





## Diseño de un proceso de obtención de escorodita utilizando METSIM

Pía Hernández, María E. Taboada, Teófilo Graber, Héctor Galleguillos.

Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio de Investigación de Procesos, Universidad de Antofagasta. CHILE  
www.IIP.cl

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 1



## Resumen

- Diseño y simulación de un proceso industrial para extraer arsénico de solución como cristales de escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a  $70^\circ\text{C}$ , utilizando datos experimentales de equilibrios de fases y software METSIM.
- Se simula el proceso estudiando variables como evaporación de agua, flujos totales, consumo energético, razón molar Fe/As, rendimientos del proceso, calidad del residuo, conversión de la reacción para producir escorodita.

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 2

## Introducción

- Arsénico, principal contaminante de los procesos industriales.
  - Tratamiento aumenta costos.
  - Interfiere con extracciones.
  - Deteriora la pureza.
  - Problemas medio ambientales.
  - Disposición de ellos.




Precipitación → Escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

- ✓ Compuesto estable.
- ✓ Poco soluble.
- ✓ Contiene alto contenido de arsénico en su estructura. (32.46 % As, 24.2 % Fe; másico)

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 3


## Objetivo y Metodología

- Diseñar un proceso de extracción de arsénico desde un residuo líquido con concentraciones similares a las industriales, a través de la cristalización de escorodita a temperaturas menores que  $100^\circ\text{C}$ .
- Experiencias de laboratorio entregan información para desarrollar una simulación de proceso utilizando METSIM (condiciones de operación del proceso).
- Uso de datos experimentales de estudios de cristalización y equilibrio de fases del sistema As (V) – Fe (III) –  $\text{H}_2\text{O}$  a  $50$  y  $70^\circ\text{C}$ .



XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 4

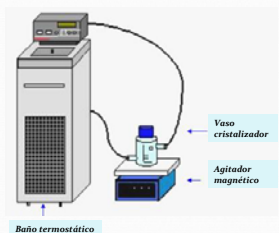
- Laboratorio:
  - Se estudia el efecto de la temperatura en la cristalización de escorodita y estabilidad del cristal como residuo (TCLP).
- Diseño del proceso:
  - Se utiliza diagrama de fases, con un punto inicial de solución de alimentación ficticia. Se determinan los procesos necesarios para cristalizar escorodita.



XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 5


## Parte experimental

- Cristalización de escorodita
  - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y agua.
  - Razón molar Fe/As  $\leq 1$ .
  - Concentraciones según datos de equilibrios.
  - Agitación 300-400 rpm.
  - Temperaturas:  $50$ ,  $70$  y  $95^\circ\text{C}$ .
- Experiencia en autoclave,  $170^\circ\text{C}$ .



XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 6

- Los sólidos son sometidos a pruebas TCLP, análisis de distribución de tamaño y caracterizados por difracción de rayos X.
- Sólidos y soluciones obtenidas son analizados por espectrometría de absorción atómica.

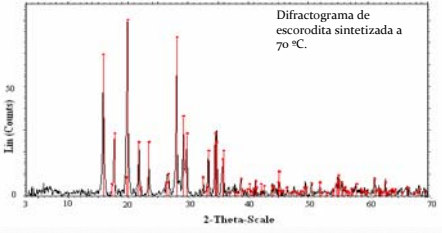


XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 7

### Resultados cristalización

Resultados de cristalización de escorodita a diferentes temperaturas.

Difractograma de escorodita sintetizada a 70 °C.



- Los difra

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 8

### Modelo desarrollado

- Se t
- El f
- H<sub>2</sub>C
- M.
- Gal
- Ars
- Jou

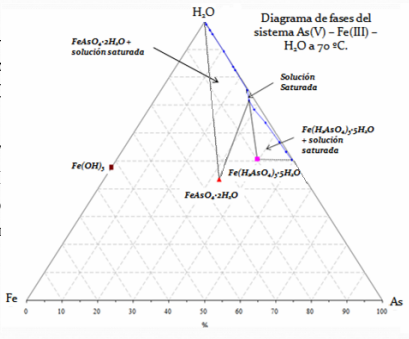
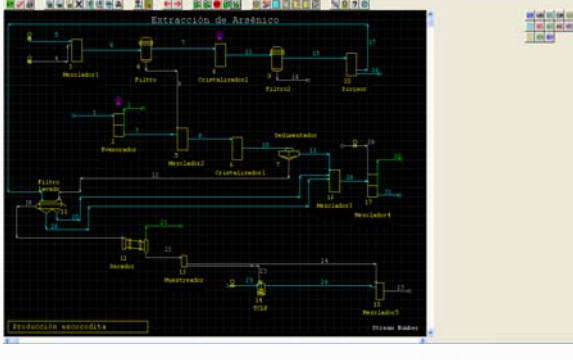


Diagrama de fases del sistema As(V) - Fe(III) - H<sub>2</sub>O a 70 °C.

ergia. - Fe(III) -  
aining  
15) K".  
09)

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 9



XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 10

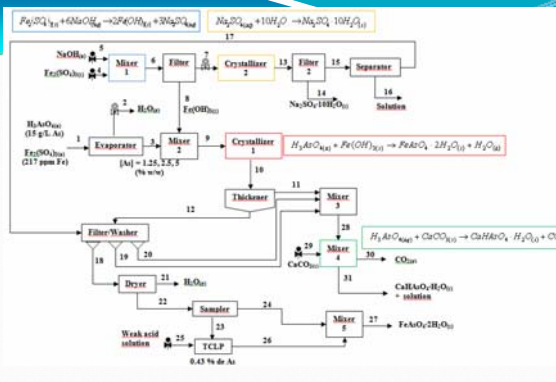


Diagrama de flujo del proceso de extracción de arsénico como escorodita.

