



UNIVERSIDAD DE SEVILLA.
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE SEVILLA



Trabajo Fin de Grado en Ingeniería Química Industrial

**DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO
PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA
MENA DE ORO**

Lozano Perea, María

Tutor: Iglesias González, M^a Nieves

Sevilla, Septiembre 2016

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	13
1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1. Justificación y objetivo.....	15
1.2. Metodología.....	17
1.3. Minas de oro en explotación y reservas.....	17
2. ESTADO DE LA CUESTIÓN	20
2.1. Antecedentes.....	21
2.1.1. Cianuración directa.....	21
2.1.2. Refractariedad.....	23
2.1.2.1. Tipos de refractariedad.....	24
2.1.3. Pretratamientos de menas refractarias.....	25
2.1.3.1. Molienda ultrafina.....	25
2.1.3.2. Tostación.....	26
2.1.3.3. Oxidación a presión.....	26
2.1.3.4. Oxidación química.....	26
2.1.3.5. Biolixiviación.....	27
2.1.3.5.1. Lixiviación de los sulfuros minerales con sulfato férrico.....	33
2.1.3.5.2. Regeneración biológica del agente lixivante.....	33
2.2. Lixiviación con sulfato férrico como pretratamiento para un concentrado de arsenopirita-oro.....	34
2.3. Descripción general de la reacción.....	37
2.3.1. Caracterización de la mena refractaria a tratar.....	37
2.3.1.1. Granulometría del concentrado.....	39
2.3.1.2. Grado de refractariedad del concentrado.....	40
2.3.2. Variables que intervienen en el proceso.....	41
2.4. Cinética de la reacción.....	42
2.4.1. Fundamentos de las reacciones catalíticas heterogéneas.....	42
2.4.1.1. Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante.....	45
2.4.1.1.1. Cinética del modelo de núcleo sin reaccionar.....	46
2.4.2. Estudio cinético.....	54

2.4.2.1. Ensayos preliminares.....	54
2.4.2.2. Estudio de la lixiviación férrica catalizada con plata.....	56
2.4.2.3. Concentración de sulfato férrico.....	58
2.4.2.4. Influencia de la temperatura.....	59
2.4.2.5. Conclusiones respecto a la cinética.....	63
2.5. Efectividad del pretratamiento.....	64
2.6. Conclusiones del estudio de laboratorio.....	65
2.7. Subproductos y residuos.....	66
2.7.1. Arsénico(III): residuo.....	66
2.7.2. Azufre elemental: subproducto.....	69
3.OBJETIVO Y DATOS DE PARTIDA.....	77
3.1. Objetivo	78
3.2. Alcance.....	79
3.3. Datos de partida.....	79
4. MÉTODOS.....	81
4.1. Diseño del reactor.....	84
4.2. Selección de materiales, sistemas y equipos.....	86
4.2.1. Alimentación del concentrado arsenopirita-oro en el reactor.....	87
4.2.2. Tanque.....	89
4.2.3. Equipos para el mezclado (agitación).....	94
4.2.3.1. Deflectores.....	97
4.2.4. Sistema de calefacción.....	98
4.2.4.1. Reactores encamisados.....	98
4.2.4.2. Serpentes internos.....	100
4.2.4.3. Intercambiadores de calor.....	101
4.2.5. Recuperación de la energía.....	103
4.2.6. Aislamiento térmico.....	103
5. CÁLCULOS.....	107
5.1. Determinación del volumen de reactor en función de la alternativa elegida.....	108

5.2. Determinación de la demanda de agente lixiviante (sulfato de férrico).....	118
5.2.1. Determinación de la demanda de Fe^{3+} teórica.....	118
5.2.2. Determinación de la demanda de Fe^{3+} experimental.....	119
5.2.3. Recálculo del volumen con $D_p = 2,5\%$	121
5.3. Cantidades de reactivos y productos en el proceso (balance de materia).....	122
5.3.1. Reactor (reacción de lixiviación con sulfato férrico)	123
5.3.2. Separación 1 S/L (S).....	126
5.3.3. Biorreactor.....	126
5.3.4. Reacción oxidación.....	128
5.3.5. Reacción precipitación.....	128
5.3.6. Separación 2 S/L ($As(s)$ en forma de $FeAsO_4(s)$).....	130
5.4. Balance de energía.....	132
5.4.1. Reactor mezcla completa continuo adiabático.....	132
5.5. Dimensionado.....	141
5.5.1. Alimentación: tolva y tornillo sinfín.....	141
5.5.2. Tanque.....	142
5.5.3. Agitador.....	145
5.5.3.1. Tipo de agitador.....	145
5.5.3.2. Dimensiones agitador.....	149
5.5.3.3. Cálculo de la potencia del agitador.....	152
5.5.3.4. Deflectores.....	155
5.5.4. Sistema de calefacción.....	155
5.5.5. Aislamiento térmico elegido.....	156
6. CONCLUSIONES.....	157
7. BIBLIOGRAFÍA.....	162
8. ANEXOS.....	167

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Mecanismo de ataque bacteriano, directo e indirecto, a un sulfuro genérico MS, donde M es un metal divalente. [14].....	29
Ilustración 2. Modelo del mecanismo “indirecto de contacto”. Bacteria rodeada por su capa de exopolímeros (EPS) y adherida a la superficie de una pirita. MC: Membrana citoplasmática. EP: Espacio periplásmico. ME: Membrana externa. Modificado de Schippers y Sand (1999). [32]...	30
Ilustración 3. Separación de efectos en dos reactores distintos.....	32
Ilustración 4. Efecto del pretratamiento de lixiviación férrica sobre una mena refractaria de oro con matriz de arsenopirita.....	35
Ilustración 5. Asociación plata-bismuto detectada por EDAX [14].....	38
Ilustración 6. (a) Asociación plata-bismuto (SEM), (b) Vista general del concentrado de arsenopirita al microscopio electrónico de barrido, (c) Asociación arsenopirita-pirita (SEM). [14].....	38
Ilustración 7. (a) Partícula de arsenopirita con bismuto (SEM), (b) Asociación arsenopirita-calcopirita (SEM), (c) Partícula de arsenopirita y asociación pirita-pirrotina (SEM). [14].....	38
Ilustración 8. (a) Vista general del concentrado en la que observan partículas individuales de arsenopirita y de pirita y partículas mixtas de estas dos especies (MO), (b) Distintas asociaciones en el concentrado de arsenopirita (MO), (c) Vista general del concentrado en la que se observan distintas asociaciones entre partículas (MO). [14].....	39
Ilustración 9. Distribución granulométrica del concentrado arsenopirita-oro. [14].....	40
Ilustración 10. De acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida. El reactivo se convierte completamente a medida que la capa se va desplazando. [19].....	45
Ilustración 11. Representación de las concentraciones de los reactivos y de los productos para la reacción $aA(g) + bB(s) \rightarrow rR(g) + sS(s)$ en el caso de una partícula que no cambia de tamaño. [19].....	46
Ilustración 12. Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película gaseosa es la resistencia controlante. [19]....	47
Ilustración 13. Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la capa de ceniza es la resistencia controlante. [19].....	49

Ilustración 14. Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la resistencia controlante, en el caso de la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow \text{productos}$. [19].....	53
Ilustración 15. Importancia del azufre en las distintas industrias.[34].....	70
Ilustración 16. Distribución de la producción mundial de ácido sulfúrico (de menor a mayor) [11].....	72
Ilustración 17. Esquema general del proceso de extracción de oro de una mena refractaria.....	78
Ilustración 18. Diagrama del diseño de un reactor. [26].....	82
Ilustración 19. Sistema de alimentación al reactor del concentrado arsenopirita-oro.....	88
Ilustración 20. Tornillo sinfín para transportar sólidos.....	89
Ilustración 21. Disposiciones de agitadores y patrones de flujo [29].....	94
Ilustración 22. Tipos de rodets básicos. (a) Rodete de turbina. (b) Turbina de aspas con ángulo de ataque. (c) Hélice marina [29].....	95
Ilustración 23. Agitadores de baja velocidad. (a) Pala. (b) Áncora. (c) Helicoidal [29].....	96
Ilustración 24. Guía para la selección del agitador [29].....	96
Ilustración 25. Tanque agitado con 4 deflectores colocados a 90°.....	97
Ilustración 26. Reactores encamisados [29].....	98
Ilustración 27. Reactor real con camisa convencional.....	99
Ilustración 28. Reactor con camisa de media tubería.....	99
Ilustración 29. Serpentín interno [29].....	101
Ilustración 30. Conjunto de serpentines internos reales en un reactor.....	101
Ilustración 31. Intercambiador de calor de carcasa tubos.....	102
Ilustración 32. Esquema general del proceso.....	123
Ilustración 33. Diagrama del balance de materia en base 24 horas de reactivos y producto.....	131
Ilustración 34. Representación esquemática del balance de energía del proceso.....	140
Ilustración 35. Forma aproximada de la tolva de alimentación o carga.....	141
Ilustración 36. Forma general del tanque diseñado.....	143
Ilustración 37. Tanque diseñado con sus dimensiones principales.....	144

Ilustración 38. Turbina de aspa plana montada en disco, con seis palas. Modelo Rushton.....	149
Ilustración 39. Indicación de las dimensiones principales del agitador	150
Ilustración 40. Agitador dimensionado.....	152

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Las diez mayores minas de oro del mundo ordenadas de mayor a menor producción. [5].....	18
Tabla II. Las diez empresas mineras de oro más importantes del mundo ordenadas de mayor a menor producción. [6][12].....	19
Tabla III. Condiciones de las tres experiencias de lixiviación férrica.....	36
Tabla IV. Resultados de las tres experiencias de lixiviación férrica.....	36
Tabla V. Resultados de la cianuración de las tres experiencias de lixiviación férrica y de la cianuración directa. (Condiciones de operación: [NaCN]~2200, pH~12, 24 horas de tratamiento).....	36
Tabla VI. Composición química del concentrado arsénico-oro a tratar	37
Tabla VII. Especies minerales identificadas en la muestra y técnicas de detección.....	37
Tabla VIII. Cianuración directa del concentrado As-Au.....	40
Tabla IX. Cuadro resumen de la ecuaciones principales deducidas según cuál sea la etapa controlante de la reacción.....	53
Tabla X. Resultados de la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita (Condiciones de operación:[Fe(III)] = 30 g/l $Dp = 1\%$, $T = 70^{\circ}\text{C}$).....	54
Tabla XI. Resultados de la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita (Condiciones de operación:[Fe(III)] = 10 g/l $Dp = 0,5\%$, $T = 70^{\circ}\text{C}$).....	55
Tabla XII. Resultados lixiviación sin catalizador (Condiciones de operación:[Fe(III)] = 10 g/l $Dp = 0,5\%$, $T = 70^{\circ}\text{C}$).....	56
Tabla XIII. Resultados lixiviación con catalizador (Condiciones de operación:[Fe(III)] = 10 g/l $Dp = 0,5\%$, $T = 70^{\circ}\text{C}$, 5mg Ag/g cdo).....	56
Tabla XIV. Resultados de la cantidad de plata adicionada (Condiciones de operación:[Fe(III)] = 10 g/l $Dp = 1\%$, $T = 70^{\circ}\text{C}$).....	57
Tabla XV. Resultados de la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita (Condiciones de operación:[Fe(III)] = 5 g/l $Dp = 0,5\%$, $T = 70^{\circ}\text{C}$, 5mg Ag/g cdo).....	59

Tabla XVI. Resultados tras lixiviación a varias temperaturas en las condiciones indicadas y 180 min de reacción. (Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$ $Dp = 0,5\%$, $T = 70^\circ\text{C}$, 5mg Ag/g cdo).....	60
Tabla XVII. Constante cinéticas y coeficiente de correlación para control químico y difusional de los cuatro ensayos.....	61
Tabla XVIII. Variables del proceso con su valor.....	64
Tabla XIX. Resultados de la efectividad del pretratamiento.....	64
Tabla XX. Cantidades de azufre en varios fertilizantes.....	74
Tabla XXI. Capacidades de tratamiento y ley del oro de plantas de extracción de oro en funcionamiento.....	80
Tabla XXII. Ventajas (V) y desventajas (D) de La operación en continuo y en discontinuo.....	83
Tabla XXIII. Coste relativo de los metales (Febrero 2008) [29].....	91
Tabla XXIV. Composición de los aceros grado 304 y 316.....	92
Tabla XXV. Espesor mínimo de pared según las dimensiones del recipiente..	93
Tabla XXVI. Conductividad térmica del Tech Slab 2.1. en función de la temperatura.....	105
Tabla XXVII. Conductividad térmica del Tech Slab MT 3.1. en función de la temperatura.....	105
Tabla XXVIII. Conductividad térmica del Tech Slab MT 4.1. en función de la temperatura.....	106
Tabla XXIX. Resultados de caudal a partir de capacidad de tratamiento.....	109
Tabla XXX. Valores obtenidos de la ecuación cinética.....	111
Tabla XXXI. Determinación de \bar{x} , para un $\bar{t} = 120 \text{ min}$	113
Tabla XXXII.. Determinación de \bar{x} , para un $\bar{t} = 240 \text{ min}$	114
Tabla XXXIII. Determinación de \bar{x} , para un $\bar{t} = 185 \text{ min}$	115
Tabla XXXIV. Resultados del volumen según la capacidad de tratamiento...	117
Tabla XXXV. (Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 10 \frac{\text{g}}{\text{l}}$, $pH = 1,25$, $Dp = 0,5\%$, $T = 70^\circ\text{C}$, 5mg Ag/g cdo).....	119
Tabla XXXVI. Resumen de la demanda de sulfato férrico y la densidad de pulpa.....	121
Tabla XXXVII. Recálculo del volumen del reactor con el nuevo valor de densidad de pulpa.....	121

Tabla XXXVIII. Tabla resumen del balance de materia (concentraciones).....	130
Tabla XXXIX. Tabla resumen del balance de materia (en base 24 horas).....	131
Tabla XL. Relaciones para el dimensionado del tanque [25].....	142
Tabla XLI. Dimensiones finales del tanque.....	144
Tabla XLII. Relaciones para el dimensionado del agitador.....	150
Tabla XLIII. Dimensiones finales del agitador.....	151
Tabla XLIV. Valores de las constantes K_L y K_T para tanques que tiene cuatro deflectores en la pared del tanque, cuya anchura es igual o menor al 10% del diámetro del tanque.....	153
Tabla XLV. Velocidades periféricas y caudales para cada aplicación.....	154

INDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Lixiviación férrica catalizada con sulfato de plata y sin catalizar con 10 g/l de $Fe(III)$, 0,5 % de densidad de pulpa, 70 °C y $pH = 1,25$	57
Gráfica 2. Influencia de la cantidad de plata añadida para la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita.....	58
Gráfica 3. Representación de la extracción de $As(\%)$ frente al tiempo de reacción de los cuatro ensayos realizados a las temperaturas indicadas.....	60
Gráfica 4. Ajuste al modelo de control químico para la lixiviación férrica catalizada de concentrado de arsenopirita a 30, 40 y 50°C. $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$	62
Gráfica 5. Ajuste al modelo de control difusional para la lixiviación férrica catalizada de concentrado de arsenopirita a 70°C. $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$	62
Gráfica 6. Representación de Arrhenius para la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita.....	63
Gráfica 7. Extracción de oro y consumo de cianuro para los distintos tratamientos realizados al concentrado de arsenopirita.....	65
Gráfica 8. Representación de todos los valores de $x - t$	112
Gráfica 9. Representación de los valores de $x \cdot E(\theta)$ frente a θ presentados en la tabla XXXI.....	116
Gráfica 10. Representación de los valores de $x \cdot E(\theta)$ frente a θ presentados en la tabla XXXII.....	116
Gráfica 11. Representación de los valores de $x \cdot E(\theta)$ frente a θ presentados en la tabla XXXIII.....	117
Gráfica 12. Representación de la densidad del sulfato férrico en función de su concentración en kg/kg . [35].....	136

RESUMEN

El oro es uno de los metales más importante, debido a su elevado valor en el mercado. La obtención del mismo mediante el método de cianuración es aplicable a la mayoría de las menas de oro, pero existen otras donde dicha extracción no es tan efectiva. En este tipo de menas, conocida como refractarias, es necesario llevar a cabo un tratamiento previo a la cianuración, para así obtener más del 80% del oro presente. Se estima que la tercera parte de la producción total de oro en el mundo proviene de minerales refractarios, de ahí la importancia de este estudio.

Uno de los pretratamientos más novedosos, para matrices compuestas por sulfuros, es la biolixiviación, donde los sulfuros que encapsulan al oro son oxidados, gracias a la presencia de bacterias, quedando de este modo el oro más libre y en mejores condiciones para la posterior cianuración.

Este pretratamiento presenta muchas ventajas frente a otros tratamientos previos, pero posee un inconveniente, tiempos de operación muy elevados. Para solventar esto, se lleva a cabo un pretratamiento con separación de efectos, donde las dos etapas constituyente de la biolixiviación tiene lugar en dos reactores distintos, mejorando así la cinética del proceso.

Este estudio se centra en el diseño de uno de los dos reactores, donde tiene lugar una reacción de lixiviación, la cual consiste en la oxidación de la matriz de arsenopirita con sulfato férrico, en presencia de un catalizador, sulfato de plata. Este diseño se ha realizado a partir de datos experimentales obtenidos en el laboratorio y consiste en la determinación de su volumen, material, sistemas y equipos necesarios para que se lleve a cabo correctamente la reacción.

El volumen efectivo del reactor es de $51,4 \text{ m}^3$, cuyas dimensiones son 4 m de diámetro por 6 m de alto, ya que se trata de un reactor tanque agitado. El reactor posee un sistema de agitación constituido por una turbina y cuatro deflectores, un sistema de calefacción formado por dos intercambiadores de calor, un aislante térmico y una tolva con un tornillo sinfín que introducen el sólido al reactor.

Se ha trabajado con una capacidad de tratamiento de 10 t/día y la mezcla reaccionante posee una densidad de pulpa de 2,5%, tratando un caudal de $277,78 \text{ l/min}$. También se lleva a cabo un estudio sobre los subproductos y residuos generados en la reacción de lixiviación.



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO

1. INTRODUCCIÓN

PETICIONARIO: **ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
C/ VIRGEN DE ÁFRICA, 7
41011 – SEVILLA**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2016**

AUTOR: **MARÍA LOZANO PEREA**

1.1 Justificación y objetivo

El oro es un metal conocido desde la antigüedad, 40.000 años a.C. El interés por este elemento está basado, en principio en sus propiedades, como son: el color amarillo, es el metal más dúctil y maleable, posee alta conductividad eléctrica y térmica, es el más inerte o el más noble de todos los elementos metálicos y presenta gran estabilidad y resistencia a la corrosión. [3]

Además de estas características, este elemento siempre ha jugado un papel primordial en el desarrollo de la Humanidad, puesto que ha sido un elemento determinante en casi toda la evolución económica del hombre y de los países a lo largo de la Historia.

El oro es uno de los metales que forma parte de la corteza terrestre, reconociéndose dos tipos de depósitos auríferos, depósitos en vetas y en placeres. Aunque existe distintas clasificaciones geológicas, se pueden proponer siete grupos: vetas de oro-cuarzo, depósitos epitermales, placeres jóvenes, placeres fósiles, depósitos con oro diseminado y menas de metales no férricos que contienen oro.

También se ha propuesto una clasificación de las menas de oro orientada a la extracción del metal:

- Menas de oro nativo
- Oro asociado con sulfuros
- Teluros de oro
- Oro en otros minerales, como arsénico y/o antimonio, plomo, cinc y materiales carbonáceos.

Aunque estas son algunas de las clasificaciones que se pueden encontrar, desde el punto de vista de la extracción se pueden considerar dos grandes grupos de menas de oro, las no refractarias, si la extracción del oro, mediante una cianuración convencional, supera el 80%, y las refractarias, si la extracción del oro, mediante una cianuración convencional, no supera el 80%. [3]

Actualmente existe muchas menas refractarias de oro repartidas por el mundo, siendo éstas más abundante que las no refractarias, ya que al ser más difícil y costosa su extracción son menos explotadas.

La necesidad de procesar minerales refractarios cada vez más complejos ha generado el desarrollo y la aplicación de nuevas tecnologías que permitan mejorar la extracción de metales localizados en este tipo de depósitos.

Se estima que la tercera parte de la producción total de oro en el mundo proviene de minerales refractarios. En las menas refractarias de oro este metal está íntimamente asociado a sulfuros insolubles, típicamente pirita y arsenopirita. Estos sulfuros impiden el contacto entre el cianuro y el oro en el proceso de cianuración, aún después de una molienda fina, resultando en bajas recuperaciones del metal. Por la dificultad, ya sea química o física de extraer los metales de interés, se requiere de un pretratamiento que permita destruir la matriz de sulfuros que contienen, encapsulado o en solución sólida, al oro. Entre las tecnologías usadas comercialmente se encuentran la oxidación a presión, la oxidación química, la tostación y la biolixiviación, entre otras.

La oxidación bacteriana o biolixiviación, presenta ventajas con respecto a los otros procesos alternativos, ya que es una tecnología ampliamente versátil, que ofrece multitud de posibilidades, en cuanto a su economía y complejidad, para la solución de problemas en el campo de la recuperación de metales a diferentes escalas. Adicionalmente, es una tecnología reconocida internacionalmente como limpia.

Desde 1980, diferentes estudios de biolixiviación a escala de laboratorio y planta piloto se han realizado en reactores de tanque agitado y columnas Air Lift, siendo los reactores continuo de tanque agitado los más implementados en las operaciones industriales a gran escala para el tratamiento de menas refractarias. Actualmente, este proceso biotecnológico es aplicado para la recuperación de oro en varias plantas a nivel comercial, entre las que se encuentran las establecidas en Australia, Sudáfrica, Ghana, Perú y Brasil. Los resultados obtenidos demuestran que el proceso de biolixiviación es una alternativa técnica, económica y ambientalmente viable, comparada con las técnicas convencionales de oxidación a presión, tostación y oxidación química. [27]

La biolixiviación presenta un inconveniente, su cinética, ya que es bastante lenta, lo que supone tiempos de reacción bastante elevado; para mejorar dicha cinética se lleva a cabo una separación de sus etapas, etapa de naturaleza electroquímica y etapa bioquímica, en dos reactores distintos.

El objetivo general que se persigue con este estudio es:

“Diseñar un reactor donde va a tener lugar el pretratamiento de una mena refractaria de oro con matriz de arsenopirita. El pretratamiento consiste en la oxidación de la matriz arsenopirítica mediante un agente lixiviante. El agente lixiviante será sulfato de hierro(III), dada la posibilidad de su regeneración mediante oxidación biológica. Para llevar a cabo el diseño se hace uso de datos experimentales obtenidos en el laboratorio en discontinuo y de la cinética de la reacción, también conocida”.

1.2. Metodología

Los pasos que se van a seguir en este proyecto van a ser los siguientes:

- Identificación de la reacción que va a tener lugar en el reactor a diseñar. Dicha identificación se puede realizar gracias a los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, así como los datos cinéticos y la caracterización del mineral a tratar.
- Determinación del destino de los productos generados en la reacción, tanto subproductos como residuos.
- Cálculo del volumen del reactor, conocida la capacidad de tratamiento y las variables de trabajo.
- Balance de materia del proceso
- Balance de energía
- Selección de sistemas, equipos, materiales y todo lo necesario para completar el reactor, así como el dimensionado del reactor y de los accesorios del mismo, en función del volumen calculado.

1.3. Minas de oro en explotación y reservas

La clave del valor del oro es su escasez, todo oro extraído a lo largo de la historia en el mundo hasta 2014 asciende a aproximadamente 171.300 toneladas de oro físico, según las cifras de GFMS. [28]

En la tabla / se muestra una lista con la diez mayores minas de oro del mundo que se encuentran en producción (a fecha de 2012) en Indonesia, Estados Unidos, Perú, Australia, Argentina y Sudáfrica. En ella se muestra la localización de cada mina, así como la producción, la empresa encargada de su explotación y el tipo de minería del que se trata. La mayor mina de oro del mundo es el yacimiento de oro de Grasberg situado en Papúa, Indonesia. [5]

Tabla I. Las diez mayores minas de oro del mundo ordenadas de mayor a menor producción.

	<i>Localización</i>	<i>Producción de oro en 2011 (onzas)</i>	<i>Operada por</i>	<i>Tipo de minería</i>
<i>Yacimiento de oro de Grasberg</i>	Papúa, Indonesia	1,444,000	Freeport-McMoRan Copper & Gold	Minería a cielo abierto y subterránea
<i>Yacimiento de oro Cortez</i>	Elko, Nevada Estados Unidos	1,421,000	Barrick Gold	Minería a cielo abierto
<i>Mina de oro Yanacocha</i>	Cajamarca, Perú	1,293,000	Newmont Mining; Buenaventura; World Bank	Minería a cielo abierto
<i>Mina de oro Goldstrike</i>	Condados de Eureka y Elko en Nevada	1,088,000	Barrick Gold	Minería a cielo abierto y subterránea
<i>Mina de oro Veladero</i>	San Juan, Argentina	957,000	Barrick Gold	Minería a cielo abierto
<i>Yacimiento de oro Vaal River</i>	Klerksdorp, Sudafrica	831,000	AngloGold Ashanti	Minería subterránea
<i>Yacimiento de West Wits</i>	Carletonville, Sudáfrica	792,000	AngloGold Ashanti	Minería subterránea
<i>Minas de oro Lagunas Norte</i>	Santiago de Chuco, Perú	770,000	Barrick Gold	Minería a cielo abierto
<i>Yacimiento de oro Kalgoorlie Super Pit</i>	Kalgoorlie, Australia	750,000	Barrick Gold; Newmont Mining	Minería a cielo abierto
<i>Mina de oro Boddington, Australia</i>	Perth, Australia	741,000	Newmont Mining	Minería a cielo abierto

Como se observa en la tabla I las mismas empresas comparten explotación de minas, siendo las 10 empresas mineras de oro más importantes del mundo en 2014 según las estadísticas de USGS, las que se muestran a continuación en la tabla II.

Tabla I. Las diez empresas mineras de oro más importantes del mundo ordenadas de mayor a menor producción. [6][12]

<i>Empresa</i>	<i>Localización de las minas o yacimientos</i>	<i>Producción 2014 (toneladas)</i>
<i>Barrick Gold</i>	Australia, Perú, Argentina y EE.UU	194,4
<i>Newmont Mining</i>	norte y sur de América, Asia, Australia y África	150,7
<i>AngloGold Ashanti</i>	Sudáfrica, EE.UU, Sudamérica y Australia [1]	138
<i>Goldcorp</i>	Canadá, México, Centro América y Sudamérica	89,3
<i>Kinross Gold</i>	Brasil, Chile, Ghana, Mauritania, Rusia y EE.UU	82,2
<i>Newcrest Mining</i>	Australia [22]	72,4
<i>Navoi Mining and Metallurgical Combinat</i>	Uzbekistán	73
<i>Gold Fields</i>	Australia, Ghana, Perú y Sudáfrica	63,6
<i>Polyus Gold International</i>	Siberia oriental y el lejano oriente.	52,8
<i>Sibanye Gold</i>	Sudáfrica	49,4

En cuanto a las reservas de oro en el mundo, según estimaciones del US Geological Society, quedan unas 51.000 toneladas de reservas probadas de oro sin extraer repartidas por todo el mundo.

Como curiosidad se muestra el siguiente caso. [4]

El mayor yacimiento de oro de Europa se encuentra en Asturias. En el Concejo de Tapia de Casariego se ha localizado este yacimiento de oro sin explotar. Aproximadamente 2 millones de onzas de oro se encuentran en el subsuelo de Salave. Más de 62 toneladas, que al precio actual del oro tienen un valor aproximado de 2.100 millones de euros.

El yacimiento es uno de los mayores sin explotar y de más alta calidad de toda Europa sin contar Rusia.

AsturGold, una compañía canadiense de exploración minera, adquirió en 2009, a sus anteriores propietarios 'Lundin Mining', las 5 concesiones mineras de explotación en un área de 433 hectáreas donde se encuentra este inmenso yacimiento aurífero. Se prevé que la mina tenga una vida operativa de un mínimo de 10 años, extrayendo una media de 125.000 onzas de oro anuales.



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO

2. ESTADO DE LA CUESTIÓN

PETICIONARIO: **ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
C/ VIRGEN DE ÁFRICA, 7
41011 – SEVILLA**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2016**

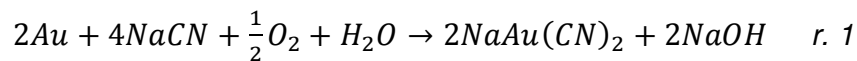
AUTOR: **MARÍA LOZANO PEREA**

2.1. Antecedentes

2.1.1. Cianuración directa

Desde finales del siglo *XIX*, la extracción de metales preciosos, oro y plata, se realiza normalmente por el proceso de lixiviación cianurada directa, más conocidos como cianuración, siendo un proceso ideal para menas no refractarias. Este proceso ha ido sufriendo mejoras continuamente, siendo en la actualidad el método usado por la mayoría de industrias del sector, dado su simplicidad y capacidad para tratar los diversos minerales. La cianuración se realiza en tanques, columnas o pilas, usando soluciones diluidas de NaCN (menores de 0,3%) en ambiente básico. [14]

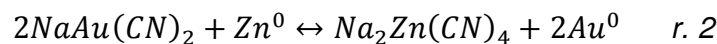
La reacción química general del proceso de cianuración de oro es la r.1.



La secuencia a la que se somete el mineral es la siguiente:

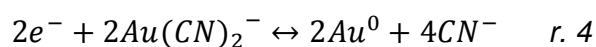
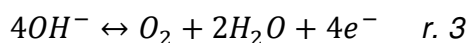
1. Se somete la mena a una molienda convencional en varias etapas.
2. Lixiviación en tanques agitados o en reactores pachuca, utilizando disoluciones diluidas de cianuro, oxígeno y adicionando cal.
3. La pulpa lixiviada se hace pasar a un sistema de decantación en contracorriente o se filtra mediante filtros de banda o de tambor.
4. El oro, disuelto como complejo cianurado ($\text{NaAu}(\text{CN})_2$), se recuperar mediante varios procesos:

- Proceso “Merril-Crowe”, consiste en la precipitación del oro con polvo de cinc, según la reacción 2.



Tras la precipitación es necesario una purificación y fusión del precipitado de oro, para obtener el bullón, que es como se denomina a la barra de oro obtenida. [14]

- Por electrodeposición en cátodos de lana de acero.



- Mediante adsorción con carbón activado. Este es el método que siguen los procesos “Carbón en Pulpa” (C.I.P), “Carbón en Lixiviación” (C.I.L) y “Carbón en Lixiviación con Oxígeno” (C.I.L.O). Posteriormente, se realiza la desorción del carbón y se recupera el oro por electrolisis. [14]

Existen diversas teorías que dan explicación a la disolución de oro en la solución de lixiviación cianurada, entre las que se encuentra: Teoría del oxígeno, Teoría de hidrógeno, Teoría del peróxido de hidrógeno, Teoría de la cianuración, Teoría de la formación de cianógeno y Teoría de la corrosión.

El proceso de disolución del oro en cianuro implica reacciones heterogéneas sólido-líquido.

Este proceso se ve afectado por una serie de parámetros como son: el acceso del oxígeno hasta la superficie sólido-líquido, la concentración de cianuro, el pH, el efecto del álcalis y los efectos de los iones en disolución.

- Efecto del oxígeno: la cantidad de oxígeno disuelta en la disolución depende de la altitud, la temperatura, tipo e intensidad de agitación y fuerza iónica del medio. Para concentraciones altas de cianuro la presión de oxígeno afecta a la disolución, siendo la velocidad de transferencia del oxígeno menor al aumentar la densidad de pulpa y disminuir el tamaño de partícula. Una oxigenación efectiva aumenta la velocidad de cianuración y recuperación de oro, disminuyendo también el consumo de cianuro.
- Efecto de la concentración de cianuro: a presión atmosférica el proceso de cianuración no es función de la concentración de cianuro, ya que a dicha presión la disolución de oro está controlada por la concentración de oxígeno en la solución.
- Efecto del pH y del potencial: durante la cianuración el único complejo estable a $\text{pH} > 9$ es el $\text{Au}(\text{CN})_2$, donde se elimina la posible formación de HCN .
- Efecto de la adición del álcalis: esta adicción tiene varios propósitos en el proceso; prevenir la pérdida de cianuro por hidrólisis, por CO_2 del aire, descomponer bicarbonatos del agua antes de la cianuración, neutralizar compuestos ácidos como las sales ferrosas y férricas en el circuito de cianuración y neutralizar constituyentes ácidos como es la pirita. Aunque el uso de un álcalis es esencial en la cianuración, algunos retardan la disolución del oro a ciertos valores de pH, por ellos hay que regular el uso de los mismos.
- Efectos de distintos iones en disolución: algunos iones como As , Sb , Cu , Zn consumen oxígeno y/o cianuro lo que va a repercutir en la velocidad de extracción del oro. [3]

Para que el proceso de cianuración se dé correctamente el oro a extraer debe estar libre y limpio, la solución no puede contener impurezas que inhiban la reacción y tiene que haber un suministro de oxígeno adecuado durante todo el período que dure la reacción.

El proceso de cianuración presenta dificultades en la extracción de oro de ciertos tipos de minerales conocidos como refractarios, donde su recuperación resulta muchas veces menor del 30%. La refractariedad en estos minerales y sus concentrados se debe principalmente a la forma compleja en que se aloja el metal en el mineral, el efecto de los minerales acompañantes sobre las reacciones que ocurren en la lixiviación con cianuro y las características de la ganga .

2.1.2. Refractariedad

El elevado precio del oro y, lo que es más importante, su relativa estabilidad, ha hecho que se intensifique la actividad de exploración minera en todo el mundo para recuperar ese metal precioso. Ello ha producido el desarrollo en el tratamiento de menas convencionales y menas más refractarias, buscando la economía de las operaciones existentes. [3]

El desarrollo tecnológico aplicado al beneficio del oro se refleja en aspectos económicos, como el aumento del beneficio y la reducción de costes, y también en el aspecto medioambiental, sobre todo en la emisión de gases y en el tratamiento de efluentes líquidos procedentes de las plantas de producción. [3]

Como ya se ha indicado anteriormente el método más común para la extracción de estas menas sigue siendo la disolución de oro mediante cianuración alcalina, aunque algunas menas, especialmente las refractarias, no se comporten bien frente al proceso de cianuración convencional, caracterizándose por recuperaciones de oro bajas y elevados consumo de cianuro, por tanto es necesario realizar un tipo de pretratamiento en este tipo de menas; se proponen diversos:

- molienda ultrafina.
- tostación.
- oxidación a presión.
- oxidación química.
- oxidación biológica o biolixiviación.

Siendo todos ellos procesos previos a la cianuración, y que pretenden hacer que la mena aurífera sea fácilmente atacada mediante una lixiviación cianurante.

También existe un interés general por reemplazar el cianuro por otros lixiviantes no tóxicos y más seguros desde el punto de vista medioambiental, por ejemplo el tiosulfato, la tiourea, el bromo, el cloro, el yodo y el sulfocianuro. [3]

Tras el proceso de cianuración directa, la obtención de oro debe oscilar entorno al 90 – 96%. En los minerales auríferos no refractarios, el oro se puede recuperar mediante este proceso, sin dificultad aparente; mientras que en los minerales auríferos refractarios solo puede recuperarse entre el 5 – 60% de su contenido en oro. [14]

Se considera que una mena de oro es refractaria si la extracción del mismo, mediante una cianuración convencional, no supera el 80%.

Dentro de la refractariedad cada depósito puede presentar un tipo especial de refractariedad, que depende de los minerales asociados, sus texturas y tamaño, tamaño de los granos de oro, etc. Por esta razón, es importante realizar una buena caracterización mineralógica para definir los posibles problemas a ser enfrentados.

2.1.2.1. Tipos de refractariedad

El oro se encuentra en la naturaleza como oro nativo, aleado, en compuestos y en solución sólida principalmente en sulfuros (frecuentemente denominado como oro invisible). La refractariedad de los minerales auríferos puede ser distinguida por su naturaleza física y/o química.

- La refractariedad química es relativamente rara y se debe a tres condiciones: [3]
 - Teluros de oro insoluble.
 - Presencia de minerales que pueden descomponerse y reaccionar con el $NaCN$.
 - Presencia de minerales que consuman oxígeno.
- La refractariedad de los minerales auroargentíferos es principalmente de naturaleza física. Estos minerales refractarios se clasifican en: [3]
 - Minerales que contengan oro encapsulado o unido a la matriz, siendo ésta de carbón, pirita, arsenopirita o silicatos.
 - Minerales que contengan oro con: antimonio, plomo, plata, paladio, arsénico, etc.
 - Minerales que contengan oro recubierto de mineral; estas capas de mineral pueden ser óxidos de hierro, cloruro de plata, compuestos de

antimonio, manganeso o plomo. Dichas capas o películas se forman en el tratamiento de la mena.

- Minerales que presenten especies que estén en proceso de transformación, tales como, los sulfuros que se descomponen y forman cianicidas, tiosulfitos, arsenitos e iones ferrosos; que son consumidores de oxígeno.
- Minerales que presentan el fenómeno de *preg-robbing* durante el proceso de cianuración, esto ocurre cuando el oro lixiviado es adsorbido por ciertos componentes de la mena (carbón, arcillas), los cuales retienen al oro y no dejan que pase a la disolución de lixiviación, haciendo la extracción de oro menos eficiente.

En todos los casos los minerales refractarios deben ser tratados previamente a la cianuración, ya sea para liberar el oro encapsulado y permitir su contacto con el cianuro, o para destruir las especies que impiden que tenga lugar la cianuración.

2.1.3. Pretratamiento de menas refractarias

El objetivo o función de un pretratamiento es mejorar el rendimiento de una reacción frente al proceso sin pretratamiento, en este caso, es conseguir la máxima cantidad de oro extraído en la etapa de cianuración y para ello el oro tiene que estar lo más libre y limpio posible, esto es lo que va a realizar el pretratamiento, conseguir que el oro esté en las mejores condiciones posibles para el posterior ataque del cianuro.

Como se ha dicho existen diversos tipos de pretratamientos aplicables a menas refractarias de oro, que favorecen la cianuración posterior. [14]

2.1.3.1. Molienda ultrafina

Significa que un 80% del mineral posee un tamaño inferior a $44\ \mu\text{m}$. Esto puede mejorar el proceso posterior dependiendo de la distribución por fracciones del oro, puede ser suficiente para mejorar los resultados de lixiviación. También se puede utilizar previo a cualquier otro pretratamiento. Sin embargo la molienda ultrafina presenta una serie de inconvenientes importantes. En primer lugar la energía eléctrica necesaria suele ser muy elevada, la distribución de la alimentación también complica el diseño y la operación en plantas de gran tonelaje, y además existe la necesidad de pequeños ciclones para la separación por tamaños, siendo estos difíciles de instalar y mantener.

2.1.3.2. Tostación

Este proceso tiene como objetivo liberar las partículas de oro ocluidas o unidas a los sulfuros (arsenopiritas) o carbón y destruir el material carbonáceo y cualquier cianicida potencial, obteniéndose un calcinado poroso. Hasta hace varias décadas ha sido uno de los tratamientos más utilizados, pues consigue eliminar *As, S, Sb* y otras sustancias volátiles una vez oxidadas, pero debido al aumento de restricciones medioambientales, y a la aparición de procesos alternativos, se ha producido un descenso en la aplicación de la tostación.

En este pretratamiento se pueden producir muchas reacciones de oxidación, dependiendo de la matriz de refractariedad, la temperatura de tostación y el exceso de aire.

Las principales reacciones que se dan son fuertemente exotérmicas, teniéndose que controlar la temperatura para evitar la tostación súbita, la fusión de calcitas y la reoclusión de oro en microgranos.

La tostación presenta una serie de inconvenientes: si la adición de oxígeno no es la suficiente provoca que las cenizas generadas sigan siendo refractarias frente al proceso de cianuración, además la generación de gases como *As, S, Sb* y *Hg* dan lugar a graves problemas medioambientales lo que exige el tratamiento de los mismo en instalaciones muy costosas antes de su liberación al medio. Por último, la tostación también conduce a importantes pérdidas de plata.

2.1.3.3. Oxidación a presión

Esta técnica se aplica a minerales o concentrados de minerales de oro con una alta refractariedad, consiguiéndose aumentar el rendimiento hasta un 99,5%. Este proceso se realiza en autoclaves con presiones entre 15 – 20 atm y temperaturas entre 180 – 225°C, tanto en medio ácido como alcalino. Se produce la oxidación completa de la matriz dando lugar a una liberación del oro de la misma, con tiempos de residencia entre 1 – 3 horas. Algunos de sus inconvenientes son: formación de azufre elemental en la etapa inicial de la reacción, el cual provoca problemas de taponamiento en las autoclaves. Es un proceso caro, ya que se efectúa en reactores herméticos y en condiciones de presión y temperaturas elevadas.

2.1.3.4. Oxidación química

Consiste en la transformación de los sulfuros minerales en sulfatos o azufre elemental. Se han usado varios agentes lixiviantes para la lixiviación de

menas refractarias como oxígeno, agua oxigenada, ácido de Caro, hipoclorito, ión férrico, cloro y ácido nítrico. Los problemas que presenta este pretratamiento se resumen en que la mayoría de agentes lixiviantes son bastante caros, siendo el coste de operación insostenible frente a la economía del proceso. Este pretratamiento también conlleva un problema medioambiental.

2.1.3.5. Biolixiviación

La oxidación bacteriana, también conocida como biolixiviación, biohidrometalurgia o biooxidación, puede ser definida como un proceso natural de disolución que resulta de la acción de un grupo de bacterias con habilidad de oxidar sulfuros, permitiendo la liberación del metal contenido en el mineral. En la literatura no se presenta una distinción clara entre el término biolixiviación y biooxidación, la mayoría de las veces ambos términos son usados indistintamente.

La biolixiviación es un pretratamiento microbiológico, relativamente nuevo en comparación con la tostación y la oxidación química. Consiste en degradar los minerales sulfurados con la acción de ciertos microorganismos y liberar el oro encapsulado haciéndolo lixiviable con cianuro. Este proceso consigue alcanzar o incluso mejorar los resultados de recuperación de metal en cianuración, mejorando también la economía del proceso.

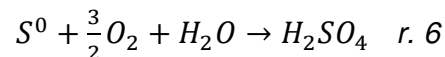
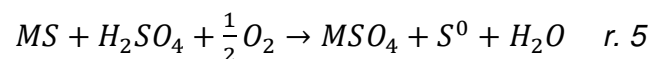
La bacteria más utilizada es *Acidithiobacillus ferrooxidans*, perteneciente al grupo de los mesófilos. Esta bacteria obtiene de la oxidación del ión ferroso y de formas reducidas del azufre la energía necesaria para su crecimiento y demás procesos vitales. Es autótrofa estricta, ya que utiliza el CO_2 como única fuente de carbono celular. Vive en condiciones ácidas y aerobias. Presenta actividad metabólica importante entre los 20°C y 40°C, y tiene como óptimo para la oxidación del ión ferroso 31 °C de temperatura y pH = 1,25.

Las condiciones en el interior de un reactor de biolixiviación de tanque agitado se deben mantener en un intervalo donde se dé la máxima velocidad de oxidación de los sulfuros y un óptimo crecimiento celular. Las condiciones que requieren particular atención para este tipo de procesos son la disponibilidad y transferencia de oxígeno disuelto y nutrientes, que se logran con un nivel de agitación y aireación adecuado, que homogenice el sistema y mantenga en suspensión la concentración de sólidos. En los sistemas de biolixiviación, bajos niveles de agitación afectan las operaciones de transferencia de masa, debido a la aparición gradientes de temperatura, de oxígeno disuelto, pH, potencial redox, concentración y estratificación del mineral. Por otro lado, una intensa agitación ocasiona mayor fricción entre las

partículas y por ende una inhibición del crecimiento celular. Por lo anterior, para el desarrollo adecuado de estos procesos deben encontrarse los niveles de agitación y aireación que proporcionen una suspensión efectiva de los sólidos y buena dispersión del aire, que no afecte notablemente la actividad celular de los microorganismos. El logro de esta tarea requiere consideraciones especiales en el diseño y operación de los procesos de biolixiviación, con especial referencia a los fenómenos de transporte y la cinética de oxidación bacteriana de estos procesos. Dada la complejidad de la biolixiviación de sulfuros, las condiciones de mezcla (agitación – aireación) deben ser determinadas para cada caso particular, y de esta forma, garantizar un buen desarrollo del proceso.

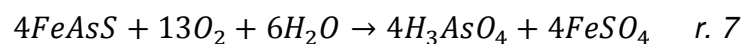
Dentro de la biolixiviación se distinguen claramente dos mecanismos: [14]

- Mecanismo de contacto directo: requiere un íntimo contacto físico entre la bacteria y el mineral a lixiviar. La bacteria es capaz de interactuar directa y físicamente con el mineral, oxidando continuamente los compuestos reducidos o parcialmente reducidos de azufre tales como, sulfuros y azufre elemental a sulfato. El mecanismo de biolixiviación directa puede ser descrito por las siguientes reacciones:



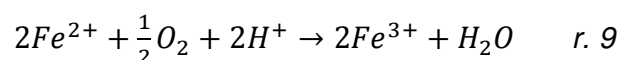
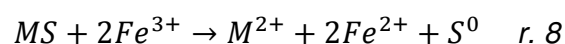
donde M es un metal divalente.

