

PROPUESTA DE DISEÑO DE PROCESOS PARA LA EVALUACIÓN DE LAS
ALTERNATIVAS CONVENCIONAL Y “FLASH COOLING” EN EL
PRE- TRATAMIENTO DE OXIDACIÓN A PRESIÓN EN AUTOCLAVE DE UN
CONCENTRADO AURÍFERO REFRACTARIO, MEDIANTE EL USO DEL
SOFTWARE METSIM®.

LAURA JULLIETH ALMEYDA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

PROPUESTA DE DISEÑO DE PROCESOS PARA LA EVALUACIÓN DE LAS
ALTERNATIVAS CONVENCIONAL Y “FLASH COOLING” EN EL
PRE- TRATAMIENTO DE OXIDACIÓN A PRESIÓN EN AUTOCLAVE DE UN
CONCENTRADO AURÍFERO REFRACTARIO, MEDIANTE EL USO DEL
SOFTWARE METSIM®.

LAURA JULLIETH ALMEYDA

Trabajo de grado en modalidad de práctica empresarial para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

RAFAEL GUILLERMO ARDILA MONTERO

Ingeniero Metalúrgico

Codirector

LUIS ORLANDO AGUIRRE

Ingeniero Metalúrgico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

A Dios, por estar siempre conmigo, por ser quien me da la fuerza para seguir adelante en cada uno de los momentos difíciles de mi vida y cumplir mis metas.

A mi amada madre Diana Almeyda, por darme la vida y ser incondicional.

A mi familia por su apoyo durante mi desarrollo personal y profesional, a Cristian Rodríguez por estar siempre a mi lado y ayudarme en los momentos difíciles.

A todas las personas que hicieron parte de este proceso.

Laura J. Almeyda

AGRADECIMIENTOS

A mi director Rafael G. Ardila Montero, por permitirme trabajar a su lado, por su acompañamiento y enseñanzas.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. ANTECEDENTES	15
1.1 CONSIDERACIONES QUÍMICAS Y TERMODINÁMICAS	15
1.2 CONSIDERACIONES CINÉTICAS	16
1.3 DISEÑO DEL PROCESO	19
2. OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GENERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	24
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	26
3.2 ENSAYOS CINÉTICOS EN AUTOCLAVE DE LABORATORIO	26
3.3 ANALISIS DE VARIABLES	28
3.4 MODELADO	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1 EXPERIMENTACIÓN CON EL MODELO (SIMULACIÓN)	34
5. CONCLUSIONES	43
6. RECOMENDACIONES	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
BIBLIOGRAFIA	48
ANEXOS	49

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama esquemático del modelo SCM (Levenspiel, 1999).	17
Figura 2. Dependencia de la constante de velocidad en función de la temperatura y presión de oxígeno (Mardsen, 2006).	18
Figura 3. Diagrama de flujo de proceso, tratamiento oxidativo a presión de un concentrado aurífero refractario (Adams, 2005)	20
Figura 4. Configuración sistema de enfriamiento convencional por dilución (Grenvil Dunn, 2004)	22
Figura 5. Configuración sistema de enfriamiento súbito o “flash” (Grenvil Dunn, 2004)	22
Figura 6. Diagrama de flujo del diseño metodológico planteado para la ejecución del proyecto.	25
Figura 7. Configuración del Autoclave para la realización de las pruebas POX.	27
Figura 8. Curva de oxidación vs tiempo.	27
Figura 9. Relación entre la Temperatura y la presión de vapor del Agua (Conway, 1990).	29
Figura 10. Calculo del volumen en m ³ de la autoclave para diferentes escenarios – Sistema de enfriamiento convencional.	36
Figura 11. Cálculo del consumo de los principales reactivos en kg/h por escenario - Sistema de enfriamiento convencional.	37
Figura 12. Calculo del volumen en m ³ de la autoclave para diferentes escenarios – Sistema de enfriamiento súbito o flash.	38
Figura 13. Cálculo del consumo de los principales reactivos en kg/h por escenario - Sistema de enfriamiento súbito o flash.	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Caracterización mineralógica del concentrado por difracción de rayos X.	26
Tabla 3. Dimensionamiento Autoclave METSIM® -Estudio de Caso.	34
Tabla 4. Dimensionamiento Autoclave Flash METSIM® -Estudio de Caso.	35
Tabla 5. Energía disponible último compartimento del modelo de la autoclave para ambos sistemas de enfriamiento.	39

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Esquema interno general de una autoclave para la oxidación a presión (Moldeo RCTA).	49
Anexo B. Diagrama de flujo propuesto para la alternativa de enfriamiento convencional (Control de flujo salida primer compartimento cerrado).	50
Anexo C. Diagrama de flujo propuesto para la alternativa de enfriamiento “Flash” (Control de flujo salida primer compartimento abierto).	51
Anexo D. Modelado Químico y Cinético	52
Anexo E. Diagrama de flujo propuesto para la alternativa de enfriamiento convencional con sistema de controles.	56
Anexo F. Diagrama de flujo propuesto para la alternativa de enfriamiento Flash con sistema de controles.	57
Anexo G. Balance de Masa global por componente del sistema de enfriamiento convencional.	58
Anexo H. Balance de energía en la Autoclave por compartimento sistema convencional	60
Anexo I. Balance de Masa global por componente del sistema de enfriamiento Flash.	61
Anexo J. Balance de energía en la Autoclave por compartimento sistema Flash.	63

RESUMEN

TÍTULO: PROPUESTA DE DISEÑO DE PROCESOS PARA LA EVALUACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS CONVENCIONAL Y “FLASH COOLING” EN EL PRE- TRATAMIENTO DE OXIDACIÓN A PRESIÓN EN AUTOCLAVE DE UN CONCENTRADO AURÍFERO REFRACTARIO, MEDIANTE EL USO DEL SOFTWARE METSIM®.*

AUTORES: Almeyda, Laura Julieth. **

PALABRAS CLAVES: Autoclave, Enfriamiento Convencional, súbito, Flash Cooling.

DESCRIPCIÓN:

Actualmente el procesamiento de minerales ha presentado diferentes evoluciones con el objetivo de mejorar su rendimiento y de buscar el desarrollo de ideas agradables con el ambiente, en particular la industria extractiva del oro. Los depósitos de oro fácilmente extraíble son muy escasos y una gran parte de la producción mundial proviene de procesos complejos, un ejemplo de esto son los minerales sulfurados de oro donde se hace necesario una oxidación del azufre para obtener un contacto efectivo con las partículas del mineral en la etapa de la lixiviación y de esta manera mejorar los porcentajes de extracción. Se han realizado diferentes investigaciones evaluando el problema descrito anteriormente y son los sistemas de oxidación a presión en autoclaves los que presentan mayor efectividad en la extracción del mineral, debido a que se desarrolla a altas temperaturas y presiones, requiriendo un mayor control en las variables operacionales. El presente trabajo propondrá un proceso que evalúe de manera conceptual los factores más importantes a tener en cuenta en la etapa de diseño de pre oxidación en autoclave para un concentrado aurífero refractario en condiciones ácidas, comparando los sistemas de enfriamiento convencional y el súbito o enfriamiento “Flash Cooling”. Con la ayuda de la herramienta computacional METSIM®, se realizaron los diseños para cada modelo propuesto, donde se analizaron variables tales como volumen y consumo energético y de reactivo. Demostrando que el enfriamiento súbito o flash presenta mejor rendimiento.

* Proyecto de grado - práctica empresarial

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

ABSTRACT

TITLE: PROCESS DESIGN PROPOSAL FOR THE EVALUATION OF CONVENTIONAL AND FLASH COOLING ALTERNATIVES IN THE PREPARATION OF AUTOCLAVE PRESSURE OXIDATION OF A REFRACTORY AEROSPHERE CONCENTRATE BY USING THE METSIM® SOFTWARE. *

AUTHORS: Almeyda, Laura Julieth **

KEYWORDS: Autoclave, Conventional Cooling, Flicker, Flash Cooling

DESCRIPTION:

Currently the processing of minerals has presented different evolutions with the aim of improving its performance and seeking the development of pleasant ideas with the environment. In particular, the extractive industry of gold and that deposits of easily removable gold are very scarce and Great part of world production comes from complex processes, an example of this are the sulfured gold ores where a sulfur oxidation is required. Effective contact with the gold particles in the leaching step and in this way increasing the percentages of extraction. Different investigations have been carried out evaluating the problem described above and it is the pressure oxidation systems in autoclaves which present a greater effectiveness in the extraction of the mineral, due to its development at high temperatures and pressures, requiring a greater control in the operational variables. The present thesis will propose a process that evaluated in a conceptual way the most important factors to consider In the autoclave pre-oxidation design step for a refractory auriferous concentrate under acidic conditions, comparing the conventional cooling systems and the sudden or cooling "Flash Cooling". With the help of the METSIM® computational tool, designs were made for each proposed model, where variables such as volume and energy and reagent consumption were analyzed. Demonstrating that sudden cooling or flash performance is the best.

* Degree project - business practice

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la industria de la extracción y el procesamiento de minerales han tenido que superar diferentes obstáculos a fin de mejorar las tecnologías existentes y desarrollar nuevas propuestas limpias y eficientes que garanticen la viabilidad técnica, económica y ambiental de los proyectos nacientes.

En el caso específico de la industria extractiva de oro se estima que son cada vez más escasos los depósitos de oro “fácilmente” extraíble y que aproximadamente la tercera parte de la producción mundial proviene de minerales que ameritan la implementación de sistemas de procesamiento complejos [1].

Típicamente la complejidad que limita la obtención del componente valioso mediante el uso de procesos convencionales (usualmente cianuración) se relaciona con la ocurrencia del componente aurífero y sus asociaciones mineralógicas, las cuales bloquean la acción de los agentes lixiviantes o no son susceptibles a su acción (refractariedad física, química o combinaciones).

Particularmente en los minerales sulfurados de oro, la oxidación del azufre (pre-tratamientos oxidativos) se hace necesaria para conseguir la exposición de las partículas de oro y lograr el contacto efectivo con el agente químico en la subsecuente etapa de lixiviación; a su vez estos mejoran sustancialmente los porcentajes de extracción y evidencian una significativa disminución en el consumo de reactivos.

Por otra parte y debido a las cada vez más restrictivas legislaciones ambientales, los procesos oxidativos pirometalúrgicos como la tostación (*Roasting*) han perdido extensión en su implementación y han dado lugar en los últimos años a la investigación, desarrollo y puesta en marcha de nuevos sistemas

hidrometalúrgicos como la biooxidación (*Biox*) y la oxidación a presión (*POX*), entre otros, para el tratamiento principalmente de minerales y concentrados auríferos sulfurados.

Si bien la selección de una ruta de procesamiento debe ser realizada con base en las condiciones específicas de cada proyecto, son los sistemas hidrometalúrgicos como la oxidación a presión en autoclave los que han mostrado mayores ventajas operativas con respecto a otras alternativas, debido a que su operación en altas temperaturas y presiones propician cinéticas de oxidación rápidas, y mejoran:

- La solubilidad de los gases reactivos requeridos para el proceso.
- Las características de separación sólido-líquido y la pureza de los productos
- La estabilidad de los residuos.

Por las razones anteriormente expuestas y con la ayuda de la herramienta computacional METSIM®, en el presente trabajo se realizó una evaluación a nivel conceptual de los factores más importantes a tener en cuenta en la proyección del diseño de la etapa de pre-oxidación en autoclave para el tratamiento de un concentrado aurífero refractario en condiciones ácidas, y se realizó un análisis comparativo entre los sistemas más comunes de control de temperatura en su operación (enfriamiento convencional y súbito – *Flash Cooling*).

