

Remoción de arsénico presente en oil fly ash por lixiviación ácida

José González¹, Julissa Arguelles¹, Milagros Ojeda¹, Juan Hernández¹, Gabriela Carruyo¹
y Cezar García²

¹Laboratorio de Carbón, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia,
Maracaibo, Venezuela.

²Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta,
Maracaibo, Venezuela.

Email: amorosogonzalez@yahoo.com

Recibido: 16-05-2014 Aceptado: 23-01-2015

Resumen

El objetivo general de esta investigación es el estudio de la remoción del arsénico presente en las cenizas volantes, a través del proceso de lixiviación. La muestra utilizada corresponde a las cenizas volantes provenientes de la planta termoeléctrica “Ramón Laguna”. Este proceso de remoción comprendió: lixiviación ácida con variación de temperatura, tamaño de partícula, concentración del ácido y tiempo de contacto. Los tamaños de partículas seleccionados fueron: muestra original, -40+90 mesh y -90+160 mesh. Los agentes lixiviantes utilizados fueron ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, en 10, 20 y 30% de dilución para ambos. La cuantificación del contenido de metales, se realizó por Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). Para la óptima remoción de arsénico, las condiciones operacionales de lixiviación encontradas fueron: Ácido sulfúrico al 30%, 45°C, -90+160 mesh, 3 horas de contacto y concentración máxima removida de 0,1900 ppm, Ácido clorhídrico al 30%, 45°C, -90+160 mesh, 3 horas de contacto y concentración máxima removida de 0,2125 ppm. La remoción del arsénico es importante ya que es un gran contaminante para el hombre y el ambiente. Este proceso permite la remoción eficiente de arsénico de las cenizas volantes provenientes de la combustión del fuel oil.

Palabras clave: Cenizas volantes, arsénico, lixiviación ácida

Arsenic removal from oil fly ash by acid leaching

Abstract

The objective of this research is to study the process of removal of arsenic from fly ash, through the leaching process. The samples used correspond to fly ash from thermal power plant “Laguna Ramon.” This removal process included: acid leaching with variation of temperature, particle size, acid concentration and contact time. The particle sizes were selected: original sample, -40 +90 mesh and -90 +160 mesh. The leaching agents used were sulfuric acid and hydrochloric acid, 10, 20 and 30% dilution for both. The quantification of metal content was performed by Inductively Coupled Plasma (ICP). For optimum removal of arsenic, leaching conditions found were: 30% sulfuric acid, 45°C, -90 +160 mesh, 3 hours of exposure and maximum concentration of 0.1900 ppm removed, hydrochloric acid 30%, 45°C, -90 +160 mesh, 3 contact hours and maximum concentration of 0.2125 ppm removed. Arsenic removal is important because it is a major pollutant for humans and the environment.

Key words: Oil fly ash, arsenic, removal, acid lixiviation.

Introducción

Las cenizas volantes, también conocidas como Oil Fly Ash son generadas por las plantas termoeléctricas, las cuales utilizan combustibles fósiles, fuel oil y gas natural para la producción de vapor y energía. El Oil Fly Ash, es producto de la combustión incompleta de los materiales carbonosos conjuntamente con el residuo inorgánico, arrastrado por los gases de combustión hasta los topos de las chimeneas para la dispersión y distribución por los vientos en los alrededores a las plantas termoeléctricas.

Existen estudios epidemiológicos que demuestran el incremento de la morbilidad y mortalidad humana con el incremento de la concentración de material particulado en el aire ⁽¹⁾. La planta termoeléctrica bajo estudio se encuentra ubicada en el estado Zulia, Venezuela con una generación de 50 toneladas por mes de oil fly ash ⁽²⁾, mientras en los Estados Unidos se descargan mas de 4000 toneladas por mes de oil fly ash ⁽³⁾.

El oil fly ash presenta la siguiente composición, carbono como elemento dominante con concentración porcentual entre 64 y 87% (p/p); vanadio entre 0.50 y 5%; níquel, hierro y zinc entre 0.1 y 0.5%; y plomo, arsénico, cromo, cobre, magnesio antimonio y cadmio, concentraciones entre 20 y 10.000 ppm que podrían ser significantes para consideraciones de salud pública ⁽⁴⁾.

Las cenizas volantes expuestas a corrientes de agua generan procesos de lixiviación con la transferencia de metales y la contaminación de ríos o lagos. Estudios demuestran que el arsénico se adsorbe fuertemente a las partículas del suelo donde las cenizas volantes se depositan por la dispersión atmosférica, si embargo pueden ser desplazadas por soluciones conteniendo $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , alcanzando concentraciones máximas de 800 $\mu\text{g/l}$ comparando con la concentración de 50 μg de As/l para agua potable ⁽⁵⁾.

El objetivo de la presente investigación es analizar las condiciones operacionales bajo ensayos batch de la lixiviación de las cenizas volantes provenientes de la combustión del fuel oil en la planta termoeléctrica del estado Zulia ⁽⁶⁾.

Procedimiento experimental

Selección de la muestra

Las cenizas volantes producto de la combustión del fuel oil son obtenidas del sitio de disposición final de almacenamiento, en la planta termoeléctrica Ramón Laguna, ubicada en la Avenida Los Haticos, sector La Arreaga, Municipio Maracaibo, Estado Zulia. La cantidad de muestra utilizada para este trabajo es de 20 Kg recogidos en un envase de plástico herméticamente cerrado para evitar posibles fugas que contaminen el ambiente y la misma muestra.

Caracterización de las cenizas

Distribución granulométrica de las cenizas por tamizado

Para la distribución granulométrica se agregan en los tamices seleccionados del separador electro-mecánico una cantidad determinada de cenizas, se agitan por un tiempo de 10 minutos. Se recogen y se separan las fracciones de muestra de cada tamiz. Las granulometrías utilizadas se presentan en la tabla 1, que corresponden a las secciones mayoritarias de la separación.

