



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

DISEÑO Y ESTUDIO DE PREFACTIBILIDAD TÉCNICA Y ECONÓMICA
DE UNA PLANTA PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DISUELTO
EN UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE ÁCIDO SULFÚRICO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CARLOS ROBERTO AGUILERA MONTERROSA

PROFESOR GUÍA:

LEANDRO HERRERA ZEPPELIN

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

CÉSAR SÁEZ NAVARRETE

JORGE CASTILLO GUZMÁN

SANTIAGO DE CHILE

MARZO 2011

RESUMEN

Los yacimientos minerales contienen especies valiosas a menudo acompañadas de arsénico. La problemática del arsénico que es posible encontrar en la minería chilena, sustentada en la dificultad de la remoción de las especies con arsénico, incentivo el estudio de una nueva tecnología que utiliza ácido sulfhídrico, para formar sulfuros insolubles que sean fáciles de remover.

- $2HAsO_2 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 4H_2O$
- $2H_3AsO_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6H_2O$
- $2H_3AsO_4 + 5H_2S \longrightarrow As_2S_5 + 8H_2O$

La tecnología que se plantea, aborda la remoción de arsénico de una línea de descarte de $10\text{ m}^3/h$ compuesta por 300 g/l de H_2SO_4 y 20 g/l de As. Esta corresponde a un ejemplo de lo que se podría encontrar comúnmente en las plantas de fundiciones de cobre, donde actualmente la solución utilizada genera un gran volumen de descarte, por consiguiente una gran carga ambiental, junto con no permitir la reutilización del H_2SO_4 .

Se diseñó una planta que permitió la remoción del arsénico. Se utilizó un estudio experimental realizado por A.L. Fauquet en la Pontificia Universidad Católica de Chile, que entregó como resultado una constante cinética desde la cual se desprendió un modelo cinético, y por lo tanto, los datos necesarios para poder proponer una planta y realizar el balance de masa respectivo.

El estudio fisicoquímico guiado por el modelo cinético del sistema, permitió concluir que el proceso está limitado por las reacciones de formación de sulfuros y no por la transferencia de masa (la absorción del ácido sulfhídrico a la solución). Por lo tanto, se propuso un diseño que contempla 2 líneas de 4 reactores en serie cada una, cada reactor tiene un volumen de 730 m^3 , los que en su interior tienen 2 bombas de inmersión con eyector, ubicadas estratégicamente, de manera tal de asegurar una mezcla homogénea y minimizar los volúmenes muertos. El tiempo de residencia logrado en cada línea es de 584 horas, y una conversión hacia la formación de sulfuros de 74,7%.

El DFP lo completa una columna empacada que permite desorber $H_2S_{(ac)}$ que no alcanzó a reaccionar, un decantador y 2 filtros prensa en paralelo.

Como resultados principales: Se obtiene un reciclo de $2,97\text{ t/h}$ de H_2SO_4 de un total de 3 t/h . Además, se reduce el volumen a enviar a un operador autorizado para su disposición final de $4,16\text{ t/h}$ a $0,41\text{ t/h}$.

Los análisis realizados, permiten concluir a *priori*, que tanto económica como técnicamente la tecnología planteada es factible, siendo necesario continuar el trabajo mediante pruebas de laboratorio y de plantas pilotos que permitan aumentar la precisión, disminuir el riesgo, y culminar con la construcción de una planta industrial.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres: Sussy Monterrosa Torres y Carlos Aguilera Bascuñán, por preocuparse toda mi vida de que tuviera la mejor educación posible. Junto a ellos siempre estuvieron mis hermanos: Nicolás, Rodrigo y Gabriel, este último hoy luchando por lo que yo comencé hace 6 años. A él le dedico esta memoria, que sirva de incentivo para los momentos de flaqueza, este es un gran testimonio de que sí se puede.

A mi polola, Carla Álvarez Zúñiga, por ser, lejos, lejos, la mejor compañía que pude tener estos 6 años. Sin ella, todo hubiese sido más difícil.

Al resto de mi familia, sobre todo a mi tía Jessica Celis y mi tata Enrique Celis, por acompañarme durante los 24 años de vida que tengo, y preocuparse que jamás me faltara algo.

A los amigos que hice en la Universidad: Osvaldo Rodríguez, Sylvio Rieloff, Francisca Espinoza, Diego Guiachetti, Felipe Zúñiga, entre otros, por todas las tardes que pasamos y las risas que compartimos.

A mis amigos de toda la vida, especialmente a Ricardo Méndez, Jaime Pino, Felipe Crisóstomo, Luis Cruz, Mario Díaz e Ignacio González, por el tiempo vivido, un largo camino lleno de recuerdos, que a pesar de todo, nunca se olvidará.

A los profesores miembros de mi comisión, por responder todas mis inquietudes y ayudarme cada vez que lo necesité. En especial a Felipe Díaz, quien me entregó parte de su tiempo sin buscar recibir nada a cambio.

Finalmente, un agradecimiento infinito a Adriana Torres, quien nunca ha dejado de preocuparse que esté bien, a ella esta Memoria, gracias por todo Nana.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Motivación	1
1.2. Antecedentes Generales	2
1.3. Alcances del Trabajo	3
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo Principal	4
2.2. Objetivos Secundarios	4
3. SELECCIÓN DE TECNOLOGÍA	5
3.1. Remoción de arsénico mediante precipitación	6
3.2. Remoción de arsénico mediante extracción por solvente	6
3.3. Remoción de arsénico mediante precipitación utilizando Ácido Sulfhídrico	7
4. ESTUDIO FISICOQUÍMICO DEL SISTEMA	8
4.1. Especiación química del RIL	8
4.2. Cinética química del contacto entre el RIL y el H_2S	11
4.2.1. Metodología	11
4.2.2. Valores de las constantes cinéticas	13
4.2.3. Valores de los parámetros que determinan la transferencia de masa	14
4.2.4. Resultados de la cinética	14
5. DIAGRAMA DE BLOQUES	19
6. DIEGRAMA DE FLUJOS	21
6.1. Flowsheet	21
7. BALANCE DE MASA	23
7.1. Balance de Masa	23
7.1.1. Caracterización del RIL	23
7.1.2. Supuestos de los equipos	23
7.1.3. Resultados del balance de masa	24
7.1.3.1. Flujo de entrada	24
7.1.3.2. Flujo recuperado para su reutilización	24

7.1.3.3. Flujo líquido de descarte	25
7.1.3.4. Formación de sulfato de calcio	25
7.1.3.5. Flujo gaseoso de descarte	26
8. PRE FACTIBILIDAD TÉCNICA Y ECONÓMICA	27
8.1. Pre factibilidad técnica	27
8.1.1. Reactores	27
8.1.2. Torre de desorción	28
8.1.3. Sedimentador	29
8.1.4. Layout preliminar	29
8.1.5. Instrumentación y control del sistema	31
8.2. Pre factibilidad económica	31
8.2.1. Ácido sulfúrico recuperado	31
8.2.2. Disminución de la carga ambiental	32
8.2.3. Arsénico removido	32
9. DISCUSIONES	33
10. CONCLUSIONES	35
REFERENCIAS	36
Anexos	39

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

Para que una planta industrial pueda operar debe cumplir con sus requisitos de diseño en el marco de las normas, reglamentos y leyes vigentes. Así, el diseño debe incorporar necesariamente los costos que significa tal cumplimiento.

La fundición de minerales sulfurados de cobre genera formas gaseosas de azufre, predominando las especies SO_2 y SO_3 dependiendo de la cantidad de oxígeno agregado. Además de las especies anteriores, el gas llevará todas otras especies gaseosas o sublimadas junto con hollín. La mitigación del impacto ambiental de la emisión de los gases sulfurados se suele conseguir mediante plantas que produzcan ácido sulfúrico utilizando la corriente gaseosa recién descrita, conocida como gases metalúrgicos. Para poder utilizar estos gases, es necesario remover las especies sublimadas (principalmente metales). Estas especies se retiran en la línea de descarte de la Planta de Ácidos a la que se agregan otras líneas residuales, y a la que se denominará de aquí en adelante como RIL, ya que corresponde al único Residuo Industrial Líquido con el que se trabajará. Se utilizan equipos como precipitadores electrostáticos, filtros, entre otros, con el fin de limpiar los gases. Todos los costos asociados a la mitigación deben ser financiados por la propia planta minera, incidiendo en el costo de producción.

Conforme se han ido profundizando los yacimientos de cobre u otros minerales en Chile, se han encontrado cada vez más especies de arsénico, destacando la Energita (Cu_3AsS_4) y la Arsenopirita ($FeAsS$); estas especies, al llegar a la etapa de fundición, subliman, apareciendo arsénico en los humos y como sulfuros, en la escoria y en el metal blanco. En el caso de lixiviados, el arsénico aparece también en fase líquida y no es del todo rechazado en la extracción.

Los polvos del Precipitador Electrostático se reciben en una solución ácida y se juntan con la línea de descarte, conformando así el RIL. El RIL contiene, si se procesan minerales con arsénico, decenas de g/l de As en aproximadamente 300 g/l de H_2SO_4 . La solución actual consiste en neutralizar la acidez con cal y llevar el sólido formado, compuesto principalmente por Sulfato de Calcio, a un filtro prensa para contratar luego a un operador autorizado para que retire los sólidos del filtro que atrapan el arsénico en una solución de pH neutra. Éste sólido, de acuerdo a las normas vigentes, conforma un residuo sólido peligroso.

La minería nacional argumenta la ausencia de tecnologías factibles técnica y económicamente para la mitigación del arsénico, existiendo así una clara oportunidad de desarrollo tecnológico. Además, la mitigación del arsénico permitirá reutilizar parte del ácido sulfúrico que se pierde actualmente, reducir el consumo de cal, y disminuir la carga ambiental.

Esta memoria se orienta, precisamente, a tal desafío tecnológico, y buscará formalizar algunas bases conceptuales para una propuesta de proceso.

1.2. Antecedentes Generales

El arsénico es un semi-metal inodoro e insípido. Sus propiedades principales se presentan en la Tabla 1.

El arsénico es considerado una sustancia tóxica. El reglamento sanitario sobre residuos peligrosos señala en el Artículo 14, que un residuo podrá ser eliminado por medio de su disposición final cuando mediante un test de lixiviación ácida TCLP¹ se reporte una concentración menor a 5 mg/l de arsénico [1].

PROPIEDAD	VALOR
Número atómico	33
Peso atómico	74.92 g/mol
Estructura electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Estados de oxidación	-3, +3, +5
Electronegatividad	2.18
Punto de ebullición	613 °C (sublima)
Densidad	4.70 – 5.78 kg/l

Tabla 1 - Propiedades fisicoquímicas principales del arsénico [2]

La exposición humana al arsénico genera problemas de salud al corto y largo plazo, destacando su carácter detonante de varios tipos de Cáncer [3].

Además, dependiendo del ambiente en que se encuentre, se puede expresar de varias formas moleculares, siendo las más relevantes para este trabajo, los ácidos, óxidos y sulfuros que se observan en la tabla 2.

CLASE	FORMAS MOLECULARES
Óxidos	$As_2^{III}O_3$ $As_2^V O_5$
Ácidos	$H_3As^{III}O_3$ ó $HAs^{III}O_2$ $H_4As^V O_3$
Sulfuros	As_2S_3 As_2S_5
Gases	H_3As

Tabla 2 - Especies de arsénico [4]

¹ Por sus siglas en ingles Toxicity Characteristic Leaching Procedure.

Uno de los grandes problemas en la remoción del arsénico radica en las solubilidades de sus diferentes formas moleculares. La Tabla 3 permite observar que tanto los óxidos como los ácidos presentan altos valores en sus solubilidades (tomando en cuenta el valor entregado por la norma), al contrario de lo que ocurre con el Sulfuro de Arsénico, el cual presenta un valor mucho menor. La Arsina o Hidruro de Arsénico a condiciones ambientales es un gas, por lo que se debe evitar la formación de esta especie.

De esta forma, es posible observar una primera alternativa para generar un desarrollo tecnológico, buscar un proceso que permita, mediante reacciones químicas, formar sulfuros de arsénico, los que por su baja solubilidad, serían fáciles de remover mediante algún sedimentador o decantador.

ESPECIE	FORMA MOLECULAR	SOLUBILIDAD [g/L]
Ácido de Arsénico (V)	$H_4As^V O_3$	170
Óxido de Arsénico (III)	$As_2^{III} O_3$	20
Arsina	H_3As	0,17
Sulfuro de Arsénico (III)	As_2S_3	0,0005

Tabla 3 – Solubilidades a pH neutro [5]

1.3. Alcances del Trabajo

Este trabajo tiene como finalidad aportar los elementos físico-químicos de una planta que permita tratar una solución de ácido sulfúrico concentrada con una presencia considerable de arsénico diluido, para conformar los fundamentos de ingeniería de la solución al problema. El diseño preliminar contempla principalmente la generación de Diagramas de Flujo proceso, el balance de masa, sugerir los elementos principales de un sistema de control y realizar el escalamiento de los equipos principales.

Adicionalmente, y para lograr tener una visión global de la solución propuesta se identificarán los elementos principales de pre factibilidad técnica y económica de la planta diseñada.

Queda fuera del alcance del trabajo, la realización del balance de energía, esto ya que en las referencias bibliográficas encontradas, se menciona que las reacciones involucradas en el proceso no son lo suficientemente exotérmicas como para necesitar enfriar algún equipo o línea, ni tampoco lo suficientemente endotérmicas como para necesitar calentar algún equipo o línea. Además, no se detallarán los calores de reacción dado que las reacciones involucradas carecen de fuentes confiables que entreguen sus valores de entalpía. En conclusión, se asumirá que la ausencia de información junto con los comentarios de las referencias bibliográficas utilizadas (que se mencionarán durante el trabajo), permiten excluir los cálculos del balance de energía.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Principal

Aportar los elementos principales de los fundamentos de diseño del análisis económico, y diseñar hasta el DFP y P&ID, una planta de remoción de un RIL conformado por una solución de 300g/l de H₂SO₄.

2.2. Objetivos Secundarios

Desarrollar un breve compendio de tecnologías para la remoción de arsénico desde descartes mineros.

Identificar las características principales entre las tecnologías encontradas e identificar los elementos de decisión fundamentales que obligan a descartarlas para el problema planteado.

Identificar la química del proceso seleccionado mediante una especiación química y posterior modelo de la cinética química, permitiendo comprender de forma completa los aspectos físico-químicos de la tecnología planteada.

Generar una propuesta de proceso mediante un diagrama de flujos para la descripción formal de una planta.

Realizar el balance de masa del proceso propuesto.

Obtener los elementos principales de diseño de operación (P&ID, lazos de control y piping principal)

Sobre la tecnología seleccionada, obtener la factibilidad técnica preliminar y aportar los elementos principales de las partidas de costo de inversión y de operación.

3. REVISIÓN DE TECNOLOGÍAS CONOCIDAS

La tecnología que se seleccione debe cumplir 2 objetivos.

- La reutilización del ácido sulfúrico contenido en el RIL.
- La remoción de arsénico, generando un volumen reducido. La disposición final seguirá utilizando a un operador autorizado, pero ahora operará sobre un volumen mucho menor.

En la Figura 1 se presenta un esquema que guiará la selección de la tecnología y será de también útil para el diseño de la planta. En primer lugar es posible apreciar un bloque correspondiente a la planta que limpia los gases metalúrgicos, esta está compuesta generalmente por precipitadores electrostáticos, filtros, entre otros equipos [6]. El insumo principal utilizado es una solución de ácido sulfúrico con una concentración de 300 g/L y encargado de remover impurezas (metales, arsénico, hollín, etcétera). Así, esta planta genera 2 flujos, el principal, correspondiente a gases sin impurezas desde el cual se producirá ácido sulfúrico, y un segundo flujo correspondiente al RIL que contiene arsénico. Se supondrá una concentración de 20 g/L de arsénico, y ausencia de otras especies.

El segundo bloque de la Figura 1 corresponde a la planta que se diseñará, esta debe generar 2 flujos, el descarte que contendrá parte del arsénico disuelto en un volumen reducido, y el ácido sulfúrico recirculado, que si bien puede contener arsénico, su concentración debe ser tal, que permita limpiar los gases.

