

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE LA
PIRITA EN UN CONCENTRADO AURÍFERO REFRACTARIO, EN
CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN, PROVENIENTE DEL DISTRITO MINERO
VETAS-CALIFORNIA EN EL DEPARTAMENTO DE SANTANDER.**

**CARLOS FELIPE VERGEZ MADIEDO
LEYVER STEVEN RIVERA PICO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA**

2015

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE LA
PIRITA EN UN CONCENTRADO AURÍFERO REFRACTARIO, EN
CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN, PROVENIENTE DEL DISTRITO
MINEROVETAS-CALIFORNIA EN EL DEPARTAMENTO DE SANTANDER.**

**CARLOS FELIPE VERGEZ MADIEDO
LEYVER STEVEN RIVERA PICO**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

**RAFAEL GUILLERMO ARDILA MONTERO
Ingeniero Metalúrgico**

Codirector

MSc.CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

A mis padres que con su gran esfuerzo y dedicación, fueron los pilares de este logro.

A mi hermano que sin importar las circunstancias siempre fue un apoyo, amigo y guía.

A mi novia que siempre tenía las palabras correctas para animarme. A ella que con su cariño incondicional y sincero estuvo en cada etapa de este logro.

A cada familiar, amigo y compañero que aportaron su granito de arena.

Leyver Steven Rivera Pico.

DEDICATORIA

A DIOS por ser la esencia de mi vida y por ser el guía de mi futuro. Por brindarme esa serenidad, fortaleza y sabiduría para enfrentar el día a día y alcanzar las metas y sueños propuestos.

A mis padres Carlos Alberto Vergez Borrero y Claudia Liliana de Vergez, por brindarme tanto amor y cariño, por enseñarme los verdaderos valores y principios que debe tener todo ser humano y por estar siempre ahí apoyando mis decisiones por más locas que parezcan.

A mis hermanas Katerin, Maria Alexandra y Paola Andrea Vergez Madiedo, por ser parte del pilar más sólido de mi vida que es mi familia y por acompañarme en muchas etapas fundamentales de mi vida con un amor y apoyo inigualable.

A todos aquellos familiares y amigos de la infancia en la ciudad de Cali – Valle, que a todo momento estuvieron pendiente de mí y demostraron siempre estar conmigo a pesar de la distancia.

A la selección de Rugby de Universidad Industrial de Santander, por ser mi familia en la ciudad de Bucaramanga, por enseñarme los verdaderos valores de un profesional y por enseñarme que no es que tan duro te derriben si no que tan rápido te paras y sigues adelante dispuesto a recibir otro golpe y avanzar con actitud y fortaleza, porque así es el Rugby y porque así es la vida.

Carlos Felipe Vergez Madiedo.

AGRADECIMIENTOS

Nuestra más sincera gratitud hacia todos aquellos que hicieron posible la realización de este proyecto de investigación, en especial a:

Eco Oro Minerals Corp. Por brindarnos la información necesaria en cuanto a las características del mineral y los datos cinéticos de la oxidación a presión realizados un laboratorio Norte Americano contratado por la compañía.

Ingeniero Rafael Guillermo Ardila Montero, director del proyecto, por su amistad y la confianza que deposito en nosotros en todo momento, por plantearnos la idea inicial del tema y por orientarnos al principio de la realización de este trabajo.

MSc.Custodio Vásquez Quintero, co-director del proyecto, por brindarnos espacios para aclarar dudas y orientarnos frente al tema.

Los profesores Luis Nuñez, de la escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander, Rodrigo Correa, de la escuela de electrónica de la Universidad Industrial de Santander, y al estudiante de Física Joseph Fabricio Vergel, por compartir conocimientos y guiarnos en el manejo del software *Matlab*[®].

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
2. OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GENERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	22
3. MARCO TEÓRICO	23
3.1 RESEÑA HISTÓRICA	23
3.2 MINERALES REFRACTARIOS DE ORO Y PLATA	24
3.3 OXIDACIÓN A PRESIÓN (POX)	25
3.3.1 Autoclave	27
3.3.2 Procesamiento de minerales auríferos en autoclaves	28
3.3 CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE LA PIRITA	30
3.3.1 Transferencia de masa de oxígeno	31
3.3.2 Variables que afectan la cinética de oxidación de la pirita	33
3.3.2.1 Temperatura	33
3.3.2.2 Presión de oxígeno	33
3.3.2.3 Concentración de ácido	34
3.3.2.4 Densidad de la pulpa	34
3.3.2.5 Grado de agitación	35
3.3.2.6 Tamaño de partícula	35
3.3.2.7 Tiempo de residencia	36
3.3.3 Modelo cinético del núcleo sin reaccionar	36
3.4 MODELAMIENTO DE UN SISTEMA	38
3.4.1 Definición de sistema	38

3.4.2. Modelos de un sistema	39
3.4.3 Modelos matemáticos	40
4. DISEÑO METODOLÓGICO	41
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA EN ESTUDIO	42
4.2 ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES A PARTIR DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO	42
4.3 MODELADO GRÁFICO Y PLANTEAMIENTO DEL FENÓMENO PRESENTE EN EL AUTOCLAVE	43
4.4 MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA OXIDACIÓN A ALTA PRESIÓN DE LA PIRITA	44
4.5 SIMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE PIRITA RESPECTO AL TIEMPO	44
4.6 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DESCONOCIDOS	45
4.7 AJUSTE ESTADÍSTICO DE LOS MODELOS	45
4.8 CONFIABILIDAD DEL MODELO	46
5. RESULTADOS	47
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA EN ESTUDIO	47
5.2 ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES A PARTIR DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO	49
5.3 MODELADO GRÁFICO Y PLANTEAMIENTO DEL FENÓMENO PRESENTE EN LA AUTOCLAVE	52
5.4 MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA OXIDACIÓN A ALTA PRESIÓN DE LA PIRITA	55
5.5 SIMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE PIRITA RESPECTO AL TIEMPO	60
5.6 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DESCONOCIDOS	67
5.7 AJUSTE ESTADÍSTICO DE LOS MODELOS	76
5.8 CONFIABILIDAD DEL MODELO	81

6. DISCUSIÓN	86
6.1 ANÁLISIS INICIAL	86
6.1.1 Resultados Experimentales	86
6.1.2 Fenómeno de conversión incompleta	87
6.1.3 Etapa controlante	89
6.2 MODELO CINÉTICO DE OXIDACIÓN DE LA PIRITA	89
6.2.1 Modelos y condiciones	90
6.2.2 Estimación de parámetros	91
6.2.3 Selección de los modelos	93
6.3 MODELO MATEMÁTICO	94
6.3.1 Estructura de la ecuación propuesta	94
6.3.2 Efecto de la temperatura y presión	95
6.3.3 Parámetros que afectan los coeficientes estimados	95
6.4 CONFIABILIDAD DEL MODELO	97
7. CONCLUSIONES	98
8. RECOMENDACIONES	100
BIBLIOGRAFÍA	101
ANEXOS	104

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Análisis elemental del concentrado de flotación.	47
Tabla 2. Valores necesarios para calcular los parámetros que perturban el sistema, basados en los datos del informe del laboratorio.	60
Tabla 3. Parámetros constantes de entrada al sistema.	61
Tabla 4. Valores de los coeficientes polinomiales Z y W para cada familia de curvas según la temperatura de trabajo en la autoclave.	80
Tabla 5. Valores obtenidos para la confiabilidad de la función propuesta al momento de evaluar el comportamiento cinético de la oxidación de la pirita dentro de la autoclave.	81

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Circuito realizado en el procesamiento de oxidación a presión de minerales auríferos sin concentrar y acidificado. Barrick Gold strike	26
Figura 2. Mecanismo de oxidación de la pirita a alta presión	31
Figura 3. Ilustración del modelo cinético del núcleo sin reaccionar	37
Figura 4. Diagrama de flujo del diseño metodológico planteado para la ejecución del proyecto.	41
Figura 5. Ejemplo gráfico, para el cálculo del tiempo de residencia (τ).	43
Figura 6. Micrografía del concentrado de flotación, 2, 90 μ m.	48
Figura 7. Micrografía del concentrado de flotación, 1, 93 μ m.	48
Figura 8. Distribución del oro en el concentrado de flotación.	49
Figura 9. (1-XFeS ₂) en función del tiempo. Resultados experimentales. (a) 443 K; (b) 453 K; (c) 463 K y (d) 473 K.	49
Figura 10. Grafica análisis etapa controlante	51
Figura 11. Curvas de (1-XFeS ₂) en función del t/ τ de los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio. (a) 443 K; (b) 453 K; (c) 463 K y (d) 473 K.	52
Figura 12 Modelo cinético de núcleo sin reaccionar para la oxidación de la Pirita en el Autoclave.	54
Figura 13. Esquema de la simulación en Simulink – Matlab [®] del modelo 1.	62
Figura 14. Esquema de la simulación en Simulink – Matlab [®] del modelo 2.	64
Figura 15. Esquema de la simulación en Simulink – Matlab [®] del modelo 3.	66
Figura 16. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 443 K. (a) 5.13 atm; (b) 9.08 atm; (c) 13.13 atm y (d) 17.07 atm.	70
Figura 17. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 453 K. (a) 5.03 atm; (b) 8.98 atm; (c) 13.03 atm y (d) 16.98 atm.	71

Figura 18. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 463 K. (a) 4.54 atm; (b) 6.42 atm; (c) 10.46 atm y (d) 14.41 atm.	71
Figura 19. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 473 K. (a) 3.36 atm; (b) 7.40 atm; (c) 9.38 atm y (d) 13.42 atm.	72
Figura 20. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 443 K. (a) 5.13 atm; (b) 9.08 atm; (c) 13.13 atm y (d) 17.07 atm.	72
Figura 21. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 453 K. (a) 5.03 atm; (b) 8.98 atm; (c) 13.03 atm y (d) 16.98 atm.	73
Figura 22. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 463 K. (a) 4.54 atm; (b) 6.42 atm; (c) 10.46 atm y (d) 14.41 atm.	73
Figura 23. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 473 K. (a) 3.36 atm; (b) 7.40 atm; (c) 9.38 atm y (d) 13.42 atm.	74
Figura 24. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 443 K. (a) 5.13 atm; (b) 9.08 atm; (c) 13.13 atm y (d) 17.07 atm.	74
Figura 25. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 453 K. (a) 5.03 atm; (b) 8.98 atm; (c) 13.03 atm y (d) 16.98 atm.	75
Figura 26. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 463 K. (a) 4.54 atm; (b) 6.42 atm; (c) 10.46 atm y (d) 14.41 atm.	75
Figura 27. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 473 K. (a) 3.36 atm; (b) 7.40 atm; (c) 9.38 atm y (d) 13.42 atm.	76
Figura 28. Variación de los coeficientes A y B en función de la temperatura para distintos valores de presión ajustados al modelo 2.	77
Figura 29. Variación de los coeficientes A y B en función de la presión para distintos valores de temperatura ajustados al modelo 2.	78
Figura 30. Variación de los coeficientes A y B en función de la temperatura para distintos valores de presión ajustados al modelo 3.	78
Figura 31. Variación de los coeficientes A y B en función de la presión para distintos valores de temperatura ajustados al modelo 3.	79
Figura 32. Evaluación de la confiabilidad de la función propuesta para una temperatura de 443 K. (a) 5.13 atm; (b) 9.08 atm; (c) 13.13 atm y (d) 17.07 atm.	82

Figura 33. Evaluación de la confiabilidad de la función propuesta para una temperatura de 453 K. (a) 5.03 atm; (b) 8.98 atm; (c) 13.03 atm y (d) 16.98 atm.	83
Figura 34. Evaluación de la confiabilidad de la función propuesta para una temperatura de 463 K. (a) 4.54 atm; (b) 6.42 atm; (c) 10.46 atm y (d) 14.41 atm.	84
Figura 35. Evaluación de la confiabilidad de la función propuesta para una temperatura de 473 K. (a) 3.36 atm; (b) 7.40 atm; (c) 9.38 atm y (d) 13.42 atm.	85
Figura 36. Gráfica de concentración de $O_{2(aq)}$ Vs tiempo (seg) para modelo 1 a 443 K y 5.13 atm, 4 horas.	91
Figura 37. Concentración de iones férricos Vs tiempo (seg) para el modelo 2 a 13.5 atm y 3 horas de experimento	93
Figura 38. Dependencia de la presión en la constante K_o a diferentes temperaturas (MARSDEN, 2006).	96

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Resultados cinéticos obtenidos en el laboratorio.	104
Anexo B: Curva de $(1-X)$ en función del tiempo del modelo cinético de núcleo si reaccionar.	106
Anexo C: Parámetros estimados mediante el método de optimización de mínimos cuadrados no lineales.	107
Anexo D: Registros de los coeficientes polinomiales calculados	119

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE LA PIRITA EN UN CONCENTRADO AURÍFERO REFRACTARIO, EN CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN, PROVENIENTE DEL DISTRITO MINERO VETAS-CALIFORNIA EN EL DEPARTAMENTO DE SANTANDER.

AUTORES: LEIVER STEVEN RIVERA P. Y CARLOS FELIPE VERGEZ M.**

PALABRAS CLAVES: REFRACTARIEDAD, AUTOCLAVES, OXIDACIÓN, CINÉTICA, MODELADO, CONFIABILIDAD.

DESCRIPCIÓN: Para este proyecto de investigación se trabajó con una muestra de flotación (altamente concentrada en pirita) del distrito minero Vetás - California en el departamento de Santander, cuya obtención de metales valioso por el método de cianuración directa es baja, debido a la existencia de partículas de oro muy finas encapsuladas en los compuestos de sulfuros (minerales auríferos refractarios). La solución propuesta es una oxidación a presión en autoclaves ya que este ofrece altos porcentajes de recuperación (superiores al 95%).

Con el fin de evaluar el modelo cinético de la oxidación a presión de la pirita dentro el autoclave se contempló un modelo de caja gris donde se obtuvo el mismo comportamiento de las curvas cinéticas experimentales; comenzando por un modelado gráfico de los resultados obtenidos en el laboratorio y del fenómeno presente en el autoclave, continuando con el planteamiento de un modelo matemático de caja blanca que describe el fenómeno en estudio en el cual se expresó la relación existente entre todas las reacciones, la cinética de las especies presentes en el sistema y su influencia en la cinética de conversión de pirita, Luego se consideró un modelo matemático de caja negra, el cual mediante un análisis estadístico se llegó a una expresión matemática más sencilla que refleja el comportamiento cinético de oxidación de la pirita en el sistema, en relación a las variables que alteran el sistema (temperatura y presión), por último se realizó la confiabilidad estadística del modelo obtenido.

Se realizó un modelado a través del software Simulink – Matlab, para desarrollar las ecuaciones diferenciales además de emplear un algoritmo de estimación de parámetros y de los coeficientes de expresión matemática contemplada.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Rafael Guillermo Ardila Montero, Ingeniero Metalúrgico

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF PRITE OXIDATION KINETIC BEHAVIOR IN A REFRACTORY GOLD CONCENTRATE UNDER HIGH PRESSURE FROM VETAS-CALIFORNIA (SANTANDER) MINING DISTRICT^{*}

AUTHORS: LEIVER STEVEN RIVERA P. Y CARLOS FELIPE VERGEZ M^{**}

KEYWORDS: REFRACTORY, AUTOCLAVES, OXIDATION, KINETICS, MODELING, RELIABILITY.

DESCRIPCIÓN:

This research Project was developed using a master composite from Vetas-California (Santander) mining flotation process (highly concentrated in pyrite). The production of precious metals by direct cyanidation is low, due to the existence of very fine gold particles encapsulated in sulfide compounds (refractory gold-bearing ores). The proposed solution is a pressure oxidation in autoclaves as this provides high recovery rates (above 95%).

Gray box model was used to evaluate the model kinetic of pyrite pressure oxidation within the autoclave. It was possible using a graph modeling of experimental results and a white box mathematical model that describes the phenomenon under study, it's means, a relationship between all reactions and kinetics of the species present in the system and their influence on the pyrite conversion kinetics. After this, a black box model was created to reflect the kinetic behavior of pyrite oxidation in the system, in relation to the variables altering the system (temperature and then considered pressure). Finally, it was obtained the statistical reliability model.

Modeling was performed using the software Simulink - Matlab to develop differential equations in addition to using an algorithm for estimating parameters and mathematical expression coefficients provided.

^{*} Bachelor Thesis

^{**} Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Rafael Guillermo Ardila Montero, Ingeniero Metalúrgico

INTRODUCCIÓN

La industria extractiva del oro desde hace ya varios años se ha tenido que enfrentar a una continua y cambiante dinámica, para poder dar respuesta a los requerimientos expuestos por los cada vez más escasos y complejos materiales a procesar, las variaciones en las distintas economías, así como a las diversas normatividades y exigencias medio ambientales.

Para el caso de los minerales complejos de oro, las diferentes investigaciones en el campo de la hidrometalurgia se han focalizado en fortalecer y conocer en detalle aquellas tecnologías que favorezcan el contacto entre el metal de interés con la solución lixivante, evitando al máximo la generación de gases, soluciones o productos sólidos tóxicos o difíciles de tratar.

En la actualidad se han llegado a desarrollar a escala industrial una gama de tecnologías de pre-tratamiento para la oxidación del azufre contenido en los minerales y concentrados complejos de oro. Para el desarrollo de estas tecnologías siempre se ha partido del bien conocido efecto oxidante del oxígeno tanto en medios secos y alta temperatura (tostación sulfurante) como en medios acuosos (bio-oxidación, molienda ultra-fina, oxidación a presión), en donde los mayores beneficios y confiabilidad industrial se han evidenciado en los procesos de oxidación a presión (POX).

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El oro se encuentra en la naturaleza en forma de partículas sólidas, de granulometrías variadas y en condiciones diferentes. Una forma común de encontrarlo es como oro refractario; recibe este nombre debido a que partículas muy finas de oro están encapsuladas en la estructura cristalina de la matriz del mineral, lo cual hace que sea difícil y poco rentable aplicar el método de cianuración directa ya que compuestos adyacentes como la pirita y la arsenopirita recubren las partículas de oro conllevando a que actúen como una barrera al ataque con cianuro y por ende a consumirlo sin tener ningún beneficio de extracción rentable. La recuperación de oro al aplicar cianuración directa a este tipo de minerales en muchos casos no supera el 20% (KARASTELEV, 2013).

Una de las soluciones a este inconveniente consiste en aplicar un pre tratamiento de oxidación a presión (oxidación en Autoclave); éste proporciona los medios necesarios, usando alta presión y temperatura, para oxidar los compuestos sulfurosos del mineral, conllevando a la transformación parcial o completa del azufre en forma de sulfuro presente en los minerales o concentrados. Después del pre tratamiento, la lixiviación del oro se realiza con cianuro y las recuperaciones aumentan considerablemente. Aunque el proceso tiene costos de inversión y operación superiores en comparación con otras alternativas, su eficiencia y velocidad de oxidación, así como sus altos porcentajes de recuperación hacen a este pre tratamiento una opción muy viable (PARGA y CARRILLO, 2004).

El mineral aurífero refractario proveniente del distrito minero Vetas- California está compuesto principalmente por pirita (FeS_2), este mineral ha sido concentrado y se estudiará en condiciones de alta presión en medio ácido. Debido a que la recuperación de oro está directamente relacionada con el porcentaje de

conversión de la pirita a óxido es indispensable evaluar su comportamiento cinético; para esto se va a realizar una aproximación a un modelo matemático que describa coherentemente el fenómeno de oxidación de la pirita mediante su ajuste a partir del modelo cinético de núcleo sin reaccionar estimando los parámetros desconocidos y asegurando la confiabilidad del mismo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el comportamiento cinético de la oxidación de la pirita de un concentrado aurífero refractario, en condiciones de alta presión, proveniente del distrito minero Vetas – California, en el departamento de Santander, mediante la aproximación de un modelo que incluya las principales variables que influyen en el proceso.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Aproximar un modelo que describa la oxidación de la pirita en condiciones ácidas y de alta presión para un concentrado de oro refractario.
- Estimar los parámetros desconocidos del modelo, determinando su correlación.
- Evaluar la confiabilidad del modelo y sus parámetros.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 RESEÑA HISTÓRICA

Los minerales auríferos de baja recuperación fueron descubiertos por perforación diamantina en la zona explorada por la compañía Barrick Goldstrike, en la década de 1960, para lo cual se discutió y se decidió emplear el método de oxidación a presión (POX), partiendo de estos minerales de baja ley cuyo únicos procesos de beneficio de minerales que se les haría era la trituración y molienda, y luego se someterían a un proceso de acidulación para disminuir su pH y poder ser tratados por un proceso de oxidación bajo altas presiones cuyo principio físico es la meteorización artificial, para, a partir de un mineral de sulfuro, obtener un mineral oxidado. Posteriormente, en la década de 1970 se implementó este tipo de procesos utilizando un tostador oxigenado y molino de óxido, donde se trataba 11.000 toneladas de mineral por día y, seguidamente, por medio de una lixiviación en pilas se determinó una ley de oro mucho mayor, que estableció que la mayor cantidad de oro en los sulfuros era refractario, donde un 50% de este se encontraba en un mineral carbonoso-sulfuroso (ADAMS, 2005).

En el segundo trimestre del año 2000, Goldstrike empezó a utilizar de lleno este proceso de oxidación a presión, tratando mayor cantidad de mineral e incorporó un circuito de carbono en lixiviación (CIL) al sistema que venía manejando para el proceso de POX, el cual se ha ido ampliando gradualmente con el pasar de los años y que en la actualidad se utiliza como equipo principal un reactor llamado autoclave que tiene la capacidad de tratar alrededor de 16.000 toneladas de mineral por día y ha ofrecido porcentajes de recuperación de oro mayores al 60% para la compañía (MARSDEN, 2006).

3.2 MINERALES REFRACTARIOS DE ORO Y PLATA

Los minerales de oro y plata se clasifican como refractarios cuando una porción significativa de estos metales no se puede extraer eficientemente usando el método cinuración directa. Los depósitos de minerales refractarios se clasifican geoquímicamente como minerales sedimentarios, los que tienen oro libre incluido, y minerales hidrotérmicos, en los que el oro está asociado con sulfuros carbonosos y compuestos de sílice. Ambos depósitos se consideran de difícil recuperación. El término refractario define también a los minerales de oro y plata cuya recuperación por el proceso de cianuración convencional es baja.

La causa más común de refractariedad es la oclusión o diseminación de finas partículas submicroscópicas de oro ($< 1 \mu\text{m}$) encapsuladas en los minerales de sulfuros, como la pirita (FeS_2), la arsenopirita (FeAsS), o el cuarzo (SiO_2), que son matrices insolubles y difíciles de penetrar con soluciones de cianuro en la lixiviación convencional.

Otras posibles causas de la refractariedad son las siguientes:

- Insolubilidad de minerales auríferos, como telururos, auroestibnitas y maldonitas, así como de compuestos formados durante la tostación reductora de minerales de plomo, antimonio y arsénico.
- Formación de capas de óxido y de compuestos de hierro, plomo, arsénico y antimonio alrededor de las partículas de oro y plata durante algunos procesos de extracción. Estas capas o películas inhiben la disolución de metales preciosos en soluciones de cianuro.
- Descomposición de minerales asociados, tales como pirrotita, covelita y calcosina, en compuestos complejos que consumen cianuro y que disminuyen la acción de disolución del oro por el cianuro al consumir el oxígeno durante la

descomposición de dichos minerales (el proceso de cianuración requiere del oxígeno para que ocurra la disolución).

- La presencia de minerales de carbón amorfo o materia carbonácea confiere propiedades de predeposición, es decir, el carbón adsorbe el oro disuelto durante la cianuración y dificulta la extracción de este metal (ADAMS, 2005).

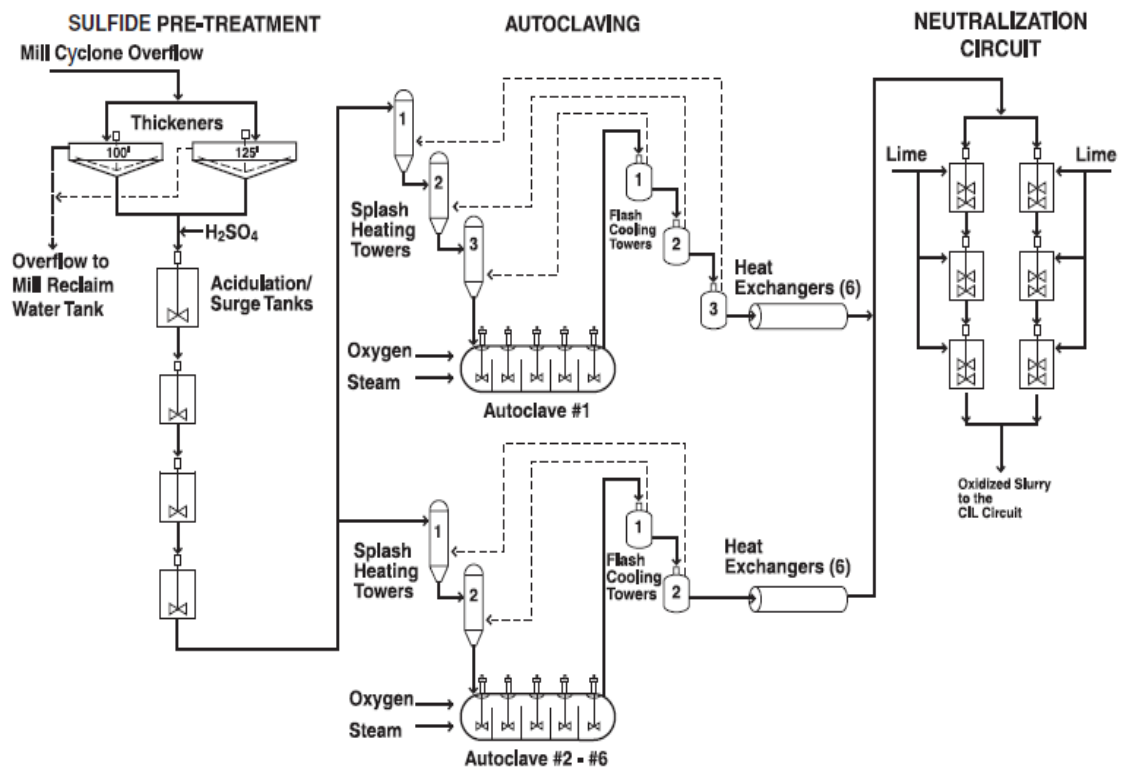
3.3 OXIDACIÓN A PRESIÓN (POX)

La oxidación a presión se ha convertido en la mejor alternativa para la oxidación de los minerales refractarios, con muchas ventajas con relación al proceso de tostación. Tanto las menas como los concentrados, pueden procesarse por oxidación a presión sin causar contaminación del medio ambiente debido a las emisiones de gases, como SO_2 y arsénico. La oxidación a presión se lleva a cabo a temperaturas entre 170 y 225 °C, presiones totales de 1100-3200 KPa y presión parcial de oxígeno de 350-700 KPa, alcanzando la oxidación completa de los sulfuros, y la liberación del oro y la plata es mucho mayor comparada con la de tostación (PARGA y CARRILLO, 1995).