Este mecanismo para la arsenopirita sigue la reacción 7:



en presencia de bacterias.

- Mecanismo de contacto indirecto: los sulfuros son oxidado por el ión férrico, producto de la oxidación del ión ferroso. En este mecanismo el papel fundamental de la bacteria es oxidar el ión ferroso, y la lixiviación química del mineral es realizada por el ión férrico. Este mecanismo de biolixiviación puede ser descrito por las siguientes reacciones:



En la ilustración 1 se muestra los dos tipos de mecanismos explicados.

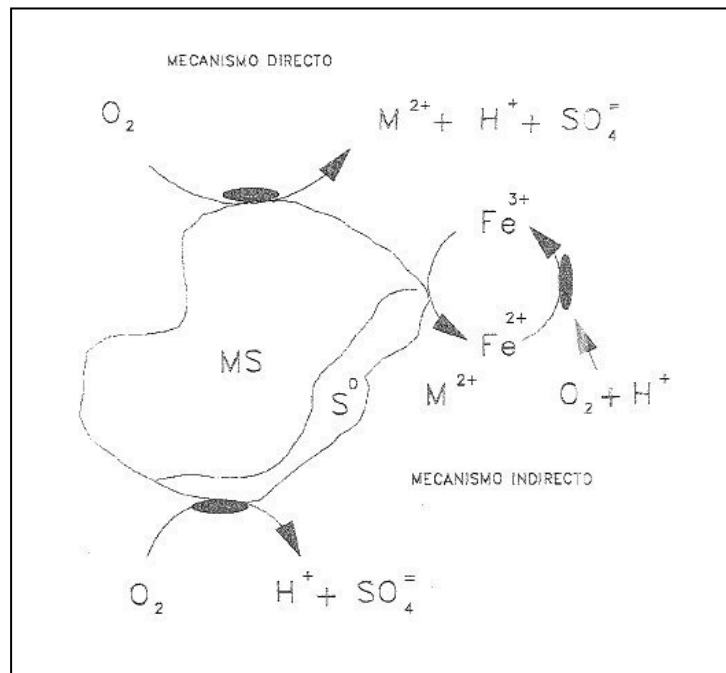
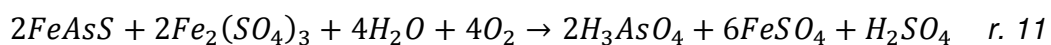
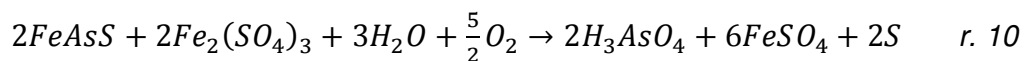


Ilustración 1. Mecanismo de ataque bacteriano, directo e indirecto, a un sulfuro genérico MS, donde M es un metal divalente [14]

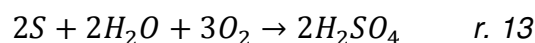
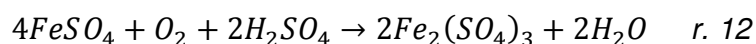
El segundo mecanismo, mecanismo de contacto indirecto, se compone a su vez de dos etapas bien diferenciadas y de distinta naturaleza:

- Etapa de naturaleza electroquímica: consiste en el ataque químico del ión férrico al sulfuro. La reacción que se da cuando el mineral es arsenopirita es la siguiente:



Siendo más probable la primera, reacción 10, en la que se forma azufre elemental

- Proceso bioquímico: consiste en la oxidación bacteriana del ión ferroso producido y el azufre elemental formado en la reacción anterior. De nuevo consideramos la arsenopirita para definir las reacciones que tienen lugar.



Pese a la evidencia presentada a favor de los microorganismos adheridos a la pirita por algunos autores, y la importancia de la oxidación directa de la pirita por los microorganismos durante las primeras fases de la lixiviación, hay todavía dudas de la contribución del mecanismo directo de los microorganismos adheridos en los procesos de disolución de la pirita. En algunos casos, el mecanismo de disolución directa de la pirita ha sido rechazado.

Recientes estudios apuntan al mecanismo de biolixiviación indirecto como único modo de disolución del mineral. En contraste, varios autores han demostrado que la cinética de biolixiviación de la pirita puede ser aumentada mejorando el contacto entre los microorganismos y la superficie del mineral. Todas estas contribuciones son en parte contradictorias, y esta es la principal razón para que ambos mecanismos estén hasta ahora en controversia. [32]

Según Sand and Gehrke (2006) [31], el “mecanismo directo” no existe. El “mecanismo indirecto” permanece y ahora comprende dos sub-mecanismos. El mecanismo “indirecto de contacto” y el “indirecto de no contacto”. En el curso del mecanismo “indirecto de no contacto”, el ión ferroso es oxidado por la bacteria a ión férrico, el cual, oxida la superficie del sulfuro, donde es reducido a ión ferroso para nuevamente entrar en el ciclo. En el mecanismo “indirecto de contacto”, los procesos de adhesión de los microorganismos son mediados por la capa polimérica extracelular que rodea a las células, en esta capa ocurre la regeneración del ión férrico por acción de la bacteria y la reducción a ión ferroso por la reacción del ión férrico con el sulfuro. La disolución de los sulfuros toma lugar en la interfase entre la pared celular de la bacteria y la superficie del mineral (ilustración 2).

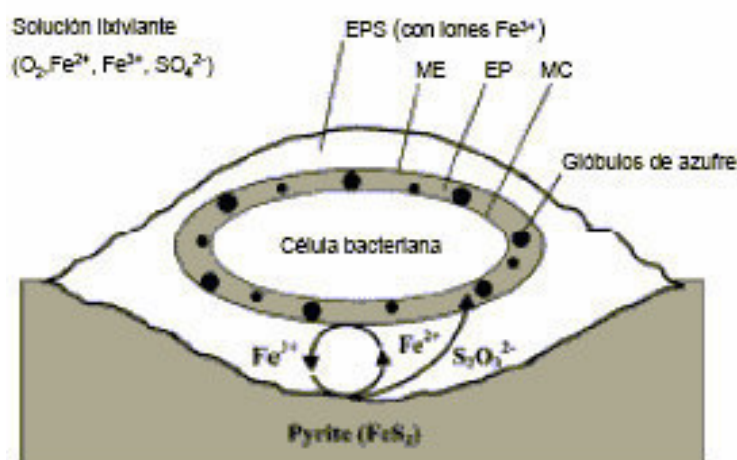


Ilustración 2. Modelo del mecanismo “indirecto de contacto”. Bacteria rodeada por su capa de exopolímeros (EPS) y adherida a la superficie de una pirita. MC: Membrana citoplásmica. EP: Espacio periplásmico. ME: Membrana externa. Modificado de Schippers y Sand (1999).[32]

En los últimos años la biolixiviación ha sido ampliamente aplicada a escala industrial debido a los bajos costos y a que es una tecnología ambientalmente viable, sin requerimientos estrictos de la composición del material crudo, es conveniente para la explotación y beneficio de menas complejas de bajo tenor. La biolixiviación de sulfuros ha sido aplicada en el pretratamiento de menas refractarias de oro, en la extracción de cobre y cobalto. Con el crecimiento comercial de este bioproceso, algunas investigaciones indican que los minerales que contienen zinc, níquel, molibdeno y manganeso son metales potencialmente recuperables a través de la lixiviación bacteriana.

En la actualidad, se estima que la contribución de la biolixiviación es de aproximadamente el 25% de la producción total del mundo oro.

La biolixiviación de menas refractarias de oro constituidas por pirita-arsenopirita en reactores de tanque agitado o en pilas, usando bacterias mesófilas como pretratamiento al proceso de extracción de oro por cianuración, ha demostrado ser económicamente factible y una alternativa competitiva a los procesos tradicionales de tostación y oxidación a presión.

La oxidación biológica de sulfuros metálicos se ha convertido en una alternativa importante y eficiente para el manejo de minerales auroargentíferos de carácter refractario, ya que cuenta con ventajas significativas sobre las otras tecnologías, de las cuales las más importantes son:

- La simplicidad y versatilidad del diseño y las operaciones, hacen esta tecnología apropiada para el uso en localizaciones remotas. No se requiere de mano de obra muy cualificada.
- La puesta en marcha es corta y los costos de capital y operación son bajos comparados con las técnicas de tostación y oxidación a presión.
- Es flexible y puede utilizarse para tratar una diversidad de sulfuros metálicos individuales o mezclas de minerales.
- La forma en que se puede aplicar varía desde un simple lecho fijo de percolación hasta sistemas de lixiviación en tanques de agitación.
- No requiere temperaturas ni presiones altas para su operación, lo que supone un bajo coste de instalaciones, al contrario que la oxidación a presión, donde los reactores son herméticos y en condiciones de temperatura y presión elevadas que hacen que el proceso sea bastante caro, o en la molienda ultrafina donde los sistemas empleados son difíciles de instalar y mantener. Estas condiciones conllevan un abaratamiento adicional en los costes de operación.
- Es autogeneradora de solventes en forma de solución de sulfato férrico, regeneración del mismo gracias a las bacterias, lo cual reduce de una forma apreciable las necesidades de este reactivo en el ataque de los

minerales. Esto supone una ventaja frente a la oxidación química donde el coste del agente lixiviante hace insostenible la economía del proceso.

- Ausencia de polución por gases sulfurosos, ya que cualquier efluente líquido que produce está en una forma acuosa, que puede ser convenientemente neutralizada y no da lugar a la formación de subproductos gaseosos nocivos. La biolixiviación supone un menor impacto ambiental con respecto a otros pretratamientos, por ejemplo en la tostación se generan varios gases, *As*, *S*, *Sb* y *Hg*, que provocan graves problemas, en este proceso esto no ocurre, ya que todos los productos se encuentran en estado líquido y sólido.

Debido a sus ventajas sobre el resto de pretratamientos, se ha estudiado en profundidad el desarrollo del mismo.

Sin embargo la biolixiviación de las menas refractarias presenta algunos inconvenientes. Uno de ellos muy importante es su tiempo de operación; es un proceso lento en comparación con los demás pretratamientos. Requiere de tiempo de operación del orden de días, para conseguir una extracción del oro, en el posterior proceso de cianuración, del orden del 90%. Esta es su principal desventaja, ya que esta cinética tan lenta influye negativamente en los costes de operación.

Por este motivo es deseable mejorar la velocidad del proceso, mejorando la cinética del mismo.

Para ello se utiliza la biolixiviación con separación de efectos, la cual consiste en realizar la lixiviación química con sulfato férrico y luego regenerar éste en un biorreactor, es decir, se realizan las dos etapas constituyentes en dos reactores diferentes, como se muestra en la ilustración 3, pero esta mejora solo es posible en el mecanismo de contacto indirecto, en el cual la bacteria no necesita contacto directo con el mineral. [14]

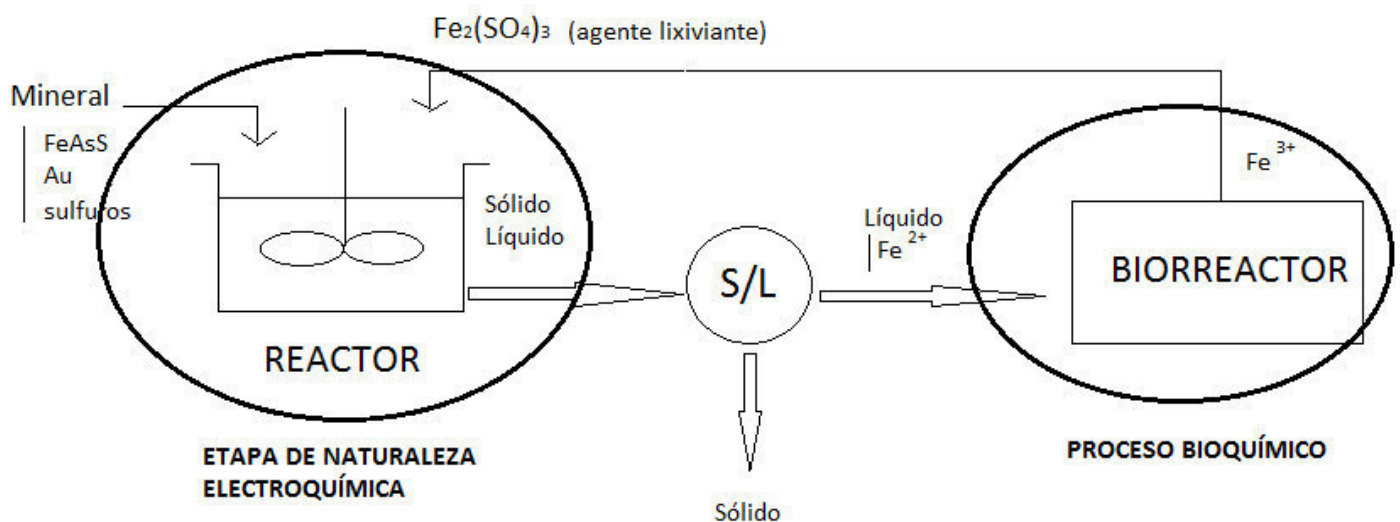


Ilustración 3. Separación de efectos en dos reactores distintos

De ahí que se centre este estudio en el mecanismo de contacto indirecto, ya que es más fácil mejorar su cinética.

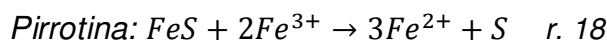
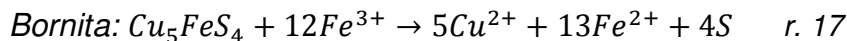
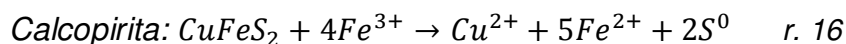
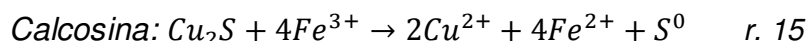
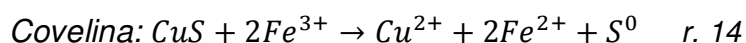
Más adelante se explica el porqué del efecto positivo, sobre la cinética, de esta separación de efectos.

Los procesos de biolixiviación aplicados a minerales refractarios a escala industrial fueron empleados por primera vez en Fairview (Sudáfrica) en 1986 para un concentrado de oro refractario. En la actualidad, la biolixiviación es exitosamente empleada, a escala comercial, en países como Brasil, Perú, Australia, Ghana, Sudáfrica, India y China .

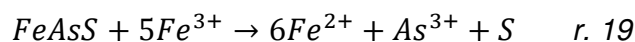
2.1.3.5.1. Lixiviación de los sulfuros minerales con sulfato férrico (etapa de naturaleza electroquímica)

Se ha estudiado la disolución de algunos sulfuros con sulfato férrico, entre ellos la covelina, la calcosina, la calcopirita, la bornita y la pirrotina. [14]

Cada una de ella se disuelve siguiendo una o varias reacciones.



En la lixiviación con sulfato férrico de la arsenopirita, se observa la formación de azufre elemental, hierro(II) y arsénico(III) como productos de reacción. Se encuentra que la estequiometría de la reacción es la siguiente:



2.1.3.5.2. Regeneración biológica del agente lixivante (proceso bioquímico)

Durante la etapa de la reacción química el ión férrico se va agotando, transformándose en ión ferroso. Para evitar que la reacción se detenga, debido a la falta de reactivo (sulfato férrico), es preciso oxidar el ión ferroso formado para así regenerar el agente lixivante, esta oxidación es realizada por la bacteria en otro tanque llamado biorreactor.

La oxidación bacteriana del ión ferroso puede realizarse según dos modelos: [14]

- El modelo de suspensión bacteriana, en el que las bacterias se encuentran dispersas en el medio líquido, con o sin agitación.
- El modelo de película bacteriana soportada, en el que las bacterias se encuentran fijas en una película formada por las propias bacterias y un cemento de unión constituido por sulfatos básicos de hierro. Dicha película se soporta sobre un sólido inerte. Entre todos los dispositivos basados en el modelo de película bacteriana, cabe destacar los de lecho fijo (columnas y terreros de bioxidación) y los contactores rotatorios (C.B.R).

Los estudios realizados sobre este tema llevan a la conclusión de que el modelo de partícula bacteriana soportada es mucho más efectivo [13], pues cuando la bacteria se encuentra dispersa en un medio líquido consume energía en el trabajo de locomoción, mientras que si forma parte de una película, esta energía se invierte íntegramente en el crecimiento bacteriano.

En definitiva, mediante este proceso biológico, se regenera el ión ferroso generado en la reacción de lixiviación, para obtener ión férrico y así realimentar la reacción con este agente lixivante.

Debido a que el principal problema de la biolixiviación es el elevado tiempo de operación, es decir, la mala cinética de la reacción, se busca la mejora de la misma, y para ello, es conveniente separa físicamente los dos procesos, como se ha comentado anteriormente. Esta separación sirve para mejorar la cinética mediante la activación térmica. Siendo este un factor claramente determinante, al afectar de manera opuesta a ambas etapas.

Al aumentar la temperatura, la velocidad de la etapa química aumenta (mejora la cinética), pero para el proceso biológico un aumento de temperatura perjudica el cultivo (no favorable), de ahí a que se produzcan en tanques separados ambos procesos, consiguiendo con esta separación mejores resultados de extracción. Así se podrá trabajar en cada reactor en las condiciones óptimas de funcionamiento de cada reacción por separado, evitando los efectos negativos de ciertas condiciones de operación de una etapa sobre la otra etapa.

2.2. Lixiviación con sulfato férrico como pretratamiento para un concentrado de arsenopirita-oro.

La muestra a tratar va a ser un concentrado de arsenopirita-oro en la que el oro se encuentra ocluido en la matriz de arsenopirita. En el pretratamiento del concentrado de arsenopirita se va a dar una biolixiviación de

contacto indirecto, en la cual se distinguen las dos etapas, lixiviación con sulfato férrico y regeneración biológica de ión ferroso.

La lixiviación férrica de la arsenopirita ha sido estudiada previamente a escala de laboratorio.

Prácticamente en todas las experiencias se observan espectaculares aumentos del nivel de extracción de oro por cianuración tras la etapa de biolixiviación. Sin embargo desde el punto de vista cinético los resultados son pobres, siendo necesarios considerar tiempo de reacción muy elevados. De ahí el empleo de catalizadores en el proceso, para así mejorar la cinética, favoreciendo la velocidad de la reacción.

En general no se necesita que la reacción obtenga una conversión total para conseguir elevados rendimientos en la extracción de oro (por cianuración). En muchos caso oxidaciones del orden del 60% conducen a extracciones de más del 90% de oro.

Como bien se observa en la reacción, los reactivos son de distinta naturaleza física así como el catalizador, por ello la reacción a estudiar entra dentro del grupo de reacciones heterogéneas, en las cuales se diferencian dos etapas:

- Difusión del reactivo hasta la superficie del mineral.
- Reacción química

Según la temperatura a la que se realice la experiencia la velocidad de la reacción heterogénea (la cinética que sigue la reacción) va a venir marcada por una etapa u otra, es decir, para temperaturas entre 30 – 50°C la etapa química marca la cinética de la reacción (tarda más), mientras que si la temperatura es de 70°C , la difusividad del reactivo hasta la superficie del mineral va a ser la que marque la velocidad (tarda más tiempo). [14]

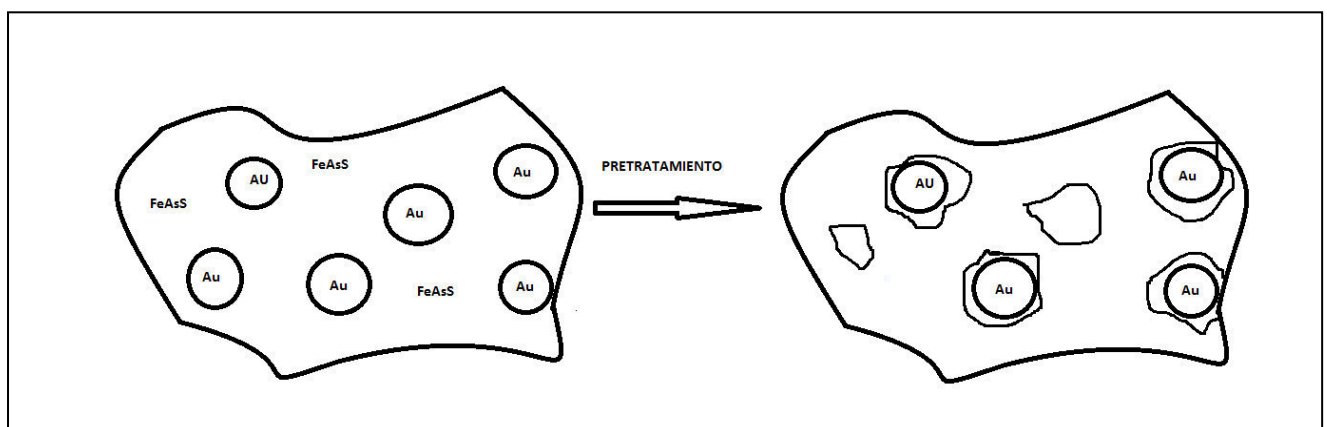


Ilustración 4. Efecto del pretratamiento de lixiviación férrica sobre una mena refractaria de oro con matriz de arsenopirita.

Una vez estudiada la lixiviación del concentrado con sulfato férrico, se estudió su efectividad como tratamiento previo a la cianuración.

Se llevaron a cabo tres experiencias de lixiviación férrica con distintas condiciones (tablas III y IV) para su posterior cianuración (tabla V). Con este estudio se pretende conocer la intensidad que debe tener la reacción de lixiviación para que sea efectiva la recuperación de metales preciosos.

Tabla III. Condiciones de las tres experiencias de lixiviación férrica

	Pretratamiento		
	Lixiviación férrica	Lixiviación férrica con plata	Lixiviación férrica con plata y extracción de S
D_p (%)	3,125	3,125	3,125
T (°C)	70	70	70
Tiempo de tratamiento (h)	7	12	12
[Fe(III)] o g/l	10	10	10
Ag añadida (mg/g cdo)	0	2	2

Tabla IV. Resultados de las tres experiencias de lixiviación férrica

	Resultados		
	Lixiviación férrica	Lixiviación férrica con plata	Lixiviación férrica con plata y extracción de S
As extraído (%)	25	66	67
Masa de residuo (g)	98,6	79	82
S extraído (%)	0	0	85

Tabla V. Resultados de la cianuración de las tres experiencias de lixiviación férrica y de la cianuración directa. (Condiciones de operación: [NaCN]~2200, pH~12, 24 horas de tratamiento)

	Resultados			
	Cianuración directa	Lixiviación férrica	Lixiviación férrica con plata	Lixiviación férrica con plata y extracción de S
Extracción de Au (%)	65,8	62,64	79,47	90,65
Extracción de Ag (%)	30	46	38	70
Consumo de cianuro (kg/t)	7	6,3	10,4	7

Como se observa en la tabla V, la extracción de oro es buena con extracciones de arsénico en el pretratamiento (lixiviación férrica con plata) de aproximadamente el 60% (tabla IV), lo que significa que no es necesario alcanzar una conversión del 100% en la reacción de lixiviación para obtener resultados de extracción de oro en la cianuración bastante buenos.

2.3. Descripción general de la reacción

2.3.1. Caracterización de la mena refractaria a tratar (concentrado arsénico-oro).

Lo más común en las menas refractarias de oro es que el oro esté ocluido o encapsulado en el mineral. Alguno de los minerales más comunes son: pirita, arsenopirita, calcocita, galena, sulfuros-arseniuros de níquel, minerales de uranio, silicatos, carbonatos, estibinita. El mineral elegido para el diseño del reactor ha sido la arsenopirita, por tanto el reactivo de la reacción va a ser esta, junto con el agente lixiviante.

En la tabla VI se presenta la composición química de la muestra a estudiar. Puede observarse que los componentes más abundantes son el arsénico, el hierro y el azufre. Los metales nobles aparecen también en las siguientes concentraciones: 30 g/t de oro y 100 g/t de plata. Se observa una proporción importante de metales ligeros como el sodio, el magnesio y el calcio. De entre los elementos minoritarios cabe destacar el bismuto y el cobre.

Tabla VI. Composición química del concentrado arsénico-oro a tratar.

23,0%	As
34,6%	Fe
25,0%	S
10,5%	Na
5,0%	Mg
1,1%	Ca
0,27%	Cu
0,28%	Bi
0,0462%	Pb
0,0345%	Zn
0,0030%	Au
0,0100%	Ag

En la tabla VII se muestran las especies minerales identificadas en esta muestra y las técnicas por las que han sido detectadas.

Tabla VII. Especies minerales identificadas en la muestra y técnicas de detección.

Método Especie	MO	SEM	EDAX	Rayos X
Arsenopirita	X	X	X	X
Pirita	X	X	X	X
Pirrotina		X	X	X
Calcopirita	X	X	X	
Bismutinita		X	X	
Bi nativo		X	X	

A continuación se presenta una colección de las microfotografías más representativas de este material, obtenidas con los microscopios ópticos y electrónicos.

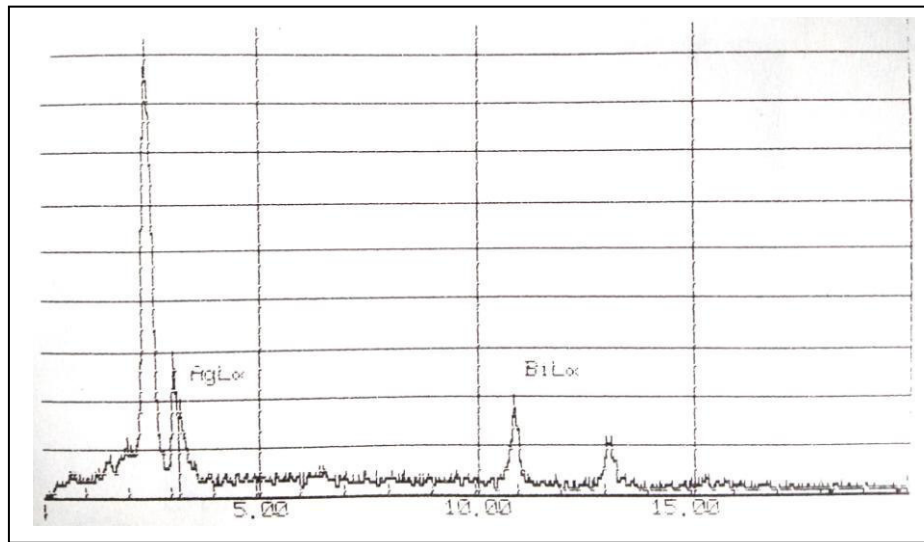


Ilustración 5. Asociación plata-bismuto detectada por EDAX. [14]

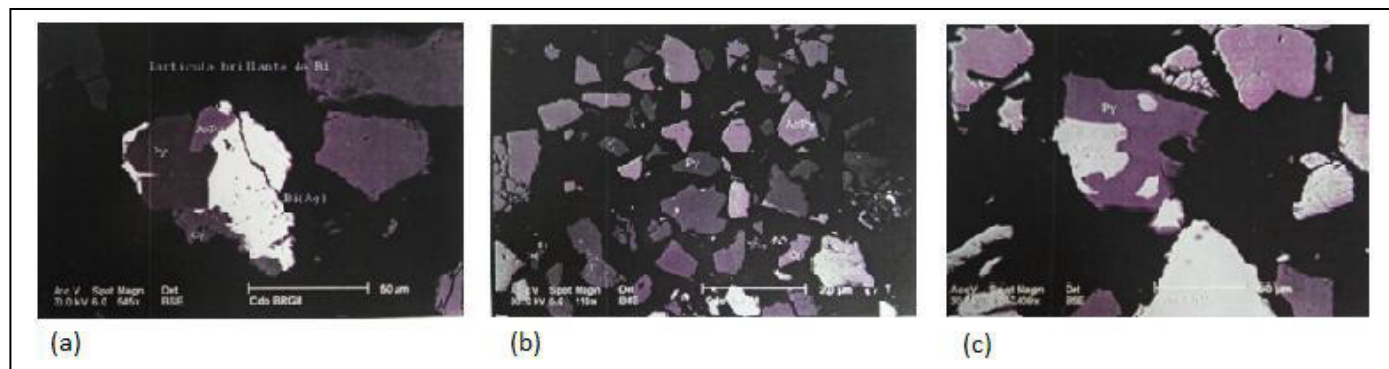


Ilustración 6. (a) Asociación plata-bismuto (SEM), (b) Vista general del concentrado de arsenopirita al microscopio electrónico de barrido, (c) Asociación arsenopirita-pirita (SEM). [14]

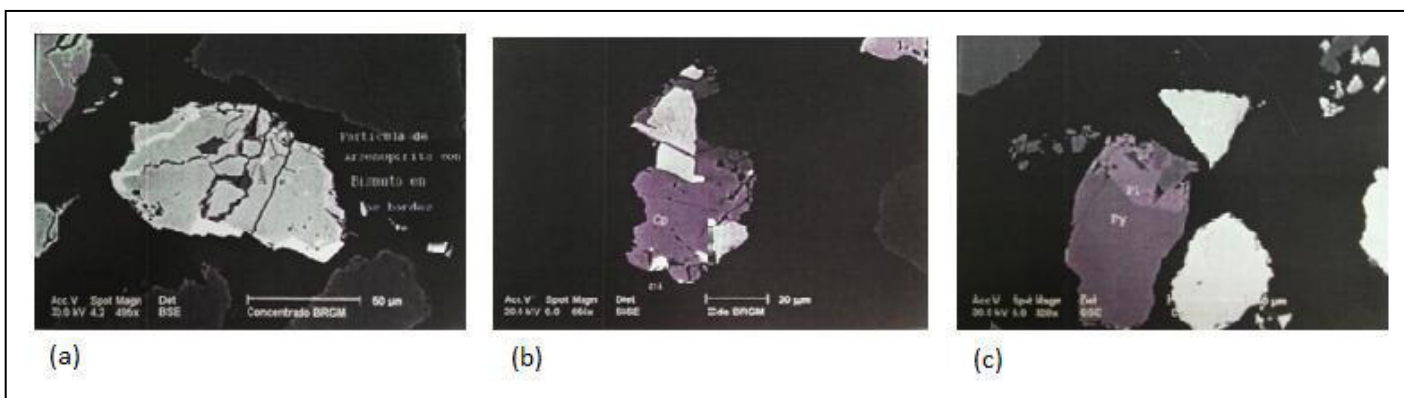


Ilustración 7. (a) Partícula de arsenopirita con bismuto (SEM), (b) Asociación arsenopirita-calcopirita (SEM), (c) Partícula de arsenopirita y asociación pirita-pirrotina (SEM). [14]

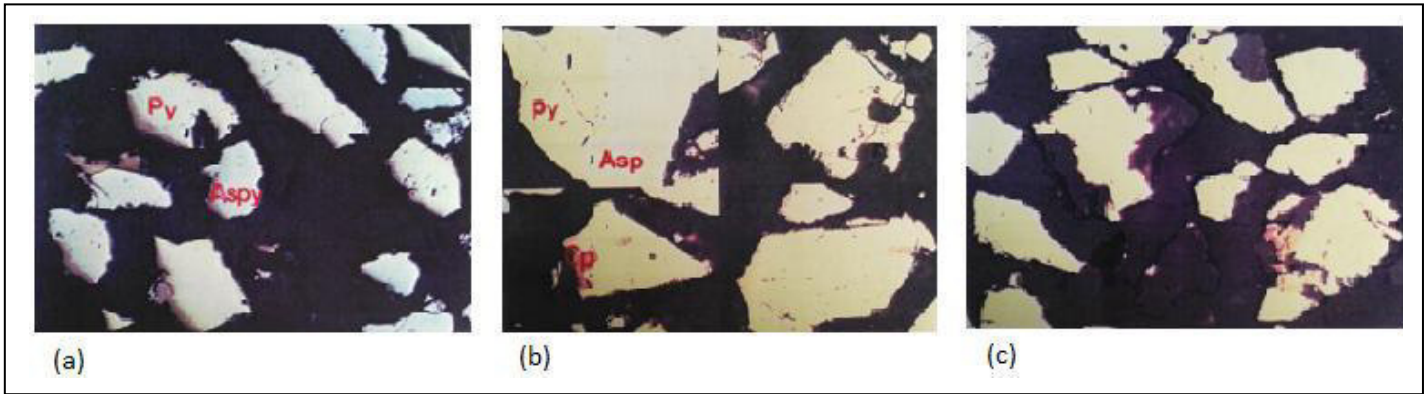


Ilustración 8. (a) Vista general del concentrado en la que observan partículas individuales de arsenopirita y de pirita y partículas mixtas de estas dos especies (MO), (b) Distintas asociaciones en el concentrado de arsenopirita (MO), (c) Vista general del concentrado en la que se observan distintas asociaciones entre partículas (MO). [14]

Tras la microscopía se detectaron varias asociaciones mineralógicas, entre las que se encuentran: pirrotina-pirita (ilustración 7, (c)), arsenopirita-pirita (ilustración 6 (c)), arsenopirita-calcopirita (ilustración 7 (b)) y calcopirita-bismuto-arsenopirita. Dichas asociaciones pueden conducir a la formación de un par galvánico; se entiende como par galvánico a la asociación de dos metales siendo uno de ellos más noble (menos electronegativo) que el otro, lo que hace que la oxidación del metal más electronegativo sea más favorable, éste es conocido como ánodo y el otro metal es conocido como cátodo.

Por ejemplo en el caso de la asociación arsenopirita-pirita, la pirita es más noble que la arsenopirita, lo que provoca una oxidación más rápida de la arsenopirita. Actuando la arsenopirita como ánodo y la pirita como cátodo.

En ninguna de las sesiones de microscopía se detectó la presencia de oro. No obstante, se observó plata asociada con bismuto (ilustración 5 y 6 (a)).

2.3.1.1. Granulometría del concentrado

En la ilustración 9 se observa la distribución granulométrica de este concentrado de arsenopirita-oro. En la representación se observa que el tamaño medio de partícula es de $86\mu m$, es decir, el 50% de las partículas poseen dicho tamaño. Mientras que el 80% de las partículas poseen un tamaño de $136\mu m$.

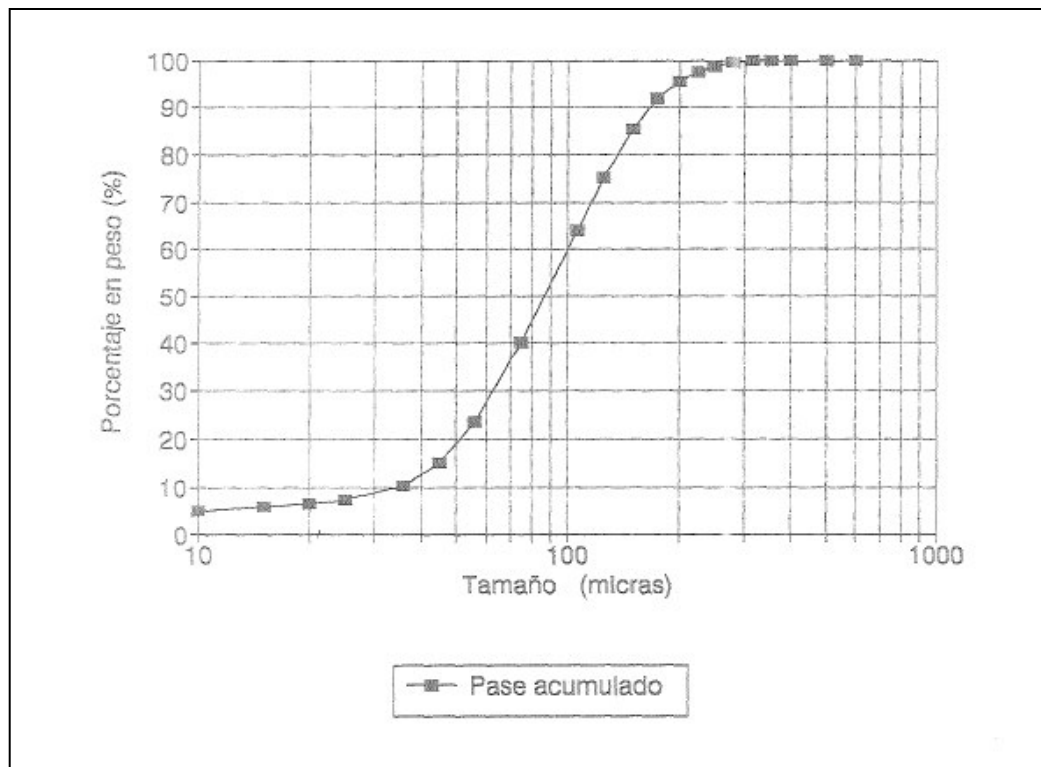


Ilustración 9. Distribución granulométrica del concentrado arsenopirita-oro. [14]

2.3.1.2. Grado de refractariedad del concentrado arsenopirita-oro

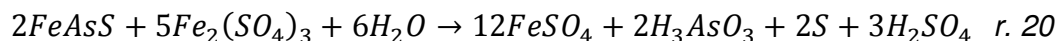
La tabla VIII recoge las condiciones experimentales y los resultados obtenidos en una prueba de lixiviación con cianuro sódico del concentrado de arsenopirita. Con un consumo de cianuro sódico de 7 kg/t de concentrado, se ha extraído el 66% de oro, menos del 80%, que es el valor en el que se marca la refractariedad o no de la mena. Es, por tanto, necesario tratar este material refractario antes de su cianuración. [14]

Tabla VIII. Cianuración directa del concentrado As-Au

Condiciones experimentales	
[NaCN] (ppm)	2244
pH	12,5
Masa cianurada (g)	125
Duración (h)	24
Resultados	
Extracción de Au	65,79 %
Extracción de Ag	30 %
Consumo de cianuro	7,0 kg/t
[As] (ppm)	178

La reacción para la cual se va a diseñar el reactor se trata de una reacción heterogénea, cuya cinética viene marcada por dos etapas, la etapa de difusión y la etapa química.

La reacción es la mostrada a continuación:



En forma iónica ya se definió anteriormente (r.19)

Las arsenopirita reacciona con el sulfato férrico, agente lixivante, en presencia de sulfato de plata como catalizador, para dar lugar a sulfato ferroso, ácido arsenioso, azufre elemental y ácido sulfúrico.

El objetivo de la lixiviación es destruir la matriz que encapsula el oro constituida por arsenopirita. Lo que se quiere alcanzar es la máxima cantidad de arsénico extraído (*As (III)*), para así conseguir que el oro esté lo más libre posible. Para conseguirlo se definen unas variables de reacción, las cuales se han estudiado anteriormente a escala de laboratorio.

2.3.2. Variables que intervienen en el proceso (reacción)

Por cianuración directa de este concentrado de arsenopirita, sólo se recupera el 65,8 % del oro que contiene (tabla V) y, por tanto, existe la necesidad de someterlo a un pretratamiento. Puesto que la especie mineralógica mayoritaria es arsenopirita, se propone, la lixiviación con sulfato férrico como método para eliminar su refractariedad.

Las variables que intervienen en el proceso de lixiviación son: el tamaño de partícula, el pH, la agitación, la densidad de pulpa, la concentración inicial de agente lixivante, la temperatura y el empleo de catalizadores.

- Tamaño de partícula: una disminución del tamaño de partícula produciría un aumento de la superficie mineral expuesta a la acción del agente lixivante, lo que provocaría un aumento en la velocidad de reacción. Sin embargo no se va a introducir un proceso de molienda puesto que se pretende tratar un concentrado con una granulometría característica y así se evita el coste adicional de molienda.
- pH: se trabajar con un valor de pH favorable para la etapa biológica, es decir, valor para el cual las bacterias presenten una actividad óptima en la oxidación del sulfato ferroso. Dicho valor es de 1,25, por ello la variable pH debe moverse en un rango de valores muy próximos a este valor óptimo.

- Agitación: la reacción se va a llevar a cabo en las mejores condiciones de agitación disponibles, estando en todo momento garantizada la suspensión de las partículas sólidas en el seno del licor.
- Densidad de pulpa: es la relación entre las fases reactantes (gramos de sólidos por 100 mL de disolución), y por tanto, para un volumen dado, está estrechamente ligado, con la concentración inicial de agente lixivante, mediante la estequiometría de la reacción. El valor de la densidad de pulpa marca la concentración de sulfato férrico necesaria para cubrir los requerimientos estequiométricos de la reacción. Fijando un valor de densidad de pulpa, solo será necesario estudiar la concentración inicial de agente lixivante.
- Agente lixivante: la elección de sulfato férrico como agente lixivante debe a estudios anteriores [14] y su concentración se va a elegir tras la realización de varias experiencias a escala de laboratorio con distintos valores de dicha concentración.
- Catalizador: la adición de un catalizador presenta un efecto positivo en la cinética de la reacción de lixiviación estudiada. Se ha elegido Ag^+ , en forma de sulfato de plata, como catalizador, ya que en trabajos realizados anteriormente [14] con menas refractarias cuya matriz era de arsenopirita, se observó que el catión plata presentaba un efecto catalítico positivo y por ello se decidió el empleo del mismo para la activación de la reacción.
- Temperatura: es otro factor que afecta a la cinética de la reacción, ya que según a la temperatura que tenga lugar la reacción de lixiviación, la etapa controlante de la reacción va a ser una u otra, siendo esto muy importante para la velocidad de la reacción. Se va a elegir la temperatura que favorezca más la cinética de la reacción.

Tras el estudio de las distintas posibilidades de las variables que afectan al proceso se llega a una conclusión y por tanto a unos valores de dichas variables para los que la reacción es más efectiva.

2.4. Cinética de la reacción

2.4.1. Fundamento de las reacciones catalíticas heterogéneas. [19]

Las reacciones heterogéneas son aquellas en las que intervienen más de una fase, puede afectar a cualquier agente de la reacción, es decir, que cada reactivo se encuentre en una fase o cada producto. Si la reacción es catalítica hay que contemplar el estado del catalizador. Todas las posibles

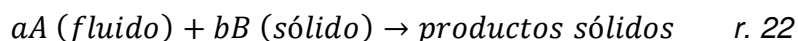
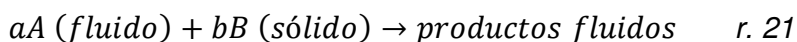
combinaciones en las que exista dos o más fases se trata de un sistema heterogéneo.

Existen sistemas bifásicos (dos fases) y trifásico (tres fases), pero en este caso nos centramos en los sistemas con dos fases.

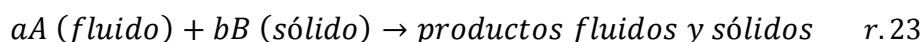
En función de la naturaleza de las fases existe una clasificación:

- F-F: G-L, L-L (inmiscibles), V-L, L-FSC.
- S-F

Se van a estudiar las reacciones heterogéneas en las que un gas o un líquido se pone en contacto con un sólido, reaccionan con él, y los transforman en producto, es decir, del grupo S-F. Estas reacciones pueden representarse por:



En nuestro estudio se trata de una reacción heterogénea donde un reactivo se encuentra en disolución (fluido) y el otro en estado sólido, y los productos generados son tanto líquidos como sólidos, por tanto se asemeja a la reacción 23.



Donde:

- $A = Fe_2(SO_4)_3$ (disolución acuosa de sulfato férrico)
- $a = 5$
- $B = FeAsS$ (arsenopirita)
- $b = 2$

En este tipo de reacciones se puede considerar que las partículas sólidas no cambian de tamaño, es decir, el tamaño de las partículas es constante debido a la formación de producto sólido durante la reacción (el azufre sólido formado rodea a las partículas y hace que éstas mantengan constante su tamaño).

Se ha de tener presente que, a cualquier modelo para el transcurso de una reacción, le corresponde una representación matemática, es decir, su ecuación cinética. En consecuencia, si elegimos un modelo hemos de aceptar

su ecuación cinética, y viceversa. Si un modelo se ajusta al comportamiento real su expresión cinética predecirá y describirá el proceso cinético real; si el modelo difiere mucho del comportamiento real, su expresión cinética resultará inútil.

Las condiciones que ha de cumplir un modelo, desde el punto de vista de la ingeniería, son que constituya la representación más próxima al proceso real y que pueda emplearse sin excesiva complicación matemática; resulta poco útil seleccionar un modelo que se aproxime mucho a la realidad, pero que sea tan complicado que resulte inaplicable, aunque esto ocurre con demasiada frecuencia.

Para las reacciones no catalíticas (se ha supuesto no catalítica porque así podemos ajustarla a un modelo, ya que el catalizador es una disolución y no un sólido y por ellos esta suposición facilita el estudio de la cinética y el diseño no alejándose mucho del sistema real) se consideran dos modelos idealizados: modelo de conversión progresiva y modelo de núcleo sin reaccionar o también conocido como modelo del núcleo decreciente.

- Modelo de conversión progresiva: el fluido reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, por tanto el reactivo sólido se está convirtiendo continuamente y progresivamente en toda la partícula. En este caso las partículas sólidas tienen elevado nivel de porosidad.
- Modelo de núcleo sin reaccionar: la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte, al que denominaremos “ceniza”. De este modo durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción. En este caso las partículas sólidas tienen bajo nivel de porosidad.

