxide equilibrium in the system Fe-As-O determined electrochemically between 317 and 536°C, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.28, p.117-126, 1989.

Taylor, P.R., Yin, Z.B., Bell S.L. and Bartlett, R.W., Lime roasting of refractoy precious metal ores, EPD Congress'91, Proc. Symp. TMS Ann. Meet., p.725-742, 1991.

Ulloa, A., Sánchez, M. and Terry, B.S., Lime Roasting of enargite, The IMM Pyrometalurgy '95, p.275-283, Cambridge, UK, 1995.