El procedimiento de oxidación a presión tiene, como pretratamiento a la cianuración, las siguientes ventajas: elevados porcentajes de extracción de oro de los concentrados oxidados; altas recuperaciones de oro de los minerales o concentrados; es selectivo con respecto a impurezas tales como antimonio, arsénico, plomo y mercurio; ofrece una gran facilidad de manejo y de tratamiento de las impurezas y, por tanto, menor impacto ambiental. Este procedimiento se puede llevar a cabo tanto en medio alcalino como en medio ácido, sin embargo, este último ha sido el más desarrollado para aplicaciones comerciales. En el proceso alcalino los contenidos de azufre y arsénico se solubilizan completamente como sales de sulfatos de sodio y arseniatos, mientras el hierro se obtiene como un residuo de Fe_2O_3 (PARGA y CARRILLO, 1995).

Las ventajas de esta ruta son el empleo de menores temperaturas de oxidación y la aparición de menos problemas de corrosión en las autoclaves. Al parecer, el procedimiento no ha sido atractivo debido a los altos costos del reactivo empleado, el NaOH, y los problemas para disponer del Na_3AsO_4 , un subproducto altamente contaminante. La oxidación a presión en medio ácido es la ruta más empleada en el tratamiento de minerales refractarios. Mediante este procedimiento se consigue la oxidación completa de FeS_2 y FeAsS a sulfatos y arseniatos, con una mínima formación de azufre elemental. Este último elemento es indeseable, ya que incrementa el consumo de reactivos en la siguiente etapa de cianuración (PARGA y CARRILLO, 1995).

Figura 1. Circuito realizado en el procesamiento de oxidación a presión de minerales auríferos sin concentrar y acidificado. Barrick Gold strike



Fuente: (MARSDEN, 2006).

3.3.1 Autoclave Los primeras autoclaves que se emplearon en los procesos de oxidación a presión (autoclaves clásicas), fueron utilizadas principalmente para tratar minerales auríferos los cuales no han tenido ningún proceso de concentración y además han sido sometidos a acidulación antes de ser tratados en el autoclave. Con el paso del tiempo y a través de investigaciones realizadas se han empleado cambios en el proceso, como el de procesar en el autoclave un mineral cuyo pH sea elevado (alcalino) o el de procesar un mineral el cual se ha sometido a procesos de concentración y acidulación antes de ser tratado en este. Para el segundo caso el autoclave empleada es similar a la anterior, de dimensiones distintas donde el número de compartimientos puede variar de 5 a 7 por autoclave, donde el refractario empleado es de naturaleza básica y cuyo producto obtenido no requiere ser neutralizado para el proceso de recuperación (cianuración), por ende, cuando se utilizan autoclaves de 7 compartimientos es para emplear esta última etapa dentro de ella (ZHOE y CABRI, 2004).

Los autoclaves clásicas tienen un diámetro exterior de 4,5 a 7 m y longitudes de 23 a 30 m. Este consta de cinco compartimientos que contienen un agitador y tubos de inyección de oxígeno y vapor de agua requerido para la oxidación. El tiempo de residencia oscila entre 40 y 60 minutos y funciona con presiones totales cercana a los 2900 KPa, presión parcial de oxígeno de 650 KPa aproximadamente y temperaturas de 215 a 220 °C. La cubierta del autoclave es de acero al carbono, donde cada compartimiento posee un revestimiento de plomo cercano a los 8 mm con 3 mm de papel fibrefrax y aproximadamente 23 cm de ladrillo refractario de naturaleza ácida. La oxidación del azufre a través del autoclave es del orden de 90 al 92% y el S_2^- residual del proceso debe ser menor al 0,2%, de obtenerse valores de S_2^- residual mayor del 0,25% dan como resultados valores de recuperación de oro pobres (poco rentables). Los niveles de ácido libre en el desempeño de la autoclave varían en función del S_2^- y CO_3^{2-} presentes en la alimentación, que normalmente varía entre 10 a 25 g/L (PARGA y CARRILLO, 1985).

Para evitar la formación de azufre, se precisan temperaturas elevadas. A continuación, se oxidan el ion ferroso y el ion arsénico trivalente. El consumo de ácido y las condiciones de trabajo promueven la hidrólisis y la precipitación del hierro y del arsénico como arseniatos y sulfatos férricos, hematites y jarosita. Para facilitar las operaciones siguientes, (neutralización de la pulpa, recuperación del oro y manejo de las colas o residuos se prefieren los dos últimos compuestos citados (PARGA y CARRILLO, 1985).

3.3.2 Procesamiento de minerales auríferos en autoclaves La primera planta empleada para la oxidación a presión de minerales auríferos se encontraba en Homestake, Estados Unidos (operación McLaughlin, CA), en el año de 1985, y fue la instalación pionera para el tratamiento de cualquier mineral de oro en estado acidificado. La compañía minera más destacada en este tipo de procesos y la cual trata la mayor cantidad de toneladas de mineral por día es Barrick Goldstrike (descrita en la literatura por Thomas and Williams en el 2000), cuya propiedad se encuentra en Elko y Eureka (condados de Nevada EE.UU.) (THOMAS y WILLIAMS, 2000).

El sistema empleado para el procesamiento de minerales auríferos por la compañía para este método inicia con un circuito de molienda donde pasan partículas menores a los 135 micrometros (que aproximadamente corresponde al 80% del mineral a tratar), concentrándose en una pulpa (que contiene un 35% de sólidos).

Posteriormente se bombea a tres espesadores donde se obtiene una nueva pulpa (que contiene un 54% de sólidos) y luego es nuevamente bombeado a un tren de acidulación (compuesto por cuatro tanques). El ácido sulfúrico es añadido a la suspensión para disociar la mayor cantidad posible de carbonato (CO_3^{2-}) antes de entrar a el autoclave. En estos tanques también se inyecta aire para ayudar a eliminar el dióxido de carbono, donde los niveles de carbonatos son reducidos

normalmente al 2% en estos depósitos de acidulación (por lo general por cada un 1% de S_2^- se debe eliminar un 0,9% de CO_3^{2-} en la alimentación del autoclave)

La suspensión se hace avanzar desde los tanques de acidulación a través de una serie de vasos de salpicaduras (alas), donde es precalentada (a una temperatura de 165 a 175°C) a medida que pasa por medio de estos vasos (la fuente de calor es el vapor chapoteado que es liberado por la suspensión a medida que pasa por los vasos de salpicadura). La suspensión entra por la parte superior de los vasos y cae en cascada mientras que el calor emanado ingresa por la parte inferior del recipiente y se eleva para entrar en contacto con la suspensión (transferencia de calor directa), y la parte inferior también sirve como caja para las bombas que envían la alimentación a la autoclave.

La descarga desde el tanque de despresurización se realiza a alta presión por medio de dos bombas que se encuentran en paralelo a las líneas de succión (descargas individuales), donde cada bomba entrega el 60% de la velocidad de la alimentación requerida para el autoclave. Luego la pulpa (cuya concentración es del 20% de sólidos aproximadamente) es procesada en cada autoclave, el cual es descrita más adelante (ver figura 1), que en el caso de la plantas de Barrick Goldstrike, en el condado de Nevada, el sistema de procesamiento consta de seis autoclaves en paralelo que son alimentados de la misma manera descrita anteriormente.

La suspensión sale del autoclave y se pasa por un circuito de enfriamiento, por medio de una serie de tanques despresurizadores, donde la presión y la temperatura se bajan gradualmente (a presión ambiente y temperatura de 96°C) y el calor liberado por la reducción instantánea de la presión es canalizado a un buque. Seguidamente, se baja la temperatura (a 48°C) en el circuito por medio del calor de la carcasa de los recipientes y de unos tubos intercambiadores de calor

donde la suspensión pasa por medio de enfriadores de lodo líquido (enfriadores de lechada).

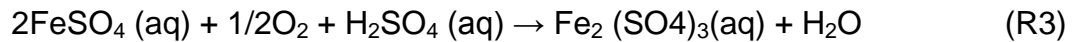
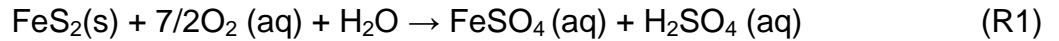
Por último, la suspensión se bombea a dos líneas de tanques de neutralización (en paralelo) donde el valor del pH es elevado (de 1-2 a 10.5) para obtener diferentes beneficios y poder realizar la recuperación (por medio de cianuración), ya que para que la reacción entre la suspensión y el cianuro sea espontánea deben tener distinta naturaleza (suspensión básica). Luego de la neutralización se bombea a dos corrientes paralelas de tanques CIL de extracción de oro y posteriormente se pasa a un circuito de elución zarda convencional donde se realiza la recuperación del oro.

Los equipos auxiliares adecuados se instalan para el suministro de floculante para los espesadores, ácido sulfúrico para la acidulación, oxígeno y vapor de agua para la inyección en el autoclave, y cal para la neutralización. La compañía también emplea un equipo de control distribuido del sistema Bailey Red 90 (DCS) (ADAMS, 2005).

3.3 CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE LA PIRITA

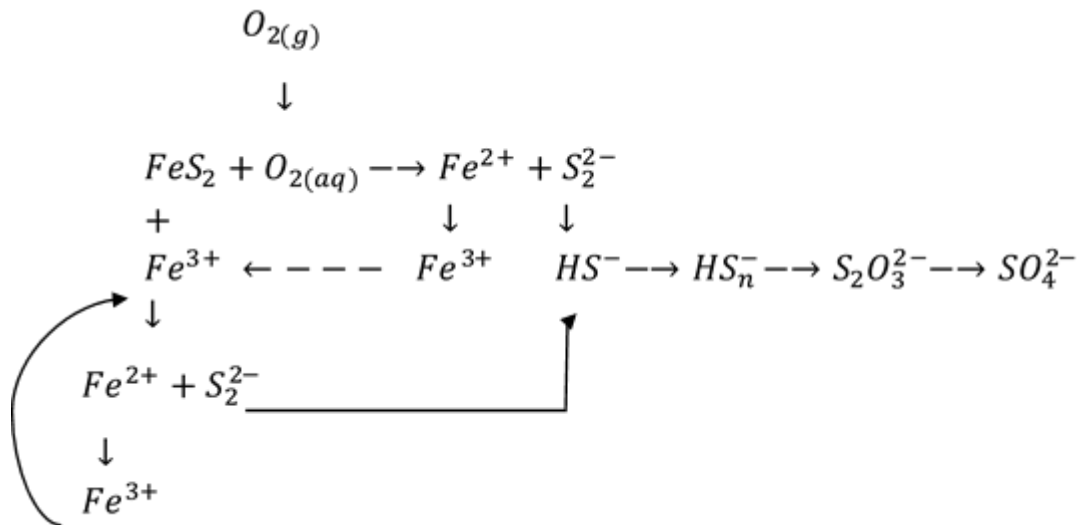
La pirita tiene gran influencia en la recuperación de metales valiosos, por ende, interesa estudiarla. En muchos casos se ha reportado que el fenómeno de oxidación de la pirita comprende los siguientes productos: sulfato ferroso, sulfato férrico, ácido sulfúrico y azufre elemental.

En lo concerniente al proceso de oxidación a alta presión, es necesario discutir los dos mecanismos: la oxidación a través de la reacción química y oxidación a través de la reacción electroquímica. Generalmente la oxidación de la pirita en condiciones de alta presión se puede explicar en tres reacciones principales:



La transformación química de la pirita que ocurre durante el proceso de oxidación a presión, es controlada mediante la cinética de reacción y la tasa de transporte de masa de esta especie al reaccionar entre las fases gas, líquido y sólido. El fenómeno presente es descrito por Yagi y Kunii a través del modelo básico cinético del núcleo sin reaccionar (MCKIBBEN, 1986; KARASTELEV, 2013). A continuación se presenta un esquema general del proceso de oxidación a presión.

Figura 2. Mecanismo de oxidación de la pirita a alta presión



Fuente: (KARASTELEV, 2013; ESPINOZA, ARTEAGA, ZAMBRANO y TORRES, 2010)

3.3.1 Transferencia de masa de oxígeno En general la tasa de absorción del oxígeno es función de varios factores: área superficial del líquido en contacto con el gas, velocidad superficial de las burbujas de gas, temperatura, grado de

agitación, presión parcial del gas, viscosidad del líquido y concentración de gas disuelto y otras especies.

La velocidad de transferencia de masa de oxígeno se halla usando la siguiente ecuación:

$$r_{O_2}(aq) = K_{la} * ([O_2^o(aq)] - [O_2(aq)]) \quad [\text{mol} / L_{liq} \text{ min}] \quad (1)$$

Donde:

- K_{la} Coeficiente de transferencia de masa
- $[O_2(aq)]$ Concentración de oxígeno disuelto (mol/L)
- $[O_2^o(aq)]$ Concentración de oxígeno disuelto en el punto de saturación (mol/L).

El parámetro K_{la} se determina por el procedimiento de estimación de parámetros. Según Tromans el modelo para concentración de oxígeno disuelto se puede determinar por la siguiente expresión (TROMANS, 1998):

$$[O_2^o(aq)] = 101325 * \psi * \exp\left[\frac{(-0.046 T^2) + (203.35 T \ln T) - (1430.55 T) + (68669)}{8.3143 T}\right] * P_{O_2} \quad (2)$$

Con:

$$\psi = \left[\frac{1}{1 + 2.01628 [H_2SO_4]^{1.253475}}\right]^{0.168954} \quad (3)$$

- T Temperatura (K)
- P_{O_2} Presión parcial de oxígeno (atm)
- ψ Parámetro dependiente de la concentración

- $[H_2SO_4]$ Concentración de ácido (mol/Kg H_2O)

3.3.2 Variables que afectan la cinética de oxidación de la pirita

3.3.2.1 Temperatura Es un factor muy importante en la cinética de oxidación de la pirita, generalmente la velocidad de oxidación aumenta con un incremento en la temperatura. (PAPANGELAKIS y DEMOPOULOS, 1991; KARASTELEV, 2013). Se ha observado que a $100^{\circ}C$ los sulfuros son oxidados en pocas horas, en cambio a $20^{\circ}C$ la oxidación puede tomar años (ALFONSO y FABREGAS, 1991).

La temperatura de operación del autoclave debe ser suficientemente alta (superior a $160^{\circ}C$) para garantizar que no haya formación de azufre elemental, ya que este tiene la capacidad de disminuir la recuperación de oro por encapsular o absorber el oro en la etapa de cianuración. El azufre también recubre las partículas de sulfuro no oxidadas, evitando la oxidación completa y por lo tanto bloquea la liberación del oro ocluido (ADAMS, 2005).

Una mayor temperatura proporciona una velocidad de oxidación alta y esto conlleva a un menor tiempo de residencia en el autoclave. El límite superior de la temperatura está limitado por aumento de costo y capital, aumento en el consumo de vapor y las reacciones exotérmica del proceso oxidativo (KARASTELEV, 2013).

3.3.2.2 Presión de oxígeno Incrementar la presión de oxígeno en el autoclave produce un aumento en la velocidad de conversión de los sulfuros, ya que la cantidad de oxígeno disuelto y disponible para reaccionar con la pirita está estrechamente ligado con la presión. Esta es la razón por la que al aumentar la presión de oxígeno aumenta la velocidad de oxidación (KARASTELEV, 2013). La oxidación de los sulfuros se considera una reacción de medio o primer orden (ADAMS, 2005). La presión de oxígeno está influenciada por la temperatura de forma directa, si una aumenta la otra también, por ejemplo, una temperatura de

250 °C requiere presión de operación de 6200 Kpa (61.19 atm), un valor considerablemente grande (KARASTELEV, 2013).

La etapa controlante en la velocidad de oxidación es usualmente la reacción de transferencia de oxígeno a lo largo de la interface gas-líquido, la cual depende de la presión de oxígeno, temperatura de la pulpa y grado de agitación. La transferencia de masa de oxígeno se maximiza al disminuir el tamaño de las burbujas generadas y aumentar la turbulencia.

El oxígeno requerido estequiometricamente para minerales sulfurosos es aproximadamente 20 Kg por tonelada para 1% sulfuro (ADAMS, 2005).

3.3.2.3 Concentración de ácido Se debe tener una concentración de ácido libre tal que las especies iónicas del hierro se mantengan en solución, evitando la precipitación excesiva en el autoclave, y garantizando un potencial de oxidación adecuado. Se selecciona dependiendo de la composición del mineral (presencia de consumidores de ácido y contenido de azufre) Concentraciones de ácido excesivas requieren mayor cantidad de agentes neutralizantes, en la etapa de cianuración, lo que aumenta el costo de la operación. Normalmente, la concentración de ácido es de 10 g/L H₂SO₄. (MARSDEN, 2006; KARASTELEV, 2013).

3.3.2.4 Densidad de la pulpa La densidad de pulpa óptima para la oxidación a presión se define como una relación entre el tamaño del reactor y la transferencia de masa de oxígeno, tener la mayor densidad de pulpa con una alta concentración de oxígeno disuelto. Sin embargo, la formación de productos sulfurosos (azufre elemental) y en especial las características de la mena también influye en este parámetro de operación. En menas con bajo azufre (<5% S), la formación de azufre no es un problema y se pueden usar pulpas de 45 a 55% de sólidos. Menas con contenido de azufre mayores (concentrados de flotación) deben tener

densidades menores, 30 a 40%, y algunas veces de 10 a 15% de sólidos. Asimismo, menas que contienen carbonatos se deben tratar con densidades bajas para minimizar el efecto en la viscosidad de la pulpa por la formación de yeso. Menas con alto contenido de arcilla requieren bajas densidades para mantener una viscosidad aceptable (MARSDEN, 2006).

3.3.2.5 Grado de agitación La velocidad de agitación tiene un impacto significativo en las reacciones líquido-sólido, sobre todo en aquellas cuya etapa controlante es difusional (LONG y DIXON, 2004), caso contrario cuando la etapa controlante es química, en este caso no tiene mayor incidencia en el sistema (ALFONSO y FABREGAS, 1991).

Es necesario tener un grado de agitación suficiente para garantizar la transferencia de masa y calor en el autoclave. Por otra parte, la absorción de oxígeno en fase líquida está ligada estrechamente a las condiciones de agitación debido a que ésta proporciona una mayor dispersión y retención de burbujas de oxígeno (KARASTELEV, 2013).

Estudios demostraron que la velocidad de agitación no tiene un efecto significativo en la velocidad inicial de oxidación de la pirita cuando se trabaja a 800 rpm o más (KARASTELEV, 2013), además, velocidades muy altas pueden generar problemas de erosión y cavitación en el agitador e incremento en costos de energía.

3.3.2.6 Tamaño de partícula Partículas de menor tamaño conllevan a una mayor superficie de sulfuro expuesta (en relación superficie - volumen). Las partículas pequeñas tienen por lo tanto las tasas de oxidación más altas con menor tiempo de residencia. El tamaño óptimo de partícula se determina mediante los costos de trituración tiempo de residencia y grado de oxidación requerido.

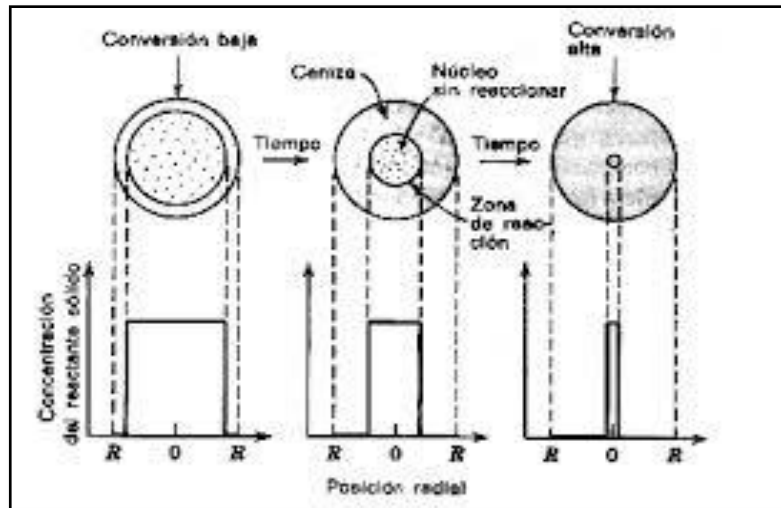
La molienda fina puede incrementar la formación de espumas, la cual reduce la eficiencia del volumen en reacción en la autoclave. En la oxidación a presión los materiales son molidos normalmente de 70% a 80% $<75\mu\text{m}$ (COLLINS, 2012) o el 80% -90% <64 micras (BOICHENKO, 2009), mientras que la oxidación a presión de concentrados por lo general trata de un material más fino entre el 70% y el 80% $<37\mu\text{m}$ (KARASTELEV, 2013).

3.3.2.7 Tiempo de residencia Depende de la presión y la temperatura, grado de agitación y propiedades de la pulpa para obtener un grado de conversión deseado. Normalmente se necesitan de una a dos horas para obtener un buen grado de oxidación de sulfuros. Tiempos más largos incrementarían los costos de operación y mantenimiento del equipo (MARSDEN, 2006; KARASTELEV, 2013).

3.3.3 Modelo cinético del núcleo sin reaccionar El fenómeno que aparece como resultado de la interacción de las fases (sólida, líquida y gaseosa) en la autoclave fue descrito por Yagi y Kunii (YAGI y KUNNI, 1955) como modelo de núcleo sin reaccionar de reacciones heterogéneas no catalíticas. Este modelo considera algunos pasos consecutivos que se dan durante las reacciones químicas heterogéneas y se puede usar para representar el fenómeno en el proceso de oxidación a presión (MARSDEN, 2006; KARASTELEV, 2013).

De acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar siempre hay una porción de material que disminuye su tamaño durante la reacción, dejando atrás un sólido inerte llamado ceniza (KARASTELEV, 2013). Este modelo consta de cinco etapas, en ciertas situaciones no existe alguna de estas etapas, por ejemplo, si no se forman productos gaseosos las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia de la reacción.

Figura 3. Ilustración del modelo cinético del núcleo sin reaccionar



Fuente: (LEVENSPIEL, 1999).

Este modelo consta de cinco etapas sucesivas:

- **Etapa 1:** difusión del reactivo acuoso a través de la película acuosa que rodea la partícula, hasta la superficie de ésta.
- **Etapa 2:** penetración y difusión del reactivo a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
- **Etapa 3:** reacción del reactivo acuoso con el sólido en la superficie de reacción.
- **Etapa 4:** difusión de los productos acuosos formados a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido.
- **Etapa 5:** difusión de los productos acuosos a través de la película acuosa.

Las resistencias de las distintas etapas varían en gran medida entre sí. En tales casos puede considerarse que la etapa que mayor resistencia presente será la etapa controlante de la reacción. Para determinar la etapa controlante del proceso es necesario realizar una serie de cálculos que nos permitan determinar la

constante cinética y las fracciones de los reactivos que se convirtieron a productos (LEVENSPIEL, 1999).

3.4 MODELAMIENTO DE UN SISTEMA

Es la representación de un sistema mediante uno o varios tipos de modelos, el cual o los cuales lo describan lo más exacto posible de lo real (debido a que siempre estará sujeto a errores), y así facilitar su estudio. Los modelamientos de un sistema se obtienen a partir de la realización de varias pruebas al sistema en evaluación (para analizar el conjunto de observaciones o respuesta que este genera), que se realizan con para llevar a cabo experiencias reales que permiten generar métodos de control, optimización y seguridad industrial (salud ocupacional, medio ambiente y comunidad) (GONZALES, 2003)

El Modelamiento de un sistema puede ser estático, en el cual se evalúa el comportamiento de un sistema en función de los parámetros de entrada; o puede ser dinámico, donde la repuesta generada por el sistema es estudiada a medida que transcurre el tiempo y teniendo en cuenta a su vez la influencia de los parámetros de entrada al sistema.

3.4.1 Definición de sistema Es el objeto de análisis de un fenómeno (proceso) específico, el cual se compone mediante un conjunto de elementos organizados, los cuales interactúan y están relacionados entre sí para cumplir un objetivo. Los sistemas reciben parámetros de entrada los cuales perturban su comportamiento y ejecutan acciones sobre este, influenciándolos a dar una respuesta ante ellos y generando parámetros de salida (objetivo del sistema), donde es importante conocer el funcionamiento del sistema y su relación ante las entradas, para poder llevarlo a las condiciones que se deseen y alcanzar la una respuesta de interés, sin alterar el equilibrio dentro de este (GONZALES):

Los sistemas pueden ser físicos (abiertos) o abstractos (cerrados o aislados); su clasificación es acorde a la cantidad de parámetros de entrada y de parámetros de salida. Teniendo así los siguientes tipos de sistema:

- SISO = un solo parámetro de entrada y un solo parámetro de salida.
- MISO = varios parámetros de entrada con un solo parámetro de salida.
- SIMO= un solo parámetro de entrada con múltiples parámetros de salida.
- MIMO= varios parámetros de entrada con múltiples parámetros de salida.

3.4.2. Modelos de un sistema Como se mencionó anteriormente, un sistema puede ser interpretado mediante los modelos. Entre cuales se encuentran los siguientes (IBAÑEZ, 2008):

- Modelos mentales = representación que le permite a nuestro cerebro tener una idea clara de cómo funciona un sistema, teniendo en cuenta las causas, efectos y las partes que lo componen.
- Modelos lingüísticos = es aquel que permite escribir o representar el sistema en palabras simples y entendibles, con el fin de obtener una mayor claridad del sistema.
- Modelos Gráficos = son aquellos que mediante tablas y curvas que permite evaluar el comportamiento (salidas) del sistema y su dependencia ante los parámetros de entrada a este.
- Modelos de software = son los que por medio de herramientas o programas computacionales de apoyo podemos realizar la interpretación de un sistema.

- Modelos matemáticos = son aquellos representados por un conjunto de variables para reflejar el comportamiento de un sistema a través de ecuaciones que expresan la interacción entre estas y la influencia a una respuesta.