Al comparar ambos modelos con la operación real, se observa, en general, materiales sólidos que no han reaccionado, rodeados de una capa de ceniza. El contorno del núcleo que no ha reaccionado puede no estar siempre tan perfectamente definido como se representa en el modelo, sin embargo la observación de un elevado número de casos, indica que la mayor parte de las veces, el modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real que el modelo de conversión progresiva.

De ahí que se proceda a deducir las ecuaciones cinéticas para el modelo de núcleo sin reaccionar, aunque en esta deducción se supone por conveniencia que el fluido que rodea al sólido es un gas, esto se puede extender con facilidad a todos los fluidos, tanto gases como líquidos.

2.4.1.1. Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante.

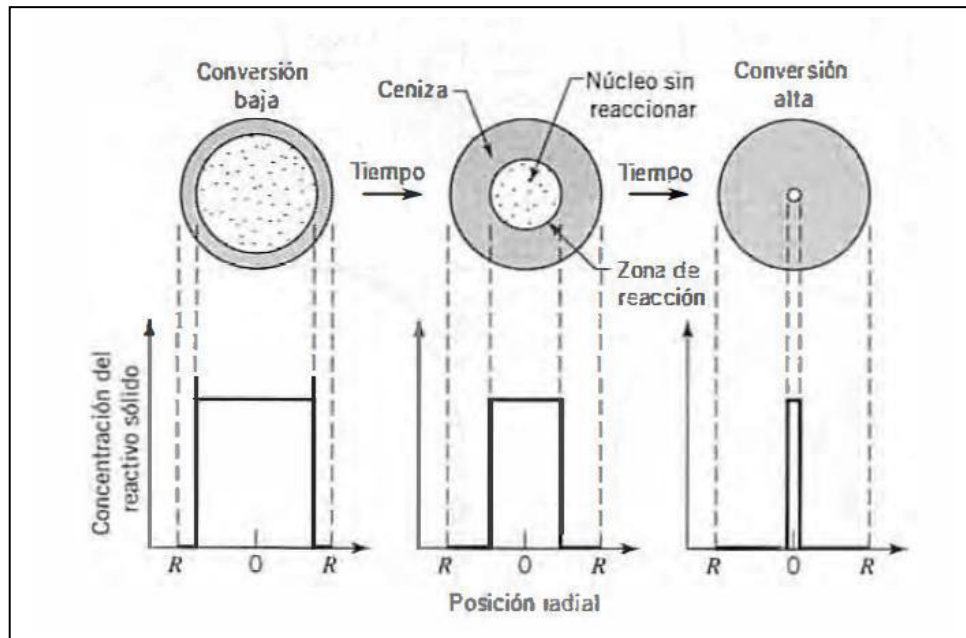


Ilustración 10. De acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida. El reactivo se convierte completamente a medida que la capa se va desplazando. [19]

Este modelo fue desarrollado por Yagi y Kunii (1955), considerando que durante la reacción se presentan sucesivamente las cinco etapas siguientes, las cuales pueden ser observadas en la ilustración 11:

Etapas 1: difusión externa del reactivo A (fluido) hasta la superficie del sólido a través de la película de fluido que le rodea.

Etapas 2: penetración y difusión interna del reactivo A, a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.

Etapas 3: reacción del reactivo A con el sólido (reactivo B) en la superficie de reacción.

Etapas 4: difusión interna de los productos fluidos formados a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido.

Etapas 5: difusión externa de los productos fluidos formados a través de la capa fluida hacia el seno del fluido.

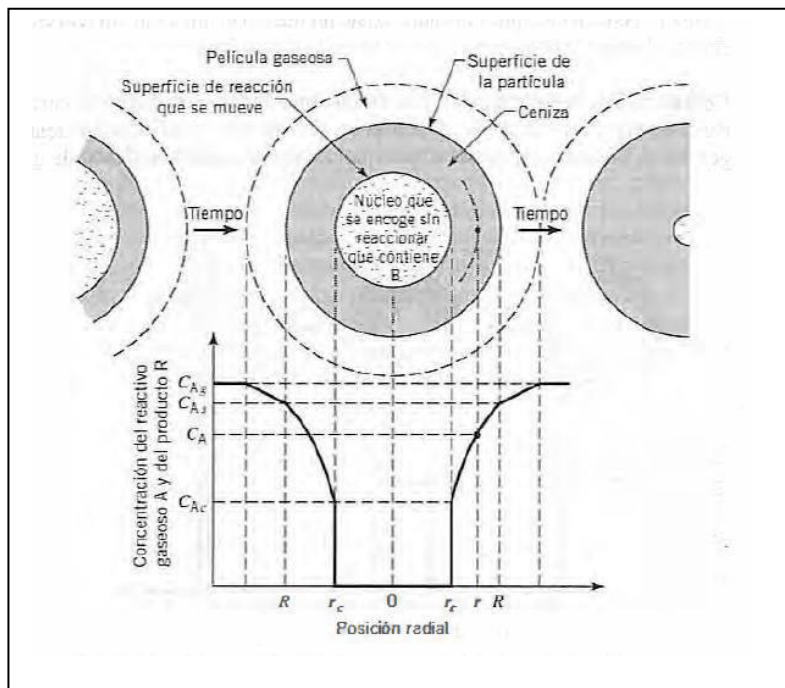


Ilustración 11. Representación de las concentraciones de los reactivos y de los productos para la reacción $aA(g) + bB(s) \rightarrow rR(g) + sS(s)$ en el caso de una partícula que no cambia de tamaño. [19]

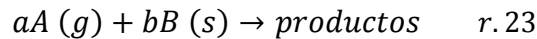
Es frecuente que no se presente alguna de estas etapas; por ejemplo, si no se forman productos fluidos o si la reacción es irreversible, las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia a la reacción.

2.4.1.1.1. Cinética del modelo de núcleo sin reaccionar o núcleo decreciente

Las resistencias de las distintas etapas suelen ser muy diferentes, por tanto se ha de tener en cuenta que la etapa que presente mayor resistencia, sea más lenta, será la etapa controlante de la velocidad.

Se desarrollan las ecuaciones de conversión para partículas esféricas en las que las etapas 1, 2 y 3, sucesivamente, serán las controlantes (4 y 5 no se consideran). Se extenderá entonces el análisis a partículas no esféricas y a situaciones donde debe considerarse el efecto combinado de estas tres resistencias.

- La difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante



Cuando la etapa controlante es la resistencia de la película gaseosa, el perfil de concentración del reactivo A en fase gaseosa será el representado en la ilustración 12. Se observa en ella la falta de existencia de reactivo en la superficie, por tanto, el potencial de concentración $C_{Ag} - C_{As}$, se reduce a C_{Ag} y es constante durante el transcurso de la reacción. Como es conveniente deducir las ecuaciones cinéticas basándonos en la superficie disponible, efectuaremos los cálculos con referencia a la superficie exterior constante de la partícula.

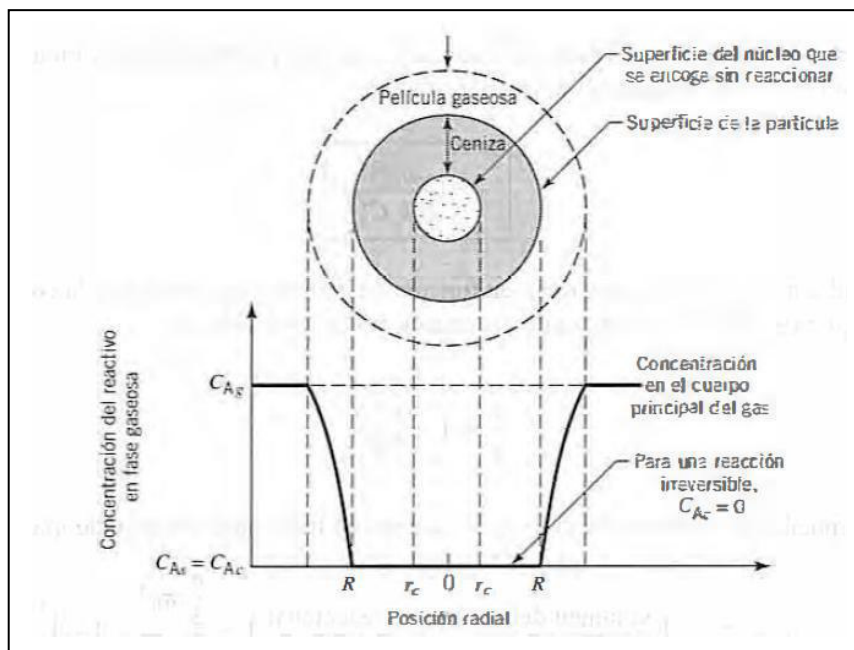


Ilustración 12. Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película gaseosa es la resistencia controlante. [19]

$$-u_A = k_g(C_{Ag} - C_{As}) = k_g C_{Ag} \quad \text{ec. 1}$$

Teniendo en cuenta que por la estequiometría de la ecuación $dN_B = b \cdot dN_A$ ec. 2 , se puede escribir:

$$-u_A = \frac{-1}{S_{ext}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{-1}{S_{ext}} \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad \text{ec. 3}$$

$$S_{ext} = 4\pi R^2 \quad ec. 4$$

$$dN_B = \rho_B \cdot dV_B = \rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = 4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad ec. 5$$

Sustituyendo en ec. 4 y ec. 5 en el segundo término de e. 3, se obtiene la ec. 6:

$$-u_A = \frac{-1}{S_{ext}} \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-1}{4\pi R^2} \frac{1}{b} \frac{4\pi\rho_B r_c^2 dr_c}{dt} = \frac{1}{b} \frac{-\rho_B r_c^2 dr_c}{R^2 dt} \quad ec. 6$$

Igualando ec. 1 y ec. 6, se obtien la ec. 7:

$$\frac{-\rho_B r_c^2 dr_c}{R^2 dt} = b \cdot k_g \cdot C_{Ag} \quad ec. 7$$

Ordenando términos e integrando la ec. 7 se obtiene la ecuación final, ec. 8:

$$\frac{-\rho_B}{R^2} \cdot \int_R^{r_c} r_c^2 \cdot dr_c = b \cdot k_g \cdot C_{Ag} \cdot \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_g \cdot C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad ec. 8$$

Designando por τ al tiempo necesario para la reacción completa de una partícula y haciendo $r_c = 0$, en la ec. 8, se obtiene la ec. 9:

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_g \cdot C_{Ag}} \quad ec. 9$$

El radio del núcleo sin reaccionar en función del tiempo fraccional, referido a la conversión completa, se calcula dividiendo las ecuaciones 8 y 9:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad ec. 10$$

Que también puede escribirse en función de la conversión fraccional, ec. 12, recordando que $1 - x_B = \left(\frac{\text{volumen del núcleo sin reaccionar}}{\text{volumen total de la partícula}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$ ec.

11

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B) = x_B \quad ec. 12$$

Se obtiene así la relación del tiempo con el radio y la conversión.

- La difusión a través de la capa de ceniza como etapa controlante

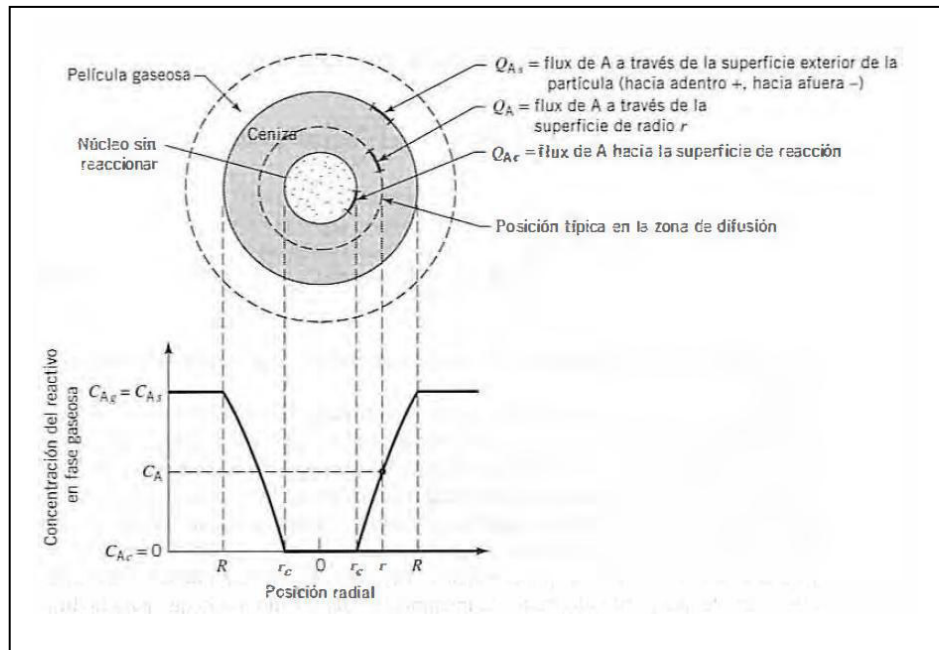


Ilustración 13. Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la capa de ceniza es la resistencia controlante. [19]

La ilustración 13 representa el caso en el que la difusión a través de la capa de ceniza controla la velocidad de la reacción. Para deducir una expresión entre el tiempo y el radio se ha de efectuar un análisis en dos etapas:

- Primero se considera una partícula que ha reaccionado parcialmente, escribiendo las relaciones de flujo para este caso. Después se aplica este tipo de relación a todos los valores de r_c , es decir, integramos r_c entre R y 0 .

Se considera una partícula que ha reaccionado parcialmente, como se representa en la ilustración 13. Tanto el reactivo A como la superficie límite del núcleo que no ha reaccionado, se desplazarán hacia el centro de la partícula, pero la disminución del núcleo que no ha reaccionado es unas 1000 veces menor que la velocidad de desplazamiento de A hacia la zona sin reaccionar, la relación entre estas velocidades es aproximadamente igual a la relación entre las densidades del sólido y del gas. Por consiguiente, en todo momento puede suponerse que el núcleo sin reaccionar permanece estacionario por lo que respecta al gradiente de concentración de A en la ceniza. Esta hipótesis de condiciones estacionarias para la difusión de A en cualquier instante y para cualquier radio del núcleo sin reaccionar, permite una gran simplificación en el planteamiento matemático indicado a continuación. De acuerdo a esta

hipótesis, la velocidad de reacción de A, en cualquier instante, viene dada por su velocidad de difusión hacia la superficie de reacción, es decir:

$$-u_A = \frac{-1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{-1}{4\pi r^2} \frac{dN_A}{dt} \quad \text{ec. 3}$$

$$-u_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad \text{ec. 13}$$

Se iguala ec. 3 y ec. 13:

$$\frac{-dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constante} \quad \text{ec. 14}$$

Ordenando e integrando la ecuación ec. 14, se obtiene la ec. 15:

$$\frac{-dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{1}{r^2} dr = 4\pi D_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A$$

$$\frac{-dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_e C_{Ag} \quad \text{ec. 15}$$

La ecuación 15 representa las condiciones de una partícula reactante en cualquier momento.

- Segundo: se considera la variación del tamaño del núcleo sin reaccionar con el tiempo. Para un determinado tamaño del núcleo sin reaccionar, $\frac{dN_A}{dt}$ es constante; sin embargo, a medida que el núcleo disminuye la capa de ceniza será mayor originando una disminución de la velocidad de difusión de A. En consecuencia la integración de la ecuación anterior con respecto al tiempo y a otras variables, conducirá a las relaciones buscadas. Como esta ecuación cinética contiene tres variables: t , N_A y r_c ha de eliminarse una de ellas o ponerse en función de las otras dos antes de efectuar la integración. Del mismo modo que para la difusión en película, se expresa N_A en función de r_c ; esta relación viene dada por la ecuación siguiente que sustituida en la ecuación anterior separando variables e integrando conduce a la ecuación que buscamos:

Introducimos el parámetro b:

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad \text{ec. 2}$$

Sustituyendo en el primer término de la ec. 15 la ec. 2, se obtiene la ec. 16:

$$\frac{-dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_e C_{Ag} \quad \text{ec. 16}$$

A continuación se sustituye la ec. 5 en la ec. 16 y se simplifica obteniendo la ec. 17:

$$dN_B = \rho_B \cdot dV_B = \rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = 4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad \text{ec. 5}$$

$$\left(-4\pi\rho_B r_c^2 \frac{dr_c}{dt}\right)\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) = b4\pi D_e C_{Ag}$$

$$\left(-\rho_B r_c^2 \frac{dr_c}{dt}\right)\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) = bD_e C_{Ag} \quad \text{ec. 17}$$

Separando variable e integrando la ec. 17, se obtiene la ec. 18:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r_c^2 dr_c = bD_e C_{Ag} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right] \quad \text{ec. 18}$$

El tiempo necesario para la conversión completa de una partícula se obtiene cuando $r_c = 0$ en la ec. 18:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}} \quad \text{ec. 19}$$

El transcurso de la reacción, en función del tiempo necesario para la conversión completa, se calcula dividiendo ec. 18 entre ec. 19:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \text{ec. 20}$$

Que en función de la conversión fraccional también se puede escribir la ec. 20 como la ec. 22:

$$1 - x_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \text{ec. 11}$$

$$(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 \quad \text{ec. 21}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \quad \text{ec. 22}$$

- **La reacción química como etapa controlante**

La ilustración 14 muestra los gradientes de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante es la reacción química. Como el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de ceniza, la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por consiguiente, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, para la estequiometría dada, resulta:

$$-u_A = k_s C_{Ag} C_B = k'_s C_{Ag} \quad \text{ec. 23}$$

$$-u_A = \frac{-1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{-1}{S} \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad \text{ec. 2}$$

$$S = 4\pi r_c^2 \quad \text{ec. 24}$$

$$dN_B = \rho_B \cdot dV_B = \rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = 4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad \text{ec. 25}$$

Sustituyendo en los términos de la ec. 2, las ec. 24 y ec. 25 se obtiene la ec. 26:

$$\frac{-1}{S} \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-1}{4\pi r_c^2} \frac{1}{b} \frac{4\pi \rho_B r_c^2 dr_c}{dt} = \frac{1}{b} \frac{-\rho_B dr_c}{dt} \quad \text{ec. 26}$$

Igualando la ec. 23 con ec. 26:

$$\frac{-\rho_B dr_c}{dt} = b k'_s C_{Ag} \quad \text{ec. 27}$$

Ordenando e integrando términos de ec. 27, se obtiene la ec. 28.:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = b k'_s C_{Ag} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B}{b k'_s C_{Ag}} (R - r_c) \quad \text{ec. 28}$$

El tiempo necesario, τ , necesario para la reacción completa se obtiene cuando $r_c = 0$, en la ec. 28:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k'_s C_{Ag}} \quad \text{ec. 29}$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fraccional de la partícula en función de τ se calcula por combinación de la ec. 28 y ec. 29:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} \quad \text{ec. 30}$$

$$1 - x_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \text{ec. 11}$$

$$(1 - x_B)^{\frac{1}{3}} = \frac{r_c}{R} \quad \text{ec. 31}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \quad \text{ec. 32}$$

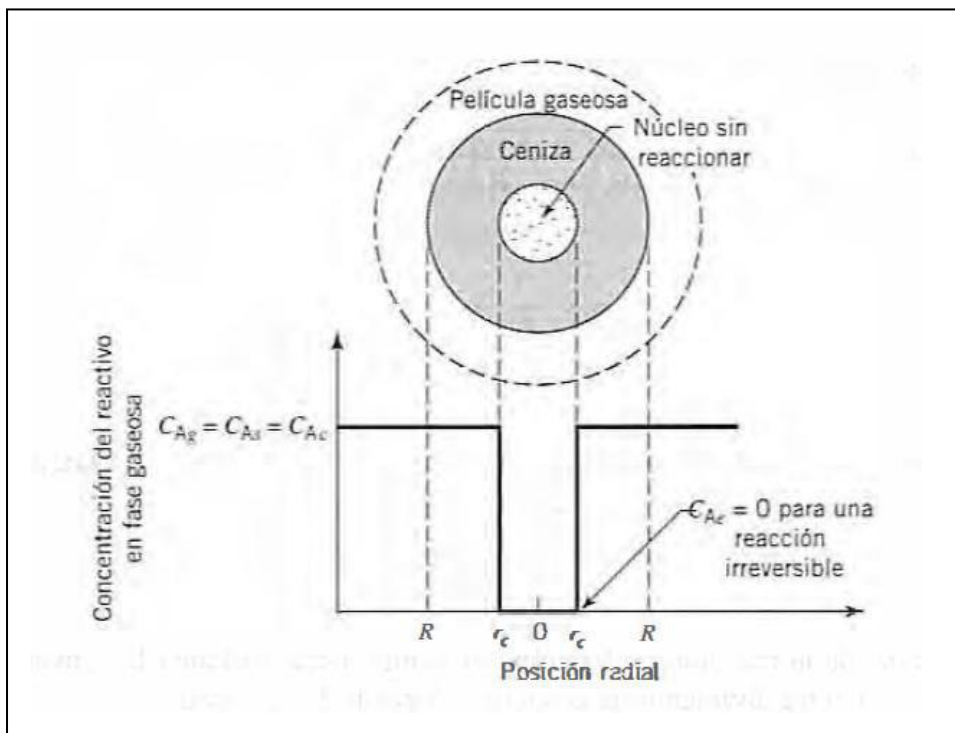


Ilustración 14. Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la resistencia controlante, en el caso de la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow \text{productos}$. [19]

Tabla IX. Cuadro resumen de la ecuaciones principales deducidas según cuál sea la etapa controlante de la reacción.

La difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante	La difusión a través de la capa de ceniza como etapa controlante	La reacción química como etapa controlante
$t = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_g \cdot C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$	$t = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$	$t = \frac{\rho_B}{b k'_s C_{Ag}} (R - r_c)$
$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_g \cdot C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B R}{b k'_s C_{Ag}}$
$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R}$
$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B) = x_B$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B)$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}}$

2.4.2. Estudio cinético

2.4.2.1. Ensayos preliminares

El primer ensayo se realizó con una concentración de sulfato férrico muy superior a la estequiométrica, para que el agente lixivante siempre estuviera en exceso. Se fijó un valor de densidad de pulpa de 1%, lo que conlleva a una concentración estequiométrica de ión férrico de 8,4 g/l. Se eligió un valor de concentración de ión férrico de 30 g/l, el cual cubría el férrico requerido para la reacción de arsenopirita y el consumido por la disolución de otras especies disueltas en el concentrado.

Los resultados obtenidos fueron los mostrados en la tabla X:

Tabla X. Resultados de la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita (Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 30 \text{ g/l}$ $Dp = 1\%$, $T = 70^\circ\text{C}$)

<i>Tiempo (min)</i>	<i>$[Fe(II)] \text{ g/l}$</i>	<i>$[As] \text{ g/l}$</i>	<i>%As extraído</i>
0	0,00	0,000	0,00
5	0,28	0,030	1,30
15	0,46	0,040	1,74
30	0,73	0,090	3,91
60	1,00	0,200	8,70
120	1,42	0,265	11,52
300	2,44	0,313	13,61
480	3,19	0,372	16,17
1350	5,73	0,528	22,96

Se observan resultados pobres de la extracción de arsénico, ya que a un tiempo de 5 horas (30 min) solo es extraído 13,61%, y al final de la prueba (22 horas aproximadamente (1350 min)) se obtiene tan sólo una recuperación del 22,96% de arsénico.

Los resultados obtenidos en estas condiciones muestran que la lixiviación con sulfato férrico tiene lugar con una cinética muy lenta. Se sabe que a estos valores de concentración de sulfato férrico pueden tener lugar fenómenos de hidrólisis que podrían inhibir de alguna manera la reacción. [14]

Para comprobar este fenómeno se llevo a cabo otra prueba con una concentración de sulfato férrico distinta, se eligió 10g/l con una densidad de pulpa de 0,5%, para que también hubiera un gran exceso de agente lixivante.

Los resultados obtenidos fueron los mostrados en la tabla XI:

Tabla XI. Resultados de la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita
(Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$ $Dp = 0,5\%$, $T = 70^\circ\text{C}$)

Tiempo (min)	$[Fe(II)] \text{ g/l}$	$[As] \text{ g/l}$	%As extraído
0	0,00	0,000	0,00
30	0,46	0,052	4,50
60	0,70	0,095	8,30
219	1,58	0,240	20,90
300	1,82	0,300	26,10
420	2,50	0,400	34,80

Según se observa en la primera hora (60 min) para ambas pruebas se han alcanzado alrededor del 8,5% de extracción de arsénico. Sin embargo al cabo de 5 horas (30 min) en la prueba de 30g/l la extracción es del 13,61%, mientras que en la prueba de 10g/l, la extracción es del 26,10%.

Parece por tanto conveniente trabajar con concentraciones menores de sulfato férrico, que además presentan la ventaja de tener un pH mayor de 1,25 que puede ser ajustado a este valor con ácido sulfúrico.

Tras realizar estos ensayos exploratorios iniciales, los resultados obtenidos (tablas X y XI) muestran que la lixiviación de la arsenopirita con sulfato férrico tiene lugar con una cinética muy lenta, siendo esta más notable en el ensayo 1 (tabla X).

Parece necesario estudiar qué fenómeno controla la cinética de la reacción. El control del proceso lo puede ejercer la velocidad de cada una de las dos etapas que lo componen:

- la etapa de reacción química propiamente dicha.
- la etapa de difusión del reactivo hasta la superficie del mineral.

En el caso de la arsenopirita, como en el de los sulfuros en general, esta última etapa consiste en la difusión del sulfato férrico a través de la capa de azufre elemental que se forma como producto de la reacción química, y que se va depositando sobre la superficie a lixiviar, conocida como capa de ceniza.

Se sabe que si la concentración de agente lixivante se mantiene constante durante la lixiviación, la cinética del proceso sigue la ec. 33 si la reacción química es el paso limitante, el más lento, y la ec. 34, si lo es la difusión del reactivo a través de la capa de producto formada.

Las ecuaciones cinéticas de ambas etapas son las siguientes:

$$k \cdot t = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad \text{ec. 33} \quad \text{ecuación control químico}$$

$$k_p \cdot t = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} \quad \text{ec. 34} \quad \text{ecuación control difusional}$$

2.4.2.2. Estudio de la lixiviación férrica catalizada con plata

Para mejorar los datos cinéticos del proceso de lixiviación, se estudió la catálisis con sulfato de plata.

Se llevaron a cabo dos pruebas sobre la lixiviación férrica bajo las mismas condiciones. Una pequeña cantidad de plata ($5\text{mg/g de concentrado}$) fue añadida a uno de ellos, mientras que la otra no contenía nada de este catalizador.

Los resultado obtenido se muestra en las tablas *XII* y *XIII*.

Tabla XII. Resultados lixiviación sin catalizador (Condiciones de operación: $[\text{Fe(III)}] = 10\text{ g/l}$ $D_p = 0,5\%$, $T = 70^\circ\text{C}$)

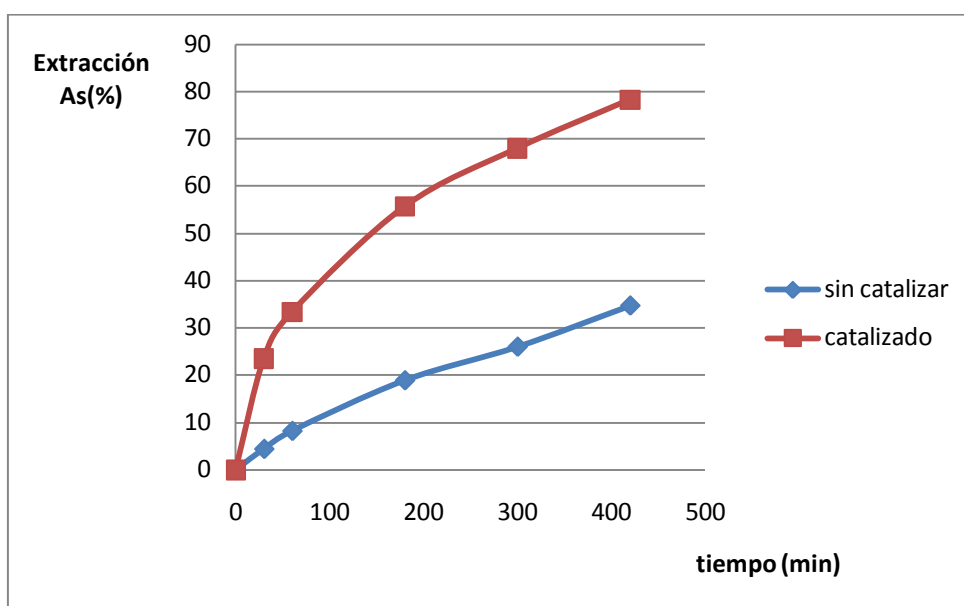
<i>Tiempo (min)</i>	<i>%As extraído</i>
0	0,00
30	4,50
60	8,30
219	20,90
300	26,10
420	34,80

Tabla XIII. Resultados lixiviación con catalizador (Condiciones de operación: $[\text{Fe(III)}] = 10\text{ g/l}$ $D_p = 0,5\%$, $T = 70^\circ\text{C}$, 5mg Ag/g cdo)

<i>Tiempo (min)</i>	<i>%As extraído</i>
0	0,00
30	23,50
60	33,40
120	48,60
180	55,70
240	62,60
420	78,30
600	87

Tras 7 horas (420 min) de reacción, se observa una significativa mejora al emplear sulfato de plata como catalizador, alcanzándose una extracción del 78,30% de arsénico, frente al 34,80% obtenido en las misma condiciones de operación pero sin catalizador.

Por tanto la adición de Ag^+ ejerce un efecto positivo sobre la cinética de la lixiviación férrica de la arsenopirita de este concentrado.



Gráfica 1. Lixiviación férrica catalizada con sulfato de plata y sin catalizar con 10 g/l de $Fe(III)$, 0,5 % de densidad de pulpa, 70 °C y pH = 1,25

La diferencia entre la reacción sin catalizar y la catalizada es de un aumento del 43,5% en la extracción de arsénico, por lo que claramente es necesario su empleo para favorecer la cinética del proceso.

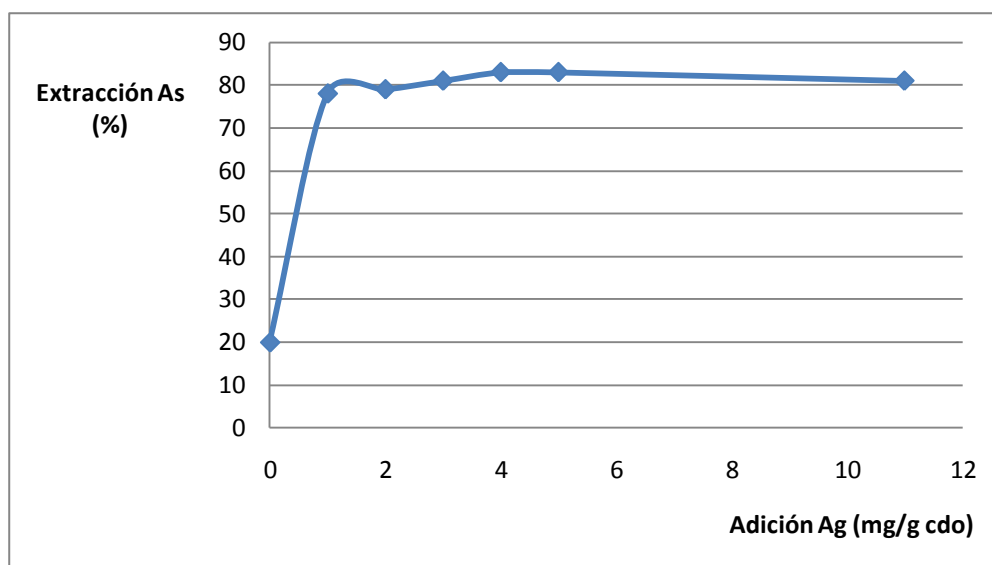
La cantidad de plata adicionada también se marcó de acuerdo a los resultados de varias experiencias, en las que el resultado obtenido define la elección tomada. Tras 12 horas de reacción y a las condiciones indicadas, se obtienen los resultados mostrados en la tabla XIV:

Tabla XIV. Resultados de la cantidad de plata adicionada (Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$ $D_p = 1\%$, $T = 70^\circ\text{C}$)

Ag (mg/g de concentrado)	As extraído
0	20 %
1	78 %
2	79 %
3	81 %
4	83 %
5	83 %
11	81 %

Por tanto, según los resultados obtenidos, la cantidad de catalizador a adicionar va a ser de $4 - 5 \text{ mg/g de cdo}$. Estos resultados se obtienen en un ensayo donde se realiza a una escala inferior que industrialmente, ya que son resultados de ensayos de laboratorio. Estudios posteriores [17] demuestran que al aumentar la cantidad de mineral tratado es necesario una menor cantidad de catalizador, por tanto se puede bajar la cantidad del mismo añadida a $0,5 \text{ mg Ag/g cdo}$.

La gráfica 2 muestra los resultados de la tabla XIV. Como se observa la extracción de arsénico aumenta bruscamente en presencia de plata.



Gráfica 2. Influencia de la cantidad de plata añadida para la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita

2.4.2.3. Concentración de sulfato férrico

Debido a los resultados obtenidos en los ensayos preliminares (tablas X y XI), es lógico comparar dos experiencias, una con $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$ (realizada anteriormente) correspondiente a la tabla XIII de resultados y otra, al menos, con una concentración inferior, $[Fe(III)] = 5 \text{ g/l}$, ambas catalizadas con sulfato de plata.

Los resultados obtenidos para la concentración de sulfato férrico de 5 g/l fueron los mostrados en la tabla XV:

Tabla XV. Resultados de la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita
(Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 5 \text{ g/l}$ $Dp = 0,5\%$, $T = 70^\circ\text{C}$,
 5 mg Ag/g cdo)

Tiempo (min)	%As extraído
0	0,00
15	14,30
30	19,60
60	29,10
120	47,00
180	52,20
360	65,70
420	69,60

Para un tiempo de 7 horas (420 min) la extracción del arsénico para $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$ es de 78,30% (tabla XIII), mientras que en la experiencia de 5 g/l dicha extracción es del 69,60%.

Comparando ambas experiencias, se observan mejores resultados de extracción de arsénico para una concentración inicial de sulfato férrico de 10 g/l.

2.4.2.4. Influencia de la temperatura

Un factor que influye sobre la cinética de la reacción es la temperatura. Según la temperatura a la que se realice la experiencia el proceso de lixiviación va a venir controlado por una etapa u otra, es decir para temperaturas entre $30 - 50^\circ\text{C}$ la etapa de reacción química marca la velocidad de la lixiviación, mientras que si la temperatura es de 70°C o más, la difusión del reactivo va a ser la que marque el proceso (etapa más lenta).

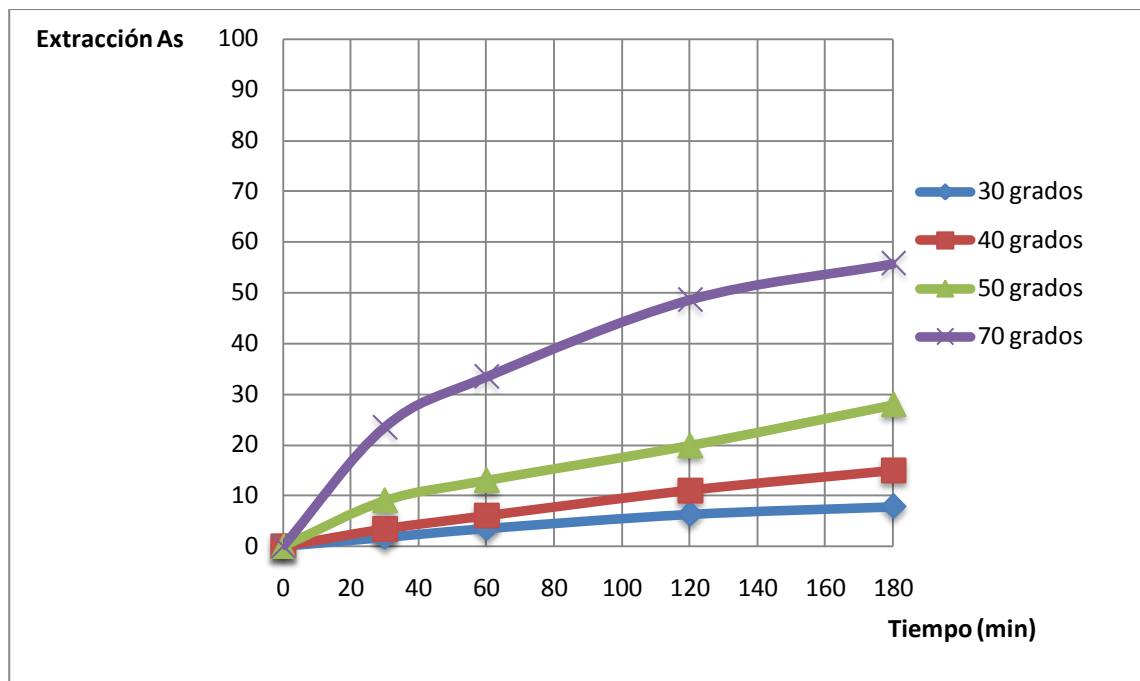
Esto queda demostrado tras la realización de cuatro ensayos a escala de laboratorio a distintas temperaturas, sus resultados verifican dicha afirmación.

Se realizaron pruebas de lixiviación a diferentes temperaturas, 30°C , 40°C , 50°C y 70°C , con una concentración de sulfato férrico de 10 g/L, $Dp = 0,5\%$ y catalizada con plata (5 mg Ag/g cdo), y tras un tiempo de reacción de 3 horas (180 minutos) los resultados (tabla XVI) marcaron de forma clara cuál era la temperatura más adecuada.

Tabla XVI. Resultados tras lixiviación a varias temperaturas en las condiciones indicadas y 180 min de reacción. (Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$, $D_p = 0,5\%$, $T = 70^\circ\text{C}$, 5mg Ag/g cdo)

Temperatura	As extraído
30°C	7,8 %
40°C	14,9 %
50°C	27,9 %
70°C	55,70 %

Los resultados de las experiencias realizadas a las distintas temperaturas quedan representados en la gráfica 3, observándose de manera más contundente las diferencias entre las curvas de los 30°C, 40°C y 50°C, y la curva de los 70°C.



Gráfica 3. Representación de la extracción de As (%) frente al tiempo de reacción de los cuatro ensayos realizados a las temperaturas indicadas.

La temperatura a la cual la reacción tiene un mejor rendimiento es de 70°C.

Como se observa en la gráfica 3, a la temperatura de 70°C la curva de lixiviación tiene una forma totalmente diferente al resto de las curvas. Esto puede ser indicio de que a 70°C la cinética tenga un control diferente al de las pruebas realizadas a menor temperatura.

Por ello se va a proceder a someter los resultados de los cuatro ensayos (30°C, 40°C, 50°C y 70°C) a las ecuaciones de las dos etapas de proceso (ec. 33 y ec. 34) para observar así cual es el mejor ajuste de cada ensayo, es decir, si se ajusta mejor al modelo de control difusional (ec. 34) o al de control químico (ec. 33)

Los resultados obtenidos de someter los cuatro ensayos a las ecuaciones ec. 33 y ec. 34 se muestran en la tabla XVII:

Tabla XVII. Constante cinéticas y coeficiente de correlación para control químico y difusional de los cuatro ensayos.

ENSAYOS	CONTROL QUÍMICO		CONTROL DIFUSIONAL	
T (°C)	R^2	K (min ⁻¹)	R^2	K_p (min ⁻¹)
30	0,995072	0,000144	0,949447	$2,0 \cdot 10^{-6}$
40	0,996277	0,000312	0,956001	$6,7 \cdot 10^{-6}$
50	0,985478	0,000566	0,968210	$2,5 \cdot 10^{-5}$
70	0,929309	0,000873	0,998941	$2,8 \cdot 10^{-4}$

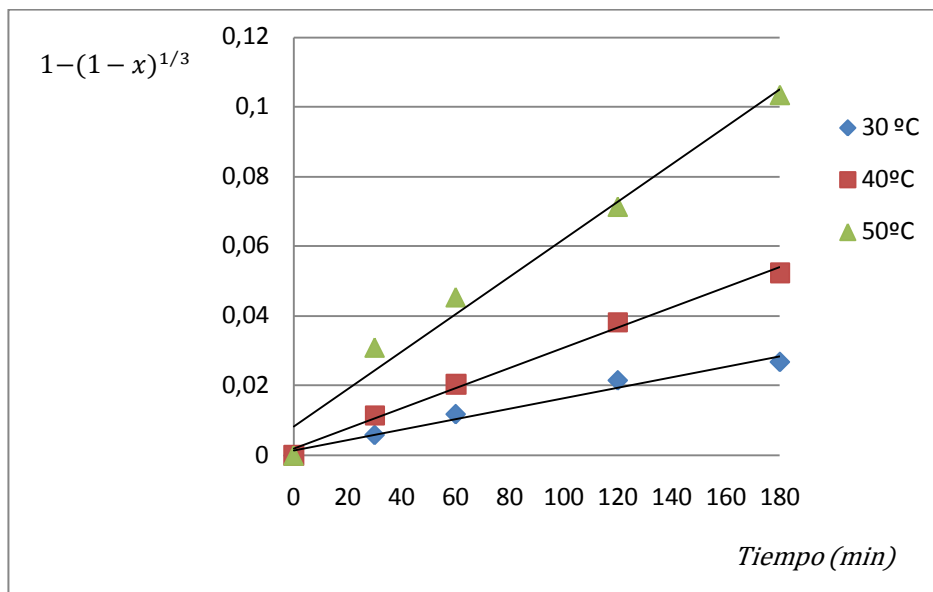
Como se observa en la tabla XVII, la reacción de lixiviación catalizada para 30, 40 y 50 °C obedece a la ecuación 33 (ecuación control químico), ya que R^2 es mayor en los tres casos para ese control y, además, la representación de gráfica 3 es lineal.

Por otro lado la reacción de lixiviación catalizada a 70 °C es definida por la ecuación 34 (ecuación de control difusional), siendo mayor R^2 para dicho control y siendo la representación de la gráfica 3 , claramente, diferente a las demás, no lineal.

El proceso pasa de estar controlado químicamente a temperaturas bajas, a un control difusional a temperaturas altas. A temperaturas bajas la velocidad de la reacción química es tan lenta, que es mucho menor que la velocidad de difusión y en consecuencia la velocidad está controlada químicamente. A la temperatura de 70°C la reacción química se acelera, alcanzando una velocidad mucho mayor que la velocidad de difusión y por tanto el control del proceso pasa a ser difusional.

Se puede concluir que el proceso de lixiviación del concentrado de arsenopirita con sulfato férrico requiere ser activado tanto con la adición de sulfato de plata como catalizador, como con activación térmica.

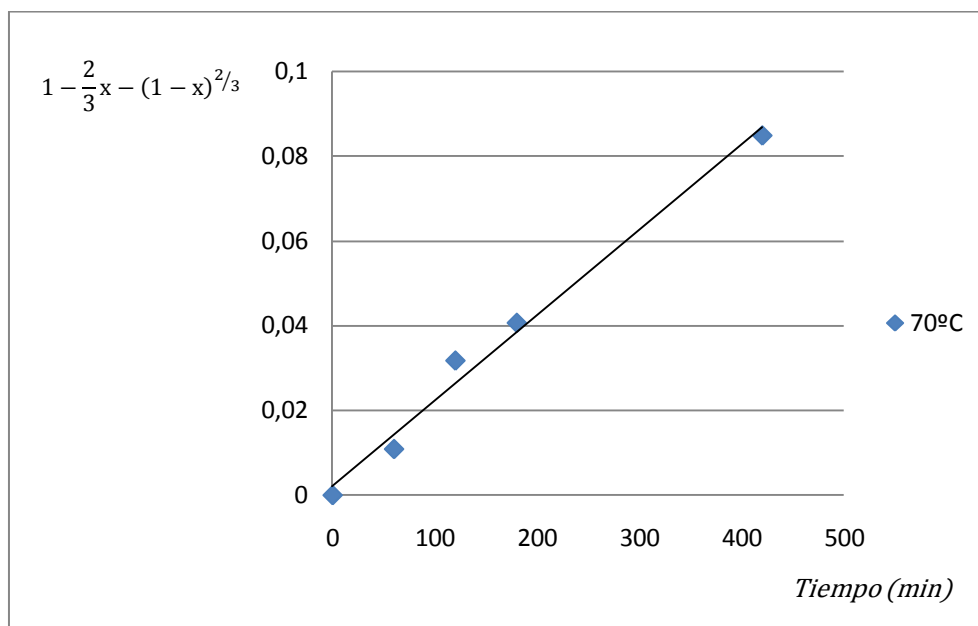
En la gráfica 4 se muestra el ajuste de los valores experimentales al modelo de control químico para las pruebas realizadas a 30, 40 y 50°C. Se observa que en las tres pruebas el ajuste es bastante bueno.



Gráfica 4. Ajuste al modelo de control químico para la lixiviación férrica catalizada de concentrado de arsenopirita a 30, 40 y 50°C. $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$

Las pendientes de las rectas obtenidas al representar $1-(1-x)^{1/3}$ frente al tiempo se corresponden con los valores de las constante cinéticas de la reacción para cada temperatura.