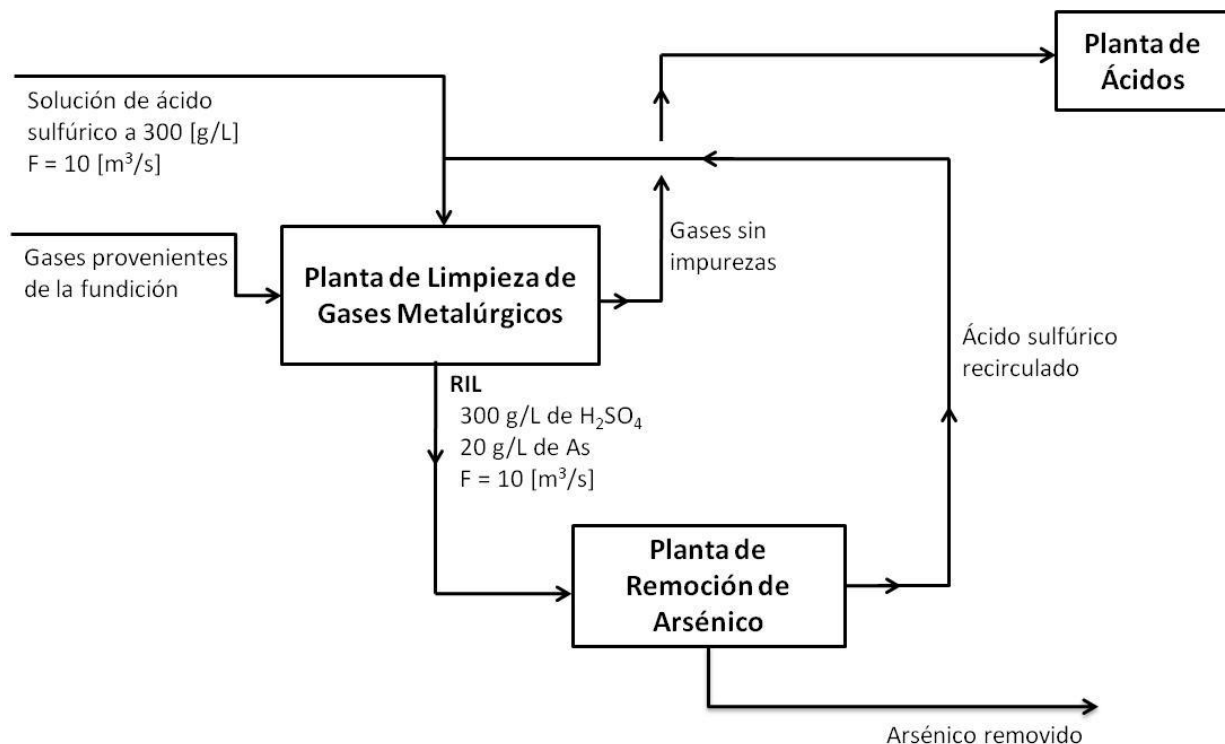


Figura 1 - Esquema para la selección de tecnologías

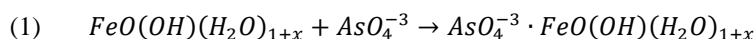
A continuación se presenta una descripción de las tecnologías existentes de mayor uso e importancia, señalando sus características principales y su factibilidad para el problema presente.

3.1. Remoción de arsénico mediante precipitación.

La formación de precipitados de arsénico es, naturalmente, una de las opciones más estudiadas, es posible encontrar varios mecanismos diferentes que buscan la formación de un precipitado, a menudo utilizando un coprecipitante como la ferrihidrita.

La ferrihidrita es conocida por tener buenas cualidades en la absorción de aniones y cationes, en los cuales se incluyen los aniones² AsO_3^{-3} y AsO_4^{-3} . La reacción (1) refleja cómo se forma el co-precipitado, este, a pH 3,5 presenta su menor solubilidad, cercana a 20 mg/l [7].

Una de las ventajas de esta tecnología es la gran estabilidad del compuesto final, ya que bajo el test de lixiviación ácido TCPL, se obtienen valores finales menores a 2 mg/l.



Se ha encontrado que el rango de pH óptimo para que ocurra la absorción es entre 3 y 5, lo que inmediatamente dificulta la utilización de este mecanismo en el problema planteado, esto se debe a que la alta concentración de ácido sulfúrico y la intención de reutilizarlo impiden aumentar el pH del RIL, el que como se podrá observar más adelante, es inferior a 1.

Existen otras formas de generar precipitados, por ejemplo la formación de arsenatos de calcio utilizando cal, pero se encuentra el mismo problema, todas las tecnologías encontradas requieren de valores altos de pH, en este, los mejores resultados se encuentran con valores de pH mayores a 5, logrando minimizar la solubilidad del arsénico bajo 30 mg/l a pH mayores a 9 [8].

Estas tecnologías son técnicamente poco atractivas para los objetivos planteados.

3.2. Remoción de arsénico mediante extracción por solvente.

La extracción por solvente corresponde a una opción moderna bastante interesante. Esta tecnología se orienta a la remoción de arsénico y otras especies no deseadas desde soluciones de electrolito utilizadas en la electro-obtención de cobre, por lo tanto es una tecnología que funciona en soluciones con altas concentraciones de ácido sulfúrico.

Existen varias especies que pueden ser utilizadas como agentes extractantes, poliglicoles, fenoles hidrofóbicos, tributil fosfato (TBP), etcétera. El TBP es uno de los más estudiados, e incluso existen instalaciones industriales en el mundo que lo utilizan. Sin embargo se ha encontrado que sólo presenta afinidad por el arsénico en su estado de oxidación 5 [9].

El TBP es, simultáneamente, un extractante de ácido sulfúrico y genera una solución demasiado diluida de arsénico, es decir, no resulta útil para los objetivos de este trabajo.

Como alternativa a este problema aparecen resinas orgánicas desarrolladas por Cyanamid Canadá Inc.

² Que como se verá más adelante, corresponderán posibles especies que se encontrarán en la LEPA

La resina Cyanex 301 contiene principalmente “bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid” y se utiliza para extraer As(III). La resina Cyanex 925 en cambio, contiene 5 isómeros de “trioctylphosphine oxide” con cadenas alquilo ramificadas y normales, y se utiliza para extraer As(V) [10].

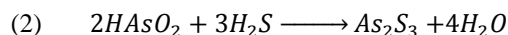
La mezcla de ambas resinas contiene un total de 19 especies y presenta buenos resultados en la remoción de As(III) y As(V) [10].

Utilizando la mezcla, existen estudios que como resultados principales obtiene remociones de un 50% a 65% en tiempos de residencia cercanos a los 5 minutos. Sin embargo todos los análisis y estudios encontrados se desarrollan en soluciones con un máximo de 200 g/l de ácido sulfúrico, es decir, un 67% del ácido que contiene el RIL. Por lo tanto, con los datos recopilados, no resulta viable utilizar esta tecnología para el RIL planteado [10].

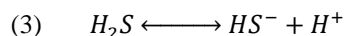
3.3. Remoción de arsénico mediante precipitación de utilizando Ácido Sulfhídrico.

Existe una propuesta que no ha sido muy estudiada, que corresponde a la formación de sulfuros de arsénico, precisamente As_2S_3 y As_2S_5 , utilizando ácido sulfhídrico (H_2S) [11].

El ácido sulfhídrico a temperatura ambiente se encuentra en estado gaseoso, por lo que su transferencia al RIL debe ocurrir en torres de absorción, reactores airlift o equipos que permitan tener una buena superficie de contacto entre la solución líquida y la gaseosa. Una vez que el ácido sulfhídrico ingresa a la solución en estado acuoso, se disocia para reaccionar con los diferentes ácidos de arsénico y así formar sulfuros de arsénico, los que a bajos pH son insolubles, pudiendo ser removidos mediante un proceso de decantación o filtración [12]. La Reacción (2) es un ejemplo de lo que ocurre.



La gran concentración de ácido sulfúrico en el RIL no afecta la absorción del ácido sulfhídrico, ya que éste es igualmente soluble independiente del pH que tenga el RIL. Lo que ocurre es que a medida que el pH disminuye, el equilibrio de la Reacción (3) se desplaza hacia la izquierda, es decir, la especie disociada del ácido sulfhídrico se manifiesta en una menor concentración.



El ácido sulfhídrico es un gas tóxico, por esto debe circular siempre por conductos cerrados, acompañado de un sistema de control que permita asegurar la detección de fugas y posibles zonas con aumentos de temperatura. Su obtención se realizará mediante una planta paralela de producción biológica, lo que permite evitar la acumulación del gas en tanques, ya que a medida que se requiere reactivo, se va produciendo [13].

Otra dificultad es la baja información de la tecnología además de las escasas pruebas en laboratorios existentes, sin embargo, existe una memoria en la cual se realizó un experimento que arrojó una constante cinética, la que puede ser extrapolada y utilizada para observar un comportamiento teórico de la planta [14].

Será esta tecnología la que se estudiará en los capítulos siguientes buscando cumplir con los objetivos planteados en un principio.

4. ESTUDIO FISICOQUÍMICO DEL SISTEMA

Para comprender los aspectos fisicoquímicos del proceso, se desarrollan dos estudios; Una especiación química sobre el RIL, y luego una simulación de la cinética química para observar la cinética de la formación de sulfuros.

4.1. Especiación Química del RIL

La composición del RIL se definió en 300 g/L de H_2SO_4 y 20 g/L de arsénico, del cual el 80% corresponderá a As(V) y el resto a As(III). La acidez del RIL provoca que el arsénico no se manifieste como óxidos sino como ácidos. Existen 3 estructuras moleculares posibles, metaácido ($HAs^{III}O_2$), ortoácido ($H_3As^{III}O_3$) y ácido arsénico ($H_3As^V O_4$), estas moléculas en solución acuosa liberan protones, disminuyendo el pH de la solución, tornándola por lo tanto ácida, y generando iones de arsénico (ver Figura 2) [15].

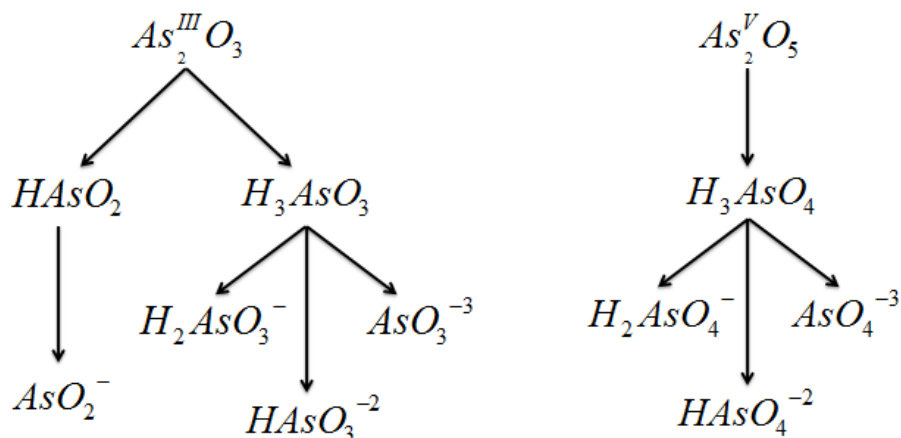
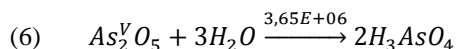
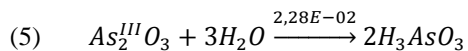
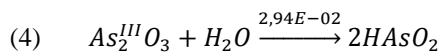


Figura 2 - Especies de Arsénico [4]

Las Reacciones (4), (5) y (6) corresponden a la formación de los ácidos de arsénico. Estas se consideran irreversibles y ocurren con una conversión, a los ácidos, de un 100%. Desde el trióxido de arsénico se forman 2 especies, siendo las constantes de equilibrio [15] las que definirán la cantidad molar de cada una.

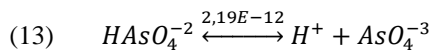
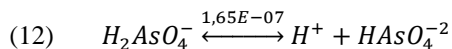
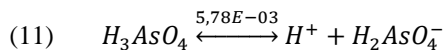
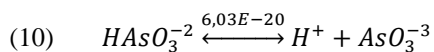
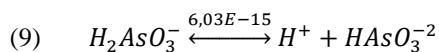
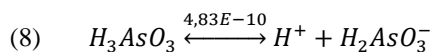
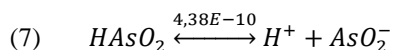


Utilizando la información recién expuesta, es posible generar la Tabla 4. Esta contiene las concentraciones molares y máxicas de las especies principales del RIL, suponiendo que aún no ha ocurrido ninguna disociación.

	CONCENTRACIÓN MOLAR [mol/L]	CONCENTRACIÓN MÁSCICA [g/L]
H ₂ O	44,4	798,9
H ₂ SO ₄	3,1	300,0
HAsO ₂	0,030	3,24
H ₃ AsO ₃	0,023	2,94
H ₃ AsO ₄	0,214	30,30

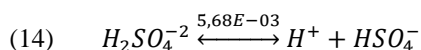
Tabla 4 - Concentraciones de las Especies Principales

Luego, a partir de cada ácido de arsénico es posible obtener las reacciones químicas que contemplan las disociaciones de estos. Es fundamental para el trabajo de especiación química, el conocimiento de las constantes de equilibrio químico [15].

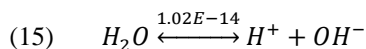


Un caso especial es lo que sucede con el ácido sulfúrico, cuya elevada concentración molar provoca que de sus dos disociaciones posibles en serie, sólo exista la primera, de manera que se utilizará la total ausencia de la especie SO_4^{-2} [16].

La constante de equilibrio químico corresponde a la actividad del ácido sulfúrico a la concentración señalada. A medida que la concentración de una base o ácido en solución aumenta, su actividad disminuye, por consiguiente su constante de equilibrio químico también. Es así como se llega al valor $5,68 \cdot 10^{-3}$ [17], considerablemente menor que la constante de equilibrio conocida a condiciones estándar ($5,55 \cdot 10^{11}$) [16].



Se incluye también en el conjunto de reacciones, la disociación del agua [16].



El conjunto de 9 reacciones químicas define las concentraciones de cada especie contenida en el RIL, permitiendo, mediante el trabajo de especiación, tener claridad de la composición del RIL.

Para realizar la especiación química se debe desarrollar un sistema de ecuaciones, este debe estar compuesto por las reacciones de equilibrio químico, la conservación de moles y de cargas entre un tiempo cero, en el cual no existirá ninguna disociación, y un tiempo de equilibrio, que corresponderá al momento en que las concentraciones no variarán si no se altera el sistema.

ESPECIES	C [mol/L] t = 0	C [mol/L] Equilibrio
H ₂ O	44,4	44,4
H ⁺	-	0,134
OH ⁻	-	7,63E-14
H ₂ SO ₄	3,06	2,94
HSO ₄ ⁻	-	0,125
HAsO ₂	0,03	0,03
AsO ₂ ⁻	-	9,86E-11
H ₃ AsO ₃	0,023	0,023
H ₂ AsO ₃ ⁻	-	8,43E-11
HAsO ₃ ⁻²	-	3,80E-24
AsO ₃ ⁻³	-	1,72E-42
H ₃ AsO ₄	0,214	0,205
H ₂ AsO ₄ ⁻	-	0,009
HAsO ₄ ⁻²	-	1,09E-08
AsO ₄ ⁻³	-	1,79E-19

Tabla 5 - Resultados de la Especiación

La Tabla 5 muestra los resultados de la especiación, cuyo detalle está en el Anexo 1.

Se identifican un total de 15 especies. La segunda columna corresponde a las concentraciones de las especies suponiendo un tiempo inicial en el cual no existe ninguna disociación, un reflejo de lo presentado anteriormente en la Tabla 3. La tercera columna presenta las concentraciones de cada especie una vez alcanzado el equilibrio, serán estas las concentraciones de cada especie en el RIL que se tratará utilizando *H₂S*.

Desde la especiación realizada se calculó que el RIL tiene un $pH = 0,87$, este valor provoca que las reacciones que liberan protones (todas las involucradas en la especiación), estén desplazadas hacia la izquierda, en otras palabras, la acidez provoca una menor disociación de las especies que liberan protones. Así, las concentraciones de los iones de los ácidos de arsénico presentan magnitudes pequeñas, permitiendo esto desprestigiar algunas especies, concretamente se decidió eliminar la existencia de $HAsO_3^{-2}$, AsO_3^{-3} , AsO_4^{-3} y OH^- .

4.2. Cinética Química del Contacto entre el RIL y el H_2S .

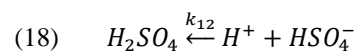
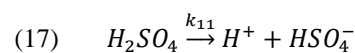
4.2.1. Metodología.

El siguiente paso es modelar la dinámica del sistema. Se deben programar todas las reacciones que sucederán una vez que ocurra el contacto entre el RIL especiado y el H_2S .