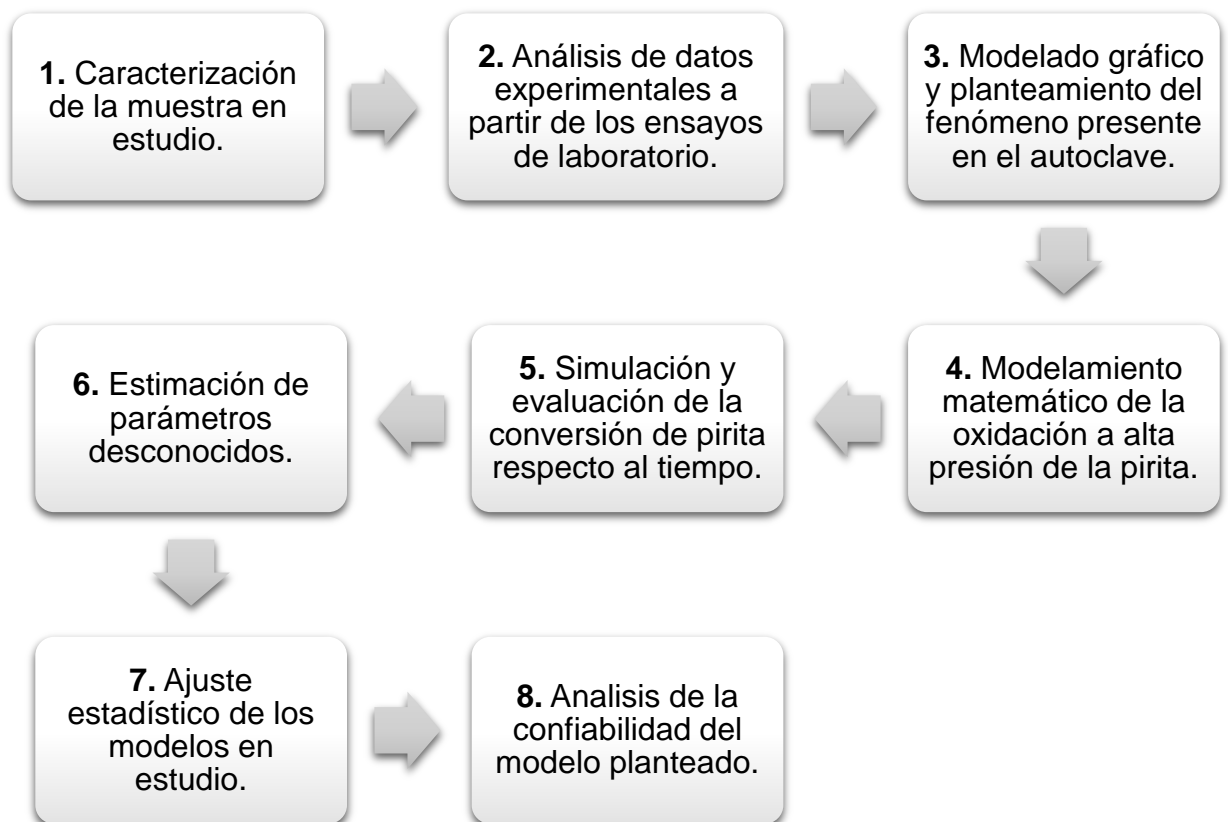
3.4.3 Modelos matemáticos Se buscan expresiones matemáticas que lo describan y permitan la identificación un sistema; los cuales pueden estar representados mediante tres tipos de modelos matemáticos (IBAÑEZ, 2008):

- Modelos de caja blanca = son expresado a través de las leyes que describen el comportamiento del sistema (modelo fenomenológico).
- Modelos de caja negra = son aquellos que describen un sistema de manera mucho más simple (una sola ecuación y más sencilla que las expresadas en un modelo de caja blanca) y exacta.
- Modelos de caja gris = es lograr obtener el comportamiento del sistema mediante la combinación de un modelo de caja blanca (donde se sustenta el fenómeno presente en el sistema) y un modelo de caja negra (que permite llegar a la respuesta del sistema por una ruta más fácil y con mayor precisión).

4. DISEÑO METODOLÓGICO

La figura 4 detalla la metodología seguida para el desarrollo de esta investigación junto con la descripción de cada una de las fases propuestas para la evaluación del comportamiento cinético de la oxidación de la pirita en condiciones de alta presión y temperatura, de un mineral aurífero refractario, proveniente del distrito minero Vetas–California en el departamento de Santander.

Figura 4. Diagrama de flujo del diseño metodológico planteado para la ejecución del proyecto.



4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA EN ESTUDIO

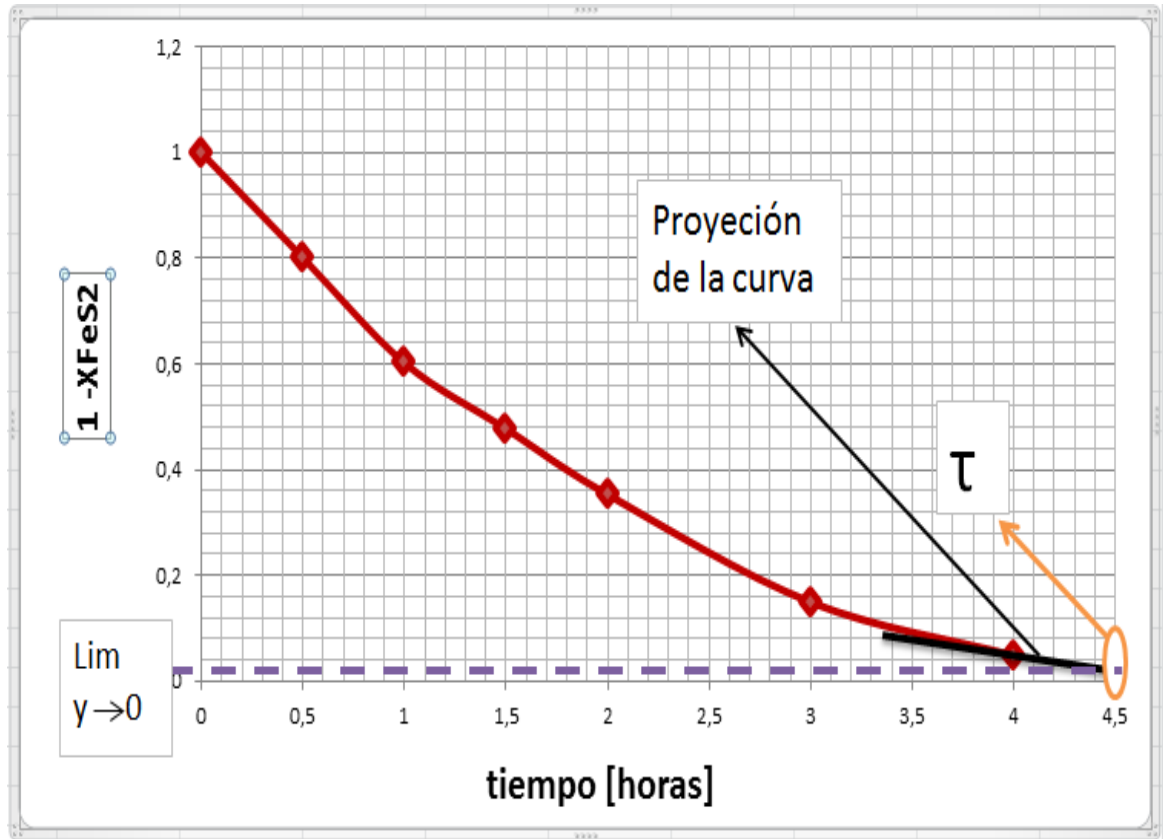
Con los datos suministrados por el laboratorio, se realizó la descripción de las características físicas y químicas (composición elemental, mineralógica y tamaño de partícula) del material objeto de estudio (concentrado sulfurado aurífero de flotación).

4.2 ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES A PARTIR DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO

Se analizaron las series de datos experimentales provenientes de los ensayos cinéticos de laboratorio, los cuales incluían el porcentaje de conversión de pirita respecto al tiempo de residencia del mineral en el autoclave, para distintos valores de temperatura y presión de oxígeno dentro del sistema.

A Partir de los estos se calculó la fracción de conversión de pirita ($1-X\text{FeS}_2$) y los valores de t/τ para cada tiempo (τ = tiempo en el que existe conversión completa de pirita), donde los valores de τ se tomaron estimando la pendiente de los últimos tiempos medidos (conversión superior al 90%) y proyectando la curva hasta la asíntota $y=0$ ($1-X\text{FeS}_2=0$) (figura 5) de la gráfica $1-X\text{FeS}_2$ Vs t (figura 12). Los registros obtenidos se muestran en las tablas del anexo A.

Figura 5. Ejemplo gráfico, para el cálculo del tiempo de residencia (τ).



4.3 MODELADO GRÁFICO Y PLANTEAMIENTO DEL FENÓMENO PRESENTE EN EL AUTOCLAVE

Se definió el sistema y las reacciones presentes en este, así como las variables principales (aquellas que varían en función del tiempo de residencia conforme avanzan las reacciones), y los parámetros que lo alteran, luego y con base en los resultados obtenidos en la fase anterior (4.2) se realizó un esquema gráfico del modelo cinético que mejor representa el fenómeno.

4.4 MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA OXIDACIÓN A ALTA PRESIÓN DE LA PIRITA

Basados en los parámetros que perturban el sistema y las reacciones químicas presentes, se seleccionó un conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas que definieran las ecuaciones cinéticas del fenómeno de oxidación dentro de este, obteniendo así un modelo matemático de caja blanca, el cual describe el proceso fenomenológico de la oxidación a presión de la pirita en el autoclave.

4.5 SIMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE PIRITA RESPECTO AL TIEMPO

En principio, se calcularon los valores iniciales para los parámetros que perturban el sistema (tabla 2). Con base en los parámetros estáticos y dinámicos del modelo, ya calculados, se procedió a emplear la herramienta *Simulink* de *Matlab*[®] para representar esquemáticamente las ecuaciones diferenciales mediante cajas de paso (*step boxes*) para ingresar los parámetros de entrada, operaciones matemáticas, funciones programadas en Matlab, integradores, espacios de trabajo (hoja de cálculo) y graficadores (*scopes*); todo esto unido mediante corrientes (acoplando el conjunto de ecuaciones diferenciales) y dividido en subsistemas.

Seguidamente se plantearon y evaluaron 3 modelos diferentes basados en investigaciones anteriores (*Nikolai Karastelev, Modeling of high pressure pretreatment process for gold leaching*) donde se tuvieron en cuenta diversas hipótesis acerca de sucesos que podrían presentarse en el sistema (autoclave) y describieran con mayor precisión el fenómeno en estudio (cinética de la oxidación de pirita a alta presión).

Por último, con la ayuda de la barra de herramientas de *Simulink* de *Matlab*[®], se realizó la configuración de las condiciones de la simulación, como el método de solución de las ecuaciones diferenciales (*Ode45 Dormand – Prince*), el tiempo de simulación, las condiciones iniciales en las cajas integradoras, una aproximación inicial de los parámetros desconocidos y el valor de las variables operacionales del autoclave (temperatura y presión).

El método de solución de las ecuaciones diferenciales *Ode45 Domand – Prince*, empleado por el complemento *Simulink* de *Matlab*[®], está basado en el método numérico de Runge Kutta de 4 y 5 orden.

4.6 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DESCONOCIDOS

Con la implementación de la caja estimadora de la aplicación *Simulink* de *Matlab*[®], se lograron obtener los valores de los parámetros de cada uno de los modelos propuestos, los cuales representaban de mejor forma el fenómeno presente en el sistema (Relación entre los datos experimentales y las curvas estimadas) para cada valor de temperatura y presión de trabajo. Finalmente y realizando un análisis de correlaciones por familia de temperaturas se seleccionó el modelo que mejor se ajustaba a cada una de estas.

4.7 AJUSTE ESTADÍSTICO DE LOS MODELOS

Se planteó un modelo de caja gris de connotación estadística, el cual reflejaba de manera más sencilla el fenómeno presente en el sistema reduciendo el conjunto de ecuaciones diferenciales a una sola función no lineal.

4.8 CONFIABILIDAD DEL MODELO

Se graficaron cada una de las pruebas realizadas en el laboratorio (variando la temperatura y la presión de trabajo del sistema) y se compararon con las curvas obtenidas en la simulación, una vez estimados los parámetros desconocidos y ajustadas a la función polinomial propuesta, para cada uno de los modelos seleccionados, esto con el fin de analizar la dispersión de los datos (entre los resultados experimentales y los valores obtenidos en la expresión matemática), y determinar qué tan certera es la predicción del comportamiento cinético de la oxidación de la pirita mediante la ecuación matemática para el fenómeno presente en el sistema.

5. RESULTADOS

En este capítulo se describen todos los resultados obtenidos en cada una de las fases propuestas en la metodología seguida para el desarrollo de este trabajo de investigación.

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA EN ESTUDIO

En la tabla 1 se registró la composición química de un concentrado de flotación, el cual representan 3 zonas mineralizadas del proyecto de angostura en el distrito minero de Vetas-California en el departamento de Santander, obtenida mediante análisis de laboratorio realizados por Jack McPartland, McClelland Laboratories, Sparks, Nevada EE.UU. a una muestra suministrada por la compañía Eco-oro, recibidas el 17 de mayo del 2006.

Tabla 1. Análisis elemental del concentrado de flotación.

Element	Concentration	Unit
Fe	30,8	%
Au	79	ppm
Ag	31	ppm
Co	126	ppm
S	32,5	%
Te	100	ppm
Hg	39	ppm
Ni	259	ppm
SiO ₂	17,2	%
CaO	2,4	%
Cu	631	ppm
Zn	185	ppm

En las figuras 5.1 y 5.2 se observó la micrografía de la muestra antes de ser concentrada, donde se ilustra la composición mineralógica de dos muestras tomadas de un cuarteo y separación por tamaño de partícula de esta. En la cual se detectaron compuestos como pirita (Py), marcasita (Marc), magnetita (Ma), Hematita (He) y ganga (Gn).

Figura 6. Micrografía del concentrado de flotación, 2, 90µm.

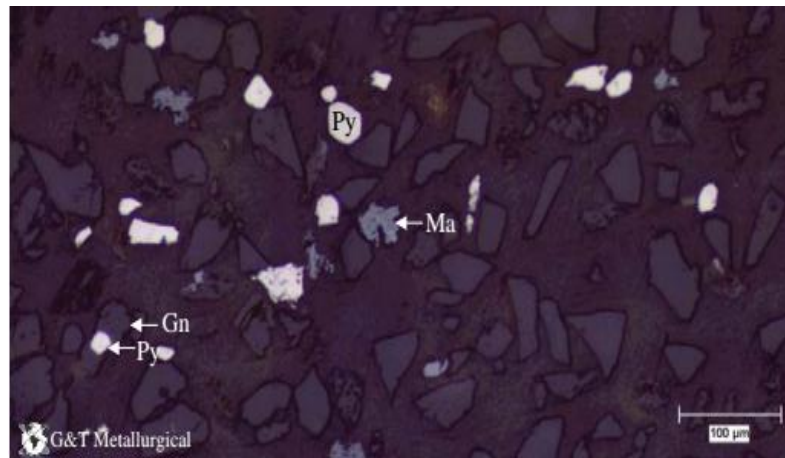
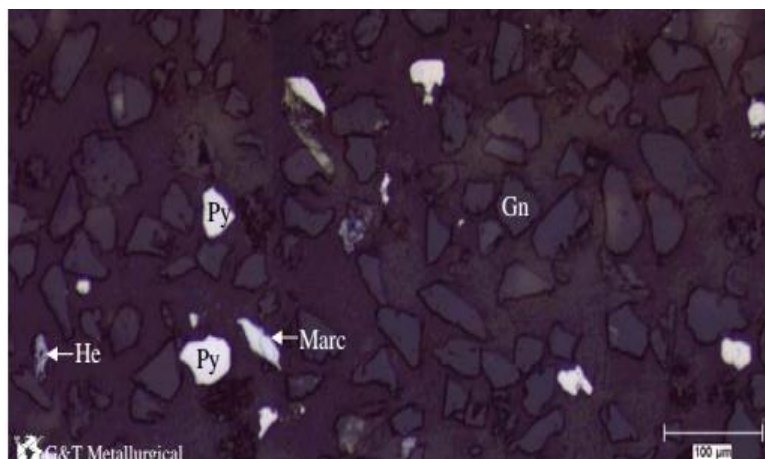


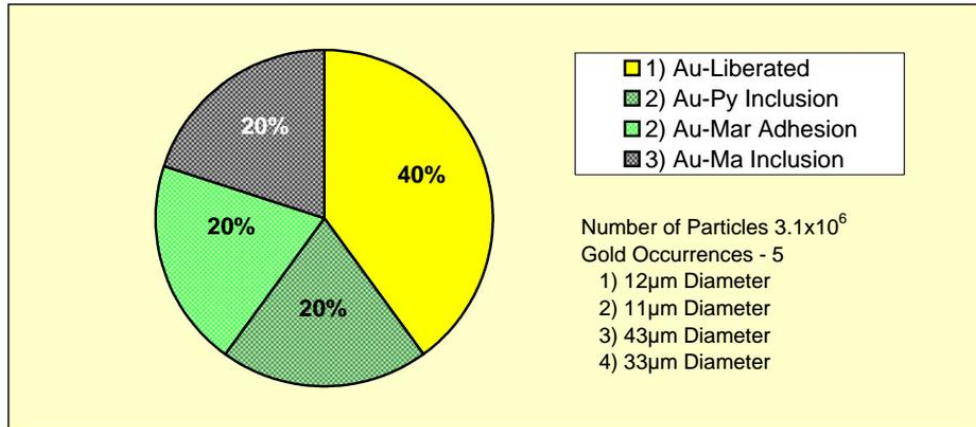
Figura 7. Micrografía del concentrado de flotación, 1, 93µm.



En la figura 8 se representó mediante un diagrama de torta la localización de las partículas de oro presentes en la muestra en estudio. Basados en una serie de

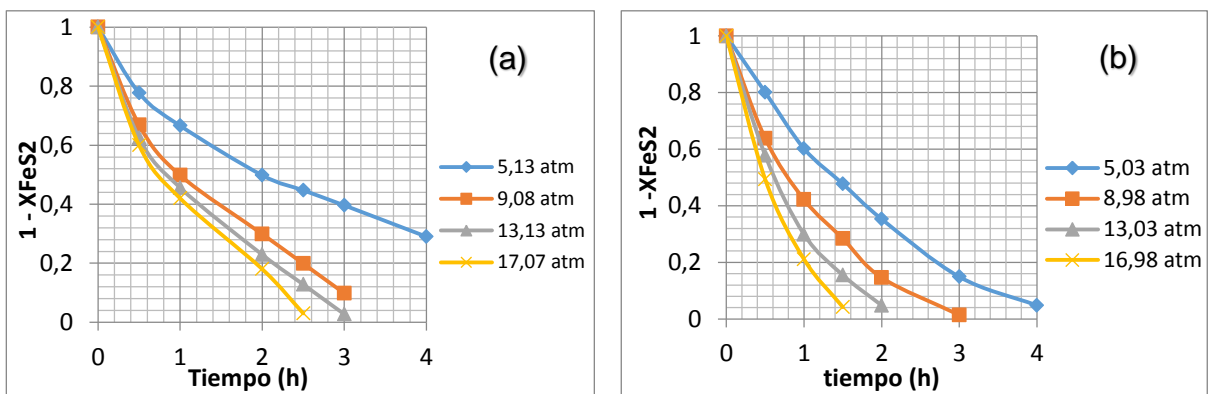
escáneres ADIS utilizados por el laboratorio para ubicar la distribución del oro en esta.

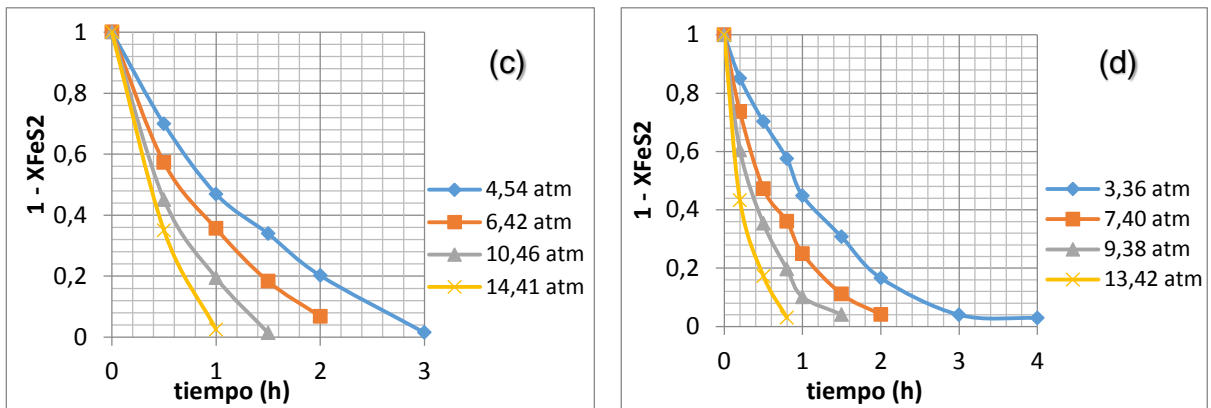
Figura 8. Distribución del oro en el concentrado de flotación.



5.2 ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES A PARTIR DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO

Figura 9. $(1-X_{FeS_2})$ en función del tiempo. Resultados experimentales. (a) 443 K; (b) 453 K; (c) 463 K y (d) 473 K.

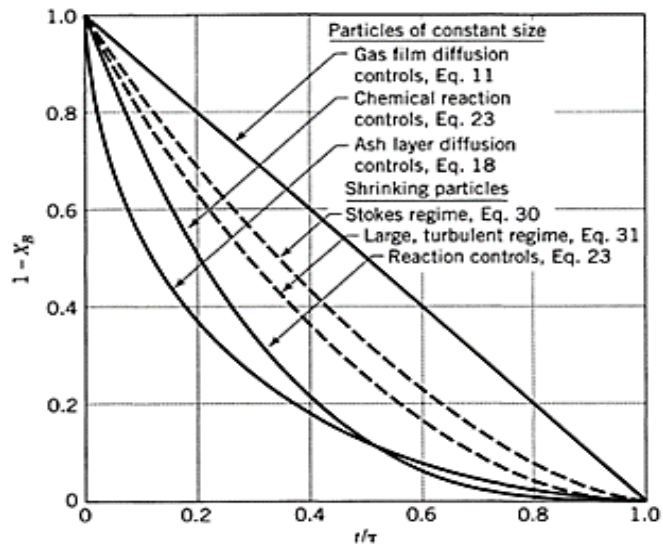




En la figura 9 se representaron gráficamente los valores obtenidos en las tablas de cálculo (anexo A) para la fracción de pirita convertida ($1 - X_{FeS_2}$) en función del tiempo, para cada conjunto de temperatura variando la presión de oxígeno de operación en el autoclave. Donde se pudo concluir que los resultados obtenidos para todas las muestras tomadas comprenden el mismo comportamiento de las curvas trazadas para un modelo cinético de núcleo sin reaccionar (anexo B).

El modelo cinético del núcleo sin reaccionar comprende 5 etapas, y cualquiera de estas puede ser la etapa controlante. En la figura 10 se referenció las curvas propuesta por Levenspiel para definir cuál de las etapas de este modelo es la que controla la cinética del proceso. En la figura 11 se registró las curvas obtenidas para las fracción de piritita convertida ($1 - X_{FeS_2}$) en función de t/τ calculados.

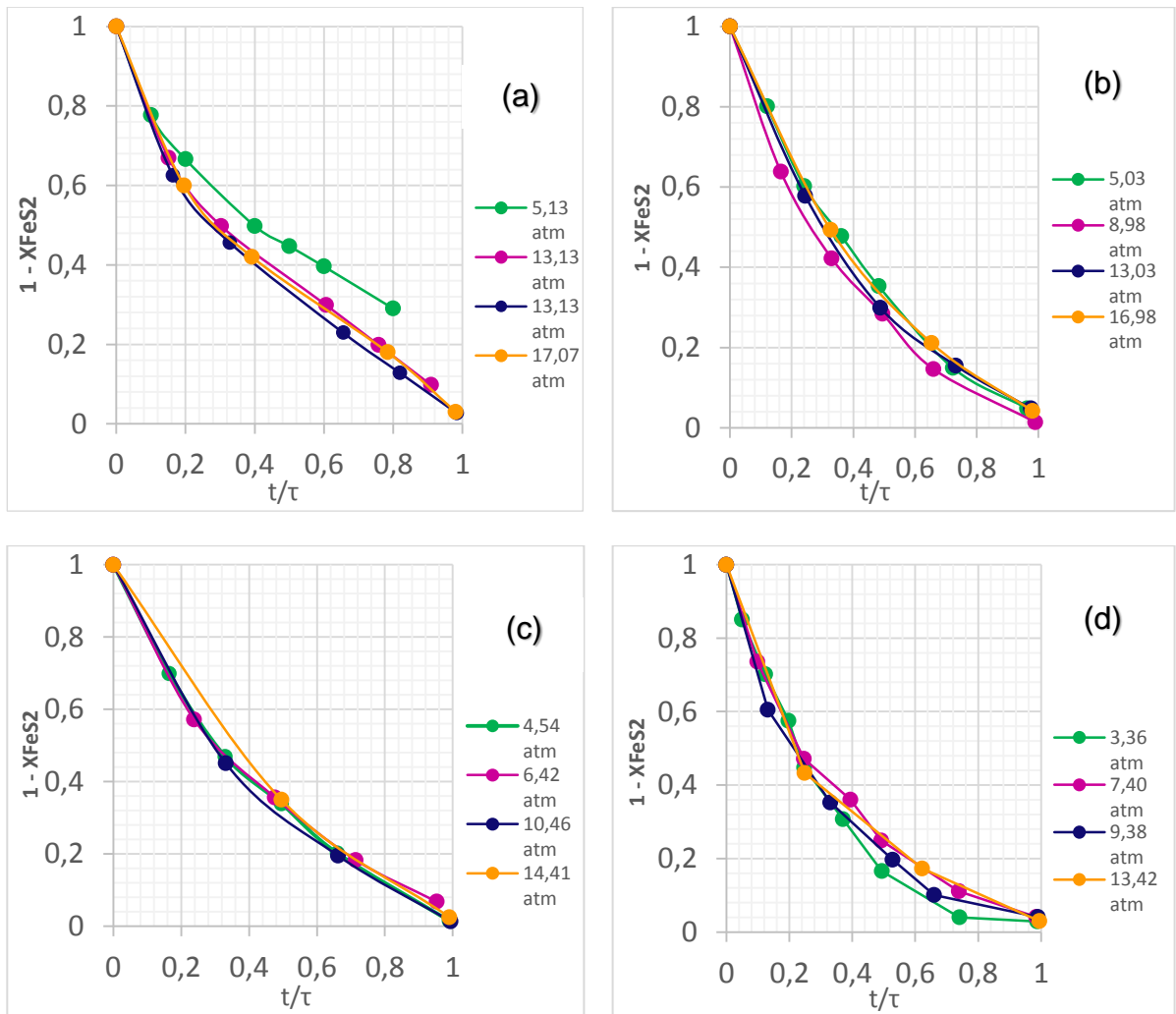
Figura 10. Grafica análisis etapa controlante



Fuente: (LEVENSPIEL, 1999).

Comparando estas dos figuras se comprobó que los resultados, por lo general, de todas las muestras tomadas comprenden el mismo comportamiento de la curva que define que la cinética de la oxidación a presión de la pirita está controlada por la química del proceso, es decir que va a estar influenciada por la cinética de cada reacción que ocurre en este fenómeno (recordando que este es un sistema heterogéneo) y la tasa de transferencia de masa de las especies reactantes entre las fases gas-liquido-sólido.

Figura 11. Curvas de $(1-X_{FeS_2})$ en función del t/τ de los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio. (a) 443 K; (b) 453 K; (c) 463 K y (d) 473 K.



5.3 MODELADO GRÁFICO Y PLANTEAMIENTO DEL FENÓMENO PRESENTE EN LA AUTOCLAVE

Se obtuvo un modelo lingüístico, donde se planteó una serie de definiciones, que permitió tener una mayor claridad del sistema que se desea modelar:

Sistema (Autoclave): Es un sistema heterogéneo compuesto por tres fases complejas (Gas, líquido, y sólido) donde se incluyen disolución y reacciones de precipitación influidas por la química de la solución que tiene lugar durante el proceso de oxidación a presión que se controlan por la cinética de las reacciones químicas (dependencia directa entre la cinética de conversión de pirita las reacciones presentes) y la tasa de transferencia de masa de cada una de las especies que reaccionan entre las fases del sistema (BALDWIN, 1998).