1. ANTECEDENTES

1.1 CONSIDERACIONES QUÍMICAS Y TERMODINÁMICAS

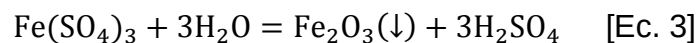
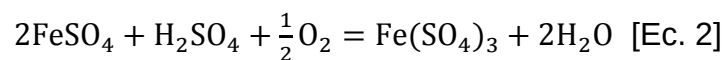
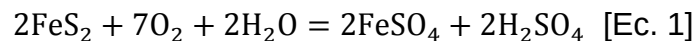
Los procesos de oxidación a presión en autoclave han venido siendo implementados con éxito en el pre-tratamiento de minerales y concentrados, principalmente de cobre, oro y níquel. Su principal función se relaciona con la posibilidad de llevar directamente a solución el metal de interés o exponerlo ante la acción posterior de un agente lixiviante, facilitando su extracción.

En el caso del oro, la principal asociación mineralógica de mena se relaciona con la presencia de pirita (FeS_2), físicamente adherida a otras fases minerales que constituyen la ganga.

Se ha demostrado que la oxidación de la pirita se ve favorecida en condiciones ácidas, a elevadas presiones y temperaturas usando oxígeno como principal agente oxidante [2].

La mayor parte de los sistemas pre-oxidativos a presión operan en condiciones ácidas (típicamente $\text{pH} < 2$) y rangos de temperatura y tiempos de residencia que oscilan entre 180 a 225°C y 60 a 90 minutos respectivamente [3] [4].

Bajo las condiciones anteriormente mencionadas la química que gobierna el proceso, puede describirse de acuerdo con el siguiente conjunto de reacciones [4]:



De acuerdo con la ecuación 2, se observa que existe favorabilidad para la conversión del sulfato ferroso en sulfato férrico, lo cual es deseable, puesto que el primero propicia un alto consumo de cianuro en la etapa de lixiviación, aumentando los costos operativos.

1.2 CONSIDERACIONES CINÉTICAS

Es bien conocido que la evolución del proceso de oxidación a presión es controlada por la rapidez con la que ocurren tanto las reacciones químicas como el transporte de masa de cada una de las especies reactantes entre las fases gaseosas, líquidas y sólidas.

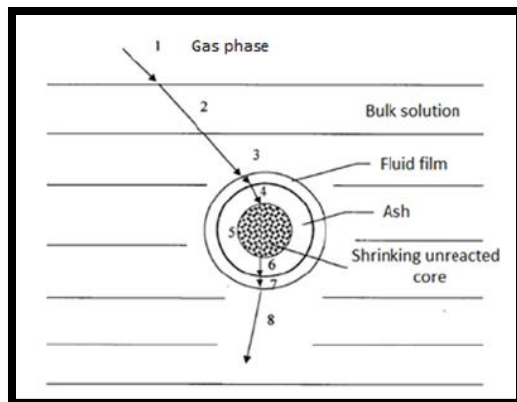
El fenómeno es el resultado de la interacción de los reactantes en un sistema heterogéneo de tres fases y según el trabajo realizado por Yagi y Kunii (1955-1961) el proceso puede ser representado mediante el modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM) para reacciones heterogéneas no catalíticas [5], de acuerdo con las siguientes etapas que ocurren de forma consecutiva (Figura 1):

- **Etapas 1:** transporte de masa (por dispersión y disolución) del reactante gaseoso (oxígeno) en la fase de la solución (pasos 1 y 2 Figura 1).
- **Etapas 2:** transporte de las especies reactantes (oxígeno disuelto) a través de la capa límite solución-sólido, hasta la superficie del mineral (paso 3 Figura 1).
- **Etapas 3:** reacción química (o electroquímica) en la superficie del sólido (pasos 4 al 7 Figura 1). Usualmente esta etapa se compone de varias sub-etapas:
 - i. Hidroxilación e hidratación superficial.
 - ii. Reacción de especies en la superficie del sólido.
 - iii. Adsorción de especies reactivas en la superficie del sólido.
 - iv. Desorción de especies producto desde la superficie del sólido.

v. Reacción de productos en la solución.

- **Etapas 4:** transporte de masa de los productos de la reacción a través de la capa límite hasta el seno de la solución (paso 8 Figura 1).

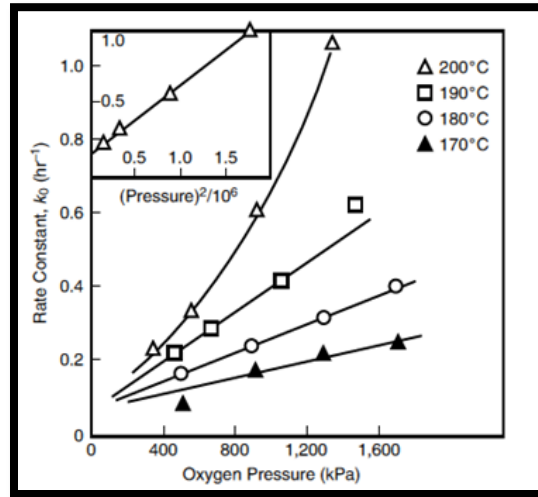
Figura 1. Diagrama esquemático del modelo SCM (Levenspiel, 1999).



Si el proceso es controlado por las etapas 1,2 o 4 este es limitado por los mecanismos de transporte de masa y si es controlado por la etapa 3, se dice que el proceso es químicamente controlado. Adicionalmente, las principales variables que afectan la cinética del proceso de oxidación a presión son [6]:

- **Temperatura y presión parcial de oxígeno:** la velocidad de oxidación generalmente aumenta con la temperatura. De igual manera un incremento en la presión parcial de oxígeno propicia la efectividad en la oxidación de los sulfuros (Figura 2).

Figura 2. Dependencia de la constante de velocidad en función de la temperatura y presión de oxígeno (Mardsen, 2006).



Sin embargo al incrementar la temperatura se evidencian grandes cambios en la presión del sistema lo cual genera complicaciones en el diseño y operación del proceso.

- **Concentración de ácido y pH:** generalmente es deseable propiciar concentraciones de ácido libre para mantener las especies de hierro en solución (evitando precipitación excesiva de las mismas dentro del autoclave) y condiciones oxidantes. Por otra parte altas concentraciones de ácido ocasionan posteriormente considerables costos de neutralización. Típicamente en operación las concentraciones de ácido se mantienen por encima de 10 g/L H_2SO_4 .
- **Grado de agitación:** El proceso requiere de una adecuada agitación para garantizar la efectiva transferencia de calor y masa en el Autoclave. La velocidad de absorción de oxígeno en la fase líquida es fuertemente dependiente de las condiciones de mezcla, puesto que el incremento en el grado de agitación conlleva a mayor dispersión y retención de las burbujas de oxígeno en la pulpa.

- **Densidad de pulpa:** La densidad de pulpa óptima debe ser tal que minimice el tamaño del reactor y maximice la transferencia de masa de oxígeno. Altas densidades de pulpa benefician la productividad (en términos de mayor capacidad de procesamiento), pero deterioran las condiciones de transferencia de masa.
- **Tamaño de partícula:** Pequeños tamaños de partícula generan mayor exposición de área superficial de los sulfuros, propiciando menores tiempos de residencia para que ocurran las reacciones de oxidación.

En términos generales se considera que la reacción de oxidación de los sulfuros bajo estas condiciones varía de orden 0.5 a 1 [7].

1.3 DISEÑO DEL PROCESO

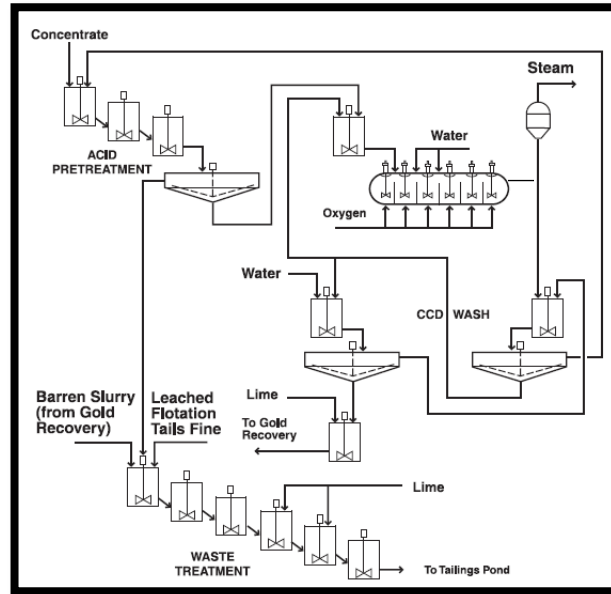
Generalidades

En el caso específico de los reactores empleados para la oxidación a presión de minerales sulfurados, estos son denominados autoclaves y son de forma semi-cilíndrica, compuestos entre 5 a 7 compartimentos, capaces de llevar a cabo reacciones químicas a altas presiones y temperaturas, tanto en condiciones de acidez como de alcalinidad. El dimensionamiento de este tipo de sistemas no se relaciona directamente con el tonelaje de material a procesar sino con la cantidad de azufre procesado. A nivel industrial existen las siguientes alternativas de procesamiento de acuerdo con el tipo de material:

- Oxidación a presión de minerales en medio ácido y alcalino.
- Oxidación a presión de concentrados en medio ácido.

De acuerdo con el alcance del presente trabajo, en la *Figura 3*, se ilustra el diagrama de flujo general del proceso de oxidación a presión para concentrados de flotación auríferos refractarios en medio ácido.

Figura 3. Diagrama de flujo de proceso, tratamiento oxidativo a presión de un concentrado aurífero refractario (Adams, 2005)



La mayoría de las autoclaves se construyen a partir de ladrillos de naturaleza ácida, plomo y acero, en donde este último es laminado hasta alcanzar un espesor adecuado para resistir la presión de diseño. De acuerdo con lo anterior, el espesor aumenta proporcionalmente con el requerimiento de presión incidiendo también directamente con los costos de capital.

Por su parte el plomo es incluido a modo de membrana para proporcionar una barrera anticorrosiva entre el acero y el revestimiento de ladrillos. Típicamente esta membrana varía de 6 a 7 mm de espesor. En cuanto al revestimiento de ladrillos, este proporciona una protección térmica para la membrana de plomo [8].

En operación, el concentrado es preparado como una pulpa ajustada al porcentaje de sólidos óptimo. El proceso es configurado de tal manera que se inyectan a la autoclave el siguiente conjunto de reactivos:

- Oxígeno: es el principal agente oxidante.
- Ácido Sulfúrico: su función es garantizar las condiciones ácidas requeridas.
- Agua de enfriamiento: necesaria para el control de la temperatura e indirectamente la presión.
- Vapor de agua: su función es incrementar la temperatura si el proceso no opera térmicamente autógeno.

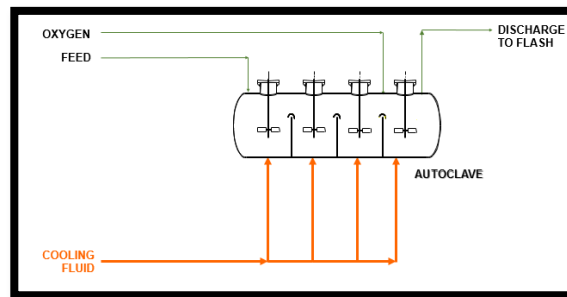
Mecanismos de Control de Temperatura.