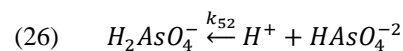
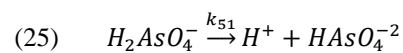
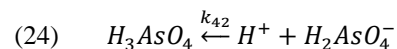
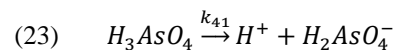
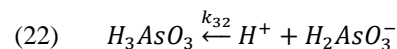
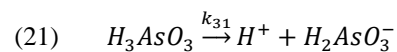
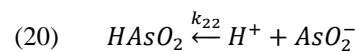
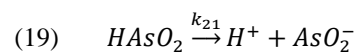
Como es de suponer, las constantes de la cinética química difieren de las constantes de equilibrio químico relacionándose sólo en caso de existir una sola reacción involucrada, como el caso del ácido sulfúrico, donde se debe cumplir la Relación (16) [18].

$$(16) \quad K_{\text{equilibrio químico}} = \frac{k_{\text{formación de productos}}}{k_{\text{formación de reactantes}}}$$

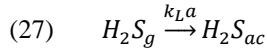
De esta forma, las Reacciones (17) y (18) presentan la cinética del ácido sulfúrico. Se considera sólo una disociación, como ya se mencionó, puesto que se espera que el pH se mantenga en niveles bajos, de todas formas la reacción se considera reversible.



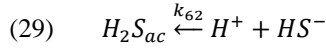
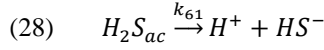
Luego se establecen las reacciones de disociación y formación de los ácidos de arsénico ((19) a (26)), las que también se consideran reversibles.



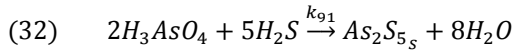
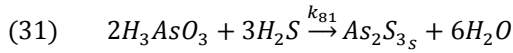
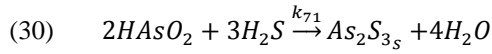
El ácido sulfhídrico que se utilizará, se encontrará en estado gaseoso, por lo que es de suma importancia cuantificar la absorción del ácido sulfhídrico, esto se expresa en la Reacción (27), donde el coeficiente global de transferencia de masa, $k_L a$, dependerá del equipo a utilizar.



Una vez en solución acuosa, al igual que el ácido sulfúrico, se considerará sólo una disociación reversible para el ácido sulfhídrico.



Las reacciones de formación de sulfuros se consideran irreversibles, y se expresan en términos globales mediante la reacción de las moléculas en sus estados no disociadas.



Finalmente no se considerará la disociación del agua por estar en abundancia con respecto a las otras especies.

Así, la Reacción (17) hasta la Reacción (32) conforman el sistema que describe la cinética química del proceso planteado.

Para poder identificar que valores se deben estimar y que otros se deben obtener, a continuación se plantean las ecuaciones diferenciales que se modelarán.

$$(33) \quad \frac{d(H_2SO_4)}{dt} = -k_{11}[H_2SO_4] + k_{12}[H^+][HSO_4^-]$$

$$(34) \quad \frac{d(HSO_4^-)}{dt} = -k_{12}[H^+][HSO_4^-] + k_{11}[H_2SO_4]$$

$$(35) \quad \frac{d(HAsO_2)}{dt} = -k_{21}[HAsO_2] + k_{22}[H^+][AsO_2^-] - k_{71}[HAsO_2][H_2S]^2$$

$$(36) \quad \frac{d(AsO_2^-)}{dt} = -k_{22}[H^+][AsO_2^-] + k_{21}[HAsO_2]$$

$$(37) \quad \frac{d(H_3AsO_3)}{dt} = -k_{31}[H_3AsO_3] + k_{32}[H^+][H_2AsO_3^-] - k_{81}[H_3AsO_3][H_2S]^2$$

$$(38) \quad \frac{d(H_2AsO_3^-)}{dt} = -k_{32}[H^+][H_2AsO_3^-] + k_{31}[H_3AsO_3]$$

$$(39) \quad \frac{d(H_3AsO_4)}{dt} = -k_{41}[H_3AsO_4] + k_{42}[H^+][H_2AsO_4^-] - k_{91}[H_3AsO_4][H_2S]^2$$

$$(40) \quad \frac{d(H_2AsO_4^-)}{dt} = -k_{42}[H^+][H_2AsO_4^-] + k_{41}[H_3AsO_4] - k_{51}[H_2AsO_4^-] + k_{52}[H^+][HAsO_4^{2-}]$$

$$(41) \quad \frac{d(HAsO_4^{-2})}{dt} = -k_{52}[H^+][HAsO_4^{-2}] + k_{51}[H_2AsO_4^-]$$

$$(42) \quad \frac{d(As_2S_3)}{dt} = +k_{71}[HAsO_2][H_2S]^2 + k_{81}[H_3AsO_3][H_2S]^2$$

$$(43) \quad \frac{d(As_2S_5)}{dt} = +k_{91}[H_3AsO_4][H_2S]^2$$

$$(44) \quad \frac{d(H_2S_{ac})}{dt} = k_L a \cdot (pp \cdot H - [H_2S]_{ac}) - k_{61}[H_2S]_{ac} + k_{62}[H^+][HS^-] - k_{71}[HAsO_2][H_2S]_{ac}^2 - k_{81}[H_3AsO_3][H_2S]_{ac}^2 - k_{91}[H_3AsO_4][H_2S]_{ac}^2$$

$$(45) \quad \frac{d(HS^-)}{dt} = -k_{62}[H^+][HS^-] + k_{61}[H_2S]_{ac}$$

$$(46) \quad \frac{d(H^+)}{dt} = +k_{11}[H_2SO_4] - k_{12}[H^+][HSO_4^-] + k_{21}[HAsO_2] - k_{22}[H^+][AsO_2^-] + k_{31}[H_3AsO_3] - k_{32}[H^+][H_2AsO_3^-] + k_{41}[H_3AsO_4] - k_{42}[H^+][H_2AsO_4^-] + k_{51}[H_2AsO_4^-] - k_{52}[H^+][HAsO_4^{-2}] + k_{61}[H_2S] - k_{62}[H^+][HS^-]$$

4.2.2. Valores de las constantes cinéticas.

El modelo matemático se comparó con el estudio de A. L. FAUQUET que se llevó a cabo bajo condiciones muy similares a las del problema planteado [14]. FAUQUET concluyó que la constante cinética de formación del sulfuro de arsénico As_2S_3 , correspondiente al valor de k_{71} , es de orden 3, y tiene un valor de $4,28 \cdot 10^{-5} \left[\left(\frac{L}{mol} \right)^2 \cdot \frac{1}{s} \right]$ [14], logrando tener un parámetro desde el cual aproximar las otras formaciones de sulfuros (k_{81}) y (k_{91}) (ver Tabla 6). Los valores de las 2 constantes restantes son simples extensiones cercanas que permiten tener una visión de lo que ocurriría en caso que el comportamiento sea similar.

CONSTANTE	VALOR	ORDEN
k_{71}	$4,28 \cdot 10^{-5}$	3
k_{81}	$4,78 \cdot 10^{-5}$	3
k_{91}	$9,67 \cdot 10^{-5}$	3

Tabla 6 - Constantes cinéticas para la formación de sulfuros

Para el resto de las constantes cinéticas no hay información, pero se sabe que debe cumplir la Relación (16).

Además, debe existir consistencia entre lo obtenido mediante la especiación química y lo que se obtendrá en los gráficos siguientes. Esto es posible observarlo modelando la dinámica del sistema, pero sin la presencia del reactivo (H_2S). En caso de que exista tal consistencia, los gráficos obtenidos deben corresponder sólo a constantes (ya que no hay ningún agente que sea capaz de romper el equilibrio del sistema).

La Tabla 6 resume los valores utilizados en el modelo.

CONSTANTE	VALOR	ORDEN	CONSTANTE	VALOR	ORDEN
k_{11}	0,01	1	k_{12}	1,76	2
k_{21}	4,38E-10	1	k_{22}	1,00	2
k_{31}	4,83E-10	1	k_{32}	1,00	2
k_{41}	2,89E-04	1	k_{42}	0,05	2
k_{51}	1,65E-09	1	k_{52}	0,01	2
k_{61}	5,04E-09	1	k_{62}	0,08	2

Tabla 7 - Valores de las Contantes Cinéticas

Las unidades de medida para cada orden se detallan a continuación.

- Orden 1: $[k] = \frac{1}{s}$
- Orden 2: $[k] = \left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} \cdot \frac{1}{s}$
- Orden 3: $[k] = \left(\frac{mol}{L}\right)^{-2} \cdot \frac{1}{s}$

4.2.3. Valores de los parámetros que determinan la transferencia de masa.

La transferencia de masa corresponde al otro punto de gran importancia. Esta la determina la constante de Henry del ácido sulfhídrico gaseoso, la presión parcial del gas, y el término $k_L a$.

En primer lugar, la presión parcial con la que se pretende trabajar para el gas es 0,99 atmósferas, ya que como se detallará más adelante, se trabajará con subpresión, evitando así posibles fugas ante roturas de equipos o tuberías.

La constante de Henry a pH 7 es [19]:

- $H = 0,88 \left[\frac{mol}{L} \cdot \frac{1}{atm} \right]$

Finalmente la el valor de la constante global de transferencia de masa determinado por WANG HUI [20] es:

- $k_L a$ es 0,0565 $[seg^{-1}]$

Este fue estimado utilizando la absorción de ácido sulfhídrico en una solución a pH neutro. Si bien, la solución que se utiliza tiene un pH cercano a 1, muy diferente al valor del pH con el que se estimó el termino de transferencia de masa, la absorción del H_2S_{ac} en la solución es la misma independiente del pH [20].

4.2.4. Resultados de la cinética

Los detalles del cálculo se encuentran en el Anexo 2.

La evolución del sistema se presenta a continuación mediante una serie de gráficos.

La evolución del ácido sulfúrico y su única disociación considerada presentó variaciones de concentraciones tan pequeñas, que gráficamente no se aprecian, esto es previsible dada la alta concentración de ácido sulfúrico en

comparación con el resto de las especies (y a excepción del agua). Si bien los ácidos de arsénico, como se observará más adelante, desaparecen, esta no involucra consumo de protones, por lo que el equilibrio encontrado en la especiación no cambia con la formación de sulfuros.

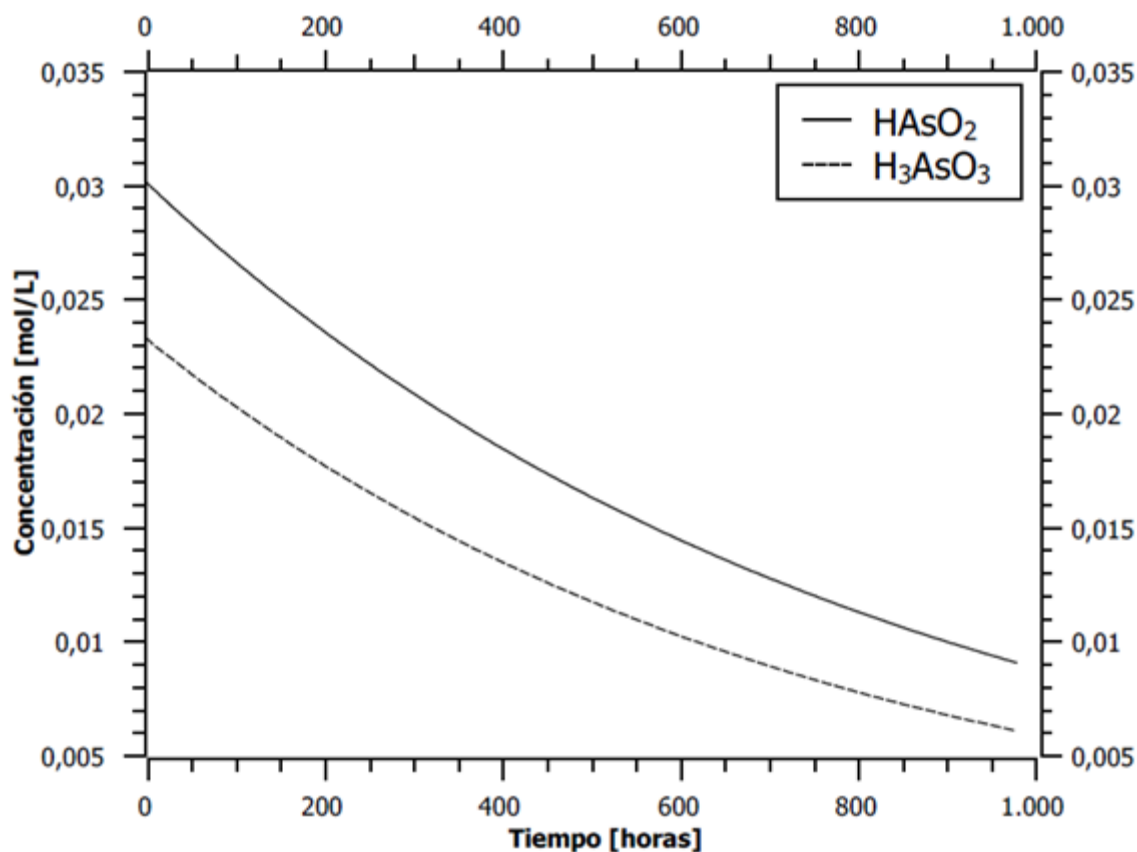


Gráfico 1 – Dinámica del Arsénico (III)

El Gráfico 1, muestra la dinámica de las 2 especies de ácidos de arsénico en su estado de oxidación 3, $HAsO_2$ y H_3AsO_3 . No se consideraron sus especies disociadas (AsO_2^- y $H_2AsO_3^-$) ya que las concentraciones fueron siempre muy cercanas a cero.

Desde el Gráfico 1 es posible inferir algunos puntos importantes.

En primer lugar el tiempo que se utiliza para que las concentraciones disminuyan considerablemente es cercano a los 40 días (960 horas), lo que se explica con los bajos valores de la constantes cinéticas de la formación de sulfuros, sin embargo, lo que se busca es un diseño de una planta que permite remover arsénico de forma tal, que sea posible reutilizar el ácido, no remover la totalidad todo el arsénico, por lo que no es posible definir si la lentitud de la cinética imposibilitará técnicamente la tecnología seleccionada.

Por otro lado, como es de esperar, a medida que las concentraciones se acercan a cero, las pendientes comienzan a disminuir.

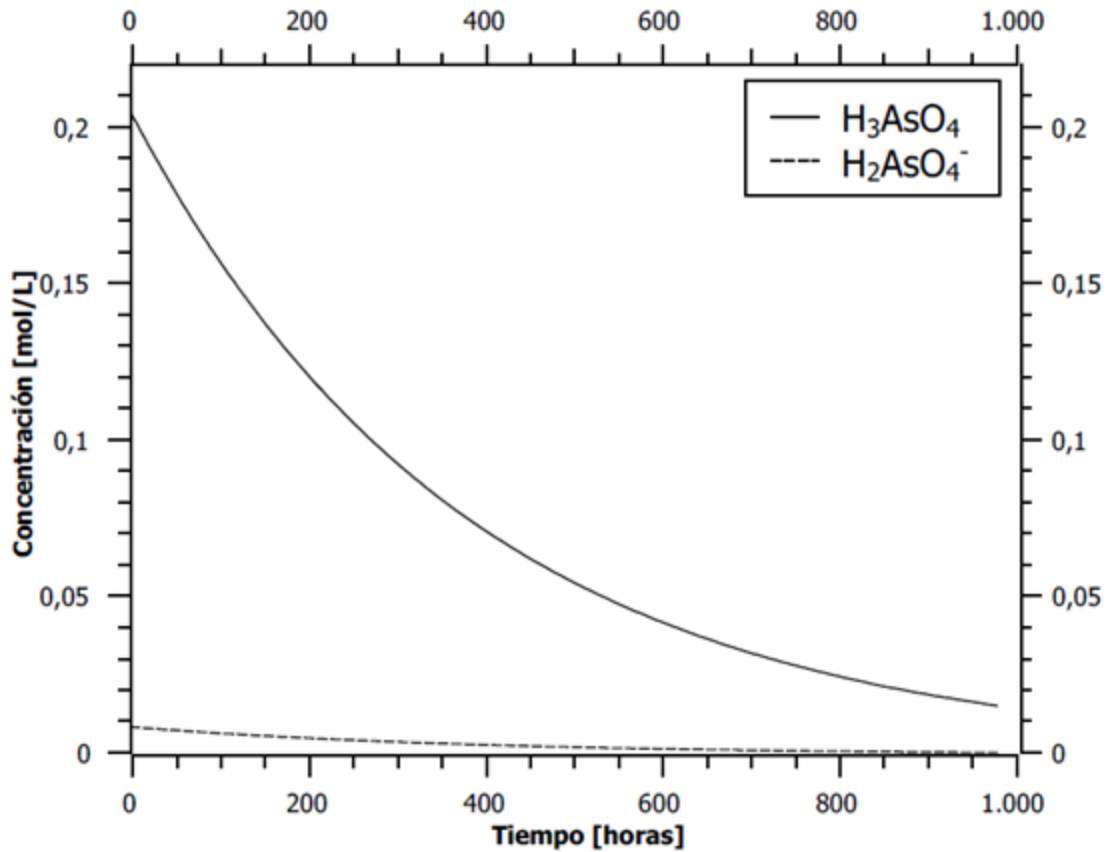


Gráfico 2 – Cinética del Arsénico (V)

El Gráfico 2, correspondiente a la evolución del ácido de arsénico en su estado de oxidación (V) y a su primera especie disociada ($H_2AsO_4^-$). Esta es la forma principal del As del sistema.