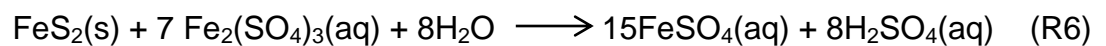
- Transferencia de masa de oxígeno:



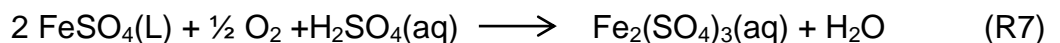
- Oxidación de la pirita por el oxígeno disuelto (reacción sólido / líquido) (r1):



- Oxidación de la pirita por iones férricos $[\text{Fe}^{3+}]$ (reacción sólido / líquido) (r2):



- Oxidación en fase líquida de iones ferrosos a iones férricos ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)
(Reacción homogénea) (r3):



Variables Principales

- $[\text{O}_2 (\text{aq})]$ → concentración de oxígeno acuoso
- $[\text{Fe}^{3+}]$ → concentración de iones férricos
- $[\text{Fe}^{2+}]$ → concentración de iones ferrosos

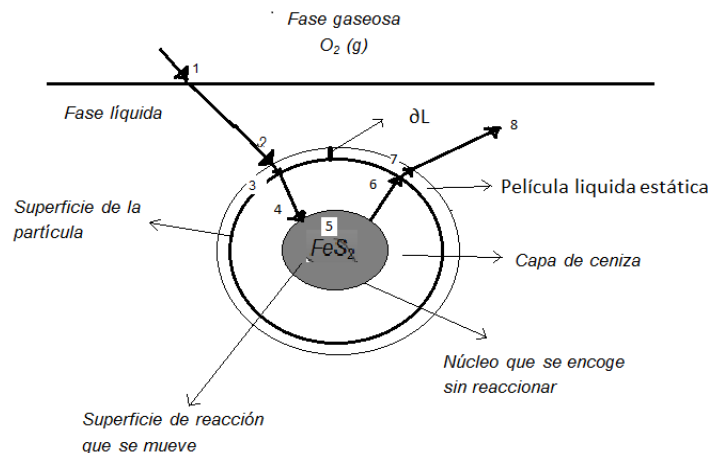
- $X\text{FeS}_2 \rightarrow$ conversión de pirita respecto al tiempo

Parámetros que perturban el sistema:

- $[\text{O}_2^\circ (\text{aq})]$: concentración de oxígeno disuelto (depende de la temperatura y la presión).
- TE: constante de la ecuación de Arrhenius (inverso de la temperatura por la constante de los gases, $R = 0.008314 \text{ kJ / mol K}$ "TE=1/RT").
- $d\epsilon$: parámetro que altera el fenómeno y el cual depende del tamaño de partícula (d_0), el número de partículas sólidas en suspensión (n) y de la fracción de líquido en la pulpa (ϵ).
- dC : parámetro que altera el fenómeno y el cual depende del tamaño de partícula (d_0), el número de partículas sólidas en suspensión (n) y la concentración inicial de pirita ($[\text{FeS}_{2i}]$).

Teniendo en cuenta que el fenómeno en estudio corresponde a un modelo cinético de núcleo sin reaccionar se planteó el siguiente modelo gráfico (figura 12) que representa la cinética de oxidación a presión de la pirita en el autoclave.

Figura 12 Modelo cinético de núcleo sin reaccionar para la oxidación de la Pirita en el Autoclave.



- Posición 1 y 2: transporte de masa (dispersión y disolución) del reactivo gaseoso (oxígeno) hacia la fase líquida.
- Posición 3: Penetración y difusión del reactivo disuelto ($O_{2(aq)}$) a través de una película líquida estática hasta la capa de ceniza.
- Posición 4: Penetración y difusión del reactivo disuelto ($O_{2(aq)}$) a través de la capa ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
- Posición 5: Reacción del reactivo con el sólido en esta superficie de reacción.
- Posición 6: Difusión de los productos formados a través de la capa de ceniza hacia la película líquida estática.
- Posición 7: Difusión de los productos formados a través de la película líquida estática hacia la superficie exterior del sólido.
- Posición 8: Difusión de los productos en la pulpa.
- ∂L : Espesor de la película estacionaria de líquido (longitud muy pequeña).

5.4 MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA OXIDACIÓN A ALTA PRESIÓN DE LA PIRITA

Como primera medida se estableció una serie de consideraciones que permitió seleccionar de manera adecuada las ecuaciones que conforman el modelo matemático de caja blanca:

- El modelo es pseudo homogéneo y no tiene en cuenta los efectos de variar el tamaño, distribución y concentración de las partículas.
- La velocidad de reacción de la pirita se da en la superficie reactiva ($\text{mol FeS}_2 / \text{m}^2 \text{ min}$), entre el oxígeno, iones férricos y pirita. Por lo tanto el área activa disminuye continuamente a medida que las reacciones se van dando. La cinética de la reacción en la superficie depende de la concentración de pirita (en los sólidos), iones férricos, oxígeno disuelto, y la conversión de pirita.

- La reacción donde los iones ferrosos se oxidan de nuevo a iones férricos es una reacción mayor y obedece a la reacción 7 (R7) (es decir, la ecuación de velocidad (r3) presenta exponentes fijos, de 2 para la concentración de iones ferrosos y de 1 para la concentración de O2 (aq)). La cinética de las reacciones de la superficie (r1, r2, y r3) están compuestas por constantes de la reacción (K1, K2, y K3 respectivamente) las cuales toman en cuenta la ecuación de Arrhenius.

Posteriormente se planteó una serie de fórmulas (KARASTELEV, 2013) que permitió calcular los parámetros, tanto estáticos (dε y dC) como dinámicos ([O2° (aq)] y TE), los cuales perturban el sistema y se tienen en cuenta para el modelamiento matemático:

Se tiene que:

$$A_i = \pi(1 - X_{FeS_2})^{\frac{2}{3}} d_o^2 \text{ [m}^2\text{]} \quad (4)$$

Dónde:

- A_i Área de superficie interior de una partícula (área reactiva) [m²].
- X_{FeS_2} Conversión de pirita.
- d_o Tamaño inicial de partícula [m] (tomado del informe de laboratorio).

También se tiene que:

$$n = \frac{V_{FeS_2}}{\frac{\pi}{6} d_{medio}^3 V_{pulpa}} \text{ [1/Lpulpa]} \quad (5)$$

Dónde:

- n Número de partículas sólidas en suspensión por litro [1/Lpulpa].
- V_{FeS_2} Volumen de pirita [m^3].
- d_{medio} Tamaño promedio de partícula [m]
- V_{pulpa} Volumen de la pulpa [L].

Entonces:

$$d\varepsilon = (A_i * n * \varepsilon) / (1 - X_{FeS_2})^{\frac{2}{3}} \quad [m^2/Lpulpa] \quad (6)$$

$$dC = (A_i * n) / ((1 - X_{FeS_2})^{\frac{2}{3}} * ([FeS_{2i}])) \quad [m^2/mol] \quad (7)$$

Dónde:

- $[FeS_{2i}]$ Concentración inicial de pirita por litro de suspensión [mol / Lpulpa]
- ε Fracción de volumen de líquido en la suspensión

Para calcular la concentración de oxígeno disuelto se tiene que:

$$[O_2(aq)] = 101325 * \psi \quad (8)$$
$$* \exp\left[\frac{(-0.046 T^2) + (203.35 T \ln T) - (1430.55 T) + (68669)}{8.3143 T}\right]$$
$$* P_{O_2}$$

Con:

$$\psi = \left[\frac{1}{1 + 2.01628 [H_2SO_4]^{1.253475}}\right]^{0.168954} \quad (9)$$

Dónde:

- $[O_2^0(aq)]$ Concentración de oxígeno disuelto en el punto de saturación [mol/L]
- PO_2 Presión de oxígeno aplicada a el autoclave [atm]
- T Temperatura del sistema [K].
- $[H_2SO_4]$ Concentración inicial molal de ácido sulfúrico [mol/KgH₂O].

Este último parámetro aunque es estático, como se mencionó anteriormente, es muy importante interpretarlo, ya que al aumentar su concentración y disminuir el PH o acidez de la pulpa, por un lado genera un impacto positivo ya que al tener más iones H⁺ la oxidación por iones férricos es mayor pero por otro lado como se observa en la ecuación al aumentarlo entonces ψ disminuye y por ende la concentración de oxígeno disuelto también, disminuyendo el impacto de oxidación por oxígeno.

Para encontrar el parámetro TE, el cual afecta las constantes cinéticas de reacción de las especies presentes, se toma como referencia la dependencia de esta de la ecuación de Arrhenius:

$$K_i \propto \frac{1}{RT}$$

Donde:

- K_i Constante cinética de cada una de las reacciones presentes en el fenómeno.
- R Constante de un gas ideal \rightarrow 0.008314 [kJ/mol K]
- T Temperatura del sistema [K].

Por ultimo se obtuvo el conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas, las cuales reflejan el comportamiento cinético de la oxidación a presión de la pirita en el sistema descrito.

Balance de masa de oxígeno:

$$\frac{d[O_2(aq)]}{dt} = K_1 a ([O_2^o(aq)] - [O_2(aq)]) - \frac{7}{2} d\varepsilon (1 - XFeS_2)^{\frac{2}{3}} r_1 - \frac{1}{4} r_3 \quad [\text{mol/L min}] \quad (10)$$

Reacción de la superficie de pirita con oxígeno e iones férricos:

$$\frac{dXFeS_2}{dt} = dC(1 - XFeS_2)^{\frac{2}{3}} (r_1 + r_2) \quad [1/\text{min}] \quad (11)$$

Producción de iones férricos:

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = -7d\varepsilon(1 - XFeS_2)^{\frac{2}{3}} r_2 + \frac{1}{2} r_3 \quad [\text{mol/L min}] \quad (12)$$

Producción de iones ferrosos:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \left[d\varepsilon(1 - XFeS_2)^{\frac{2}{3}} (r_1 + 15r_2) \right] - r_3 \quad [\text{mol/L min}] \quad (13)$$

Donde se tiene que las velocidades de reacción se expresan como:

$$r_1 = K_1 (1 - XFeS_2)^{n_1} ([O_2(aq)])^{n_2} \quad [\text{mol/m}^2 \text{ min}] \quad (14)$$

$$r_2 = K_2 (1 - XFeS_2)^{n_3} ([Fe^{3+}])^{n_4} \quad [\text{mol/m}^2 \text{ min}] \quad (15)$$

$$r_3 = K_3 ([Fe^{2+}])^2 ([O_2(aq)]) \quad [\text{mol/m}^2 \text{ min}] \quad (16)$$

Y basados en la ecuación de Arrhenius se tiene que (KARASTELEV, 2013):

$$K1 = K1_{\text{promedio}} * \exp^{-E1 * TE} \quad (17)$$

$$K2 = K2_{\text{promedio}} * \exp^{-E2 * TE} \quad (18)$$

$$K3 = K3_{\text{promedio}} * \exp^{-E3 * TE} \quad (19)$$

Dónde:

K1, K2 y K3 son las constantes cinéticas de y E1, E2 y E3 [KJ/mol] las energías de activación de cada reacción. Teniendo así como parámetros desconocido:

- E1 - K1_{promedio} - n1 - n4
- E2 - K2_{promedio} - n2 - Kla
- E3 - K3_{promedio} - n3

5.5 SIMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE PIRITA RESPECTO AL TIEMPO

Se obtuvieron los valores de las condiciones iniciales del sistema (tabla 2) y los de los parámetros estáticos (tabla 3). Los parámetros dinámicos dependen de la temperatura y la presión de trabajo del autoclave y se alteran al incluir estos valores en Simulink.

Tabla 2. Valores necesarios para calcular los parámetros que perturban el sistema, basados en los datos del informe del laboratorio.

do (m)	7,7 x 10 ⁻⁵
d medio (m)	7,8 x 10 ⁻⁵
V _{pulpa} (L)	1,151
VFeS ₂ (m ³)	3,7 x 10 ⁻⁶
[FeS ₂ i] (g/L)	9,25
[H ₂ SO ₄] (g/L)	1

ϵ	0,9
n	$12,93731 \times 10^3$
Velocidad de agitación (rpm)	830

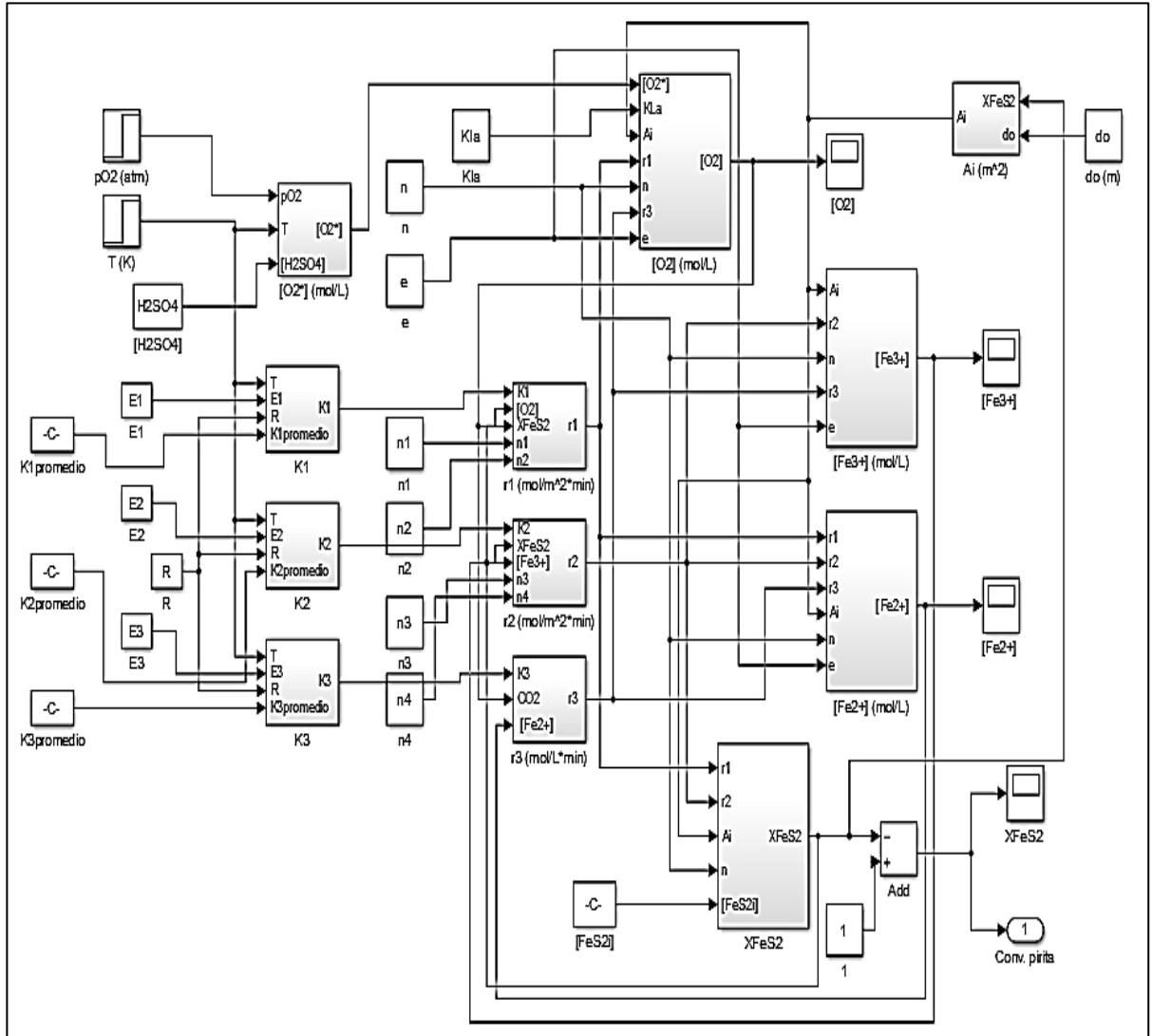
Tabla 3. Parámetros constantes de entrada al sistema.

d ϵ	$2,1688 \times 10^{-4}$
dC	$2,6052 \times 10^{-5}$

Se estudiaron los siguientes modelos, teniendo en cuenta diferentes consideraciones y se obtuvo modelos de software de cada uno en simulink (figuras 5.8 a 5.10).

Modelo 1:

Figura 13. Esquema de la simulación en Simulink – Matlab® del modelo 1.



- El efecto de la pasivación presenta un impacto independiente sobre la oxidación de pirita por oxígeno y por iones férricos.

$$n1 \neq n3$$

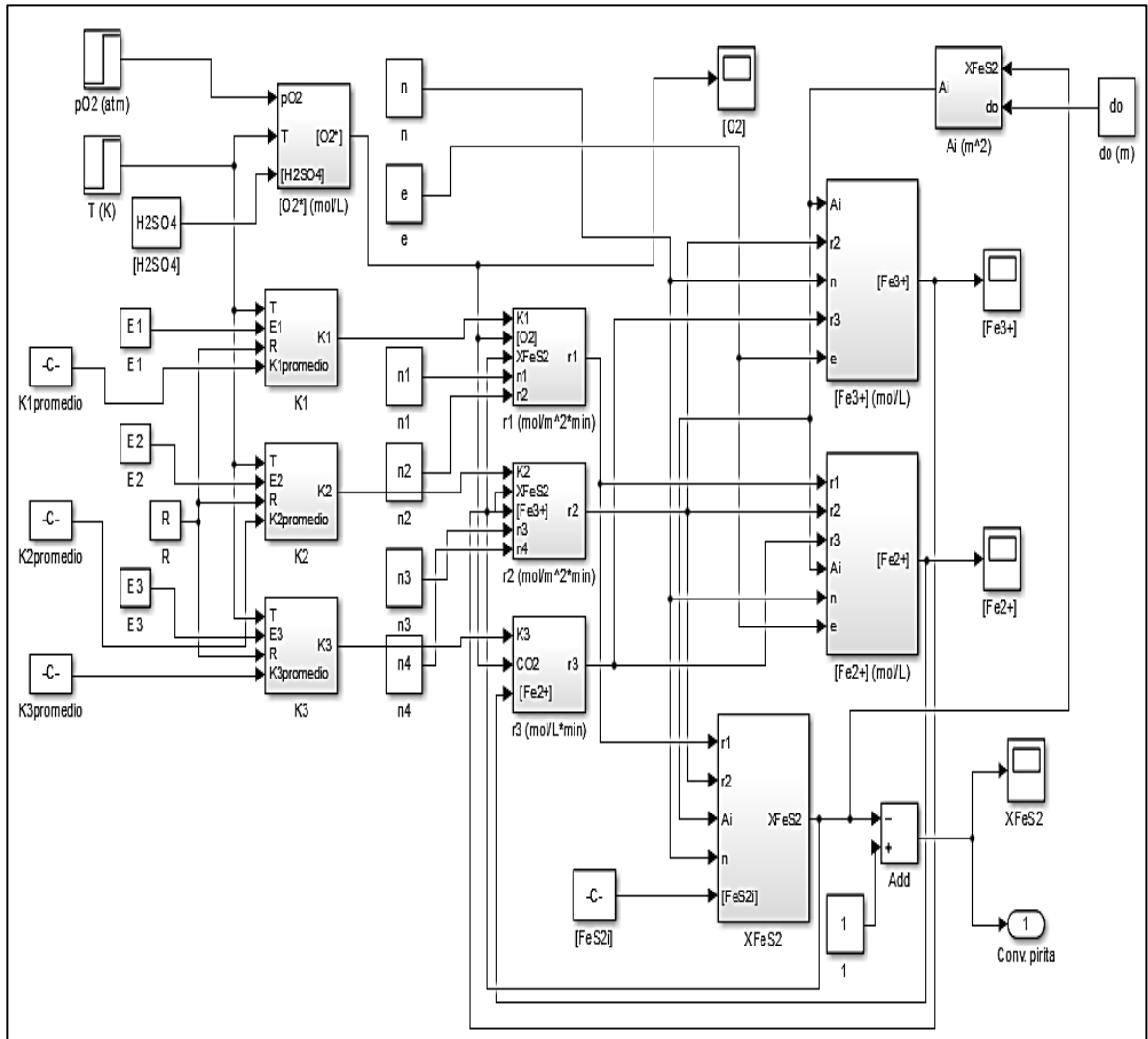
- La concentración de oxígeno disuelto no se mantiene constante. Es decir que la ecuación diferencial del cambio de la concentración de oxígeno acuoso, es tomada en cuenta tal cual se expresa para el balance de masa de oxígeno.

Por ende, el modelo está compuesto por las 4 ecuaciones diferenciales ya descritas y los 11 parámetros considerados para resolverlas (E1, E2, E3, K1promedio, K2promedio, K3promedio, KLa, n1, n2, n3, y n4)

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} ; \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} ; \frac{dX_{FeS_2}}{dt} ; \frac{d[O_2(aq)]}{dt}$$

Modelo 2:

Figura 14. Esquema de la simulación en Simulink – Matlab® del modelo 2.



- El efecto de la pasivación presenta un impacto independiente sobre la oxidación de pirita por oxígeno y por iones férricos.

$$n1 \neq n3$$

- La concentración de oxígeno disuelto se mantiene constante y esta es igual a la concentración de saturación:

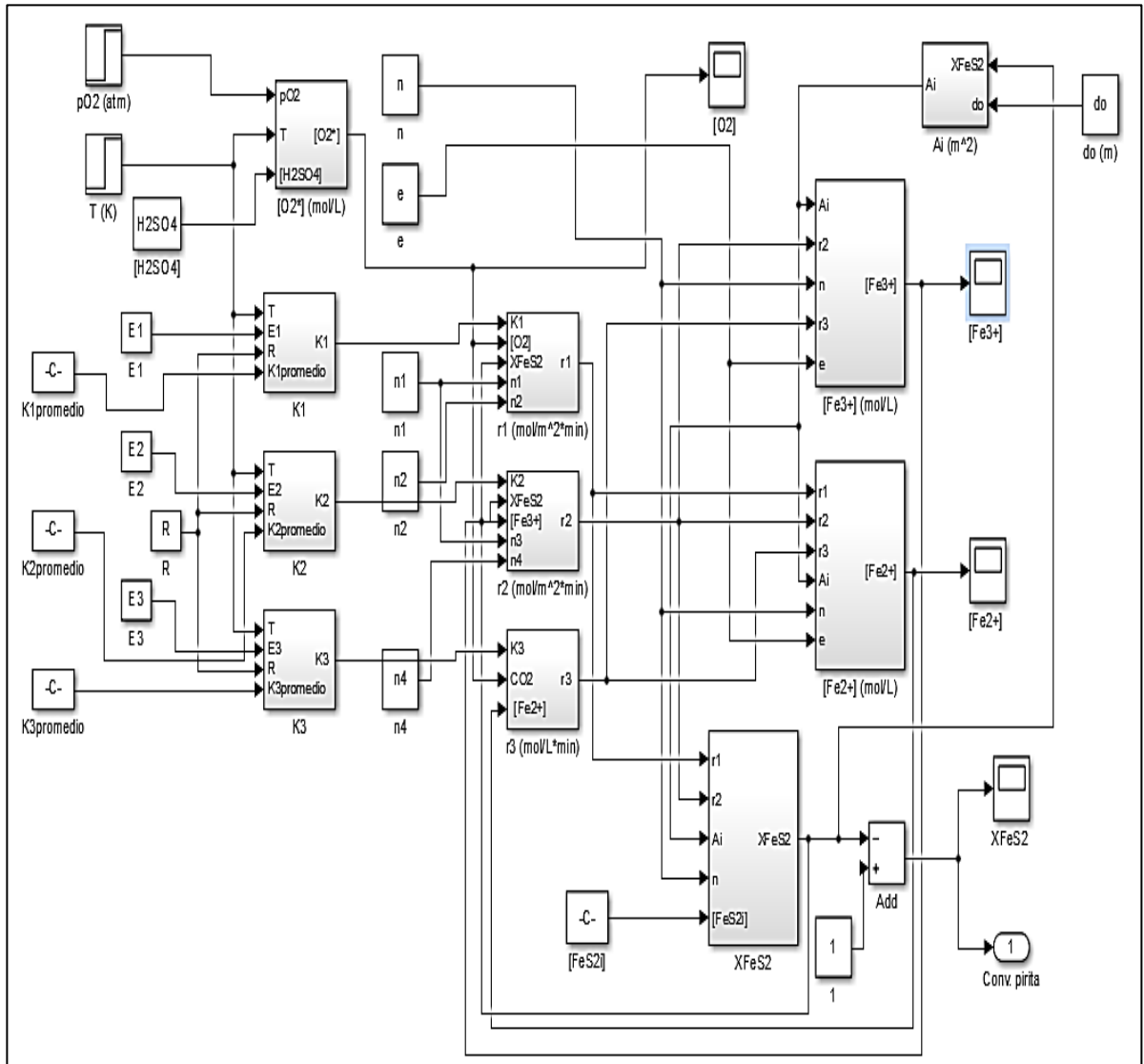
$$\frac{d[O_2(aq)]}{dt} = 0 \rightarrow [O_2(aq)] = [O_2^\circ(aq)]$$

Para este modelo solo se contemplaran 3 de las 4 ecuaciones diferenciales descritas y se tendrán en cuenta 10 de los 11 parámetros para su solución (E1, E2, E3, K1promedio, K2promedio, K3promedio, n1, n2, n3, y n4). Estas son:

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} ; \quad \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} ; \quad \frac{dXFeS_2}{dt}$$

Modelo 3:

Figura 15. Esquema de la simulación en Simulink – Matlab® del modelo 3.



- El efecto de la pasivación de pirita tiene el mismo impacto tanto por el oxígeno como por los iones férricos.

$$n1 = n3$$

- La concentración de oxígeno disuelto se mantiene constante y esta es igual a la concentración de saturación.

$$\frac{d[O_2(aq)]}{dt} = 0 \rightarrow [O_2(aq)] = [O_2^\circ(aq)]$$

En este modelo se emplearan 3 de las 4 ecuaciones diferenciales descritas y solamente se trabajara con 9 de los 11 parámetros para resolver el sistema (E1, E2, E3, K1promedio, K2promedio, K3promedio, n1, n2, y n4).

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} ; \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} ; \frac{dXFeS_2}{dt}$$

5.6 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DESCONOCIDOS

La estimación de parámetros consistió en resolver, por medio del software Simulink, un algoritmo dinámico donde se toma los n- pares de valores observados (X, Y) para la conversión de pirita (Y) en función del tiempo (X) medidos en el laboratorio, para hallar los m- parámetros considerados en el modelo fenomenológico del proceso de oxidación a presión. Teniendo en cuenta la función costo, se midió la sumatoria de los cuadrados de la diferencia del valor de conversión de pirita medido a través del modelo fenomenológico (función objetivo) y el valor observado. (CADIMA, 2003)

Teniendo como función costo:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2 \quad (20)$$

Dónde:

- Φ Valor de la función costo.
- n Pares observados.
- y_i Valor medido en la función objetivo
- Y_i Valor de conversión de pirita observado.

Mediante el criterio de mínimos cuadrados, los valores de los parámetros serán aquellos que hacen mínima la función costo (lo más cercana posible a cero). Para llevar a cabo esta minimización debe igualarse a cero las derivadas parciales de cada parámetro en función de la conversión de pirita y resolver el sistema de ecuaciones obtenido, respecto a los m -parámetros del modelo, mediante un cálculo matricial (CADIMA, 2003).

Teniendo así:

- Vector $X_{(n,1)}$ = Vector de los valores medido en la función objetivo de la variable independiente (tiempo).
- Vector $y_{(n,1)}$ = Vector de los valores medido en la función objetivo de la variable dependiente (XFeS2).
- Vector $Y_{(n,1)}$ = Vector de los valores observados de la variable dependiente (XFeS2).
- Vector $B_{(k,1)}$ = Vector de los parámetros.
- Vector $b_{(k,1)}$ = Vector de los estimadores de los parámetros.