Tabla 1. Granulometrías utilizadas

Tamiz (Mesh)	Muestra Original	-40 + 90	-90 + 160
--------------	------------------	----------	-----------

Cuantificación de metales por digestión ácida

La técnica de análisis utilizada para la medición de concentración de metales es la Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo de la serie ICAP, marca Thermo Electron Corporation, previa destrucción de la materia orgánica.

Destrucción de la materia orgánica

Para la destrucción de la materia orgánica se emplea el método de oxidación por vía húmeda, utilizando como reactivos el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y el ácido perclórico, todos concentrados, en una relación de volumen 10:10:1 con este fin se pesan 250 mg de cada muestra a analizar y se introducen en un balón de Kjeldahl de 100 ml. Se agregan los ácidos en la relación recomendada. El balón se calienta suavemente durante cuatro horas aproximadamente. Este proceso se suspende cuando el contenido del balón adquiera una coloración naranja cristalina, lo cual es indicativo de la eliminación de la materia orgánica.

La solución resultante se filtra y se diluye con agua desionizada en un balón aforado de 50 ml. Se trasvasa a un envase de polietileno de 70 ml y se mantiene para su posterior análisis ⁽⁷⁾.

Ensayo de lixiviación

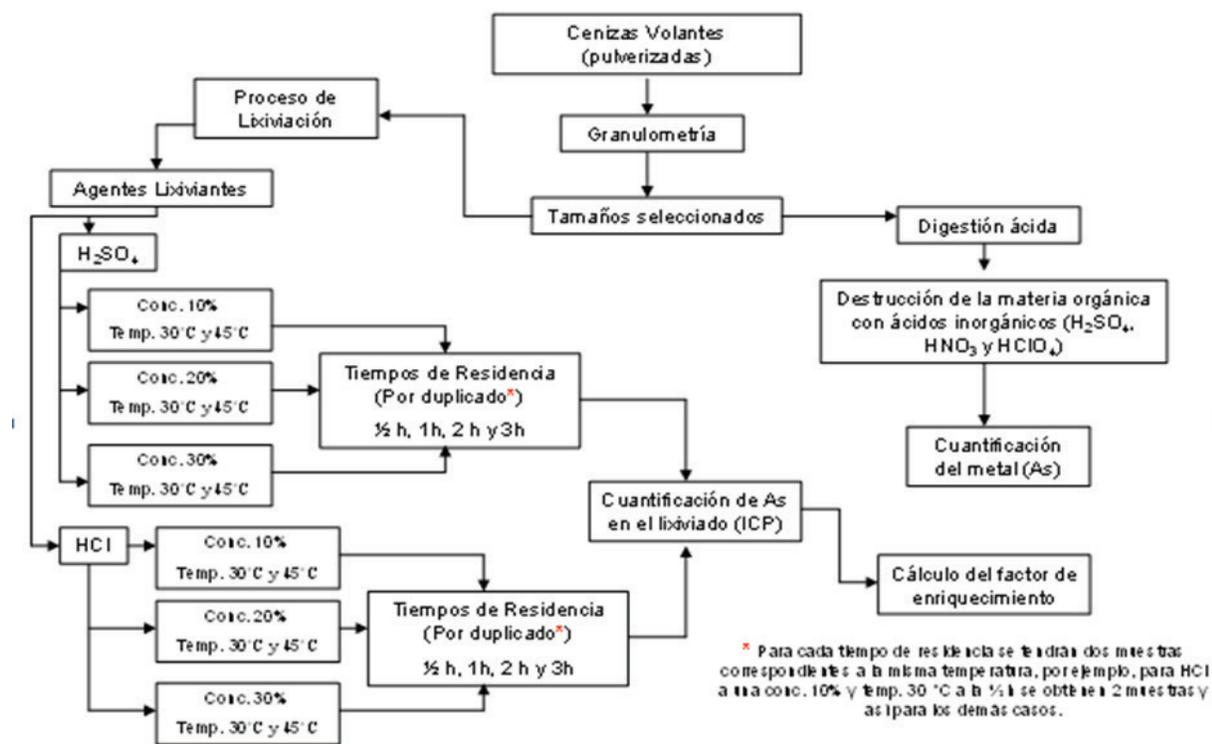
Proceso de Extracción

El proceso de extracción de los metales de las muestras de cenizas volantes, se realiza mediante ensayos cinéticos de lixiviación en caliente utilizando como agentes lixiviantes ácidos inorgánicos como H₂SO₄ y HCl, bajo concentraciones óptimas (10%, 20% y 30%). Las temperaturas a considerar son: 30°C y 45°C para el análisis cinético del factor de enriquecimiento. Dentro de este mismo proceso se analiza la incidencia del tamaño de partícula sobre el factor de enriquecimiento.

Lixiviación ácida

Para los ensayos cinéticos de lixiviación ácida se utiliza, un matraz erlenmeyer de 125 ml de capacidad donde se colocan 2 g de muestra a la cual se le agrega la solución lixivante en una densidad de mezcla 1:10 (cenizas / ácido), un magneto de agitación y se tapa. Sobre la plancha de agitación y calentamiento se coloca un vaso de precipitado con agua y se lleva a la temperatura correspondiente (30°C y 45°C) dependiendo del caso, la cual se mantiene en todo el proceso. Una vez alcanzada la temperatura se introduce dentro del matraz y se inicia el proceso de agitación, durante períodos de tiempo de media hora, una hora, dos horas y tres horas. Una vez culminado el proceso de lixiviación, se filtra la solución resultante, se toman 10 ml del filtrado, se vierten en un balón aforado de 50 ml, se diluyen con agua desionizada hasta enrasar y se trasvasa a los envases de polietileno de 60 ml los cuales se mantienen refrigerados para su respectivo análisis mediante el espectrómetro ICP. En la Figura 1 se muestra el diagrama del proceso experimental de lixiviación ácida del oil fly ash para la remoción de arsénico.

Figura 1. Diagrama del proceso experimental.



Discusión de resultados

En la tabla 2 se muestra la determinación de Arsénico para los distintos tamaños de partículas a saber: Muestra Original, -40 + 90 mesh y -90 + 160 mesh. El contenido del metal de interés fue de 0,2105 ppm de As para la Muestra Original, 0,1185 ppm de As para un tamaño de partícula de -40 + 90 mesh y de 0,2825 ppm de As para -90 + 160 mesh. Puede observarse que la mayor concentración de As previa destrucción de la materia orgánica corresponde a la muestra de menor tamaño (-90 + 160 mesh).