Este gráfico es bastante similar al anterior, pudiendo apreciar de mejor forma como disminuye la pendiente a medida que aumenta el tiempo, ya que es una reacción de primer orden en un reactor batch. Por lo mismo, la conversión de la desaparición del As(V) total obedece la ecuación (47).

$$(47) \quad X = 1 - \frac{c_A}{c_{A_0}}$$

La Tabla 8 presenta las conversiones versus el tiempo, donde es posible observar que se requieren 200 horas de tiempo de residencia para lograr una conversión de 40,9%, mientras que con 400 horas se llega a un 63,6%.

TIEMPO [horas]	0	5	25	50	100	200	400	600	800	1000
CONVERSIÓN	0	0,013	0,064	0,123	0,231	0,409	0,636	0,789	0,898	0,932

Tabla 8 - Tabla de Conversiones

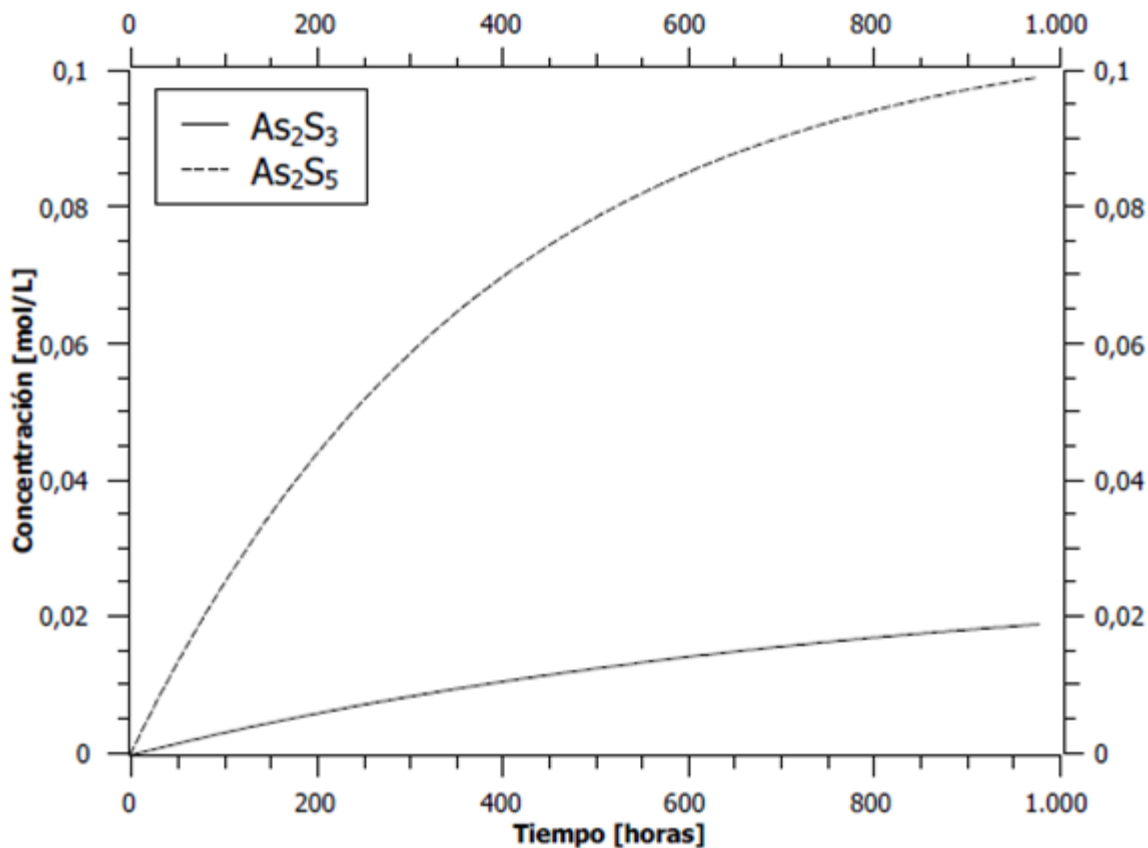


Gráfico 3 – Cinética de la Formación de Sulfuros de Arsénico

El Gráfico 3 es una consecuencia de la desaparición de los ácidos de arsénico, debido a la formación de los sulfuros.

Es importante destacar que de cada 2 moles de arsénico se forma sólo 1 de sulfuros, lo que es sencillo de apreciar para el caso de las especies de As(V).

La Figura 3 corresponde al seguimiento de lo que ocurre con las especies de As(V).

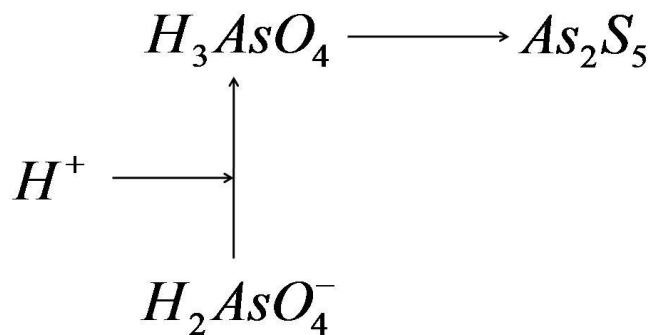


Figura 3 - Reacciones de As(V)

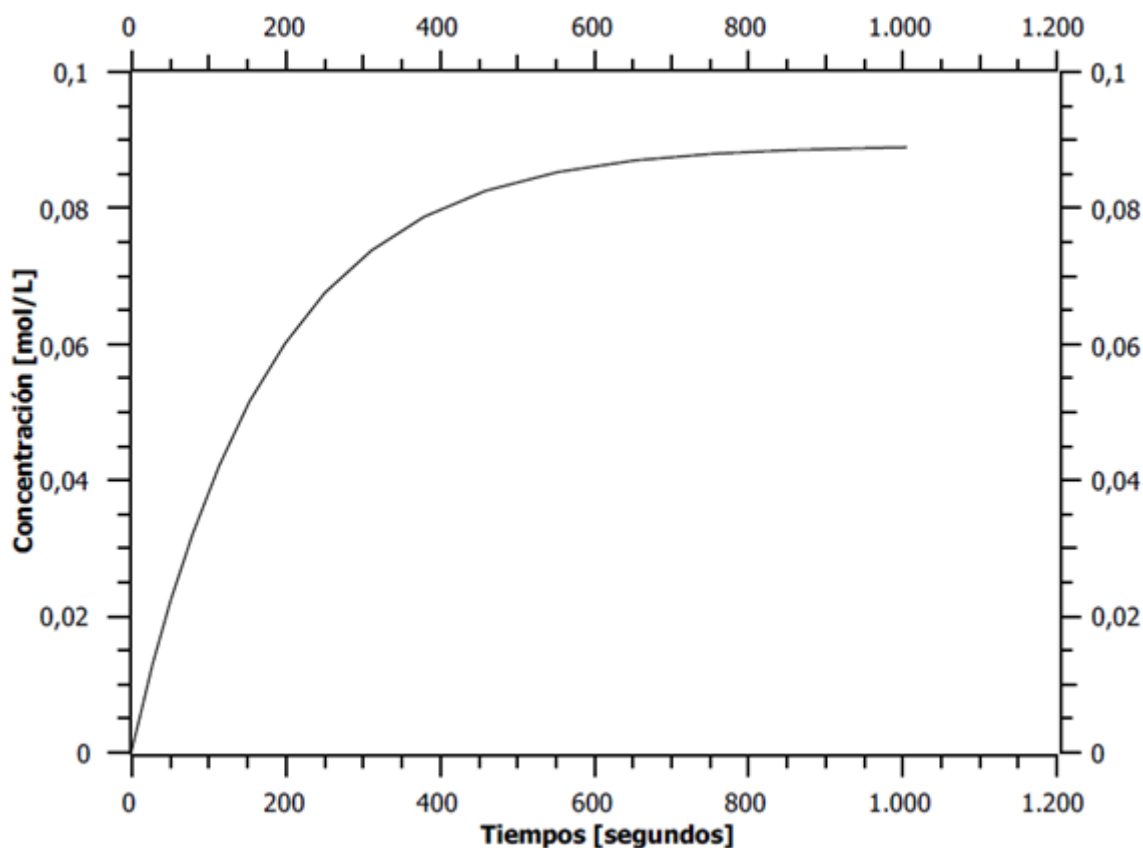


Gráfico 4 – Cinética de la Absorción del Ácido Sulphídrico

El Gráfico 4 permite observar que los tiempos necesarios para que la absorción del ácido sulfhídrico alcance el estado estacionario, es mucho menor que el necesario para que se alcance el estado estacionario de la formación de sulfuros (ver Gráfico 3).

Así, es posible concluir que la etapa controlante es la reacción química de formación de sulfuros, y no la transferencia de masa, por lo tanto, el diseño de la planta tiene como principal desafío maximizar el tiempo de residencia, optimizando así las condiciones para que se logre una buena formación de Sulfuros en el RIL.

Finalmente, la actividad de protones refleja una leve disminución, lo que se traduce en una disminución de la acidez con un aumento muy leve de pH desde 0,87 a 0,89. Concluyendo así que es totalmente posible suponer que el pH se mantiene constante.

5. DIAGRAMA DE BLOQUES

El proceso de formación de sulfuros de arsénico y recuperación del ácido sulfúrico se observa en una primera instancia mediante el Diagrama de Bloques de la Figura 4.

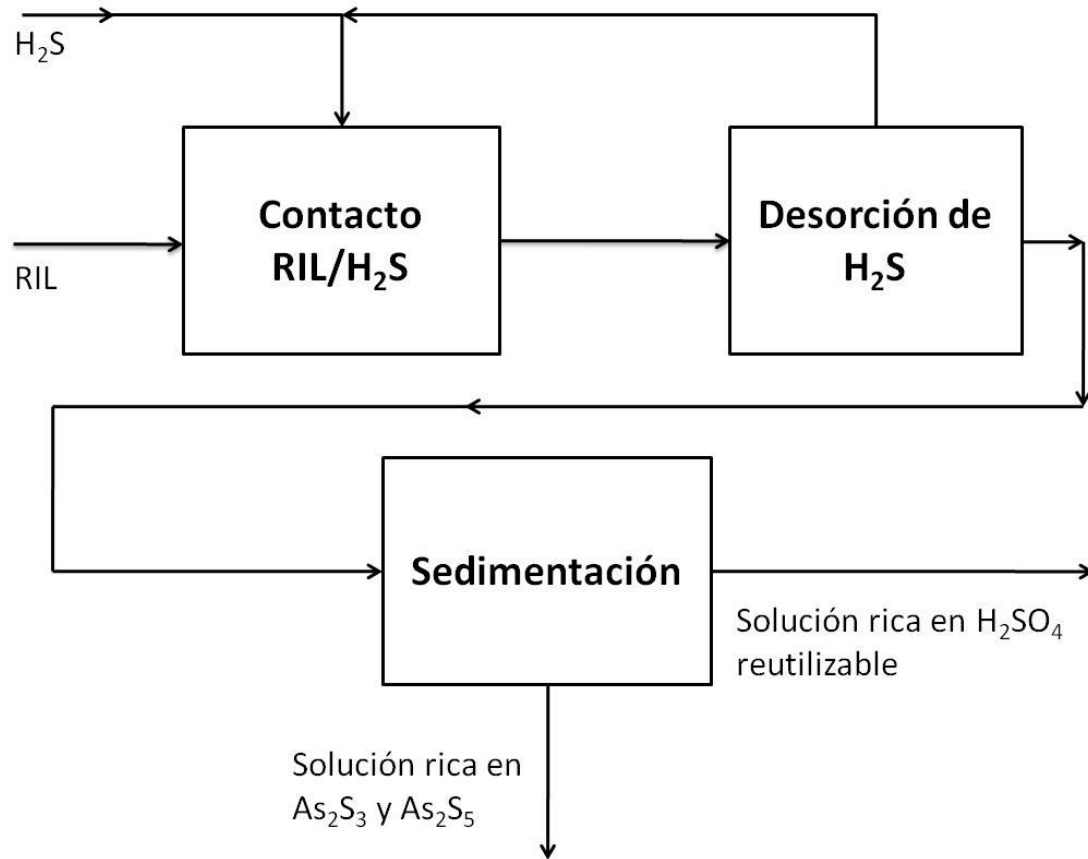


Figura 4 - Diagrama de Bloques

En una primera instancia debe contactarse el RIL con el ácido sulfhídrico en fase gaseosa, este contacto no es muy exigente ya que, como se apreció en el Gráfico 4, la absorción ocurre rápido (1/3 de hora), y debe maximizarse el tiempo de residencia, ya que esta es la etapa limitante. Este comportamiento obliga a descartar la torre de absorción como alternativa, ya que no es la superficie de contacto la que se desea maximizar. Así, la propuesta para esta etapa es un reactor cerrado por el carácter tóxico del H_2S , con una o más bombas de inmersión, las que a su salida tienen conectado un eyector.

La bomba se debe encontrar sumergida en el RIL. A la salida de la impulsión, el flujo líquido pasa por una zona de compresión (ver Figura 5), esta puede ser una tobera o una placa orificio. La compresión genera una diferencia de presión que fuerza al gas a ingresar por un tubo vertical conectado al eyector inmediatamente después de la zona de compresión. La potencia con la que ingresa el gas junto con la turbiedad del líquido generada por la compresión, permiten obtener una mezcla muy eficiente entre el gas y el líquido. El eyector también contempla un ducto cilíndrico que entrega un pequeño tiempo de residencia para que el gas reaccione con el líquido [22].

Cabe señalar que el flujo líquido que es impulsado por la bomba no corresponde al flujo entrante al Reactor, y que el gas impulsado es el que se encuentra en la atmosfera superior del Reactor.

El número de bombas que se utilizará y su distribución se discutirán más adelante.

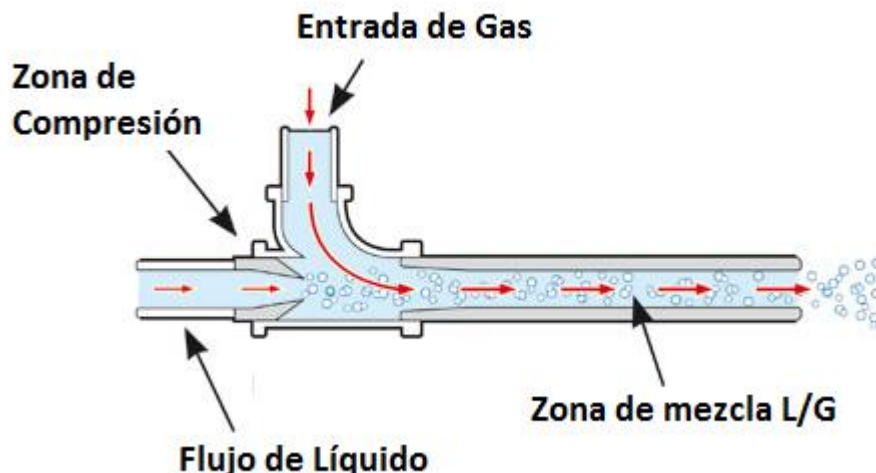


Figura 5 - Esquema del funcionamiento del eyector.

El flujo de salida de cada reactor antes señalado, presentará en su composición H_2S_{ac} que no alcanzó a reaccionar, este se debe desorber por su carácter tóxico e inflamable. Para este fin se utilizará una columna empacada que, mediante una bomba de vacío, generará la desorción permitiendo la reutilización del ácido sulfhídrico recuperado.

Luego se utilizará un decantador o sedimentador que permitirá separar los sulfuros de arsénico mediante decantación. Los lodos del decantador contendrán los sulfuros concentrados y serán filtrados para reducir aún más el volumen que se le enviará a un operador autorizado para que lo trate de acuerdo a la normativa existente, naturalmente se espera que mientras menor sea el volumen entregado, menor será lo que habrá que pagar al operador.