Lo cual se desarrolla por el método de Taylor:

$$y_{(n,1)} = y_{(0)} + A_{(0)} \cdot \Delta B_{(0)} \quad (21)$$

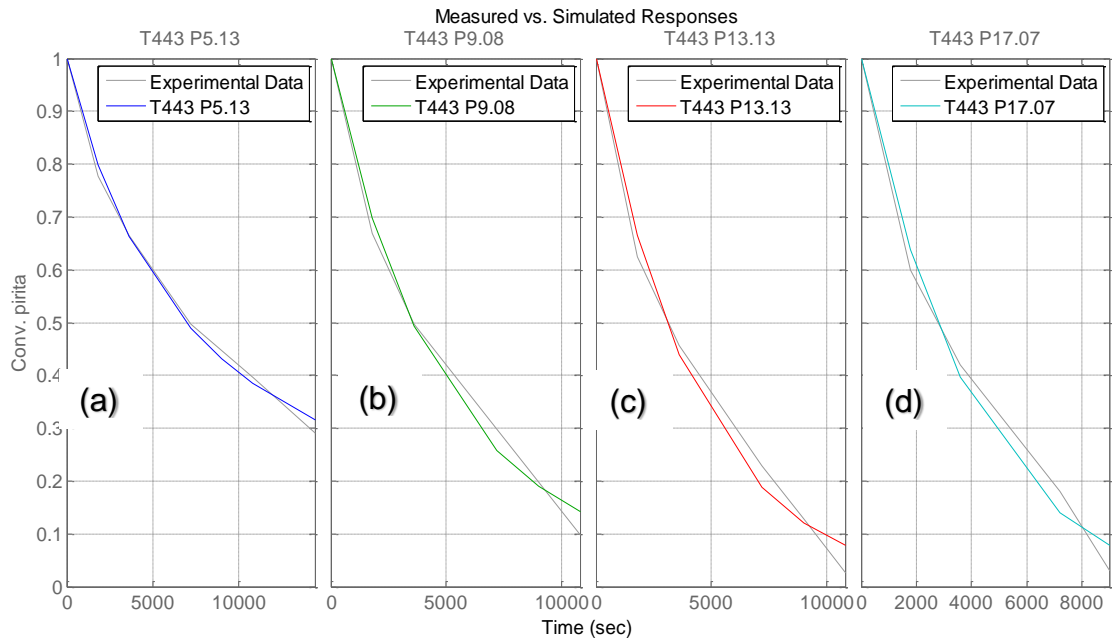
Dónde

- A Matriz de orden (n, k) de las derivadas parciales de la matriz $f(x; B)$ respecto al vector B en el punto $B_{(0)}$.
- $\Delta B_{(0)}$ Vector $(B - B_{(0)})$.

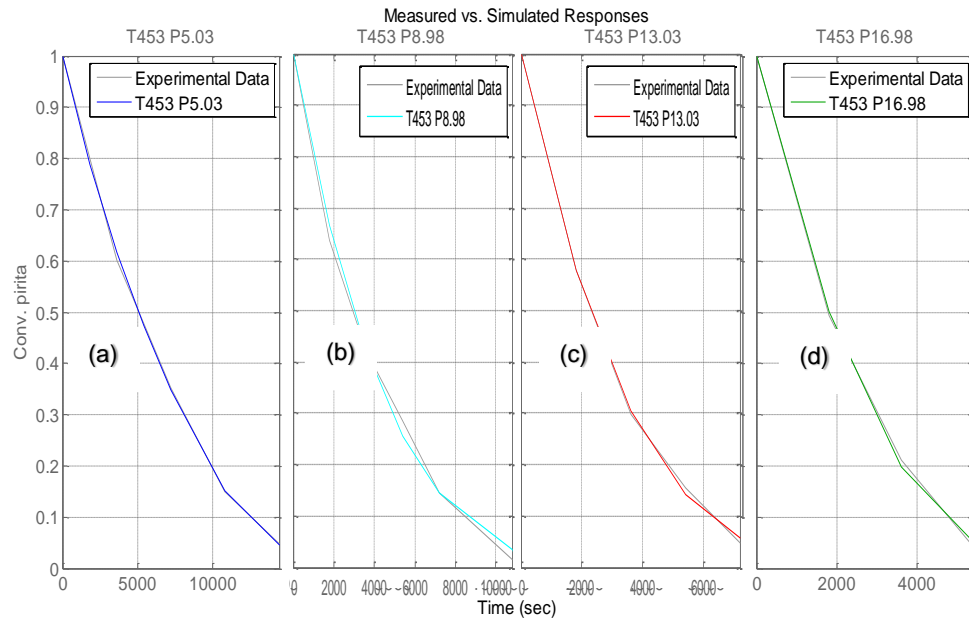
Así se obtuvo los valores de los parámetros considerados en cada uno de los modelos propuestos (anexo C). De las figuras 5.11 a 5.22 se analizó la correlación entre las gráficas de cada modelo y las curvas experimentales, con el objetivo de definir cuál o cuáles de los modelos presentes representan mejor el sistema para cada condición de trabajo (temperatura y presión). Para lo cual se llegó a la conclusión que el modelo 3 es el de mejor ajuste para todas las presiones de operación a temperaturas de 443°K, 453°K y 463°K, y el modelo 2 es el de mayor precisión para todas las presiones de operación a una temperatura de 473° (dicho análisis está argumentado en el capítulo 5 “Discusión de los resultados”).

Modelo 1:

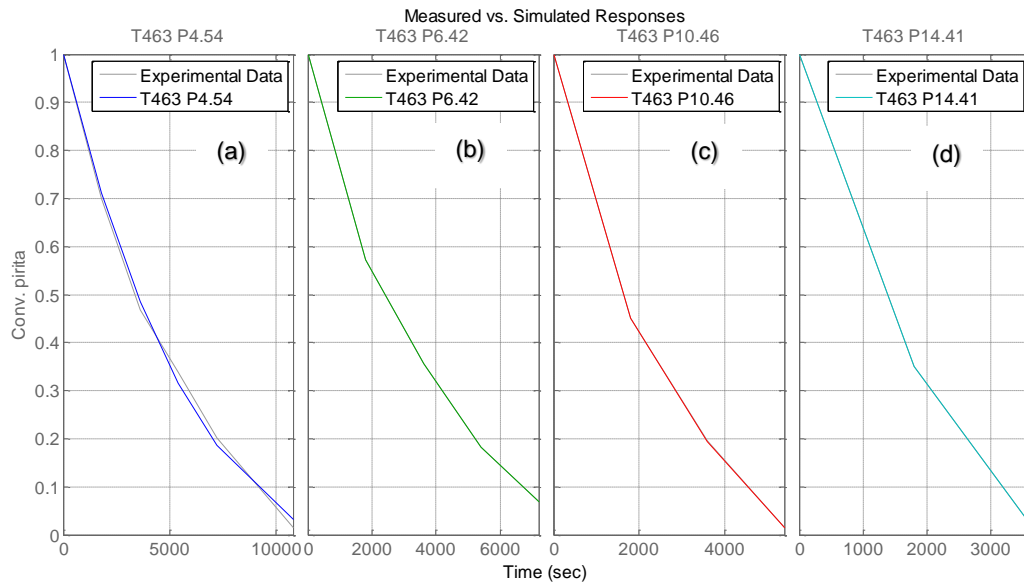
**Figura 16. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 443 K. (a) 5.13 atm; (b) 9.08 atm; (c) 13.13 atm y (d) 17.07 atm.**



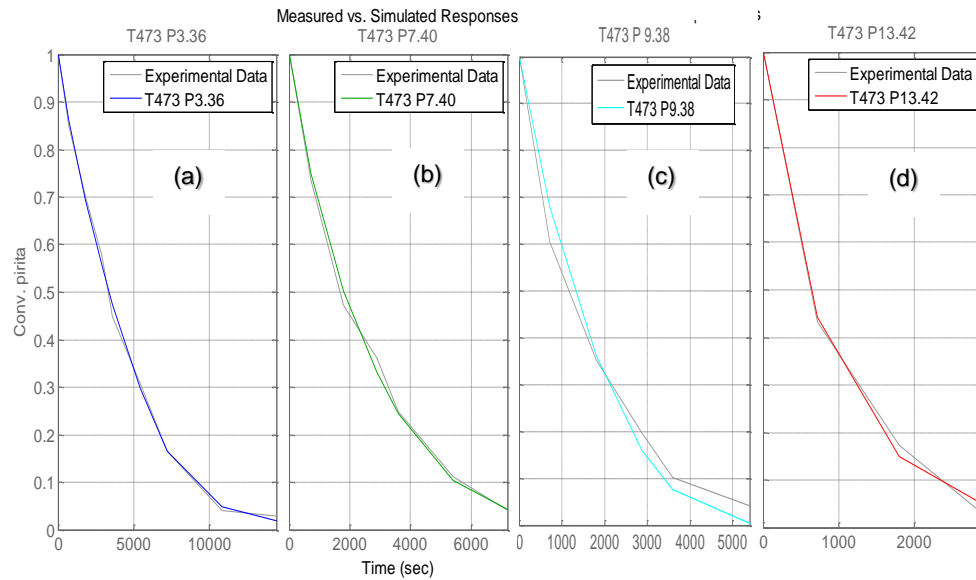
**Figura 17. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 453 K. (a) 5.03 atm; (b) 8.98 atm; (c) 13.03 atm y (d) 16.98 atm.**



**Figura 18. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 463 K. (a) 4.54 atm; (b) 6.42 atm; (c) 10.46 atm y (d) 14.41 atm.**

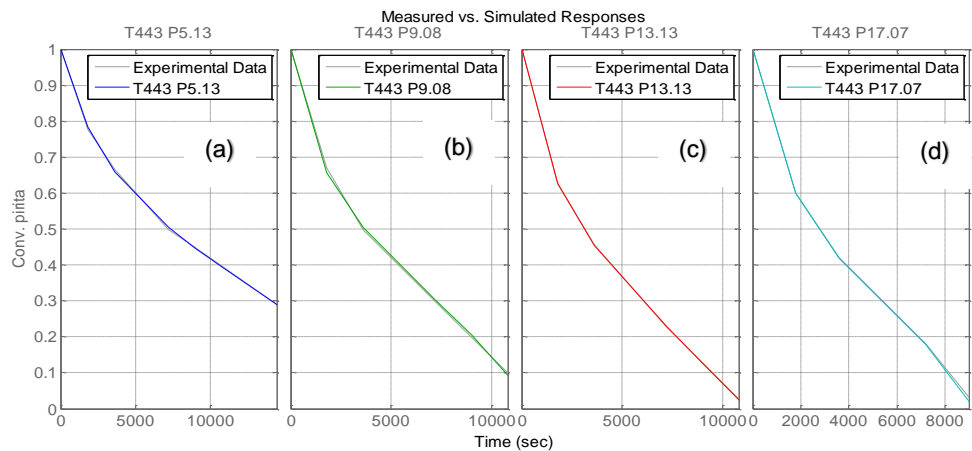


**Figura 19. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 473 K. (a) 3.36 atm; (b) 7.40 atm; (c) 9.38 atm y (d) 13.42 atm.**

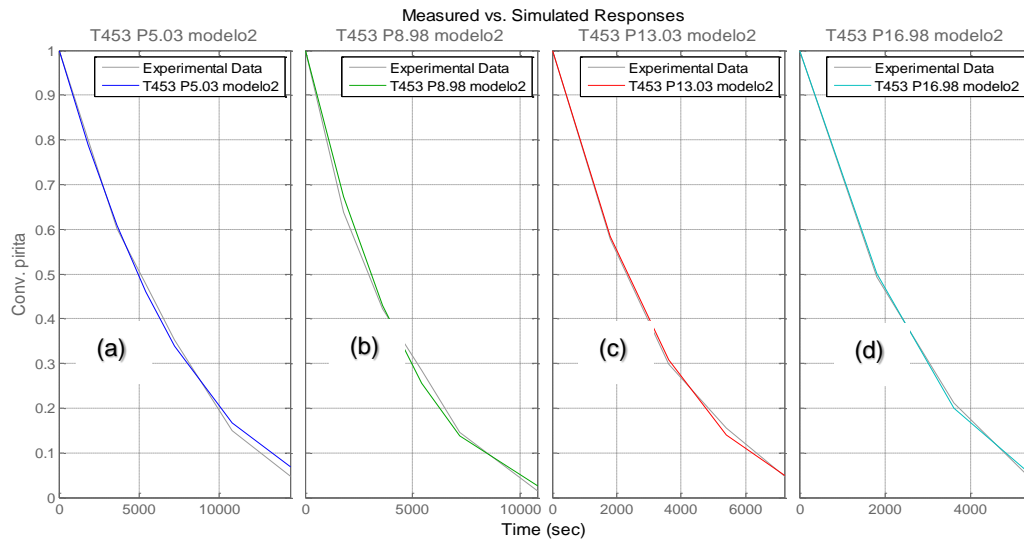


Modelo 2:

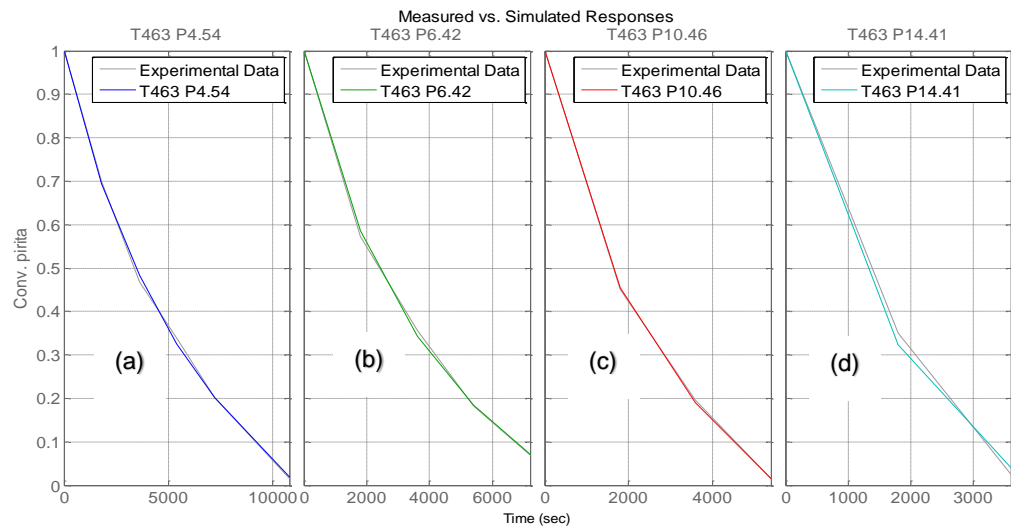
**Figura 20. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 443 K. (a) 5.13 atm; (b) 9.08 atm; (c) 13.13 atm y (d) 17.07 atm.**



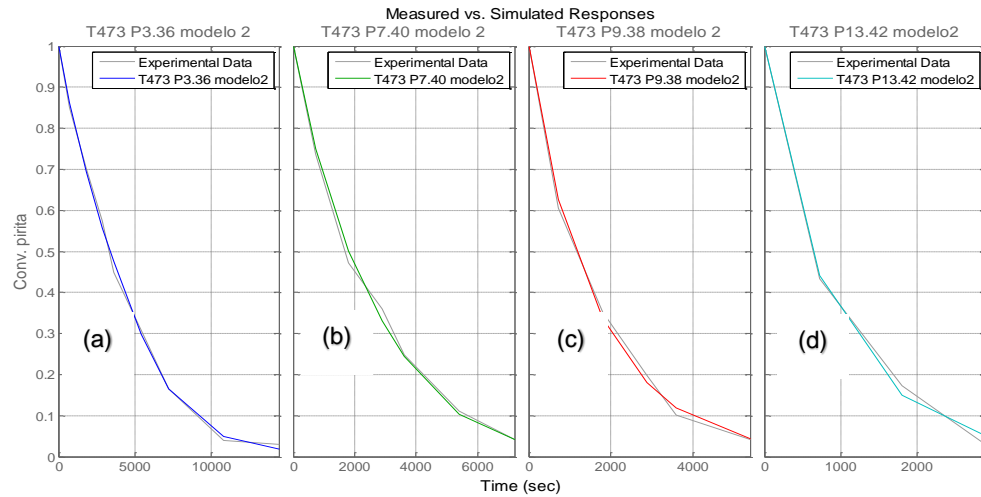
**Figura 21. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 453 K. (a) 5.03 atm; (b) 8.98 atm; (c) 13.03 atm y (d) 16.98 atm.**



**Figura 22. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 463 K. (a) 4.54 atm; (b) 6.42 atm; (c) 10.46 atm y (d) 14.41 atm.**

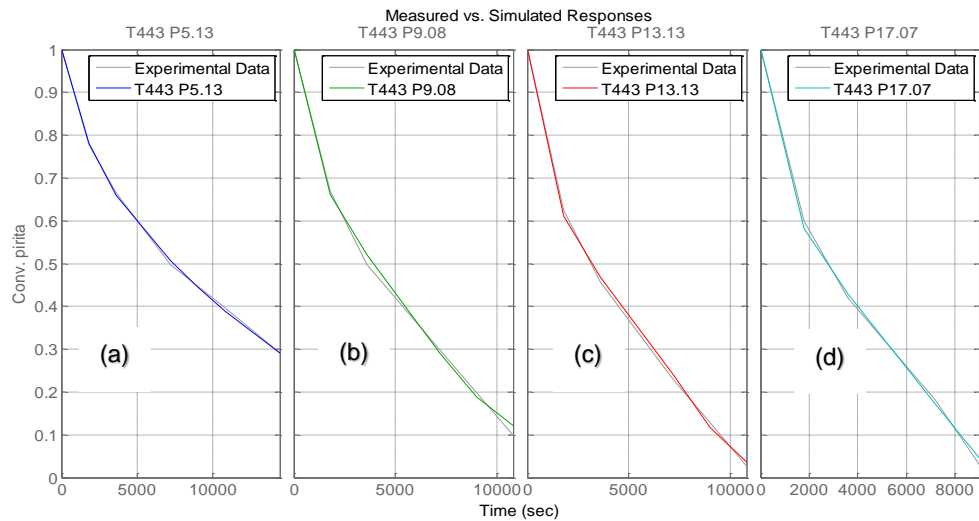


**Figura 23. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 473 K. (a) 3.36 atm; (b) 7.40 atm; (c) 9.38 atm y (d) 13.42 atm.**

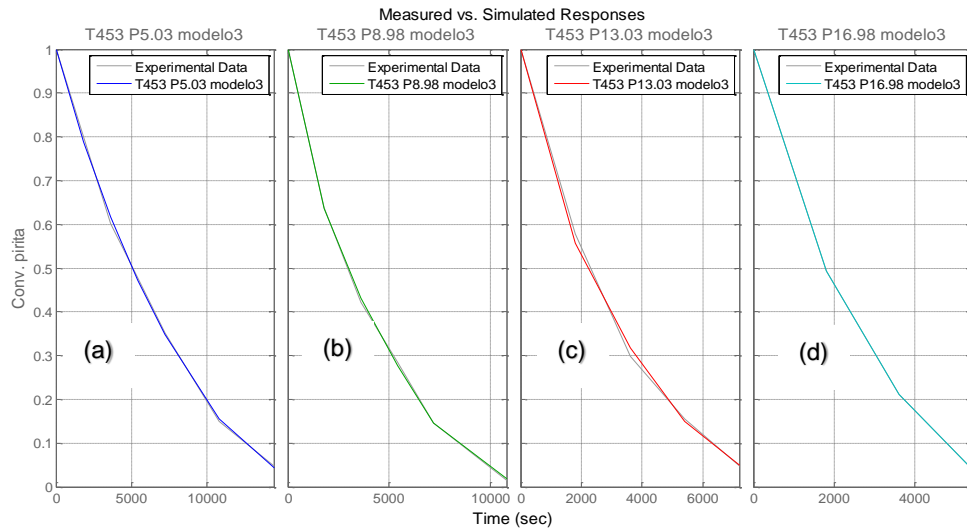


Modelo 3:

**Figura 24. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 443 K. (a) 5.13 atm; (b) 9.08 atm; (c) 13.13 atm y (d) 17.07 atm.**



**Figura 25. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 453 K. (a) 5.03 atm; (b) 8.98 atm; (c) 13.03 atm y (d) 16.98 atm.**



**Figura 26. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores).
Temperatura: 463 K. (a) 4.54 atm; (b) 6.42 atm; (c) 10.46 atm y (d) 14.41 atm.**

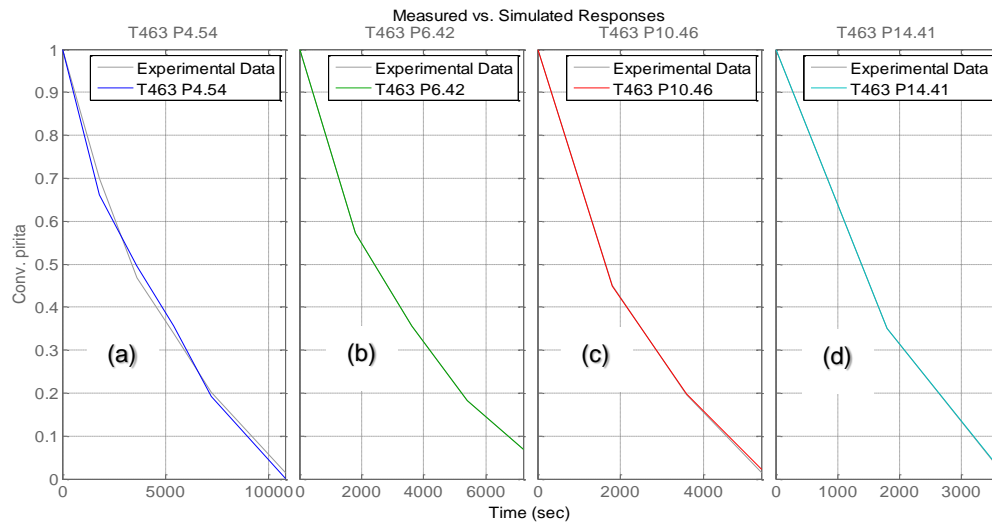
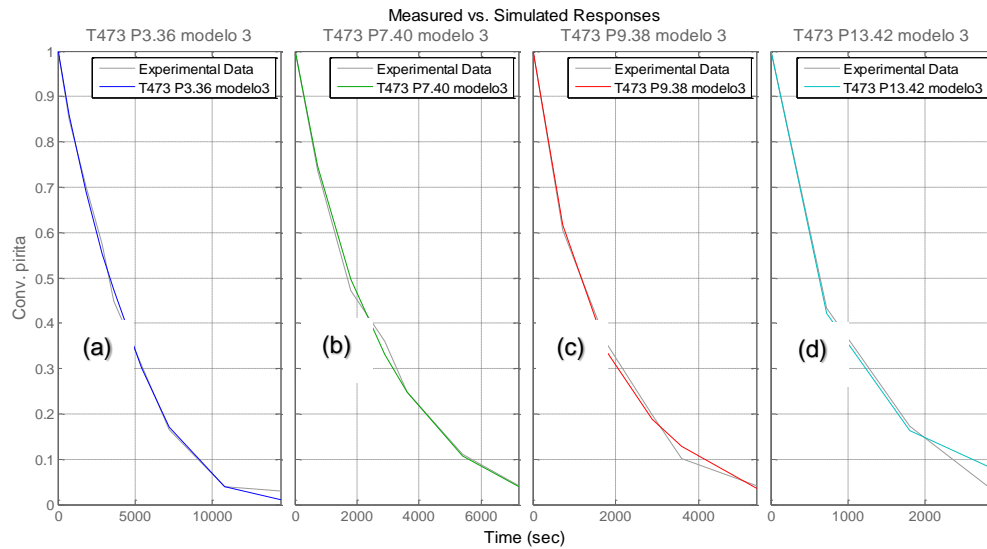


Figura 27. Curvas experimentales (gris) Vs simuladas (colores). Temperatura: 473 K. (a) 3.36 atm; (b) 7.40 atm; (c) 9.38 atm y (d) 13.42 atm.



5.7 AJUSTE ESTADÍSTICO DE LOS MODELOS

Se buscó la función que mejor representa el conjunto de coordenadas obtenidas de la simulación para la conversión de pirita en función del tiempo, al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales con los parámetros ya estimados. Esto fue posible a través de la opción de identificación de curvas de simulink – Matlab, donde se encontró que la función que más se acopla al conjunto de curvas simuladas para los modelos finales seleccionados en la etapa anterior (12 para el modelo 3 y 4 para el modelo 2) es una función polinomial de grado 3.

Basados en la forma de la ecuación diferencial que describe el cambio de la conversión de pirita en función del tiempo (Ecuación 11) y teniendo en cuenta que tanto r_1 como r_2 (reacciones R5 y R6, respectivamente) tienen una relación directa a un valor exponencial (constante de Arrhenius) se propone ajustar cada

función objetivo simulada (para los modelos escogidos) a un polinomio de la forma:

$$1 - XFeS_2 = (1 - A * t * Exp(B))^3 \quad (22)$$

Mediante un algoritmo de programación en Matlab se calcularon los coeficientes A y B que evaluados en dicha función mejor se ajustan a cada una de las curvas simuladas. En el anexo D.a se muestran los valores obtenidos para los coeficientes A y B junto al valor de correlación entre ambas curvas.

De las figuras 5.23 a 5.30 se observó una dependencia de los coeficientes A y B aproximadamente lineal y directamente proporcional tanto a la temperatura como a la presión. Además se visualizó un cambio de pendiente mucho más drástico en función de la presión al ir aumentando la temperatura que en función de la temperatura al ir variando la presión; lo que reafirmó que es una dependencia proporcional y es mayor con el cambio de temperatura debido a que las magnitudes de esta están en [K], y son mayor que las de la presión en [atm].

Modelo 2:

Figura 28. Variación de los coeficientes A y B en función de la temperatura para distintos valores de presión ajustados al modelo 2.

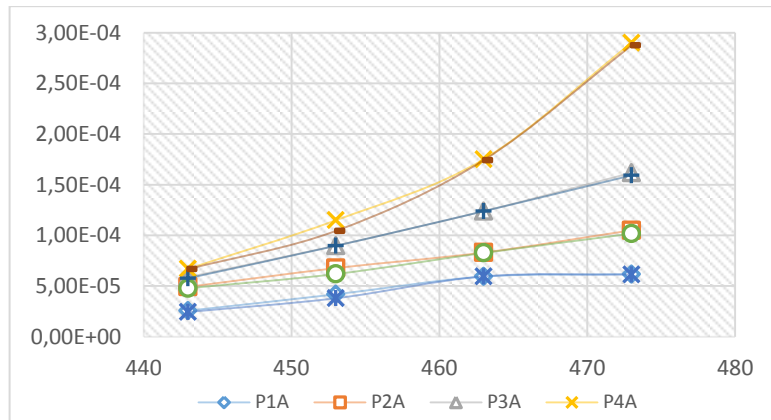
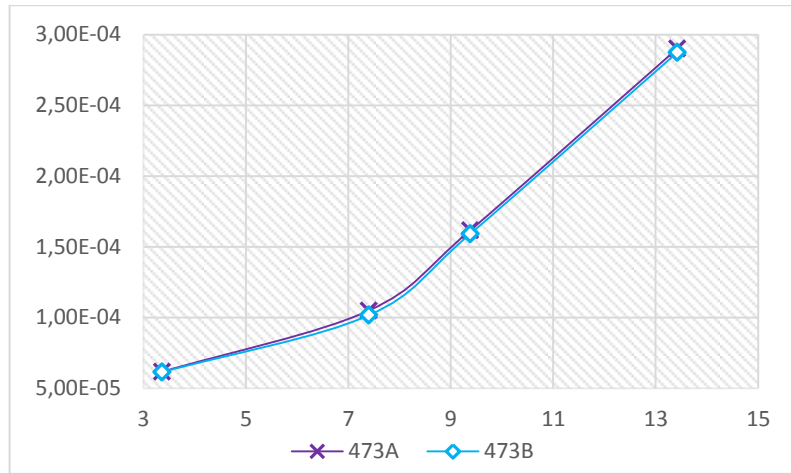


Figura 29. Variación de los coeficientes A y B en función de la presión para distintos valores de temperatura ajustados al modelo 2.