El proceso de oxidación a presión de sulfuros se caracteriza por incluir reacciones que liberan una gran cantidad de energía (caso de la oxidación de la pirita) la cual en condiciones acuosas incrementa la temperatura del líquido e indirectamente la presión de vapor del mismo.

Desde el punto de vista del diseño del reactor, se hace requerida la remoción de la energía no utilizable, de modo que se puedan controlar de forma segura tanto las temperaturas como las presiones de diseño (estimadas a partir de ensayos de laboratorio y pruebas a escala piloto). A continuación se describen las principales características de los sistemas comúnmente implementados.

- ***Enfriamiento convencional por dilución:*** es el proceso más implementado a nivel mundial. Su funcionamiento esencialmente consiste en la inyección de agua “fría” dentro de la autoclave, la cual ayuda a controlar y mantener la temperatura y presión de diseño. En la Figura 4 se ilustra el diagrama de flujo general de este tipo de configuración.

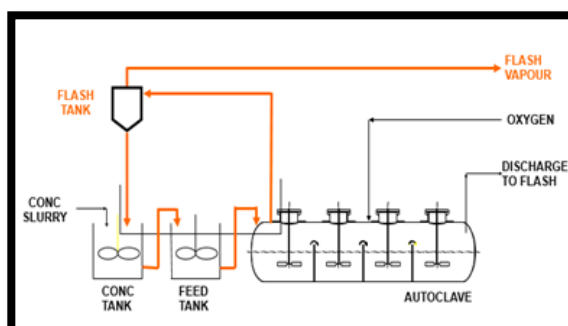
Figura 4. Configuración sistema de enfriamiento convencional por dilución (Grenvil Dunn, 2004)



Una de las principales desventajas del enfriamiento convencional por dilución, es el aumento en el volumen activo de la autoclave debido a la inyección de agua, lo cual adicionalmente se traduce en un incremento en los costos de inversión [9].

- **Enfriamiento súbito o “flash cooling”:** en la mayoría de los procesos exotérmicos oxidativos a presión, la liberación de la mayor cantidad de la energía se lleva a cabo en el primer compartimento, quedando una pequeña cantidad remanente de energía a ser liberada. Este tipo de configuración permite la remoción de parte de la pulpa ya oxidada saliente desde el primer compartimento, hacia un reactor tipo “flash” que permite el enfriamiento rápido, para el posterior reciclo de la misma hacia el tanque de alimentación fresca de la autoclave (Figura 5).

Figura 5. Configuración sistema de enfriamiento súbito o “flash” (Grenvil Dunn, 2004)



Las principales ventajas de esta alternativa con respecto al enfriamiento convencional son:

- Menor volumen activo de la autoclave.
- Menor consumo de agua.
- Potencial para usar el vapor de agua liberado en la operación flash, en otra parte del proceso.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una propuesta de diseño de procesos para la evaluación de la conveniencia de implementación de las alternativas convencional y “Flash cooling” en el pre-tratamiento de oxidación a presión de un concentrado aurífero refractario en medio ácido, mediante el uso del software METSIM®.

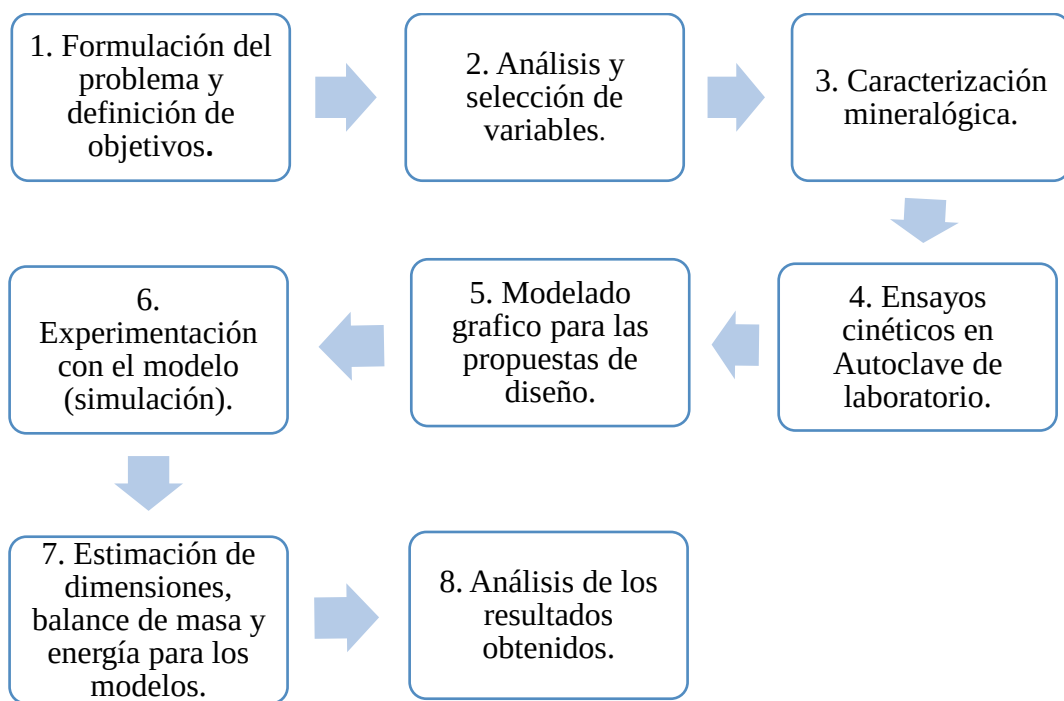
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Desarrollar las estructuras básicas de los diagramas de flujo de proceso (Flowsheets) en el software METSIM, para las alternativas convencional y “Flash cooling” en el pre-tratamiento de oxidación a presión de un concentrado aurífero refractario, incluyendo la selección de las principales operaciones unitarias, componentes, interconexiones, secciones, estrategia de control de los parámetros de proceso y el establecimiento de la química y cinética del fenómeno, con base en la información de laboratorio existente.
- Evaluar la variación de las dimensiones principales del autoclave para las alternativas convencional y “Flash cooling” en el pre-tratamiento de oxidación a presión de un concentrado aurífero refractario, como función de la capacidad de tratamiento y la variabilidad de la concentración de azufre como sulfuros (S-2) en el alimento del proceso.
- Calcular los balances de masa y energía para las alternativas desarrolladas, con el fin de obtener información que permita comparar la favorabilidad de implementación de estas opciones en términos de consumo de reactivos y requerimientos energéticos, para diferentes capacidades de tratamiento.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la *figura 6* se muestra de manera detallada la metodología seguida para el desarrollo de este proyecto junto con una la descripción de cada fase propuesta para la determinación de cual alternativa es más conveniente en el pre-tratamiento de oxidación a presión de un concentrado aurífero refractario en medio acido.

Figura 6. Diagrama de flujo del diseño metodológico planteado para la ejecución del proyecto.



3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

La *Tabla 1*. Ilustra los resultados de la caracterización mineralógica (DRX) del concentrado, evidenciándose que la principal asociación mineralógica de mena es la pirita, representando el 35.2% y una ganga compuesta principalmente por Cuarzo, Moscovita y Alunita.

Tabla 1. Caracterización mineralógica del concentrado por difracción de rayos X.

Mineralogía Concentrado (DRX)		%
Cuarzo	SiO ₂	28.8%
Moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	31.8%
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	3.8%
Pirita	FeS ₂	32.5%
Esfalerita	ZnS	0.4%

3.2 ENSAYOS CINÉTICOS EN AUTOCLAVE DE LABORATORIO.

Con el principal objetivo de determinar la respuesta química y cinética del concentrado en condiciones de alta temperatura y presión, se realizaron un conjunto de ensayos en una autoclave de laboratorio de 2 litros (*Figura 7*), en donde se determinó el grado de oxidación para diferentes de tiempos de reacción. (Los ensayos de laboratorio fueron sub-contratados).

Figura 7. Configuración del Autoclave para la realización de las pruebas POX.

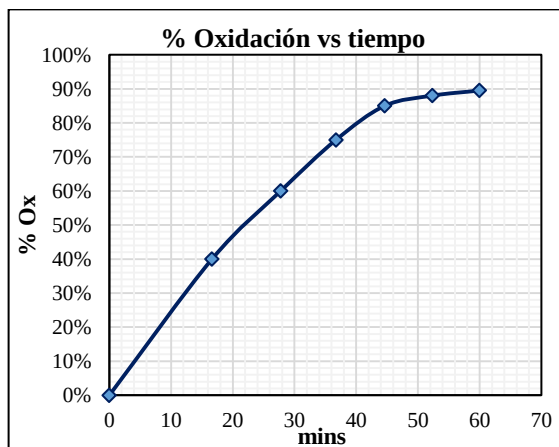


Las condiciones generales de los ensayos son presentadas en la **Tabla 2**.

Condiciones de los Ensayos		
Temp.	225	°C
% Solidos	8.77	%
Off Gas Flow	500	ml/min
Presión	3158	kPa
Tiempo de residencia	60	min
Acido libre	46.28	g/L

De acuerdo con estas condiciones se obtuvo la siguiente curva de oxidación de sulfuros en función del tiempo (*Figura 8*).

Figura 8. Curva de oxidación vs tiempo.



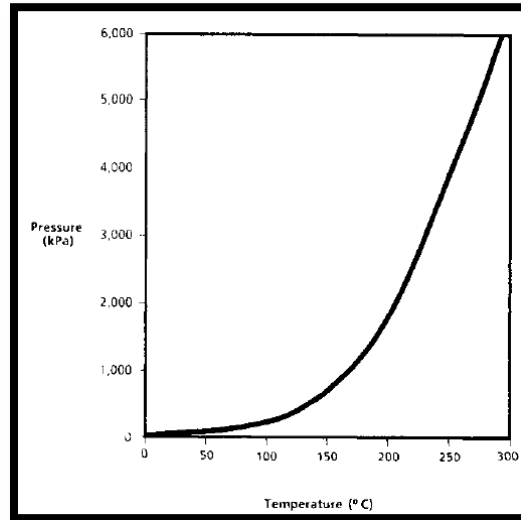
En términos de tonelaje de alimentación, el estudio de caso se realizó para 200 toneladas por día de concentrado aurífero refractario.

3.3 ANALISIS DE VARIABLES

Las principales variables que describen el proceso de oxidación a presión en autoclave son las siguientes:

- **Temperatura:** juega un papel fundamental puesto que favorece la cinética de oxidación de los sulfuros. Para el estudio de caso la temperatura favorable para llevar a cabo el proceso es 225°C, según las pruebas de laboratorio. Dicha temperatura se puede alcanzar por medio de la energía liberada producto de la reacción exotérmica de oxidación del azufre contenido en el concentrado (el calor de reacción es aprox. -22640 kJ/kg azufre [8]) o mediante sistemas que proporcionan la energía necesaria, si el contenido de azufre no propicia el desarrollo de un proceso térmicamente autógeno.
- **Acidez:** para este tipo de procesos y como ya se ha mencionado anteriormente, es necesario garantizar condiciones de acidez y asegurar la estabilidad en solución acuosa de las especies férricas (las cuales actúan también como agentes oxidantes de la pirita). Para el estudio de caso la concentración de los ensayos de laboratorio fue 46.28 gramos por litro de H₂SO₄.
- **Presión:** es otra de las variables que favorecen la cinética de oxidación de los sulfuros. Para el estudio de caso la presión favorable según las pruebas de laboratorio fue de 3158 kPa. La presión del sistema está íntimamente relacionada con el control de la temperatura en la autoclave en operación, puesto que al tratarse de un sistema acuoso al aumentar la temperatura del agua se evidencia un considerable aumento en la presión de vapor (*Figura 9*).