Por otro lado, el sobrenadante del decantador se recirculará a la planta de lavado de gases. Si bien, este aún tendrá ácidos de arsénico, la concentración será menor permitiendo así su reutilización, y por lo tanto un menor gasto de ácido sulfúrico.

6. DIAGRAMA DE FLUJOS

6.1. Flowsheet

La Figura 6 corresponde al Flowsheet de la Planta para Remoción de Arsénico (PRA).

El diseño propone el uso de dos líneas paralelas con 4 reactores en serie, cada uno con sus respectivas bombas de inmersión y eyectores [22].

Cada uno de estos reactores corresponde a un reactor CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor), este reactor permite suponer que, bajo régimen estacionario, la composición de salida será la misma que en el seno del reactor.

Como reactante se utilizará H_2S puro. Por la zona superior de cada reactor se tendrá una entrada y una salida del gas, la interacción de ambas, mediante un lazo de control, permitirá mantener una subpresión al interior del cada reactor.

Los 8 flujos gaseosos se juntan y se recirculan a la línea del H_2S .

La línea líquida, luego del paso por el último Reactor de cada serie, es dirigido a una Columna Empacada, la que opera a una subpresión generada por una bomba de vacío, lo que permitirá desorber el $H_2S_{(ac)}$ que no alcanzó a reaccionar. El gas desorbido se junta con la línea de gases de salida de los reactores.

Debido a que no existen equipos totalmente eficientes es que el líquido de salida de la columna empacada aún contendrá $H_2S_{(ac)}$, parte de este se desorberá durante la residencia del líquido en el decantador, por lo tanto este equipo de ser cerrado al igual que los anteriores. El decantador debe tener una salida para el gas conectada a una bomba de vacío que permita mantener subpresión en el decantador por razones de seguridad ya mencionadas.

El gas de salida del decantador irá a un tratamiento secundario, el que no se incluye en el flowsheet, pero puede ser una columna empacada que contacte el gas con una solución de sulfato de cobre.

El sobrenadante del decantador junto con el líquido recuperado en el filtro se juntan y se recirculan a la Planta de Lavado de Gases.

El lodo del precipitador pasa a un Filtro Prensa. La torta generada en el filtro corresponde a un Residuo Industrial Sólido peligroso, por lo que será este volumen el que será enviado a un operador autorizado para que lo trate.

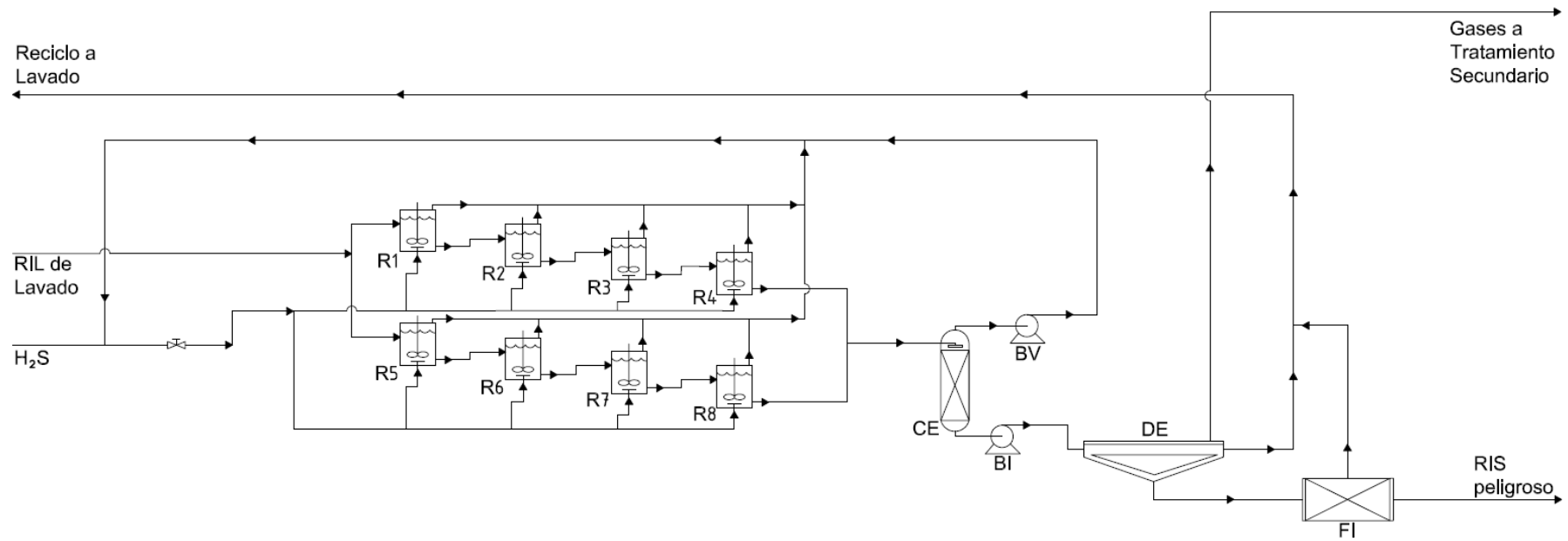


Figura 6 - Flowsheet de la Planta para Remoción de Arsénico

SIGLA	SIGNIFICANCIA	SIGLA	SIGNIFICANCIA
Ri	Reactor i	BI	Bomba de Impulsión
CE	Columna Empacada	DE	Decantador
BV	Bomba de Vacío	FI	Filtro

Tabla 9 - Tabla de Significancias del Flowsheet de la PRA

7. BALANCE DE MASA Y ENERGÍA

7.1. Balance De Masa

Los cálculos realizados a continuación se detallan en el Anexo 3.

7.1.1. Caracterización del RIL

La PRA se diseñará suponiendo que el flujo de entrada, correspondiente al RIL modelo, será de $10 \text{ m}^3/\text{h}$, con una densidad, calculada utilizando las concentraciones obtenidas en la especiación, de $1,14 \text{ t/m}^3$, así, la Tabla 10 resume los flujos máxicos de entrada a la PRA.

FLUJO	VALOR
Flujo máxico de agua	7,99 t/h
Flujo máxico de ácido sulfúrico	3,00 t/h
Flujo máxico de compuestos de arsénico	0,36 t/h
Flujo máxico total	11,35 t/h

Tabla 10 - Caracterización del RIL

7.1.2. Supuestos de los Equipos

Se decidió que las medidas de cada Reactor fueran 12 metros de largo, 8 metros de ancho y 8 metros de alto, logrando un volumen de 768 m^3 , suponiendo que el volumen útil real es el 95% del volumen total, se alcanza un máximo de 730 m^3 . De esta manera cada reactor tendrá un tiempo de residencia de 146 horas, y un tiempo de residencia total en cada línea de 584 horas.

El ácido sulfhídrico será producido de forma paralela en una planta de producción biológica [13], y la bomba de inmersión utilizada será el modelo 15-BER3 [22]. Se utilizarán 2 bombas por Reactor.

Para los flujos gaseosos, el Ácido Sulfhídrico que entrará a los Reactores será 2 veces la masa estequiométrica necesaria.

El flujo que sale de cada reactor, queda saturado de H_2S con una concentración cercana $0,09 \text{ mol/L}$, esta concentración debe reducirse para evitar problemas al recircular la línea hacia el lavado de gases, asimismo como reducir los posibles inconvenientes que se puedan generar al remover la tortas de los filtros prensa. Cabe señalar que no existe una norma que indique cuanto $\text{H}_2\text{S}_{(ac)}$ puede tener un RIS o RIL que se ponga en contacto con el medio ambiente.

La separación del $\text{H}_2\text{S}_{(ac)}$ se llevará a cabo en una columna empacada a una subpresión de 0,5 [atm].

Se supuso una eficiencia para el sedimentador y de 95%.

La eficiencia de la columna empacada se extrapolo de eficiencias de la desorción de NH_3 , logrando eficiencias de un 99% [23].

El porcentaje del sobrenadante recuperado en el sedimentador es de 98%, ya que los K_{ps} de los sulfuros disminuyen a medida que el pH disminuye. Más aún, como se señaló en la Tabla 3, la solubilidad del As_2S_3 en agua es 0,0005 g/l a 25°C.

7.1.3. Resultados del Balance de Masa

Para resumir el balance de masa, se presenta cada flujo de salida de la planta por separado.

7.1.3.1. Flujo de Entrada

El flujo de entrada a la planta contiene 364,8 kg/h de ácidos de arsénico (ver Tabla 11 y Anexo 3). La concentración molar de arsénico puro es 20 g/L manteniendo así la suposición inicial y 3.000 kg/h de H_2SO_4 .

La entrada viene sin sulfuros de arsénico ni ácido sulfhídrico.

FLUJOS	UNIDADES	VALOR
F. Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	kg/h	3.000
F. Agua (H_2O)	kg/h	8.206
F. Ácidos de Arsénico ($HAsO_2$, H_3AsO_3 , H_3AsO_4)	kg/h	365
F. Ácido Sulfhídrico ($H_2S_{(ac)}$)	kg/h	-
F. Sulfuros de Arsénico (As_2S_3 , As_2S_5)	kg/h	-
F. Total	kg/h	11.571

Tabla 11 - Flujo de Entrada

7.1.3.2. Flujo Recuperado para su Reutilización

El flujo recuperado corresponde al sobrenadante del sedimentador, éste es el que retorna a la planta de lavado de gases logrando reutilizar el ácido sulfúrico contenido (ver Tabla 12).

FLUJOS	UNIDADES	VALOR
F. Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	kg/h	2.970
F. Agua (H_2O)	kg/h	8.256
F. Ácidos de Arsénico ($HAsO_2$, H_3AsO_3 , H_3AsO_4)	kg/h	93
F. Ácido Sulfhídrico ($H_2S_{(ac)}$)	kg/h	0,3
F. Sulfuros de Arsénico (As_2S_3 , As_2S_5)	kg/h	2,9
F. Total	kg/h	11.322

Tabla 12 - Flujo Recuperado

Se ha diseñado para que este flujo contenga el 25,6% de ácidos de arsénico de la masa que ingresa a la planta. Es decir, la concentración másica de arsénico puro disminuyó de 20 g/l a 5,1 g/l restituyendo su capacidad de lavado que repondrá la concentración de 20 g/l de arsénico puro. Es así como recuperan 2.970 kg/h de ácido sulfúrico, lo que inmediatamente se traduce en un recurso que se reutiliza en lugar de perderlo. El ácido sulfúrico reutilizado saldrá del lavado nuevamente con una concentración de 20 g/l. Este ahorro totaliza 71,3 toneladas por día de ácido y más de 26.000 toneladas por año, ahorró que incidirá directamente en el análisis económico.

Por otro lado, es importante mencionar que esta corriente contiene sulfuros de arsénico y ácido sulfhídrico, cuyas consecuencias se discutirán más adelante.

Evidentemente, la eficiencia global de la planta aumenta añadiendo Reactores a cada serie, o en su defecto aumentando el volumen de cada reactor, sin embargo, los resultados obtenidos son suficientes para poder realizar un análisis contundente.

7.1.3.3. Flujo Líquido de Descarte

Este flujo corresponde al obtenido en los lodos del decantador y luego filtrado, siendo estos los que se envían a un operador autorizado para su disposición final (ver Tabla 13).

FLUJOS	UNIDADES	VALOR
F. Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	kg/h	30,0
F. Agua (H ₂ O)	kg/h	83,4
F. Ácidos de Arsénico (HAsO ₂ , H ₃ AsO ₃ , H ₃ AsO ₄)	kg/h	0,9
F. Ácido Sulfhídrico (H ₂ S _(ac))	kg/h	0,003
F. Sulfuros de Arsénico (As ₂ S ₃ , As ₂ S ₅)	kg/h	291,8
F. Total	t/h	406,1

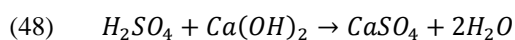
Tabla 13 - Flujo de Descarte

De esta manera es posible observar que la el porcentaje de sulfuros de arsénico de la línea de descarte corresponde al 71,9 %.

7.1.3.4. Formación de Sulfato de Calcio

Como ya se ha mencionado, la solución actual consiste en mezclar el RIL con Cal y luego filtrar el resultado de la mezcla.

La Reacción (48) es la reacción principal, la que involucra el mayor porcentaje de la masa generada.



Por lo tanto, si la conversión del ácido sulfúrico a sulfato de calcio es de un 100%, se tendrá que los 3,06 mol/L iniciales de H_2SO_4 se transformarán en 3,06 mol/L de $CaSO_4$. Necesitando por consiguiente, 3,06 mol/L de Cal hidratada.

La Tabla 14 muestra el resumen de los flujos másicos de entrada y salida, logrando apreciar que la masa seca de $CaSO_4$ formada corresponde a 4,16 t/h, es decir, aproximadamente 100 toneladas diarias.

ENTRADA			
	mol/L	kg/m³	t/h
H₂SO₄	3,06	299,9	3,00
Ca(OH)₂	3,06	226,6	2,27
SALIDA			
	mol/L	kg/m³	t/h
CaSO₄	3,06	416,5	4,16
H₂O	6,12	110,1	1,10

Tabla 14 - Formación de Sulfato de Calcio

Esta masa es la mínima posible, ya que se le debe añadir la masa de arsénico (364,8 kg/h) y la humedad después del filtro.

Es posible concluir que los lodos generados por la planta de remoción de arsénico propuesta representan menos del 20% de la masa que hoy se envía a un operador autorizado para que la trate. Logrando generar un ahorro anual superior a 35.000 toneladas. Además, se descargan menos sólidos peligrosos al ambiente.

Un punto que se analizará más adelante es el gasto en cal respecto al gasto en ácido sulfhídrico.

7.1.3.5. Flujo Gaseoso

Una vez alcanzado el estado estacionario, se requerirá un ingreso de ácido sulfhídrico de 157 kg/h para mantener el sistema bajo los parámetros de diseño.

Por otro lado, el posible flujo másico que se removerá del decantador, se espera, sea muy bajo (máximo 0,03 kg/h), por lo que no se consideró para el balance de masa.

8. PRE FACTIBILIDAD TÉCNICA Y ECONÓMICA

8.1. Pre factibilidad Técnica

Para realizar un análisis completo de factibilidad técnica a continuación se hace un repaso de los equipos seleccionados, mencionando las características principales y los problemas que podrían existir.

8.1.1. Reactores

Los reactores corresponden a estanques de 12 metros de largo, 8 metros de ancho y 8 metros de profundidad con 2 bombas de inmersión modelo 15-BER3, la que recircula la atmosfera superior del reactor cerrado hacia el interior. El ácido sulfhídrico en fase gaseosa entra y sale del Reactor mediante 2 tuberías, las que se configuran para mantener las condiciones de diseño, principalmente las condiciones de presión, 0,99 atmósferas (ver Figura 7).

Con estas bombas el flujo de gas impulsado por ambas es $56 \text{ m}^3/\text{h}$, mientras que la entrada de gas al reactor es $46,88 \text{ m}^3/\text{h}$.

Por otro lado, la entrada y salida líquida del reactor es $5 \text{ m}^3/\text{h}$, mientras que la impulsión dada por ambas bombas es $82 \text{ m}^3/\text{h}$. Esto supone que para cada diferencial de volumen dentro del reactor será impulsado 16,4 veces.

Las Figuras 7 y 8 permiten apreciar la estructura de un reactor.