En la gráfica 5, al igual que la anterior, se representa el ajuste de los valores experimentales al modelo de control difusional para la prueba realizada a 70°C. Se observa de nuevo que el ajuste es bastante bueno.

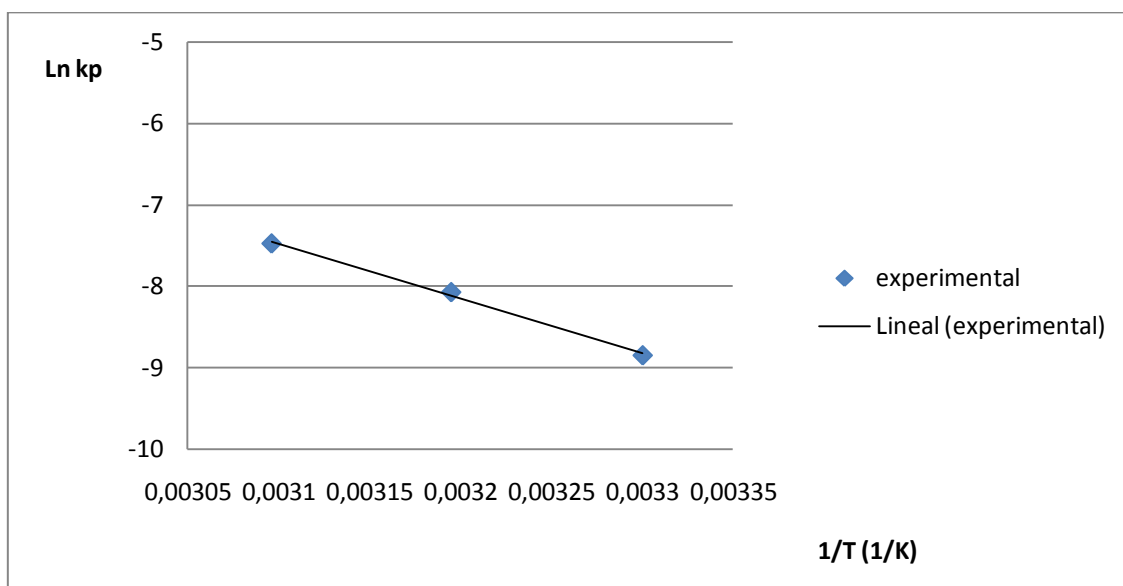


Gráfica 5. Ajuste al modelo de control difusional para la lixiviación férrica catalizada de concentrado de arsenopirita a 70°C. $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$

En los procesos químicos, la constante cinética se ve muy influenciada por la temperatura. La relación entre la constante cinética, k , y la temperatura es dada por la ecuación de Arrhenius (ec. 35).

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{ec. 35}$$

En la gráfica 6 se representa el logaritmo neperiano de la constante cinética frente al inverso de la temperatura para pruebas en las que se ha observado control químico (30, 40 y 50°C). Se puede ver que los puntos de adaptan a una recta de cuya pendiente se puede obtener el valor de la energía de activación para la reacción. El valor de la energía de activación calculada a partir de los datos experimentales es $13,3 \text{ kcal/mol}$, siendo éste un valor típico de los procesos controlados químicamente.



Gráfica 6. Representación de Arrhenius para la lixiviación férrica del concentrado de arsenopirita

2.4.2.5. Conclusiones respecto a la cinética

En la tabla XVIII se muestra el resumen de todas las variables que afectan al proceso, así como el valor de cada una de ella. Estas van a ser las condiciones de operación de la reacción de lixiviación dentro del reactor heterogéneo en el que va a tener lugar.

Tabla XVIII. Variables del proceso con su valor

	Tipo	Valor
<i>pH</i>		1,25
<i>Agitación</i>	<i>mecánica</i>	215,4 rpm
<i>Densidad de pulpa (Dp)</i>		0,5%
<i>Agente lixiviante</i>	$Fe_2(SO_4)_3$	10 g/l
<i>Temperatura</i>		70°C
<i>Catalizador</i>	Ag_2SO_4	0,5 mg Ag/ g de cdo

2.5. Efectividad del pretratamiento

Se compararon entre sí cuatro pruebas, con diferentes condiciones, para demostrar la efectividad del pretratamiento. La primera consistió en una cianuración directa, la segunda en una cianuración con un pretratamiento previo que consistió en una lixiviación férrica, la tercera igual a la segunda pero se añadió un catalizador (Ag^+) a la reacción de lixiviación, y la cuarta y última, fue igual a la tercera pero con una extracción del azufre sólido generado como producto.

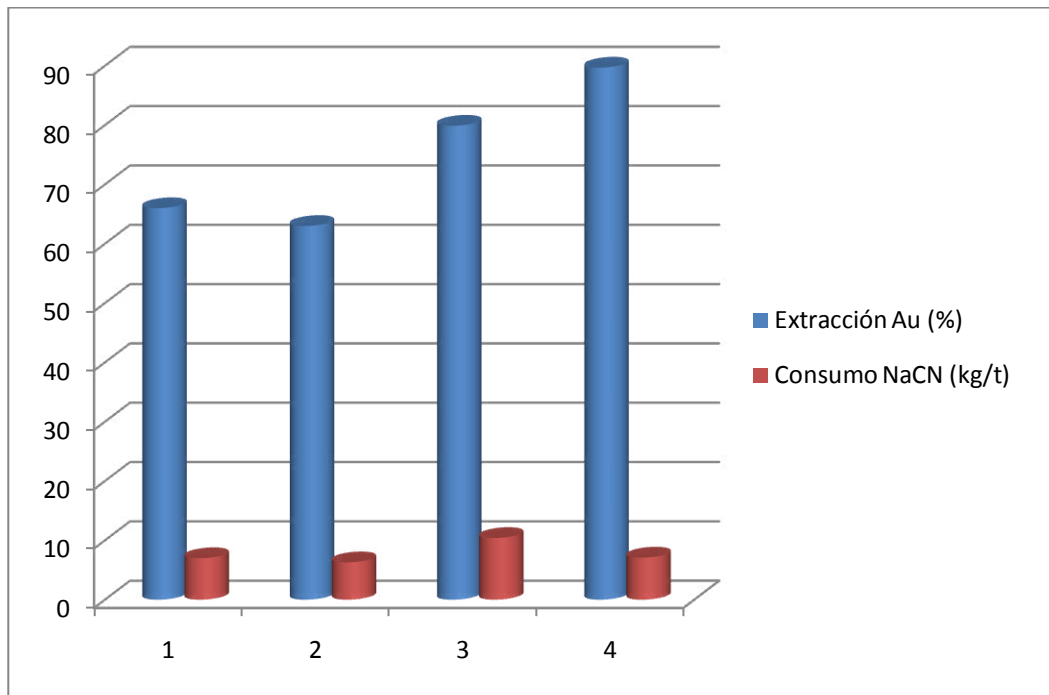
A continuación se muestran los resultados experimentales obtenido para un tiempo de reacción de 24 horas. (combinación tablas III, IV y V)

Tabla XIX. Resultados de la efectividad del pretratamiento

Tipo de pretratamiento	% As extraído	Au	Ag	Consumo CN
<i>Sin pretratamiento (1)</i>	0 %	65,79 %	30 %	7 kg/t
<i>Lixiviación férrica (2)</i>	25 % (7 horas)	62,64 %	46 %	6,3 kg/t
<i>Lixiviación férrica + Ag (3)</i>	66 % (12 horas)	79,47 %	38 %	10,4 kg/t
<i>Lixiviación férrica + Ag + extracción S (4)</i>	67 % (12 horas)	90,65 %	70 %	7 kg/t

La gráfica 7 es una representación comparativa de los resultados de extracción de oro y consumo de cianuro para los distintos pretratamientos realizados.

Puede concluirse que la lixiviación férrica catalizada con plata aumenta considerablemente la extracción de oro en la posterior etapa de cianuración. Cuando la lixiviación férrica se completa con una etapa de extracción del azufre elemental formado, se obtiene los mejores resultados de extracción de oro con un consumo de cianuro bastante inferior. Los resultados también son mejores respecto a la extracción de plata. La extracción de este metal casi se duplica cuando se extrae el azufre, aumentando del 38% al 70 %.



Gráfica 7. Extracción de oro y consumo de cianuro para los distintos tratamientos realizados al concentrado de arsenopirita

2.6. Conclusiones del estudio de laboratorio

- La temperatura es un factor determinante en la cinética de la lixiviación de concentrado de arsenopirita con sulfato férrico. A temperaturas inferiores a 50°C, la reacción de lixiviación es controlada químicamente. A 70°C la reacción catalítica obedece a una cinética parabólica lo cual es indicativo de control difusional.
- Se va a trabajar a una temperatura de 70°C ya que los resultados muestran que es necesario la activación térmica de la reacción para mejorar su cinética y esta es la temperatura a la que se obtienen mejores resultados de extracción de arsénico.
- La adición de un catalizador supone una mejora en la cinética, por tanto es necesario catalizar la reacción. El catalizador elegido es sulfato de plata, ya que estudios anteriores sobre este tipo de minerales demuestran su efectividad. La cantidad elegida es 0,5 mg Ag/g cdo. La mayoría de plata añadida se recupera en el residuo una vez eliminado el azufre.

- La concentración inicial de sulfato de hierro(III) también ha sido estudiada y queda demostrado que es necesario 10 g/l.
- Los resultados finales demuestran la efectividad del pretratamiento, ya que los valores obtenidos en la cianuración con un previo pretratamiento (lixiviación), son notablemente mejores que los obtenidos en la cianuración directa (sin pretratamiento).

2.7. Subproductos y residuos

Como toda reacción, la lixiviación con sulfato férrico genera unos productos, que quedan reflejados en la reacción 20.

Dos de estos productos son el ácido arsenioso ($As(III)$) y azufre elemental (S). Se van a estudiar los efectos que tienen ambos, para determinar si se tratan de subproducto, con un valor añadido, o residuos, que deben ser tratados y desechados.

2.7.1. Arsénico(III): residuo (tratar/desechar)

En el ámbito minero-metalúrgico, se producen diferentes efluentes líquidos los cuales pueden contener una serie de elementos disueltos que son considerados peligrosos desde el punto de vista ambiental. Uno de estos elementos peligrosos es el arsénico. Para cumplir con los requerimientos ambientales, se debe dejar en disolución un contenido de arsénico inferior a 0,5 mg/l y el producto sólido obtenido debe ser muy estable bajo la condición en la cual se quiere almacenar.

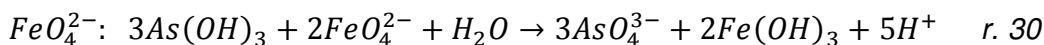
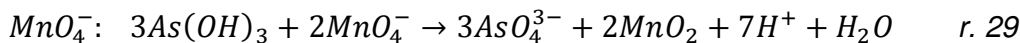
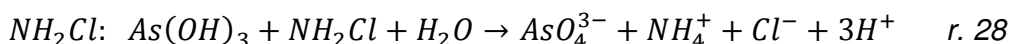
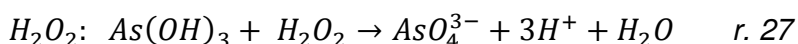
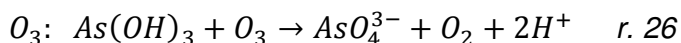
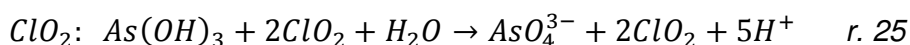
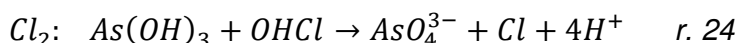
El arsénico se puede presentar en dos estados de oxidación, $As(III)$ y $As(V)$, aquellos compuestos en los que el arsénico presenta estado de oxidación de +3 son potencialmente más tóxicos que los que presentan estados de oxidación de +5, siendo la toxicidad del estado +3 aproximadamente 10 veces mayor que la del estado +5; en nuestro caso se obtiene $As(III)$. Además de esto, los sistemas de eliminación mediante filtración, resinas de intercambio, precipitación y ósmosis inversas, son más eficientes cuando la especie está en estado de oxidación +5. Por ello el proceso de eliminación del arsénico se inicia con la oxidación del $As(III)$ a $As(V)$.

OXIDACIÓN

El objetivo principal de la oxidación es convertir el $As(III)$ soluble a $As(V)$, que es seguido por la precipitación de $As(V)$. En primer lugar, $As(III)$ soluble se oxida. El arsénico está presente principalmente como $As(V)$ y, como tal, es probable que sea en la fase sólida.

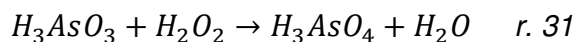
La oxidación de $As(III)$ en $As(V)$ se lleva a cabo por oxidantes químicos tradicionales tales como: cloro (Cl_2), el dióxido de cloro (ClO_2), ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), comúnmente agua oxigenada, cloramina (NH_2Cl), permanganato (MnO_4^-), y ferrato (FeO_4^{2-}).

Las siguientes ecuaciones expresan la estequiometría de las reacciones de oxidación: [33]



Se va a elegir uno de los oxidante químicos para la oxidación del $As(III)$ y va a ser el peróxido de hidrógeno, debido a que los productos generados no provocan ningún inconveniente al medio, siendo agua, sin necesidad de ser tratado. Además de ser un reactivo barato en comparación con el resto de oxidante utilizados.

En este caso la reacción de oxidación por peróxido de hidrógeno sería la siguiente:



PRECIPITACIÓN

Por precipitación química se entiende la formación, por acción de los reactivos apropiados, de compuestos insolubles de aquellos elementos contaminantes que interviniendo en la composición de un flujo residual líquido, se pretendan eliminar del mismo.

La principal aplicación que este proceso químico presenta para el tratamiento de residuos peligrosos, se centra en la eliminación de metales pesados mediante la formación de los correspondientes hidróxidos, que son posteriormente separados en un decantador. Entre los metales pesados a los que es factible su aplicación se encuentra: arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel y zinc.

Este proceso de precipitación ocurre, generalmente, en tres etapas:

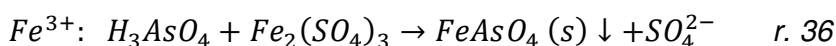
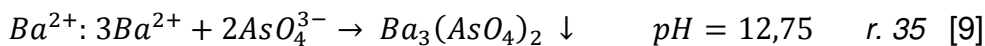
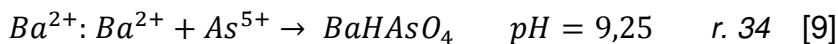
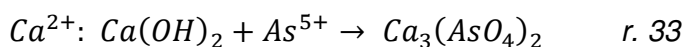
- Ajuste del pH
- Adición de un agente precipitante
- Floculación

Tras la precipitación es necesario un decantador para separar el efluente tratado de los lodos (metales pesados). En vez de un decantador también podemos usar un filtro, esto será en función del tipo de precipitado formado.

El efluente producido puede requerir, según los casos, un tratamiento posterior. En cuanto al lodo o precipitado, rico en metales pesados, puede someterse a un proceso de deshidratación, para posteriormente destinarlo a la eliminación mediante incineración controlada o a su almacenamiento en depósito de seguridad. En nuestro caso el precipitado formado va a ser almacenado en un depósito para su retirada una vez se haya acumulado una cantidad considerable.

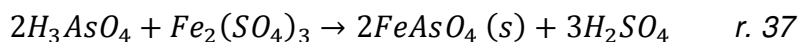
Los agentes precipitante usados pueden ser varios, entre los que se encuentran: monóxido de calcio (CaO), aluminio (Al), ión férrico ($Fe(III)$), ión bario ($Ba(II)$), entre otros.

Las reacciones que tiene lugar en función del agente precipitante elegido son las siguientes:



Se ha elegido como agente precipitante el ión férrico ($Fe(III)$), en su forma de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), ya que se encuentra presente en la disolución a precipitar, por ello, con su elección reducimos el coste que supone añadir un agente precipitante externo. [23]

En este caso la reacción de precipitación del $As(V)$ sería la siguiente:



El procedimiento de eliminación del arsénico de disoluciones acuosas mediante la adición de *Fe(III)*, considera básicamente la fijación del arsénico en forma de arseniato de hierro(III). Además, como ya es sabido, el arsénico debe estar oxidado en forma de *As(V)*. El compuesto formado presentará distintos comportamientos dependiendo de las condiciones experimentales en que se haya obtenido.

Normalmente en las condiciones de precipitación del arseniato de hierro(III), se produce un producto de forma amorfa y no siempre la estabilidad de este precipitado es la adecuada, sobre todo cuando la previsión es almacenarlo durante periodos de tiempo prolongados.

Las condiciones más adecuadas y favorables para que se produzca la precipitación del arsénico(V) son: *pH* = 4,5, relación molar *Fe/As* de 4, temperatura 25°C y 30 *min* de precipitación.

2.7.2. Azufre elemental: subproducto (vender)

El estado del azufre en su forma natural es sólido y de aspecto cristalino. Es un elemento químico amarillo brillante y pertenece al grupo de los no metales. Es esencial ya que es imprescindible en diversos sectores de la vida.

A continuación se muestran algunos de sus posibles usos según la forma o estado en el que se encuentre:

- La mayoría de azufre se convierte en ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es extremadamente importante para muchas industrias de todo el mundo. Se utiliza en la fabricación de fertilizantes, refinerías de petróleo, tratamiento de aguas residuales, baterías de plomo para automóviles, extracción de mineral, eliminación de óxido de hierro, fabricación de nylon y producción de ácido clorhídrico.
- El azufre puede ser utilizado como un pesticida y fungicida. Muchos agricultores que cultivan alimentos orgánicos usan azufre como un pesticida natural y fungicida.
- El azufre se utiliza para vulcanizar caucho. Se asegura que el caucho mantiene su forma. El caucho vulcanizado se utiliza para fabricar neumáticos del coche, suelas de zapatos, mangueras y discos de hockey sobre hielo, entre otras cosas.
- El azufre es también un componente de la pólvora.

Como se observa en el siguiente diagrama (ilustración 15) el azufre es un componente mayoritario en la agricultura (fertilizantes) y la industria química (producción de H_2SO_4), así como un aditivo para el caucho (vulcanizador) y la metalurgia.

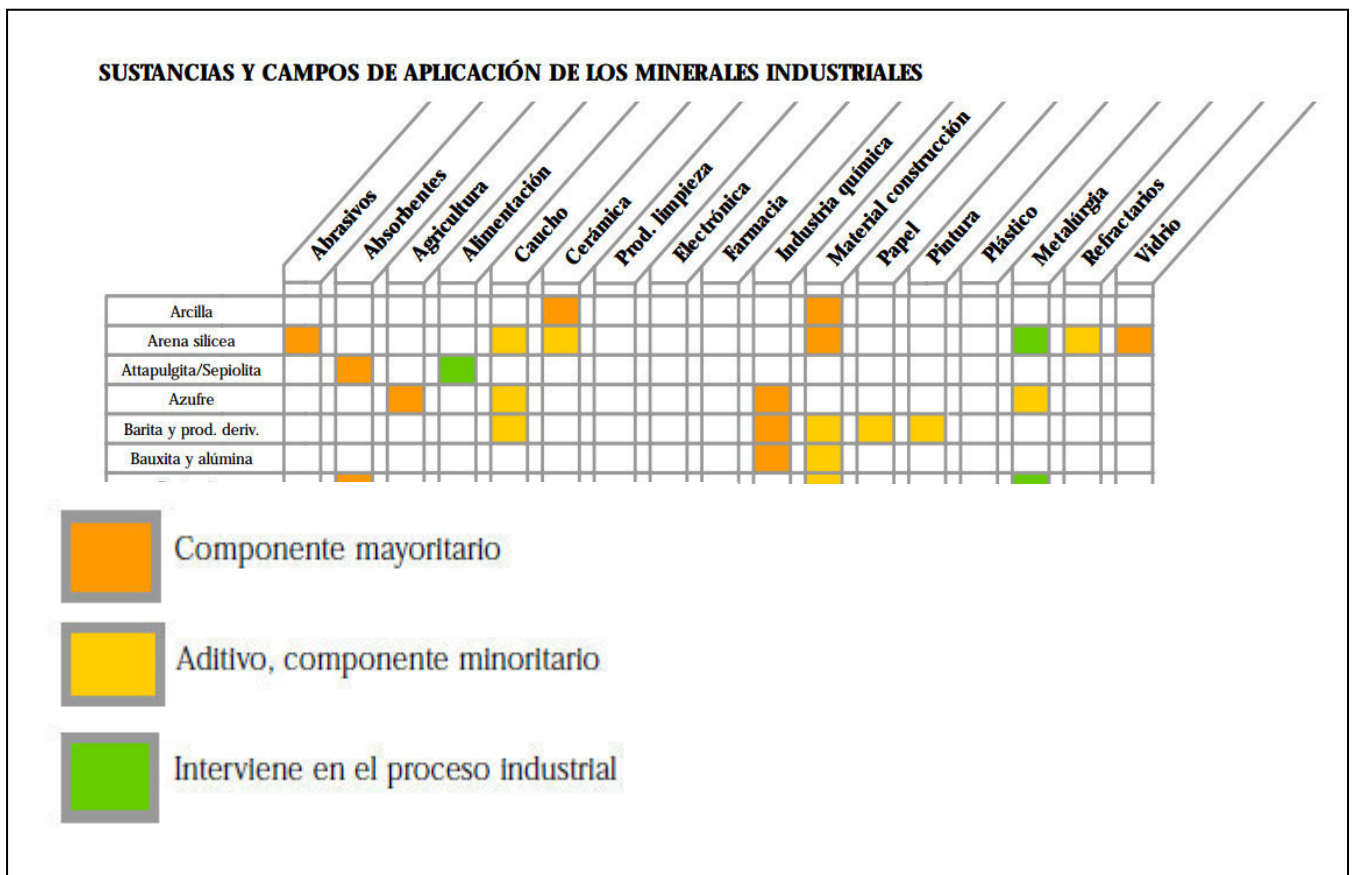


Ilustración 15. Importancia del azufre en las distintas industrias. [34]

Debido a que las principales aplicaciones o usos del azufre son su transformación en ácido sulfúrico, aplicación en fertilizante y su participación en el vulcanizado, se van a desarrollar estas tres aplicaciones.

ÁCIDO SULFÚRICO

Más del 90% del azufre utilizado se convierte en ácido sulfúrico. De toda la lista de compuestos químicos que se producen industrialmente el ácido sulfúrico es el producto que anualmente se fabrica en mayor cantidad, y por tanto, es el producto químico más importante en el mundo. La importancia de este compuesto químico llega hasta tal punto que su producción ha sido

utilizada como uno de los medidores que indican la capacidad o fortaleza industrial de un país.

Resulta difícil creer que un producto químico tan reactivo como el ácido sulfúrico es, al mismo tiempo, uno de los productos técnicos que más se utilizan y uno de los más importantes. Se emplea porque es un ácido inorgánico bastante fuerte y barato.

En este punto, podemos plantearnos cuál es la razón por la cual el ácido sulfúrico es tan importante, y la respuesta nos la encontramos en la amplia gama de aplicaciones que permite este ácido, entre las que podemos destacar:

- Obtención de abonos y fertilizantes, entre los que cabe destacar al sulfato amónico y los derivados de los superfosfatos de calcio. La industria de fertilizantes es el usuario más grande y consume 50 – 65% del total de ácido sulfúrico producido.
- En la industria química orgánica. Un ejemplo es la producción de plásticos y fibras sintéticas, pigmentos, pinturas y rayón. Por ejemplo el TiO_2 es un pigmento blanco usado en pinturas y plásticos y su producción consume grandes cantidades de ácido sulfúrico.
- Obtención de otros productos químicos, como es el caso de los procesos de producción del ácido clorhídrico y el ácido nítrico.
- Se encuentra en la formulación de detergentes. Es parte de la producción de la materia prima básica para los detergentes utilizados tanto en la industria como en el hogar.
- Fabricación de colorantes, algunos de los cuales son sulfatos metálicos.
- Producción de ácido para baterías eléctricas, actúa como electrolito, especialmente en baterías como las empleadas en los automóviles.
- Es importante en la industria petroquímica donde es utilizado como catalizador en varias reacciones, así como purificador de la mayoría de las fracciones que se obtienen de la destilación del petróleo (gasolinas, disolventes, naftas, kerosenos...).
- Desatascador de tuberías tanto de uso doméstico como industrial.
- Es muy importante para el medioambiente, debido a su utilidad en la depuración de aguas residuales y, por supuesto, en la potabilización.

Haciendo un recorrido a lo largo de la historia, sobre la producción de ácido sulfúrico, se puede hablar de dos grandes procesos de producción del mismo:

- En Inglaterra, 1746, Roebuck de Birmingham introdujo el proceso de las cámaras de plomo. Esta invención permitió obtener una mayor conversión (< 78%). Fue un interesante, pero ahora obsoleto proceso,

ya que una de las desventajas que han hecho desaparecer este proceso es que puede producir ácido de una fuerza de solo 78%.

- En Inglaterra, 1831, Phillips descubrió el proceso de contacto, cuya patente incluía las características esenciales del proceso de contacto moderno, en particular el paso de una mezcla de dióxido de azufre y aire sobre un catalizador, seguido por la absorción del trióxido de azufre en ácido sulfúrico del 98,5% al 99%. Todas las plantas nuevas de ácido sulfúrico utilizan el proceso de contacto.

Dicho proceso comprende tres etapas:

1. *Obtención de SO_2 , depuración de los gases:* $S + O_2 \rightarrow SO_2$ r. 39

2. *Catálisis, conversión de SO_2 a SO_3 :* $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$ r. 40

3. *Absorción de SO_3 :* $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ r. 41

Como todas estas reacciones son exotérmica, parte de la energía liberada durante el proceso se emplea para generar vapor que alimente turbinas y generadores de electricidad, con lo cual se reduce el precio del producto pues el costo de la electricidad de las plantas de H_2SO_4 es pequeño.

Se obtiene anualmente en todo el mundo unos 150 millones de toneladas de ácido sulfúrico, siendo la distribución de la producción en el mundo la mostrada en la ilustración 16.

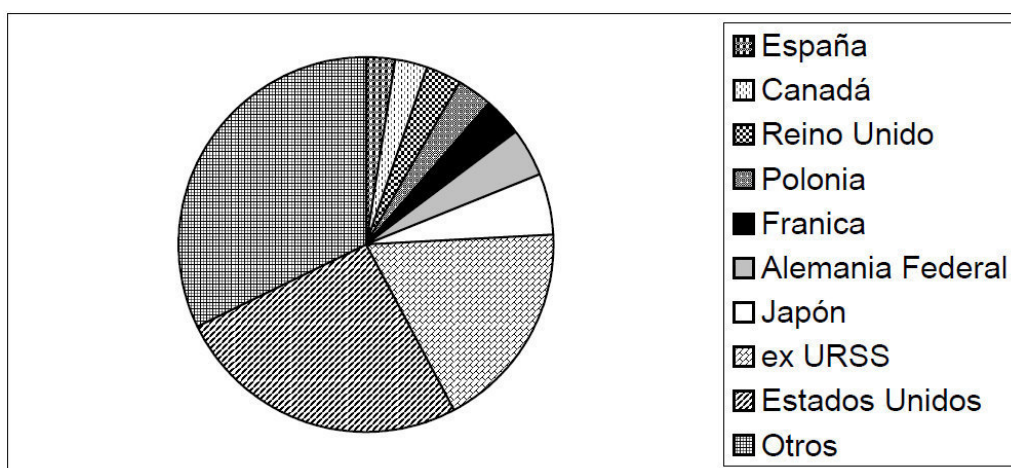


Ilustración 16. Distribución de la producción mundial de ácido sulfúrico (de menor a mayor) [11]

FERTILIZANTE

Este elemento es reconocido como nutriente esencial desde 1804, aun cuando por muchos siglos antes de esta fecha, se aplicaban al suelo compuestos en base a azufre con resultados positivos sobre el crecimiento de las plantas, pero sin que esta respuesta se atribuyera al azufre.

Actualmente, el azufre junto al calcio y el magnesio, es uno de los tres nutrientes secundarios que requieren las plantas para un crecimiento normal y saludable. El término “secundario” solo se refiere a la cantidad y no a la importancia del nutriente. La deficiencia de un nutriente secundario es tan perjudicial como una deficiencia de nitrógeno, fósforo o potasio. Además, el azufre juega un rol importante en la formación de aminoácidos y es parte constituyente de algunas enzimas, coenzimas y vitaminas.

En los últimos años, las deficiencias de este nutriente se han vuelto más frecuentes y la importancia del azufre en la producción de cultivos es cada vez más reconocida.

Funciones del azufre en las plantas:

- Se encuentra en algunos aminoácidos, cisteína y metionina, por lo que pasa posteriormente a ser componente de las proteínas vegetales. La mayor parte del azufre absorbido por las plantas, aproximadamente el 90%, se utiliza para ese propósito.
- El azufre es esencial para la formación de la clorofila. Es un constituyente principal de una de las enzimas necesarias para la formación de la molécula de clorofila.
- Forma parte de algunas vitaminas tales como tiamina y biotina.
- Es parte constituyente de la coenzima A, que actúa a nivel de la respiración celular, y en la síntesis y degradación de ácidos grasos.

La fertilización con azufre puede dar lugar a los siguientes efectos favorables: incremento en la resistencia al frío, incremento en la tolerancia a la sequía, control de ciertos patógenos del suelo y aumento en la tasa de descomposición de los residuos vegetales y abono verde.

La mayoría de los fertilizantes que contienen azufre, por lo general se pueden dividir en dos grupos:

1) Los abonos que contienen sulfato:

Los fertilizantes que contienen sulfatos proporcionan la mayor parte del azufre fertilizante aplicado a los suelos. Las fuentes más importantes y populares son el sulfato de amonio, superfosfato simple (SSP), sulfato de

potasio, sulfato de magnesio y potasio, y el yeso. Estos materiales tienen las ventajas de suministrar azufre en una forma de sulfato que está inmediatamente disponible para absorción por la planta.

Tabla XX. Cantidades de azufre en varios fertilizantes

<i>Fertilizante</i>	<i>% S</i>
<i>Sulfato de Amonio</i>	24
<i>Sulfato de Calcio (yeso)</i>	15 – 18
<i>Sulfato de Magnesio</i>	14
<i>Sulfato de Potasio</i>	18
<i>Superfosfato</i>	10,5
<i>Potassium magnesium sulfate</i>	22

- 2) Los abonos que contienen azufre elemental
fertilizantes que contienen azufre elemental son los portadores de azufre más concentradas. Sin embargo, el azufre elemental ha de ser oxidado en forma de sulfato. La mayoría de fabricantes ofrecen especialmente formulas de azufre que contiene nitrógeno o nitrógeno-potasio-fósforo (NPK); fertilizantes tales como urea-azufre, azufre elemental, fosfato modificado.

Para el año 2050, los aumentos en la población mundial duplicará la demanda de alimentos. Para lograr y mantener el nivel de producción de alimentos necesarios para satisfacer este crecimiento, la agricultura mundial incrementará sustancialmente el rendimiento del cultivo. Muchos están familiarizados con los nutrientes de nitrógeno, fósforo y potasio, pero pocos son conscientes de la necesidad y el valor de azufre como fertilizante agrícola. La aplicación juiciosa en suelos deficientes en azufre, será una manera rentable de producir más alimentos y cubrir las necesidades de la población.

VULCANIZADO

El caucho natural es pegajoso en clima caliente, y duro y quebradizo o frágil en clima frío, y aunque es elástico no recupera su forma con rapidez ni por completo cuando se estira. Para formar un elastómero con propiedades útiles, el caucho debe ser vulcanizado.

A partir del caucho surge la vulcanización, proceso mediante el cual el caucho crudo es calentado en presencia de azufre y otros compuestos, con el

fin de hacerlo más duro y resistente, evitar que sea pegajoso y provocar una elasticidad mucho mayor.

El proceso de vulcanización se refiere a la reacción química producida cuando el azufre actúa sobre los dobles enlaces de carbono presentes en el elastómero (caucho) y se construyen enlaces transversales entre cadenas de polímeros. Los puentes de azufre se tensan cuando el caucho se estira; la tensión se alivia solo cuando se deja que el caucho adopte la conformación original.

Con este proceso lo que se pretende es mejorar las características del caucho mediante la adición de azufre, principalmente, aunque puede ser sustituido por metaloides semejantes como el selenio y telurio o por compuestos capaces de liberar azufre por disociación térmica. El azufre puede provocar por sí mismo el encadenamiento transversal, pero el proceso es lento y toma horas para completarse. Otros productos químicos se añaden al azufre durante la vulcanización para acelerar el proceso y ayudar a otras funciones benéficas. En la actualidad, el tiempo de curado es mucho menor comparado con los procesos de curado con azufre de hace algunos años.

El caucho vulcanizado tiene más fuerza, elasticidad y mayor resistencia a los cambios de temperatura que el caucho no vulcanizado; además es impermeable a los gases y resistente a la abrasión, acción química, calor y electricidad. También posee un alto coeficiente de rozamiento en superficies secas y un bajo coeficiente de rozamiento en superficies mojadas por agua.

Este fenómeno, puede producirse a diversas temperaturas comprendidas entre el punto de fusión del azufre y los 160°C. La vulcanización se produce más rápidamente a esta última temperatura, pero la experiencia ha demostrado que los mejores resultados son los obtenidos cuando se vulcaniza a 120°C, lo que exige en cambio, prolongar por más tiempo la operación.

El grado de vulcanización del caucho depende de varios factores, tales como el tiempo que dura el tratamiento, la temperatura, la presión y la cantidad de azufre agregado. Parece ser que el fenómeno de la vulcanización es el resultado de una verdadera combinación química en la que el caucho admite varios grados de combinación con el azufre hasta alcanzar la sobresaturación. El caucho suave tiene de 1 a 3% de azufre por peso, mientras que el caucho duro tiene de 20 a 30% de azufre.

APLICACIONES

- La principal aplicación del caucho vulcanizado son los neumáticos. Como dato informativo se sabe que los Estados Unidos, Europa, América Latina, Japón y Oriente Medio en conjunto producen cerca de 1.000 millones de neumáticos al año. De ahí su importancia.
- La vulcanización de zapatos también es una práctica común, que otorga al calzado una mayor flexibilidad, dándole al usuario un caminar más cómodo y sano, que además se comporta como un zapato que lucirá como nuevo durante mucho más tiempo, debido a la gran resistencia que se le otorga el tratamiento que recibe.
- Otra aplicación del caucho vulcanizados es la fabricación de componentes para absorber los impactos, por ejemplo, los paragolpes de los automóviles.
- Así como en diversos elementos: mangueras, discos de hockey, bolas de boliche, piezas bucales de los saxofones, entre otras.



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO

3. OBJETIVO Y DATOS DE PARTIDA

PETICIONARIO: **ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
C/ VIRGEN DE ÁFRICA, 7
41011 – SEVILLA**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2016**

AUTOR: **MARÍA LOZANO PEREA**

3.1. Objetivo

El objetivo del trabajo consiste en diseñar el reactor heterogéneo en el que va a tener lugar el pretratamiento de una mena refractaria de oro en matriz de arsenopirita, dicho pretratamiento consiste en una reacción de lixiviación del concentrado de arsenopirita-oro, con sulfato férrico.

El diseño del reactor se basa en datos experimentales, obtenidos en el laboratorio en discontinuo sobre la muestra a tratar, es decir, sobre el concentrado de arsenopirita-oro y sulfato férrico como agente lixiviante. Gracias a estos ensayos, son conocidos los factores que afectan al diseño: la cinética, el tamaño de partícula, el pH, la agitación, la densidad de pulpa, el agente lixiviante, la temperatura y el tipo y cantidad de catalizador empleado.

El pretratamiento va a mejorar el posterior proceso de cianuración, obteniendo una extracción de oro superior a la obtenida sin pretratamiento. La efectividad de dicho pretratamiento también ha sido estudiada, quedando demostrado dicha mejora.

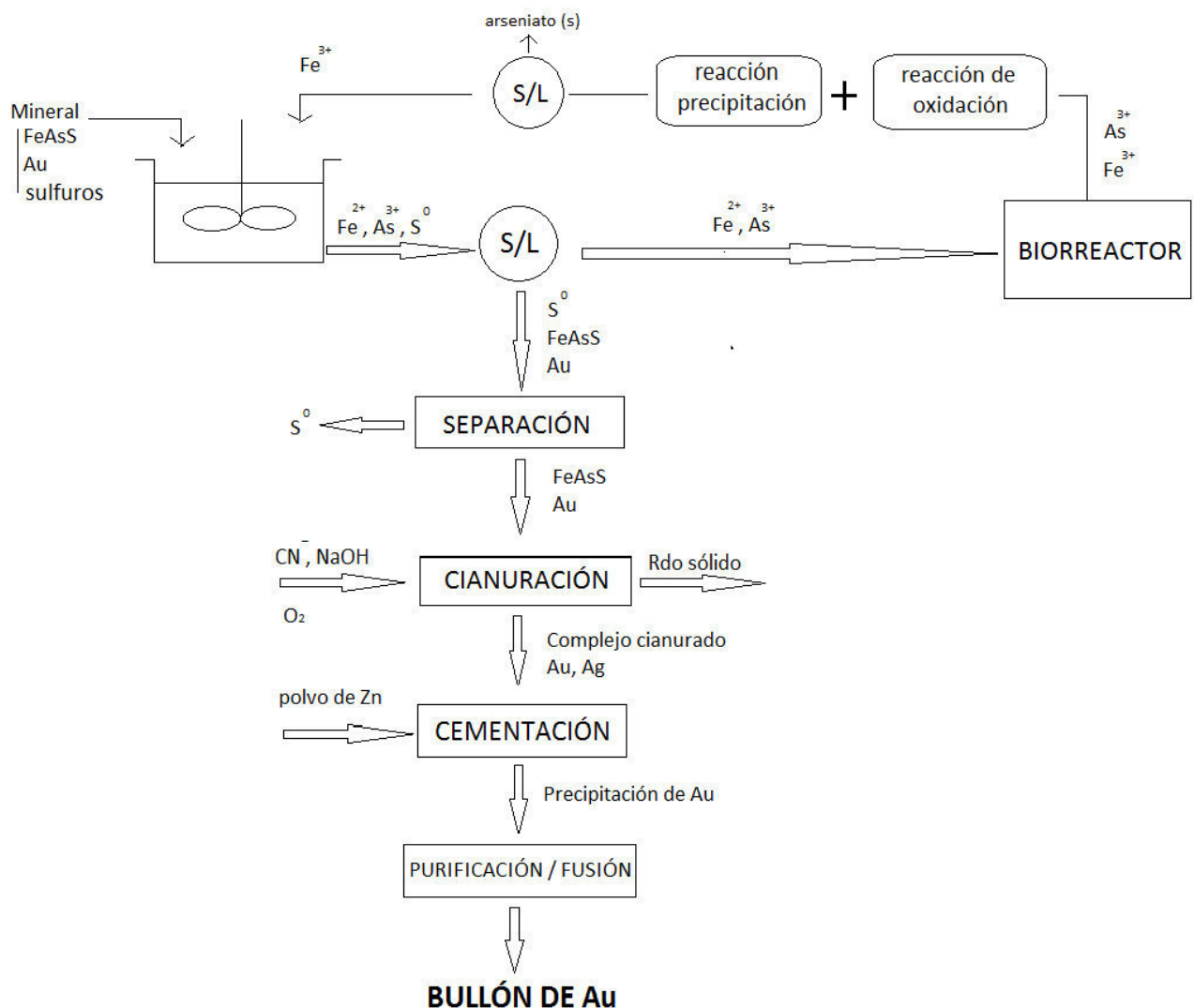


Ilustración 17. Esquema general del proceso de extracción de oro de una mena refractaria.

3.2. Alcance

- Diseño del reactor
 - Determinación del volumen
 - Demanda de agente lixivante
 - Determinación de cantidades de reactivos y productos a lo largo del proceso (balance de materia)
 - Balance de energía
 - Dimensionado del tanque
 - Elección del material del tanque
 - Agitación: tipo de agitador, dimensiones del mismo, rpm
 - Sistema de calefacción: tipo
 - Aislamiento térmico del tanque
- Estudio de subproductos y residuos generados en la reacción
 - Tratamiento a realizar sobre el arsénico
 - Utilidad del azufre

3.3. Datos de partida

En la tabla XVIII, se muestran todas las variables que afectan al proceso, así como el valor de cada una de ella. Estas van a ser las condiciones de operación de partida de la reacción de lixiviación dentro del reactor heterogéneo en el que va a tener lugar.

Por otra parte los resultados obtenidos de la extracción de arsénico de la experiencia realizada en el laboratorio con las condiciones de operación de la tabla XVIII también están reflejado anteriormente en la tabla XIII.

Se muestra de nuevo ambas tablas para recordar dichas variables y resultados.

Tabla XVIII. Variables del proceso con su valor

	<i>Tipo</i>	<i>Valor</i>
<i>pH</i>		1,25
<i>Agitación</i>	<i>mecánica</i>	215,4 rpm
<i>Densidad de pulpa (Dp)</i>		0,5%
<i>Agente lixivante</i>	$Fe_2(SO_4)_3$	10 g/l
<i>Temperatura</i>		70°C
<i>Catalizador</i>	Ag_2SO_4	0,5 mg Ag / g de cdo

Tabla XIII. Resultados lixiviación con catalizador (Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 10 \text{ g/l}$ $Dp = 0,5\%$, $T = 70^\circ\text{C}$, 5 mg Ag/g cdo)

Tiempo (min)	%As extraído
0	0,00
30	23,50
60	33,40
120	48,60
180	55,70
240	62,60
420	78,30
600	87

Con las condiciones experimentales seleccionadas, los valores experimentales (%As extraído) se ajustan a la ecuación de control difusional, ecuación 34, donde el valor de k_p es de $2,8 \cdot 10^{-4}$ (tabla XVII)

$$k_p \cdot t = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} \quad \text{ec. 34}$$

$$2,8 \cdot 10^{-4} \cdot t = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} \quad \text{ec. 34}$$

Los valores de capacidad de tratamiento sobre los que se va a realizar la determinación del volumen del reactor se basan en valores de capacidad reales de plantas que se encuentran en funcionamiento, alguna de estas plantas se muestran en la tabla XXI, incluyendo la ley que tiene el oro en cada una de ellas. [20][21]

Tabla XXI. Capacidades de tratamiento y ley del oro de plantas de extracción de oro en funcionamiento. [20][21]

Planta	Ley (g/t)	Capacidad de tratamiento (t/d)
Palpa (Peru)	0,03 – 2,2	25
Caraveli (peru)	17	30
Calpa (peru)	1	500
MOLLEHUACA (peru)	15 – 30	20
Kori chaca (BOL)	0,6 – 0,8	20000



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO

4. MÉTODOS

PETICIONARIO: **ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
C/ VIRGEN DE ÁFRICA, 7
41011 – SEVILLA**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2016**

AUTOR: **MARÍA LOZANO PEREA**

Como se indica en el diagrama de la ilustración 18, el diseño de un reactor conlleva la elección de diversos parámetros, como el tipo de operación, las fases presentes, el grado de la mezcla, etc, así como el desarrollo de balances de materia y energía.

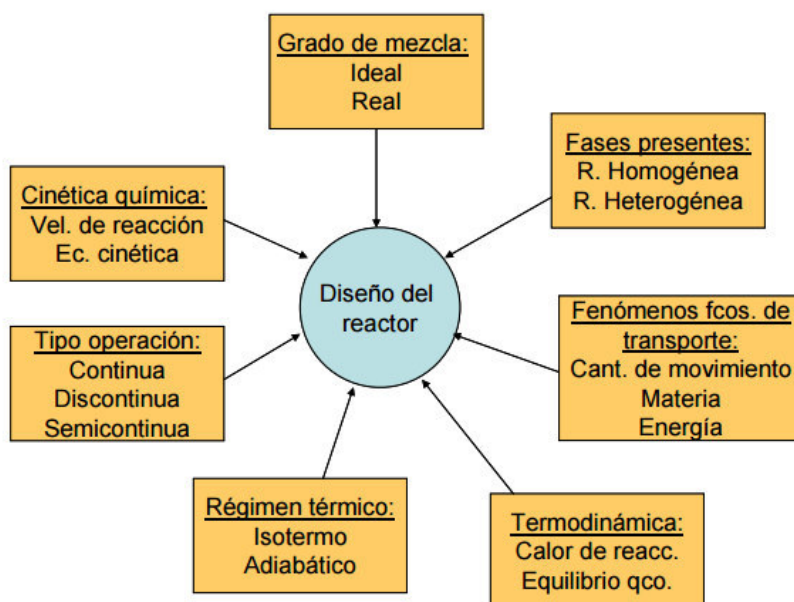


Ilustración 18. Diagrama del diseño de un reactor. [26]

Algunos de los parámetros mostrados ya están definidos para nuestro reactor, gracias al estudio a nivel de laboratorio sobre el que se ha trabajado. Otros parámetros se van a ir decidiendo a lo largo del estudio en función de los cálculos realizados.

- Cinética química: la cinética de la reacción ya está definida perfectamente, siguiendo la misma una ecuación de control difusional (ec. 34).
- Tipo de operación: existen una serie de ventajas y desventajas sobre la operación en continuo y discontinuo. A continuación se muestran algunas de ella en la tabla XXII.