Figura 9. Relación entre la Temperatura y la presión de vapor del Agua (Conway, 1990).



- **Cantidad de azufre (S^{2-}) procesado:** el azufre presente como sulfuros en el concentrado aparte de ser objeto de la oxidación, es considerado el “combustible” requerido para poder llevar a cabo el proceso térmicamente autógeno, gracias a la connotación exotérmica de la reacción. Para el estudio de caso y según la caracterización mineralógica por difracción de rayos X, se conoce que el porcentaje de pirita (FeS_2) alcanza a ser el 32.5% (es decir una cantidad de azufre como sulfuros cercana al 22%). La reacción de oxidación de los sulfuros en medio acuoso produce ácido sulfúrico, el cual ayuda a garantizar las condiciones de acidez requeridas para el desarrollo del proceso. Adicionalmente esta es la variable de mayor incidencia en el dimensionamiento de la autoclave.
- **Cantidad de oxígeno:** el consumo de oxígeno depende directamente de la cantidad de azufre a procesar (es el principal agente oxidante). operativamente junto con la instalación de un sistema de oxidación a presión en autoclave, se hace requerida la adecuación de una planta generadora de oxígeno.

- **Agua de enfriamiento:** juega un papel fundamental en el control de la temperatura. Su consumo depende directamente de la cantidad de energía liberada (la cual es función directa de la cantidad de sulfuros en el alimento) y de la configuración del sistema de enfriamiento.

3.4 MODELADO

Para efectos del modelado o representación de los sistemas de oxidación a presión (autoclaves) con sus respectivas configuraciones de los sistemas de enfriamiento, se utilizó el simulador de procesos metalúrgicos METSIM®.

METSIM® es una herramienta computacional que permite el modelado y simulación de procesos en estado estacionario y dinámico a través de la construcción secuencial de diagramas de procesos, compuestos por unidades de operación definidos con base en modelos matemáticos específicos.

Las principales entradas y suposiciones para la construcción de los dos modelos fueron las siguientes:

- **Construcción de los diagramas de proceso:** la construcción de los diagramas de proceso de los sistemas de oxidación a presión en autoclave para las alternativas de enfriamiento convencional y “flash” se realizó con base en los diagramas descritos en las Figuras 4 y 5. Adicionalmente se construyó el modelo de la autoclave como un conjunto de tanques reactores agitados conectados en serie *Anexo A*, los cuales siguen las expresiones matemáticas del modelo de reactor continuó de tanque agitado (RCTA o CSTR). Los diagramas propuestos se detallan en el *Anexo B* y *C*.

Dentro de las principales características de este modelo sobresalen que estos reactores trabajan en estado estacionario (sus propiedades no varían con el tiempo). Este es un modelo ideal supone que la reacción alcanza la máxima

conversión en el instante en que la alimentación entra al tanque, es decir, que en cualquier punto de este equipo las concentraciones son iguales a las de la corriente de salida. Además para este tipo de reactor se considera que la velocidad de reacción para cualquier punto dentro del tanque es la misma y suele evaluarse a la concentración de salida. Para este reactor suele asumirse que existe un mezclado perfecto. Los diagramas descritos en el *Anexo B* y *C* se componen de la unión en serie de 6 tanques agitados (los cuales representan los compartimentos de la autoclave) asociados con el modelo RCTA en METSIM®. Estos tanques fueron interconectados por 67 corrientes (streams). Debido a que el flujo de salida de todo el sistema se supone presurizado, se hace requerida la inserción de un modelo de reactor “Flash” (incluido dentro de la galería de modelos en METSIM®), el cual recibe y regula las presiones para ambos casos.

Es importante resaltar que la principal diferencia entre los dos sistemas de enfriamiento es la posibilidad de extraer parte de la pulpa a la salida del primer compartimento para luego ser enviada a al primer reactor “Flash” en donde se enfría y se regula la presión. Debido a lo anterior, los diagramas fueron contruidos de forma similar, instalando un control de flujo (válvula) en la salida del primer compartimento (flujo 12 del diagrama) la cual permite o no salida del flujo de pulpa del concentrado aurífero refractario hacia el reactor “Flash”, posibilitando evaluar posteriormente ambos sistemas. La relación de flujo acuoso extraído con respecto a la entrada típicamente es 4 a 1 para el caso de enfriamiento Flash, para el caso convencional es cero.

Para representar los sistemas de inyección de reactivos tales como oxígeno, agua de enfriamiento y ácido, se insertaron y acoplaron un conjunto de 3 bloques distribuidores de corriente (modelo stream distributor en METSIM®), los cuales posibilitan la distribución de cada uno de ellos en todos los compartimentos de la autoclave. En el *Anexo D* se presenta el modelado químico y cinético del proceso.

- **Diseño estrategia de control del proceso**

Control de Temperatura: Para mantener la temperatura, se incluyeron cuatro controladores de retroalimentación de lazo cerrado (tipo Feedback-FBC en METSIM®), vinculados con el modelo de inyección de agua de enfriamiento. Los parámetros de control fueron:

- Variable controlada: temperatura en las corrientes internas de la autoclave.
- Variable manipulada: flujo de agua enfriamiento (se inyecta a 20°C).
- Punto de control (setpoint): Temperatura 225 °C.

Al mantener controlada la temperatura, indirectamente se controla la presión del sistema.

Control de la inyección de oxígeno (presión parcial de oxígeno): debido a que dentro del sistema se debe mantener una presión parcial de oxígeno suficiente para garantizar el adecuado ingreso a la fase acuosa, se incluyeron 4 controladores de retroalimentación de lazo cerrado vinculados con el modelo de inyección de oxígeno. Los parámetros de control fueron:

- Variable controlada: presión parcial de oxígeno, calculada como:

$$p_{O_2} = f \times P_{total}$$

Donde f es la fracción volumétrica del oxígeno, en la fase gaseosa (calculada por el simulador) y P es la presión de diseño (3158 kPa).

- Variable manipulada: flujo de oxígeno.
- Punto de control (setpoint): Presión parcial de oxígeno (sobre-presión)= 520 kPa.

Control de la inyección de Acido: El modelo cuenta adicionalmente con la posibilidad de inyectar ácido sulfúrico (en caso de ser requerido) para mantener

las condiciones de acidez necesarias, a través de la inclusión del modelo de inyección de distribución de corrientes.

En los *Anexos E* y *F* se observan los controles instalados al modelo, el cual también fue definido con la respectiva química y modelos cinéticos. La concentración de sólidos seleccionada para la evaluación de los modelos fue de 40% en el alimento (valor industrialmente utilizado).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El problema y los objetivos se relacionan con la necesidad de conocer para el estudio de caso el tamaño estimado de la autoclave y los requerimientos en cuanto al consumo de reactivos como ácido, oxígeno, agua de enfriamiento y energía.

4.1 EXPERIMENTACIÓN CON EL MODELO (SIMULACIÓN).

- **Resultados Simulaciones para el estudio de caso:**

Enfriamiento Convencional: en la Tabla 3. Se describen los resultados de la simulación, para el dimensionamiento de la autoclave:

Tabla 3. Dimensionamiento Autoclave METSIM® -Estudio de Caso.

Dimensionamiento Aut. Convencional	
Tonelaje de Alimentación	200 tpd
% FeS ₂ en la Alimentación	32.5%
Volumen Est. Autoclave	57.9 m ³
Longitud	15.94 m
Diámetro	2063 mm

En el *Anexo G*, se presenta el cálculo del consumo de los principales reactivos y el balance de masa global.

En el *Anexo H* se presenta el resumen del balance de energía en la autoclave, en donde los valores positivos representan la generación de calor y los valores negativos los requerimientos de o salida de energía en kilo-Calorías por hora. Adicionalmente para efectos del presente trabajo no se consideraron perdidas de calor hacia el exterior por ninguno de los mecanismos de transferencia.

Enfriamiento Súbito o Flash: en la *Tabla 4*. Se describen los resultados de la simulación, para el dimensionamiento de la autoclave para la alternativa de enfriamiento súbito o flash:

Tabla 4. Dimensionamiento Autoclave Flash METSIM® -Estudio de Caso.

Dimensionamiento Aut. Flash	
Tonelaje de Alimentación	200 tpd
% FeS ₂ en la Alimentación	32.5%
Volumen Est. Autoclave	16.94 m ³
Longitud	10.94 m
Diámetro	1349 mm

En el *Anexo I*, se presenta el cálculo del consumo de los principales reactivos y el balance de masa global y en el *Anexo J*, el balance de energía en la autoclave.

- **Análisis de sensibilización**

Con el propósito de determinar el efecto de la cantidad de azufre procesado y la capacidad de tratamiento en el dimensionamiento de la autoclave y consumo de reactivos, se ejecutaron simulaciones para los siguientes escenarios (incluyendo ambos sistemas de enfriamiento):

- 25% de pirita y 200 toneladas por día.
- 32.5% de pirita (estudio de caso) y 500 toneladas por día.

Los resultados para el sistema de enfriamiento convencional se presentan en el *Figura 7* y en la *Figura 8* la respectiva comparación con el caso de estudio (32.5% y 200 tpd).

Figura 10. Cálculo del volumen en m^3 de la autoclave para diferentes escenarios – Sistema de enfriamiento convencional.

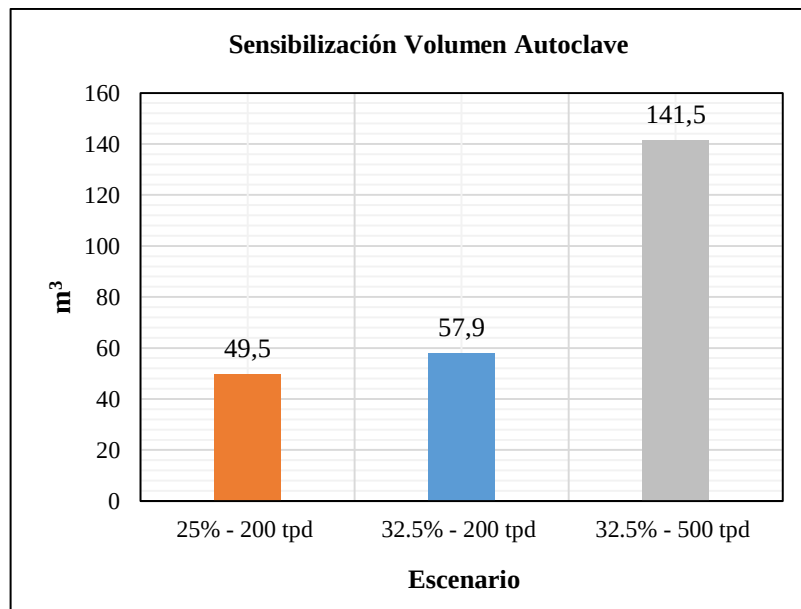
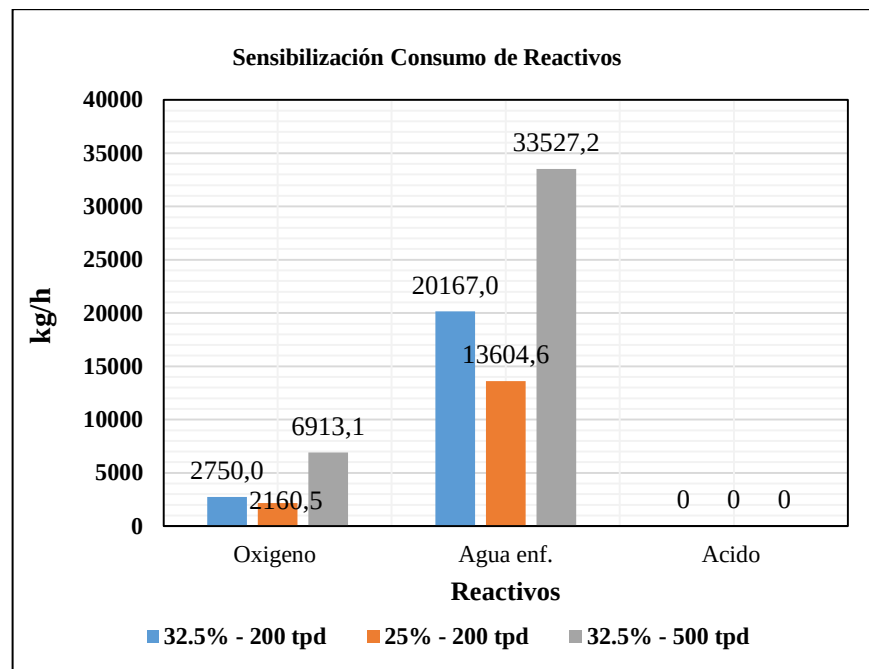