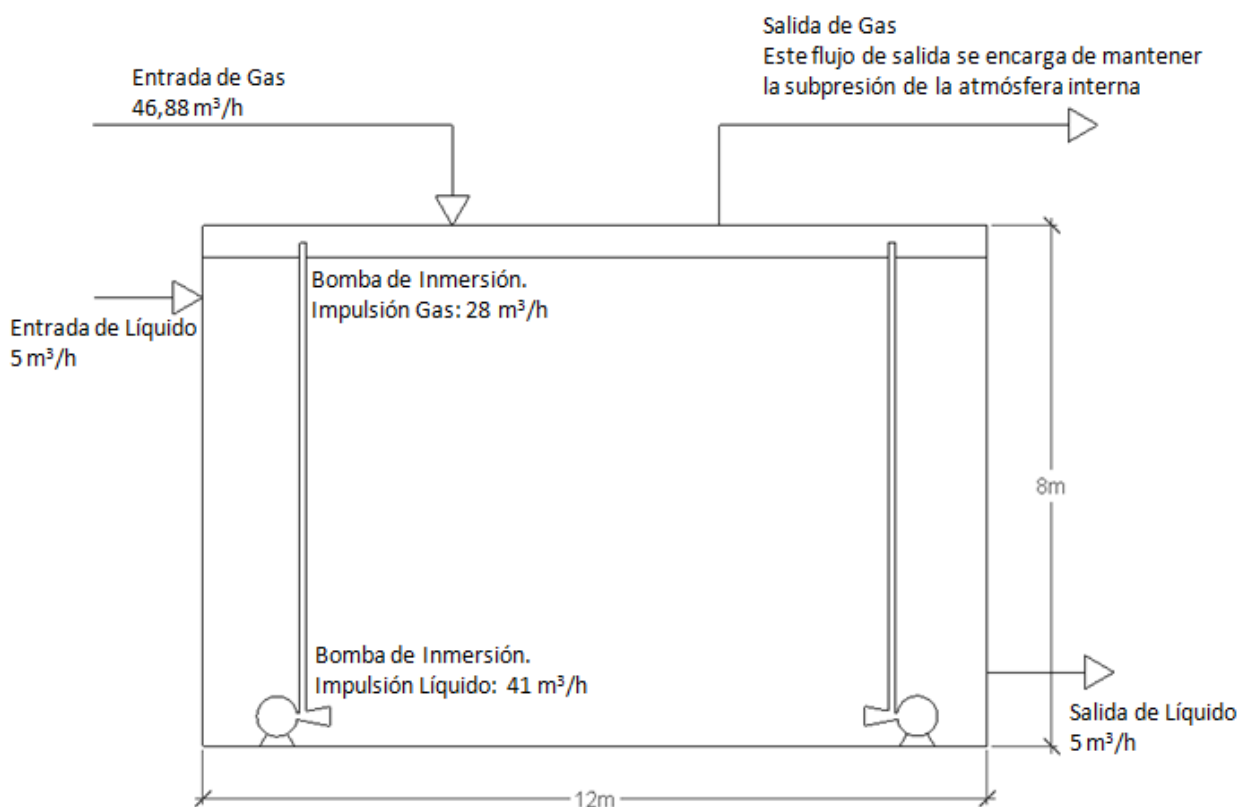


Figura 7 – Vista Lateral de un Reactor

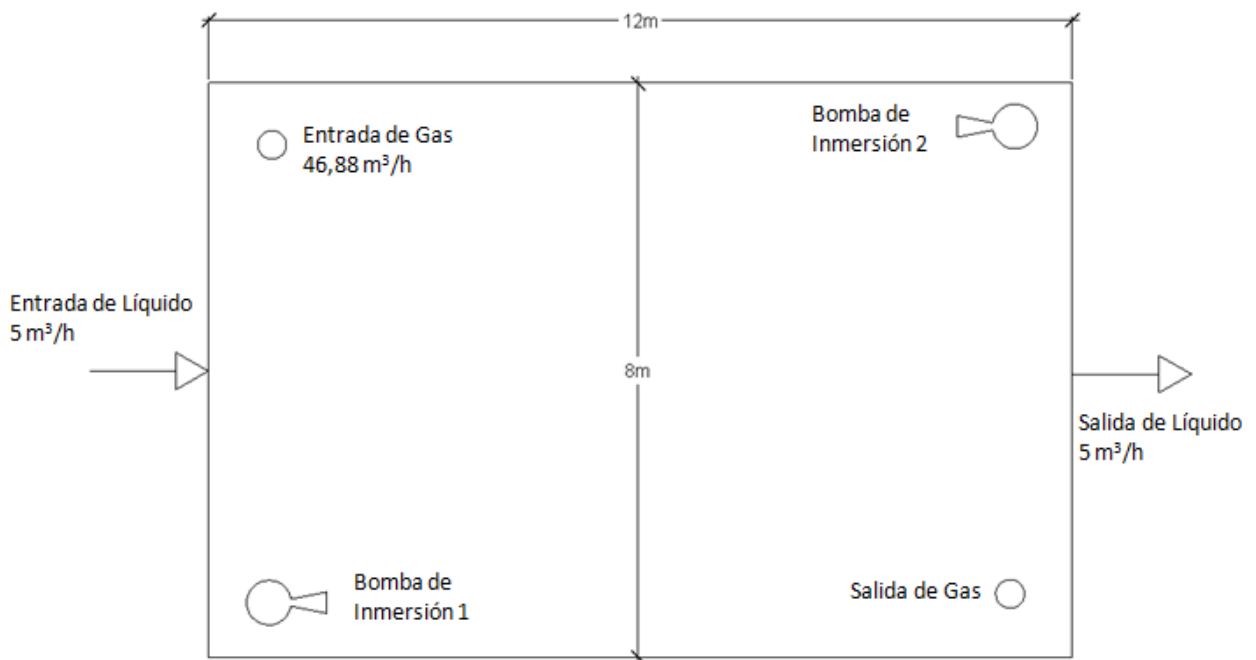


Figura 8 - Vista Superior de un Reactor

Es importante observar que la distribución de las bombas en la Figura 8 busca optimizar la mezcla y minimizar las zonas muertas.

La presencia de ácido sulfhídrico gaseoso impone normas de seguridad e higiene laboral que se satisfacen si cada reactor se encuentra completamente sellado. Además se necesita material no corrosivo. La presión total interna de cada reactor utilizado en el modelo es 0,99 atm, de esta manera en caso de provocarse alguna fisura, el gas no tenderá a salir fuera del reactor.

También es de esperar que se genere vapor de agua, este vapor puede generar aumentos en la presión interna del reactor, lo que se puede mitigar disminuyendo la presión interna en el sistema de control hasta 0,95 [atm]. Ante esta presión aún no se observan cambios significativos en la eficiencia global. Por otro lado, para eliminar este vapor de agua bastaría con añadir un secador en la línea de gases antes de terminar el ciclo.

Finalmente es necesario mencionar que cada bomba seleccionada tiene una potencia de 1,5 kW, totalizando 24 kW en las 16 bombas.

8.1.2. Torre de Desorción

El RIL, luego de pasar por el reactor, contendrá ácido sulfhídrico disuelto. Este ácido debe ser removido por su carácter tóxico.

Se encontró que, *a priori*, el equipo más apropiado para esta etapa es una torre empacada. Esta torre debe operar de forma tal, que en el interior ocurra un fenómeno de sub-presión, es decir, presión inferior a la atmosférica. Esto se logra con una bomba de vacío.

Se supuso que la eficiencia en la remoción es de un 99% [23]. Además de reutilizar todo el ácido sulfhídrico removido.

Las dimensiones de la columna son 3 metros de diámetro y 5 de altura, con un empaque de 3 metros de alto. De esta manera, el tiempo de residencia es superior a 20 minutos, tiempo suficiente para que ocurra la desorción bajo los parámetros de trabajo indicados.

Para lograr la presión deseada, basta con una bomba de 0,55 kW [26].

8.1.3. Sedimentador

El sedimentador es el equipo en el cual los sulfuros formados son concentrados y separados del resto del fluido. Dada la velocidad de sedimentación de los sulfuros de arsénico, se diseña el área del sedimentador.

$$(49) \quad A = \frac{Q}{v}$$

Donde A es el área superficial del sedimentador, Q el flujo a tratar y V la velocidad de sedimentación. Este último valor no se tiene ya que no se encontraron registros de sedimentación de sulfuros de arsénico a pH ácido que permitieran obtener el dato faltante, sin embargo, y para poder tener una dimensión del equipo, se supuso que tanto el As_2S_3 como el As_2S_5 se comportarían como el promedio entre arena fina y bacterias. Por lo tanto la velocidad de sedimentación utilizada fue 0,0154 mm/s.

Como el caudal según el balance de masa es aproximadamente $10 \text{ m}^3/h$, se concluyó que el área del sedimentador bajo los supuestos mencionados debe ser 180 m^2 , y por lo tanto el diámetro del sedimentador se fijó en 15,15 m. Se adoptó una profundidad de 3 m, de modo que el tiempo de residencia es de 18 horas.

Para lograr la presión deseada, basta con una bomba de 0,4 kW.

8.1.4. Layout preliminar

Según los cálculos realizados anteriormente es posible generar un Layout preliminar que permitirá dimensionar el tamaño necesario para la planta (ver Figura 9).

El Layout contempla 3 edificios, el más grande para las oficinas con una superficie de 160 m^2 , uno con los vestidores, duchas y baños para los operadores con una superficie de 48 m^2 , y finalmente el laboratorio que contempla 18 m^2 . Por otro lado, antes de ingresar el RIL hay un estanque de almacenamiento, este se diseñó con un diámetro de 8 metros y una altura de 6 metros, así en caso de alguna emergencia o problema, existirá la alternativa de llenar un estanque de 300 m^3 , equivalente a un tiempo (en caso de estar vacío y de mantener el flujo de diseño) de 30 horas.

Para el diámetro de la columna de desorción se supusieron 3 metros.

De esta forma, el recinto completo contempla una superficie de 4.000 metros cuadrados, dejando superficies suficientes para áreas verdes, zonas de fumadores, y nuevas edificaciones en caso de necesitarlo.

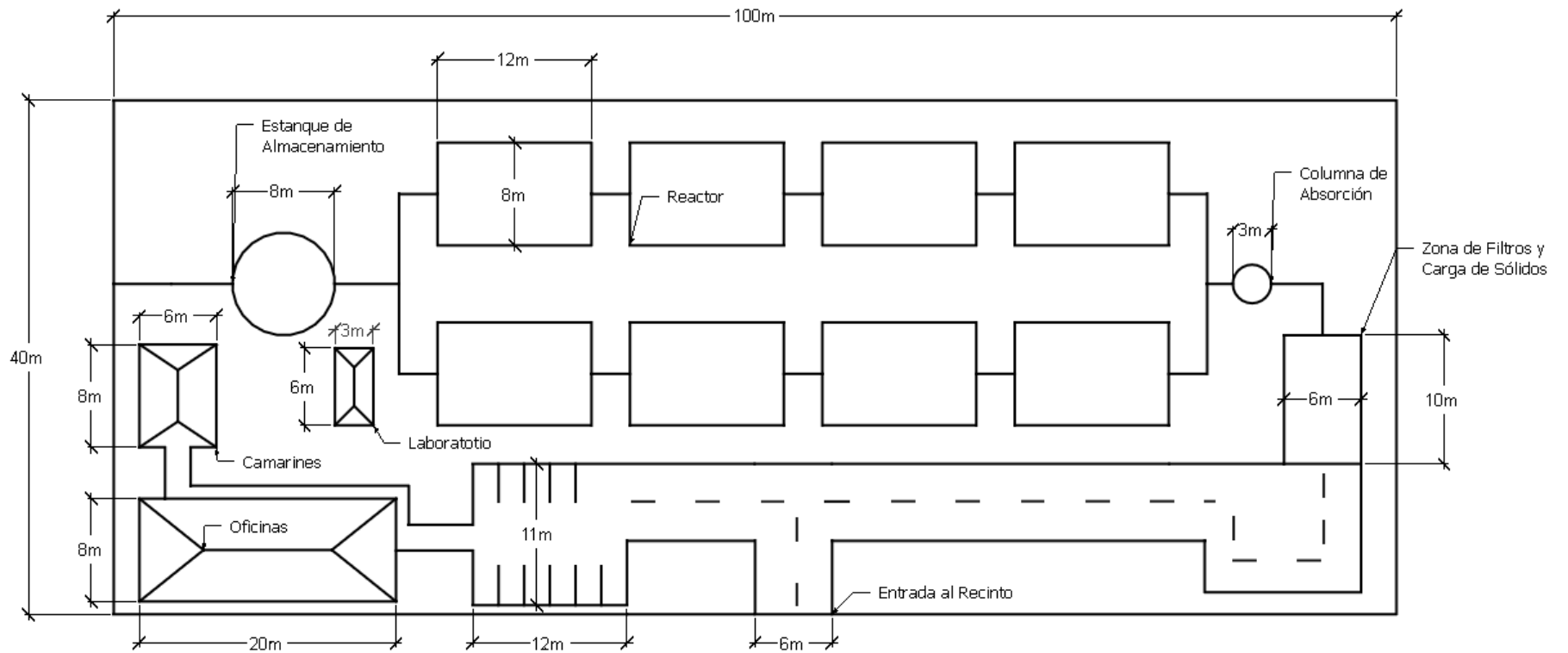


Figura 9 - Layout preliminar

8.1.5. Instrumentación y Control del Sistema

Una planta de este tipo está sujeta a normas de seguridad que deben ser satisfechas con la adecuada instrumentación y sistemas de control.

En la planta se deberán instalar sensores ambientales de ácido sulfhídrico gaseoso para encender alarmas ante eventuales fugas. Los sensores también se fijarán para advertir concentración de Arsina (especie gaseosa del arsénico).

Las bombas, las tuberías, los equipos, todas las superficies de contacto con el gas deben estar construidas con materiales tolerantes al H_2S .

Los reactores se controlarán para mantener una presión interna de los reactores de 0,99 [atm] ó 0,95 [atm]. Será la bomba de salida de cada reactor la que actuará para lograr mantener la presión interna escogida. Así, la bomba de entrada de gas se podrá mantener constante.

Por otro lado, el flujo de salida líquido del cada reactor se deberá controlar de forma tal, que sea igual al flujo de entrada, por lo tanto un flujómetro o rotámetro en la tubería de entrada a la planta permitirá actuar sobre la bomba de salida de los reactores.

Los gases extraídos al vacío de la torre de desorción se reutilizarán, esto exige controlar las caídas de presiones que pueden ocurrir en las conexiones de las tuberías transportadoras de los gases.

Como la columna está al vacío, se utilizará una bomba para llevar el fluido y los sulfuros sólidos al decantador.

El sedimentador tendrá una salida regulada en su fondo para retirar los sulfuros a una densidad del orden de 10%. Además también se le controlará su presión interna, la que debe ser de 0,99 [atm] ó 0,95 [atm].

Finalmente se trabajará con 2 filtros prensas, permitiendo la limpieza de uno junto con la extracción de la torta, mientras el otro se encuentra operando.

8.2. Pre factibilidad Económica

8.2.1. Ácido Sulfúrico recuperado

Según el balance de masa es posible recuperar 2,97 t/h de ácido sulfúrico, las que van acompañadas de una flujo másico de arsénico de 93,3 kg/h.

El ingreso de arsénico puro a la planta es de 20 g/, o de forma equivalente 364,8 kg/h de ácidos de arsénico. Por lo tanto, el ácido sulfúrico recirculado permitirá la remoción de 268,8 kg/h antes de saturarse a nuevamente a 20 g/l de arsénico.

El precio de la tonelada de ácido sulfúrico ha variado desde los 25 USD/tonelada a los 480 USD/ton en los últimos años [25], sin embargo, el precio actual es 50 USD/ton, con el cual es posible señalar que el ácido recuperado por la planta permite ahorrar 148,5 USD/h, lo que equivale a 1.300.860 USD por año aproximadamente. Si bien esto en la realidad no es así, ya que el ácido utilizado no hay que comprarlo ya que se produce en la misma planta, se utiliza para realizar la evaluación, ya que al fin de cuenta, el ácido ahorrado se podrá utilizar en otra operación.

8.2.2. Disminución de la Carga Ambiental

Lamentablemente los valores por tonelada que se gastan al contratar a un operador autorizado para que trate el arsénico se desconocen, sin embargo es posible señalar que se logró disminuir el flujo de descarte de 4,16 *t/h* de a 0,41 *t/h*, generando un ahorro mayor a 35.000 toneladas en un año. Disminuyendo así, considerablemente la carga ambiental.

8.2.3. Arsénico removido

La tecnología propuesta contempla el uso de 157 *kg/h* de ácido sulfhídrico una vez que se alcanza el estado estacionario, lo que representa un gasto de 78,5 USD/h, mientras que la tecnología anterior contempla, para las mismas condiciones, 2,27 *t/h* de cal, lo que equivale a un gasto de 113 USD/h. Inmediatamente se observa un ahorro en insumos de 34,5 USD/h, equivalente a 300.000 USD por año.

9. DISCUSIONES

Los diferentes resultados obtenidos a lo largo del presente trabajo, no hacen más que demostrar la necesidad de profundizar en estudios que permitan corroborar la real factibilidad de llevar a cabo una planta que utilice la tecnología planteada. El problema del arsénico en la minería es un problema real, y la ingeniería debe aportar las herramientas para solucionarlo, independiente de la tecnología utilizada.

A continuación se proceden a discutir todos los aspectos que se creen necesarios, buscando así aclarar las debilidades, fortalezas y posibles imprecisiones durante el trabajo presentado.