De las figuras 5.23 a 5.26 se puede observar una dependencia de los coeficientes A y B aproximadamente lineal y directamente proporcional tanto a la temperatura como a la presión. De lo anterior se plantea las siguientes relaciones.

Modelo 3:

Figura 30. Variación de los coeficientes A y B en función de la temperatura para distintos valores de presión ajustados al modelo 3.

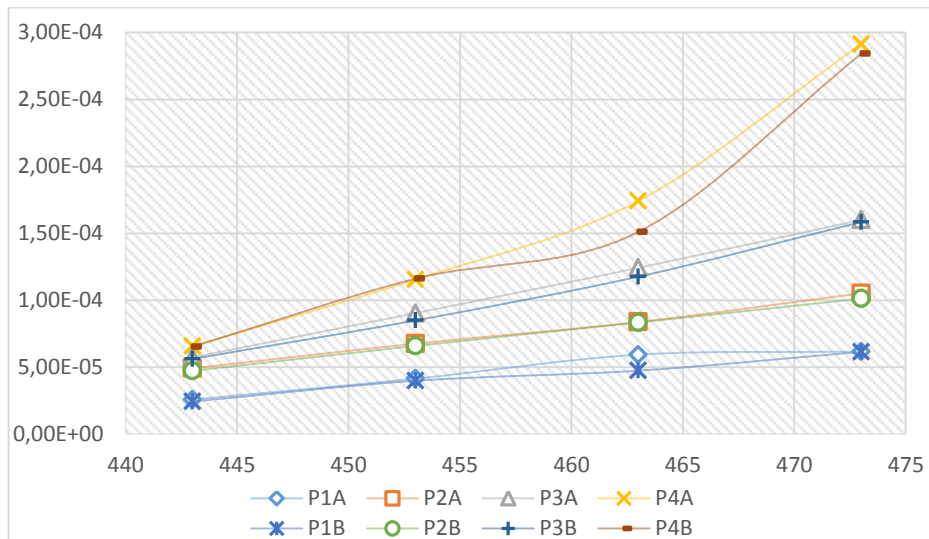
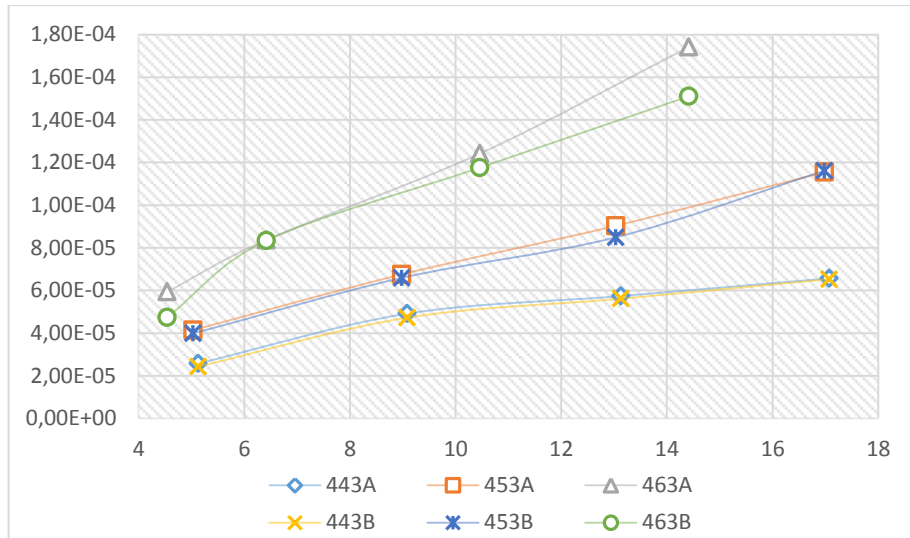


Figura 31. Variación de los coeficientes A y B en función de la presión para distintos valores de temperatura ajustados al modelo 3.



De lo anterior se plantea las siguientes relaciones.

$$A=Z*PO_2*T \rightarrow Z=A/ PO_2*T \quad (23)$$

$$B=W*PO_2*T \rightarrow W=B/ PO_2*T \quad (24)$$

Donde Z y W son los nuevos coeficientes de la función matemática.

Y por ende se reescribe el polinomio a la forma:

$$1 - XFeS_2 = (1 - (Z * pO_2 * T) * t * \text{Exp}^{W*pO_2*T})^3 \quad (25)$$

Los valores de Z y W para cada curva ajustada a la función polinomial se encuentran en el anexo D.a. Con el propósito de obtener coeficientes cuyo valor sea una constante para una familia de curvas, se agruparon éstas según su temperatura de operación (en conjuntos de a 4) y se calcularon los valores promedios de Z y W para cada familia evaluando el error estándar porcentual basados en la varianza de los coeficientes (sumatoria de la dispersión entre el

coeficiente promedio de cada grupo y el calculado para cada curva). En el anexo D.b se encuentran registradas las comparaciones entre la curva obtenida mediante la función propuesta con los coeficientes calculados y la curva obtenida de la simulación final, para cada parámetro de operación (presión y temperatura).

En la tabla 4 se presentó los valores de los coeficientes polinomiales de la función propuesta para cada familia de curvas, según la temperatura de trabajo del sistema, adjunto al error porcentual medido.

Tabla 4. Valores de los coeficientes polinomiales Z y W para cada familia de curvas según la temperatura de trabajo en la autoclave.

Temperatura (K)	Z _{prom}	% Error estándar	W _{prom}	% Error estándar
443	1,0526E-08	1,2002E-07	1,0181E-08	1,0261E-07
453	1,6271E-08	1,1042E-07	1,5786E-08	1,0344E-07
463	2,7031E-08	1,039E-07	2,4374E-08	1,9775E-07
473	3,773E-08	4,9711E-07	3,721E-08	5,1508E-07

Por ende, se puede evaluar el comportamiento cinético de la oxidación de la pirita a alta presión y temperatura para un mineral aurífero refractario de Vetas y California reemplazando los coeficientes Z y W en la siguiente expresión matemática:

$$Y = (1 - (Z * pO_2 * T) * t * \text{Exp}^{W * pO_2 * T})^3 \quad (26)$$

Dónde:

- Y = (1 - XFeS₂),.
- X= t; tiempo de permanencia del mineral en el autoclave.
- Z y W= coeficientes polinomiales (constantes).

5.8 CONFIABILIDAD DEL MODELO

Teniendo en cuenta que:

$$C = r * 100\% \quad (27)$$

Dónde:

- C Confiabilidad del modelo
- r Correlación entre la curva obtenida mediante la expresión matemática y los valores experimentales

En la tabla 5 Se calculó la confiabilidad de cada curva en estudio, estableciendo un rango y un promedio de esta, para la evaluación del sistema descrito (autoclave) al emplear un mineral de la zona de referencia (Vetas – California), mediante el polinomio sugerido (con los coeficientes mencionados en la tabla 4).

Tabla 5 Valores obtenidos para la confiabilidad de la función propuesta al momento de evaluar el comportamiento cinético de la oxidación de la pirita dentro de la autoclave.

Rango de confiabilidad	(98,30 - 99,95) %
Confiabilidad promedio	99,27%

En la figuras 5.27 a 5.30 se presentan las curvas que nos permiten contrastar la función propuesta con los datos obtenidos en el laboratorio para cada temperatura y presión evaluada.

Dónde:

- ◆ Experimental
- Función propuesta

Figura 32. Evaluación de la confiabilidad de la función propuesta para una temperatura de 443 K. (a) 5.13 atm; (b) 9.08 atm; (c) 13.13 atm y (d) 17.07 atm.

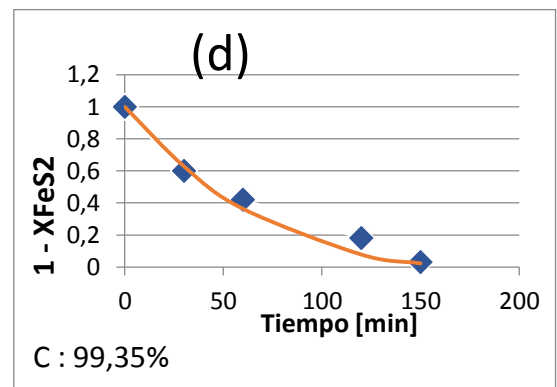
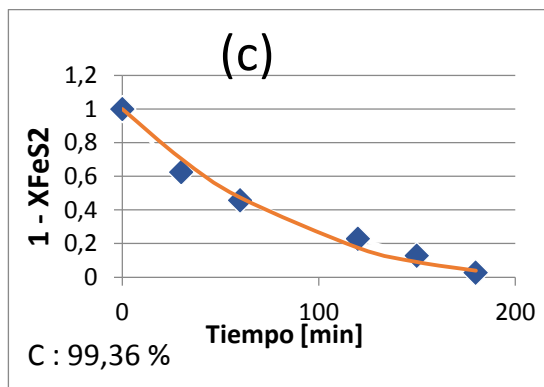
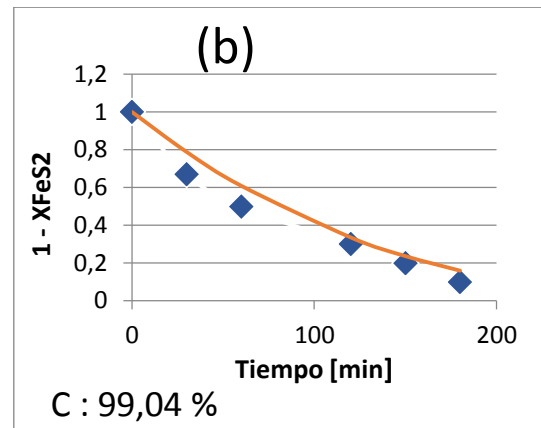
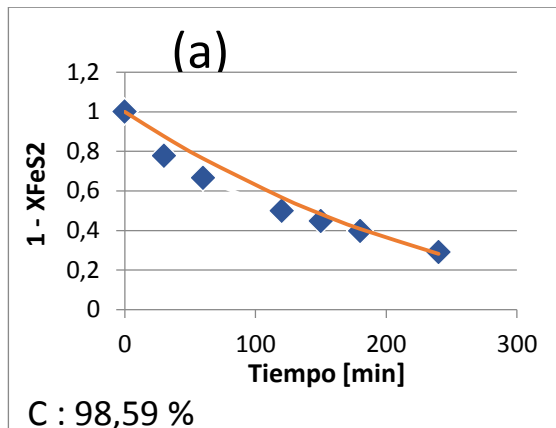


Figura 33. Evaluación de la confiabilidad de la función propuesta para una temperatura de 453 K. (a) 5.03 atm; (b) 8.98 atm; (c) 13.03 atm y (d) 16.98 atm.

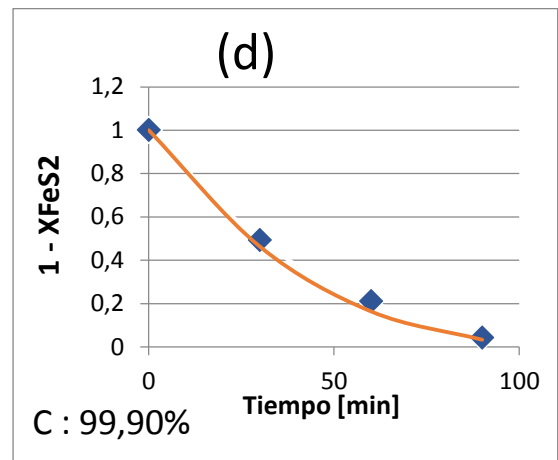
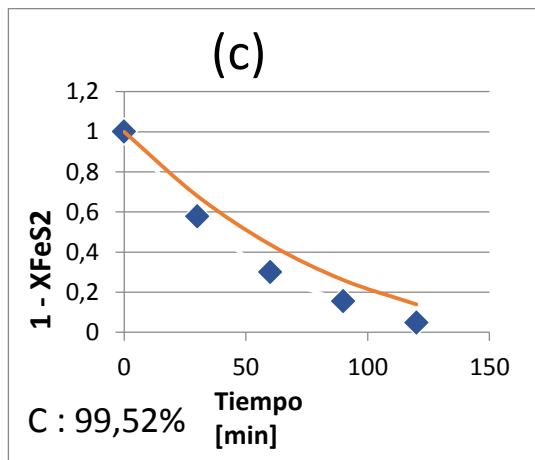
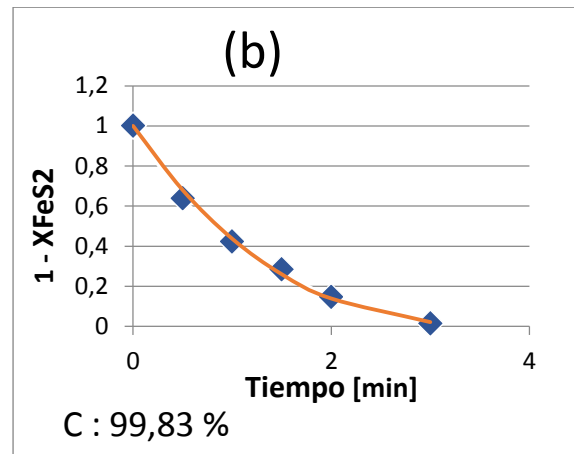
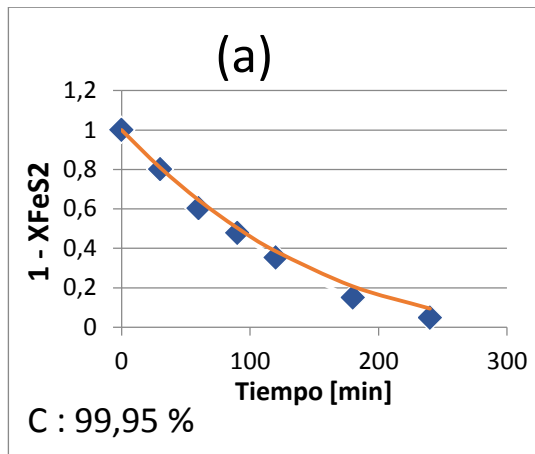


Figura 34. Evaluación de la confiabilidad de la función propuesta para una temperatura de 463 K. (a) 4.54 atm; (b) 6.42 atm; (c) 10.46 atm y (d) 14.41 atm.

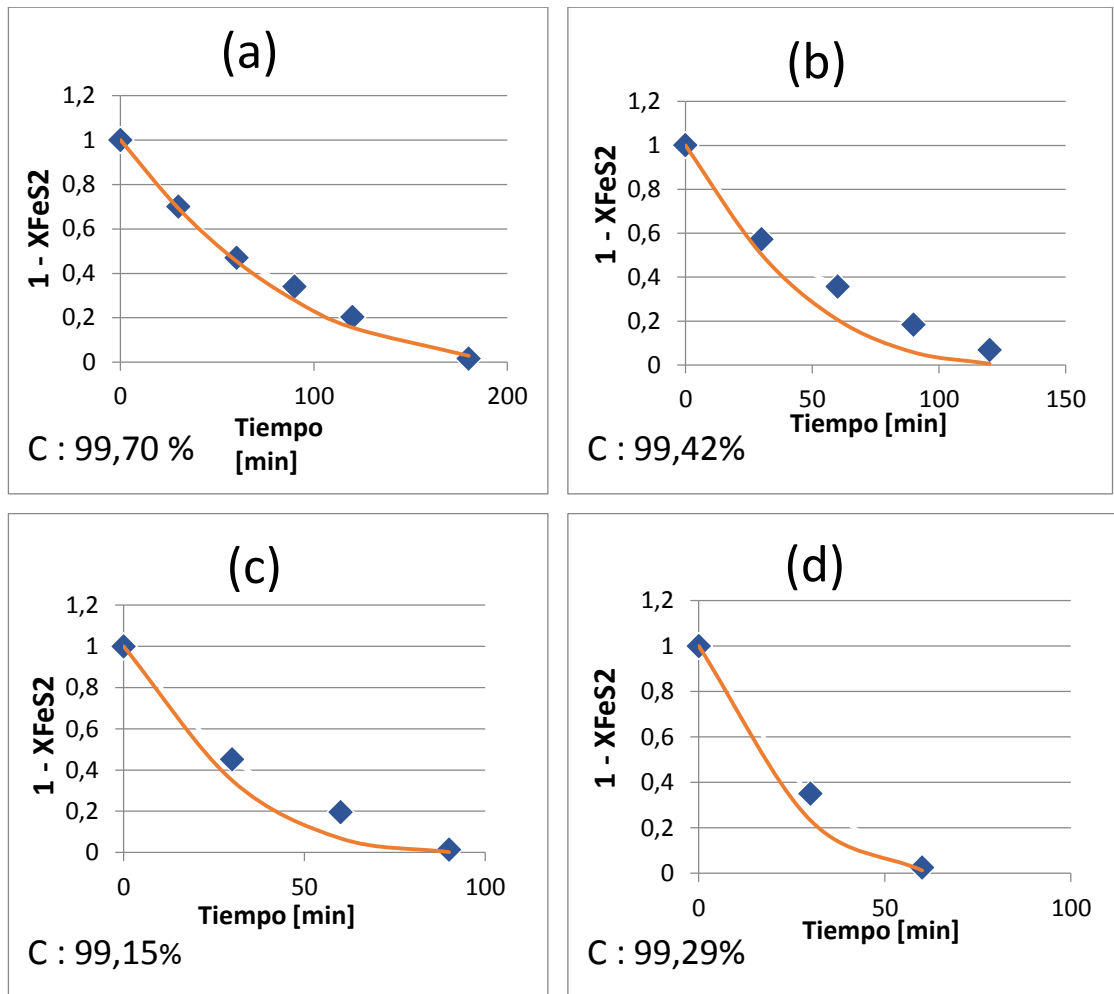
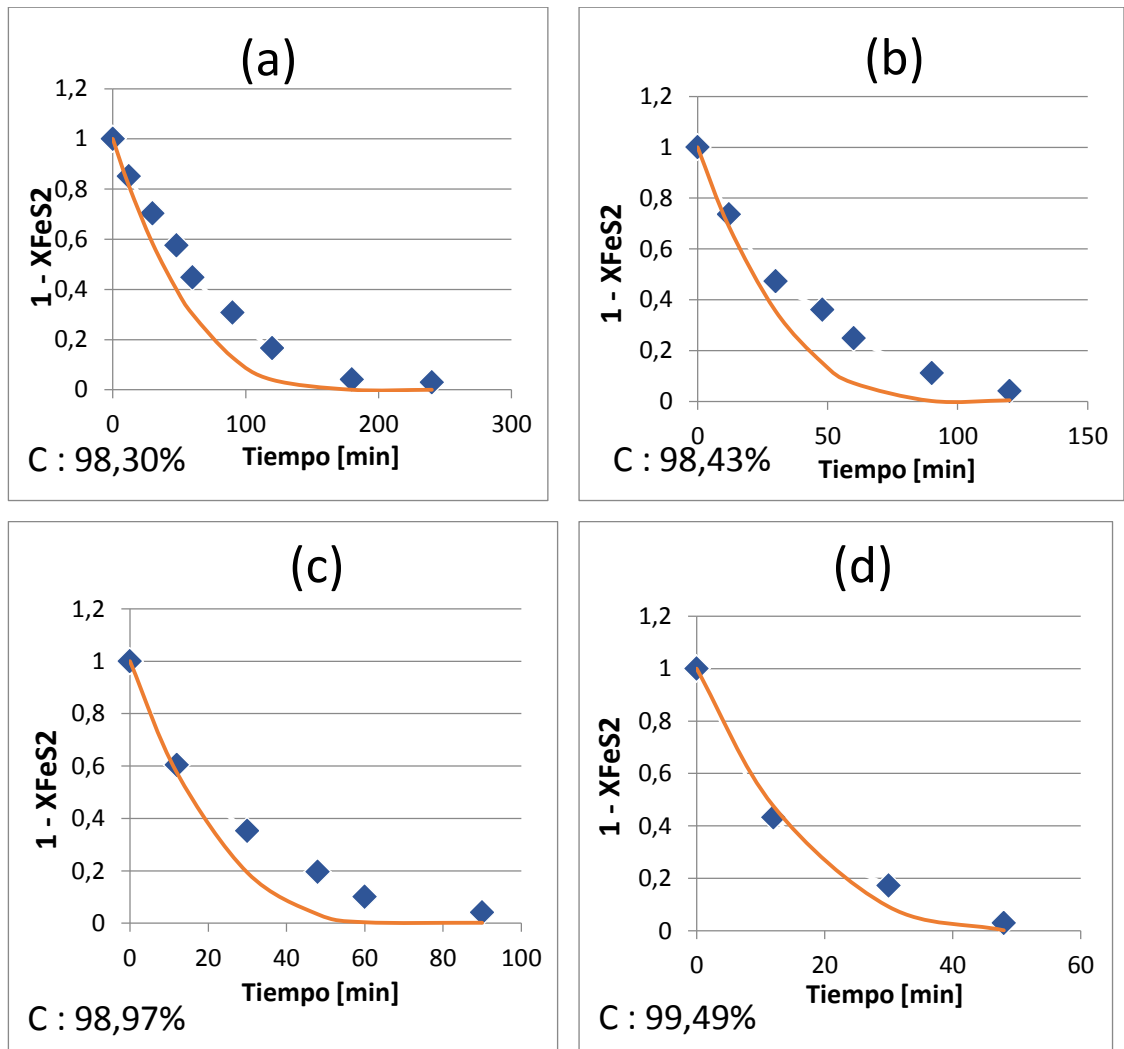


Figura 35. Evaluación de la confiabilidad de la función propuesta para una temperatura de 473 K. (a) 3.36 atm; (b) 7.40 atm; (c) 9.38 atm y (d) 13.42 atm.



6. DISCUSIÓN

6.1 ANÁLISIS INICIAL

La velocidad de conversión de la pirita está influenciada por variables como la presión de O_2 , temperatura y tamaño de partícula principalmente, así como por la composición del mineral. En este proyecto de investigación se analizó un set de resultados de ensayos cinéticos de laboratorio para un mineral concentrado aurífero refractario (concentrado de flotación). De la caracterización elemental se estableció que la concentración de azufre como sulfuros para este material (pirita) estaba alrededor del 32,5% (9.25 g/L) y sobre el cual se realizaron ensayos cinéticos para rangos de temperatura de 443 a 473 K y presión de 3.34 a 17.07 atm. Adicionalmente dentro del análisis realizado no se tuvo en cuenta el efecto de la densidad de pulpa y el tamaño de partícula, estos valores se establecieron en 10% sólidos y 7.7×10^{-5} metros respetivamente.

6.1.1 Resultados Experimentales Según los resultados presentados (figura 9) se observa un incremento pronunciado en la velocidad de conversión y en la curvatura de las gráficas de $XFeS_2$ Vs tiempo al aumentar la presión y la temperatura (figura 9). El menor grado de oxidación fue de 71% y se obtuvo para 443 K y 5.13 atm en un tiempo de 4 horas, este fue el experimento con la temperatura y presión más baja de todos los ensayos realizados. Al aumentar 10 grados la temperatura incrementa el porcentaje de conversión a 95.2%, para la misma presión y tiempo, según (URRUTIA, GRAÑA, GARCIA, y MACIAS) La velocidad de oxidación debida al oxígeno se duplica por cada incremento de 10 grados en la temperatura. Se tiene que al fijar la presión y el tiempo y aumentar la temperatura el porcentaje de conversión de la pirita aumenta en forma de campana, es decir, inicialmente el incremento en la conversión es poco, luego

llega a un máximo y después disminuye; se tiene que para un presión promedio de 9.5 atm en un tiempo de una hora a una temperatura inicial de 443 K la conversión es de 50.2%, a 453, 463 y 473 K es de 57.8, 80.5 y 90% respectivamente, lo cual indica que hay una disminución en la conversión cuando se pasa de 463 a 473 K.

En contraste, el porcentaje de conversión más alto y en el menor tiempo fue de 97% a 473 K y 13.42 atm para un tiempo de 48 minutos; aunque la presión también produzca un aumento en la cinética de oxidación no es tan significativo como la temperatura, por ejemplo, para 443 K, 5.13 atm y tiempo de dos horas elevar 4 atm de presión de O_2 produciría un efecto grande en la conversión, pasaría de 50.2% a 70%, pero dicho efecto disminuiría conforme la presión aumenta cada vez más, ya que con 8 y 12 atm más se tendría 77.1% y 82% de conversión respectivamente, éste fenómeno sucede para todas las temperaturas.

Lo anterior se puede sustentar con base en la reacción de transferencia de masa de oxígeno de su estado gaseoso a su estado acuoso. Esta reacción es la más lenta y su velocidad depende de la concentración de oxígeno disuelto en el punto de saturación la cual es dependiente de la presión y la temperatura. Este parámetro está influenciado por la temperatura de forma exponencial y por la presión de forma lineal, lo que explica la diferencia en los porcentajes de conversión de pirita cuando se incrementa en 10 grados o más la temperatura.

Por otra parte, el efecto de campana producido por la temperatura se puede explicar con base en la concentración de iones férricos, ya que estos también varían en forma de campana para las mismas temperaturas, debido a que a menor concentración de iones férricos menor la severidad en la oxidación de la pirita.

6.1.2 Fenómeno de conversión incompleta La velocidad de oxidación de los sulfuros disminuye conforme pasa el tiempo, se tiene que la cinética de las

reacciones se ven controladas por factores que ralentizan dicha velocidad. En teoría, hay un tiempo de conversión completa (τ) que indica cuando se ha terminado la oxidación, es decir, oxidación del 100%. En la realidad no existe conversión completa en el modelo de núcleo sin reaccionar, siempre quedará una pequeña porción de material sin convertir, sin importar el tiempo del proceso. Hay varias hipótesis que pueden explicar dicho fenómeno:

Hipótesis 1:

La capa de ceniza formada por los productos de reacción del proceso de oxidación tenderá a crecer conforme aumenta el tiempo, ver figura 2, lo que produce una mayor dificultad a los reactivos de llegar hasta el núcleo no convertido. El núcleo llega a ser tan pequeño y su capa de ceniza tan grande que prácticamente la cinética tiende a ser cero, pero nunca llega a cero. Cabe resaltar que las piritas no reaccionan uniformemente sobre toda su superficie, en unos pocos sitios o huecos, presentan diferencias en el grado de corrosión u oxidación, tales sitios pueden ser dislocaciones de la red (ALFONSO y FABREGAS, 1991).

Hipótesis 2:

En muchos casos uno de los productos de reacción no es soluble en la solución dando lugar a la formación de una película en la superficie de la partícula. En este caso se observa que la velocidad de reacción decrece de un modo exponencial al aumentar el tiempo (WOODCOCK; ALFONSO y FABREGAS, 1991).