Figura 11. Cálculo del consumo de los principales reactivos en kg/h por escenario
 - Sistema de enfriamiento convencional.



Y los resultados para el sistema de enfriamiento súbito o flash se presentan en la *Figura 9* y en la *Figura 10* la respectiva comparación con el caso de estudio (32.5% y 200 tpd).

Figura 12. Cálculo del volumen en m³ de la autoclave para diferentes escenarios – Sistema de enfriamiento súbito o flash.

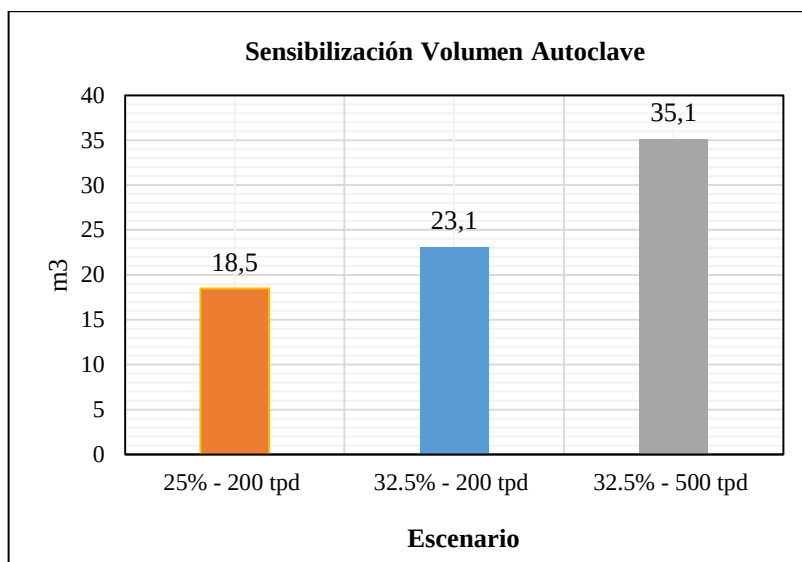
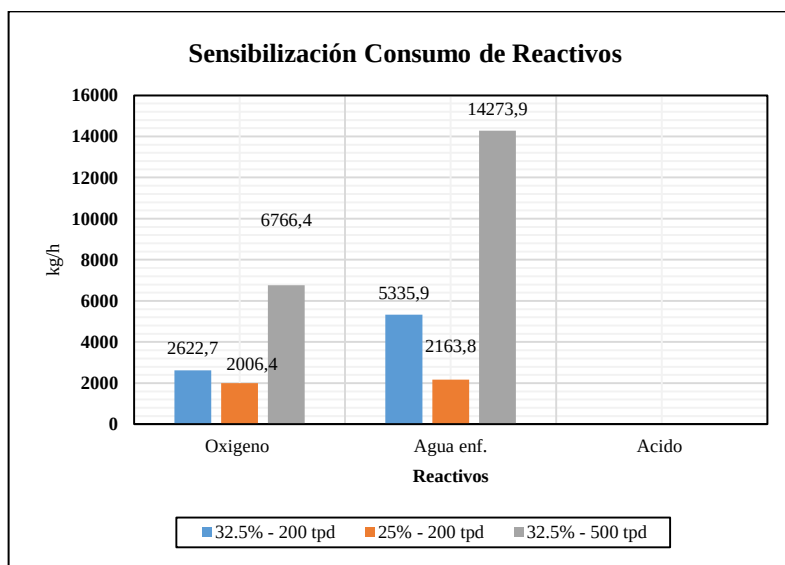


Figura 13. Cálculo del consumo de los principales reactivos en kg/h por escenario - Sistema de enfriamiento súbito o flash.



En términos del balance de energía, en la Tabla 1 se presenta la cantidad de kilo Calorías disponibles por hora en el último compartimento del modelo de la autoclave.

Tabla 5. Energía disponible último compartimento del modelo de la autoclave para ambos sistemas de enfriamiento.

Sistema Convencional (kCal/h)			
Escenario	32.5%-200 tpd	25% - 200 tpd	32.5%-500 tpd
Comp. # 6	+ 7,026.0	+ 5,605.0	+ 13,277.0
Sistema Flash (kCal/h)			
Comp. # 6	+ 2,806.0	+ 2,552.0	+ 6,522.0

▪ **Análisis de Resultados**

Para el presente caso de estudio relacionado con el análisis y evaluación del proceso de oxidación a presión en autoclave para un concentrado aurífero refractario, se realizó una revisión detallada de las principales variables que inciden en el diseño de este tipo de sistemas y como estas se relacionan. Posteriormente se logró construir un modelo de procesos en estado estacionario con la ayuda del simulador de procesos metalúrgicos METSIM®, el cual permitió evidenciar la influencia de diferentes factores en el dimensionamiento del reactor (autoclave), consumo de reactivos y requerimientos energéticos, para las alternativas de enfriamiento más comúnmente implementadas a escala industrial como lo son las alternativas convencional y súbito (flash cooling).

El fundamento de los modelos se basó principalmente en la construcción de los diagramas de flujo procesos (flowsheet), seleccionando las principales unidades de operación, las cuales fueron interconectadas de acuerdo a la secuencia lógica de procesamiento por alternativa de sistema de enfriamiento e incluyendo el modelamiento del control de las variables. Posteriormente el modelo fue alimentado con la información conocida y otras suposiciones con soporte bibliográfico, que permitieron obtener los resultados cuantitativos, para luego

realizar la propuesta más conveniente para el caso de estudio sobre una base de un análisis comparativo.

Finalmente se analizaron escenarios diferentes para evaluar la relación de factores como la cantidad de azufre procesado y la capacidad de tratamiento tanto en el dimensionamiento de la autoclave, como en el consumo de reactivos y requerimientos de energía.

Con base en los resultados obtenidos para el caso de estudio, se observó que de acuerdo a como se sugiere en la bibliografía, la opción de enfriamiento flash resulta ser la más conveniente puesto que el tamaño de la autoclave termina siendo un 40% menor (siendo este el principal factor para la estimación de los costos de capital), gracias a la posibilidad de la extracción de calor en el primer compartimento, lo cual a su vez también genera un menor consumo de agua de enfriamiento (tan solo se consumiría aproximadamente el 26.5 % del agua que se requeriría en la opción convencional).

En cuanto al consumo de oxígeno el modelo sugiere que los consumos son similares, pues la cantidad de azufre a oxidar es la misma.

Por otra parte el modelo también permite evidenciar que para mantener las condiciones de acidez dentro de la autoclave y evitar la precipitación de las fases férricas, no es necesario de la inyección de ácido sulfúrico, pues la reacción de oxidación de la pirita es suficiente para lograrlo gracias a la concentración de sulfuros en el alimento. En términos del balance de energía que entrega el simulador, se observa que los calores de reacción (principalmente el de oxidación de los sulfuros) garantizan que el proceso se pueda realizar de manera autógena desde el punto de vista térmico para las dos configuraciones de enfriamiento.

Para evaluar la razonabilidad de los cálculos entregados por las simulaciones, se realizó la búsqueda de un proyecto similar, encontrando que la compañía Anglo American (en la propiedad WDL/Vaal Reefs E.) construyó hace algunos años una autoclave convencional para el tratamiento de aproximadamente 264 toneladas por día de un concentrado en medio ácido, con dimensiones de 2.7 m de diámetro por 12 m de longitud, las cuales son cercanas a los cálculos realizados por el simulador para el caso de estudio convencional.

Por su parte, el análisis de sensibilización permitió observar que al aumentar el porcentaje de azufre en el alimento (traducido en aumento en la cantidad de azufre a procesar), este incide directamente en el dimensionamiento de la autoclave, es así que al evaluar para el mismo tonelaje (200 toneladas por día) un escenario con 25% de pirita (FeS_2) en el alimento, el volumen disminuye aproximadamente un 14% para el sistema convencional y un 20% para el sistema de enfriamiento súbito o flash, con respecto al caso de estudio. En términos del consumo de reactivos se evidencia una notable disminución en el consumo de agua de enfriamiento y oxígeno. Bajo estas condiciones el proceso sigue siendo sostenible, en cuanto a los requerimientos de acidez y energía.

A partir de lo anterior se pudo llegar a establecer que al procesar para la misma capacidad de tratamiento un concentrado con un contenido de pirita menor, se generan beneficios desde el punto de vista de reducción de costos de operación y de capital, para las dos alternativas de enfriamiento.

Por último se evaluó un escenario con un contenido de pirita igual al caso de estudio (32.5%), para una capacidad de tratamiento superior (500 toneladas por día). De acuerdo a estas condiciones, se logró observar que lógicamente el proceso es sostenible desde el punto de vista de requerimientos de acidez y de energía. Sin embargo la cantidad de azufre aumenta como consecuencia del incremento en el tonelaje de alimentación ocasionando cambios significativos

tanto en el dimensionamiento de la autoclave como en el consumo de reactivos para ambas opciones, siendo lógicamente mucho más relevante para el sistema de enfriamiento convencional que para el sistema de enfriamiento súbito (flash cooling).

5. CONCLUSIONES

En el marco de la realización del presente trabajo, se lograron construir dos modelos de procesos en estado estacionario los cuales fueron alimentados con información proveniente de ensayos de laboratorio y suposiciones con fundamento bibliográfico, los cuales a su vez permitieron evaluar para el caso de estudio objeto, las condiciones más favorables para la proyección del diseño del sistema de oxidación a presión para un concentrado aurífero refractario.

La base de los modelos se fundamentó en la construcción de diagramas de flujo de procesos (flowsheets) para el sistema de oxidación a presión en autoclave con la ayuda de la herramienta computacional METSIM®, incluyendo las alternativas de enfriamiento convencional y súbito (flash cooling). Cada una de las unidades de operación incluidas en el modelo (principalmente tanques de reacción agitados - RCTA) fueron vinculados a partir de la selección de flujos o corrientes que siguieran la secuencia lógica tanto del proceso como de las alternativas de enfriamiento. Posteriormente el modelo fue alimentado con la información química y cinética proveniente del laboratorio, para luego y con el conocimiento de la relación de las principales variables, definir los controles del modelo a través de la definición de las variables a controlar, a manipular y los valores deseados (setpoint).