La información respecto al comportamiento de una solución con una concentración de ácido sulfúrico elevada, mayor a 200 gramos por litro, es realmente escasa, partiendo por la ausencia de datos y correlaciones que permitan calcular la actividad del ácido a elevadas concentraciones. Esto obliga a graficar datos para concentraciones menores a 1 molal, y estimar mediante regresión, el valor de la actividad para la concentración deseada. Por lo tanto, es muy probable que el valor de esta constante no sea preciso, sin embargo, que este valor aumente o disminuya para efectos prácticos, no varía en nada las conclusiones respecto al uso de la tecnología, y cambia sólo las disociaciones del RIL, moviendo las reacciones que liberan protones hacia la izquierda o derecha dependiendo de si la actividad del ácido aumenta o disminuye.

Respecto a los trabajos encontrados, la totalidad de estos escogían sólo una especie de ácido de arsénico (III), es decir, $HAsO_2$ o H_3AsO_3 . A pesar de esto, nunca se encontró evidencia real que indicara que efectivamente partiendo desde la especie As_2O_3 y al disminuir el pH, el arsénico manifestara preferencia por formar uno de los dos ácidos de arsénico, esta razón llevó a que durante todo el trabajo se supusiera la existencia de ambas especies, lo que no resta nada a las conclusiones del estudio.

Simultáneamente, no se conocen las constantes cinéticas a este pH. Los valores de estas para las reacciones que no contemplan formación de sulfuros no deberían incidir en el resultado final. Los valores importantes son las constantes de las reacciones que forman sulfuros. Se dispuso del estudio de Fauquet que sirvió como base para realizar este trabajo. Fauquet obtuvo mediante un experimento, un valor para la formación de As_2S_3 a partir de $HAsO_2$, pero no existen experiencias registradas que utilicen como especie principal H_3AsO_3 , ni experiencias que culminen con la formación de As_2S_5 . El siguiente paso para profundizar en la tecnología propuesta, será la investigación y el desarrollo de experimentos que permitan encontrar estos valores, ya que así se precisarán mejor los parámetros de diseño de esta tecnología

Se encontró que el sistema está controlado por las reacciones químicas y no por la transferencia de masa, lo que inmediatamente se traduce en el descarte del uso de torres empacadas para la absorción del ácido sulfhídrico, ya que la dificultad no está dada por la transferencia, sino que por el tiempo de residencia. Es así como se llega al planteamiento del uso de reactores con bombas de inmersión y eyector, ya que son equipos que logran mezclar y transferir a la velocidad adecuada.

Respecto al diseño de los reactores, es posible variar el número y tipo de bomba, el volumen del reactor y el número de reactores en serie, sin embargo, son los últimos 2 parámetros los que se consideran más importantes, ya que serán los que incidirán de forma directa en el tiempo de residencia del RIL, y por ende, en la eficiencia global del proceso.

Mediante los análisis fisicoquímicos, se constató, mediante una simulación, que es posible formar sulfuros de arsénico utilizando como reactante el ácido sulfhídrico.

Si bien, las eficiencias del decantador y de los filtros se supusieron (la de la columna empacada se infirió utilizando otras experiencias), son valores que se pueden encontrar en la industria, es decir, ninguna de las suposiciones escapa de la realidad. Además, menores eficiencias sólo generan una disminución global de la remoción de arsénico, pero no descartan la tecnología.

Según el trabajo realizado se puede afirmar que el diseño propuesto es factible técnica y económicamente, sin embargo existe una gran incertidumbre, la cual debe ser aclarada mediante experiencias tanto de laboratorio como a escala piloto, cotizaciones y un mayor manejo de información, el que generalmente se encuentra reservado en las empresas. Por lo tanto, mientras una primera aproximación indica que se debe profundizar el estudio respecto a la planta diseñada, el siguiente paso debe ser más crítico y minucioso, permitiendo reducir el riesgo y las imprecisiones.

A continuación se propone una secuencia de investigaciones de laboratorio.

- Establecer la cinética de remoción de los ácidos de arsénico en todas las especies predichas en el estudio de especiación.
- Establecer las constantes de equilibrio del ácido a elevadas concentraciones, especialmente a 300 g/l.
- Obtener la solubilidad de los sulfuros formados al pH de trabajo y sus velocidades de sedimentación. Analizar también si el proceso se puede acelerar mediante floculantes.
- Analizar el costo beneficio, en caso de conocer los valores que cobraría el operador que retira los residuos sólidos peligrosos, de utilizar o no la etapa final de filtrado.
- Analizar bajo las diferentes condiciones dadas en el trabajo, ocurre desorción de ácido sulfhídrico, y a que velocidades.

Luego, en escala piloto, se deben ratificar los parámetros estimados en laboratorio y luego diseñar la planta industrial sobre una base precisa.

10. CONCLUSIONES

Se compilaron constantes de equilibrio y cinéticas para el sistema reaccionante compuesto por una solución ácida con 30% H_2SO_4 y 20 g/l de arsénico. Con estos valores se examinó la especiación del sistema, concluyéndose la inexistencia de los óxidos de arsénico, pues predominan los ácidos de As^{III} y As^V . Además, fue posible diseñar el DFP y evaluar sus flujos permanentemente.

Fue posible realizar un estudio completo de la química del proceso mediante un trabajo de especiación química y un modelo para la cinética del sistema. La importancia de estos 2 trabajos radica en el entendimiento completo del sistema y en la proyección teórica de la planta. Se concluye por lo tanto, que estos 2 trabajos fueron la base de los cálculos realizados en el diseño de la planta.

Se logró generar una propuesta de diagrama a pesar de la escases de información.

Fue posible realizar el balance de masa del diagrama de flujos propuesto, concluyendo en la ya mencionada remoción de un 74,7% del arsénico disuelto, concluyendo además que según las reacciones dadas, no es necesario realizar un balance de energía, puesto que no se llegará a ningún valor trascendente.

Se cumplieron los 2 objetivos principales: Remover parte del arsénico disuelto y reducir el volumen final del residuo sólido peligroso. Respecto a lo primero, se logró remover cerca de un 75% de arsénico, reutilizando así cerca de 2,97 t/h de ácido sulfúrico. Mientras que el residuo sólido descartado disminuyó de 4,16 t/h a 0,41 t/h. Por lo tanto, se puede concluir que los resultados del trabajo son satisfactorios.

Se buscaron las tecnologías alternativas para lograr el diseño preliminar de una planta que remueva parte del arsénico disuelto. Se estudiaron las 2 tecnologías más utilizadas, concluyendo que ninguna de las 2 podría cumplir con los objetivos planteados, encontrando una tercera que finalmente se utilizó, con la cual se obtuvieron los resultados y analizados.

Se concluye finalmente, que técnica y económicamente, existe una factibilidad positiva *a priori*, recalcando la necesidad de ahondar en experimentos más completos, que permitan perfeccionar el diseño planteado.

REFERENCIAS

- [1] Decreto Supremo N°148. Reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos. Ministerio de Salud, Santiago, Chile, 12 de Junio de 2003. 75 p.
- [2] LENNTECH, Water Treatment Solution. Chemical properties of arsenic. [en línea] <<http://www.lenntech.com/periodic/elements/as.htm#Atomic%20number>> [Consulta: 13 diciembre 2010]
- [3] LENNTECH, Water Treatment Solution. Health Effects of Arsenic. [en línea] <<http://www.lenntech.com/periodic/elements/as.htm#Health%20effects%20of%20arsenic>> [Consulta: 13 diciembre 2010]
- [4] WILLIAM R. CULLEN y KENNETH J. REIMER. Arsenic speciation in the environment. University of British Columbia.:735 – 740, 1989.
- [5] LENNTECH, Water Treatment Solution. Health Effects of Arsenic. [en línea] < <http://www.lenntech.com/periodic/water/arsenic/arsenic-and-water.htm>> [Consulta: 20 febrero 2010]
- [6] ROZAS V. INGRID, Departamento de Ingeniería en Minas de la Universidad de Chile. Mejoras a la metodología de aplicación de la norma de emisión de arsénico al aire. Santiago, Chile, 2003. 26p.
- [7] RIVEROS P.A., DUTRIZAC J.E., SPENCER P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. Canadian Metallurgical Quarterly, 40(4): 395 – 420, 2001.
- [8] CAMACHO JULIANNA. Arsenic stabilization on water treatment residual by calcium addition. Journal Hazardous Material, 165: 599 – 603, 2009.
- [9] GUPTA BINA, BEGUM ZAREENA. Separation and removal of arsenic from metallurgical solution using bis(2,2,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid as extractant. Separation and Purification Technology, 63: 77 – 85, 2008.
- [10] IBERHAN L., WISNIEWSKI M. Extraction of arsenic (III) and arsenic (V) with Cyanex 925, Cyanex 301 and their mixtures. Hydrometallurgy, 63: 23 – 30, 2002.
- [11] Herrera Z. Leandro, Hernandez P. José. Proceso y sistema para la eliminación de arsénico y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles de efluentes líquidos industriales con altos contenidos de arsénico y estabilización ambiental de compuestos de arsénico. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile. Solicitud de patente DPI 55-2007.
- [12] AIR LIQUIDE. Hydrogen sulfide. [en línea] <<http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=59>> [consulta: 13 diciembre 2010]

- [13]Herrera Z. Leandro, Hernandez P. José. Proceso para la producción de ácido sulfhídrico por reducción biotecnológica de azufre elemental. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile. Solicitud de patente DPI 22-2007.
- [14]FAUQUET ANNE-LAURE. Estudio del abatimiento de arsénico de RILes mediante la formación de sulfuros. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Pontificia Universidad Católica de Chile. 2001.
- [15]FAUST SAMUEL, ALY OSMAN. Mercury, Arsenic, Lead, Cadmium, Selenium and Chromium in aquatic environments. En su: Chemistry of natural waters. Boston – London, Editorial Ann Arbor Science, 1989. pp. 320 – 335.
- [16]SKOOG DOUGLAS, WEST DOLNARD. Capítulo 6. En su: Fundamentos de la Química Analítica. Barcelona, Editorial Reverté, 1970. pp. 157 – 158.
- [17]NATIONAL PHYSICAL LABORATORY OF UNITED KINGDOM. Tables of physical and chemical constants. [en línea] <http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_9/3_9_6.html> [consulta: 13 diciembre 2010]
- [18]LEVENSPIEL OCTAVE. Cinética de las reacciones homogéneas. En su: Ingeniería de las reacciones químicas. Barcelona, Editorial Reverté, 1986. pp 9 – 44.
- [19]LIBRO WEB DE QUÍMICA NIST. Hydrogen Sulfide. [en línea]. <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7783064&Mask=10>> [consulta: 17 diciembre 2010]
- [20]WANG HUI, DALLA IVO, CHUANG KARL. Mass-transfer characteristics for Gas-Liquid OF H₂S and sulfuric acid in a packed column. Industrial and Engineering Chemical Research. 43, pp 5846 – 5853. 2004.
- [21]THE ENGINEERING TOOL BOX. Solubility of gas in water. [en línea] <http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html> [consulta: 14 diciembre 2010]
- [22]HEGER PUMPS. Sumersible blower BER. [en línea] <<http://www.hegerpumps.com/ber.htm>> [consulta: 14 diciembre 2010]
- [23]LANTEC PRODUCTS INC. Case Study. [en línea] < <http://www.lantecp.com/casestudy/cs49.pdf>> [consulta: 14 diciembre 2010]
- [24]FACULTAD DE INGENIERÍA UNIVEDRSIDAD DE BUENOS AIRES. Sedimentación. [en línea]. <<http://escuelas.fi.uba.ar/iis/Sedimentacion.pdf>> [consulta 18 diciembre 2010]

- [25] INSTITUTO DE DESARROLLO AGROPECAUARIO. Ácido Sulfúrico retorna a su trayectoria. [en línea].
< http://www.indap.gob.cl/observatorio/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=549> [consulta:
18 diciembre 2010]
- [26] BUSCH CAVUUM PUMPS AND SYSTEMS. Dry rotary vane vacuum pumps. [en línea] < [http://www.
buschusa.com/products/product-portfolio/seco/data/](http://www.buschusa.com/products/product-portfolio/seco/data/)> [consulta: 15 Marzo 2011].
- [27] TRADE KEY. South China Special Gases South Institute Co. [en línea] <[http://www.tradekey.com/
product_view/id/873063.htm](http://www.tradekey.com/product_view/id/873063.htm)> [consulta: 18 diciembre 2010]

ANEXOS

Anexo 1 – Especiación

Primero se calcularon las concentraciones iniciales (tiempo = 0).

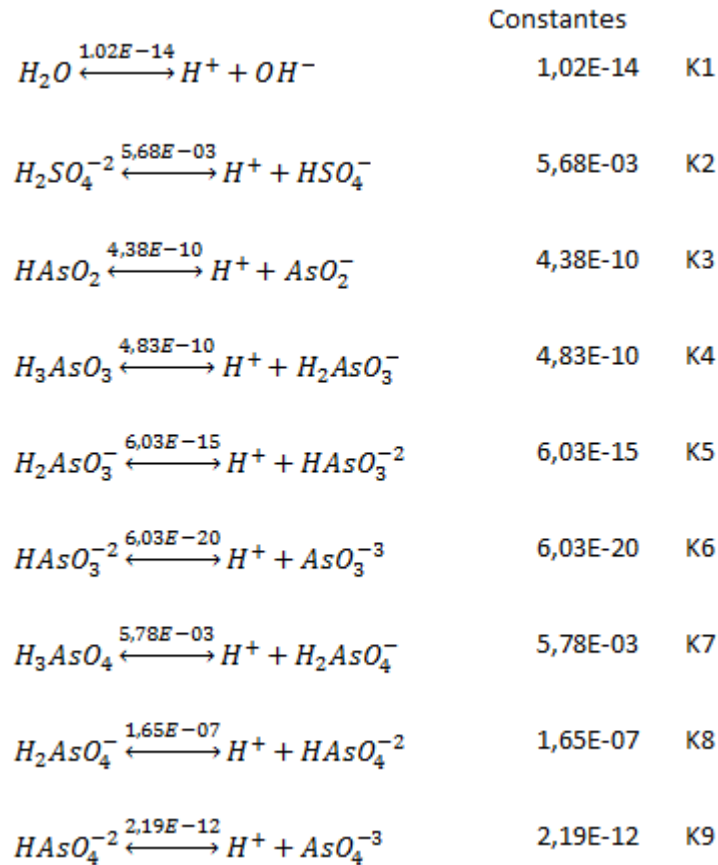
	C [mol/L]	m [g/L]
H ₂ O	44,406	798,9
H ₂ SO ₄	3,061	300,0
HAsO ₂	0,030	3,2
H ₃ AsO ₃	0,023	2,9
H ₃ AsO ₄	0,214	30,3

La cantidad de moles de ácidos de arsénico total es 0,267, por lo tanto la concentración másica de As elemental es:

$$C(As) = 0,267 \left[\frac{mol}{L} \right] \cdot 74,92 \left[\frac{g}{mol} \right] = 20,0 [g/L]$$

Además se cumple que el 80% molar de arsénico corresponde a As(V) y el resto a As(III)

Luego se plantean las reacciones químicas con las constantes de equilibrio.



Luego, se expresan todas las ecuaciones de equilibrio en función de los protones:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_1$$

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_1}{[OH^-]}$$

Lo mismo para todas las reacciones. Mediante el uso de Excel, se solucionó el sistema de 15 ecuaciones lineales simultáneas entregando como resultado lo siguiente.

	Especies	C [mol/L] Tiempo inicial	C [mol/L] t = equilibrio	C [mol/L] t = equilibrio
1)	H ₂ O	44,4064	X1	44,4064
2)	H ⁺	0,0000	X2	0,1336
3)	OH ⁻	0,0000	X3	7,63E-14
4)	H ₂ SO ₄	3,0606	X4	2,9358
5)	HSO ₄ ⁻	0,0000	X5	0,1248
6)	HAsO ₂	0,0301	X6	0,0301
7)	AsO ₂ ⁻	0,0000	X7	9,86E-11
8)	H ₃ AsO ₃	0,0233	X8	0,0233
9)	H ₂ AsO ₃ ⁻	0,0000	X9	8,43E-11
10)	HAsO ₃ ⁻²	0,0000	X10	3,80E-24
11)	AsO ₃ ⁻³	0,0000	X11	1,72E-42
12)	H ₃ AsO ₄	0,2136	X12	0,2047
13)	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,0000	X13	0,0089
14)	HAsO ₄ ⁻²	0,0000	X14	1,09E-08
15)	AsO ₄ ⁻³	0,0000	X15	1,79E-19

Donde:

Balance de Moles	0,0
Balance de Cargas	0,0
pH	0,87

Anexo 2 – Resultado se la Cinética Química

El modelo cinético fue programado en el software MatLab.