Tabla XXII. Ventajas (V) y desventajas (D) de La operación en continuo y en discontinuo

	Operación en discontinuo	Operación en continuo
1	<i>Generalmente mejor para pequeños volúmenes de producción (V)</i>	<i>Mejor para producciones indefinidas de un producto o conjunto de productos (V)</i>
2	<i>Más flexible en operaciones multiproducto (V)</i>	
3	<i>Generalmente requiere de un capital relativamente bajo (V)</i>	<i>Generalmente requiere un capital relativamente alto (D)</i>
4	<i>Fácil de parar y limpiar (V)</i>	
5	<i>Requiere de un tiempo de parada inherente entre cargas (D)</i>	<i>No hay tiempo (V) pero las paradas provocadas por mantenimientos inesperados pueden ser costosas (D)</i>
6	<i>El coste de operación puede ser relativamente alto (D)</i>	<i>Coste de operación relativamente bajo (V)</i>
7	<i>Estado no estacionario implica control de proceso y una uniformidad de producto más difícil de conseguir (D)</i>	<i>Estado no estacionario implica control de proceso y una uniformidad de producto menos difícil de conseguir (V)</i>

Considerando las ventajas y desventajas y posicionándonos en nuestro caso, se ha decidido trabajar en continuo, ya que se trata de un elevado volumen de producción, se reducen los tiempos de carga, descarga y parada, el coste de operación se reduce y se trabaja en estado no estacionario, lo que implica un control del proceso y mayor uniformidad de los productos.

- Fases presentes: se trata de un reactor heterogéneo, ya que se ha definido anteriormente así debido a la presencia de reactivos y productos tanto fluidos como sólidos.
- Régimen térmico: se trata de un sistema isoterma que trabaja a una temperatura constante de 70°C, ya que dicha temperatura es la más óptima para la cinética de la reacción.

Los reactores más usados en los procesos biohidrometalúrgicos son los reactores de tanque agitado y las columnas *Air Lift*, siendo los primeros los más ampliamente utilizados a escala de laboratorio e industrial, debido a ventajas técnicas y económicas. Los reactores continuos perfectamente agitados

presentan una mayor transferencia de masa, mezcla y suspensión de sólidos, comparados con las columnas *Air Lift*.

La mezcla en los procesos de lixiviación es una operación esencial para asegurar la transferencia de masa y calor, suspensión de sólidos y alcanzar un grado de uniformidad para mantener unas condiciones adecuadas, minimizando el desarrollo de gradientes de concentración, temperatura y pH en el interior del reactor (ref. 24).

4.1. Diseño del reactor [18]

Consideremos el reactor a emplear, reactor mezcla completa continuo, con caudales constantes de sólido y líquido (disolución en nuestro caso), a la entrada y a la salida del reactor. Suponiendo que la composición del líquido es uniforme y que el flujo del sólido es de mezcla completa.

La conversión x_B del reactivo en una partícula, depende del tiempo de permanencia en el reactor, y la correspondiente ecuación cinética.

Como el tiempo de permanencia en el reactor no es el mismo para todas las partículas, se ha de calcular una conversión media $\overline{x_B}$ de las partículas del material. Si se supone que el sólido se comporta como un macrofluido se pueden aplicar el modelo de segregación, por tanto, para los sólidos que salen del reactor podemos escribir la ecuación 36.

$$\overline{x_B} = \int_0^{\infty} x_B \cdot E \cdot dt \quad \text{ec. 36} \quad x_B \leq 1$$

Encontramos que si una partícula permanece en el reactor un tiempo superior al necesario para su conversión completa, la conversión calculada es mayor del 100%, o sea que $x_B > 1$; como esto no tiene sentido físico x_B valdrá la unidad para partículas con tiempo de residencia mayor que τ . Para garantizar que estas partículas no contribuyen a la fracción convertida, modificamos esta ecuación escribiéndola en la forma:

$$\overline{x_B} = \int_0^{\tau} x_B \cdot E \cdot dt \quad \text{ec. 37}$$

Para el reactor mezcla completa continuo ideal se sabe que trabaja en estado estacionario, todas las propiedades dentro del reactor son uniformes. La alimentación pierde instantáneamente su identidad y se transforma en la corriente de salida. No todas las partículas pasan el mismo tiempo dentro del reactor, sino que existe una distribución del tiempo de residencia (DTR).

Función distribución de tiempo de residencia ($E(t)$)

El tiempo de residencia es aquel tiempo que las moléculas o partículas permanecen en el reactor, este varía de unas partículas a otras en el caso de reactores mezcla completa y por lo tanto aparece una distribución de tiempo de residencia del material en el reactor.

La función que define dicha distribución se denomina $E(t)$ y se define como la fracción de la corriente de salida que ha permanecido en el reactor un tiempo entre t y $t + dt$.

Función distribución de tiempo de residencia adimensional ($E(\theta)$)

Se utiliza para comparar reactores de distinto tamaño. Con dicha función adimensional se obtiene una curva adimensional la cual permite comparar la curva de reactores de distintos tamaños.

Por ello vamos a obtener la ecuación adimensional a partir de la ec. 37:

$$\overline{x_B} = \int_0^{\bar{t}} x_B \cdot E \cdot dt \quad \text{ec. 37}$$

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad \text{ec. 38}$$

\bar{t} es constante, por tanto de derivada de ec. 38 respecto del tiempo queda de la siguiente forma:

$$d\theta = \frac{1}{\bar{t}} dt \rightarrow dt = d\theta \cdot \bar{t} \quad \text{ec. 39}$$

$$E(\theta) = \bar{t} \cdot E(t) \rightarrow E(t) = \frac{E(\theta)}{\bar{t}} \quad \text{ec. 40}$$

Sustituyendo las ec. 39 y ec. 40 en la ecuación del modelo de segregación (para macrofluidos) de función distribución de tiempo de residencia (ec. 37), se obtiene la ecuación de $\overline{x_B}$ para la función distribución de tiempo de residencia adimensional (ec. 41):

$$\overline{x_B} = \int_0^{\bar{t}} x_B \cdot E \cdot dt = \int_0^{\theta} x_B \cdot \frac{E(\theta)}{\bar{t}} \cdot d\theta \cdot \bar{t} = \int_0^{\theta} x_B \cdot E(\theta) \cdot d\theta$$

$$\overline{x_B} = \int_0^{\theta} x_B \cdot E(\theta) \cdot d\theta \quad \text{ec. 41}$$

A partir de esta última ecuación (ec. 41) se calculan nuestras incógnitas, es decir, se obtendrá en valor de tiempo medio de residencia (\bar{t}) para una conversión media fijada ($\overline{x_B} = 0,5$) y con dicho tiempo y haciendo uso de la

capacidad de tratamiento de plantas reales de extracción de oro y fijada una densidad de pulpa, es posible obtener el volumen del reactor.

Se toma ese valor de \bar{x} ya que en general no se necesita una biodegradación total del sulfuro presente (conversión total de la reacción) para conseguir elevados rendimientos de extracción de oro. En muchos casos oxidaciones del orden del 60% conducen a extracciones de más del 90% de oro (demostrado en los resultados de extracción de oro de la tabla X/X), efecto que se debe a la corrosión preferencial en zonas de unión oro-sulfuro, donde el sulfuro actúa como ánodo y se corroe. Además la inclusión de oro en la red cristalina del sulfuro produce dislocaciones en ésta que facilitan su corrosión selectiva. De ahí que se fije un valor de $\bar{x} = 0,5$ ya que no es necesario conversiones superiores para obtener valores satisfactorios en la posterior cianuración, y es absurdo llegar a mayores conversiones, ya que lo que provoca es un mayor consumo de tiempo, reactivos y energía para obtener resultados muy próximos.

4.2. Selección de materiales, sistemas y equipos

El reactor de tanque agitado se puede considerar el reactor químico básico, modelando a gran escala el matraz de laboratorio convencional. El rango de tamaños del reactor va de unos pocos litros hasta varios miles de litros. Se utilizan para reacciones gas-líquido, líquido-líquido, ya sean homogéneas o heterogéneas, y para reacciones que involucran sólidos en suspensión que se mantienen en suspensión por la agitación. Como el grado de agitación está bajo el control del diseñador, los reactores de tanque agitado son particularmente adecuados para reacciones en las que se requiere una buena transferencia de masa o de calor. [29]

Cuando trabaja como proceso continuo, la composición en el reactor es constante e igual a la corriente del producto, y, excepto para reacciones muy rápidas, esto limitará la conversión que se pueda obtener en una etapa.

Las necesidades energéticas para la agitación dependerá del grado de agitación requerido y serán desde unos $0,2 \text{ kW/m}^3$ para una mezcla moderada hasta 2 kW/m^3 para mezclar intensamente. También hay que tener en cuenta la transferencia de calor a aportar o eliminar de los tanques agitados. [29]

Todas estas características permiten la elección de este tipo de reactor, ya que contiene todos los elementos necesarios para que nuestra reacción transcurra correctamente.

- Agitación: para favorecer contacto entre el concentrado de arsenopirita-oro, el agente lixivante, sulfato férrico y el catalizador, sulfato de plata. También favorece la transferencia de masa y de calor que se necesita.
- Sistema calefactor o refrigerador: necesaria para mantener la mezcla a la temperatura a la que tiene lugar la reacción, 70°C .
- Se puede trabajar de forma continua.
- El tamaño es variable en función de las necesidades, en un amplio rango.
- Se utiliza para reacciones heterogéneas donde intervienen sólidos.

4.2.1. Alimentación del concentrado arsenopirita-oro en el reactor

Para adicionar el concentrado de arsenopirita-oro al reactor se hace uso de un tornillo sinfín, el cual proviene de una tolva de alimentación o carga, donde se almacena dicho concentrado, según la ilustración 19.



Ilustración 19. Sistema de alimentación al reactor del concentrado arsenopirita-oro.

El empleo de un tornillo sinfín para la adición del concentrado se debe a su capacidad de dosificación precisa y constante, dicha adición se realiza a un caudal determinado según la capacidad de tratamiento.

Se introducirán x kg de concentrado al minuto de manera dosificada, es decir, añadiendo siempre la misma cantidad de sólido por unidad de tiempo, y esto se consigue gracias al tornillo sinfín.

La tolva de alimentación o carga va a tener una capacidad que viene marcada según cada cuantos días se quiera cargar la misma y según la capacidad de tratamiento del reactor.

Tolva de alimentación o carga

Es la encargada de recibir el material a tratar, se fabrica de diferentes dimensiones, tanto en altura y cotas de boca de entrada, para compatibilizar cualquier aplicación. Fabricada en acero inoxidable en las diferentes calidades con la posibilidad de ser desmontable.

Tornillo sinfín

Este equipo está diseñado para realizar el transporte de material mediante una espiral basado en el principio de Arquímedes. Se usa para materiales sueltos. Consisten en un tornillo rotatorio helicoidal que gira en un canal en forma de U. Tienen la posibilidad de trabajar en diferentes ángulos, siempre y cuando sea adaptado para tal fin. Diseñados para transportar cualquier tipo de material bien residuos orgánicos en el tratamiento de aguas, transporte de sólidos en infinidad de industrias y aplicaciones de toda índole, son equipos los cuales se diseñan según necesidades: tipo de material a transportar, inclinación, caudal a transportar, velocidad de translación de los materiales, etc. Según el uso que le queramos dar éstos se fabricaran de diferentes formas y materiales, como son los aceros inoxidables y aceros antidesgaste, cambiando su geometría, tanto estructural como la espiral.

Tienen infinidad de combinaciones con lo que le da la capacidad de adaptarse a cualquier tipo de proceso, pudiendo combinar la posición de la tolva de carga, boca de salida, grupo de accionamiento, posición de trabajo etc. Son sistemas baratos y fáciles de mantener en comparación con otros sistemas, como las cintas transportadoras. Se usan para transportar sólidos a corta distancia, y cuando se requiere cierta elevación (ascensión). También se pueden usar para suministrar un flujo medido de sólidos. [29]

Su diseño permite una dosificación exacta, precisamente adaptada a cada aplicación. Los módulos específicos de producto garantizan una gran constancia de dosificación, garantizando así la excelente calidad del producto.



Ilustración 20. Tornillo sinfín para transportar sólidos.

4.2.2. Tanque (material y espesor de pared)

Se tienen que considerar varios factores al seleccionar materiales de ingeniería, pero en el caso de plantas de procesos químicos las consideraciones primordiales generalmente son la elevada temperatura y la capacidad para resistir la corrosión. El material seleccionado debe ser suficientemente fuerte y se ha de poder trabajar fácilmente. Se debe seleccionar el material más económico que satisfaga tanto los requisitos del proceso como los mecánicos, el material tendrá el coste más económico durante la vida útil de trabajo de la planta, permitiendo su mantenimiento y reemplazo. También se han de considerar otros factores tales como la contaminación del producto y la seguridad del proceso. [29]

Las características más importantes a considerar cuando se selecciona un material de construcción son:

1. Propiedades mecánicas
 - Resistencia a la tracción
 - Rigidez
 - Tenacidad
 - Dureza
 - Resistencia a la fatiga
 - Resistencia a la fluencia
2. Efecto de la temperatura, ya sea elevada o baja
3. Resistencia a la corrosión

4. Cualquier propiedad especial requerida; tales como conductividad térmica, resistencia eléctrica, propiedades magnéticas.
5. Facilidad de fabricación
6. Disponibilidad de tamaños estándares
7. Coste

ACEROS AL CARBONO [29]

El acero con baja concentración de carbono (acero al carbono) es el material de ingeniería más comúnmente utilizado. Es barato, está disponible en una amplia gama de formas y tamaños, y se puede trabajar y soldar fácilmente. Tiene una resistencia a la tensión y ductilidad buena.

Los aceros al carbono y el hierro no son resistentes a la corrosión, excepto en ciertos ambientes específicos, tales como ácido sulfúrico concentrado y alcalinos cáusticos. Son adecuados para su uso con la mayoría de disolvente orgánicos, excepto los disolventes clorados, pero trazas de productos de corrosión pueden causar decoloración.

El acero al carbono es susceptible a la formación de grietas por corrosión por tensión en ciertos ambientes.

La resistencia a la corrosión de los aceros de baja aleación (menor que 5% de elementos en aleación), en los que se añaden los elementos aleados para mejorar la resistencia mecánica y no la resistencia a la corrosión, no es significativamente diferente de la de los aceros al carbonos normales.

Los hierros con concentraciones de silicio elevadas (14% a 15% de *Si*) tienen una elevada resistencia a los ácidos minerales, excepto el ácido fluorhídrico. Son particularmente adecuados para el uso con ácido sulfúrico en todas las concentraciones y temperaturas. Sin embargo, son muy frágiles.

Una opción que mejora este tipo de aceros frente a la corrosión es la aplicación de recubrimientos protectores. Se utiliza una amplia gama de pinturas y otros recubrimientos orgánicos para la protección de las estructuras de acero al carbono. Las pinturas se usan principalmente para la protección de la corrosión atmosférica. Se han desarrollado pinturas especialmente resistentes a productos químicos para equipos de procesos. Se usan pinturas de caucho clorado y las pinturas basadas en epoxi. En la aplicación de pinturas y otros recubrimientos, una buena preparación de la superficie es esencial para asegurar una buena adherencia de la película de pintura o recubrimiento.

ACEROS INOXIDABLES [29]

Los aceros inoxidable son los materiales que se utilizan frecuentemente como resistentes a la corrosión en la industria química.

Para aportar resistencia a la corrosión el contenido en cromo debe estar por encima del 12%, y cuanto mayor sea el contenido en cromo, la aleación será más resistente a la corrosión en condiciones oxidantes. Se añade níquel para mejorar la resistencia a la corrosión en ambientes no oxidantes.

Como se ha enumerado un aspecto importante a tener en cuenta en la elección del material más adecuado es el costo del mismo. En la tabla XXIII se ofrece una indicación del coste de algunos de los metales más comúnmente utilizados. El coste real de los metales y las aleaciones fluctúa mucho, dependiendo de los movimientos de intercambio mundial de metales.

Tabla XXIII. Coste relativo de los metales (Febrero 2008). [29]

<i>Metal</i>	<i>Tipo o grado</i>	<i>Precio (\$/lb)</i>	<i>Precio (€/kg)</i>	<i>Tensión máx. permisible (ksi = 1000 psi)</i>	<i>Razón relativa de costes</i>
<i>Acero al carbono</i>	<i>A – 285</i>	0,46	0,92	12,9	1
<i>Acero inoxidable austenítico</i>	<i>304</i>	1,44	2,89	20	2,0
<i>Aleación de aluminio</i>	<i>A03560</i>	1,19	2,39	8,6	1,3
<i>Cobre</i>	<i>C10400</i>	3,92	7,87	6,7	18,8
<i>Níquel</i>	<i>99% Ni</i>	12,87	25,82	10	41,1
<i>Incolo</i>	<i>N08800</i>	4,66	9,35	20	6,7
<i>Monel</i>	<i>N04400</i>	9,16	18,38	18,7	15,6
<i>Titanio</i>	<i>R50250</i>	3,63	7,28	10	5,9

Como se observa el metal más barato es el acero al carbono, triplicando su coste el acero inoxidable. Pero la falta de resistencia a la corrosión del acero al carbono nos obliga a descartarlo como material para el tanque, decidiéndonos, por tanto, por el acero inoxidable.

Dentro de los aceros inoxidable existen una multitud de tipos, pero para el caso en el que nos encontramos es posible centrarnos en dos tipos de aceros inoxidable característicos: acero inoxidable austenítico grado 304 y acero inoxidable austenítico grado 316.

El acero inoxidable tipo 304 es uno de los grados más comúnmente utilizados. Ambos aceros inoxidables 304 y 316 se utilizan en la industria de alimentos y bebidas. Los silos, las cubas, los tanques de queso y de frutas y los tanques de vino a menudo son hechos ya sea de acero inoxidable 304 o 316.

El acero inoxidable tipo 316 se utiliza a menudo en aplicaciones marinas como los accesorios de un barco.

Visualmente, no hay ninguna diferencia entre ambos, tanto el acero inoxidable grado 304 como el grado 316 se pulen, cristalizan y terminan de la misma manera. Ambos tipos son aceros inoxidables austeníticos. Esta propiedad contribuye a su ductilidad y capacidad de ser fácilmente moldeados y soldados. Esto también significa que estos aceros no son magnéticos. El cromo en los aceros inoxidables también añade un cierto nivel de resistencia a la corrosión al metal.

En una forma sencilla se puede decir que la diferencia entre el acero inoxidable de grado 304 y el acero inoxidable de grado 316 es la mostrada en la tabla XXIV.

Tabla XXIV. Composición de los aceros grado 304 y 316.

	<i>AISI 304</i>	<i>AISI 316</i>
<i>Cromo</i>	18%	16%
<i>Níquel</i>	8%	10%
<i>Molibdeno</i>	0%	2%

La presencia de molibdeno es tal vez la mayor diferencia entre los aceros inoxidables 304 y 316. Con la adición de molibdeno al acero inoxidable de grado 316, se mejora la resistencia a la corrosión y a las picaduras, en particular contra los cloruros (tales como el agua de mar y las sales de deshielo). Es esta protección superior contra la corrosión que hace del acero inoxidable grado 316 diferente al 304.

Acero inoxidable de grado 304

El acero inoxidable de grado 304 es considerado el más versátil y ampliamente utilizado de los aceros inoxidables austeníticos. El tipo de acero 304 es capaz de satisfacer una amplia variedad de requisitos físicos por lo que es un material ideal para utilizar en aplicaciones tales como cubiertas de ruedas, equipos de cocina y tanques de almacenamiento.

El 304 proporciona una buena resistencia al ataque ácido moderado, pero se considera inferior si se compara con el tipo de acero 316.

Acero inoxidable de grado 316

Cuando se compara con el tipo de acero 304, el acero inoxidable 316 se considera más resistente al calor y proporciona una resistencia superior a la corrosión, debido a la presencia del elemento de molibdeno.

El acero inoxidable 316 se considera mucho más resistente a una serie de soluciones químicas tales como el ácido sulfúrico, bromuros y yoduros. Su capacidad para soportar dichas soluciones hacen del acero 316 el material de uso preferido para aplicaciones a ser instaladas en entornos médicos y farmacéuticos.

Este acero también posee propiedades antibacterianas y es de muy bajo mantenimiento. Las aplicaciones construidas en este tipo de material representan la solución perfecta para su uso en entornos de trabajo húmedos.

Existe tanques que se encuentran tapados y otros que no lo están. Esto va a depender de las necesidades de cada proceso. Si se necesita una presión determinada, una temperatura determinada, etc, será necesario tapar los tanques. La tapadera de los tanques serán del mismo material que el tanques y vendrá provista de varios orificios o entradas que permitan la alimentación tanto de sólidos como de líquido. La ventaja que presenta la presencia de una tapa es que se evita la pérdida de calor de la mezcla dentro del reactor. Por tanto, si se necesita mantener una determinada temperatura dentro del reactor la tapadera va a ser necesaria, evitando con ella la pérdida de dicha energía.

Espesor mínimo práctico de pared [29]

Existirá un espesor mínimo de pared del tanque requerido para garantizar que cualquier recipiente es suficientemente rígido para soportar su propio peso, y cualquier carga adicional. El código ASME BPV Sec. VIII D.I especifica un espesor mínimo de pared de $\frac{1}{16}$ in (1,5 mm) sin incluir la corrosión permisible, e independientemente de las dimensiones del recipiente y material de construcción. Como guía general del espesor de la pared de cualquier recipiente no debe ser menor que los valores dados a continuación, que incluyen una corrosión permisible de 2 mm:

Tabla XXV. Espesor mínimo de pared según las dimensiones del recipiente. [29]

<i>Diámetro del recipiente (m)</i>	<i>Espesor mínimo (mm)</i>
1	5
1 a 2	7
2 a 2,5	9
2,5 a 3,0	10
3,0 a 3,5	12

4.2.3. Equipos para el mezclado (agitación) [29]

La preparación de mezclas de sólidos, líquidos y gases es una parte esencial de la mayoría de los procesos de producción en las industrias químicas y conexas, cubriendo todas las etapas del proceso desde la preparación de los reactivos hasta la mezcla final de los productos. Por ello el agitador mecánico es el componente más importante en un reactor donde se produce una mezcla de sólidos y líquidos. La agitación tiene el propósito de aumentar la velocidad de la transferencia de calor, mantener las partículas en suspensión y mantener mezclado el contenido del reactor.

En los sistemas de lixiviación, bajos niveles de agitación afectan las operaciones de transferencia de masa debido a la aparición gradientes de temperatura, de oxígeno disuelto, pH, potencial redox, concentración y estratificación del mineral.

El equipo usado depende de la naturaleza de los materiales y del grado de mezcla requerido. A menudo la mezcla se asocia con otras operaciones, tales como la reacción y la transferencia de calor.

Mezclado en tanques agitado

Recipientes de mezcla equipados con alguna forma de agitación son los tipos de equipos más comúnmente usados para la mezcla de líquidos viscosos y la preparación de disoluciones por disolución de sólidos.

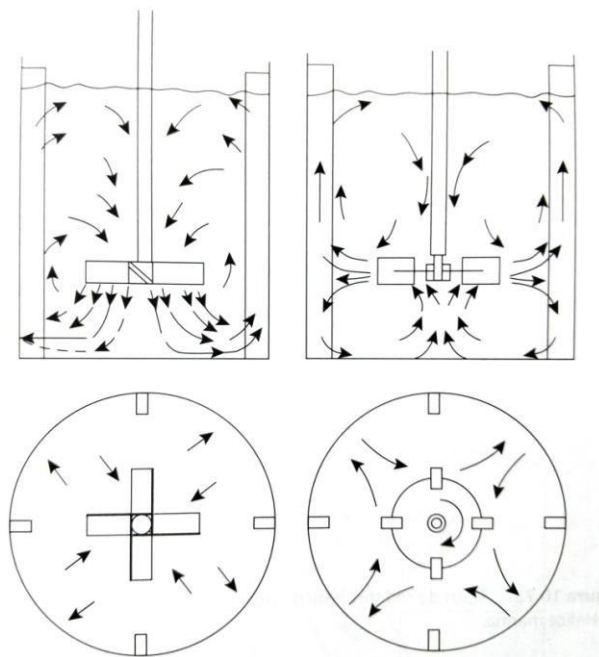


Ilustración 21. Disposiciones de agitadores y patrones de flujo. [29]

En la ilustración 21 se muestra una disposición típica del agitador y los deflectores en un tanque agitado, y el patrón de circulación generado. La mezcla se produce por la circulación del volumen de líquido y, a escala microscópica, por el movimiento de remolinos turbulentos creados por el agitador. El flujo global es el mecanismo de mezcla predominante requerido para la mezcla de líquidos miscibles y para sólidos en suspensión. La mezcla turbulenta es importante en operaciones que involucran transferencia de masa y calor, que se pueden considerar como procesos controlados por el cizallamiento.

El agitador consta de un motor al que se conecta un eje el cual lleva montados los álabes o paletas. Hay una amplia variedad de diseños de paletas.

El agitador más adecuado para una aplicación en particular dependerá del tipo de mezcla requerida, la capacidad del reactor y las propiedades del fluido, principalmente la viscosidad.

Los tres tipos principales de rodets que se usan para números de Reynolds elevados (baja viscosidad) se muestra en la ilustración 22. Se pueden clasificar de acuerdo con la dirección predominante del flujo que sale del rodete.

- Las turbinas de aspas planas (Rushton) (ilustración 22 (a)) son esencialmente dispositivos de circulación radial, adecuados para procesos controlados por mezclas turbulentas
- Las hélices y las turbinas con aspas con ángulo de ataque (pitch-bladed turbines) (ilustración 22 (b) y (c)) son esencialmente dispositivos de flujo axial, adecuados para la mezcla del volumen del fluido

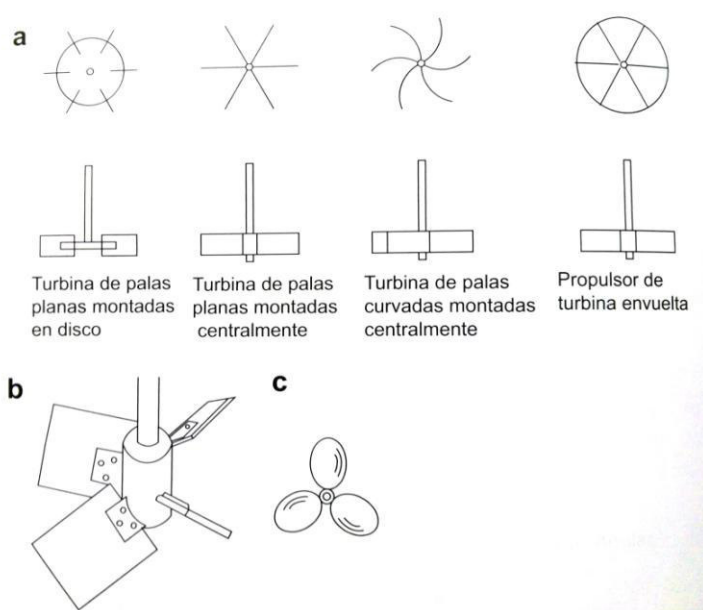


Ilustración 22. Tipos de rodets básicos. (a) Rodete de turbina. (b) Turbina de aspas con ángulo de ataque. (c) Hélice marina. [29]

En caso de manejar fluido más viscosos se utilizan modelos en los que la paleta dista poco de la pared del recipiente, por ejemplo se usan agitadores helicoidales, de áncora y de pala, (ilustración 23), y otras formas especiales.

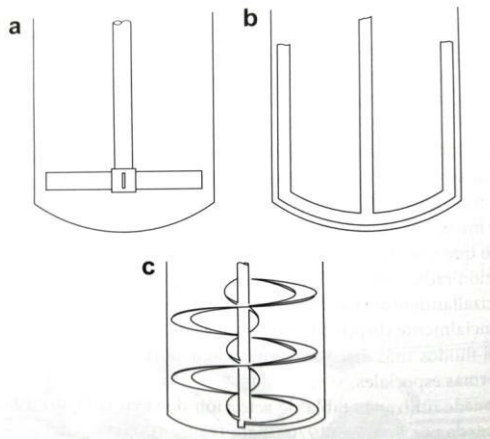


Ilustración 23. Agitadores de baja velocidad. (a) Pala. (b) Áncora. (c) Helicoidal. [29]

Se puede utilizar la tabla de selección dada en la ilustración 24, que ha sido adaptada de una tabla similar dada por Penney (1970), para realizar una selección preliminar del tipo de agitador, basándose en la viscosidad del líquido y el volumen del tanque.

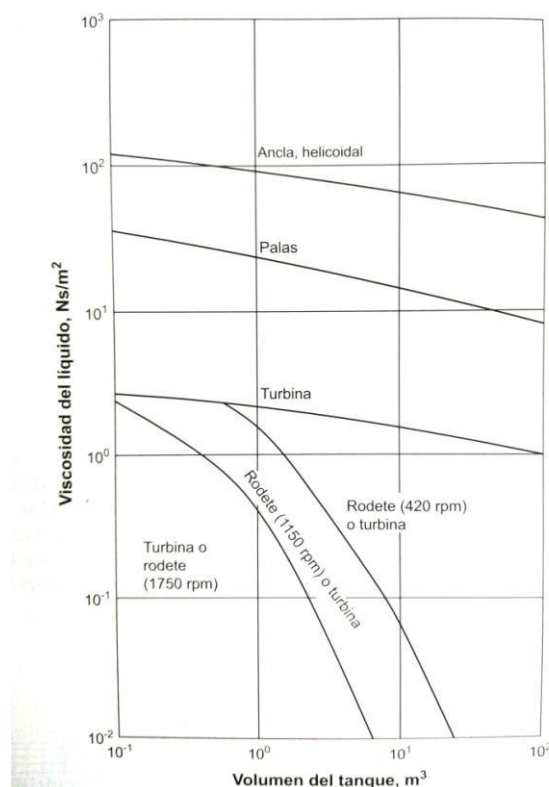


Ilustración 24. Guía para la selección del agitador [29]

Para poder situarnos en una zona dentro del diagrama (ilustración 24) es necesario conocer la viscosidad del líquido dentro del reactor así como el volumen de mezcla. El volumen de mezcla es conocido y el valor de la viscosidad se puede determinar.

4.2.3.1. Deflectores

Los deflectores son sistemas que evitan la formación de remolinos, los cuales son placas verticales perpendiculares a la pared del tanque.

En la sección circular deben instalarse deflectores en la pared, éstos deben ser tres a 120° o cuatro a 90° , incluyendo el diseño estándar cuatro deflectores localizados cada 90° en la pared del reactor. El ancho del deflector es normalmente equivalente a $1/10$ ó $1/12$ del diámetro del tanque.

Sin deflectores el líquido puede formar un remolino en la parte central del agitador, teniendo un mezclado real muy pequeño. La instalación de deflectores cambia efectivamente el flujo de rotatorio, el cual es esencialmente estático a una mezcla más efectiva del flujo, disminuyendo la formación de vértices y remolinos.

Los deflectores también aseguran que el flujo atraviese la zona del agitador, donde los gradientes de velocidad son más altos. Adicionalmente, los deflectores promueven el flujo axial, permitiendo una mejora en la velocidad de mezcla.

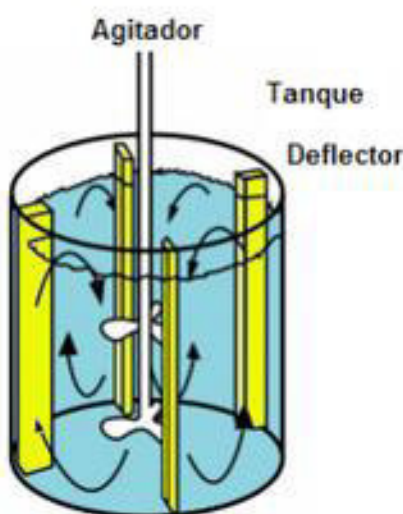


Ilustración 25. Tanque agitado con 4 deflectores colocados a 90°

4.2.4. Sistema de calefacción [29]

La manera más sencilla de transferencia de calor a un recipiente de proceso o de almacenamiento es colocar una camisa externa o un serpentín interno. Dentro de las industrias química y farmacéutica, camisas de refrigeración externa son generalmente preferidas, ya que el tanque resulta más fácil de limpiar y se evita la corrosión del sistema de tubos debido a su contacto directo con la mezcla. Si estos métodos no proporcionan suficiente área de transferencia de calor entonces se retira una corriente del recipiente, se bombea a través de un intercambiador de calor y se devuelve al recipiente.

4.2.4.1. Reactores encamisados

- Camisas convencionales.

El tipo de camisa más comúnmente usado es el que se muestra en la ilustración 26. Consiste en un cilindro exterior que rodea parte del recipiente. El medio de refrigeración o calentamiento circula en un espacio anular entre las paredes de la camisa y el recipiente y el calor se transfiere a través de la pared del recipiente. Generalmente se instalan deflectores de flujo en el espacio anular para aumentar la velocidad del líquido que fluye a través de la camisa y aumentar el coeficiente de transferencia de calor. El espacio entre la camisa y la pared del reactor dependerá del tamaño del reactor, pero normalmente está entre 50 mm para reactores pequeños y 300 mm para reactores grande.

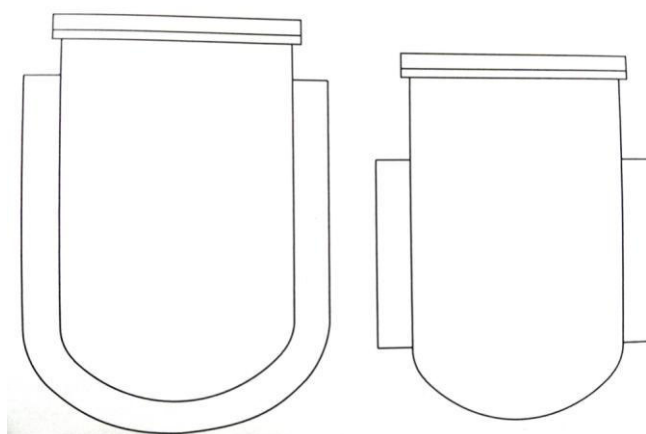


Ilustración 26. Reactores encamisados. [29]



Ilustración 27. Reactor real con camisa convencional

- Camisas de media tubería.
Las camisas de media tubería están formadas por secciones soldadas de tubería, cortadas por la mitad a lo largo del eje longitudinal, a la pared del reactor. La tubería generalmente está enrollada alrededor del reactor en una hélice. Se puede seleccionar la distancia entre centros de los serpentines y el área que recubren para proporcionar el área de transferencia de calor requerida. Los tamaños de tuberías estándares usados, varían desde 60 hasta 120 mm de diámetro externo. El montaje de medias tuberías hace fuerte a la camisa, capaz de soportar más presión que un diseño de camisa convencional.



Ilustración 28. Reactor con camisa de media tubería

- Camisas con hendiduras.
Las camisas con hendiduras son similares a las convencionales, pero se construyen con placas más finas. La camisa se refuerza con un patrón regular de hendiduras hemisféricas hechas presionando la placa y soldada a la pared del reactor.

Selección de la camisa

A continuación se enumeran los factores a considerar cuando se selecciona el tipo de camisa a usar:

1. Coste: los diseños se pueden clasificar por su coste, desde más económico hasta el más caro, en:

Sencillo, sin deflectores
Boquilla de agitación
Deflectores en espiral
Camisa con hendiduras
Camisa con media tubería

2. Velocidad de transferencia de calor requerida: seleccionar una camisa con deflector es espiral o media tubería si se necesitan velocidades elevadas.
3. Presión: como orientación general, según el intervalo de presiones, los diseños se puede clasificar en:

Camisas, hasta 10 bar
Camisas con hendiduras, hasta 20 bar
Media tubería, hasta 70 bar

4.2.4.2. Serpentes internos

La forma más económica y sencilla de superficie de transferencia de calor para instalar en el interior de un reactor es un serpentín helicoidal. Se puede fabricar un serpentín que tenga una distancia entre centros y un diámetro con el área necesaria y que se adecúe a la aplicación. El diámetro de la tubería usada para la bobina normalmente es igual a $D_v/30$, donde D_v es el diámetro de la vasija. La distancia entre centros del serpentín por lo general es alrededor de dos veces el diámetro de la tubería. Los serpentines pequeños se pueden sostener ellos mismos, pero si los serpentines son grandes será necesario alguna estructura soporte. Se usan serpentines de vuelta sencilla o múltiple.

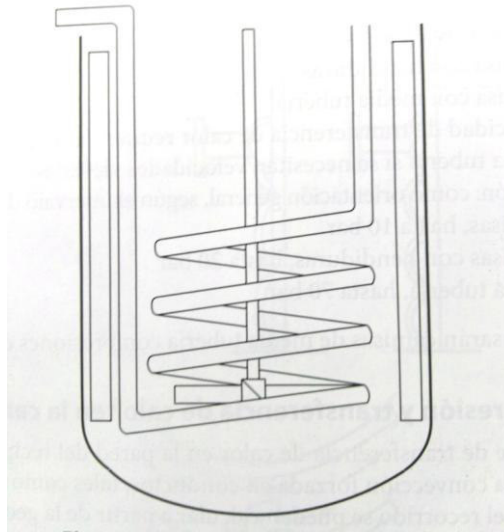


Ilustración 29. Serpentín interno. [29]



Ilustración 30. Conjunto de serpentines internos reales en un reactor

4.2.4.3. Intercambiadores de calor

La técnica más común de recuperación de energía es la utilización de calor en corrientes de procesos con elevada temperatura para calentar una corriente más fría, así como parte o todo el coste del enfriamiento de la corriente caliente. Generalmente se utilizan intercambiadores convencionales

de carcasa y tubo. El coste de la superficie del intercambiador de calor que se necesita puede ser mayor, debido a la temperatura reducida de las fuerzas impulsoras comparadas con el calentamiento y enfriamiento mediante los suministros auxiliares, o menos, debido a la inferior necesidad de intercambiadores. El coste de recuperación se reducirá si las corrientes están localizadas convenientemente próximas.

La cantidad de energía que se puede recuperar depende de la temperatura, el caudal, la capacidad de calor, y el posible cambio de temperatura, en cada corriente. Una fuerza impulsora con una temperatura razonable se debe mantener para guardar el área de intercambio con un tamaño práctico. El intercambiador más eficiente será uno en el que las circulaciones en la carcasa y el tubo están en contracorriente. Generalmente se utilizan intercambiadores con pasos múltiples de los tubos por razones prácticas. Con pasos múltiples en los tubos la circulación es parte en contracorriente y otra parte en paralelo y pueden ocurrir cruces de temperatura, lo que reduce la eficiencia de la recuperación de calor.

Las corrientes de procesos calientes que salen de un reactor o una columna de destilación se utilizan frecuentemente para precalentar las corrientes de alimentación (intercambiadores de “efluente-alimentación” o “alimentación-residuo”).

En un proceso industrial existen muchas corrientes calientes y frías y habrá una distribución óptima las corrientes para la recuperación de energía por intercambio de calor. El problema de sintetizar una red de intercambiadores de calor es el objetivo de muchas investigaciones.

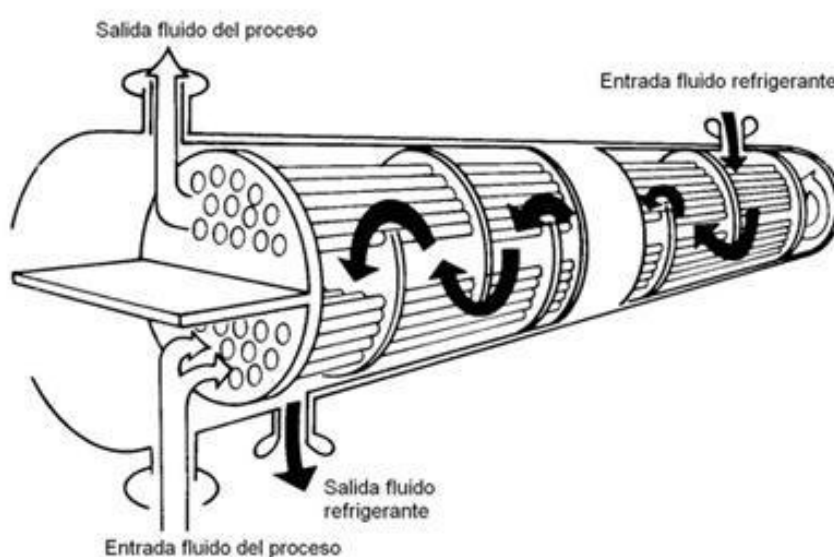


Ilustración 31. Intercambiador de calor de carcasa y tubos.

4.2.5. Recuperación de la energía

Las corrientes de procesos a presiones o temperaturas elevadas, y aquellas que contienen material combustible, tienen energía cuya recuperación puede ser útil. Si es económico recuperar la energía contenida en una corriente particular depende del valor de la energía que se pueda extraer de forma útil y del coste de la recuperación. El valor de la energía está relacionado al coste marginal de la energía en el lugar. Puede valer la pena recuperar la energía de una corriente de proceso en un lugar donde los costes de energía son elevados y no donde los costes de energía primaria son bajos. El coste de la recuperación será el coste de capital y de operación de cualquier equipo adicional necesario. Si el ahorro excede el coste total anual, incluyendo los gastos de capital, entonces la energía recuperada generalmente vale la pena. Los costes de mantenimiento se deben incluir en el coste anual.

En algunos procesos, el funcionamiento económico depende de una recuperación eficiente de la energía y en todos los procesos el uso eficiente de técnicas de recuperación de energía reducirán el coste del producto.

4.2.6. Aislamiento térmico

El aislamiento térmico es necesario para garantizar la seguridad, reducir las pérdidas de energéticas (calor-frío) y para aumentar la sostenibilidad de los procesos. [15]

Razones básicas para el aislamiento térmico de equipos y procesos:

- Protección personal.
Para proteger al personal de lesiones producidas por el contacto con las superficies de los equipos y tuberías a altas o bajas temperaturas.
- Mejorar la seguridad del proceso.
Para mantener una temperatura óptima en las tuberías o tanques de almacenamiento de productos líquidos o gaseosos que a su vez eviten la corrosión producida por condensaciones (altos niveles de humedad / punto del rocío). También para evitar la congelación de los equipos que trabajan a muy baja temperatura.
- Reducción de las pérdidas de calor y frío, economizando energía.

Para reducir la pérdida o ganancia de calor y por lo tanto reducir la cantidad de energía necesaria para mantener el equilibrio del proceso y así ahorrar los costes. Optimizando el aislamiento se reducen los costes

de instalación proporcionando el máximo ahorro de energía durante la vida útil de la instalación.

- Reducción del impacto ambiental.
Optimizando la eficiencia de aislamiento para maximizar el potencial de ahorro de CO_2 (reducción de costos de emisión de CO_2), así como proporcionar una protección contra futuros costes de la energía.

El uso de materiales y sistemas innovadores de aislamiento, tales como los sistemas de baja emisividad, ayudan a proporcionar el máximo ahorro de energía potencial a la vez que mejoran la protección del medio ambiente en el equipo industrial.

- Aumento de la sostenibilidad de los procesos y equipos.
Los productos de aislamiento térmico están diseñados para proporcionar una conductividad térmica óptima para cada aplicación. La conductividad térmica del aislamiento se mide en la escala de temperatura de acuerdo con la norma EN 12667 para los productos planos y EN ISO 8497 para las secciones de la tubería.

El rendimiento térmico de los productos está garantizado por un estricto control de calidad, tanto interno como externo.

Dentro de todos los aislantes térmicos que existen para el aislamiento industrial, hay que centrarse en uno, ya que se trata de un aislamiento de un tanque. El material más adecuado para el tipo de aislamiento que buscamos se trata de lana mineral de roca. A continuación se muestran varias variedades del mismo así como las ventajas que ofrece este material.

La lana mineral de roca es la mejor solución para el aislamiento térmico de tanques de almacenamiento y otros cuerpos cilíndricos con temperatura de operación hasta 750°C. [2]

La lana mineral de roca ofrece las siguientes ventajas:

- Excelente capacidad como aislante térmico en un amplio rango de temperaturas.
- Muy baja permeabilidad al aire, que favorece y mejora la capacidad del aislamiento térmico.
- Buena repelencia a la humedad.
- Alta resistencia a la compresión.
- Aislantes rápidos y fáciles de instalar.
- Material incombustible.
- Soporta altas temperaturas.

- 100% libres de asbestos.
- No corrosivo.
- Genera economía y protege el medio ambiente

Alguno de sus variedades son las siguientes:

TECH SLAB 2.1. [15]

Panel semirrígido de lana de roca. Utilizado como aislamiento térmico y acústico para tanques y depósitos, cisternas, hornos y salas de máquinas. La conductividad térmica del mismo en función de la temperatura es la mostrada en la tabla XXVI.