Tabla 2. Determinación de Arsénico por Emisión Atómica con plasma inductivamente acoplado previa destrucción de la materia orgánica.

Tamaño de partícula (Mesh)	Arsénico (ppm)
Muestra Original	0,2105
- 40 + 90	0,1185
- 90 + 160	0,2825

En las tablas 3-8 se presentan la concentración del arsénico en la fase del agente lixiviante, ácido sulfúrico H_2SO_4 , como función del tiempo de residencia para las diferentes condiciones operacionales de granulometría, temperatura de mezcla y grado de concentración del ácido.

Tabla 3. Efecto del tiempo de residencia y de la concentración de la solución lixivante en la remoción de arsénico.

Solución lixivante: H₂SO₄			
Tamaño de partícula: Muestra original			
Concentración del Ácido	Tiempo de residencia (h)	Concentración lixiviada (ppm) 30°C	Concentración lixiviada (ppm) 45°C
10	½	0.0707	0.0831
	1	0.0823	0.0833
	2	0.0825	0.0835
	3	0.0826	0.0836
20	½	0.0837	0.0838
	1	0.0841	0.0843
	2	0.0843	0.0846
	3	0.0845	0.0849
30	½	0.0837	0.0859
	1	0.0893	0.0894
	2	0.0896	0.0897
	3	0.0897	0.0899

Tabla 4. Efecto del tiempo de residencia y de la concentración de la solución lixivante en la remoción de arsénico.

Solución lixivante: H₂SO₄			
Tamaño de partícula: -40+90 mesh			
Concentración del Ácido	Tiempo de residencia (h)	Concentración lixiviada (ppm) 30°C	Concentración lixiviada (ppm) 45°C
10	½	0.0432	0.0472
	1	0.0473	0.0476
	2	0.0478	0.0481
	3	0.0480	0.0486
20	½	0.0513	0.0565
	1	0.0562	0.0580
	2	0.0594	0.0596
	3	0.0596	0.0599
30	½	0.0600	0.0604
	1	0.0710	0.0712
	2	0.0712	0.0715
	3	0.0714	0.0716

Tabla 5. Efecto del tiempo de residencia y de la concentración de la solución lixivante en la remoción de arsénico.

Solución lixivante: H₂SO₄			
Tamaño de partícula: -90+160 mesh			
Concentración del Ácido	Tiempo de residencia (h)	Concentración lixiviada (ppm) 30°C	Concentración lixiviada (ppm) 45°C
10	½	0.1644	0.1791
	1	0.1650	0.1831
	2	0.1656	0.1851
	3	0.1680	0.1860
20	½	0.1700	0.1865
	1	0.1710	0.1870
	2	0.1712	0.1873
	3	0.1714	0.1875
30	½	0.1716	0.1880
	1	0.1720	0.1885
	2	0.1724	0.1889
	3	0.1726	0.1900

Tabla 6. Efecto del tiempo de residencia y de la concentración de la solución lixivante en la remoción de arsénico.

Solución lixivante: HCl			
Tamaño de partícula: Muestra original			
Concentración del Ácido	Tiempo de residencia (h)	Concentración lixiviada (ppm) 30°C	Concentración lixiviada (ppm) 45°C
10	½	0.0908	0.0942
	1	0.0914	0.0952
	2	0.0918	0.0960
	3	0.0920	0.0975
20	½	0.0978	0.0982
	1	0.0980	0.0985
	2	0.0985	0.0990
	3	0.0986	0.0992
30	½	0.0980	0.0984
	1	0.0985	0.0988
	2	0.0988	0.0990
	3	0.0990	0.0996

Tabla 7. Efecto del tiempo de residencia y de la concentración de la solución lixivante en la remoción de arsénico.

Solución lixivante: HCl			
Tamaño de partícula: -40+90 mesh			
Concentración del Ácido	Tiempo de residencia (h)	Concentración lixiviada (ppm) 30°C	Concentración lixiviada (ppm) 45°C
10	½	0.0546	0.0582
	1	0.0574	0.0588
	2	0.0588	0.0590
	3	0.0590	0.0594
20	½	0.0630	0.0635
	1	0.0652	0.0655
	2	0.0655	0.0658
	3	0.0656	0.0660
30	½	0.0635	0.0664
	1	0.0640	0.0666
	2	0.0642	0.0668
	3	0.0644	0.0670

Tabla 8. Efecto del tiempo de residencia y de la concentración de la solución lixivante en la remoción de arsénico.

Solución lixivante: HCl			
Tamaño de partícula: -90+160 mesh			
Concentración del Ácido	Tiempo de residencia (h)	Concentración lixiviada (ppm) 30°C	Concentración lixiviada (ppm) 45°C
10	½	0.1893	0.2016
	1	0.1971	0.2108
	2	0.1990	0.2115
	3	0.2020	0.2118
20	½	0.1902	0.2020
	1	0.1991	0.2112
	2	0.2043	0.2118
	3	0.2060	0.2122
30	½	0.1915	0.2032
	1	0.1995	0.2115
	2	0.2050	0.2122
	3	0.2070	0.2125

La tabla 3 y en forma gráfica las figuras 2-7 corresponden al tamaño de partícula de la muestra original a las temperaturas de 30°C y 45°C respectivamente; la tabla 4 corresponde a la fracción granular dado por los tamices -40+90 mesh a las temperaturas de 30°C y 45°C respectivamente; y la tabla 5 corresponde a la fracción pulverizada de las cenizas volantes dado por los tamices -90+160 mesh a las temperaturas de 30°C y 45°C.

Figura 2. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 30°C, granulometría: muestra original y lixiviante: H₂SO₄ al 10%.