Al evaluar los modelos, se verificó que bajo la configuración establecida, estos convergen a los valores deseados según los parámetros de control anteriormente mencionados, pudiendo obtener información de la influencia de las principales variables en el dimensionamiento de la autoclave, consumo de reactivos y de energía.

Para el caso de estudio se confirmó que la opción de enfriamiento súbito o flash, es la más conveniente, pues gracias a su configuración se requiere un sistema con una autoclave de menor tamaño y con un menor consumo de agua, con respecto a la opción de enfriamiento convencional. Sin embargo las dos opciones posibilitan su ejecución de forma autógena en términos de requerimientos de acidez y energía.

Mediante el análisis de sensibilización se llegó a evidenciar que un alimento de concentrado con menor porcentaje de pirita y la misma capacidad de tratamiento en toneladas por día, ocasiona un impacto positivo en el tamaño de la autoclave reduciendo su volumen de manera significativa. Sin embargo se debe tener en cuenta que al reducir drásticamente el contenido de sulfuros procesados (lo cual eventualmente se pudiera lograr mezclando el concentrado con un material sin sulfuros), se minimizan las posibilidades de llevar a cabo un proceso autógeno en términos de requerimientos de acidez y energía.

Por otra parte también se confirmó el impacto que tendría aumentar la capacidad de tratamiento, incluso manteniendo el mismo porcentaje de pirita en la alimentación, observándose que cambiando la capacidad de procesamiento del sistema de 200 a 500 toneladas por día, se genera un impacto material en el tamaño de la autoclave y en el consumo de reactivos, incrementando lógicamente los costos de capital y operación.

Con base en lo anterior, la propuesta desarrollada en este trabajo para el caso de estudio se direcciona hacia la implementación de un sistema de oxidación a presión en autoclave, incluyendo la configuración de enfriamiento súbito, debido a la considerable disminución en el tamaño de la autoclave y menor consumo de agua, lo cual implica menores gastos en la construcción del sistema (el reactor autoclave genera los mayores costos de inversión) y menores gastos de operación.

Gracias a la realización del presente trabajo, se pudo constatar la importancia de la implementación de las técnicas de modelado y simulación de procesos y el uso de herramientas computacionales, las cuales permiten obtener información valiosa, minimizando costos y riesgos.

6. RECOMENDACIONES

Para estudios futuros y para complementar los modelos desarrollados se recomienda establecer un modelo de transferencia de calor desde la autoclave hacia el exterior del sistema, para cuantificar de manera más precisa el balance de calor.

También es recomendable alimentar el modelo con las ecuaciones que permitan establecer el espesor del acero requerido para la construcción de la autoclave como función de las temperaturas y presiones de diseño.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] (Das and Sen, 2001)
- [2] Marsden John, House Ian, Chemistry of Gold Extraction, Pág. 163.
- [3] Marsden John, House Ian, Chemistry of Gold Extraction, Pág. 164.
- [4] MD Adams, Advances in gold ore processing, Pág. 362.
- [5] Karastelev Nikolai, Modelling of high pressure pretreatment processing for gold leaching, Pág 16.
- [6] Marsden John, House Ian, Chemistry of Gold Extraction, Pág. 165.
- [7] MD Adams, Advances in gold ore processing, Pág. 351.
- [8] Conway Michael H, Gale Donald C., Sulfur's Impact on the Size of Pressure Oxidation Autoclaves,
- [9] Increasing the capacity of existing and new exothermic autoclave circuits; G.M. Dunn, 2004.
- [10] Himmelblau David & Bischoff Kenneth Process Analysis and Simulation, Pág. 2.
- [11] Schmidt Lanny, The Engineering of the chemical reactions, Pág. 87, 88, 91.

BIBLIOGRAFIA

ADAMS, Mike. Advances in gold ore processing. Elsevier Science. Diciembre de 2005, p. 1076.

CONWAY, Michael H., GALE Donald C. Sulfur's Impact on the Size of Pressure Oxidation Autoclaves. Septiembre 1990.

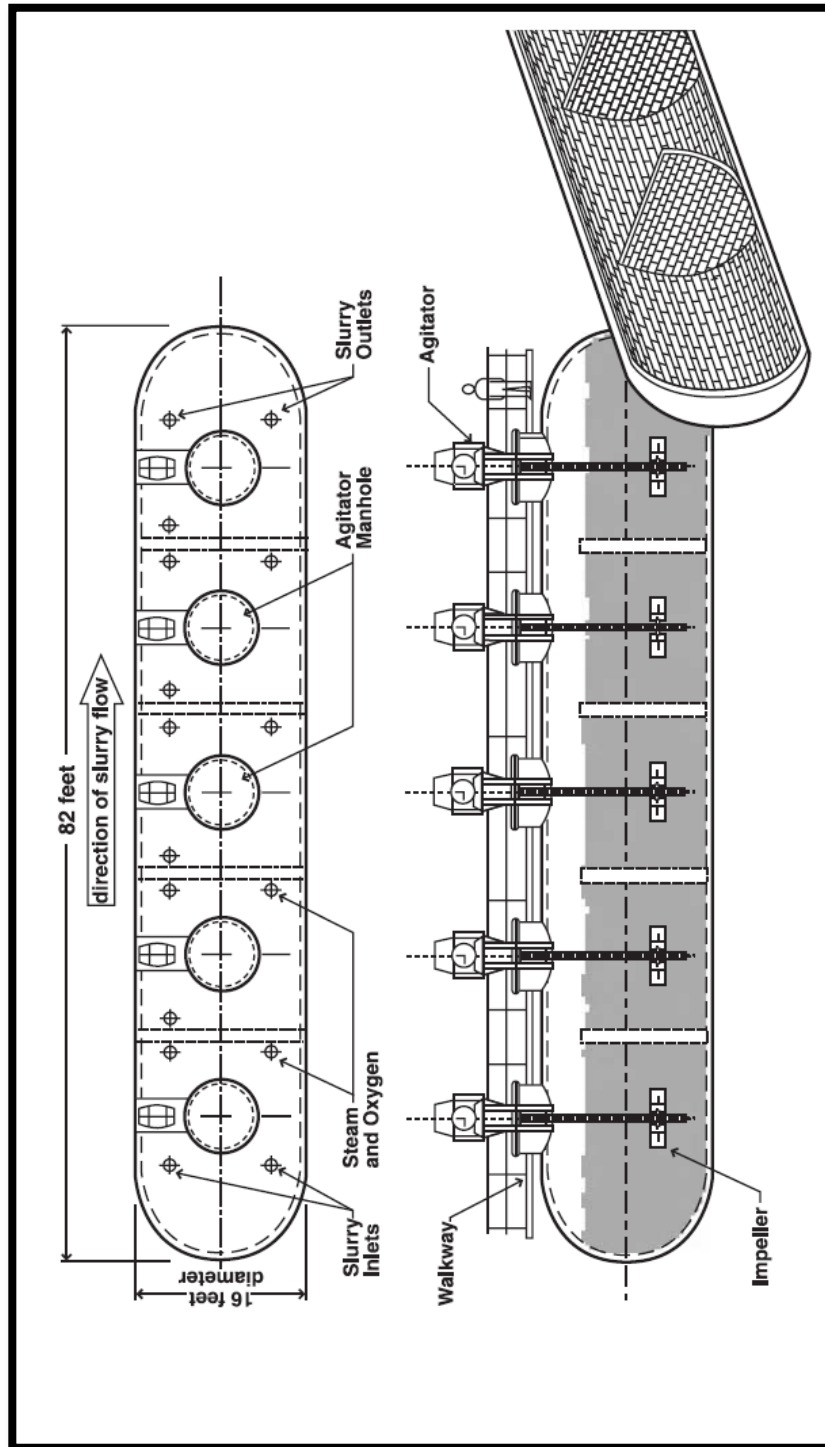
DUNN, G.M. Increasing the capacity of existing and exothermic autoclave circuits. Director, Hydromet (Pty), Ltda. South Africa.

HIMMELBLAU, David M., BISCHOFF, Kenneth B., WILEY, John. And Sons, INC. Process analysis and simulation. New York. 1968. 348 p.

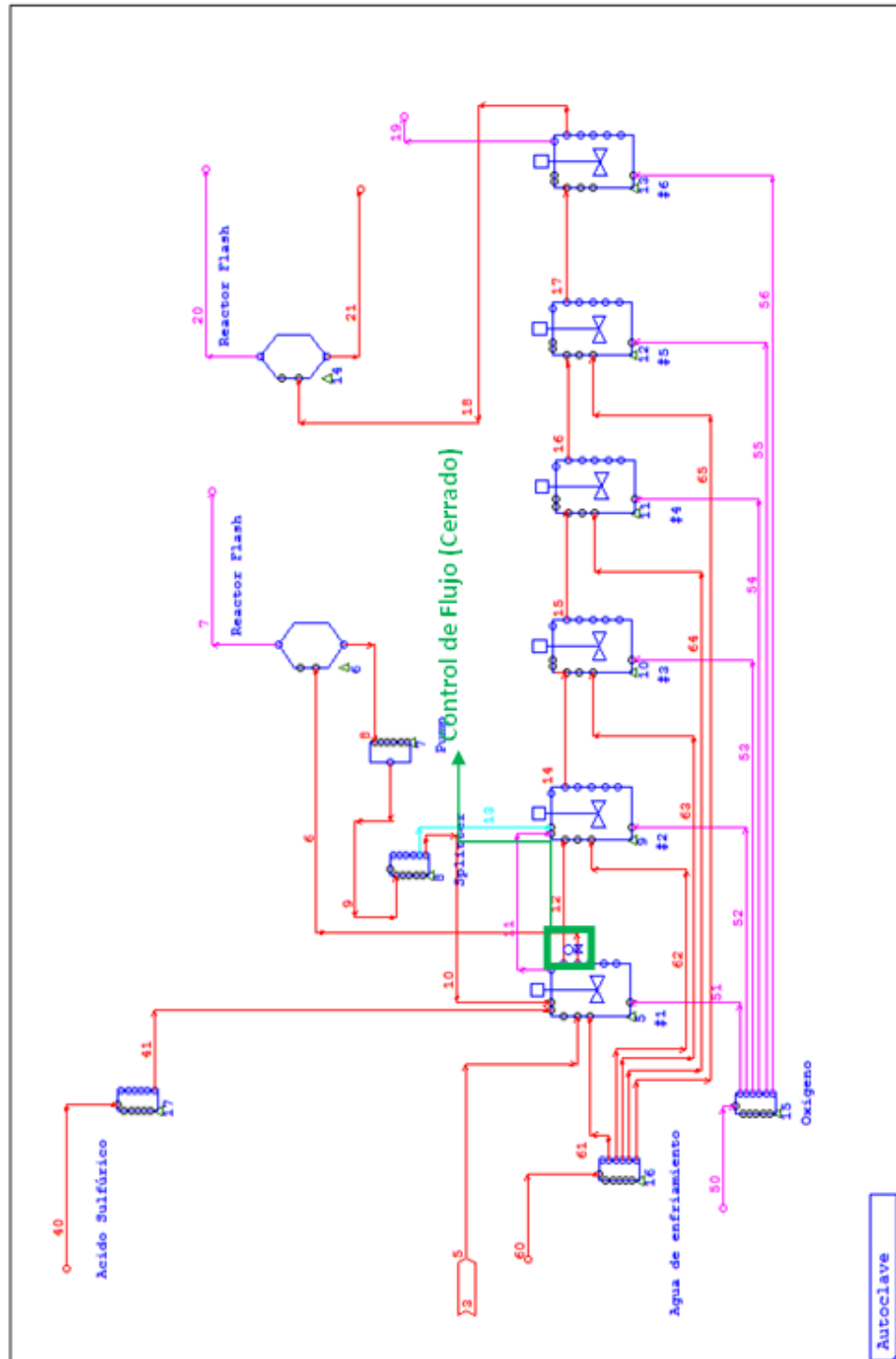
MARSDEN, Jhon, HOUSE, Ian. The Chemistry of Gold Extraction. SME. 2006 651p.