Tabla XXVI. Conductividad térmica del Tech Slab 2.1. en función de la temperatura

<i>Temperatura (°C)</i>	50	100	200	300
$\lambda (W/(m \cdot K))$	0,043	0,053	0,082	0,124

El comportamiento de reacción al fuego y de resistencia térmica de este producto no varía con el tiempo ni al ser sometido a la temperatura máxima declarada

TECH SLAB MT 3.1. [15]

Panel semirrígido de lana de roca, utilizado como aislante térmico y también absorbente acústico. Es empelado en equipos industriales tales como calderas, hornos, transporte y almacenamiento de fluidos. Su conductividad térmica, en función de la temperatura, es la mostrada en la tabla XXVII.

Tabla XXVII. Conductividad térmica del Tech Slab MT 3.1. en función de la temperatura

<i>Temperatura (°C)</i>	50	100	200	300	400	500	600
$\lambda (W/(m \cdot K))$	0,041	0,048	0,068	0,097	0,134	0,183	0,248

El comportamiento de reacción al fuego y de resistencia térmica de este producto no varía con el tiempo ni al ser sometido a la temperatura máxima declarada

TECH SLAB MT 4.1. [15]

Panel rígido de lana de roca. Este es utilizado como aislamiento térmico, acústico y calorifugado en aplicaciones de alta temperatura en grandes depósitos y hornos industriales.

La conductividad térmica presentada por el mismo se muestra en la tabla XXVIII.

Tabla XXVIII. Conductividad térmica del Tech Slab MT 4.1. en función de la temperatura

<i>Temperatura (°C)</i>	50	100	200	300	400	500	600
λ (W/(m · K))	0,041	0,047	0,065	0,089	0,128	0,155	0,201

El comportamiento de reacción al fuego y de resistencia térmica de este producto no varía con el tiempo ni al ser sometido a la temperatura máxima declarada.



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO

5. CÁLCULOS

PETICIONARIO: **ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
C/ VIRGEN DE ÁFRICA, 7
41011 – SEVILLA**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2016**

AUTOR: **MARÍA LOZANO PEREA**

Los reactores usados para procesos establecidos generalmente son diseños complejos que se han desarrollado durante varios años para adaptarse a los requisitos del proceso, y son diseños únicos; sin embargo, es conveniente clasificar los diseños de los reactores en las siguientes grandes categorías:

- Reactores de tanque agitado
- Reactores tubulares
- Reactores de lecho relleno
- Reactores de lecho móvil
- Reactores de lecho fluidizado

En nuestro caso se ha elegido el reactor tanque agitado, ya que es el más acertado para la reacción que va a tener lugar; los motivos de la elección son los siguientes.

Los reactores de tanque agitado consisten en un tanque equipado con un agitador mecánico. Frecuentemente estos reactores tienen una camisa calefactora o de refrigeración. Trabajan como reactores en discontinuo o de forma continua. Se pueden usar varios reactores en serie o en paralelo (ref. 16).

5.1. Determinación del volumen del reactor en función de la alternativa elegida.

A partir de la teoría explicada en el punto 4.1. se va a comenzar el cálculo del volumen del reactor mediante los siguientes pasos.

PASOS:

1. Fijar la capacidad de tratamiento ($t/día$).
2. Con la D_p (densidad de pulpa) y la capacidad de tratamiento se determina el caudal de tratamiento, Q , en l/min .
3. Con la DTR (función distribución de tiempo de residencia adimensional) y la cinética (ecuación cinética, ec. 34), se determina la conversión media \bar{x} y el tiempo medio de residencia (\bar{t}). Suponiendo el reactor tanque agitado ideal (mezcla completa).
4. Fijado un objetivo de conversión media (\bar{x}), se toma su tiempo de residencia correspondiente (\bar{t}).
5. Con el tiempo de residencia (\bar{t}) y el caudal de tratamiento (Q), se calcula el volumen del reactor (V).

Pasos 1 y 2:

Para determinar el volumen necesitamos el caudal de tratamiento (Q) y el tiempo medio de residencia (\bar{t}).

El caudal se obtiene mediante la capacidad de tratamiento y la densidad de pulpa (D_p) del reactivo (mineral).

Se toman varios valores de la capacidad de tratamiento de varias industrias dedicadas a este proceso (tabla XXI).

La densidad de pulpa ya se fijó anteriormente en la experiencias de las que se ha partido ($D_p = 0,5\%$).

$$Q = \frac{\text{Capacidad de tratamiento} \left(\frac{kg}{min} \right)}{D_p \left(\frac{kg}{l} \right)} = \frac{\frac{kg}{min}}{\frac{kg}{l}} = \frac{l}{min}$$

$$D_p = 0,5\% = 0,5 \frac{g \text{ cdo}}{100 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ l}} = 0,005 \frac{kg}{l}$$

$$Q = \frac{\frac{kg}{min}}{0,005 \frac{kg}{l}} = \frac{l}{min}$$

Los valores de caudal obtenidos en función de varias capacidades de producción y con una densidad de pulpa constante se muestran en la tabla XXIX.

Tabla XXIX. Resultados de caudal a partir de capacidad de tratamiento

Capacidad de tratamiento			Caudal
$t/\text{día}$	kg/h	kg/min	$Q \text{ (l/min)}$
10	416,7	6,9	1388,9
15	625,0	10,4	2083,3
20	833,3	13,9	2777,8
25	1041,7	17,4	3472,2
30	1250,0	20,8	4166,7
35	1458,3	24,3	4861,1

Pasos 3 y 4:

El tiempo medio de residencia se obtiene de la siguiente forma:

Hay que buscar el valor de tiempo medio de residencia (\bar{t}) que le corresponde a un valor de \bar{x} fijado por nosotros, en este caso buscamos

$\bar{x} = 0,5$, por tanto, el valor de \bar{t} que de $\bar{x} = 0,5$ será el buscado y el que se usará para el paso 5.

Para calcular el \bar{x} se considera el modelo de segregación completa, donde se obtiene la ecuación 41 (desarrollada en el apartado 4.1):

$$\bar{x} = \int_0^{\theta} x \cdot E(\theta) d\theta \quad ec. 41$$

Como se observa se trata de una integral definida, para resolverla se representan las variables que hay dentro de la integral en los ejes cartesianos (x e y) y el área que queda bajo la curva y dentro de los límites de la integral corresponde al valor de \bar{x} .

Para calcular el área bajo la curva se utiliza el método de los trapecios, este consiste en sumar los áreas de todos los trapecios que conforman el área total bajo la curva.

$$A_{trapecio} = \frac{b + B}{2} \cdot h \quad ec. 42$$

Por tanto:

$$\bar{x} = \sum \frac{b + B}{2} \cdot h \quad ec. 43$$

Aplicando el método a la integral a resolver tendríamos:

$$\bar{x} = \sum \frac{b + B}{2} \cdot h = \sum \frac{[x \cdot E(\theta)]_i + [x \cdot E(\theta)]_{i+1}}{2} \cdot (\theta_{i+1} - \theta_i) \quad ec. 44$$

Datos experimentales

Se determinan valores de conversión, x , mediante la ecuación de control difusional (ec. 34), ya que se ha demostrado que la reacción se ajusta perfectamente a la cinética definida con esa ecuación a la temperatura de 70°C, por tanto, dando valores a la x cualesquiera se obtendrán valores de t , ya que k_p tiene un valor conocido (tabla XVII). Los valores que se obtienen de esta ecuación van a ser los datos mediante los cuales se va a determinar el volumen del reactor.

Por tanto al final se tendrán tantas parejas de valores de *tiempo y x*, como valores de x supongamos desde 0 hasta 1 en la ecuación 34.

Despejando de la ec. 34 el tiempo se obtiene la siguiente ecuación:

$$t = \frac{1 - \frac{2}{3}x(1-x)^{2/3}}{k_p} \quad \text{ec. 45}$$

Sustituyendo en la ec. 45 el valor de k_p correspondiente (tabla XVII) se obtiene la ecuación sobre la que se van a determinar las parejas de valores que veamos convenientes.

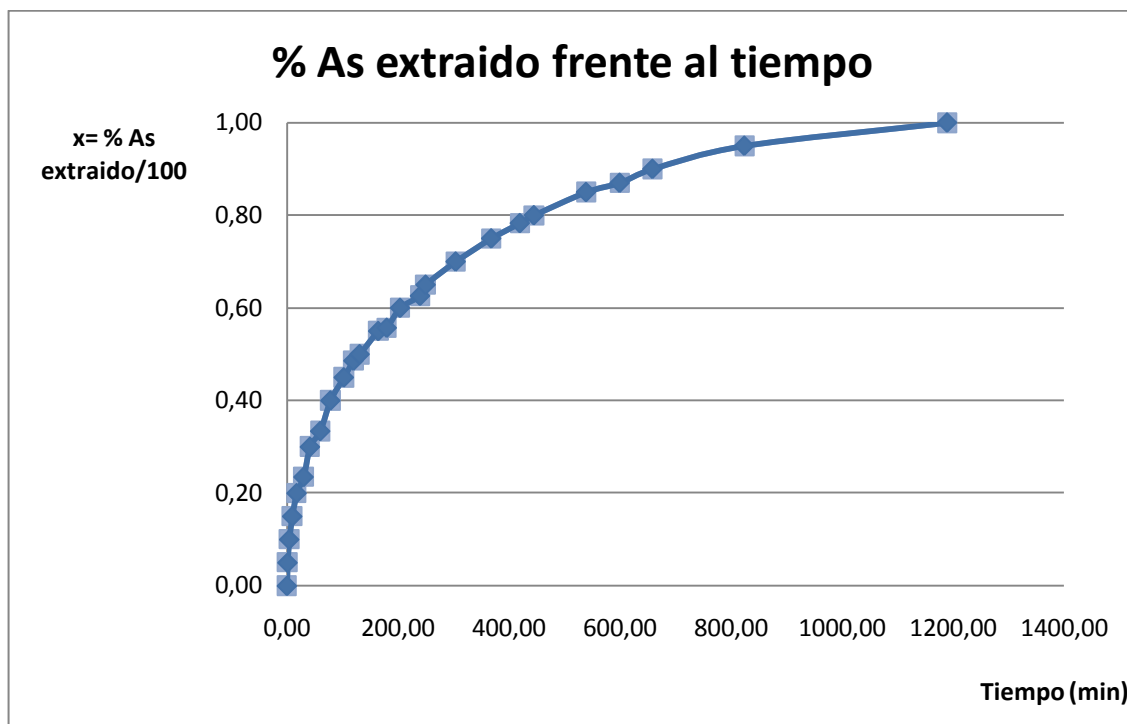
$$t = \frac{1 - \frac{2}{3}x(1-x)^{2/3}}{2,8 \cdot 10^{-4}} \quad \text{ec. 46}$$

En la tabla XXX se muestran las parejas de valores obtenidas de la ecuación cinética de control difusional (ec. 34).

Tabla XXX. Valores obtenidos de la ecuación cinética

$x = \frac{\%As \text{ extraído}}{100}$	$t \text{ (min)}$
0,00	0,00
0,05	1,01
0,10	4,16
0,15	9,58
0,20	17,47
0,24	24,58
0,30	41,52
0,33	52,50
0,40	78,41
0,45	102,55
0,49	122,62
0,50	131,09
0,55	164,65
0,56	169,79
0,60	203,99
0,63	227,04
0,65	250,08
0,70	304,26
0,75	368,39
0,78	417,46
0,80	445,26
0,85	539,37
0,87	583,49
0,90	659,13
0,95	824,81
1,00	1190,48

La tabla XXX queda representada en la gráfica 8, donde se aprecian perfectamente los puntos de trabajo que se han supuesto. Una vez que se tienen los datos finales con los que se va a trabajar ya se puede comenzar a resolver las ecuaciones que dan lugar al volumen del reactor.



Gráfica 8. Representación de todos los valores de $x-t$

Resolución de la integral (ec. 41) para obtener el valor de \bar{t} buscado sabiendo $\bar{x} = 0,5$

\bar{t} = tiempo medio de residencia

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}}$$

$$E(\theta) = e^{-\theta}$$

$$x \cdot E(\theta) = x \cdot e^{-\theta}$$

Opción 1

Se comienza suponiendo $\bar{t} = 120 \text{ min}$, mediante el método de los trapecios se determina el valor de \bar{x} , como se ha explicado anteriormente.

Tabla XXXI. Determinación de \bar{x} , para un $\bar{t} = 120 \text{ min}$.

$\bar{t} = 120 \text{ min}$					
x	t	θ	$E(\theta)$	$x \cdot E(\theta)$	$\frac{b+B}{2} \cdot h$
0	0	0,000	1,000	0,000	
0,05	1,01	0,008	0,992	0,050	0,000
0,1	4,16	0,035	0,966	0,097	0,002
0,15	9,58	0,080	0,923	0,138	0,005
0,2	17,47	0,146	0,864	0,173	0,010
0,235	24,58	0,205	0,815	0,191	0,011
0,3	41,52	0,346	0,707	0,212	0,029
0,334	52,50	0,437	0,646	0,216	0,020
0,4	78,41	0,653	0,520	0,208	0,046
0,45	102,55	0,855	0,425	0,191	0,040
0,486	122,62	1,022	0,360	0,175	0,031
0,5	131,09	1,092	0,335	0,168	0,012
0,55	164,65	1,372	0,254	0,139	0,043
0,557	169,79	1,415	0,243	0,135	0,006
0,6	203,99	1,700	0,183	0,110	0,035
0,626	227,04	1,892	0,151	0,094	0,020
0,65	250,08	2,084	0,124	0,081	0,017
0,7	304,26	2,536	0,079	0,055	0,031
0,75	368,39	3,070	0,046	0,035	0,024
0,783	417,46	3,479	0,031	0,024	0,012
0,8	445,26	3,710	0,024	0,020	0,005
0,85	539,37	4,495	0,011	0,009	0,011
0,87	583,49	4,862	0,008	0,007	0,003
0,9	659,13	5,493	0,004	0,004	0,003
0,95	824,81	6,873	0,001	0,001	0,003
1	1190,48	9,921	0,000	0,000	0,002
				$\bar{x} = 0,419863485$	

Se obtiene un $\bar{x} = 0,42$ inferior al valor fijado ($\bar{x} = 0,5$)

Opción 2

Se prueba con un nuevo valor de $\bar{t} = 240 \text{ min}$

Tabla XXXII.. Determinación de \bar{x} , para un $\bar{t} = 240 \text{ min}$

		$\bar{t} = 240 \text{ min}$			
x	t	θ	$E(\theta)$	$x \cdot E(\theta)$	$\frac{b+B}{2} \cdot h$
0	0	0,000	1,000	0,000	
0,05	1,01	0,004	0,996	0,050	0,000
0,1	4,16	0,017	0,983	0,098	0,001
0,15	9,58	0,040	0,961	0,144	0,003
0,2	17,47	0,073	0,930	0,186	0,005
0,235	24,58	0,102	0,903	0,212	0,006
0,3	41,52	0,173	0,841	0,252	0,016
0,334	52,50	0,219	0,804	0,268	0,012
0,4	78,41	0,327	0,721	0,289	0,030
0,45	102,55	0,427	0,652	0,294	0,029
0,486	122,62	0,511	0,600	0,292	0,024
0,5	131,09	0,546	0,579	0,290	0,010
0,55	164,65	0,686	0,504	0,277	0,040
0,557	169,79	0,707	0,493	0,275	0,006
0,6	203,99	0,850	0,427	0,256	0,038
0,626	227,04	0,946	0,388	0,243	0,024
0,65	250,08	1,042	0,353	0,229	0,023
0,7	304,26	1,268	0,281	0,197	0,048
0,75	368,39	1,535	0,215	0,162	0,048
0,783	417,46	1,739	0,176	0,138	0,031
0,8	445,26	1,855	0,156	0,125	0,015
0,85	539,37	2,247	0,106	0,090	0,042
0,87	583,49	2,431	0,088	0,076	0,015
0,9	659,13	2,746	0,064	0,058	0,021
0,95	824,81	3,437	0,032	0,031	0,030
1	1190,48	4,960	0,007	0,007	0,029
				$\bar{x} = 0,54701431$	

Se obtiene un valor de $\bar{x} = 0,547$, supera el valor fijado. Por tanto el valor de \bar{t} , estará entre 120 min y 240 min.

Opción 3

Se va a probar con $\bar{t} = 185 \text{ min}$.

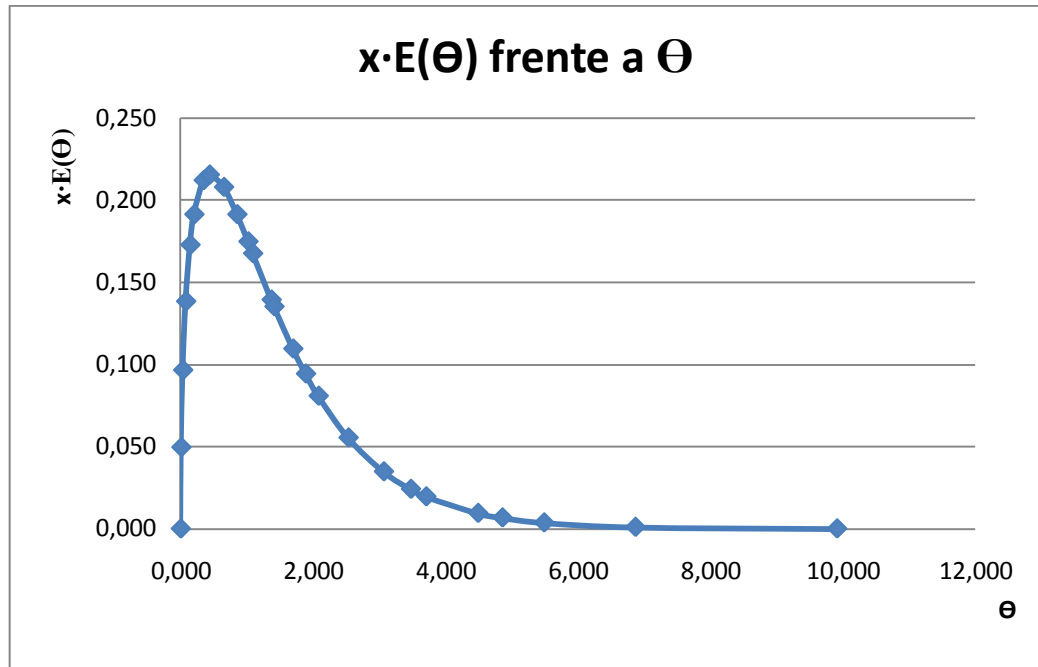
Tabla XXXIII. Determinación de \bar{x} , para un $\bar{t} = 185 \text{ min}$

$\bar{t} = 185 \text{ min}$					
x	t	θ	$E(\theta)$	$x \cdot E(\theta)$	$\frac{b+B}{2} \cdot h$
0	0	0,000	1,000	0,000	
0,05	1,01	0,005	0,995	0,050	0,000
0,1	4,16	0,022	0,978	0,098	0,001
0,15	9,58	0,052	0,950	0,142	0,004
0,2	17,47	0,094	0,910	0,182	0,007
0,235	24,58	0,133	0,876	0,206	0,007
0,3	41,52	0,224	0,799	0,240	0,020
0,334	52,50	0,284	0,753	0,251	0,015
0,4	78,41	0,424	0,655	0,262	0,036
0,45	102,55	0,554	0,574	0,259	0,034
0,486	122,62	0,663	0,515	0,250	0,028
0,5	131,09	0,709	0,492	0,246	0,011
0,55	164,65	0,890	0,411	0,226	0,043
0,557	169,79	0,918	0,399	0,222	0,006
0,6	203,99	1,103	0,332	0,199	0,039
0,626	227,04	1,227	0,293	0,183	0,024
0,65	250,08	1,352	0,259	0,168	0,022
0,7	304,26	1,645	0,193	0,135	0,044
0,75	368,39	1,991	0,137	0,102	0,041
0,783	417,46	2,257	0,105	0,082	0,024
0,8	445,26	2,407	0,090	0,072	0,012
0,85	539,37	2,915	0,054	0,046	0,030
0,87	583,49	3,154	0,043	0,037	0,010
0,9	659,13	3,563	0,028	0,026	0,013
0,95	824,81	4,458	0,012	0,011	0,016
1	1190,48	6,435	0,002	0,002	0,012
				$\bar{x} = 0,50008558$	

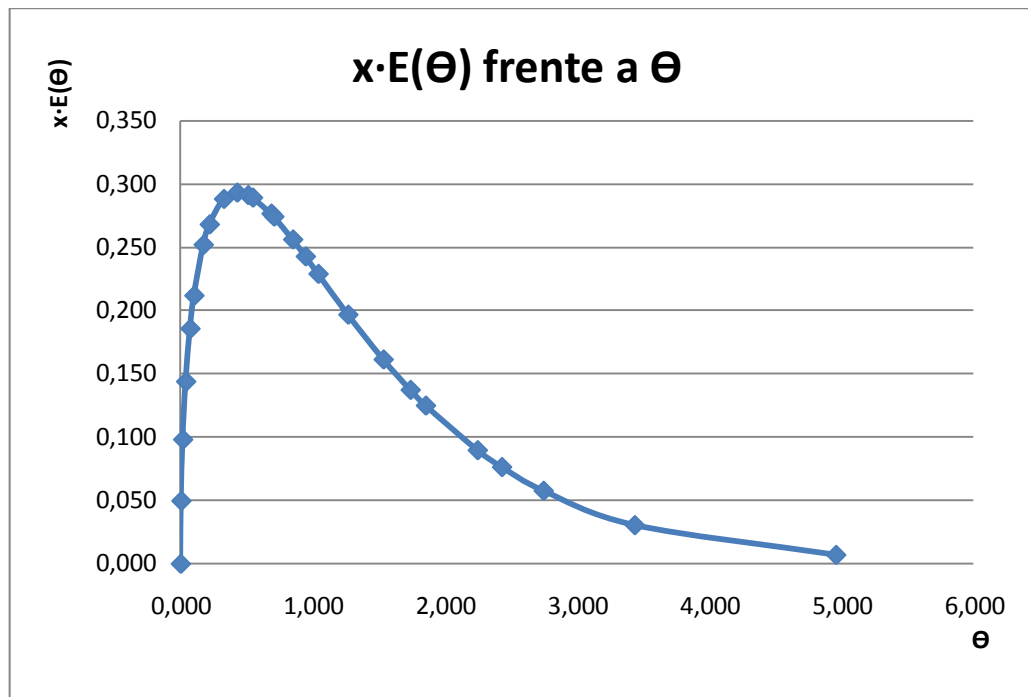
Con este valor de \bar{t} se ha conseguido el valor de \bar{x} fijado, por tanto ya tenemos el valor de tiempo medio de residencia para el siguiente paso.

$$\bar{t} = 185 \text{ min}$$

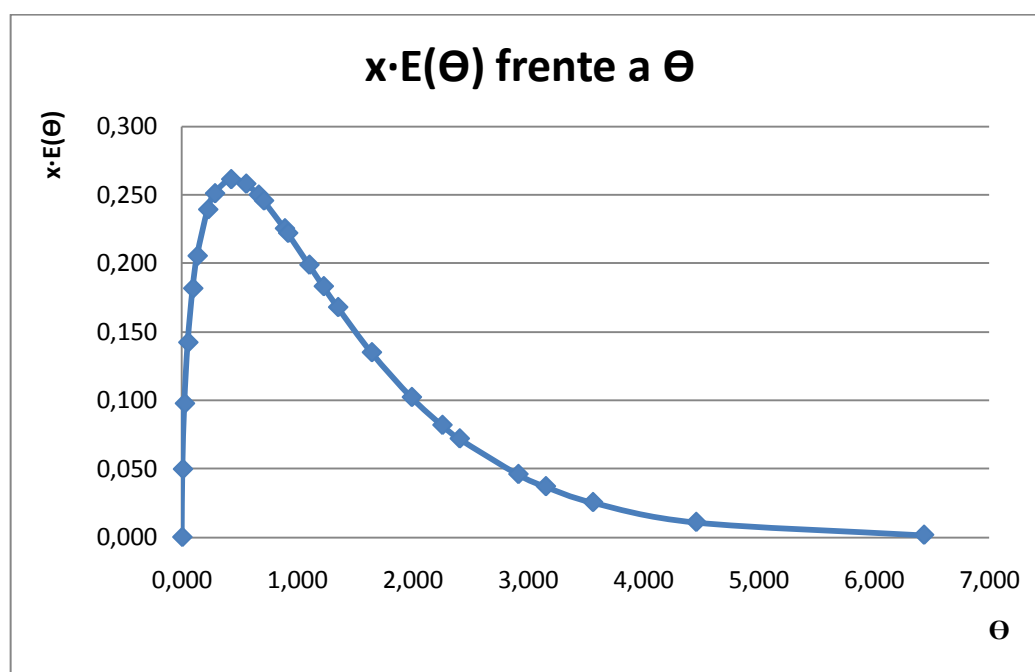
Se representan $x \cdot E(\theta)$ frente a θ , de las tres opciones (tabla XXXI, XXXII y XXXIII), el área bajo la curva que se obtiene tras dicha representación es el valor de \bar{x} .



Gráfica 9. Representación de los valores de $x \cdot E(\theta)$ frente a θ presentados en la tabla III.



Gráfica 10. Representación de los valores de $x \cdot E(\theta)$ frente a θ presentados en la tabla IVII.



Gráfica 11. Representación de los valores de $x \cdot E(\theta)$ frente a θ presentados en la tabla XXXIII.

Paso 5:

Ya es posible determinar el volumen teniendo el caudal de tratamiento (Q) y el tiempo medio de residencia (\bar{t}):

$$V = Q \left(\frac{l}{\text{min}} \right) \cdot \bar{t}(\text{min}) = l \quad \text{ec. 47}$$

$Dp = 0,5 \%$
$\bar{t} = 185 \text{ min}$

Se determina el volumen para varias capacidades de tratamiento, los resultados se muestran en la tabla XXXIV.

Tabla XXXIV. Resultados del volumen según la capacidad de tratamiento

Capacidad de tratamiento					
$t/\text{día}$	kg/h	kg/min	$Q \text{ (l/min)}$	Volumen (l)	Volumen (m^3)
10	416,67	6,94	1388,89	256944,44	256,94
15	625,00	10,42	2083,33	385416,67	385,42
20	833,33	13,89	2777,78	513888,89	513,89
25	1041,67	17,36	3472,22	642361,11	642,36
30	1250,00	20,83	4166,67	770833,33	770,83
35	1458,33	24,31	4861,11	899305,56	899,31

Según la producción elegida para el diseño del reactor le corresponderá un volumen del mismo, por ejemplo para producir una media de 10 t/día es necesario un reactor de volumen $256,94 \text{ m}^3$ tomando como $Dp = 0,5\%$ y $\bar{t} = 185 \text{ min}$. En nuestro caso vamos a trabajar a dicha capacidad de tratamiento.

El volumen del reactor obtenido es muy grande para un único reactor, por tanto vamos a intentar reducir dicho volumen modificando una de las variables que afecta al diseño, como es la densidad de pulpa (Dp).

Al aumentar la densidad de pulpa el volumen del reactor baja, a continuación se va a determinar el nuevo valor de densidad de pulpa que dé lugar a un reactor de volumen inferior al calculado.

Para ello se comienza determinando la demanda de agente lixivante. Una vez determinada dicha demanda se obtendrá un nuevo valor de densidad de pulpa y se procederá al cálculo del nuevo volumen.

5.2. Determinación de la demanda de agente lixivante

5.2.1. Determinación de la demanda de $Fe(III)$ teórica

Se parte de:

- La estequiometría de la reacción de lixiviación de arsenopirita con sulfato férrico, r. 20.
- Las condiciones de operación definidas en la tabla XVIII.
- La composición del concentrado arsénico-oro a tratar de la tabla VI.

Según la tabla VI, en 100 g de concentrado hay 23 g de As que son:

$$\frac{23 \text{ g } As}{74,92 \text{ g/mol } As} = 0,307 \text{ mol } As \cdot \frac{1 \text{ mol } FeAsS}{1 \text{ mol } As} = 0,307 \text{ mol } FeAsS$$

$$0,307 \text{ mol } FeAsS \frac{162,77 \text{ g } FeAsS}{1 \text{ mol } FeAsS} = 49,97 \text{ g } FeAsS \rightarrow 49,97\% \text{ } FeAsS$$

Cálculo demanda $Fe(III)$:

$$0,005 \frac{g\ cdo}{mL} \cdot \frac{1000\ mL}{1\ L} \cdot \frac{49,97\ g\ FeAsS}{100\ g\ cdo} \cdot \frac{1\ mol\ FeAsS}{162,77\ g\ FeAsS} \cdot \frac{10\ mol\ Fe^{3+}}{2\ mol\ FeAsS} \cdot \frac{55,85\ g\ Fe^{3+}}{1\ mol\ Fe^{3+}} = 4,29 \frac{g\ Fe(III)}{L}$$

Para una conversión del 100%

$$\text{Para } x = 0,5 \text{ (conversión 50\%)} \rightarrow 4,29 \frac{g\ Fe(III)}{L} \cdot 0,5 = 2,14 \frac{g\ Fe(III)}{L}$$

$$0,005 \frac{g\ cdo}{mL} \cdot \frac{1000\ mL}{1\ L} = 5 \frac{g\ cdo}{L}$$

$$\frac{2,14\ g\ Fe(III)/L}{5\ g\ cdo/L} = 0,429 \frac{g\ Fe(III)}{g\ cdo}$$

5.2.2. Determinación de la demanda de $Fe(III)$ experimental

Siguiendo los resultados experimentales de la tabla XXXV, para grado de conversión 0,5 (%As extraído), el valor de la concentración de $Fe(III)$ aproximada es de 6,59 g/l, partiendo de una concentración inicial de 10 g/l (para grado de conversión cero).

Tabla XXXV. (Condiciones de operación: $[Fe(III)] = 10 \frac{g}{l}$, $pH = 1,25$, $Dp = 0,5\%$, $T = 70^{\circ}C$, $5mg\ Ag/g\ cdo$)

Tiempo (min)	[Fe (II)] g/L	[Fe] g/L	[Fe (III)] g/L	[As] g/L	%As extraído
0	0,00	10,00	10,00	0,000	0,00
30	1,44	10,25	8,81	0,270	23,50
60	2,44	10,25	7,81	0,384	33,40
120	3,75	10,40	6,65	0,559	48,60
180	4,26	10,60	6,34	0,640	55,70
240	4,68	10,70	6,02	0,720	62,60
420	5,53	11,10	5,57	0,900	78,30
600	5,97	11,60	5,63	1,000	87

El consumo de $Fe(III)$ para un grado de conversión de 0,5 (% As extraído) es de:

$Fe(III)$ inicial menos $Fe(III)$ cuando la extracción de arsénico es del 50%

$$10 \frac{g\ Fe(III)}{L} - 6,59 \frac{g\ Fe(III)}{L} = 3,41 \frac{g\ Fe(III)}{L}$$

$$\frac{3,41 \text{ g Fe (III)}/L}{5 \text{ g cdo}/L} = 0,682 \frac{\text{g Fe (III)}}{\text{g cdo}}$$

$0,682 \frac{\text{g Fe (III)}}{\text{g cdo}}$ va a ser la demanda de agente lixiviante, a partir de ella se puede variar la densidad de pulpa y la concentración del agente lixiviante pero conservando dicha demanda.

Como se observa el valor experimental es mayor que el teórico, ya que en el cálculo teórico se considera que el férrico reacciona exclusivamente con la arsenopirita, y en realidad eso no es así, ya que el ión férrico reacciona con más especies. Por tanto experimentalmente el consumo de férrico es mayor que teóricamente. Esto queda verificado con los resultados obtenidos.

Si aumentamos la concentración de Fe(III) de $3,41 \text{ g/l}$ hasta 20 g/l se obtienen el siguiente valor de densidad de pulpa, trabajando con los datos experimentales que son los que dan un mayor consumo de agente lixiviante

$$\frac{20 \frac{\text{g Fe(III)}}{l}}{Dp \left(\frac{\text{g cdo}}{l \text{ disolución}} \right)} = 0,682 \frac{\text{g Fe(III)}}{\text{g cdo}} \rightarrow Dp = 29,32 \frac{\text{g cdo}}{l}$$

$$Dp = 2,93\%$$

Con 2,93% de densidad de pulpa se consume todo Fe(III) , los 20 g/l , pero eso no es conveniente porque el potencial bajaría mucho y la reacción no se da correctamente, por ello se marca una densidad de pulpa menor para que se consuma menos de 20 g/l de Fe(III) y así siempre haya un sobrante del mismo.

Se elige $Dp = 2,5\%$

$$\frac{[\text{Fe(III)}]}{25 \frac{\text{g cdo}}{l}} = 0,682 \frac{\text{g Fe(III)}}{\text{g cdo}} \rightarrow [\text{Fe(III)}] = 17,05 \frac{\text{g Fe(III)}}{l}$$

$$20 \frac{\text{g Fe(III)}}{l} - 17,05 \frac{\text{g Fe(III)}}{l} = 2,95 \frac{\text{g Fe(III)}}{l} \text{ quedan sin reaccionar}$$

Dando un valor de $[\text{Fe(III)}] = 17,05 \text{ g/l}$ consumido y $[\text{Fe(III)}] = 2,95 \text{ g/l}$ sin reaccionar.

Determinación de la concentración de $Fe(III)$ teórica para los nuevos valores de densidad de pulpa obtenidos:

$$\frac{x \text{ g } Fe(III)/l}{29,3 \text{ g cdo}/l} = 0,429 \frac{\text{g } Fe(III)}{\text{g cdo}} \rightarrow [Fe(III)] = 12,57 \text{ g/l}$$

$$\frac{x \text{ g } Fe(III)/l}{25 \text{ g cdo}/l} = 0,429 \frac{\text{g } Fe(III)}{\text{g cdo}} \rightarrow [Fe(III)] = 10,73 \text{ g/l}$$

En la tabla XXXVI se presenta un resumen de todos los resultados obtenidos en la determinación de la demanda de agente lixiviante.

Tabla XXXVI. Resumen de la demanda de sulfato férrico y la densidad de pulpa

		$D_p = 0,5\%$	$D_p = 2,93\%$	$D_p = 2,5\%$
	$\text{g } Fe(III)/\text{g cdo}$	$[Fe(III)]$	$[Fe(III)]$	$[Fe(III)]$
Teórica	0,429	2,14 g/l	12,57 g/l	10,73 g/l
Experimental	0,682	3,41 g/l	20 g/l	17,05 g/l

Se llega a la conclusión de tomar un valor de $D_p = 2,5\%$, para volver a determinar el volumen del reactor, y que éste sea inferior al obtenido en la tabla XXXV.

5.2.3. Recálculo del volumen con $D_p = 2,5\%$

Tomando el nuevo valor de densidad de pulpa se obtienen los siguientes valores de volumen, mostrados en la tabla XXXVII.

$D_p = 2,5\%$
$\bar{t} = 185 \text{ min}$

Tabla XXXVII. Recálculo del volumen del reactor con el nuevo valor de densidad de pulpa.

Capacidad de tratamiento					
$t/\text{día}$	kg/h	kg/min	$Q \text{ (l/min)}$	Volumen (l)	Volumen (m^3)
10	416,67	6,94	277,78	51388,89	51,39
15	625,00	10,42	416,67	77083,33	77,08
20	833,33	13,89	555,56	102777,78	102,78
25	1041,67	17,36	694,44	128472,22	128,47
30	1250,00	20,83	833,33	154166,67	154,17
35	1458,33	24,31	972,22	179861,11	179,86

El resultado demuestra que al aumentar la densidad de pulpa hasta 2,5% el volumen del reactor baja considerablemente. Para una producción de 10 t/día y con una $Dp = 0,5\%$ es necesario un reactor de volumen $256,94 \text{ m}^3$ y con las mismas condiciones de producción y una $Dp = 2,5\%$ el reactor necesario es de $51,39 \text{ m}^3$.

5.3. Cantidades de reactivos y productos en el proceso (balance de materia)

En la reacción de lixiviación además de obtenerse como productos los indicados en la reacción 20 ($Fe(II)$, $As(III)$ y S) se obtiene el $Fe(III)$ que queda sin reaccionar y que se ha determinado anteriormente, pero la cuestión es si los 20 g/l de $Fe(III)$ que se necesitan a la entrada del reactor, se obtienen todos del biorreactor o si es necesario añadir externamente una cantidad.

A continuación se van a determinar las cantidades de reactivos y productos que hay en todo el proceso (balance de materia), para así poder determinar si es suficiente con la cantidad de $Fe(III)$ que se genera en el proceso.

Del reactor sale como producto una disolución de $Fe(II)$, $As(III)$ y el $Fe(III)$ y un sólido que contiene, S^0 y el mineral que no ha reaccionado. El sólido se separa mediante filtración del resto, que está en disolución, quedando por un lado un sólido y por otro una disolución con $Fe(III)$, $Fe(II)$ y $As(III)$.

Dicha disolución es introducida en el biorreactor, donde las bacterias se encargan de oxidar el $Fe(II)$ a $Fe(III)$. Una vez que salga del biorreactor la mezcla va a contener, además del $Fe(III)$ oxidado, el $As(III)$, que provenía de los productos del reactor.

Ese $As(III)$ tiene que ser eliminado, al tratarse, como se ha desarrollado anteriormente, de un residuo; su eliminación consta de una etapa de oxidación a $As(V)$, seguido de la precipitación a arseniato férrico, $As(V)$ en estado sólido. Posteriormente tendrá lugar una separación sólido-líquido, quedando en el líquido la disolución de sulfato férrico ($Fe(III)$) que es introducida en el reactor.

En el esquema mostrado en la ilustración 32 queda reflejado todo el proceso que va a tener lugar tras la reacción de lixiviación. De forma esquemática se representan las reacciones que van a tener lugar en cada paso, así como los procesos físicos producido.

El objetivo de este esquema es ir determinando las concentraciones de cada reactivo y producto en todas las etapas, para así poder concluir si es necesario añadir sulfato férrico comercial o si basta con el regenerado en el proceso.

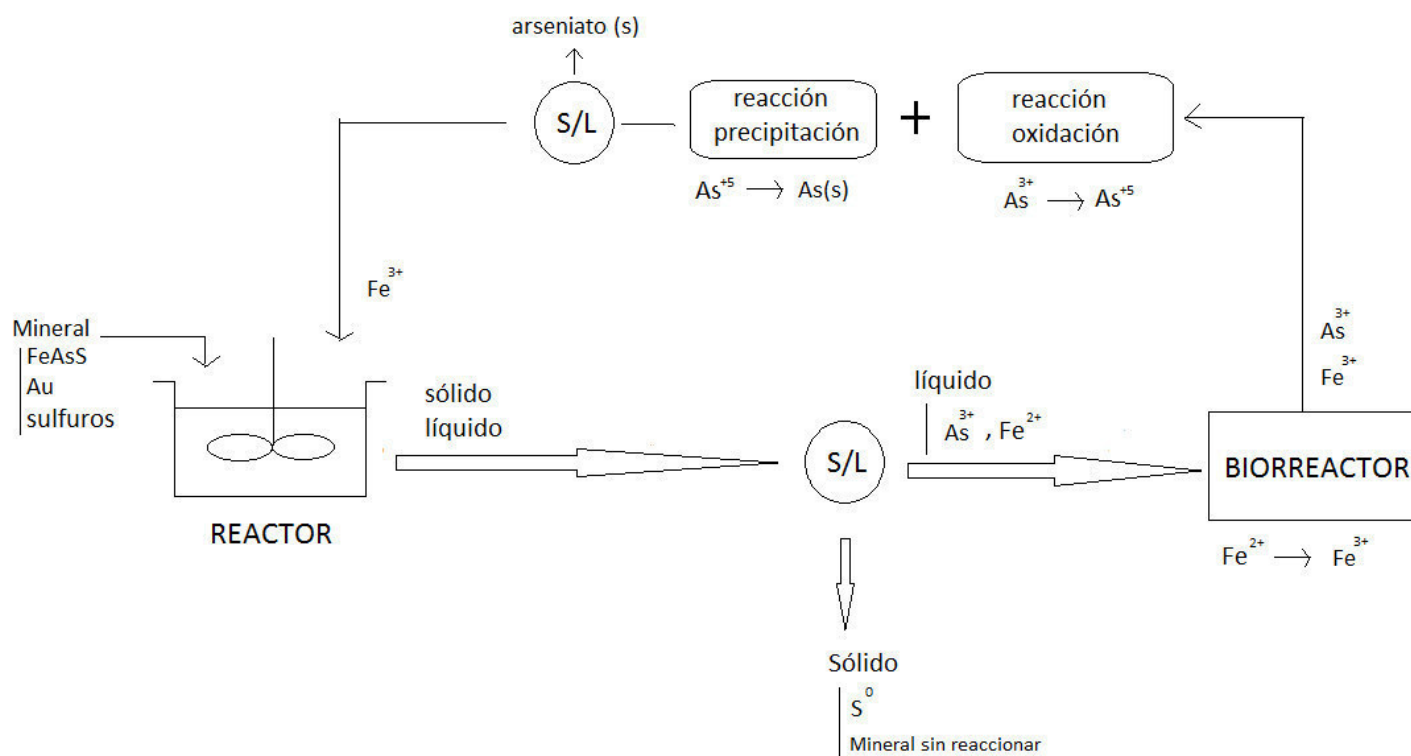


Ilustración 32. Esquema general del proceso

5.3.1. Reactor (reacción de lixiviación con sulfato férrico)

Se procede al cálculo de los productos de la reacción de lixiviación con sulfato férrico, se van a determinar las concentraciones de Fe(II) , As(III) y la cantidad de S , la concentración de Fe(III) que no reacciona ya se ha calculado anteriormente.

Arsénico (As(III))

Se parte de un valor de $D_p = 2,5\%$, conocida la composición del concentrado, según la Tabla VI, se sabe que el concentrado contiene 23% de As , lo que significa que de 100 g de *cdo* de arsenopirita-oro, 23 g son de arsénico, por tanto la concentración de arsénico será:

$$Dp = 2,5\% = \frac{2,5 \text{ g cdo}}{100 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{23 \text{ g As}}{100 \text{ g cdo}} = 5,75 \frac{\text{g As}}{\text{l}}$$

Estos gramos sería si la reacción se da completamente, es decir, para conversión completa ($x = 1$), pero como la conversión fijada es de $x = 0,5$:

$$5,75 \frac{\text{g As}}{\text{l}} \cdot 0,5 = 2,875 \frac{\text{g As}}{\text{l}}$$

Todo el $As(III)$ que aparece como producto proviene del arsénico presente en la arsenopirita, por tanto ya se tiene el valor de la concentración de arsénico producida

$$[As(III)] = 2,88 \text{ g/l}$$

Hierro ($Fe(II)$)

Anteriormente se calculó la concentración inicial de $Fe(III)$ necesaria y se decidió añadir $20 \text{ g/l de } Fe(III)$, de los cuales se consumían en la reacción $17,05 \text{ g/l}$. Por tanto esa concentración de $Fe(III)$ se va a convertir en $Fe(II)$ según la reacción 20 (se hace esta aproximación aunque la estequiometría no sea 1 a 1, porque no todo el $Fe(III)$ consumido pasa a $Fe(II)$ sino que es parte del $Fe(III)$ es consumido por otras especies presentes). Pero en los reactivos existe más hierro, presente en la arsenopirita ($FeAsS$), el cual se va a transformar también en $Fe(II)$ según la reacción 20.

A continuación se va a calcular dicha cantidad, que sumada a los $17,05 \text{ g/l}$ será la concentración final de $Fe(II)$ que se obtiene en el reactor como producto.

$$Dp = 2,5\% = \frac{2,5 \text{ g cdo}}{100 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{23 \text{ g As}}{100 \text{ g cdo}} = 5,75 \frac{\text{g As}}{\text{l}}$$

$$5,75 \frac{\text{g As}}{\text{l}} \cdot 0,5 = 2,875 \frac{\text{g As}}{\text{l}}$$

En la arsenopirita, un mol de As corresponde con un mol de Fe , por tanto ya es posible determinar la cantidad de Fe presente en la arsenopirita que se convierte en $Fe(II)$.

$$2,875 \frac{\text{g As}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol As}}{74,92 \text{ g As}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{1 \text{ mol As}} \cdot \frac{55,85 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = 2,143 \frac{\text{g Fe}}{\text{l}}$$

La concentración total de $Fe(II)$ será:

$$17,05 \frac{\text{g}}{\text{l}} (\text{procedentes del } Fe(III)) + 2,143 \frac{\text{g}}{\text{l}} (\text{procedentes de } FeAsS =$$

$$17,05 \frac{g}{l} + 2,143 \frac{g}{l} = 19,193 \frac{g Fe^{+2}}{l}$$

$$[Fe(II)] = 19,2 \text{ g/l}$$

S

Se parte de un valor de $Dp = 2,5\%$, conocido composición del concentrado, según la tabla VI, se sabe que el concentrado contiene 23% de As, lo que significa que de 100 g de cdo de arsenopirita-oro, 23 g son de arsénico, por tanto la concentración de arsénico será:

$$Dp = 2,5\% = \frac{2,5 \text{ g cdo}}{100 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{23 \text{ g As}}{100 \text{ g cdo}} = 5,75 \frac{\text{g As}}{l}$$

$$5,75 \frac{\text{g As}}{l} \cdot 0,5 = 2,875 \frac{\text{g As}}{l}$$

En la arsenopirita, un mol de As corresponde con un mol de S, por tanto ya es posible determinar la cantidad de S presente en la arsenopirita que se convierte en S^0 :

$$2,875 \frac{\text{g As}}{l} \cdot \frac{1 \text{ mol As}}{74,92 \text{ g As}} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol As}} \cdot \frac{32 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} = 1,23 \text{ g S por litro tratado}$$

Como todo el azufre presente en los producto proviene del azufre presente en la arsenopirita, ya está determinado los gramos de azufre producidos por litro tratado.

$$S = 1,23 \text{ g}$$

$[H_2SO_4]$ generado

Siguiendo la estequiometría de la reacción 20:

$$\begin{aligned} 2,88 \frac{\text{g As}}{l} \cdot \frac{1 \text{ mol As}}{74,92 \text{ g As}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeAsS}}{1 \text{ mol As}} \cdot \frac{3 \text{ mol } H_2SO_4}{2 \text{ mol FeAsS}} \cdot \frac{98 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \\ = 5,65 \frac{\text{g } H_2SO_4}{l} \end{aligned}$$

$$[H_2SO_4] = 5,65 \frac{\text{g}}{l} (\text{producto})$$

Se genera como producto 5,65 g/l de ácido sulfúrico acuoso, que se encontrará disuelto en la fase líquida, que una vez separada del sólido, pasará al biorreactor, donde es empleado como reactivo en la oxidación del ión ferroso a ión férrico.