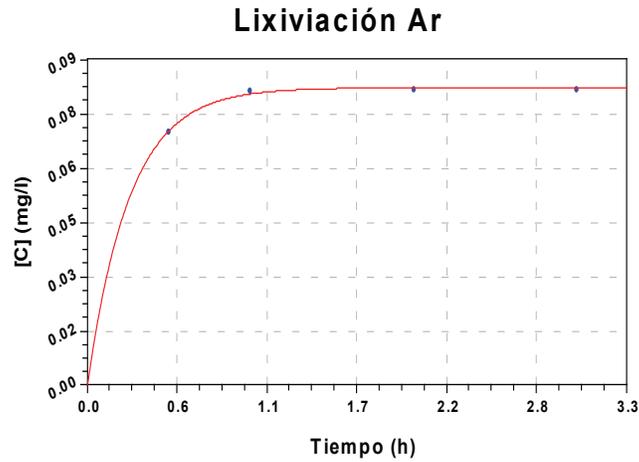


Figura 3. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 30°C, granulometría: muestra original y lixiviante: H₂SO₄ al 20%.

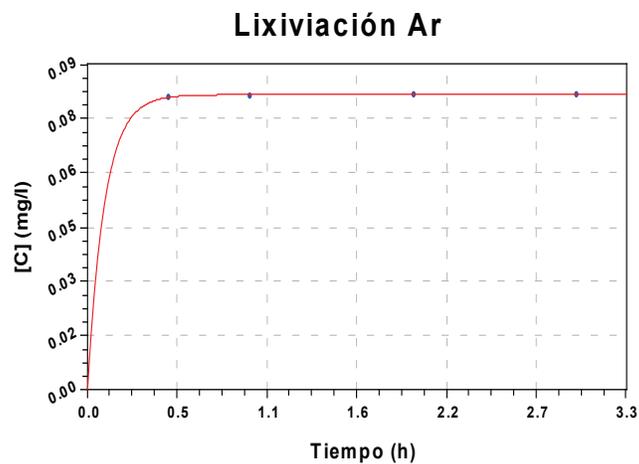


Figura 4. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 30°C, granulometría: muestra original y lixiviante: H₂SO₄ al 30%.

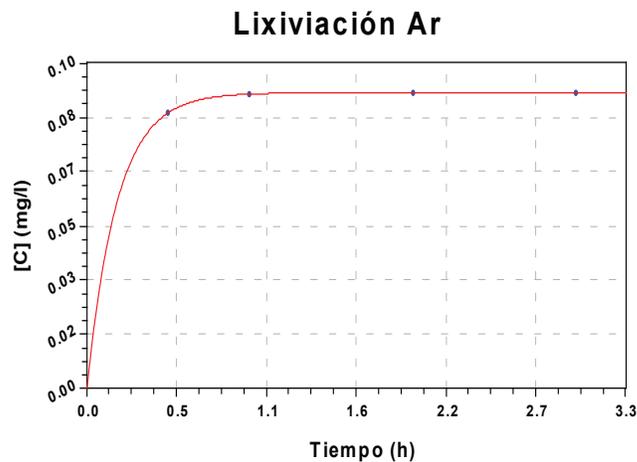


Figura 5. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 45°C, granulometría: muestra original y lixiviante: H₂SO₄ al 10%.

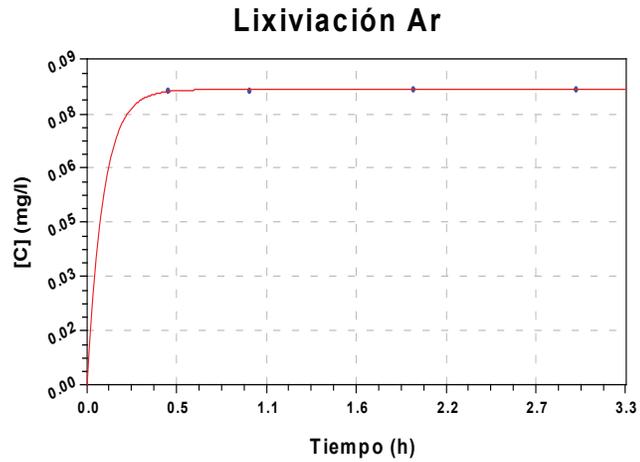


Figura 6. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 45°C, granulometría: muestra original y lixiviante: H₂SO₄ al 20%.

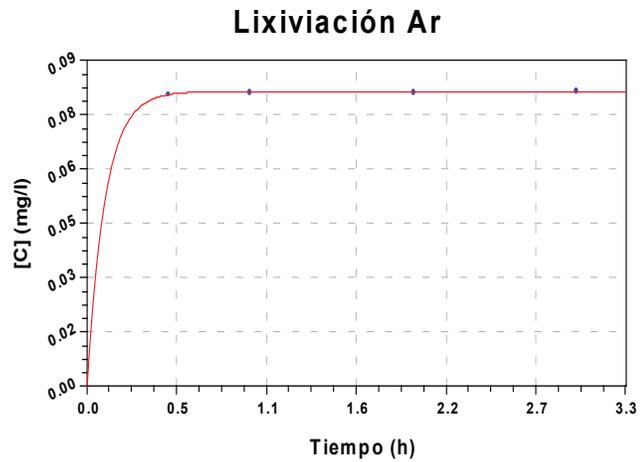
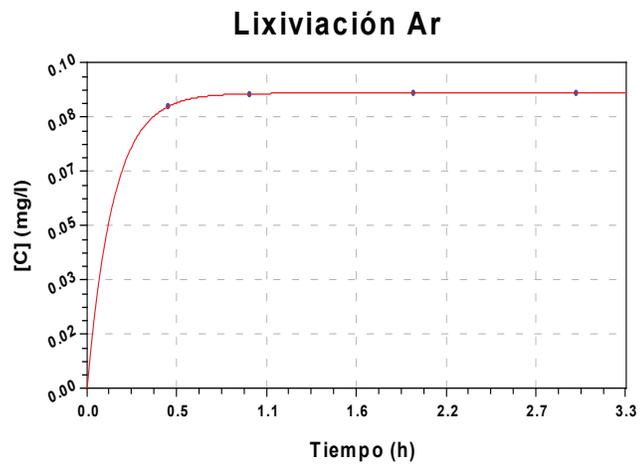


Figura 7. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 45°C, granulometría: muestra original y lixiviante: H₂SO₄ al 30%.