SCHMIDT, Lanny D. The engineering of Chemical Reactions. Universidad de Minnesota. New York. Oxford University press. 1998.

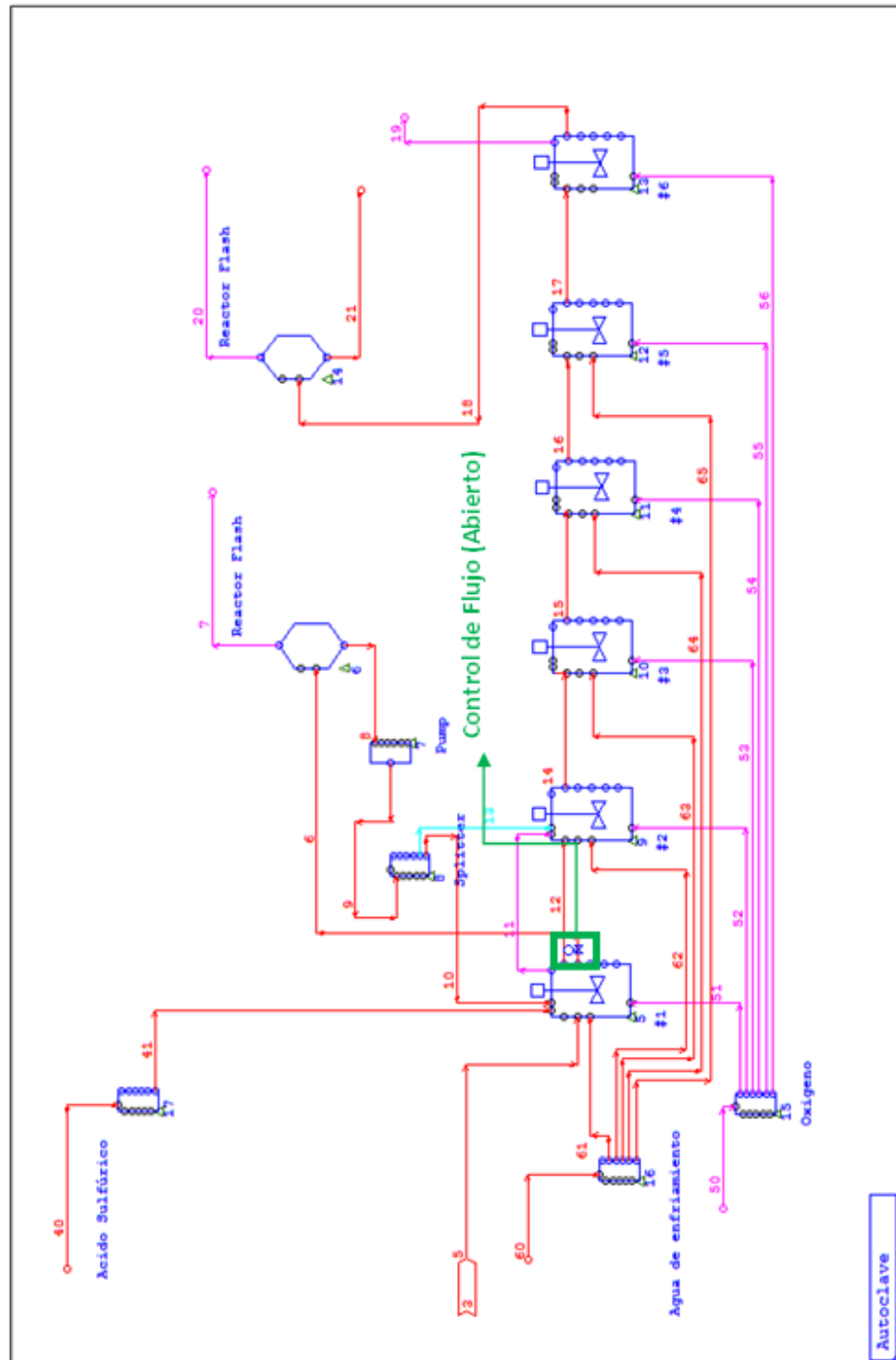
Anexo A. Esquema interno general de una autoclave para la oxidación a presión (Moldeo RCTA).



Anexo B. Diagrama de flujo propuesto para la alternativa de enfriamiento convencional (Control de flujo salida primer compartimento cerrado).

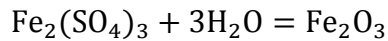
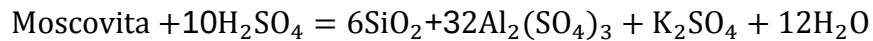
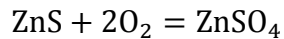
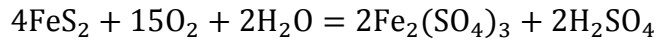


Anexo C. Diagrama de flujo propuesto para la alternativa de enfriamiento “Flash” (Control de flujo salida primer compartimento abierto).



Anexo D. Modelado Químico y Cinético

- **Modelado Química del proceso:** Con base en la caracterización mineralógica, se definieron el siguiente conjunto de reacciones:



Importante resaltar en adición a las reacciones de oxidación de la pirita, las reacciones de oxidación del ZnS y la reacción de consumo de ácido por parte de la asociación mineralógica de la ganga Moscovita.

Se asume además que de acuerdo con las tasas de conversión, el conjunto de reacciones anteriormente descrito se lleva a cabo en todos los compartimentos de la autoclave.

- **Modelado Cinética del proceso**

Tiempo de residencia: el cálculo del tiempo de residencia en cada compartimento de la autoclave, se realizó de acuerdo a la ecuación para el modelo RCTA [11]:

$$\tau = \frac{V}{v}$$

Donde V es el volumen de la autoclave y v es el flujo volumétrico de la pulpa.

El cálculo del volumen de cada uno de los compartimentos se supuso de forma cilíndrica, y de acuerdo con los parámetros entregados por el simulador, la expresión vinculada en el modelo es la siguiente:

$$\text{Vol}_{\text{cilindro}} = \pi \frac{D^2}{4} H$$

Donde D es el diámetro y H la altura.

$$\text{Relación de aspecto (RA)} = \frac{H}{D}$$

Reemplazando se tiene que:

$$\text{Vol}_{\text{cilindro}} = \pi \frac{D^3}{4} (\text{RA})$$

De tal forma que el tiempo de residencia calculado en el modelo, corresponde a la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{\pi \frac{D^3}{4} (\text{RA})}{v}$$

Ajuste de la curva cinética y cálculo de la constante cinética de reacción:

De acuerdo con los datos cinéticos obtenidos en laboratorio, se realizó el ajuste de los mismos con base en la expresión derivada de la conversión fraccional (% de oxidación) como función del tiempo, la cual se obtuvo de acuerdo con:

Integración de la ecuación que relación el cambio en la concentración con respecto al tiempo:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

Suponiendo la reacción de orden 1 ($n=1$), e integrando la anterior ecuación se obtuvo la expresión para el cálculo de la concentración para cualquier instante de tiempo t .

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Adicionalmente conociendo que la expresión de la conversión fraccional (x) es igual a:

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Se llegó a deducir la expresión de la conversión fracción con respecto al tiempo:

$$x = 1 - e^{-kt}$$

Realizando un cálculo iterativo con la ayuda del complemento *Solver de Ms-Excel* para minimizar la diferencia entre los valores experimentales y los modelados, se llegó a calcular el valor de la constante k (0.0363 min^{-1}) que mejor ajusta la curva experimental de acuerdo con la expresión de la conversión fracción con respecto al tiempo. El modelo de minimización se describe en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Modelo de minimización de diferencia de cuadrados para ajuste de datos experimentales

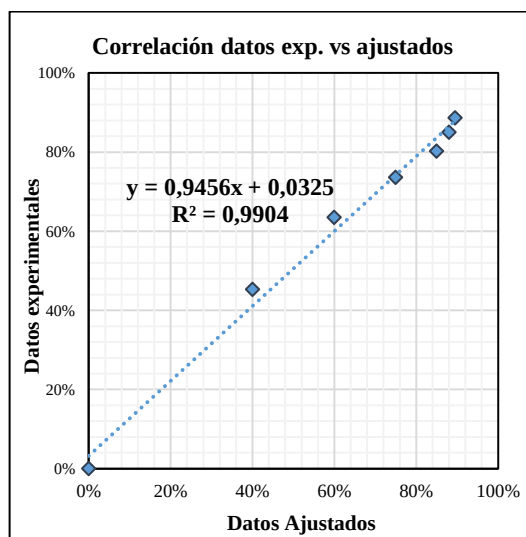
time (mins)	Experimental	Modelo de ajuste ($1 - e^{-kt}$)	Cuadrado de la diferencia (Exp. - Mod)
0	0.0%	0.0%	0.00
17	40.0%	45.3%	0.00
28	60.0%	63.5%	0.00
37	75.0%	73.6%	0.00
45	85.0%	80.2%	0.00
52	88.0%	85.0%	0.00
60	89.5%	88.7%	0.00
Función			0.008

objetivo (Suma dif. De cuadrados)
--

k, min ⁻¹	0.0363
----------------------	--------

En la *Figura 1*. Se evidencia el nivel de correlación entre los datos experimentales y los ajustados.