5.3.2. Separación 1 S/L (S)

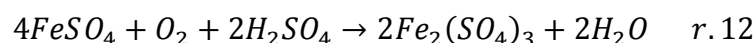
Esta etapa del procesos consiste en la separación de un sólido de un líquido. El sólido contiene el azufre generado como producto, así como el mineral que no ha reaccionado. Mientras que el líquido se trata de una disolución que contiene $Fe(III)$ que queda sin reaccionar, $Fe(II)$ generado como producto y $As(III)$ generado como producto. Estas especies en disolución se presentan en forma de sulfato férrico, sulfato ferroso y ácido arsenioso, respectivamente.

Sólido: $S = 1,23 \text{ g/l}$

Líquido/Disolución: $[Fe(III)] = 2,95 \text{ g/l}$, $[Fe(II)] = 19,2 \text{ g/l}$, $[As(III)] = 2,88 \text{ g/l}$

5.3.3. Biorreactor

En esta etapa del proceso se produce la regeneración del agente lixivante, donde el $Fe(II)$ generado en la reacción de lixiviación como producto, se transforma en $Fe(III)$ según la siguiente reacción 12.



Se tiene que $[Fe(II)]$ generado como producto en la reacción de lixiviación es $19,2 \text{ g/l}$.

Se supone una conversión total en el biorreactor, y teniendo en cuenta la estequiometría, que es uno a uno, todo el $Fe(II)$ es transformado en $Fe(III)$:

$$[Fe(III)] = [Fe(II)] = 19,2 \text{ g/l}$$

Pero hay que tener en cuenta que quedaba $Fe(III)$ sin reaccionar en el reactor, $2,95 \frac{\text{g}}{\text{l}}$.

Por tanto la concentración de $Fe(III)$ final a la salida del biorreactor es:

$$19,2 \frac{\text{g}}{\text{l}} + 2,95 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 22,15 \frac{\text{g } Fe(III)}{\text{l}}$$

$$[Fe(III)] = 22,15 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

En el biorreactor entra toda la disolución que se separó en la primera separación S/L, la cual contenía $As(III)$, además de $Fe(III)$ y $Fe(II)$. Como ya se ha explicado, en el biorreactor tiene lugar una oxidación bacteriana donde se encuentran las bacterias encargadas de realizar la oxidación de $Fe(II)$ a $Fe(III)$, dichas bacterias trabajan en unas condiciones determinadas y es

importante comentar que el arsénico ($As(III)$) introducido en el biorreactor no va a generar ningún problema sobre ellas.

Varios estudios de la toxicidad del arsénico sobre bacterias y arqueas se han desarrollado. Existen estudios que demuestran que cierto tipo de microorganismos son capaces de tolerar grandes cantidades de arsénico a través de un mecanismo de eliminación de éste. Se observó que la concentración de $As(III)$ tiene un fuerte efecto sobre el crecimiento de *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans* en concentrados de piritita y arsenopiritita. La disminución en la velocidad de crecimiento ocurre a concentración de $As(III)$ de 10 g/l y estas bacterias fueron capaces de crecer hasta concentraciones de $As(V)$ de 40 g/l. [16]

Dichas concentraciones son inferiores a las que se introducen en el biorreactor, por tanto, no existe ningún tipo de problema.

$$[As(III)] = 10 \frac{g}{l} < [As(III)] = 2,88 \frac{g}{l}$$

$$[As(V)] = 40 \frac{g}{l} \text{ no se tiene este tipo de arsénico}$$

$[H_2SO_4]$ necesario

Se necesita como reactivo ácido sulfúrico, se va a determinar la cantidad necesaria para la oxidación completa del ión ferroso, para saber si con el ácido generado como producto en el reactor es suficiente o hay que añadir más ácido sulfúrico externamente. Dicha cantidad necesaria se determina siguiendo la estequiometría de la reacción 12.

$$19,2 \frac{g Fe(II)}{l} \cdot \frac{1 \text{ mol } Fe(II)}{55,85 \text{ g } Fe(II)} \cdot \frac{1 \text{ mol } FeSO_4}{1 \text{ mol } Fe(II)} \cdot \frac{2 \text{ mol } H_2SO_4}{4 \text{ mol } FeAsS} \cdot \frac{98 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4}$$

$$= 16,84 \frac{g H_2SO_4}{l}$$

$$[H_2SO_4] = 16,84 \frac{g}{l} (\text{reactivo})$$

Como se observa es necesario una cantidad mayor de ácido de la generada, es decir, de la que está presente en la disolución de entrada del biorreactor, por tanto es necesario la adición de ácido externo hasta alcanzar el valor necesario.

Como aún no se ha realizado el balance de todo el proceso, no se sabe si en otras reacciones posteriores interviene el ácido sulfúrico, por tanto, una vez concluido el balance se determinará la necesidad de ácido en el biorreactor.

5.3.4. Reacción oxidación

$$[As(III)] = 2,88 \text{ g/l}$$

Consiste en oxidar el $As(III)$ a $As(V)$, según la reacción 31, mediante un agente oxidante, elegido el agua oxigenada, ya que el producto generado es agua, que no produce contaminación ni hay que eliminarlo. Como se observa en la reacción 31, la relación de los arsénicos es uno es a uno, por ello, todo el $As(III)$ se transforma en $As(V)$ con una conversión total.

$$[As(V)] = 2,88 \text{ g/l}$$

$[H_2O_2]$ necesario

Se sigue la estequiometría de la reacción 31

$$2,88 \frac{\text{g As}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol As}}{74,92 \text{ g As}} = 0,03844 \frac{\text{mol As}}{\text{l}}$$

$$0,03844 \frac{\text{mol As}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_3AsO_3}{1 \text{ mol As}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_3AsO_3} \cdot \frac{34 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} = 1,31 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{l}}$$

$$[H_2O_2]_{\text{necesario}} = 1,31 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

5.3.5. Reacción precipitación

$$[As(V) \text{ aq}] = 2,88 \text{ g/l}$$

Consiste en precipitar el $As(V)$ en un sólido, $FeAsO_4$, según la reacción 37, para poder separarlo de la disolución, se hace empleo de dicha reacción, donde el agente precipitante es el sulfato férrico, que se encuentra presente en la disolución, y así se evita la adición de otro agente precipitante externo. Esta reacción va a consumir sulfato férrico que hay que determinar para los pasos posteriores.

$$As(V) \text{ s ó arseniato (s)} = 2,88 \text{ g} = 2,88 \text{ g por litro tratado}$$

$[Fe(III)]$ consumido

$$2,88 \frac{\text{g As}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol As}}{74,92 \text{ g As}} = 0,03844 \frac{\text{mol As}}{\text{l}}$$

$$0,03844 \frac{\text{mol As}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Fe^{3+}}{1 \text{ mol } As^{5+}} \cdot \frac{55,85 \text{ g } Fe^{3+}}{1 \text{ mol } Fe^{3+}} = 2,15 \frac{\text{g } Fe^{3+}}{\text{l}}$$

$$[Fe(III)]_{consumido} = 2,15 \frac{g}{l}$$

En el biorreactor se obtuvo como productos 22,15 g/l de $Fe(III)$, si en la reacción de precipitación se han consumido 2,15 g/l, quedará una concentración de $Fe(III)$ de:

$$22,15 \frac{g}{l} - 2,15 \frac{g}{l} = 20 \frac{g}{l}$$

$$[Fe(III)]_{final} = 20 \frac{g}{l}$$

$[H_2SO_4]_{generado}$

De nuevo se obtiene como producto de la reacción ácido sulfúrico, se va a determinar la cantidad obtenida. Dicho valor es importante, ya que se puede introducir en el reactor junto con el sulfato férrico, y sumado a la cantidad de ácido sulfúrico que se produce en el reactor (5,65 g/l), hace que la cantidad necesaria a añadir de ácido en el biorreactor, sea inferior.

$$\begin{aligned} 2,88 \frac{g As}{l} \cdot \frac{1 mol As}{74,92 g As} \cdot \frac{1 mol FeAsS}{1 mol As} \cdot \frac{3 mol H_2SO_4}{2 mol FeAsS} \cdot \frac{98 g H_2SO_4}{1 mol H_2SO_4} \\ = 5,65 \frac{g H_2SO_4}{l} \end{aligned}$$

$$[H_2SO_4] = 5,65 \frac{g}{l} (\text{producto})$$

Pues se tiene 5,65 g/l del reactor + 5,65 g/l de la precipitación = 11,3 g/l H_2SO_4

Esa es la cantidad de ácido producida en el proceso → 11,3 g/l H_2SO_4

La cantidad de ácido necesario en el proceso → 16,84 g/l H_2SO_4

La cantidad de ácido que hay que añadir externamente sería:

$$16,84 \frac{g}{l} - 11,3 \frac{g}{l} = 5,54 \frac{g}{l} H_2SO_4$$

Esta adición es llevada a cabo sobre el biorreactor, donde se encuentra un medidor de pH, el cual sirve para controlar y regular el pH dentro del biorreactor, ya que éste debe oscilar sobre un valor de 1,25. El ajuste del pH se realiza con la adición de este ácido sulfúrico en el mismo tanque. La cantidad a adicionar es ya conocida, 5,54 g/l, es la cantidad que junto con la proveniente del reactor (de la reacción de la lixiviación) y de la reacción de precipitación, se necesita para oxidar todo el sulfato ferroso a sulfato férrico. Esta cantidad de

ácido sulfúrico externa se va a añadir poco a poco al biorreactor, ya que a la vez de servir para la oxidación del sulfato ferroso va a servir para regular y mantener el pH en el valor óptimo deseado.

5.3.6. Separación 2 S/L ($FeAsO_4(s)$ de la disolución)

Consiste en separar el sólido, $FeAsO_4(As(V)(s))$, precipitado en el paso anterior (r. 37), de la disolución, la cual contiene $Fe_2(SO_4)_3$. Dicho sólido se desecha y la disolución se conduce a la entrada del reactor.

A continuación se muestra una tabla resumen (tabla XXXVIII) con todos los valores de reactivos y productos en todas las etapas del procesos.

Tabla XXXVIII. Tabla resumen del balance de materia (concentraciones)

	REACTOR		BIORREACTOR		OXIDACIÓN		PRECIPITACIÓN	
(g/l) o (g)	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
[Fe(III)]	20	2,95	2,95	22,15	22,15	22,15	22,15	20
[Fe(II)]	—	19,2	19,2	0	—	—	—	—
[As(III)]	—	2,88	2,88	2,88	2,88	0	—	—
S (s)	—	1,23	—	—	—	—	—	—
[As(V)]	—	—	—	—	—	2,88	2,88	0
As(V)(s)	—	—	—	—	—	—	—	2,88
[H ₂ SO ₄]	5,65	11,30	16,84	0	—	—	—	5,65
[H ₂ O ₂]	—	—	—	—	1,31	0	—	—

Se van a determinar los valores de cada reactivo y producto en base 24 horas. Esto se realiza multiplicando por el caudal en l/día.

$$Q = 277,78 \text{ l/min}$$

$$Q = 277,78 \frac{\text{l}}{\text{min}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 16666,8 \frac{\text{l}}{\text{h}} = 1,67 \cdot 10^4 \text{ l/h}$$

$$Q = 16666,8 \frac{\text{l}}{\text{h}} \cdot \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} = 400003,2 \frac{\text{l}}{\text{d}} = 4 \cdot 10^5 \text{ l/d}$$

Se multiplica cada una de las concentraciones por un valor de caudal:

$$Q = 4 \cdot 10^5 \text{ l/d}$$

Para evitar que salgan valores muy grandes se pasan las concentraciones de gramo a kilogramos, por tanto la transformación a realizar es:

$$\text{Disoluciones} \rightarrow \left[\frac{g}{l} \right] \cdot 4 \cdot 10^5 \frac{l}{\text{día}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = \frac{\text{kg}}{\text{día}}$$

El resultado se muestra en la siguiente tabla:

Tabla XXXIX. Tabla resumen del balance de materia (en base 24 horas)

	REACTOR		BIORREACTOR		OXIDACIÓN		PRECIPITACIÓN	
(kg/d) o kg	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
[Fe(III)]	8000	1180	1180	8860	8860	8860	8860	8000
[Fe(II)]	—	7680	7680	0	—	—	—	—
[As(III)]	—	1152	1152	1152	1152	0	—	—
S (s)	—	492	—	—	—	—	—	—
[As(V)]	—	—	—	—	—	1152	1152	0
Arseniato(s)	—	—	—	—	—	—	—	1152
[H ₂ SO ₄]	2260	4520	6736	0	—	—	—	2260
[H ₂ O ₂]	—	—	—	—	524	0	—	—

En la ilustración 33 se muestra un diagrama del proceso al completo con las cantidades de reactivos y productos (tabla XXXIX) determinadas en el balance de materia en base 24 horas.

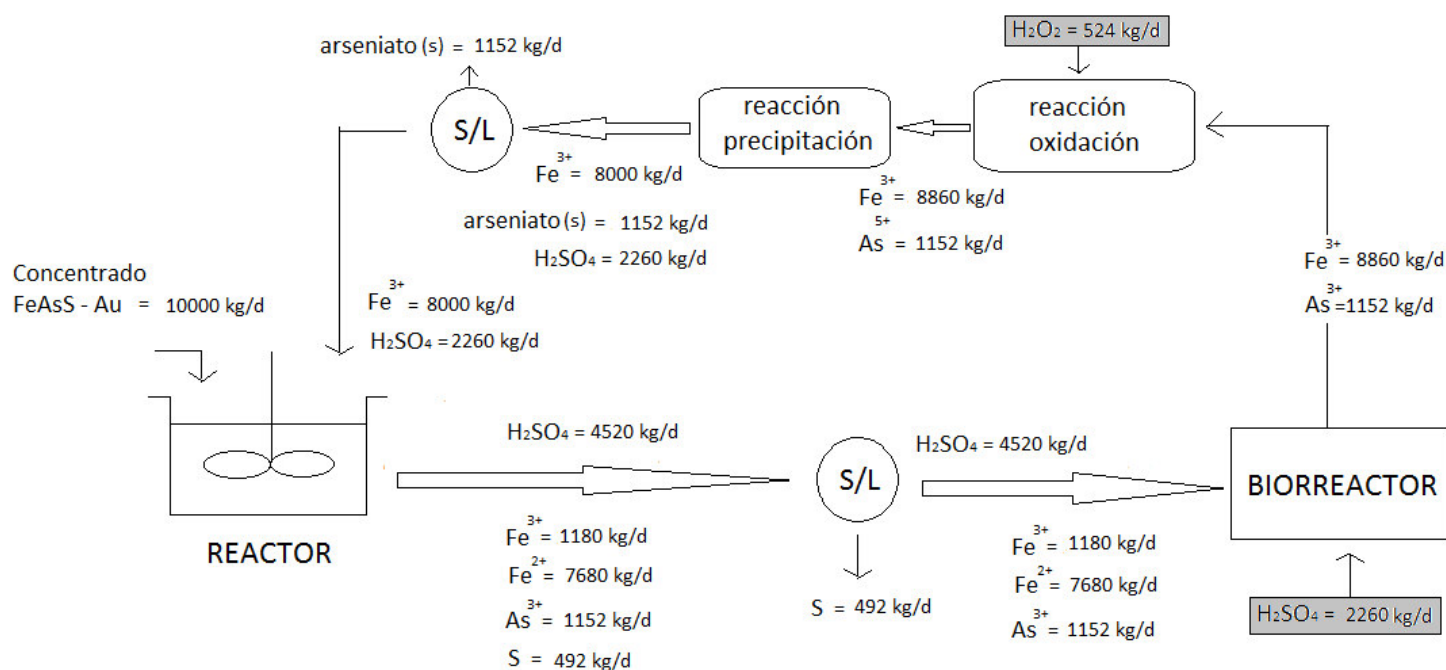


Ilustración 33. Diagrama del balance de materia en base 24 horas de reactivos y productos

5.4. Balance de energía [19]

Reactor isotérmico, trabaja a $T = cte = 70^{\circ}\text{C}$

$$ENTRADA - SALIDA + GENERACIÓN + TRANSMISIÓN = ACUMULACIÓN$$

- ENTRADA: $E = m_R \cdot C_P \cdot T_E$
- SALIDA: $S = m_S \cdot C_P \cdot T_S$
- GENERACIÓN: $(-\Delta H) \cdot (-r_A) \cdot V$
- TRANSMISIÓN: $Q = U \cdot A_{TC} \cdot (T_{mf} - T_s)$
- ACUMULACIÓN = 0 estado estacionario.

$$(m_R \cdot C_P \cdot T_E) - (m_S \cdot C_P \cdot T_S) + ((-\Delta H) \cdot (-r_A) \cdot V) + Q = 0 \quad ec. 48$$

$$m_T \cdot C_P \cdot (T_E - T_S) + (-\Delta H) \cdot (-r_A) \cdot V + U \cdot A_{TC} \cdot (T_{mf} - T_s) = 0 \quad ec. 49$$

5.4.1. Reactor mezcla completa continuo adiabático

Se supone un sistema adiabático donde no hay intercambio de calor con el exterior, debido a que el reactor se encuentra perfectamente aislado térmicamente. En este caso el término de transmisión del balance de energía (ec. 49) pasa a ser cero.

$$ENTRADA - SALIDA + GENERACIÓN = 0$$

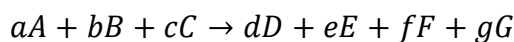
$$m_T \cdot C_P \cdot (T_E - T_S) + (-\Delta H) \cdot (-r_A) \cdot V = 0 \quad ec. 50$$

El objetivo es determinar el calor generado por la reacción, y para ello lo primero es determinar si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) o endotérmica ($\Delta H > 0$), para ver si se genera calor o no. Dicha determinación se realiza con el cálculo de la entalpía de la reacción.

Si el cálculo de la entalpía da lugar a una reacción exotérmica, es decir, se genera calor durante la reacción, el siguiente paso es determinar la cantidad de calor generado.

- Cálculo de $(-\Delta H)$:





$$\Delta H_r^0 = \sum n_P \cdot \Delta H_{f,P}^0 - \sum n_R \cdot \Delta H_{f,R}^0 \quad \text{ec. 51}$$

$$\Delta H_r^0 (a 25^\circ\text{C y } 1 \text{ atm})$$

Siendo n : los coeficientes estequiométricos de cada especie

$$\Delta H_r^0 = (d \cdot \Delta H_{f,D}^0 + e \cdot \Delta H_{f,E}^0 + f \cdot \Delta H_{f,F}^0 + g \cdot \Delta H_{f,G}^0) - (a \cdot \Delta H_{f,A}^0 + b \cdot \Delta H_{f,B}^0 + c \cdot \Delta H_{f,C}^0)$$

$$\Delta H_r^0 = (12 \cdot \Delta H_{f,FeSO_4}^0 + 2 \cdot \Delta H_{f,H_3AsO_3}^0 + 2 \cdot \Delta H_{f,S}^0 + 3 \cdot \Delta H_{f,H_2SO_4}^0) - (2 \cdot \Delta H_{f,FeAsS}^0 + 5 \cdot \Delta H_{f,Fe_2(SO_4)_3}^0 + 6 \cdot \Delta H_{f,H_2O}^0)$$

Entalpias de formación estándares a 25°C y 1 atm : [7]

$$\left(\begin{array}{l} FeAsS \rightarrow \Delta H_f^0 = -169 \text{ KJ/mol} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ KJ}} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} = -40,43 \text{ Kcal/mol} \\ Fe_2(SO_4)_3 \text{ solución aq} \rightarrow \Delta H_f^0 = -653,3 \text{ Kcal/mol} \\ H_2O \text{ líquido} \rightarrow \Delta H_f^0 = -285,83 \text{ KJ/mol} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ KJ}} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} = -68,38 \text{ Kcal/mol} \\ FeSO_4 \text{ solución aq} \rightarrow \Delta H_f^0 = -236,2 \text{ Kcal/mol} \\ H_3AsO_3 \text{ solución aq} \rightarrow \Delta H_f^0 = -177,8 \text{ Kcal/mol} \\ S \text{ sólido} \rightarrow \Delta H_f^0 = 0 \\ H_2SO_4 \text{ líquido} \rightarrow \Delta H_f^0 = -811,3 \text{ KJ/mol} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ KJ}} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} = -194,09 \text{ Kcal/mol} \end{array} \right.$$

$$\Delta H_R^0 = (12 \cdot -236,2 + 2 \cdot -177,8 + 2 \cdot 0 + 3 \cdot -194,09) - (2 \cdot -40,43 + 5 \cdot -653,3 + 6 \cdot -68,38) = -3772,27 - (-3757,64) = -14,63 \text{ kcal/2 mol}$$

$$\Delta H_R^0 = -14,63 \frac{\text{kcal}}{2 \text{ mol}} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = -61,15 \frac{\text{kJ}}{2 \text{ mol}} = -30,577 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Entalpía de la reacción menor que cero, por tanto, la reacción es exotérmica, libera calor.

Nuestra temperatura de trabajo no son 25°C, temperatura a la cual se ha calculado la entalpía de la reacción, ya que los valores de entalpía estándar de formación son a dicha temperatura, por tanto la entalpía de reacción no va a coincidir con la entalpía de reacción estándar calculada.

Hay que determinar la entalpía de reacción a la temperatura de trabajo, en este caso la temperatura de trabajo es de 70°C. Sin embargo es una buena aproximación en este rango de temperatura (25 – 70°C) considerar que la entalpía permanece constante, y por tanto se puede hacer uso del valor estándar calculado.

$$\Delta H_R = -7,315 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = -30,577 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

A continuación se procede a determinar el calor generado en la reacción exotérmica.

$$GENERA = (-\Delta H) \cdot (-r_A) \cdot V$$

- Cálculo de $(-r_A)$

$$(-r_A) = \frac{\bar{x} \cdot D_p \left(\frac{g}{l} \right) \cdot \frac{\% \text{ As en cdo}}{100}}{\bar{t}(\text{min})}$$

$$(-r_A) = \frac{0,5 \cdot 2,5 \frac{g}{l} \cdot 0,23}{0,1 \text{ l} \cdot 185 \text{ min}} = 0,0155 \frac{g \text{ As}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

$$(-r_A) = 0,0155 \frac{g \text{ As}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

- Valor del volumen

Dicho valor es el volumen de la mezcla de trabajo y no el volumen del reactor, ya que ambos difieren, siendo el volumen del reactor mayor al volumen de la mezcla.

$$V = 51,39 \text{ m}^3 = 51390 \text{ l}$$

$$GENERA = (-\Delta H) \cdot (-r_A) \cdot V$$

$$\Delta H_R = -7,315 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = -30,577 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

$$(-r_A) = 0,0155 \frac{\text{g As}}{\text{l} \cdot \text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol As}}{74,92 \text{ g As}} = 2,07 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol As}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

$$V = 51,39 \text{ m}^3 = 51390 \text{ l}$$

$$GENERA = 30,577 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 2,07 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol As}}{\text{l} \cdot \text{min}} \cdot 51390 \text{ l} = 325,27 \frac{\text{kJ}}{\text{min}}$$

$$GENERA = 325,27 \frac{\text{kJ}}{\text{min}}$$

Ese calor generado es transmitido a la temperatura de toda la mezcla que hay dentro del reactor, por tanto se va a determinar la temperatura a la que tiene que entrar la alimentación para que dentro del reactor se mantenga constante la temperatura de trabajo, 70°C. Para este cálculo se hace uso del balance de energía de un reactor mezcla completa continuo adiabático definido anteriormente.

$$m_T \cdot C_P \cdot (T_E - T_S) + (-\Delta H) \cdot (-r_A) \cdot V = 0 \quad \text{ec. 50}$$

$$m_T \cdot C_P \cdot (T_E - T_S) + \left(325,27 \frac{\text{kJ}}{\text{min}} \right) = 0$$

- Cálculo de m_T

Con una capacidad de tratamiento de 10 t/día y una densidad de pulpa de 2,5% = 2,5 g cdo /100 ml disolución, se obtiene un caudal volumétrico de 277,78 l/min.

Se trata de un caudal másico, por lo que se tiene que pasar de litros a gramos, y ello se puede hacer mediante la densidad de la mezcla de alimentación.

Se va a calcular la densidad de la mezcla de alimentación. De la mezcla se sabe que se compone de una disolución de sulfato férrico de 20 g/l y de un concentrado de arsenopirita-oro con una densidad de pulpa de 2,5%. La densidad de la mezcla será, por tanto, la suma de ambas densidades.

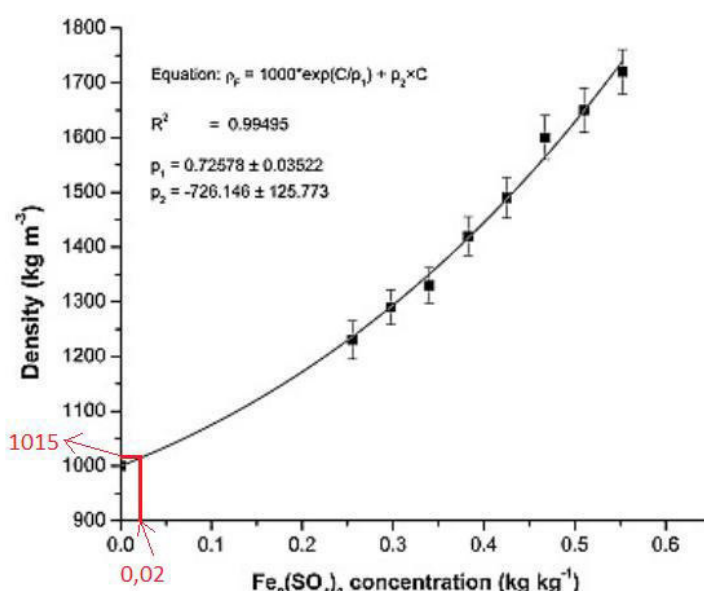
$$\rho_{mezcla} = \rho_{sulfato\text{ férrico}} + \rho_{cdo}$$

A continuación se determinará la densidad de la disolución de sulfato férrico, para ello se hace uso de la gráfica 12, donde se representa la densidad de la disolución frente a la concentración de la misma en kg/kg .

Para determinar la concentración se parte de los 20 g/l , y como aún no es conocida la densidad se hace una aproximación de la misma suponiéndola 1 kg/l .

$$20 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{1\text{ kg}}{1000\text{ g}} = 0,02 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \approx 0,02 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$$

Una vez que ya se tiene el valor de la concentración simplemente hay que trazar una línea vertical hasta llegar a la curva, donde se traza una línea horizontal que dará el valor de la densidad en kg/m^3 .



Gráfica 12. Representación de la densidad del sulfato férrico en función de su concentración en kg/kg. [35]

Como se observa en la gráfica 12, un valor de concentración de $0,02\text{ kg/kg}$ de sulfato férrico corresponde a un valor de densidad de 1015 kg/m^3 .

$$\rho_{\text{sulfato férrico}} \approx 1015 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1015\text{ g/l}$$

El siguiente paso es determinar la densidad del concentrado arsenopirita-oro:

$$D_p = 2,5\% = \frac{2,5 \text{ g cdo}}{100 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 25 \frac{\text{g cdo}}{\text{l}}$$

$$\rho_{cdo} = 25 \frac{\text{g cdo}}{\text{l}}$$

Ya es posible determinar la densidad de la mezcla de alimentación:

$$\rho_{mezcla} = \rho_{sulfato \text{ férrico}} + \rho_{cdo} = 1015 + 25 = 1040 \text{ g/l}$$

$$\rho_{mezcla} = 1040 \text{ g/l}$$

Ya es posible determinar el caudal másico total, siendo éste el caudal volumétrico por la densidad de la mezcla de alimentación:

$$m_T = 277,78 \frac{\text{l}}{\text{min}} \cdot \frac{1015 \text{ g}}{1 \text{ l}} = 281946,7 \frac{\text{g}}{\text{min}}$$

$$281946,7 \frac{\text{g}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 16916,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$m_T = 281946,7 \frac{\text{g}}{\text{min}} = 16916,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

- Cálculo de C_p

Se va a utilizar el valor correspondiente a la disolución de sulfato férrico, una primera aproximación puede ser:

$$C_p(\text{solución}) = (1 - x) \cdot C_p(H_2O) + x \cdot C_p(\text{solute}) \quad \text{ec.52} \quad [24]$$

$$C_{p,m}^o(T) = A + BT + \frac{C}{T^2} \quad [\text{cal/mol} \cdot K] \quad [30]$$

La disolución dentro del reactor tiene la composición a la salida del reactor, donde hay mayoría de sulfato ferroso, de ahí que se considera el soluto el sulfato ferroso.

$$\text{Para } FeSO_4: A = 22,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \cdot K, B = 0 \text{ cal/mol} \cdot K^2 \text{ y } C = 0 \frac{\text{cal} \cdot K}{\text{mol}} \quad [30]$$

$$C_{p,FeSO_4}^o(T) = 22,0 + 0 \cdot 343 + \frac{0}{343^2} = 22,0 \text{ cal/mol} \cdot K$$

$$22,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeSO}_4}{151,85 \text{ g FeSO}_4} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 0,1449 \frac{\text{kcal}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$$

$$0,1449 \frac{\text{kcal}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 0,6056 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$$

$$Pm(\text{FeSO}_4) = 16 \cdot 4 + 32 + 55,85 = 151,85 \text{ g/mol}$$

$$C_p(\text{FeSO}_4)_{70^\circ\text{C}} = 0,6056 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}} = 0,1449 \frac{\text{kcal}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O})_{70^\circ\text{C}} = 4,19 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}} = 1,001 \frac{\text{kcal}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$$

$$x = \% \text{ peso de la disolución} = 22,15 \frac{\text{g Fe}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1015 \text{ g}} = 0,0218 \frac{\text{g Fe}}{\text{g}}$$

$$19,2 \text{ Fe(II)} + 2,95 \text{ Fe(III)} = 22,15 \text{ g Fe/l}$$

$$C_p(\text{solución}) = (1 - x) \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + x \cdot C_p(\text{sóluto}) \quad \text{ec. 52}$$

$$C_p(\text{solución}) = (1 - 0,0218) \cdot 4,19 + 0,0218 \cdot 0,6056 = 4,12 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$$

- $T_E = \text{incógnita}$

La temperatura de entrada es la temperatura de alimentación del reactor que se va a determinar del balance de energía.

- $T_S = 70^\circ\text{C} = 343 \text{ K}$

Es la temperatura de la corriente de salida del reactor, dicha temperatura es la temperatura de trabajo del reactor. Como ya se ha definido anteriormente es de 70°C , valor al cual la reacción de lixiviación del concentrado de arsenopirita-oro con sulfato férrico, tiene una mejor cinética.

Sustituyendo los valores calculados en la ecuación se obtiene el valor de temperatura que estamos buscando.

$$m_T \cdot C_p \cdot (T_E - T_S) + \left(325,27 \frac{\text{kJ}}{\text{min}} \right) = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_T = 281946,7 \frac{\text{g}}{\text{min}} = 16916,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 281,95 \frac{\text{kg}}{\text{min}} \\ C_p = 4,12 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \\ T_S = 70^\circ\text{C} = 343 \text{ K} \end{array} \right.$$

$$281,95 \frac{kg}{min} \cdot 4,12 \frac{kJ}{K \cdot kg} \cdot (T_E - 343 K) + \left(325,27 \frac{kJ}{min} \right) = 0$$

$$(1161,63 \cdot (T_E - 343)) + (325,27) = 0$$

$$1161,63 \cdot T_E - 398440,46 + 325,27 = 0$$

$$T_E = 342,72 K = 69,72^\circ C$$

Se obtiene un valor de temperatura de entrada en el reactor de $69,72^\circ C$, lo que significa que la corriente de entrada tiene que estar a dicha temperatura para que dentro del reactor toda la mezcla se encuentre a $70^\circ C$.

Para que la corriente de entrada alcance la temperatura necesaria, se tiene que calentar previamente a su introducción en el reactor, desde una temperatura de $30^\circ C$ (temperatura de la corriente de salida del biorreactor) hasta una temperatura de $69,72^\circ C$.

El sistema a emplear para dicho calentamiento va a constar de dos intercambiadores de calor.

Intercambiador 1:

La corriente de salida del reactor se encuentra a una temperatura superior a la deseada, $70^\circ C$, ya que en el siguiente paso del proceso se necesita una temperatura inferior, $30^\circ C$, esto quiere decir, que es necesario el enfriamiento de la corriente de salida del reactor. La pérdida de calor que se produce con el enfriamiento puede ser utilizada para el precalentamiento de la corriente de entrada al reactor o corriente de alimentación, la cual se encuentra a una temperatura de $30^\circ C$, inferior a la necesaria ($69,72^\circ C$), es decir, la temperatura a la que tiene que estar la corriente de entrada del reactor es superior a la que está naturalmente.

Como se tiene un fluido caliente (corriente de salida del reactor) que se necesita enfriar y un fluido frío (corriente de entrada del reactor) que se necesita calentar, se puede usar la energía liberada en el enfriamiento del fluido caliente, en calentar el fluido frío. Este es el objetivo del intercambiador 1.

Gracias a este primer intercambiador se va a reducir la diferencia de temperatura entre la salida del biorreactor y la entrada al reactor, pero con este precalentamiento no se alcanza la temperatura deseada, $69,72^\circ C$, por ello es necesario un segundo intercambiador.

Intercambiador 2:

Este va a calentar la corriente de entrada del reactor hasta una temperatura de $69,72^{\circ}\text{C}$, temperatura de entrada necesaria. En fluido calefactor empleado va a ser agua.

Una vez dentro del reactor, gracias a la generación de calor de la reacción exotérmica, se va a mantener la mezcla a la temperatura de trabajo del reactor, 70°C . Para que no exista pérdida de calor en el reactor, el tanque tiene que estar perfectamente aislado térmicamente.

En la ilustración 34 queda representado esquemáticamente todo el proceso y se puede observar de manera más clara el objetivo de los intercambiadores de calor y la posición de los mismo dentro del proceso.

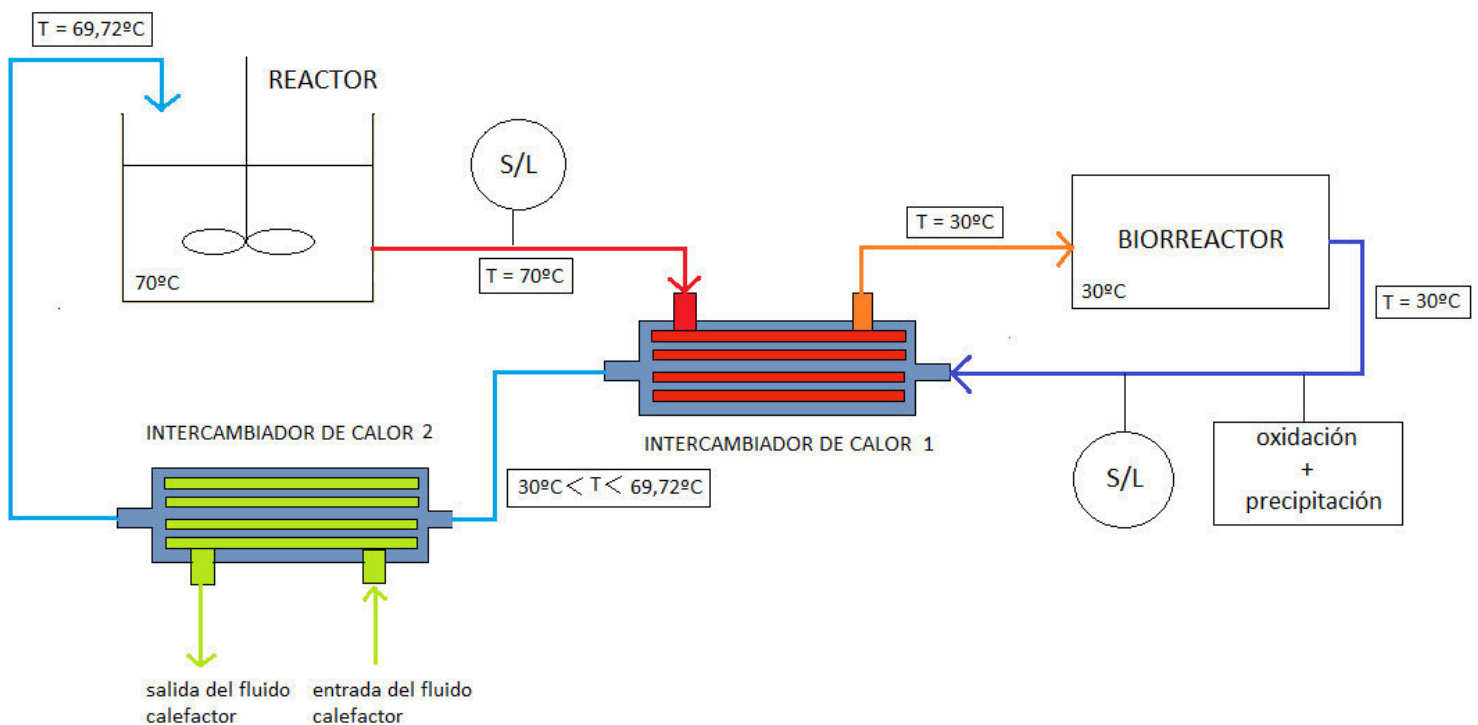


Ilustración 34. Representación esquemática del balance de energía del proceso

5.3. Dimensionado

5.3.1. Alimentación: tolva y tornillo sinfín

Capacidad de la tolva: dicha capacidad se va a determinar para cargar la misma cada 5 días, por tanto, conocida la capacidad de tratamiento 10 t/día, es posible determinar la capacidad de la tolva.

$$10 \frac{t}{\text{día}} \cdot 5 \text{ día} = 50 \text{ toneladas}$$

La tolva va a tener una capacidad de aproximadamente 50 toneladas, realizando su carga cada 5 días. El volumen de la misma será de 1000 l, puesto que su densidad es $\rho_{FeAsS} = 5 - 6 \frac{g}{cm^3} = 5 - 6 \frac{kg}{m^3}$:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{5000 \text{ kg}}{5 \frac{kg}{l}} = 1000 \text{ l} = 1 \text{ m}^3$$

El material de la tolva va a ser de acero inoxidable y la forma de la misma será de pirámide invertida (ilustración 35), ya que esta forma evita la compactación o apuntalamiento del sólido dentro de la tolva. Hay que considerar que el material debe de estar suelto dentro de la misma.

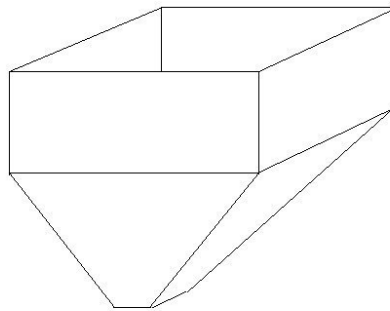


Ilustración 35. Forma aproximada de la tolva de alimentación o carga

El tornillo sinfín va a suministrar el sólido deseado al reactor, la cantidad de dicho sólido depende directamente de la capacidad de tratamiento.

$$10 \frac{t}{\text{día}} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{1 t} \cdot \frac{1 d}{24 h} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 6,94 \frac{kg}{\text{min}}$$

Se introducen 6,94 kg de concentrado al minuto de manera dosificada mediante el tornillo sinfín.

5.3.2. Tanque (dimensiones, material, espesor pared)

Para el diseño del reactor de lixiviación de $51,39 \text{ m}^3$ de volumen efectivo usado en este trabajo se seleccionó un diseño estándar de un reactor de tanque agitado, el cual tiene como dimensiones características el diámetro del tanque (D_t), la altura de la mezcla (H), altura total del tanque (H_t) y el espacio libre entre la parte superior del líquido y la parte superior del tanque (H_s)

Las relaciones que se siguen para el dimensionado del mismo son las presentes en la tabla VL. [25]

Tabla XL. Relaciones para el dimensionado del tanque. [25]

$\frac{H}{D_t} = 1$
$H_t = 1,5 \cdot D_t$
$0,1H_t < H_s < 0,5H_t$

Donde:

$D_t = \text{diámetro tanque}$

$H = \text{altura mezcla}$

$H_t = \text{altura tanque}$

$H_s = \text{espacio libre entre el líquido y la parte superior del tanque}$

La forma del tanque a diseñar es un cilindro, por tanto, es necesario conocer la ecuación del volumen de un cilindro. Una vez conocida dicha ecuación y partiendo del volumen de mezcla, se puede calcular el diámetro del tanque y la altura de la mezcla, gracias a las relaciones indicadas (tabla XL) y al volumen del cilindro.

Se han realizado los cálculos suponiendo que la forma del tanque es un cilindro de base recta (horizontal) para facilitar los cálculos, pero realmente la forma del tanque no es así. El fondo del mismo es esférico debido a que en las esquinas de los tanques de sección cuadrada al ser zonas tranquilas, dan origen a decantaciones y zonas muertas que afectan la homogeneidad de la suspensión. La forma del tanque es la mostrada en la ilustración 36.

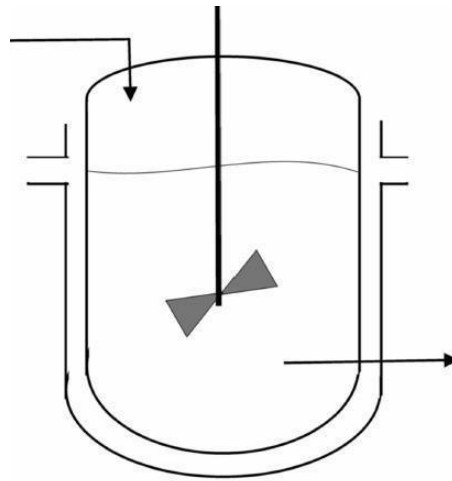


Ilustración 36. Forma general del tanque diseñado

Haciendo uso de las relaciones de la tabla XL, se va a proceder a dimensionar el tanque.

$$V_{mezcla} = 51,39 \text{ m}^3$$

Volumen de un cilindro $\rightarrow V = \pi \cdot r^2 \cdot H = \frac{\pi \cdot D_t^2 \cdot H}{4}$

$$\frac{H}{D_t} = 1 \rightarrow H = D_t \rightarrow V = \frac{\pi \cdot D_t^3}{4} \rightarrow 51,39 \text{ m}^3 = \frac{\pi \cdot D_t^3}{4} \rightarrow D_t = 4,03 \text{ m} \sim 4 \text{ m}$$

$$H = D_t = 4 \text{ m}$$

Una vez calculado el diámetro del tanque y la altura de la mezcla se procede a calcular la altura del tanque, haciendo uso de nuevo de la relación (tabla 43).

$$H_t = 1,5 \cdot D_t = 1,5 \cdot 4 = 6 \text{ m}$$

$$H_t = 6 \text{ m}$$

Por último se comprueba si se cumple la relación entre la altura del tanque y el espacio libre entre el líquido y la parte superior del tanque.

$$0,1H_t < H_s < 0,5H_t \rightarrow 0,6 < H_s < 3$$

El valor de H_s tiene que estar entre $0,6 \text{ m}$ y 3 m para cumplir la relación, para comprobar si la cumple se calcula su valor.

$$H_s = H_t - H = 6 - 4 = 2 \text{ m}$$

$$H_s = 2 \text{ m}$$

$$H_s = 2 \text{ m} \rightarrow \frac{H_s}{H_t} \cdot 100 = \frac{2}{6} \cdot 100 = 33 \% \text{ aprox}$$

Como se observa $H_s = 2 \text{ m}$, por tanto, cumple la relación definida.