En general, la concentración de arsénico se incrementa con el tiempo de residencia de la mezcla cenizas-agente lixivante como resultado de los mecanismos mixtos de transferencia de masa por disolución y difusión hasta alcanzar las condiciones estacionarias para tiempos mayores de 1 hora. Del análisis de los valores estacionarios que representan los máximos valores de arsénico separados por lixiviación ácida bajo las condiciones operacionales de los ensayos experimentales, se presentan así:

De las figuras 2-4, se destacan los valores estacionarios del arsénico en función del agente lixivante, H_2SO_4 , a las concentraciones 10%, 20% y 30% resultaron 0.08296 ppm, 0.08430 ppm y 0.08963 ppm. Si se comparan estos valores estacionarios del arsénico en soluciones ácidas con el valor máximo de 0.010 ppm como la concentración máxima de arsénico en agua potable según la Organización Mundial de la Salud (OMS), los mismos se ubican entre 8 a 9 veces la concentración del arsénico en el lixiviado, representando las cenizas volantes un riesgo potencial a la salud pública. Los valores estacionarios de As en el lixiviado se incrementan con el grado de concentración del ácido H_2SO_4 en la fase acuosa, con los factores de enriquecimiento de 39.09%, 39.95% y 42.58% para las concentraciones de 10%, 20% y 30% de H_2SO_4 en fase acuosa, respectivamente. La variación de la concentración de As en la solución lixivante se expresa por la ecuación de transferencia de masa en fase líquida,

$$\text{En forma diferencial, } \frac{dC}{dt} = K_L a (C^* - C) \quad (i)$$

$$\text{En forma integrada, } C = C^* (1 - e^{-k_L a t}) \quad (ii)$$

Donde, C^* es la concentración estacionaria o de equilibrio del As, ppm; $K_L a$ es el coeficiente de transferencia de masa del As en la fase líquida lixivante, s^{-1} ; t tiempo de residencia, s; C concentración de As en fase líquida a cualquier tiempo, ppm. El ajuste numérico con un error standard de 0.0007145 y un coeficiente de correlación de 0.9998517, señala los siguientes parámetros de transferencia; para el grado de concentración de 10% de H_2SO_4 ,

$$C = 0.08296(1 - e^{-0.0645t}) \quad (iii)$$

mientras, para el grado de concentración de 20% de H_2SO_4 ,

$$C = 0.08430(1 - e^{-0.1592t}) \quad (iv)$$

y para el grado de concentración del 30% de H_2SO_4 ,

$$C = 0.08963(1 - e^{-0.09048t}) \quad (v)$$

En las figuras 5-7 se muestra la concentración del arsénico en la fase lixivante del ácido H_2SO_4 como función del tiempo de residencia para la granulometría muestra original y temperatura de 45°C, con variación del grado de concentración del ácido. Los valores estacionarios como valores de equilibrio del proceso de lixiviación, a partir del ajuste numérico, resultaron 0.08367 ppm, 0.08496 ppm y 0.08996 ppm para las concentraciones de 10%, 20% y 30% de H_2SO_4 en fase lixivante respectivamente, que resultan equivalentes a los factores de enriquecimiento de 39.65%, 40.19% y 42.62%. El ajuste numérico con un error standard de 0.0001512 y un coeficiente de correlación de 0.9999938, para el grado de concentraciones de 10% de H_2SO_4 a la temperatura de 45°C, revela los siguientes parámetros de transferencia,

$$C = 0.08367(1 - e^{-0.6694t}) \quad (vi)$$

para el grado de concentración de 20% de H_2SO_4 ,

$$C = 0.08496(1 - e^{-0.1519t}) \quad (vii)$$

y para grado de concentración del 30% de H_2SO_4 ,

$$C = 0.08996(1 - e^{-0.1044t}) \quad (viii)$$

Las variables operacionales muestran las siguientes relaciones: la concentración del arsénico en la solución acuosa aumenta con el incremento del tiempo de residencia hasta los valores estacionarios,

aumenta con el incremento del grado de concentración del H_2SO_4 en la solución lixivante, aumenta con el incremento de la temperatura de la solución lixivante. La elevación de la temperatura favorece la mayor disolución y más altos coeficientes de Difusividad, observándose en consecuencia altas velocidades de lixiviación para tiempos cortos de residencia; así por ejemplo, para el tiempo de residencia de 30 minutos, la concentración del arsénico a la temperatura de $30^\circ C$ es 0.0707 ppm, comparado con la concentración de 0.0831 ppm a la temperatura de $45^\circ C$.

Las tabla 4 presentan la concentración del arsénico en la solución ácida lixivante para las cenizas volantes de tamaño -40+90 mesh, a las temperaturas de $30^\circ C$ y $45^\circ C$ respectivamente. Esta fracción de cenizas volantes corresponde a partículas granulares, con un contenido de arsénico de 0.1185 ppm, esto es, las partículas de cenizas de mayores tamaños con el menor contenido de As, según se indica en la tabla 2. La tabla muestra la variación de la concentración del As con el tiempo de residencia hasta estabilizarse hacia los valores estacionarios 0.04786 ppm, 0.05891 ppm y 0.0717 ppm para la temperatura de $30^\circ C$ y los valores estacionarios de 0.04810 ppm, 0.05925 ppm y 0.07194 ppm para la temperatura de $45^\circ C$. Los factores de enriquecimiento de As en la solución lixivante se incrementan apreciablemente con el incremento del grado de concentración del ácido, 40.39%, 49.71% y 60.50% a las concentraciones de 10%, 20% y 30% respectivamente y $30^\circ C$, mientras a la temperatura de $45^\circ C$ resultaron 40.59%, 50.00% y 60.71%. El efecto del incremento de temperatura se aprecia al inicio del proceso de lixiviación sin mayores diferencias al final del mismo; así para ilustración, a $45^\circ C$, el factor de enriquecimiento es 60.71% comparado con 60.50% para la temperatura de $30^\circ C$, una diferencia de 0.21%, obviamente el grado de concentración de la solución lixivante controla el proceso de separación sobre los efectos térmicos para el rango de estudio.