Hipótesis 3:

La oxidación del sulfuro por oxígeno forma como producto ácido sulfúrico, lo que reduce la concentración de iones H^+ libres en la solución, produciendo una disminución en el efecto de oxidación de los iones férricos, haciendo más lenta la cinética de conversión de la pirita.

6.1.3 Etapa controlante Para piritas, el efecto del cambio de pH es complejo, esto se debe en parte al cambio de control de velocidad, de control químico en solución acida al control por difusión a través de una película de óxido de hierro en solución alcalina (WOODCOCK; ALFONSO y FABREGAS, 1991)

En sistemas de alta presión a condiciones acidas la etapa controlante más común en el modelo de núcleo sin reaccionar es la química, es decir, el control está dado por la velocidad en que ocurren las reacciones químicas en el proceso de oxidación del sulfuro.

Para este caso, el control al inicio de las reacciones es químico, en la figura 11, para las tres primeras temperaturas se observa este fenómeno, pero para la última temperatura se puede apreciar una leve aproximación a control por capa de ceniza, pero la diferencia entre la capa de ceniza y la reacción química como etapa controlante no es significativa y puede estar enmascarada por la dispersión en los datos experimentales (MARSDEN, 2006). Por lo tanto, el control químico se toma como etapa controlante en el modelo de núcleo sin reaccionar.

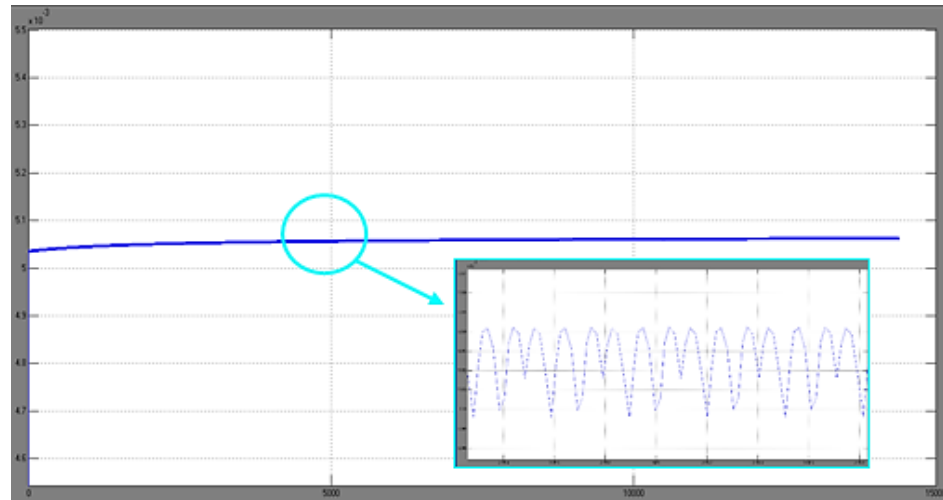
6.2 MODELO CINÉTICO DE OXIDACIÓN DE LA PIRITA

Se tiene un modelo de caja blanca que describe tanto el mecanismo como la cinética del proceso de oxidación de la pirita a condiciones de alta presión.

6.2.1 Modelos y condiciones Se realizaron tres modelos que describen el fenómeno del modelo de núcleo sin reaccionar por control químico. Para el modelo 1 se tiene que la concentración de O_2 (aq) tiende a ser constante durante todo el proceso de oxidación; en la figura 36 se representa la evolución del oxígeno en solución en 4 horas de proceso. Se observa que el rango de concentración varía entre 5.055×10^{-3} a 5.059×10^{-3} mol/L, esta fluctuación es tan pequeña que se puede considerar constante, además, estos valores son muy cercanos al de saturación (5.065×10^{-3} mol/L), por tal razón es que en el modelo dos se asume la concentración de O_2 (aq) como constante e igual a la de saturación. La fluctuación se debe a las reacciones simultáneas que ocurren en el sistema trifásico, donde la pirita y los iones ferrosos consumen O_2 (aq) y al mismo tiempo hay formación de O_2 (aq) debido a la reacción de transferencia de masa de oxígeno. Las gráficas teóricas obtenidas en el modelo de caja blanca con respecto a las experimentales tuvieron las menores correlaciones de todos los modelos (ver tablas de estimación de parámetros, anexo C), posiblemente debido a la fluctuación en el sistema.

El modelo 2 tiene en cuenta la diferencia de pasivación por oxígeno y por iones férricos. El efecto que tienen los iones férricos sobre la oxidación de la pirita es mayor que el del oxígeno en solución, pero parámetros como la temperatura y presión pueden afectar de tal forma que el efecto de pasivación puede ser igual; el modelo 3 asume igual pasivación, en este caso $n_1 = n_3$. El modelo 2 y 3 asume que la concentración de oxígeno disuelto permanece constante durante todo el experimento y es igual a la concentración en el punto de saturación.

Figura 36. Gráfica de concentración de $O_{2(aq)}$ Vs tiempo (seg) para modelo 1 a 443 K y 5.13 atm, 4 horas.



6.2.2 Estimación de parámetros En el anexo C se tiene el set de parámetros estimados para cada modelo y condiciones de temperatura y presión. No necesariamente los valores estimados son los valores reales debido a que el estimador de parámetros usa probabilidades estadísticas para aproximar un valor que ajuste la curva teórica a la real, pero no tiene en cuenta el sentido físico y fenomenológico del parámetro estimado. A pesar de esto, las aproximaciones de las energías de activación, constantes cinéticas y órdenes de reacción fueron próximas a las presentadas por Karastelev, Papangelakis y Demopoulos (PAPANGELAKIS y DEMOPOULOS, 1991; KARASTELEV, 2013).

La energía de activación (E) es la energía mínima que necesita un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso, entre más pequeño este valor hay mayor facilidad que ocurra una reacción. Referente a las energías de activación, se obtuvo que para el modelo 1, $E_2 > E_1 > E_3$, para el modelo 2, $E_2 > E_3 > E_1$ y para el modelo 3, $E_2 > E_3 > E_1$. Esto indica que para el modelo 1, 2 y 3 la reacción que necesita mayor energía para que se lleve a cabo es la pasivación de la pirita por iones férricos. Para el modelo 2 y 3 se tiene que $E_3 > E_1$ lo cual indica

que la reacción más probable que ocurra primero es la pasivación por oxígeno y luego ocurra la reacción de oxidación de los iones ferrosos. En el modelo 1 se tiene que ocurre lo contrario $E1 > E3$.

Las energías de activación son un poco diferente, para temperaturas por debajo de 160 °C (443 K) el rango es de 46 a 55 KJ/mol, para temperaturas mayores a 160 °C el rango es de 50 a 80 KJ/mol. La energía de activación de 110.5 KJ/mol ha sido cuestionada por muchos autores y fue reportada por Papangelakis and Demopoulos (PAPANGELAKIS y DEMOPOULOS, 1991).

Las constantes $K1_{promedio}$, $K2_{promedio}$ y $K3_{promedio}$ no variaron para ningún modelo, así como K_{la} . El modelo 1 arrojó valores de n_2 muy dispersos, entre 0.001 y 1.1. En el modelo 2 el valor de n_2 osciló entre 0.9 y 1.4 y en el modelo 3 se obtuvo un rango de 0.6 a 0.9, lo que concuerda con lo expuesto por Espinoza, Arteaga, Zambrano y Torres, ya que reacciones de orden medio se da para altas presiones de oxígeno y temperatura mientras que la dependencia de primer orden se da predominantemente a menor presión (<20 atm) y a diferentes temperaturas. La reacción de primer orden indica que la velocidad de oxidación disminuye al disminuir sus concentraciones (ESPINOZA, ARTEAGA, ZAMBRANO y TORRES, 2010).

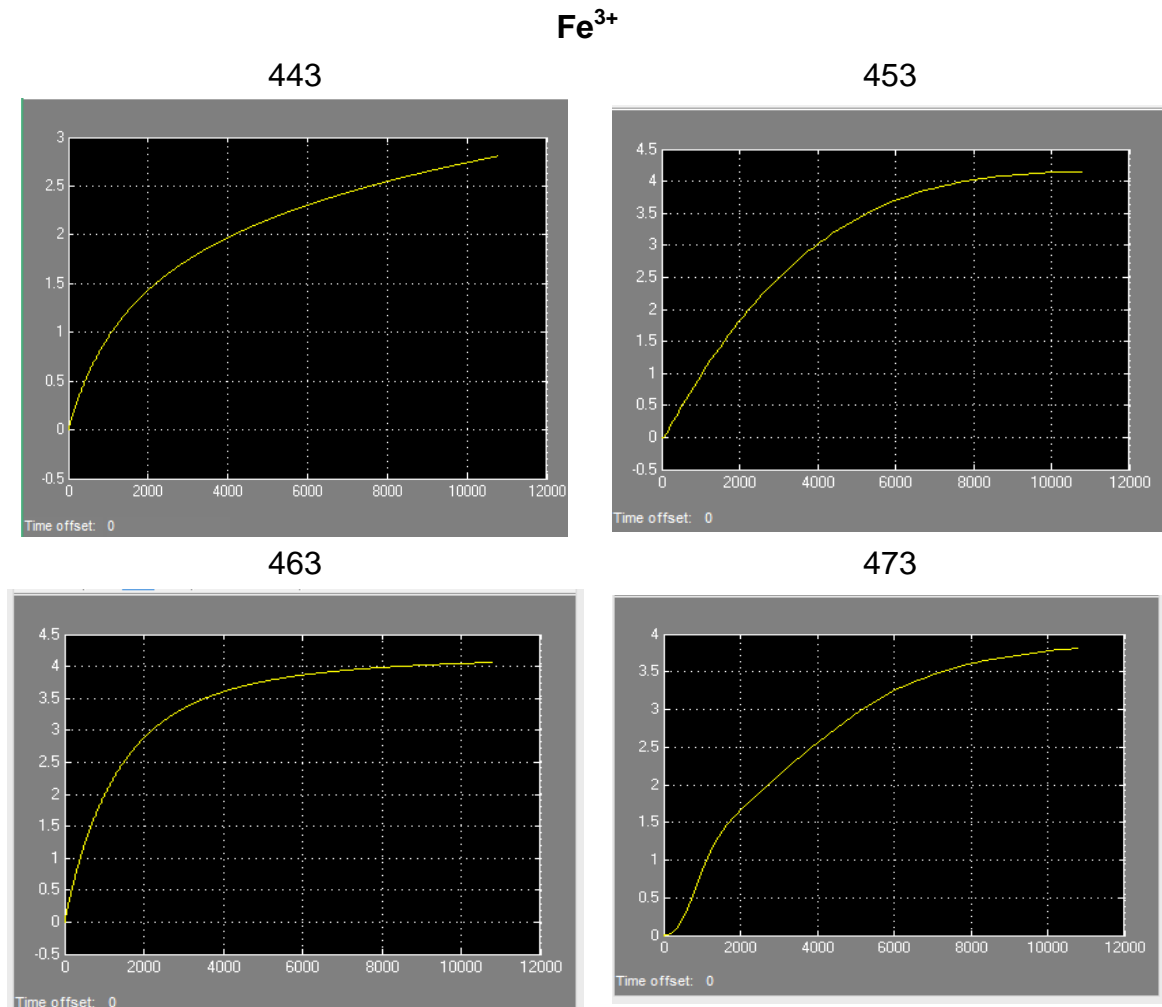
El parámetro n_4 siempre arrojó los valores más altos. n_1 y n_3 para algunas temperaturas y presiones tienen valores similares y para otras no. Esto indica el efecto que tiene la temperatura y presión en la severidad de pasivación por iones férricos y por oxígeno.

Se tiene que los modelos 2 y 3 describen de forma más acertada las curvas experimentales, debido a que el valor de la correlación entre cada curva del modelo cinético y las obtenidas mediante los ensayos de laboratorio coincide de manera muy estrecha, por tal razón se descarta el modelo 1

6.2.3 Selección de los modelos Con base en análisis estadístico de correlaciones entre los datos experimentales y los arrojados por el modelo cinético se selecciona lo siguiente: el modelo 3 describe mejor el fenómeno a temperaturas entre 443 y 463 K y el modelo 2 a temperaturas de 473 K o mayores.

Se tiene que para temperaturas entre 473 K o mayores, el efecto de pasivación por iones férricos es diferente que el producido por el oxígeno. Esto se debe a la influencia de la temperatura en la estabilidad del ion férrico.

Figura 37. Concentración de iones férricos Vs tiempo (seg) para el modelo 2 a 13.5 atm y 3 horas de experimento



La velocidad de oxidación de la pirita por Fe^{3+} depende de la presencia de oxígeno en la solución y es función de la concentración de protones (H^+) (URRUTIA, GRAÑA, GARCIA, y MACIAS). Con una alta relación de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y en presencia de oxígeno la velocidad de oxidación se incrementa. El ion férrico es más efectivo que el oxígeno en la oxidación de la pirita. Esto puede ser debido a que el ion férrico puede unirse directamente a la superficie de la pirita realizándose más fácilmente la oxidación (ESPINOZA, ARTEAGA, ZAMBRANO y TORRES, 2010), pero como la zona de estabilidad, en los diagramas Eh Vs pH, de los iones férricos en ambientes oxidantes disminuye conforme aumenta la temperatura, de esta forma se ve limitado el efecto pasivante de Fe^{3+} , conllevando a que el mayor poder oxidante esté controlado por la transferencia de masa de oxígeno. En la figura 37 se observa el efecto campana producido por Fe^{3+} . Entre 443 y 463 K la concentración aumenta pero a 473 K la concentración es menor.

6.3 MODELO MATEMÁTICO

La aproximación por medio de una ecuación matemática que describe un fenómeno determinado se denomina modelo de caja negra, debido a que se conoce la entrada y salida pero no las razones físicas y químicas que controlan dicho fenómeno.

Debido a que el modelo matemático fue aproximado a partir de un modelo de caja blanca (modelo cinético de núcleo sin reaccionar) se tiene un modelo de caja gris.

6.3.1 Estructura de la ecuación propuesta La velocidad de conversión de pirita depende de r_1 y r_2 , ambos términos están en función de $(1-X\text{FeS}_2)$ elevado a un exponente. Por otra parte, la curva descrita por la velocidad de oxidación sigue un patrón exponencial. Se tenía que la ecuación debía llevar un exponente y estar

dominado por una función exponencial. Teniendo en cuenta los supuestos anteriores se tiene la siguiente ecuación:

$$1 - XFeS_2 = (1 - A * t * Exp(B))^3$$

Donde el exponente que obtuvo mayores correlaciones con las curvas cinéticas teóricas arrojó un valor de 3. Se probó otra relación:

$$1 - XFeS_2 = \left(\frac{A}{B + t}\right)^3$$

Pero sus correlaciones eran menores que las obtenidas por el otro modelo.

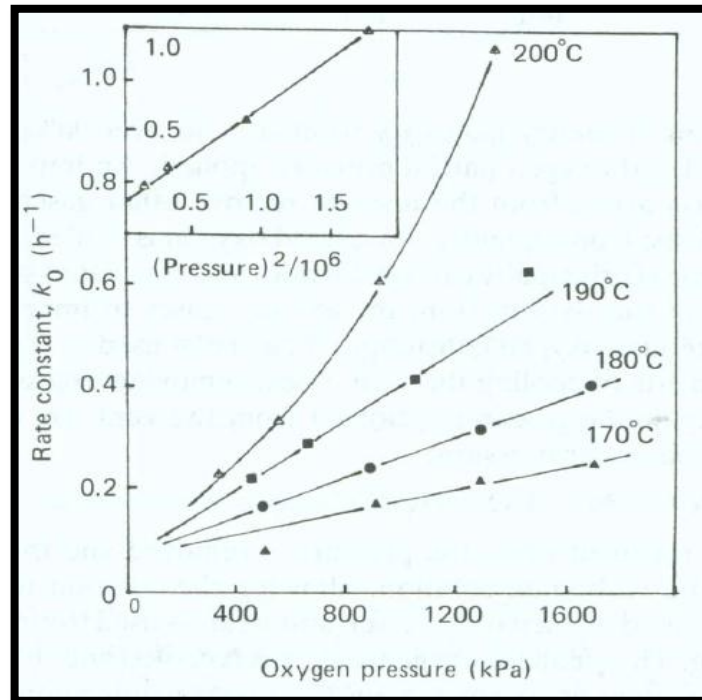
6.3.2 Efecto de la temperatura y presión El modelo matemático está influenciado por la temperatura y la presión. Según se analizó en la metodología, los coeficientes A y B están ligados directamente por dicho parámetros.

De las figuras 5.23 a 5.26 se puede observar una dependencia de los coeficientes A y B aproximadamente lineal y directamente proporcional tanto a la temperatura como a la presión. Además se observa que el cambio de pendiente es mucho más drástico en función de la presión al ir aumentando la temperatura que en función de la temperatura al ir variando la presión; lo que confirma que es una dependencia proporcional y es mayor con el cambio de temperatura debido a que las magnitudes de esta están en [K], y son mayor que las de la presión en [atm].

6.3.3 Parámetros que afectan los coeficientes estimados Se ha dicho que la temperatura y presión afectan los coeficientes A y B de forma directa ($A=Z*P*T$ y $B=W*P*T$). Los coeficientes Z y W también están influenciados por factores como energías de activación, concentración de pirita, diámetro de partícula, concentración de ácido, entre otros. Aunque no es posible determinar el impacto

de cada uno de estos parámetros en los coeficientes, se puede asumir que al menos uno de ellos lo afecta de forma más significativa.

Figura 38. Dependencia de la presión en la constante K_0 a diferentes temperaturas (MARSDEN, 2006).



Comparando las curvas presentadas en las figuras 5.23 a 5.26 con la figura 38 se observa una concordancia en la forma y distribución de las curvas a diferentes presiones y temperaturas. La figura 38 representa la variación de la constante K_0 (Kla) en función de la presión a temperaturas entre 170 y 200 °C (443 y 473 K). Con base en lo anterior se sugiere que el parámetro que tiene mayor impacto en los valores de los coeficientes es el de transferencia de masa de oxígeno debido al comportamiento presentado.

6.4 CONFIABILIDAD DEL MODELO

Un modelo es confiable cuando puede representar y aproximar el comportamiento de un sistema real. La correlación es un valor estadístico que infiere el grado o probabilidad en que el modelo teórico coincide con los datos experimentales.

Se tiene que el modelo matemático, es decir el modelo de caja gris, propuesto coincide entre un 98.3 a 99.95% con las curvas de oxidación de la pirita para las condiciones específicas presentadas en la tabla 2. Si algún valor estipulado en esta tabla se llegara a modificar no se podría asegurar que el modelo describiera tan acertadamente el fenómeno real.

Este modelo de caja gris tiene en cuenta menos variables que el modelo de caja blanca pero la exactitud que tiene al representar las curvas experimentales es muy elevada, lo que proporciona un nivel de confianza bueno para predecir el comportamiento cinético de la oxidación de la pirita en un concentrado aurífero refractario en condiciones de alta presión. Con base en los resultados obtenidos es posible utilizar el modelo de caja gris para predecir las condiciones óptimas de operación del reactor (autoclave), como temperatura, presión, tiempo y porcentaje de conversión requerido.

7. CONCLUSIONES

El concentrado aurífero refractario proveniente del distrito minero Vetas-California, del departamento de Santander, está compuesto principalmente desde el punto de vista mineralógico por pirita (FeS_2), cuya concentración se relaciona directamente con la ocurrencia de partículas de oro y plata y a su vez con la refractariedad del concentrado, limitando la extracción del componente de interés por medio de métodos convencionales de lixiviación cianuro, siendo necesario un pre-tratamiento oxidativo.

Con base en los ensayos de laboratorio se encontró que la temperatura produce un efecto campana sobre el porcentaje de conversión de la pirita, obteniéndose el valor más alto a 463 K. por otra parte, la presión produce un efecto lineal decreciente en dicho porcentaje de conversión, debido al efecto que ésta produce sobre la concentración de oxígeno en el punto de saturación.

Basado los modelos propuestos (fenomenológico y estadístico) se encontró que la velocidad de conversión de pirita depende de oxidación de esta debido al oxígeno acuoso (reacción más lenta), es decir por la velocidad de reacción r_1 del modelo fenomenológico (de caja blanca). Por otra parte se estableció que la temperatura y presión son los parámetros de mayor impacto sobre la oxidación de la pirita, donde la temperatura afecta de forma exponencial (debido a la constante de Arrhenius), presentando un efecto campana (a 463 K se presenta el mayor cambio en la conversión para un mismo tiempo y una misma presión de O_2), y la presión genera una variación lineal (directamente proporcional) en la cinética del proceso.

Se obtuvo un modelo matemático de caja gris el cual refleja la cinética de oxidación de la pirita dentro de la autoclave convencional para un concentrado

refractario, de manera sencilla y precisa. Esto fue posible al combinar un modelo de caja blanca, que describe la cinética de conversión de pirita en relación a la cinética de reacción y transferencia de masa de las especies presentes entre las fases gas-líquido-sólido, junto a un modelo de caja negra, el cual representa el comportamiento observado en el anterior modelo, a través de una expresión matemática lograda con base en el ajuste estadístico de éste.

Se hallaron los parámetros contemplados en los tres modelos de caja blanca, estudiados por medio de un modelo de software (*Simulink* de *Matlab*[®]), y la aplicación de herramientas computacionales (caja estimación de parámetros) que realizan un algoritmo dinámico encontrando los valores de cada parámetro, que evaluados en el modelo representan mejor las curvas obtenidas experimentalmente a través de un método de optimización (función costo) que permite conocer que tanto se correlacionan ambas curvas.

El modelo propuesto permite conocer el comportamiento de la oxidación de la pirita a alta presión para cualquier concentrado aurífero de Vetas-California en distintas condiciones de operación (presión y temperatura), en un rango del 98.3% al 99.95% de confiabilidad y un promedio del 99.27% de seguridad que los valores obtenidos en un proceso real van a ser los calculados mediante este modelo, siempre y cuando se mantenga que la fracción de sólidos en la pulpa es del 10%, la concentración de pirita en el mineral este alrededor de 9.25 g/L, la concentración de ácido sulfúrico de ser 1 g/L y la velocidad de agitación sea de 830 rpm.

8. RECOMENDACIONES

Apoyarse en la discusión de este trabajo (ver numeral 5) para realizar una revisión energética y obtener los parámetros de operación más óptimos del proceso (presión, temperatura y tiempo).

Basados en pruebas de cianuración determinar la recuperación de oro plata en el punto óptimo de operación, con el fin de realizar un estudio de costo-beneficio del proceso, teniendo en cuenta el costo del equipo como inversión inicial y los costos de presión, temperatura, tiempo, mantenimiento y control para los gastos operacionales, contrastándolos con el porcentaje de oro y plata que se puedan recuperar de más en relación a los métodos actuales, y cuanto sería el incremento en el flujo diario del mineral a tratar.

Emplear el modelo propuestos para realizar trabajos de diseño, control y simulación del proceso de oxidación a presión empleados para concentrados auríferos del distrito minero Vetas-California, que permita obtener herramientas que faciliten la implementación de las autoclaves en la industria.

Para realizar trabajos similares a este, evaluando otras regiones del país, se recomienda realizar pruebas de SEM (microscopia electrónica de barrido), para determinar la cantidad de pirita y la forma en la que se encuentran las partículas de oro en el mineral (análisis de refractariedad). Posteriormente se sugiere seguir con la metodología propuesta en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

ADAMS, M.D. Advances in gold ore processing. Volumen XV. Boston, USA. ELSEVIER, 2005. P346-369

ALFONSO, G. & FABREGAS, L. Oxidación en autoclaves y tioureación de concentrados de colas Auro-Argentíferas de la mina Reina de Oro (Vetas-Santander). Santander. COLOMBIA. Universidad Industrial de Santander. Ingeniería Metalúrgica. 1985, PP. 21 -26.

BALDWIN, S. A. and DEMOPOULOS, G. P. Parameter sensitivity of kinetics-based hydrometallurgical reactor models. The Canadian journal of chemical engineering. 1998, Vol. 76, 6, PP. 1083-1092.

CADIMA, Emygdio. Manual de evaluación de recursos pesqueros. Departamento de pesca de la FAO. Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación. ROMA, 2003. PP 1-159

COLLINS, M.J., FILIPPOU, F., HARLAMOVS, J.R. & PEEK. Pressure hydrometallurgy. 2012, Ontario, CANADA.

ESPINOZA, Miguel.^a, ARTEAGA, Edgar^b, ZAMBRANO, Rosa^a & TORRES, Liborio^b. Cinética de oxidación de la pirita, subproducto ácido del drenaje de la mina la Guitarra. Nayarit, Universidad Autónoma de Nayarit^a. MEXICO. Nuevo León. Universidad Autónoma Nuevo León^b. 2010, PP. 63-69.

HOLL, Alfred F. Information Systems as Empirical Science and Evolutionary Epistemology. 1999. PP 1-33.

IBAÑEZ, Juan (2008). Concepto y tipos de modelos científicos. Blog Madrid. {En Línea}. {10 de mayo del 2008} disponible en: <http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2008/05/10/91441>.

KARASTELEV, Nikolai. Modeling of high-pressure pretreatment process for gold leaching, Finlandia, 2013, PP 2-90. Master Tesis. Lappeenranta University of technology. Faculty of Technology.

LEVENSPIEL, Octave. Chemical reaction engineering. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

LONG, Hu & DIXON, David. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study. University of British Columbia, Department of Metals and Materials Engineering Hydrometallurgy 73, 2004, PP 335–349.

LUTHER, G. W. III: Pyrite oxidation and reduction. Molecular orbital theory consideration. *Geochim Cosmochim. Acta* 51, 1987, PP 31-93.

MARSDEN, John & HOUSE, Lain. The chemistry of gold extraction. Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006. Cap 5, PP 176-258.

MCKIBBEN M. A. and BARNES, H. L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986, 50.

PAPANGELAKIS, V. G. and DEMOPOULOS, G. P. Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics. *Hydrometallurgy*. 1991, Vol. 26, 3, pág. 309-325.

PARGA, J.R. & CARRILLO F.R. Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. Satilo, MEXICO. Instituto tecnológico de Satilo. 1995, PP 254-261.

THOMAS, K.G., WILLIAMS, R.A., 2000. Alkaline and acid autoclaves. TMS Annual Meeting 2000, Nashville, Tennessee, USA. pp. 443–450. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania.

TROMANS, Desmond. Oxygen solubility modeling in inorganic solutions: concentration, temperature and pressure effects. *Hydrometallurgy*. 1998, Vol. 50, 3, pp. 279-296.

URRUTIA, M., GRAÑA J., GARCIA, R. & MACIAS, F. Procesos de oxidación de pirita en medios superficiales: potencial acidificante e interés para la recuperación de suelos de mina. Galicia. ESPAÑA. Universidad Santiago de Compostela. PP 132-144.

WOODCOCK, P. R., some aspects the oxidation of sulphide minerals in aqueous suspensions. The Australasian Institute of mining and metallurgy N° 198, June, pp. 47-84.

YAGI, S. & KUNII, D., Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds, Proceedings of 5th (int.) Symposium on Combustion, Reinhold, New York, 1955. PP.231.

ZHOU, Joe & CABRI, Louis. Gold process mineralogy. Technical paper.SGS MINERALS SERVICES. 2004, PP 1-5.

ZHOU, Joe, JAGO Bruce & MARTIN, Chris. Stablishing the process mineralogy of gold ores. Technical bulletin.SGS MINERALS. 2004.