Las dimensiones finales del tanque (cilindro) se muestran en la tabla XLI:

Tabla XLI. Dimensiones finales del tanque

D_t	4 m
H	4 m
H_t	6 m
H_s	2 m

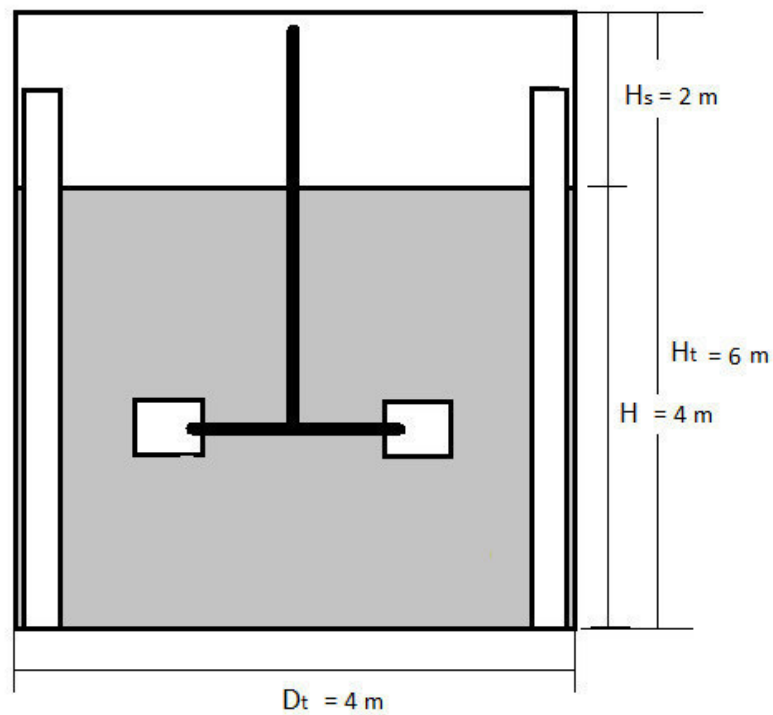


Ilustración 37. Tanque diseñado con sus dimensiones principales

Como se ha podido comprobar en el cálculo de las dimensiones del tanque, el volumen del tanque va a ser mayor al volumen de la mezcla, ya que queda un espacio libre sin mezcla (H_s). Esto da lugar a que solo se utilice un % del volumen total del tanque, teóricamente dicho porcentaje debe encontrarse entre el 60% y 75%.

Se va a calcular el volumen total del tanque (V_t).

$$V_t = \frac{\pi \cdot D_t^2 \cdot H_t}{4} = \frac{\pi \cdot 4^2 \cdot 6}{4} = 75,4 \text{ m}^3$$

$$V_t = 75,4 \text{ m}^3$$

Se procede a determinar el % de volumen utilizado respecto al volumen total del tanque.

$$\frac{V_{mezcla}}{V_{total}} \cdot 100 = \frac{51,39 \text{ m}^3}{75,4 \text{ m}^3} \cdot 100 = 68,16 \%$$

Se utiliza un 68,16% del volumen total del tanque, valor que se encuentra dentro del rango teórico indicado.

Material

Se ha elegido como material de todos los componentes metálicos que constituyen el tanque, el acero inoxidable austenítico 316, debido a los pH extremadamente ácidos del medio de trabajo. Por tanto el tanque diseñado para la reacción de lixiviación con sulfato férrico será de acero inoxidable austenítico de grado 316. Así como la tapadera del mismo, ya que el reactor va a ir tapado para evitar la pérdida de calor dentro del tanque.

Espesor pared

El espesor de la pared del tanque, cuyo diámetro es de 4 m, debe tener un espesor de pared de aproximadamente 12 mm, siguiendo la tabla XXV.

5.3.3. Agitador

5.3.3.1. Tipo de agitador [29]

Para la elección del agitador mediante el diagrama mostrado en la ilustración 24, es necesario conocer la viscosidad de la mezcla que hay dentro del reactor, así como el volumen de dicha mezcla.

Volumen de la mezcla

$$V = 51,39 \text{ m}^3$$

Viscosidad de la mezcla [10]

La ecuación mostrada a continuación, es válida para fase dispersa muy diluida. Se considera suspensión diluida cuando la fracción volumétrica (concentración volumen por volumen) es inferior a 10%

$$\frac{\mu_s}{\mu_f} = (1 + \lambda \cdot \varphi) \quad \text{ec.53}$$

μ_s = viscosidad de la mezcla resultante

μ_f = viscosidad de la fase continua

λ = viscosidad intrínseca (para esferas rígidas es 2,5)

φ = fracción volumétrica de sólido

Vamos a comprobar si es una suspensión diluida:

$$D_p = 2,5\% = \frac{2,5 \text{ g cdo (FeAsS)}}{100 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ l FeAsS}}{6000 \text{ g FeAsS}} = \frac{4,17 \cdot 10^{-3} \text{ l cdo}}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\rho_{\text{FeAsS}} = 6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ l}} = 6000 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

$$\% \frac{V}{V} = \frac{4,17 \cdot 10^{-3} \text{ l cdo}}{1 \text{ l disolución}} \cdot 100 = 0,417\% < 10\%$$

Estamos hablando de una suspensión diluida, por lo que es aplicable la ecuación.

De la ecuación 53 se sabe que:

μ_s = nuestra incógnita

μ_f = viscosidad de la disolución de sulfato férrico, 20 g/l a 70°C

$\lambda = 2,5$

$\varphi = 4,17 \cdot 10^{-3}$

Se va a determinar la viscosidad de la disolución para poder obtener el valor de nuestra incógnita.

Calculo de la μ_f = viscosidad de la disolución de sulfato férrico, 20 g/l a 70°C [35]

Esta ecuación permite la determinación de la viscosidad, en $Pa \cdot s$, a cualquier temperatura y cualquier concentración.

$$\mu = 10^{-3} \cdot e^{a \cdot C^b} \cdot e^{\left[\frac{\Delta E}{R} \cdot \left(\frac{1}{273,15} - \frac{1}{T} \right) \right]} \quad ec. 54$$

$$\left(\begin{array}{l} a = 19,98 \\ C: \text{concentración} \left(\frac{kg}{kg} \right) = 20 \frac{g}{l} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1015 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 0,0197 \frac{kg}{kg} \\ b = 1,958 \\ -\Delta E = 56,899 \cdot C + 15,436 = 56,899 \cdot 0,0197 + 15,436 = 16,56 \frac{kJ}{mol} \\ \quad \quad \quad = 16560 \frac{J}{mol} \\ R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} \\ T = 70^\circ C = 273,15 + 70 = 343,15 \text{ K} \end{array} \right.$$

$$\mu = 10^{-3} \cdot e^{19,98 \cdot 0,0197^{1,958}} \cdot e^{\left[\frac{-16560}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{273,15} - \frac{1}{343,15} \right) \right]} = 2,278 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot s$$

$$\mu_f = 2,278 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot s$$

Ahora es posible calcular la viscosidad de la mezcla:

$$\frac{\mu_s}{\mu_f} = (1 + \lambda \cdot \varphi) \quad ec. 53$$

$$\frac{\mu_s}{2,278 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot s} = (1 + 2,5 \cdot 4,17 \cdot 10^{-3}) \rightarrow \mu_m = 2,302 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot s$$

$$\mu_s = 2,302 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot s$$

Ya se tiene los dos valores necesarios para poder situarnos dentro del diagrama.

Viscosidad de la mezcla, $\mu_s = 2,302 \cdot 10^{-4} Pa \cdot s = 2,302 \cdot 10^{-4} \frac{N \cdot s}{m^2}$

Volumen de mezcla: $51,39 m^3$

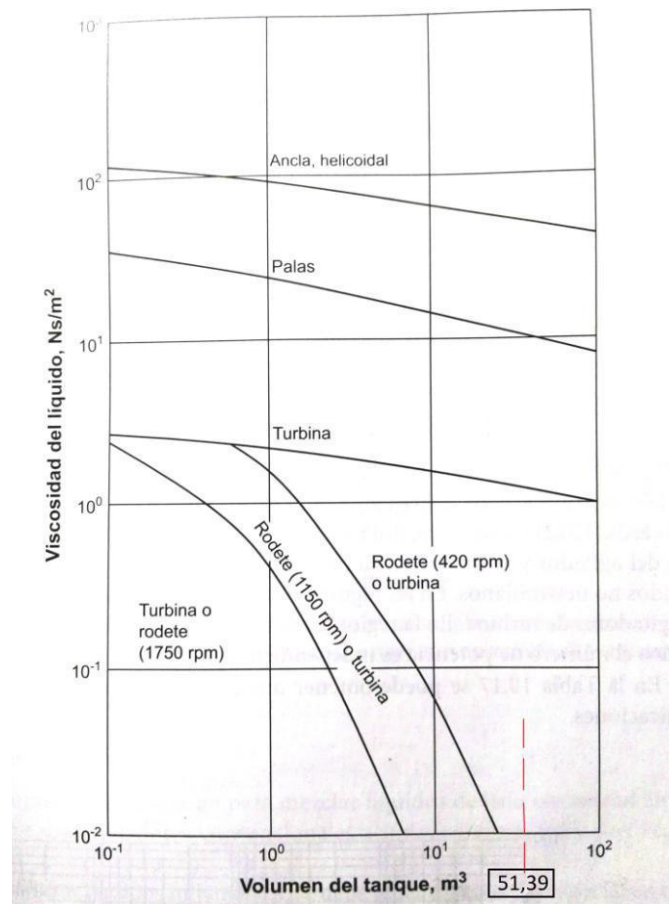


Ilustración 24. Punto de trabajo del reactor diseñado con la mezcla de trabajo

Como se puede observar nos salimos del eje y en cuanto al valor de viscosidad de la mezcla, pero se puede intuir que para el volumen de mezcla corresponde una agitación que puede ser mediante turbinas o mediante rodets. Ya que el punto de trabajo se encontraría entre dicha líneas.

Se decide trabajar con rodets y dentro los tipos principales de rodets que se usan para números de Reynolds elevados (baja viscosidad), se elige turbina de aspa plana montada en disco, con un número de seis palas, ya que este tipo de agitador puede operar en un rango muy amplio de viscosidades del líquido que se desea agitar, y su construcción es bastante sencilla (ilustración 38).

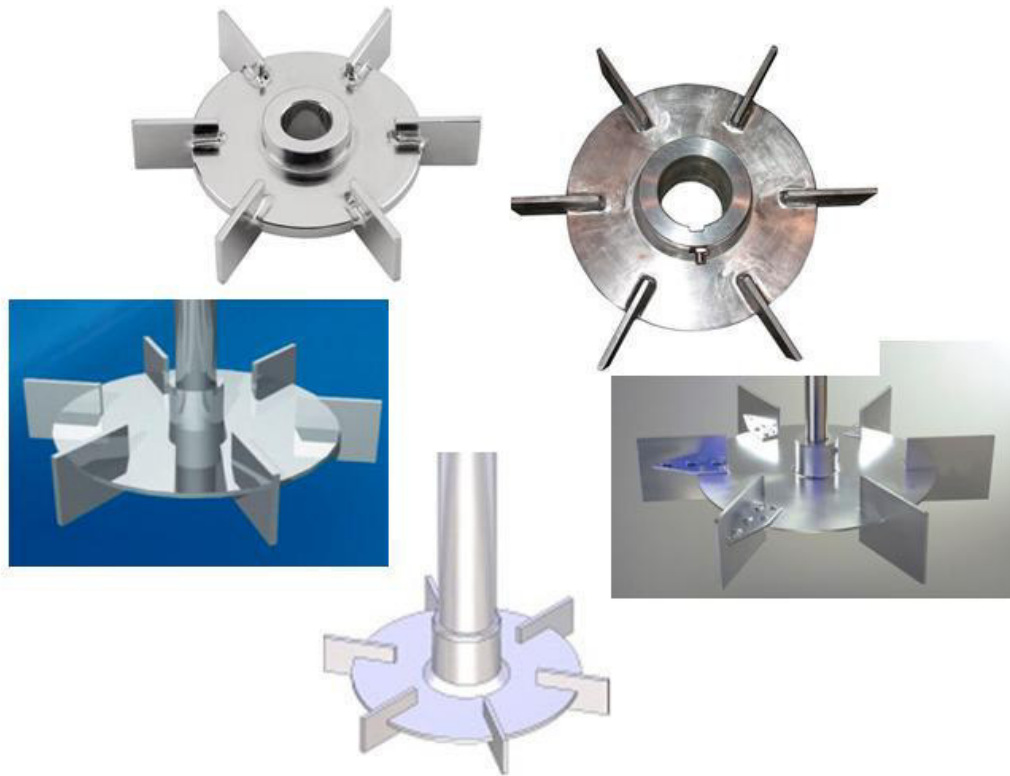


Ilustración 38. Turbina de aspa plana montada en disco, con seis palas. Modelo Rushton

5.3.3.2. Dimensiones agitador [25]

Para el dimensionado del agitador constituyente del tanque de $51,39 \text{ m}^3$ de volumen efectivo usado en este trabajo, se seleccionó un agitador con turbina de aspa plana montada en disco, con seis palas (Rushton (radial)).

Las dimensiones características de este agitador son: diámetro de la hoja (D_a), diámetro del espacio libre o hueco entre el rotor y el cuerpo de la hoja (D_d), ancho de la hoja o aspa (L), espesor de la hoja o aspa (W), altura desde el fondo del tanque hasta el punto más bajo de las hojas o aspas (C) y ancho del deflector (J) (ilustración 40).

En base al diámetro del tanque calculado (D_t), se va a dimensionar el agitador siguiendo la tabla XLII de proporciones básicas.

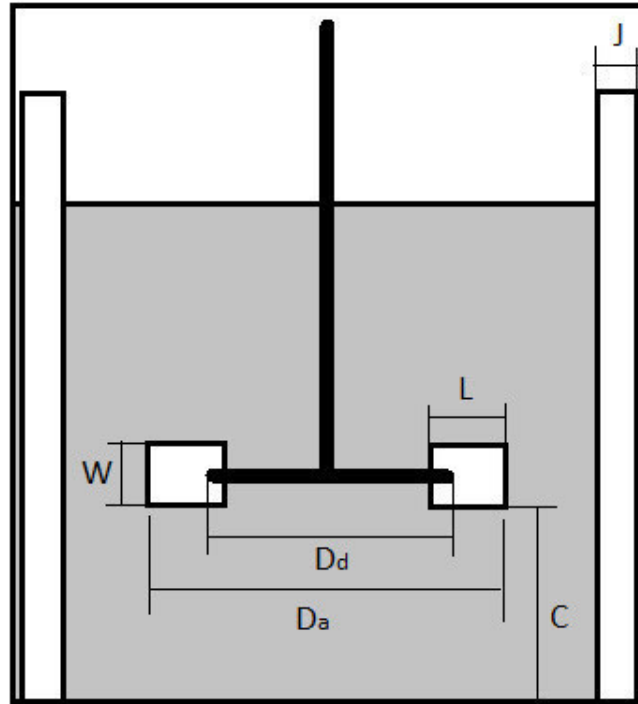


Ilustración 39. Indicación de las dimensiones principales del agitador

D_a = diámetro de la hoja

D_d = diámetro del espacio libre o hueco entre el rotor y el cuerpo de la hoja

L = ancho de la hoja o aspa

W = espesor de la hoja o aspa

C = altura desde el fondo del tanque hasta el punto más bajo de las aspas

J = ancho del deflector

Tabla XLII. Relaciones para el dimensionado del agitador

$\frac{D_a}{D_t} = 0,3 \text{ a } 0,5$	$\frac{D_d}{D_a} = \frac{2}{3}$
$\frac{H}{D_t} = 1$	$\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}$
$\frac{C}{D_t} = \frac{1}{3}$	$\frac{J}{D_t} = \frac{1}{12}$
$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}$	

Para determinar cada una de las dimensiones características basta con aplicar las relaciones, partiendo de un valor de $D_t = 4 \text{ m}$.

$$D_a = 0,3 \cdot D_t = 0,3 \cdot 4 = 1,2 \text{ m}$$

$$C = \frac{1}{3} D_t = \frac{1}{3} \cdot 4 = 1,33 \text{ m}$$

$$W = \frac{1}{5} D_a = \frac{1}{5} \cdot 1,2 = 0,24 \text{ m}$$

$$D_d = \frac{2}{3} D_a = \frac{2}{3} \cdot 1,2 = 0,8 \text{ m}$$

$$L = \frac{1}{4} D_a = \frac{1}{4} \cdot 1,2 = 0,3 \text{ m}$$

$$J = \frac{1}{12} D_t = \frac{1}{12} \cdot 4 = 0,33 \text{ m}$$

Ya se tienen todos los valores de todas las dimensiones características del agitador elegido, estos valores se plasman en la ilustración 40, donde se pueden observar el valor correspondiente a cada dimensión, quedando el agitador perfectamente dimensionado.

Tabla XLIII. Dimensiones finales del agitador

D_a	1,2 m
C	1,33 m
W	0,24 M
D_d	0,8 m
L	0,3 m
J	0,33 M

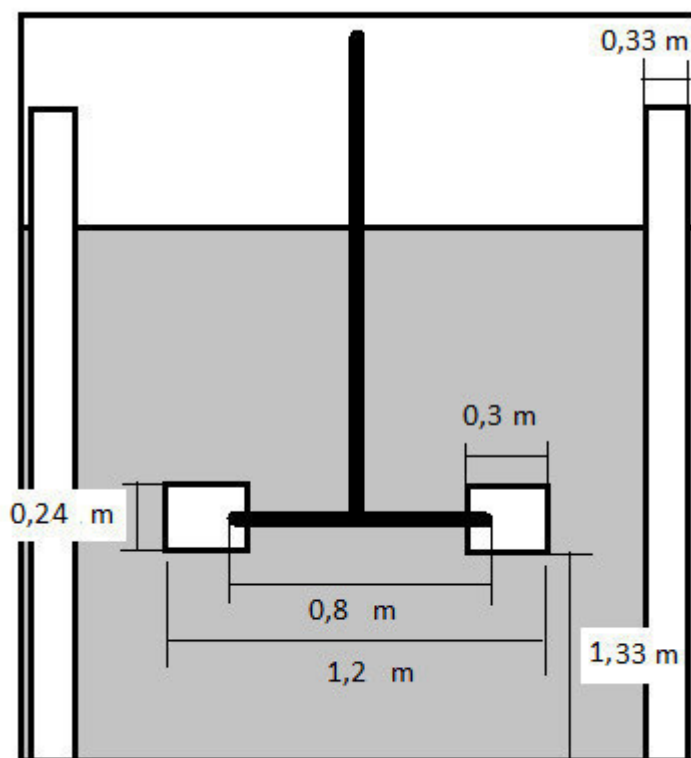


Ilustración 40. Agitador dimensionado

5.3.3.3. Cálculo de la potencia del agitador [25]

Se desea mezclar perfectamente una disolución de sulfato férrico con un concentrado de arsenopirita-oro, quedando en todo momento el sólido en suspensión.

Para calcular la potencia se emplea la siguiente fórmula:

$$P = K_T \cdot N^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho \quad \text{ec. 55}$$

P = potencia

K_T = constante

N = velocidad del motor en rps

D_a = diámetro de la turbina en metros

ρ = densidad en kg/m^3

- En la tabla XLIV se muestran los valores de las constante K_L y K_T para tanques que tienen cuatro deflectores en la pared del tanque, cuya anchura es igual al 10% del diámetro del tanque.

Tabla XLIV. Valores de las constantes K_L y K_T para tanques que tiene cuatro deflectores en la pared del tanque, cuya anchura es igual o menor al 10% del diámetro del tanque. [25]

Tipo de impulsor	K_L	K_T
<i>Impulsor hélice, tres palas</i>		
<i>Paso 1.0</i>	41	0,32
<i>Paso 1.5</i>	48	0,87
<i>Turbina</i>		
<i>Disco de seis palas</i>	65	5,75
<i>Seis palas inclinadas</i>	— — — — —	1,63
<i>Cuatro palas inclinadas</i>	44,5	1,27
<i>Paleta plana, dos palas</i>	36,5	1,70
<i>Impulsor HE-3</i>	43	0,28
<i>Ancla</i>	300	0,35

En este caso se trata de un impulsor de turbina de disco con seis palas, en régimen turbulento, a lo que le corresponde un valor de $K_T = 5,75$.

- Cálculo de N [8]

$$V_p = \pi \cdot D_a \cdot N \quad \text{ec. 56}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_p = \text{velocidad periférica, m/s} \\ D_a = \text{Diámetro del agitador en metros} \\ N = \text{velocidad del motor en revoluciones por minuto, rps} \\ \pi = 3,141592 \end{array} \right.$$

El valor de velocidad periférica según la tabla XLV, para una disolución a concentración ligera: 10 – 20% *máximo* es de 4 – 5 m/s, por tanto sustituyendo en la ecuación ya es posible determinar las revoluciones por segundo del agitador.

Tabla XLV. Velocidades periféricas y caudales para cada aplicación. [8]

Tipo de mezcla	Velocidad en m/s	Caudal en lotes/hora
Mantener en suspensión, circulación. Prob. Sed. Lenta	0,5 – 1,5	50 – 200
Mantener en suspensión, circulación. Prob. Sed. Rápida	1,5 – 2,5	200 – 300
Homogeneización liq-liq	2,5 – 4	300 – 400
Homogeneización liq-liq con densidades similares	4 – 5	400 – 700
Disolución a concentraciones ligeras: 10-20% máximo	4 – 5	400 – 700
Homogeneización liq-liq con densidades muy diferentes	5 – 8	700 – 1000
Disolución a concentraciones fuertes: hasta 50%	5 – 8	700 – 1000
Dispersión líq-sól. (fácil)	8 – 10	80 – 100
Dispersión difícil, emulsión y empastados	15 – 25	80 – 100

$$5 = \pi \cdot 1,2 \cdot N \rightarrow N = \frac{5}{\pi \cdot 1,2} = 1,33 \text{ rps}$$

$$N = 1,33 \text{ rps} = 79,58 \text{ rpm}$$

Ya se conocen todos los valores necesarios para obtener la potencia del agitador según la ecuación x

$$K_T = 5,75$$

$$N = 1,33 \text{ rps}$$

$$D = 1,2 \text{ m}$$

$$\rho = 1040 \text{ kg/m}^3$$

$$P = 5,75 \cdot 1,33^3 \cdot 1,2^5 \cdot 1040 = 35007,6 \text{ W} = 35,01 \text{ kW}$$

$$P = 35,01 \text{ kW}$$

$$V = 51,39 \text{ m}^3$$

$$P = \frac{35,01 \text{ kW}}{51,39 \text{ m}^3} = 0,68 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}$$

5.3.3.4. Deflectores

El ancho del deflector es normalmente equivalente a $1/10$ ó $1/12$ del diámetro del tanque, es decir, $0,4\text{ m}$ ó $0,33\text{ m}$, según el diámetro de nuestro tanque ($D_t = 4\text{ m}$).

$$\frac{D_t}{10} = \frac{4}{10} = 0,4\text{ m}$$

$$\frac{D_t}{12} = \frac{4}{12} = 0,33\text{ m}$$

El dimensionado de los deflectores se ha realizado anteriormente (apartado 4.2.3.1. Dimensiones agitador), donde se ha determinado que el ancho del mismo es de $J = 0,33\text{ m}$, dentro de los rangos medios establecidos.

Por tanto, nuestro reactor va a tener cuatro deflectores colocados en la pared interna del mismo a una distancia de 90° , con una anchura de $0,33\text{ m}$ cada uno de ellos. El material de los deflectores será el mismo que el del tanque, es decir, acero inoxidable austenítico de grado 316.

5.3.4. Sistema de calefacción.

Con toda la información aportada en el apartado 4.2.5 y el balance de energía realizado, ya se ha explicado la decisión tomada con respecto al sistema de calefacción elegido.

El sistema consta de dos intercambiadores de calor, el primero de ellos se utiliza para precalentar la corriente de entrada del reactor aprovechando el calor que se elimina al bajar la temperatura de la corriente de salida del reactor de 70°C a 30°C . Gracias a esta diferencia de temperatura la corriente de entrada aumenta su temperatura disminuyendo así la energía necesaria para conseguir la temperatura deseada. Gracias a la introducción de este intercambiado el sistema es más eficiente energéticamente.

El segundo intercambiador trabaja con la corriente de entrada y con un fluido calefactor, el cual tiene como objetivo aumentar la temperatura de la corriente de entrada hasta el valor deseado, $69,72^\circ\text{C}$.

La elección de este sistema se basa en el aprovechamiento de la energía retirada de la corriente de salida del reactor.

Como fluido calefactor del intercambiador dos se ha elegido agua, ya que gracias a sus óptimas propiedades termodinámicas y fisicoquímicas, el

agua es un medio de transferencia térmica ideal. Circuitos cerrados de agua caliente en fase líquida son una excelente opción para procesos de calentamiento indirecto de hasta aproximadamente 300 °F/149°C. Ya que el agua es usada en un circuito cerrado sin alimentación directa de una fuente de agua externa.

5.3.5. Aislamiento térmico elegido

Una vez conocido el sistema de calefacción y el funcionamiento del reactor en cuanto a temperatura, aparece la necesidad de aislar el tanque térmicamente, debido a que la temperatura de trabajo se tiene que mantener constante y evitar su cambio en todo el tiempo de reacción. Para conseguir dicho objetivo es necesario el aislamiento térmico del tanque y para ello se han mostrado las posibilidades y la importancia de la misma en apartados anteriores.

Con la información aportada y según las características y aplicaciones de los diferentes tipos del aislante lana de roca, es posible utilizar los tres tipos descritos, ya que todos pueden ser usados para nuestro caso, al tratarse del aislamiento de un tanque. Observando los valores de conductividad para la temperatura de trabajo del reactor, nos encontramos en el rango de 50 – 100°C, donde como se puede observar en las tablas XXVI, XXVII y XXVIII, los valores de conductividad térmica son muy similares, de ahí la posibilidad de elegir cualquiera de los tres, ya que todos van a solventar el problema planteado.



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO

6. CONCLUSIONES

PETICIONARIO: **ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
C/ VIRGEN DE ÁFRICA, 7
41011 – SEVILLA**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2016**

AUTOR: **MARÍA LOZANO PEREA**

Las aportaciones más importantes obtenidas tras la finalización de este trabajo pueden ser clasificadas de la siguiente forma:

- Determinación del volumen del reactor en función de la alternativa elegida.
- Determinación de la demanda de agente lixivante.
- Determinación de las cantidades de reactivos y productos a lo largo del proceso, es decir, el balance de materia.
- Determinación del balance de energía dentro del reactor.
- Diseño de los equipos y sistemas que conforman el reactor, tanto materiales como tipos y dimensiones de los mismos.

Alimentación al reactor

Tanque

Sistema para el mezclado

Sistema de calefacción

Aislamiento térmico

- Destino de los subproductos y residuos de la reacción de lixiviación.

Arsénico

Azufre

En cuanto a la determinación del volumen del reactor en función de la alternativa elegida se han obtenido las siguientes conclusiones:

- El volumen efectivo del reactor es de $51,39 \text{ m}^3$, tomando una capacidad de tratamiento de 10 t/día , con una densidad de pulpa de 2,5%, lo que conduce a un caudal de $277,78 \text{ l/min}$.
- El tiempo medio de reacción va a ser de 185 min , ya que la conversión media se ha supuesto de 0,5, suficiente para obtener buenos resultados en la posterior cianuración.

En relación a la determinación de la demanda de agente lixivante se ha concluido que:

- La cantidad de sulfato férrico necesaria, para una densidad de pulpa de 2,5%, es de $17,05 \text{ g/l}$ pero para evitar que la reacción se quede sin agente lixivante se va a añadir 20 g/l del mismo, de forma continua y evitando siempre que la reacción se detenga por falta de potencial.

En cuanto a las determinación de las cantidades de reactivos y productos a lo largo del proceso, se obtienen las siguientes conclusiones:

- No es necesario añadir externamente sulfato férrico, ya que durante el proceso éste va a intervenir en varias reacciones, dando lugar al final a una cantidad de 20 *g/l* del mismo, cantidad necesaria en la reacción de lixiviación. En primer lugar el Fe(III) pasa a ser Fe(II) en el reactor, quedando también Fe(III) sin reaccionar, debido al exceso añadido; el Fe(II) se transforma en Fe(III) de nuevo en el biorreactor, el cual es empleado como agente precipitante en la reacción de precipitación. El balance de materia realizado muestra que a la entrada del reactor hay 20 *g/l* de sulfato férrico.
- En la reacción de oxidación de arsénico(III) a arsénico(V) es necesario un oxidante, agua oxigenada, la cantidad necesaria de dicho oxidante es de 1,33 *g/l*, el cual se tiene que añadir externamente durante la reacción de oxidación.
- En cuanto al ácido sulfúrico, éste interviene en varias etapas del proceso, en primer lugar se genera como producto en la reacción de lixiviación férrica una cantidad de 5,65 *g/l*. Para la reacción que ocurre en el biorreactor se necesita una cantidad de 16,84 *g/l* de este ácido, de ahí que sea necesario añadir externamente una cantidad del mismo. El ácido sulfúrico vuelve a aparecer en la reacción de precipitación como producto, donde se generan 5,65 *g/l*, por tanto esta cantidad junto con la generada en el reactor, dan lugar a 11,3 *g/l* de ácido, cantidad insuficiente para la entrada al biorreactor. Por tanto, la cantidad de ácido sulfúrico a añadir externamente es de 5,54 *g/l*, o lo que es lo mismo 2216 *kg/d*.

En relación al balance de energía dentro del reactor se ha concluido que:

- La reacción de lixiviación con sulfato férrico es una reacción exotérmica, cuyo calor generado es de $325,27 \frac{kJ}{min}$, lo que conduce a que la corriente de entrada deba de estar a una temperatura de 69,72°C, para que dentro del reactor la mezcla se mantenga a la temperatura de trabajo de 70°C.
- Para calentar la alimentación del reactor se emplea un conjunto de intercambiadores de calor, el primero de ellos va a provechar la energía liberada en el enfriamiento de la corriente de salida desde 70°C hasta 30°C, el cual va a precalentar la corriente de entrada. Para alcanzar la temperatura deseada de 69,72°C, se va a utilizar un segundo intercambiador, cuyo fluido calefactor va a ser agua. Así se consigue calentar la alimentación del reactor.

En cuanto al diseño de los equipos y sistemas que conforman el reactor, tanto materiales como tipos y dimensiones de los mismos, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Alimentación del concentrado al reactor: ésta se realiza mediante un tornillo sinfín, el cual proviene de una tolva de alimentación, ambos son de acero inoxidable austenítico 316. La capacidad de la tolva es de 5 toneladas, con un volumen de 1 m^3 , realizándose su carga cada 5 días. La forma de la tolva es de pirámide invertida para evitar compactación del sólido dentro de la misma. El tornillo sinfín introduce 6,94 kg de concentrado al minuto en el reactor.
- Tanque: se trata de un reactor mezcla completa continuo, la forma del mismo es de tanque agitado. Las dimensiones del tanque son 4 m de diámetro, 4 m de altura de la mezcla y 6 m de altura total del tanque, quedando 2 m libres, sin mezcla. Se ha elegido el acero inoxidable austenítico 316 como material del mismo. Con un espesor de pared de aproximadamente 12 mm. La base del reactor no es plana, sino que posee una forma curva para evitar estancamientos y el tanque está provisto de tapadera para evitar la pérdida de calor de la mezcla reaccionante.
- Sistema para el mezclado: se emplea un agitador de turbina de aspas planas montadas en disco, posee seis aspas y cuatro deflectores de 0,33 m de ancho situados verticalmente en la pared interior del tanque a una distancia de 90° cada uno. El diámetro del agitador es de 1,2 m, las aspas tienen unas dimensiones de 0,24 m de espesor y 0,3 m de ancho. Queda un espacio de 1,33 m desde el fondo del tanque hasta la parte inferior del agitador.

El motor del agitador gira a 1,33 rps, consumiendo una potencia de $0,68\text{ kW/m}^3$.

El material de todos los accesorios que conforman el agitador es acero inoxidable austenítico 316.

- Sistema de calefacción y recuperación de la energía: se ha elegido como sistema de calefacción dos intercambiadores de calor, el primero aprovecha la energía liberada en el enfriamiento de la corriente de salida del reactor para precalentar la alimentación, recuperando así una energía que se perdería sin el uso de este cambiador, y el segundo calienta la alimentación hasta la temperatura deseada de $69,72^\circ\text{C}$.

- Aislamiento térmico: es necesario un aislamiento del tanque para evitar pérdidas de calor y hacer más eficiente el sistema energéticamente. El aislante térmico elegido es aislante lana de roca, el cual permite de manera sencilla su instalación obteniendo resultado muy bueno debido a su baja conductividad térmica.

En relación al destino de los productos de la reacción de lixiviación se ha concluido que:

- El arsénico es tóxico y por tanto hay que tratarlo antes de devolverlo al medio. El arsénico presente en la reacción se encuentra en forma de arsénico(III), su tratamiento para separarlo de la disolución consiste en una oxidación de arsénico(III) a arsénico(V), mediante agua oxigenada y una posterior precipitación del mismo mediante sulfato férrico como agente precipitante, para obtener el arsénico(V) en forma de arseniato férrico. Éste es un precipitado que se separa del resto de la disolución mediante una separación sólido-líquido. Este precipitado se almacena en un tanque de almacenamiento adecuado en el que se acumula hasta conseguir una cantidad determinada. La cantidad de arseniato férrico obtenida en la reacción es de $0,1152 \text{ kg}$ de sólido por kg de concentrado.
- El azufre presente como producto de reacción, es azufre elemental. Éste posee un valor añadido y puede ser vendido como un subproducto de reacción, el cual posee diversas aplicaciones entre las que se encuentra: la obtención de ácido sulfúrico, uno de los ácidos más importante a nivel industrial, como fertilizante para el cultivo y en el proceso de vulcanización del caucho. Estas aplicaciones hacen posible el aprovechamiento de este producto generado. El azufre al estar en estado sólido es fácilmente separable del resto de la disolución mediante una separación sólido-líquido sin previo tratamiento. La cantidad de azufre generada en la reacción es de $0,0492 \text{ kg}$ de S por kg de concentrado.



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO

7. BIBLIOGRAFÍA

PETICIONARIO: **ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
C/ VIRGEN DE ÁFRICA, 7
41011 – SEVILLA**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2016**

AUTOR: **MARÍA LOZANO PEREA**

- [1] AngloGoldAshanti. Colombia. *Colombia, Juntos construimos el futuro*. [consulta: 15 julio 2016]. Disponible en: <http://www.anglogoldashanti.com.co/nuestronegocio/Paginas/perfilcorporativo.aspx>
- [2] CALORCOL lana mineral de roca. *Aislamiento térmico, Tanques*. [consulta: 11 septiembre 2016]. Disponible en : <http://www.calorcol.com/Soluciones/SolucionesT%C3%A9rmicas/AislamientosT%C3%A9rmicos/tabid/128/Default.aspx#tanques>
- [3] CONCEPCIÓN CARAVACA MORENO. *Extracción de Au(CN)₂ mediante la amina primene 81R y mezclas sinérgicas de esta con los derivados organofosforados neutros cyanex 923 Y cyanex 921*. Universidad Complutense de Madrid. Departamento de ciencias de los materiales e ingeniería metalúrgica. Facultad de ciencias químicas. Año 1993.
- [4] Diario digital de dinero . MARION MUELLER. *El mayor yacimiento de oro de Europa se encuentra en Asturias*. OroyFinanzas.com, 22 junio 2011. [consulta: 14 julio 2016]. Disponible en: <https://www.oroym Finanzas.com/2011/06/el-mayor-yacimiento-de-oro-de-europa-se-encuentra-en-asturias/>
- [5] Diario digital del dinero. MARION MUELLER. *Las diez minas de oro más grandes del mundo*. OroyFinanzas.com, 17 septiembre 2012. [consulta: 14 julio 2016]. Disponible en: <https://www.oroym Finanzas.com/2012/09/diez-minas-oro-grandes-mundo/>
- [6] Diario digital del dinero. *10 empresas de producción minera de oro más importantes del mundo en 2014*. OroyFinanzas.com, 18 mayo 2015. [consulta: 14 julio 2016]. Disponible en: <https://www.oroym Finanzas.com/2015/05/10-empresas-produccion-minera-oro-mas-importantes-mundo-2014/>
- [7] EIQ, BUI, TQ Fabio Germán Borgogno. *Compendio de Propiedades Tabla de Entalpía de Formación, Energía Libre de Gibbs y Entropía de Formación de Compuestos Inorgánicos*. Neuquén, Neuquén, Argentina. Versión Primera - Junio de 2010.
- [8] EUROMIX- BACHILLER (MÉXICO). Alta Tecnología Europea. *Conceptos básicos de agitación*. <http://www.euromix.com.mx>. Disponible en: http://euromix.com.mx/pdf/files/conceptos_basicos.pdf)

- [9] Fabian Orellana, Eduardo Ahumada, Claudio Suarez, Gerard Cote y Hernan Lizama. *Estudio termodinámico de parámetros involucrados en la formación de los precipitados de arsénico(V) con Bario(II)*. Universidad Católica de Valparaíso, Instituto de Química, Valparaíso, Chile. 7 Junio 2000.
- [10] Findlay, Alexander. *Química física práctica de Findlay*. Reverté 1979; 1ª ed., 9ª ed. original revisada por B.P. Levitt.
- [11] Garrita, A., Chamizo, J.A. Química. Estados Unidos, Addison Wesley Iberoamericana, 1994. Disponible en: <http://genesis.uag.mx/edmedia/material/quimicall/pdf/acidosulfurico.pdf>
- [12] Gold Investing news. *10 Top Gold-producing Companies.*, July 13, 2016. [consulta: 14 julio 2016]. Disponible en: http://investingnews.com/daily/resource-investing/precious-metals-investing/gold-investing/barrick-newmont-anglogold-goldcorp-kinross-newcrest/?nameplate_category=Gold%20Investing
- [13] GROUDEV, S.N. "Differences between fims of *Thiobacillus ferrooxidans* with respect to their ability to oxidize ferrous iron", Dolk. Blog. Akad. Nank., 34, 10, 1437, (1981).
- [14] Iglesias, N., & Carranza, F. (1996). *TREARTMENT OF A GOLD BEARING ARSENOPYRITE CONCENTRATE BY FERRIC SULPHATE LEACHING*. Pergamon Minerals Engineering, 9(3), 317-330.
- [15] ISOVER. SAINT-GOBAIN. *Aislamiento térmico, información general*. [consulta: 11 septiembre 2016]. Disponible en : <http://www.isover-aislamiento-tecnico.es/Industria/Aplicaciones/Aislamiento-termico/Informacion-general>.
- [16] Juan David Ospina Correa, Laura Osorno Bedoya, Jim Giraldo Builes, Erica Mejía Restrepo y Marco Antonio Márquez Godoy. *Aplicaciones biotecnológicas en minería aurífera: Estado del arte sobre la oxidación bacteriana de arsenopirita (FeAsS)*. 4 Agosto 2011.
- [17] Juan Lorenzo Tallafigo. *Lixiviación férrica de un concentrado global de Cu, Zn, Pb*. Trabajo fin de grado facultad de química. Septiembre 2016.
- [18] LEVENSPIEL, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Tercera edición. México: Limusa Wiley, 2004. ISBN: 968-18-5860-3. Capítulo 11.
- [19] LEVENSPIEL, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Tercera edición. México: Limusa Wiley, 2004. ISBN: 968-18-5860-3. Capítulo 25. Pág 566-576.

- [20] Ministerio de Energía y Minas. Perú. [Consulta: 8 Septiembre 2016] Disponible en: <http://www.minem.gob.pe/>
- [21] Ministerio de Minería y Metalurgia. Estado Plurinacional de Bolivia [Consulta: 8 Septiembre 2016] Disponible en: <http://www.mineria.gob.bo/>
- [22] Minitab. *Ganando con Minitab: Newcrest Mining Limited*. [consulta: 15 julio 2016]. Disponible en: <https://www.minitab.com/es-mx/Case-Studies/Newcrest-Mining-Ltd/>
- [23] Navarro, P., Vargas, C., Araya, E., Martín, I., & Alguacil, F. J. (2004). *Precipitación de arsénico desde efluentes metalúrgicos*.
- [24] Nicolás J. Scenna y col. *Modelado, Simulación y Optimización de procesos químicos*. ISBN: 950-42-0022-2-©1999. Capítulo VIII. Estimación de propiedades termodinámicas.
- [25] Noé Bautista, Ariadna Martínez, Kelvyn Sánchez. *Diseño mecánico de equipos*. Instituto Tecnológico de Orizaba. Disponible en: <https://es.scribd.com/doc/101093358/35272890-Calculo-de-Tanque-Agitador>
- [26] Rafael Camarillo- Prof. Ayud. Departamento de ingeniería química. *Tema 14. Reactores químicos*. Facultad de ciencias del medioambiente. [Consulta: 25 agosto 2016]. Disponible en: <http://www.uclm.es/profesorado/rafaelcamarillo/esp/Presentaci%F3n%20tema%2014%20simple.pdf>
- [27] Ramón González, Juan C. Gentina, Fernando Acevedo . *Optimisation of the solids suspension conditions in a continuous stirred tank reactor for the biooxidation of refractory gold concentrates*. Universidad Católica de Valparaíso – Chile. 5 diciembre 2003. Electronic Journal of Biotechnology ISSN: 0717-3458 26
- [28] Rankia. *¿Cuánto oro hay en el mundo y en qué manos está?. Amparo Sisternes* (04/03/2014). [consulta: 14 julio 2016].:Disponible en: <http://www.rankia.com/blog/materias-primas/2186122-cuanto-oro-hay-mundo-que-manos-esta>
- [29] RAY SINNOTT, GAVIN TOWLER. *Diseño en ingeniería química*. Traducción de la quinta edición original; versión española traducida por José Costa López, Jordi Bonet Ruiz, Antonio Pinto Lona y Francisco José España Maraver. Barcelona: Reverté, 2012. ISBN: 978-84-291-7199-0

- [30] Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney . *Perry Manual de Ingeniero Químico*. 6° Edición, McGraw Hill, México 1994, Tomo I, p.p. 3-155 – 3-162.
- [31] Sand W. and Gehrke T. 2006. *Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria*. Research in Microbiology, Vol. 157. 49–56.
- [32] Schippers, A. and Sand, W. 1999. *Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur*. Applied And Environmental Microbiology. Vol. 65. 319–321.
- [33] Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M., 2015. *Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review*. 26 noviembre 2014. Ecotoxicology and Environmental Safety. ELSEVIER.
- [34] Sociedad de Investigación y Explotación Minera de Castilla y León (SIEMCALSA). Junta de Castilla y León. *Los minerales industriales en Castilla y León*. Pág 10.
- [35] Vincent F. Chevrier, Richard Ulrich, Travis S. Altheide. *Viscosity of liquid ferric sulfate solutions and application to the formation of gullies on Mars*. Journal of Geophysical Research: Planets. 3 June 2009. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2009JE003376/abstract>.



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



DISEÑO DE UN REACTOR HETEROGÉNEO PARA EL PRETRATAMIENTO DE UNA MENA DE ORO

8. ANEXOS

PETICIONARIO: **ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
C/ VIRGEN DE ÁFRICA, 7
41011 – SEVILLA**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2016**

AUTOR: **MARÍA LOZANO PEREA**

NOMENCLATURA

A : factor de frecuencia

A_{TC} : área de transmisión de calor disponible [m^2]

ΔH : entalpía de la reacción [kJ/mol] ó [$kcal/mol$]

cdo : concentrado

C_p : capacidad calorífica [$J/kg \cdot K$] ó [$J/mol \cdot K$]

D_a : diámetro del agitador

D_p : densidad de pulpa

DTR : distribución del tiempo de residencia

E_a : energía de activación

$EDAX$: análisis de la energía dispersiva de rayos X

$E(t)$: función distribución del tiempo de residencia.

$E(\theta)$: función distribución del tiempo de residencia adimensional.

k : constante cinética de tipo lineal

k_p : constante cinética de tipo parabólica

K_T : constante, dependiente del tipo de agitador, tamaño y geometría del tanque – agitador

k_g : constante de velocidad

λ : conductividad

m_T = caudal másico total [kg/h]

MO : microscopio óptico

μ : viscosidad

N : velocidad del agitador (revoluciones por segundo)

P : potencia

Q : caudal

R : constante de los gases

R^2 : coeficiente de correlación

R : radio total de la partícula (incluida la capa de ceniza)

r_c : radio del núcleo sin reaccionar (excluida la capa de ceniza)

ρ : densidad

$(-r_A)$: velocidad de la reacción $[g/l \cdot min]$

SEM : microscopía electrónica de barrido

t : tiempo

\bar{t} : tiempo media de residencia

T : temperatura

T_E : temperatura de entrada de la alimentación $[K]$

T_S : temperatura de salida de la mezcla $[K]$

T_{mf} : temperatura del fluido de refrigeración o externo $[K]$

T_s : temperatura de salida del fluido refrigerante $[K]$

U : coeficiente global de transmisión de calor

V : volumen de la mezcla $[l]$ ó $[m^3]$

V_p : velocidad periférica

x : grado de conversión

\bar{x}_B : conversión media

DATOS REACTIVOS Y PRODUCTOS

$$Pm(As) = 74,92 \text{ g/mol}$$

$$Pm(Fe) = 55,85 \text{ g/mol}$$

$$Pm(FeAsS) = 55,85 + 74,92 + 32 = 162,77 \text{ g/mol}$$

$$Pm(FeSO_4) = 151,85 \text{ g/mol}$$

$$Pm(Fe_2(SO_4)_3) = 399,7 \text{ g/mol}$$

$$Pm(O) = 16 \text{ g/mol}$$

$$Pm(S) = 32 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{FeAsS} = 5 - 6 \text{ g/cm}^3$$