El coeficiente global de transferencia de masa para la fase líquida, $K_L a$, disminuye con el incremento del grado de concentración del ácido, mientras aumenta con el incremento de la temperatura. A la temperatura de $30^\circ C$, los coeficientes, $K_L a$, disminuyen así, $0.0775 s^{-1}$, $0.06631 s^{-1}$ y $0.0614 s^{-1}$ para las concentraciones de 10%, 20% y 30% del ácido, respectivamente. Desde el enfoque de la teoría de Doble Resistencia, podría afirmarse que: i) el proceso de lixiviación es controlado por la fase líquida lixivante para los tiempos cortos de transferencia y por la fase sólida de las cenizas volantes para los tiempos mayores a 1 hora y ii) el incremento del grado de concentración de la solución ácida lixivante favorece el control de la fase líquida y al contrario, el incremento de la temperatura favorece el control de la fase sólida. El ajuste numérico de la concentración del As en la fase líquida lixivante con un error standard de 0.0001058 y un coeficiente de correlación de 0.9999904, se expresa así para la temperatura de $30^\circ C$ y 10% de ácido H_2SO_4 ,

$$C=0.04786(1-e^{-0.0775t}) \quad (ix)$$

mientras para 20% y 30%, respectivamente:

$$C=0.05891(1-e^{-0.06631t}) \quad (x)$$

$$C=0.0717(1-e^{-0.0614t}) \quad (xi)$$

Las tabla 5 presentan los resultados de lixiviación ácida para las cenizas volantes de tamaño -90+160 mesh, a las temperaturas de $30^\circ C$ y $45^\circ C$ respectivamente. Según se muestra en la tabla 1, la mayor cantidad de As se concentra en la fracción de cenizas volantes de menor tamaño, la porción pulverizada en los tamices -90+160 mesh. Las concentraciones de arsénico en la fase ácida lixivante se incrementa como consecuencia de la mayor concentración de As en las cenizas volantes, representando las máximas concentraciones de As en comparación con los valores obtenidos para las otras fracciones de tamaño de las cenizas. El rango de las concentraciones de As en la solución ácida lixivante a la temperatura de $30^\circ C$ resultó entre 0.1662 ppm y 0.1723 ppm, mientras a la temperatura de $45^\circ C$ resultó entre 0.1852 ppm y 0.1891 ppm, si se comparan con la concentración máxima de As en agua potable de 0.010 ppm, se destaca el riesgo potencial de contaminación a la salud pública que representan las cenizas

zas volantes expuestas a procesos naturales de lixiviación. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) clasifica el arsénico como cancerígeno en el grupo A debido a la evidencia de sus efectos adversos sobre la salud. La exposición a una concentración de arsénico de 0.05 ppm puede causar 31.33 casos de cáncer de la piel por cada 1000 habitantes.

El proceso de separación por lixiviación ácida de las cenizas volantes de tamaño -90+160 mesh exhibió los mayores valores de los factores de enriquecimiento de arsénico por parte de la solución ácida lixivante para todas las granulometrías de las cenizas volantes. A 30°C, los factores de enriquecimiento resultaron 58.83%, 60.60% y 60.99% para las concentraciones del ácido H₂SO₄ de 10%, 20% y 30% respectivamente. Del análisis de los resultados anteriores se aprecia el mayor efecto atribuible al incremento de la temperatura, asociado al incremento de la solubilidad y del coeficiente de difusividad del arsénico a través de las partículas pequeñas de las cenizas volantes, mientras el efecto del incremento de la concentración de ácido H₂SO₄ es ligeramente apreciable entre 1.77% y 2.16%. El ajuste numérico para la concentración de As a la temperatura de 30°C se expresa así:

$$C=0.1662(1-e^{-0.1474t}) \text{ para } 10\% \text{ de } H_2SO_4 \quad (\text{xii})$$

$$C=0.1712(1-e^{-0.1647t}) \text{ para } 20\% \text{ de } H_2SO_4 \quad (\text{xiii})$$

$$C=0.1723(1-e^{-0.1799t}) \text{ para } 30\% \text{ de } H_2SO_4 \quad (\text{xiv})$$

Mientras para la temperatura de 45 °C:

$$C=0.1852(1-e^{-0.1131t}) \text{ para } 10\% \text{ de } H_2SO_4 \quad (\text{xv})$$

$$C=0.1873(1-e^{-0.1811t}) \text{ para } 20\% \text{ de } H_2SO_4 \quad (\text{xvi})$$

$$C=0.1891(1-e^{-0.1694t}) \text{ para } 30\% \text{ de } H_2SO_4 \quad (\text{xvii})$$

En las tablas 6-8 se presentan la concentración de arsénico en la fase del agente lixivante, ácido clorhídrico HCl, como función del tiempo de residencia para las diferentes condiciones operacionales de granulometría, temperatura de mezcla y grado de concentración del ácido. La tabla 8 y en forma gráfica las figuras 8-13 corresponden al tamaño de partícula de la muestra original a las temperaturas de 30°C y 45°C. Del análisis de las figuras se destacan los siguientes resultados:

Figura 8. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 30°C, granulometría: muestra original y lixivante: HCl al 10%.

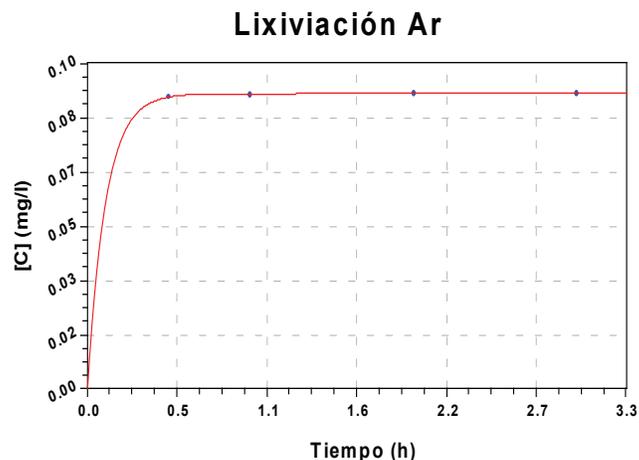


Figura 9. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 30°C, granulometría: muestra original y lixiviante: HCl al 20%.