Codigo:

```
function [t,eq]=cinetica()

[t,eq] = ode23s(@f,[1 3500000],[2.9358, 0.1248, 0.0301, 9.86E-11, 0.0233, 8.43E-11, 0.2047, 0.0089, 1.09E-8, 0, 0,
0, 0, 0.1336]);

% Graficar las concentraciones en funcion del tiempo

plot (t,eq(:,1),'r-',t,eq(:,2),'b-');
legend ('H_2SO_4','HSO_4^-');

plot (t,eq(:,3),'r-',t,eq(:,5),'b-');
legend ('HAsO_2','H_3AsO_3');

plot (t,eq(:,7),'r-',t,eq(:,8),'b-',t,eq(:,9),'m-');
legend ('H_3AsO_4','H_2AsO_4^-','HAsO_3^-');

plot (t,eq(:,10),'r-',t,eq(:,11),'b-');
legend ('As_2S_3','As_2S_5');

plot (t,eq(:,12),'r-',t,eq(:,13),'b-');
legend ('H_2S','HS^-');

plot (t,eq(:,14));
legend ('H^+');

title ('Concentraciones vs tiempo'); % titulo del grafico
xlabel ('Tiempo (seg)'); % Etiqueta del eje x
ylabel ('Concentración (mol/l)'); % Etiqueta del eje y
end

function [deq] = f(t,eq)

kla=0.00565; %(1/seg)
pp=0,99; % Gas mezclado 1:1
H=0.089;%(mol/l*atm)
k11=0.01;
k12=1.76;
k21=4.38E-10;
k22=1.0;
k31=4.83E-10;
k32=1.0;
k41=0.000289;
k42=0.05;
k51=1.65E-09;
k52=0.01;
k61=5.04E-09;
k62=0.08;
k71=4.29E-05;
k81=4.78E-05;
```

k91=9.67E-05;

deq(1) = -k11*eq(1)+k12*eq(14)*eq(2); % d[H2SO4]/dt
 deq(2) = -k12*eq(14)*eq(2)+k11*eq(1); % d[HSO4-]/dt

deq(3) = -k21*eq(3)+k22*eq(14)*eq(4)-k71*eq(3)*eq(12)^2; %d[HAsO2]/dt
 deq(4) = -k22*eq(14)*eq(4)+k21*eq(3); %d[AsO2-]dt

deq(5) = -k31*eq(5)+k32*eq(14)*eq(6)-k81*eq(5)*eq(12)^2; %d[H3AsO3]/dt
 deq(6) = -k32*eq(14)*eq(6)+k31*eq(5); %d[H2AsO3-]/dt

deq(7) = -k41*eq(7)+k42*eq(14)*eq(8)-k91*eq(7)*eq(12)^2; %d[H3AsO4]/dt
 deq(8) = -k42*eq(14)*eq(8)+k41*eq(7)-k51*eq(8)+k52*eq(14)*eq(9); %d[H2AsO4-]/dt
 deq(9) = -k52*eq(14)*eq(9)+k51*eq(8); %d[HAsO4-2]/dt

deq(10) = +k71*eq(3)*eq(12)^2+k81*eq(5)*eq(12)^2; %d[As2S3]/dt
 deq(11) = +k91*eq(7)*eq(12)^2; %d[As2S5]/dt

deq(12) = kla*(pp*H-eq(12))-k61*eq(12)+k62*eq(14)*eq(13)-k71*eq(3)*eq(12)^2-k81*eq(5)*eq(12)^2-
 k91*eq(7)*eq(12)^2; %d[H2S]/dt
 deq(13) = -k62*eq(14)*eq(13)+k61*eq(12); %d[HS-]/dt

deq(14) = -k12*eq(14)*eq(2)+k11*eq(1)-k22*eq(14)*eq(4)+k21*eq(3)-k32*eq(14)*eq(6)+k31*eq(5)-
 k42*eq(14)*eq(8)+k41*eq(7)-k52*eq(14)*eq(9)+k51*eq(8)-k62*eq(14)*eq(13)+k61*eq(12); % d[H+]/dt

deq=deq';
 end

Así, se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo [seg]	Tiempo [horas]	H ₂ SO ₄ [mol/L]	HSO ₄ ⁻ [mol/L]	HAsO ₂ [mol/L]	AsO ₂ ⁻ [mol/L]	H ₃ AsO ₃ [mol/L]	H ₂ AsO ₃ ⁻ [mol/L]
1	0	2,935800	0,124818	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
3	0	2,935782	0,124831	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
13	0	2,935769	0,124831	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
29	0	2,935769	0,124834	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
52	0	2,935766	0,124837	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
81	0	2,935763	0,124839	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
115	0	2,935761	0,124841	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
154	0	2,935759	0,124843	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
200	0	2,935757	0,124845	0,030100	0,000000	0,023300	0,000000
251	0	2,935755	0,124846	0,030099	0,000000	0,023299	0,000000
311	0	2,935754	0,124847	0,030099	0,000000	0,023299	0,000000

379	0	2,935753	0,124848	0,030098	0,000000	0,023299	0,000000
458	0	2,935752	0,124848	0,030098	0,000000	0,023298	0,000000
551	0	2,935752	0,124849	0,030097	0,000000	0,023297	0,000000
651	0	2,935751	0,124849	0,030096	0,000000	0,023297	0,000000
751	0	2,935751	0,124849	0,030095	0,000000	0,023296	0,000000
851	0	2,935751	0,124850	0,030094	0,000000	0,023295	0,000000
951	0	2,935750	0,124850	0,030093	0,000000	0,232940	0,000000
1.000	0	2,935750	0,124850	0,030092	0,000000	0,023294	0,000000
1.220	0	2,935782	0,124818	0,030090	0,000000	0,023292	0,000000
1.595	0	2,935769	0,124831	0,030086	0,000000	0,023288	0,000000
2.317	1	2,935769	0,124831	0,030079	0,000000	0,023282	0,000000
5.043	1	2,935766	0,124834	0,030051	0,000000	0,023258	0,000000
18.141	5	2,935763	0,124837	0,029918	0,000000	0,023143	0,000000
83.633	23	2,935761	0,124839	0,029260	0,000000	0,022576	0,000000
183.633	51	2,935759	0,124841	0,028283	0,000000	0,021738	0,000000
283.633	79	2,935757	0,124843	0,027338	0,000000	0,020931	0,000000
383.633	107	2,935755	0,124845	0,026425	0,000000	0,020154	0,000000
483.633	134	2,935754	0,124846	0,025543	0,000000	0,019405	0,000000
583.633	162	2,935753	0,124847	0,024690	0,000000	0,018684	0,000000
683.633	190	2,935752	0,124848	0,023865	0,000000	0,017991	0,000000
783.633	218	2,935752	0,124848	0,023068	0,000000	0,017322	0,000000
883.633	245	2,935751	0,124849	0,022298	0,000000	0,016679	0,000000
983.633	273	2,935751	0,124849	0,021553	0,000000	0,016059	0,000000
1.000.000	278	2,935750	0,124850	0,021434	0,000000	0,015960	0,000000
1.161.637	323	2,935750	0,124850	0,020287	0,000000	0,015011	0,000000
1.493.330	415	2,935750	0,124850	0,018124	0,000000	0,013239	0,000000
1.828.771	508	2,935750	0,124850	0,016171	0,000000	0,011659	0,000000
2.165.600	602	2,935750	0,124850	0,014421	0,000000	0,010263	0,000000
2.503.356	695	2,935750	0,124850	0,012857	0,000000	0,009030	0,000000
2.841.838	789	2,935750	0,124850	0,011460	0,000000	0,007943	0,000000
3.180.901	884	2,935750	0,124850	0,010212	0,000000	0,006986	0,000000
3.500.000	972	2,935750	0,124850	0,009162	0,000000	0,006190	0,000000

Continuación horizontal.

H_3AsO_4 [mol/L]	H_2AsO_4^- [mol/L]	HAsO_4^{-2} [mol/L]	As_2S_3 [mol/L]	As_2S_5 [mol/L]	H_2S [mol/L]	HS^- [mol/L]	H^+ [mol/L]
0,204700	0,008900	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,336000
0,204701	0,008899	0,000000	0,000000	0,000000	0,001061	0,000000	0,336175
0,204703	0,008897	0,000000	0,000000	0,000000	0,005634	0,000000	0,133628
0,204708	0,008892	0,000000	0,000000	0,000000	0,013169	0,000000	0,133623
0,204713	0,008887	0,000000	0,000000	0,000000	0,022383	0,000000	0,133621
0,204718	0,008881	0,000000	0,000000	0,000000	0,032300	0,000000	0,133618
0,204722	0,008876	0,000000	0,000000	0,000000	0,042203	0,000000	0,133615
0,204725	0,008872	0,000000	0,000000	0,000001	0,051573	0,000000	0,133613
0,204726	0,008868	0,000000	0,000000	0,000001	0,060056	0,000000	0,133611
0,204725	0,008864	0,000000	0,000001	0,000002	0,067432	0,000000	0,133609
0,204722	0,008862	0,000000	0,000001	0,000003	0,073597	0,000000	0,133608
0,204716	0,008860	0,000000	0,000001	0,000004	0,078541	0,000000	0,133607
0,204708	0,008858	0,000000	0,000002	0,000006	0,082323	0,000000	0,133606
0,204696	0,008857	0,000000	0,000003	0,000009	0,085062	0,000000	0,133605
0,204682	0,008856	0,000000	0,000004	0,000012	0,086765	0,000000	0,133605
0,204668	0,008855	0,000000	0,000005	0,000015	0,087726	0,000000	0,133605
0,204653	0,008855	0,000000	0,000006	0,000021	0,088268	0,000000	0,133604
0,204639	0,008854	0,000000	0,000007	0,000027	0,088574	0,000000	0,133604
0,204631	0,008854	0,000000	0,000007	0,000038	0,088670	0,000000	0,133604
0,204598	0,008852	0,000000	0,000009	0,000075	0,088898	0,000000	0,133603
0,204542	0,008850	0,000000	0,000013	0,000104	0,088966	0,000000	0,133602
0,204433	0,008845	0,000000	0,000020	0,000161	0,088969	0,000000	0,133599
0,204024	0,008828	0,000000	0,000045	0,000374	0,088969	0,000000	0,133590
0,202070	0,008747	0,000000	0,000170	0,001391	0,088969	0,000000	0,133547
0,192577	0,008349	0,000000	0,000782	0,006337	0,088971	0,000000	0,133338
0,178935	0,007775	0,000000	0,001690	0,013445	0,088973	0,000000	0,133036
0,166261	0,007240	0,000000	0,002565	0,020050	0,088974	0,000000	0,132755
0,154486	0,006740	0,000000	0,003410	0,026187	0,088976	0,000000	0,132493
0,143547	0,006275	0,000000	0,004226	0,031889	0,088978	0,000000	0,132250

0,133383	0,005840	0,000000	0,005013	0,037189	0,088979	0,000000	0,132023
0,123939	0,005435	0,000000	0,005772	0,042113	0,088981	0,000000	0,131812
0,115165	0,005058	0,000000	0,006505	0,046688	0,088982	0,000000	0,131616
0,107013	0,004707	0,000000	0,007212	0,050940	0,088983	0,000000	0,131433
0,994385	0,004379	0,000000	0,007894	0,054891	0,088984	0,000000	0,131263
0,098251	0,004328	0,000000	0,008003	0,055511	0,088984	0,000000	0,131236
0,087185	0,003848	0,000000	0,009051	0,061283	0,088984	0,000000	0,130988
0,068310	0,003025	0,000000	0,011019	0,071133	0,088984	0,000000	0,130562
0,053376	0,002369	0,000000	0,012785	0,078927	0,088984	0,000000	0,130224
0,041665	0,001853	0,000000	0,014358	0,085041	0,088984	0,000000	0,129958
0,032503	0,001448	0,000000	0,015756	0,089825	0,088984	0,000000	0,129750
0,025342	0,001130	0,000000	0,016999	0,093564	0,088984	0,000000	0,129587
0,019751	0,000882	0,000000	0,018101	0,096484	0,088984	0,000000	0,129460
0,015622	0,000698	0,000000	0,019024	0,098640	0,088984	0,000000	0,129366

Anexo 3 - Balance de Masa

Calculo de la cinética al interior de cada reactor dependiendo del tiempo de residencia.

En primer lugar se calculó el tiempo de residencia suponiendo un volumen real útil de 95%.

Largo [m]	12
Ancho [m]	8
Alto [m]	8
V. máximo [m ³]	768
V. Real [m ³]	95%
V. Reactor i [m ³]=	729,6

Tiempo de residencia a 5 m³/h: 146 horas por reactor.

Luego, se formuló la siguiente tabla con los datos obtenidos del modelo cinético. Esta tabla representa la concentración en la entrada y salida (o en el seno del fluido) de cada reactor instalado en serie.

	Tiempo [horas]	HAsO2 [mol/L]	H3AsO3 [mol/L]	As(III) [mol/L]	H3AsO4 [mol/L]	As total [mol/L]
R1	0	0,0301	0,0233	0,0534	0,2136	0,2670
	146	0,0252	0,0191	0,0443	0,1454	0,1897
R2	146	0,0252	0,0191	0,0443	0,1454	0,1897
	292	0,0211	0,0157	0,0367	0,0990	0,1357
R3	292	0,0211	0,0157	0,0367	0,0990	0,1357
	438	0,0176	0,0129	0,0305	0,0675	0,0980
R4	438	0,0176	0,0129	0,0305	0,0675	0,0980
	584	0,0148	0,0105	0,0253	0,0459	0,0711

	Especies con As [g/L]	Sólo As [g/L]	As2S3 [mol/L]	As2S5 [mol/L]	S total [mol/L]
R1	36,49	20,00	0	0	0
	25,75	14,21	0,0046	0,0341	0,0387
R2	25,75	14,21	0,0046	0,0341	0,0387
	18,29	10,17	0,0083	0,0573	0,0656
R3	18,29	10,17	0,0083	0,0573	0,0656
	13,10	7,34	0,0115	0,0731	0,0845
R4	13,10	7,34	0,0115	0,0731	0,0845
	9,42	5,33	0,0141	0,0839	0,0979

Con estos datos se logró formular para cada especie el equilibrio en el estado estacionario.

	Acumulativo		X Reactor	Acumulativo		X Reactor
	Reactor	2 H ₃ AsO ₄	5 H ₂ S	<<<--->>>	As ₂ S ₅	8 H ₂ O
H3AsO4	-	0,2136	-		-	-
	R1	0,1454	0,1705		0,0341	0,2728
	R2	0,0990	0,1161		0,0573	0,1858
	R3	0,0675	0,0787		0,0731	0,1259
	R4	0,0459	0,0541		0,0839	0,0866
	Acumulativo		X Reactor	Acumulativo		X Reactor
	Reactor	2 H ₃ AsO ₃	3 H ₂ S	<<<--->>>	As ₂ S ₃	6 H ₂ O
H3AsO3	-	0,0233	-		-	-
	R1	0,0191	0,0063		0,0021	0,0126
	R2	0,0157	0,0052		0,0038	0,0103
	R3	0,0129	0,0042		0,0052	0,0084
	R4	0,0105	0,0035		0,0064	0,0070
	Acumulativo		X Reactor	Acumulativo		X Reactor
	Reactor	2 HAsO ₂	3 H ₂ S	<<<--->>>	As ₂ S ₃	4 H ₂ O
HAsO2	-	0,0301	-		-	-
	R1	0,0252	0,0074		0,0025	0,0098
	R2	0,0211	0,0062		0,0045	0,0082
	R3	0,0176	0,0051		0,0062	0,0069
	R4	0,0148	0,0043		0,0077	0,0058

Para finalmente construir una tabla que refleja lo que sucede con los flujos másicos.

Nº de Reactor	T. Residencia [horas]	F. por Reactor [m ³ /h]	FSA x Reactor [kg/h]	FAA x Reactor [kg/h]	FAS x R. Salida [kg/h]	FAG [kg/h]
1	146	5,00	58,48	128,76	15,15	26,55
2	146	5,00	99,13	91,43	15,15	18,38
3	146	5,00	127,37	65,49	15,15	12,70
4	146	5,00	147,35	47,12	15,15	8,93

Donde:

- FSA: Flujo de Sulfuros de Arsénico
- FAA: Flujo de Ácidos de Arsénico
- FAS: Flujo de Ácido Sulfhídrico
- FAG: Flujo de Agua Generada.

Con todos estos datos fue posible construir el balance de masa. Los detalles se encuentran en el plano adjunto.