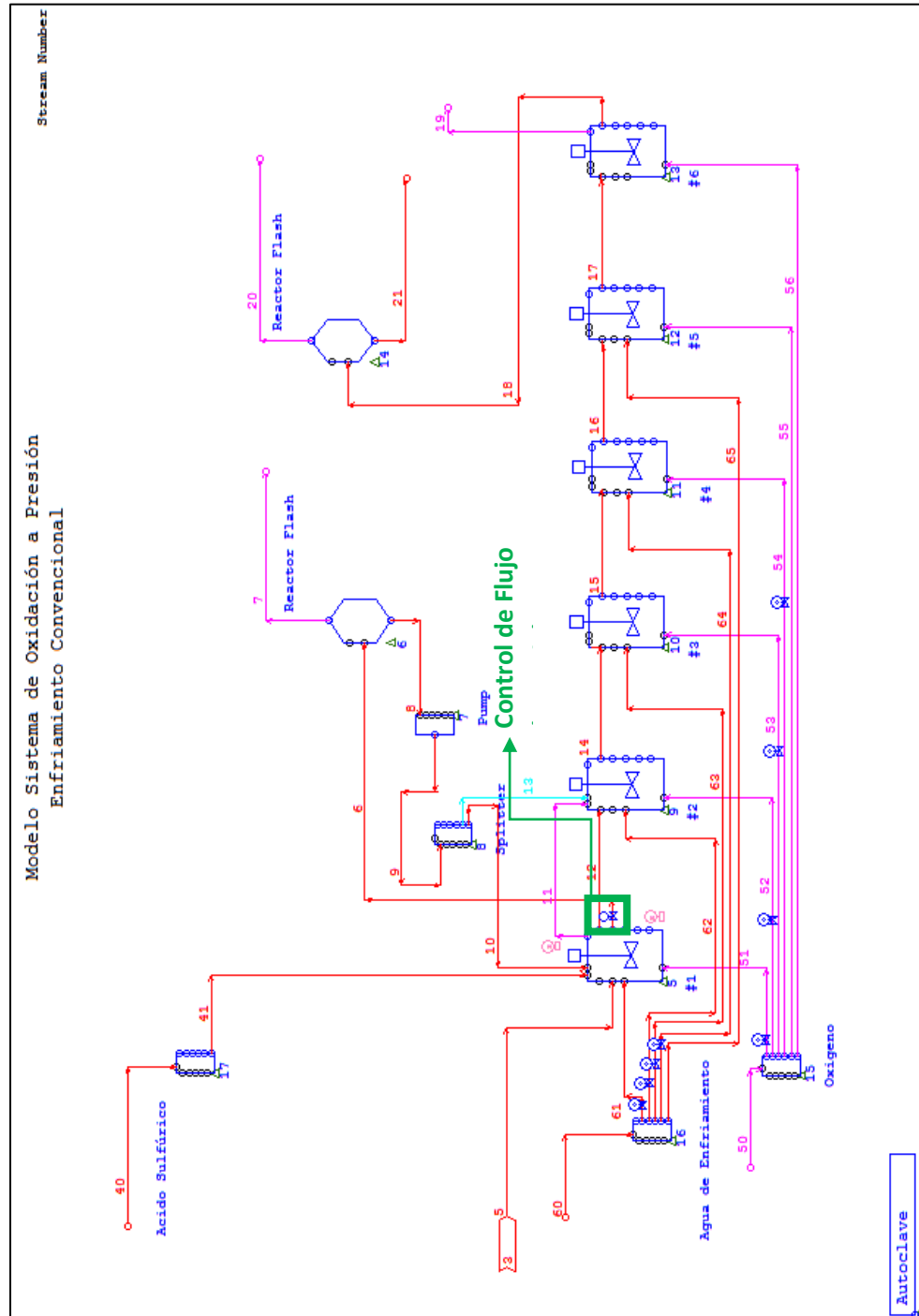
Figura 1. Correlación entre los datos cinéticos experimentales y los ajustados con base en la expresión $x=1-e^{-kt}$.



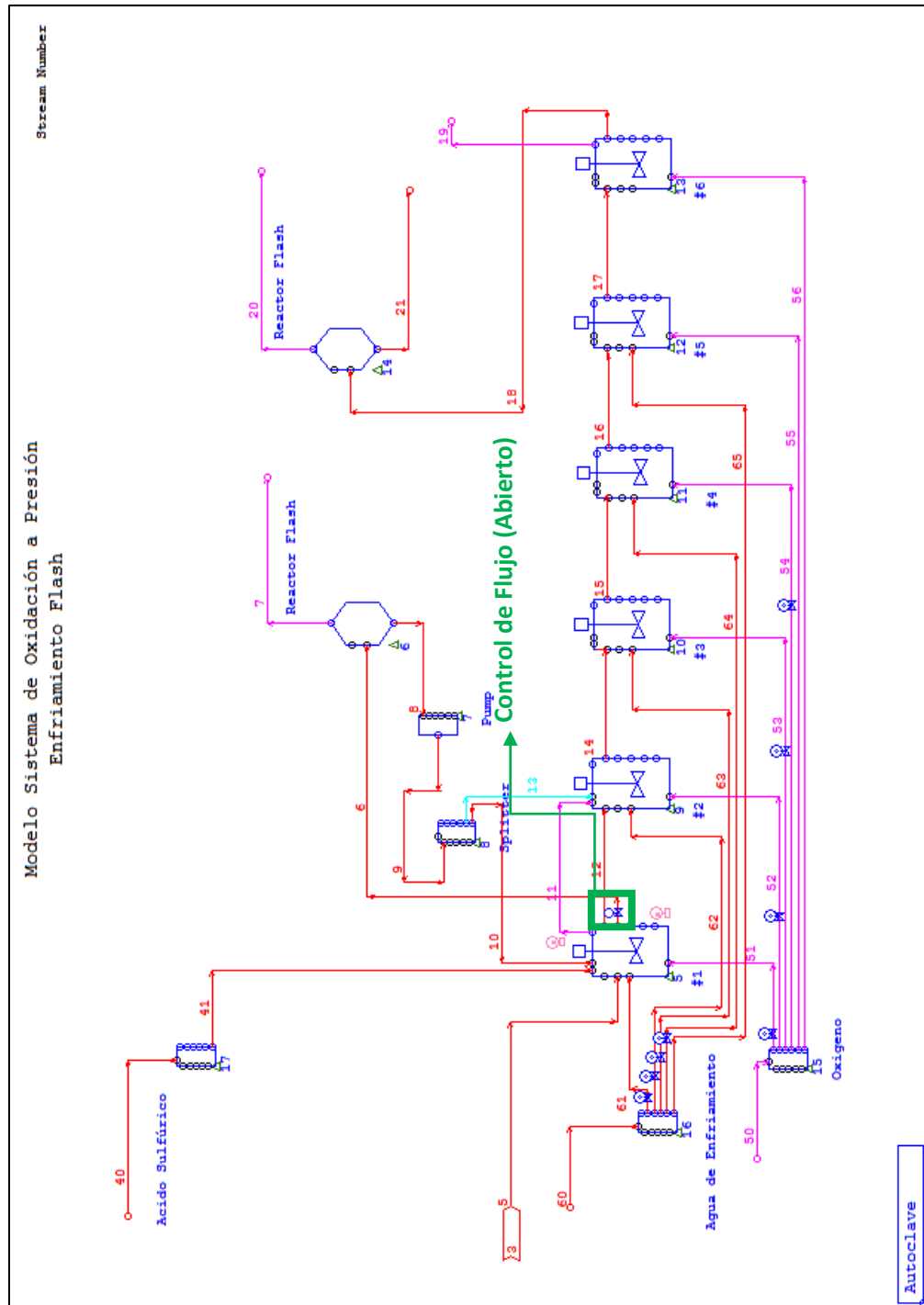
Una vez conocido el valor de la constante cinética de reacción ($k=0.0363$), el modelo fue alimentado con la expresión que permite calcular la conversión fraccional para el modelo RCTA por cada compartimento, en función del tiempo de residencia [11]:

$$x(t) = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$

Anexo E. Diagrama de flujo propuesto para la alternativa de enfriamiento convencional con sistema de controles.



Anexo F. Diagrama de flujo propuesto para la alternativa de enfriamiento Flash con sistema de controles.



Anexo G. Balance de Masa global por componente del sistema de enfriamiento convencional.

Balance de Masa Global por Componente		
Flujo de Alimentación Concentrado		
Fase Sólidos	8,333	kg/h
SiO ₂	2,608	kg/h
FeS ₂	2,708	kg/h
ZnS	33	kg/h
Moscovita	2,667	kg/h
Alunita	317	kg/h
Fase Acuosa	12,500	kg/h
H ₂ O	12,500	kg/h
Fase Gaseosa	0.0	kg/h
Flujo de Alimentación Reactivos		
Ácido (Pureza 98.4%)	0.0	kg/h
H ₂ SO ₄	0.0	kg/h
H ₂ O	0.0	kg/h
Oxigeno (Pureza 95%)	2,750	kg/h
O ₂	2,612	kg/h
N ₂	137	kg/h
Agua de enfriamiento	20,167	kg/h
H ₂ O	20,167	kg/h
Flujos descarga Autoclave		
Fase Solidos	6,406	kg/h
SiO ₂	3,492	kg/h
FeS ₂	244	kg/h
Fe ₂ O ₃	1,640	kg/h
Moscovita	713	kg/h

Alunita	317	kg/h
Fase Acuosa	36,094	kg/h
H ₂ O	31,470	kg/h
H ₂ SO ₄	1,624	kg/h
ZnSO ₄	55	kg/h
K ₂ SO ₄	427	kg/h
Al ₂ (SO ₄) ₃	2,517	kg/h
Fase Gaseosa	1,250	kg/h
N ₂	137	kg/h
O ₂	126	kg/h
H ₂ O	987	kg/h

Anexo H. Balance de energía en la Autoclave por compartimento sistema convencional

Balance de Energía Autoclave (1000 x kcal/h)					
Comp. Autoclave	Flujo de ent.	Calor de reacc.	Calor de solución	Flujo de Salida	Tot.
Comp. #1	-60.0	3682.0	326.0	-3948.0	0.0
Comp. #2	3951.0	1210.0	18.0	-5179.0	0.0
Comp. #3	5180.0	789.0	-6.0	-5964.0	0.0
Comp. #4	5965.0	552.0	-13.0	-6503.0	0.0
Comp. #5	6503.0	400.0	-15.0	-6888.0	0.0
Comp. #6	6888.0	153.0	-15.0	-7026.0	0.0

Anexo I. Balance de Masa global por componente del sistema de enfriamiento Flash.

Balance de Masa Global por Componente		
Flujo de Alimentación Concentrado		
Fase Solidos	8,333	kg/h
SiO ₂	2,608	kg/h
FeS ₂	2,708	kg/h
ZnS	33	kg/h
Moscovita	2,667	kg/h
Alunita	317	kg/h
Fase Acuosa	12,500	kg/h
H ₂ O	12,500	kg/h
Fase Gaseosa	0.0	kg/h
Flujo de Alimentación Reactivos		
Ácido (Pureza 98.4%)	0.0	kg/h
H ₂ SO ₄	0.0	kg/h
H ₂ O	0.0	kg/h
Oxigeno (Pureza 95%)	2,623	kg/h
O ₂	2,492	kg/h
N ₂	131	kg/h
Agua de enfriamiento	5,336	kg/h
H ₂ O	5,336	kg/h
Flujos descarga Autoclave		
Fase Solidos	6,241	kg/h
SiO ₂	3,629	kg/h
FeS ₂	239	kg/h
Fe ₂ O ₃	1,643	kg/h
Moscovita	413	kg/h

Alunita	317	kg/h
Fase Acuosa	16,937	kg/h
H ₂ O	12,223	kg/h
H ₂ SO ₄	1,262	kg/h
ZnSO ₄	55	kg/h
K ₂ SO ₄	493	kg/h
Al ₂ (SO ₄) ₃	2,904	kg/h
Fase Gaseosa	5,614	kg/h
N ₂	131	kg/h
O ₂	0.0	kg/h
H ₂ O	5,483	kg/h

Anexo J. Balance de energía en la Autoclave por compartimento sistema Flash.

Balance de Energía Autoclave (1000 x kCal/h)					
Comp Autoclave	Flujo de ent.	Calor de reacc.	Calor de solución	Flujo de Salida	Tot.
Comp. #1	367	5981	303	-6650	0
Comp. #2	1497.0	515.0	-8.0	-2004.0	0.0
Comp. #3	2005.0	367.0	-11.0	-2361.0	0.0
Comp. #4	2362.0	276.0	-11.0	-2627.0	0.0
Comp. #5	2627.0	214.0	-10.0	-2831.0	0.0
Comp. #6	2831.0	-11.0	-14.0	-2806.0	0.0