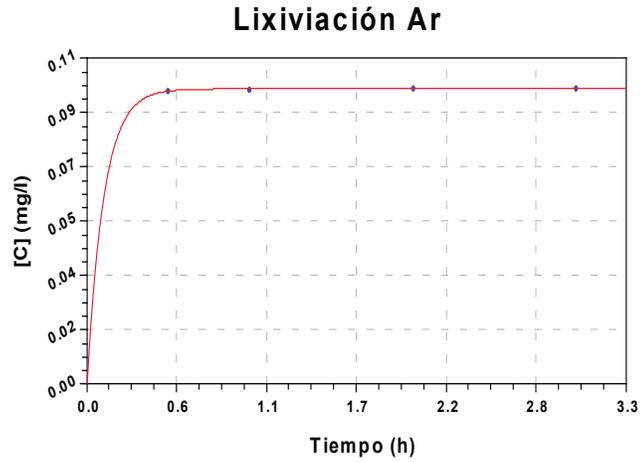


Figura 10. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 30°C, granulometría: muestra original y lixiviante: HCl al 30%.

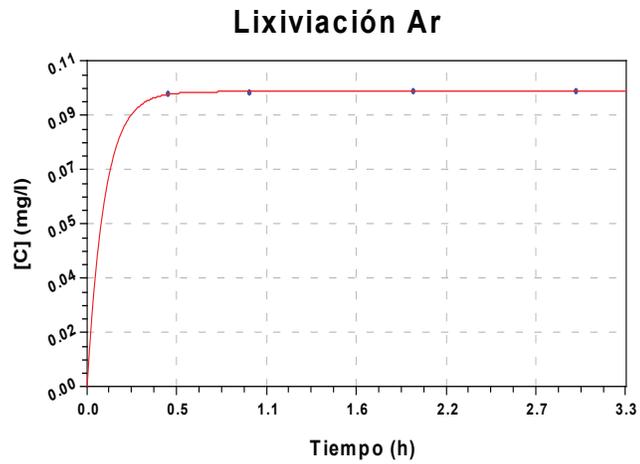


Figura 11. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 45°C, granulometría: muestra original y lixiviante: HCl al 10%.

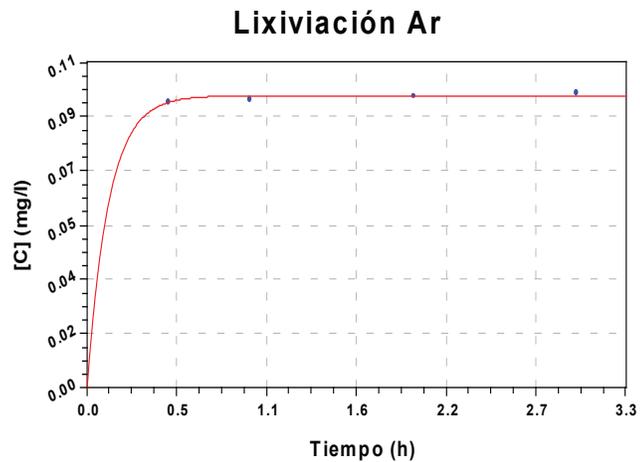


Figura 12. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 45°C, granulometría: muestra original y lixiviante: HCl al 20%.

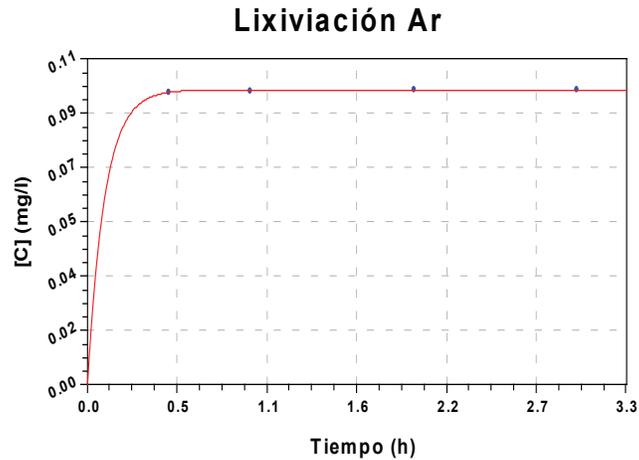
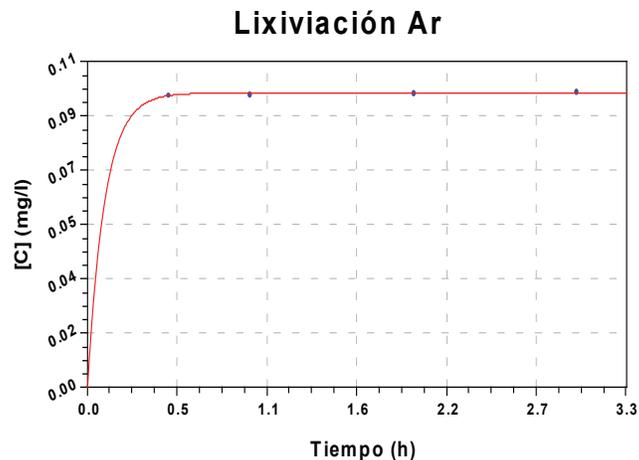


Figura 13. Concentración de arsénico versus tiempo de residencia temperatura 45°C, granulometría: muestra original y lixiviante: HCl al 30%.