ANEXOS

Anexo A. Resultados cinéticos obtenidos en el laboratorio.

Tabla 1. Conversión de pirita a medida que transcurre el tiempo; para una temperatura de 443 K variando la presión de oxígeno.

Presión de O ₂ [atm]	Tiempo [Horas]	0	0,5	1	2	2,5	3	4
5,13	t/τ	0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
	Conversión de sulfuros [%]	0	22,3	33,4	50,2	55,3	60,4	71
	1 -XFeS ₂	1	0,777	0,666	0,498	0,447	0,396	0,29
9,08	t/τ	0	0,1515152	0,3030303	0,6060606	0,7575758	0,9090909	
	Conversión de sulfuros [%]	0	33,1	50,2	70,1	80,15	90,2	
	1 -XFeS ₂	1	0,669	0,498	0,299	0,1985	0,098	
13,13	t/τ	0	0,1639344	0,3278689	0,6557377	0,8196721	0,9836066	
	Conversión de sulfuros [%]	0	37,5	54,4	77,1	87,2	97,3	
	1 -XFeS ₂	1	0,625	0,456	0,229	0,128	0,027	
17,07	t/τ	0	0,1960784	0,3921569	0,7843137	0,9803922		
	Conversión de sulfuros [%]	0	40	58	82	97		
	1 -XFeS ₂	1	0,6	0,42	0,18	0,03		

Tabla 2. Conversión de pirita a medida que transcurre el tiempo; para una temperatura de 453 K variando la presión de oxígeno.

Presión de O ₂ [atm]	Tiempo [Horas]	0	0,5	1	1,5	2	3	4
5,03	t/τ	0	0,1204819	0,2409639	0,3614458	0,4819277	0,7228916	0,9638554
	Conversión de sulfuros [%]	0	19,9	39,8	52,25	64,7	85,1	95,2
	1 -XFeS ₂	1	0,801	0,602	0,4775	0,353	0,149	0,048
8,98	t/τ	0	0,1650165	0,330033	0,4950495	0,660066	0,990099	
	Conversión de sulfuros [%]	0	36,2	57,8	71,6	85,4	98,6	
	1 -XFeS ₂	1	0,638	0,422	0,284	0,146	0,014	
13,03	t/τ	0	0,2439024	0,4878049	0,7317073	0,9756098		
	Conversión de sulfuros [%]	0	42,2	70,1	84,5	95,2		
	1 -XFeS ₂	1	0,578	0,299	0,155	0,048		
16,98	t/τ	0	0,3267974	0,6535948	0,9803922			
	Conversión de sulfuros [%]	0	50,7	78,9	95,8			
	1 -XFeS ₂	1	0,493	0,211	0,042			

Tabla 3. Conversión de pirita a medida que transcurre el tiempo; para una temperatura de 463 K variando la presión de oxígeno.

Presión de O2 [atm]	Tiempo [Horas]	0	0,5	1	1,5	2	3
4,54	t/τ	0	0,1650165	0,330033	0,4950495	0,660066	0,990099
	Conversión de sulfuros [%]	0	30,1	53,1	66,1	79,8	98,5
	1 -XFeS2	1	0,699	0,469	0,339	0,202	0,015
6,42	t/τ	0	0,2380952	0,4761905	0,7142857	0,952381	
	Conversión de sulfuros [%]	0	42,8	64,4	81,7	93,2	
	1 -XFeS2	1	0,572	0,356	0,183	0,068	
10,46	t/τ	0	0,3311258	0,6622517	0,9933775		
	Conversión de sulfuros [%]	0	54,9	80,5	98,6		
	1 -XFeS2	1	0,451	0,195	0,014		
14,41	t/τ	0	0,4950495	0,990099			
	Conversión de sulfuros [%]	0	65	97,5			
	1 -XFeS2	1	0,35	0,025			

Tabla 4. Conversión de pirita a medida que transcurre el tiempo; para una temperatura de 473 K variando la presión de oxígeno.

Presión de O2 [atm]	Tiempo [Horas]	0	0,2	0,5	0,8	1	1,5	2	3	4
3,36	t/τ	0	0,04938272	0,12345679	0,19753086	0,24691358	0,37037037	0,49382716	0,74074074	0,98765432
	Conversión de sulfuros [%]	0	14,9	29,8	42,5	55,2	69,3	83,4	96	97,1
	1 -XFeS2	1	0,851	0,702	0,575	0,448	0,307	0,166	0,04	0,029
7,4	t/τ	0	0,09852217	0,24630542	0,39408867	0,49261084	0,73891626	0,98522167		
	Conversión de sulfuros [%]	0	26,4	52,8	63,95	75,1	88,9	95,9		
	1 -XFeS2	1	0,736	0,472	0,3605	0,249	0,111	0,041		
9,38	t/τ	0	0,1320132	0,330033	0,52805281	0,66006601	0,99009901			
	Conversión de sulfuros [%]	0	39,5	64,7	80,3	89,9	95,9			
	1 -XFeS2	1	0,605	0,353	0,197	0,101	0,041			
13,42	t/τ	0	0,24875622	0,62189055	0,99502488					
	Conversión de sulfuros [%]	0	56,7	82,7	97					
	1 -XFeS2	1	0,433	0,173	0,03					

Anexo B: Curva de (1-X) en función del tiempo del modelo cinético de núcleo si reaccionar.

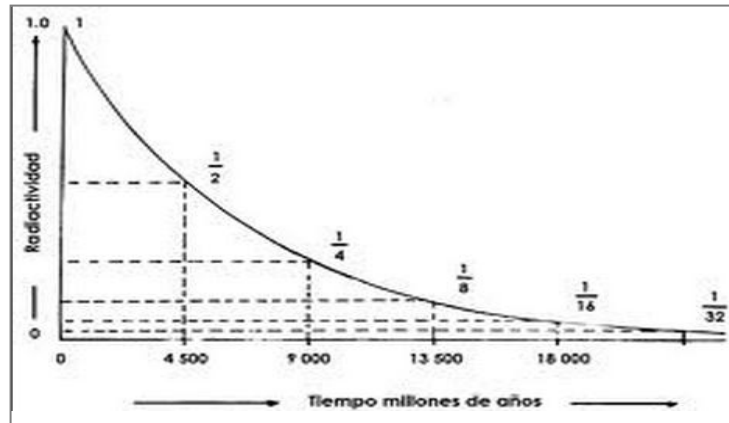


Figura 1. Curva de (1-X) en función del tiempo del modelo cinético de núcleo si reaccionar.

Anexo C: Parámetros estimados mediante el método de optimización de mínimos cuadrados no lineales.

MODELO 1

Tabla 1. Parámetros estimados para el modelo 1, temperatura 443 K a diferentes presiones

T (K)	443			
Presión(atm)	5.13	9.08	13.13	17.07
Func. costo	0.0008406	0.0052654	0.00630	0.006025
Correlación	0,9989	0,9983	0,9983	0,9979

PARÁMETROS				
E1	29.496	32.332	29.028	29.027
E2	60.197	55.761	71.7	71.705
E3	9.9983	9.9983	10.001	10.001
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
K1a	162.25	162.25	163.5	163.5
n1	2.3876	2.3876	0.30223	0.21475
n2	0.31699	0.080636	0.33633	0.3395
n3	1.2694	1.2694	1.202	1.2692
n4	2	2	2.0594	2.0003

Tabla 2. Parámetros estimados para el modelo 1, temperatura 453 K a diferentes presiones

T (K)	453			
Presión(atm)	5.03	8.98	13.03	16.98
Func. costo	0.000241	0.00195	0.000247	0.000319
Correlación	0,9997	0,9976	0,9983	0,9993

PARÁMETROS				
E1	29.251	15.835	17.14	16.553
E2	71.716	68.189	67.109	67.45
E3	10.001	6.1245	10	10
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
K1a	163.5	163.5	163.49	163.5
n1	0.30511	0.098898	0.096002	0.0069825
n2	0.40442	1.1192	1.0692	1.133
n3	0.33172	0.22435	0.3769	0.99108
n4	3.8734	0.023667	0.03272	2.2205

Tabla 3. Parámetros estimados para el modelo 1, temperatura 463 K a diferentes presiones

T (K)	463			
Presión(atm)	4.54	6.42	10.46	14.41
Func. costo	0.0015455	2.6717e-07	2.3034e-06	7.8516e-06
Correlación	0,9986	0,9994	0,9996	0,9999

PARÁMETROS				
E1	22.113	29.251	30.806	41.144
E2	56.202	71.716	36.968	46.474
E3	0.32141	10.001	60.464	10.034
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
K1a	173.5	163.5	163.5	163.5
n1	1.2214	1.2956	2.3525	1.0196
n2	0.8096	0.23749	0.0019756	0.0015243
n3	0.19733	0.58408	1.2685	1.2697
n4	0.23578	4.8196	2.001	1.9998

Tabla 4. Parámetros estimados para el modelo 1, temperatura 473 K a diferentes presiones

T (K)	473			
Presión(atm)	3.36	7.40	9.38	13.42
Func. costo	0.00154	0.00206	0.00893	0.001
Correlación	0,9989	0,9971	0,9471	0,9969

PARÁMETROS				
E1	17.942	18.21	14.06	15.784
E2	71.087	70.978	70.829	69.285
E3	30.064	40.06	49.29	54.696
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
Kla	163.5	163.5	163.5	163.5
n1	0.55262	0.67696	0.33137	0.62369
n2	0.88897	0.87626	1.1059	0.88464
n3	0.84415	0.52689	0.18186	0.46997
n4	4.2329	3.9598	3.9977	3.9852

MODELO 2

Tabla 5. Parámetros estimados para el modelo 2, temperatura 443 K a diferentes presiones

T (K)	443			
Presión(atm)	5.13	9.08	13.13	17.07
Func. costo	0.00013233	0.00031258	2.9318e-05	0.00013283
Correlación	0,9998	0,9997	0,9997	0,9999

PARÁMETROS				
E1	11.158	11.146	11.938	12.853
E2	65.973	63.884	63.937	63.214
E3	9.9923	9.9746	9.9749	13.5
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.8417e+05
n1	2.3744	2.3744	1.8699	1.7213
n2	1.2441	1.2441	1.2959	1.299
n3	0.67789	0.67789	0.49681	0.97193
n4	1.8453	1.8453	2.032	1.3321

Tabla 6. Parámetros estimados para el modelo 2, temperatura 453 K a diferentes presiones

T (K)	453			
Presión(atm)	5.03	8.98	13.03	16.98
Func. costo	0.00137	0.00235	0.00034554	0.00026939
Correlación	0,9992	0,9993	0,9995	0,9997

PARÁMETROS				
E1	15.133	15.767	16.242	15.286
E2	67.439	67.439	67.419	68.167
E3	29.962	19.982	40.029	49.998
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
n1	0.043114	0.040833	0.041383	-0.023809
n2	1.1328	1.1313	1.1324	1.1422
n3	0.11536	0.64288	0.42446	0.4241
n4	0.50409	0.83927	0.52086	0.52106

Tabla 7. Parámetros estimados para el modelo 2, temperatura 463 K a diferentes presiones

T (K)	463			
Presión(atm)	4.54	6.42	10.46	14.41
Func. costo	0.00041027	0.00035762	5.3859e-05	0.00096556
Correlación	0,9997	0,9997	0,9999	0,9994

PARÁMETROS				
E1	8.4065	8.6931	8.6956	8.7232
E2	66.719	66.522	66.527	66.472
E3	13.564	13.564	16.259	12.003
K1mean	1e+05	1e+05	99937	98618
K2mean	7.959e+06	7.9611e+06	7.9516e+06	8.0644e+06
K3mean	2.8417e+05	78350	35367	1.7804e+06
n1	0.61385	0.62115	0.5669	0.70741
n2	1.3825	1.3824	1.4484	1.4484
n3	0.60943	0.62071	0.77711	0.9446
n4	1.5289	1.5357	1.6118	1.6704

Tabla 8. Parámetros estimados para el modelo 2, temperatura 473 K a diferentes presiones

T (K)	473			
Presión(atm)	3.36	7.40	9.38	13.42
Func. costo	0.00154	0.00206	0.00131	0.00105
Correlación	0,9995	0,9995	0,9993	0,9991

PARÁMETROS				
E1	17.969	18.235	17.059	15.606
E2	71.086	70.976	71.943	62.562
E3	30.062	40.058	40.153	66.848
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
n1	0.54713	0.67072	0.73009	0.51951
n2	0.88911	0.87646	0.8725	0.90545
n3	0.84429	0.52374	0.63021	0.54399
n4	4.2296	3.9512	4.2841	4.3215

MODELO 3

Tabla 9. Parámetros estimados para el modelo 3, temperatura 443 K a diferentes presiones

T (K)	443			
Presión(atm)	5.13	9.08	13.13	17.07
Func. costo	0.00018159	0.0012085	0.0006925	0.00072911
Correlación	0,9998	0,9995	0,9996	0,9997

PARÁMETROS				
E1	20.983	20.395	17.529	17.839
E2	68.437	62.688	61.781	53.456
E3	19.993	48.129	54.935	57.368
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
n1	2.3829	2.7949	2.7281	2.7281
n2	0.73343	0.68908	0.86256	0.86256
n4	5.7529	7.2208	10.504	10.504

Tabla 10. Parámetros estimados para el modelo 3, temperatura 453 K a diferentes presiones

T (K)	453			
Presión(atm)	5.03	8.98	13.03	16.98
Func. costo	0.000486	0.00016	0.000799	2.9922e-10
Correlación	0,9998	0,9999	0,9996	0,9999

PARÁMETROS				
E1	19.246	19.332	19.332	19.182
E2	75.524	75.086	75.086	75.78
E3	38.794	48.784	48.784	46.386
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
n1	0.18307	0.89411	0.66079	0.46045
n2	0.91724	0.85538	0.87892	0.91353
n4	4.3613	6.9608	6.3363	6.238

Tabla 11. Parámetros estimados para el modelo 3, temperatura 463 K a diferentes presiones

T (K)	463			
Presión(atm)	4.54	6.42	10.46	14.41
Func. costo	0.0027943	5.0548e-12	8.8186e-05	7.4985e-07
Correlación	0,9995	0,9998	0,9998	0,9999

PARÁMETROS				
E1	16.306	20.955	20.511	20.039
E2	8.3537	52.102	49.862	49.711
E3	58.193	55.764	56.78	56.255
K1mean	1.0001e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.9605e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.8592e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
n1	2.365	1.7267	2.2272	2.0716
n2	0.88954	0.65923	0.60514	0.62879
n4	14.098	4.4738	7.246	7.292

Tabla 12. Parámetros estimados para el modelo 3, temperatura 473 K a diferentes presiones

T (K)	473			
Presión(atm)	3.36	7.40	9.38	13.42
Func. costo	0.00176	0.00162	0.001235	0.00264
Correlación	0,9988	0,9995	0,9989	0,9984

PARÁMETROS				
E1	17.804	18.045	16.874	15.492
E2	71.303	69.944	57.65	59.698
E3	39.928	54.823	66.77	78.784
K1mean	1e+05	1e+05	1e+05	1e+05
K2mean	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06	7.959e+06
K3mean	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05	2.859e+05
n1	0.5125	0.62824	0.67107	0.66964
n2	0.89571	0.88411	0.87688	0.88164
n4	3.8839	4.4938	7.8418	5.3418

Anexo D: Registros de los coeficientes polinomiales calculados

a) Registros de los coeficientes polinomiales calculados:

MODELO 3

Tabla 1. Valores de los coeficientes de la función polinomial propuesta para cada presión de trabajo a 443 K ajustados al modelo 3

T443	P5.13	P9.08	P13.13	P17.07
A	2,58E-05	4,91E-05	5,74E-05	6,57E-05
Z	1,13439E-08	1,22115E-08	9,86317E-09	8,68552E-09
B	2,43E-05	4,72E-05	5,62E-05	6,53E-05
W	1,07014E-08	1,17367E-08	9,65342E-09	8,63395E-09
r	0,9558	0,9823	0,9786	0,9748

Tabla 2. Valores de los coeficientes de la función polinomial propuesta para cada presión de trabajo a 453 K ajustados al modelo 3.

T453	P5.03	P8.98	P13.03	P16.98
A	4,14E-05	6,75E-05	9,03E-05	0,0001155
Z	1,81647E-08	1,66005E-08	1,53018E-08	1,50157E-08
B	0,00003981	6,59E-05	8,49E-05	0,0001161
W	1,74713E-08	1,61949E-08	1,43852E-08	1,50937E-08
r	0,9991	0,9976	0,9976	0,999

Tabla 3. Valores de los coeficientes de la función polinomial propuesta para cada presión de trabajo a 463 K ajustados al modelo 3.

T463	P4.54	P6.42	P10.46	P14.41
A	5,93E-05	8,37E-05	0,0001242	0,0001741
Z	2,82205E-08	2,81652E-08	2,56454E-08	2,60948E-08
B	0,00004737	8,34E-05	0,0001176	0,000151
W	2,25355E-08	2,80475E-08	2,42826E-08	2,26325E-08
r	0,9757	0,993	0,9881	0,9898

MODELO 2

Tabla 4. Valores de los coeficientes de la función polinomial propuesta para cada presión de trabajo a 473 K ajustados al modelo 2.

T473	P3.36	P7.40	P9.38	P13.42
A	6,17E-05	0,000105	0,0001617	0,00029
Z	3,8791E-08	2,9998E-08	3,6446E-08	4,5686E-08
B	6,14E-05	0,0001017	0,0001592	0,0002873
W	3,864E-08	2,9055E-08	3,5882E-08	4,5261E-08
r	0,9991	0,9954	0,9873	0,9851

b) Graficas de contraste entre las curvas simuladas con los parámetros estimados (A) contra las curvas obtenidas mediante la función propuesta (B).

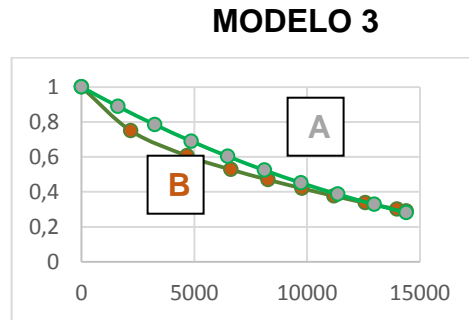


Figura 1. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 443 K y presión de 5,13 atm.

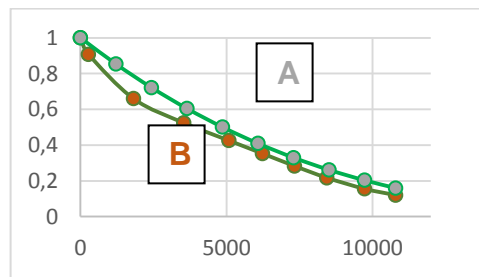


Figura 2. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 443 K y presión de 9,08 atm.

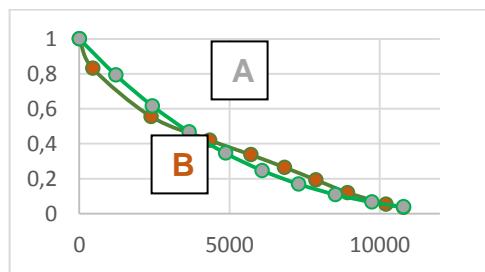


Figura 3. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 443 K y presión de 13,13 atm.

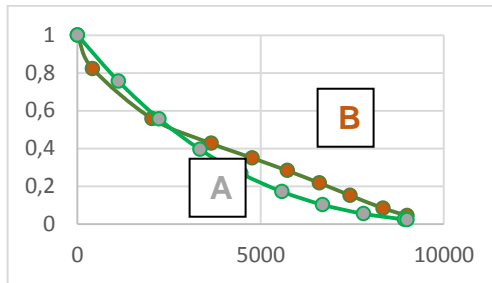


Figura 4. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 443 K y presión de 17,07 atm.

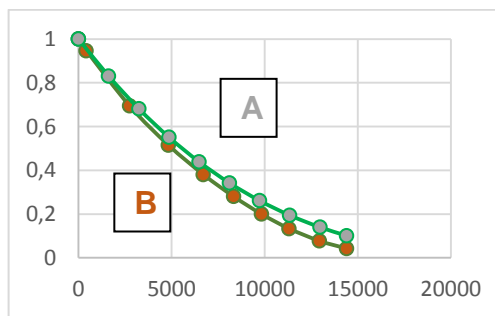


Figura 5. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 453 K y presión de 5,03 atm.

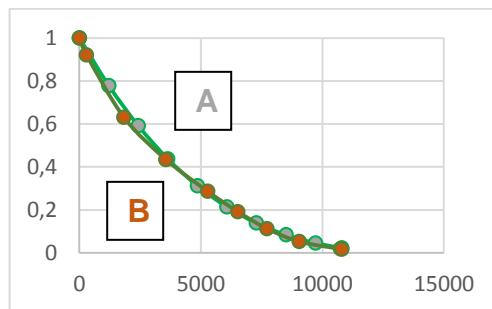


Figura 6. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 453 K y presión de 8,98 atm.

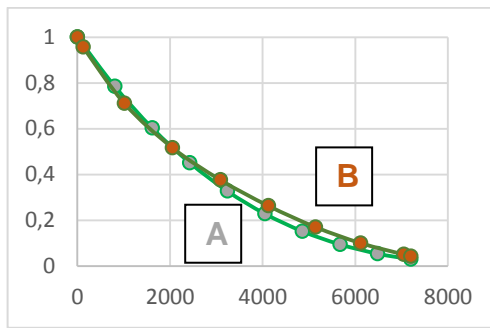


Figura 7. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 453 K y presión de 13,03 atm.

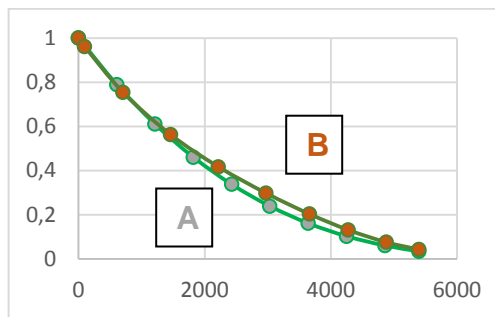


Figura 8. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 453 K y presión de 16,98 atm.

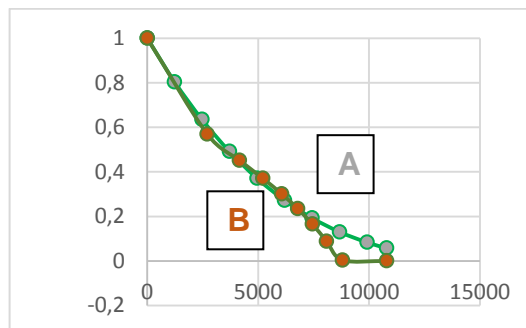


Figura 9. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 463 K y presión de 4,54 atm.

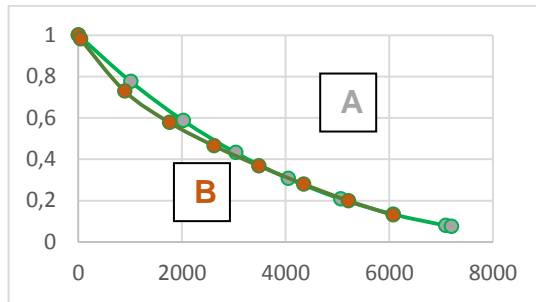


Figura 10. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 463 K y presión de 6,42 atm.

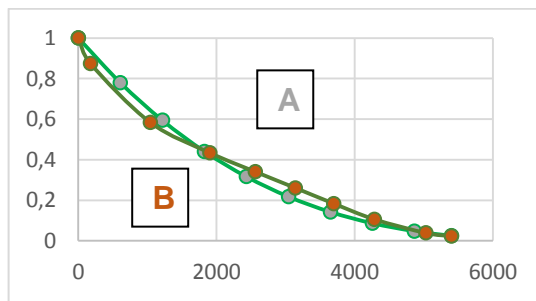


Figura 11. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 463 K y presión de 10,46 atm.

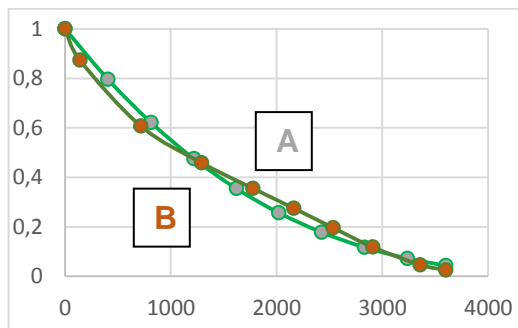


Figura 12. Curva de obtenida de la simulación del modelo 3 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 463 K y presión de 14,41 atm.

MODELO 2

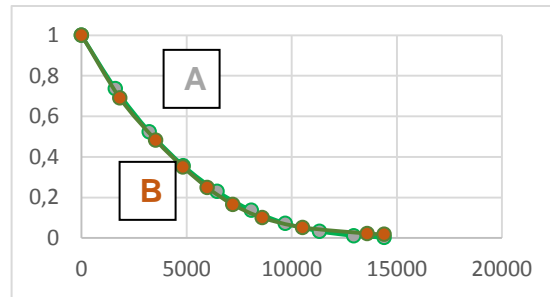


Figura 13. Curva de obtenida de la simulación del modelo 2 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 473 K y presión de 3,36 atm.

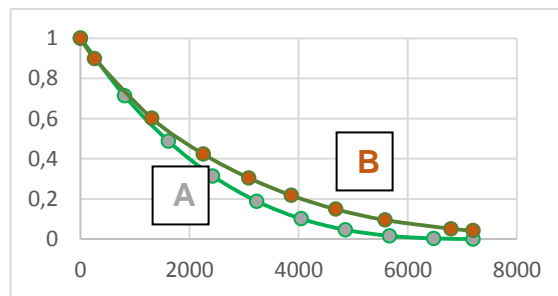


Figura 14. Curva de obtenida de la simulación del modelo 2 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 473 K y presión de 7,40 atm.

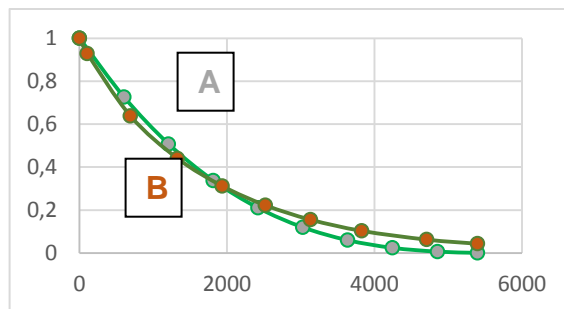


Figura 15. Curva de obtenida de la simulación del modelo 2 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 473 K y presión de 9,38 atm.

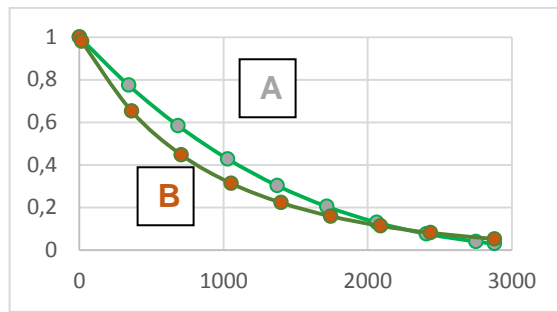


Figura 16. Curva de obtenida de la simulación del modelo 2 (A) contra la curva obtenida de la función propuesta (B) para una temperatura de 473 K y presión de 13,42 atm.