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 11

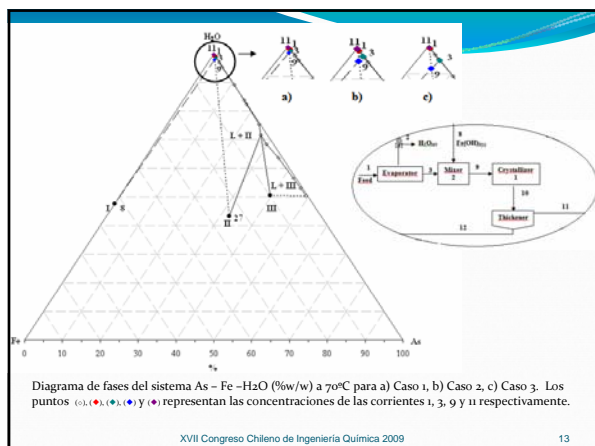
### Tasa de evaporación

Resultados con distintas tasas de evaporación.

Cases	Evaporation Ratio [%]	[As] at the evaporator Outlet [%w/w]	[As] in the outlet stream 27 and 31 [g/L]	Total Required Heat [Mcal/h]	Total mass flow [t/d]	Molar ratio Fe/As	Yield (%)
1	42.5	1.25	0.05-0.11	21568	11588.60	1	93
2	71.97	2.5	0.11-0.22	33747	8876.28	1	93
3	86.7	5	0.22-0.44	39836	7520.11	1	93

- En términos de la extracción de arsénico como sólido, la razón de evaporación no influye.

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 12



• Aún cuando se extrae una cantidad importante de arsénico de la solución inicial, la concentración de arsénico en la descarga sigue siendo alta (0.11, 0.22 y 0.44 g/L As).

**Esta proceso debe ser mejorado**

**Opciones**

- Aumentar la temperatura del proceso.
- Realizar la cristalización en autoclave.
- Cristalizar usando siembra.
- Reciclar parte de la solución de salida (corriente 31)

**Optimización**

- Reciclar el agua evaporada y utilizarla para otros fines industriales.

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 14

### Efecto de Fe/As molar (Caso2)

Análisis para el Caso 2.

Analysis Case 2	Ratio Molar Fe/As		
	1	0.9	0.8
Total flow (T/d)	8,876.28	8,632.96	8,388.74
Yield of the process	93 %	88 %	78 %
Net heat required (Mcal/h)	33,747	33,736	33,675
Arsenic concentration in Solution (g/l)	Stream 11: 3.90 Stream 27: 0.11 Stream 31: 0.22	6.79 0.23 0.40	11.92 0.42 0.74

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 15

### Efecto de la conversión (Caso 2)

Análisis para el Caso 2.

Analysis Case 2	Conversion of the reaction (equation 2)	
	96 %	86 %
Total flow (T/d)	8,876.79	8,874.77
Yield of the process	96 %	86 %
Net heat required-10-3 (kcal/h)	33,775	33,661
Arsenic concentration in Solution (g/l)	Stream 11: 2.52 Stream 27: 0.07 Stream 31: 0.13	7.86 0.18 0.47

XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 16

- ### Conclusiones
- La obtención experimental de escorodita a temperaturas de 50, 70 y 95 °C, con distintos tiempos de residencia es posible según los difractogramas, pero su estabilidad como residuo seguro no cumple el límite TCLP.
  - La estabilidad de la escorodita se incrementa con el aumento de la temperatura.
  - Mayores experiencias se necesitan para establecer las condiciones óptimas para cumplir con la concentración máxima permitida.
  - Para los 3 casos de estudios a diferentes razones de evaporación, el rendimiento del proceso fue 93%.
- XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 17

- Una menor razón de evaporación implica menores requerimientos de energía pero mayores flujos totales, resultando en mayores capacidades de los equipos y alto costo de capital invertido.
  - El costo operacional puede ser reducido por la comercialización de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O, obtenido como subproducto en el proceso.
  - Al disminuir la razón molar Fe/As, los rendimientos del proceso disminuyen, menores flujos de energía son requeridos pero las soluciones residuales aumentan en su contenido de arsénico.
  - P. Hernández, M. Taboada, T. Graber and H. Galleguillos. "Crystallization of Hydrated Ferric Arsenate. Process Design Using METSIM". Industrial & Engineering Chemistry Research. (web: october 2009)
- Ind Eng Chem Res XXXX, 000-000
- Crystallization of Hydrated Ferric Arsenate. Process Design Using METSIM
- Ph.D. Hernández, María E. Taboada, T. Graber, and Héctor H. Galleguillos  
Department of Chemical Engineering, Laboratory of Process, Chemical and Analytical and CITECH  
Angamos 01, Antofagasta, Chile
- XVII Congreso Chileno de Ingeniería Química 2009 18

## Desafíos futuros

- Aplicación industrial con distintas soluciones de alimentación.
- Mejorar la calidad del cristal.
- Ver el efecto del cambio de pH y de la siembra en la cristalización.
- Soluciones residuales con una concentración más baja de arsénico.

## Agradecimientos

- Conicyt por el financiamiento al proyecto Fondecyt 1041869.
- Centro de Investigación CICITEM.
- Xstrata Copper - División Norte de Chile