- i) La concentración de As en la fase lixivante del ácido clorhídrico se incrementa de manera exponencial hasta el valor estacionario de equilibrio conforme al incremento del tiempo de residencia. A cada condición operacional de concentración de ácido, temperatura del sistema y la granulometría de las cenizas volantes la concentración del As se expresa por la ecuación de transferencia en la fase líquida, $C=C^*(1-e^{-kLa,t})$.
- ii) Los factores de enriquecimiento de As en la fase lixivante se incrementa con el aumento del grado de concentración del ácido, para la granulometría de tamaño original a 30°C, los valores estacionarios resultaron 0.0920 ppm, 0.0986 ppm y 0.0990 ppm a las concentraciones de 10%, 20% y 30% de HCl respectivamente, equivalente a los factores de enriquecimiento de 43.71%, 46.84% y 47.03%.
- iii) La concentración de As en la solución lixivante se incrementa con aumento de la temperatura del sistema. Así, para la granulometría de muestra original, los valores estacionarios resultaron 0.0975 ppm a 45°C en comparación con 0.0920 ppm a 30°C, con factores de enriquecimiento de 46,32% y 43.71% para el ácido clorhídrico al 10% de concentración. Los factores de enriquecimiento de As

en la solución lixivante a la temperatura de 45°C se incrementan suavemente con el incremento del grado de concentración del ácido clorhídrico, 46.32%, 47.13% y 47.32% a las concentraciones de 10%, 20% y 30%, respectivamente.

- iv) De la misma manera, como se distribuye el arsénico en las distintas fracciones de tamaño de las cenizas volantes las máximas concentraciones de As son generadas por la lixiviación ácida de las cenizas volantes de menor tamaño, fracciones pulverizadas de tamaño -90+160 mesh, las menores concentraciones de As son generadas por la lixiviación ácida de las cenizas volantes de mayor tamaño, fracciones granular de tamaño -40+90 mesh; las concentraciones intermedias de As se representan por la muestra de tamaño original.
- v) Las concentraciones de As en la lixiviación ácida de la fracción pulverizada de tamaño -90+160 mesh, resultaron con los siguientes valores estacionarios 0.2020 ppm, 0.2060 ppm y 0.2070 ppm a 30°C, mientras a 45°C: 0.2118 ppm, 0.2122 ppm y 0.2125 ppm. Los factores de enriquecimiento de As en la solución lixivante, resultaron 71.50 %, 72.92% y 73.27% a 30°C para las concentraciones de 10%, 20% y 30% del ácido HCl y 74.97%, 75.12% y 75.22% a 45°C, correspondientemente.
- vi) Los resultados comparativos entre los agentes lixiviantes, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, en atención a las condiciones estacionarias y factores de enriquecimiento del As en solución, demuestran que el ácido clorhídrico reporta mayor separación de As desde las cenizas volantes. Así, a 30°C y 30% de HCl la concentración estacionaria es 0.2070 ppm con un factor de enriquecimiento de 73.27% comparando con 0.1726 ppm y 61.09% para H₂SO₄. Para 45°C, los valores resultan 0.2125 ppm y 75.22% para HCl comparado con 0.1900 ppm y 67.25%.

Conclusiones

Del análisis de resultados se derivan las siguientes conclusiones.

- i) Las cenizas volantes presentan una granulometría mayoritaria distribuida entre las fracciones de tamaño, dadas por los tamices -40+90 mesh y -90+160 mesh. La concentración de arsénico en la muestra original es 0.2105 ppm; 0.1185 ppm en la granulometría -40+90 mesh y 0.2825 ppm en la granulometría -90+160 mesh.
- ii) De la misma manera como se distribuye el arsénico en las distintas fracciones de tamaño de las cenizas volantes, las máximas concentraciones de As son generadas por la lixiviación ácida de las cenizas volantes de menor tamaño, la fracción pulverizada de tamaño -90+160 mesh; las menores concentraciones de As son generadas por la lixiviación ácida de las cenizas volantes de mayor tamaño, la fracción granular de tamaño -40+90 mesh.
- iii) De los resultados comparativos entre los agentes lixiviantes, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, en atención a las concentraciones estacionarias y factores de enriquecimiento del As en solución, demuestran que el ácido clorhídrico genera la mayor separación del arsénico desde las cenizas. Así a 30°C, 30% de HCl, la concentración estacionaria es 0.2070 ppm con un factor de enriquecimiento de 73.27% comparado con 0.1726 ppm y 61.09% para 30% de H₂SO₄.
- iv) El efecto de las variables operacionales sobre la lixiviación ácida de las cenizas volantes:
 - a) La concentración de As en la solución lixivante se incrementa de manera exponencial con el incremento del tiempo de residencia hasta el valor estacionario de equilibrio;
 - b) La concentración de As en la solución lixivante se incrementa con el aumento del grado de concentración del ácido y con el aumento de la temperatura del sistema.

Referencias bibliográficas

1. Samit, JM; Dominic, F; Curriero, FC; Coursac, I; Zeper, L. Fine particulate air pollution and mortality in 20 US Cities, 1989-1994, *N Engl J Med* 343, 1742-1749, 2000.
2. García, C; González, J.; Machado, A.; Rincón, C.; Villalobos, E. y Martínez K. Concentración de Vanadio y Níquel en cenizas volantes por combustión controlada. *Revista Inter-Ciencia*, Vol. 29, No. 9, 504-509, Septiembre 2004.
3. U. S. Environmental Protection Agency, National air Pollutant Emission Trends, 1990-1992, EPA – 454/R-93-032. Research Triangle Park, NC. US. Environmental Protection Agency, 1992.
4. Huffman, G.; Huggins, F., Shah N. and Huggins, R. Characterization of fine particulate matter produced by combustion of residual fuel oil. *J. Air & Waste Management Assoc.* Vol. 50, pages 1106-1114, July 2000.
5. Qafoku, N.P.; Kukier, H.; Summer, M.E; Miller, W.P. and Radcliffe, D.E. Arsenate displacement from fly ash in amorded soils. *Water, air and soil pollution*, Vol. 114, No. 1-2, pages 185-198, 1999.
6. Arguelles, J; Ojeda, M. Remoción del arsénico en las cenizas volantes producto de la combustión del fuel oil. Trabajo especial de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia, 119 páginas, Octubre 2007.
7. Piña, L.; Dorante, E.; García, C.; González, J. y Martínez, K. Efecto de las variables operacionales en la lixiviación ácida de metales pesados presentes en el fly ash. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 27, No. 1, 33-40, 2004.