



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

BIOLIXIVIACIÓN EN COLUMNA

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

FRANCISCO LUNA GONZÁLEZ

MÉXICO, D.F.

2014





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Alberto Ingalls Cruz**

VOCAL: **Profesor: José Bernardo Hernandez Morales**

SECRETARIO: **Profesor: Rosa Elba Rivera Santillán**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Lamberto Díaz Damacillo**

2° SUPLENTE: **Profesor: Roberto Cruces Reséndez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA:

M. EN C. ALBERTO INGALLS CRUZ

SUSTENTANTE:

FRANCISCO LUNA GONZÁLEZ

Conciencia la misión
Educación la solución.

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Química.

A mis padres por su apoyo y por estar siempre pendiente de lo que hago.

Al M.C Alberto Ingalls Cruz por aceptarme en este proyecto y por el apoyo a lo largo de la realización del mismo.

A la Doctora Rosa Elba Rivera Santillán por otorgarme los datos experimentales para validar esta tesis y por sus valiosos comentarios que enriquecieron ésta tesis.

Al doctor Bernardo Hernández Morales por su colaboración para enriquecer este trabajo.

Al M. C Antonio Huerta Cerdán por permitirme trabajar el laboratorio de beneficio de minerales.

A la M.I Marcela Espinoza Almeraya y el UNICAT por el apoyo en la caracterización superficial del mineral.

Dedicatoria.

A mis padres por su apoyo incondicional a mi papá por forjarme este carácter, heredarme su orgullo y tenacidad a mi mamá por su apoyo incondicional incluso en mis locuras, a mis hermanos Paty y Rafa por ser mis primeros amigos y por compartir conmigo tantas travesuras y risas a sus hijos Eric y Kenia por ser la alegría de la casa desde que llegaron, a mi tía Isabel por la confianza recibida.

A Marce por ser parte indispensable en este sueño.

A Janis por los años compartidos.

A mis amigos del CCH: la banda, Fátima, Bárbara, Arlene, Rosario, Daniel, Brian, Iveth, Ángel, Rocío, Karla, Julio, Emmanuel, Manuel; gracias por tantas y tantas vivencias.

A mis amigos de la FES Cuautitlán: Carlos, Juan, Diana, Mariana, Alberto.

A mis amigos de la facultad: Apolo, Lili, Diana, Caro, Yolanda, Felipe, Leopoldo, Pepe, Alejandro, Juan Carlos, Ezequiel, Jorge, Brenda; gracias por hacer correr el tiempo siempre a prisa.

A los profesores Balbina Ojeda, Gabriela Flores y Agustín Ruiz por la amistad y confianza recibidas.

A Lizeth Espinosa Pérez por abrirme las puertas del ámbito laboral en el CTCC de CEMEX.

Y a todo aquel que me ha brindado su amistad.

ÍNDICE

Abreviaturas y símbolos

1. Introducción
 - 1.1 Planteamiento del problema
 - 1.2 Justificación
2. Marco teórico
 - 2.1 La industria y el procesamiento del cobre.
 - 2.2 Lixiviación.
 - 2.3 Hidrometalurgia. Fundamentos teóricos.
 - 2.4 Biolixiviación.
 - 2.5 Aplicaciones recientes de la biolixiviación.
 - 2.6 Cinética química.
 - 2.7 Reactores químicos.
 - 2.8 Objetivo.
3. Balance de masa y energía en la columna de biolixiviación.
 - 3.1 Definición del sistema.
 - 3.2 Ecuaciones de diseño en reactores químicos.
 - 3.3 Balance de masa y energía en reactores químicos.
 - 3.4 Modelo de núcleo sin reaccionar.
 - 3.5 Cálculo del tiempo de conversión de una partícula.
4. Resultados y discusión.
 - 4.1 Determinación de la conversión, rapidez y constante cinética.
 - 4.2 Fenómenos de transporte en el interior de la columna de biolixiviación.
 - 4.3 Validación del modelo.

5. Conclusiones.

Referencias.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

B	Masa de cobre por unidad de volumen de mineral (mL^{-3})
a_m	Área específica (L^2m^{-1})
b	Coefficiente estequiométrico del sólido
C_A	Concentración másica de A (mL^{-3})
$C_{\text{Fe}^{3+}}$	Concentración másica de ión férrico (mL^{-3})
C_p	Capacidad calorífica a presión constante ($\text{Em}^{-1}\text{T}^{-1}$)
D_{AB}	Coefficiente de difusión de A en B (L^2t^{-1})
D_{eff}	Coefficiente difusión efectivo (L^2t^{-1})
d_p	Diámetro de la partícula (L)
G	Densidad de flujo másico ($\text{mt}^{-1}\text{L}^{-2}$)
J_D	Factor J (adimensional)
k^*	Constante cinética de reacción química (Lt^{-1})
k_{apr}	Constante de rapidez aparente (Lt^{-1})
k_e	Constante de equilibrio (adimensional)
k_m	Coefficiente de transferencia de masa Lt^{-1} .
L	Longitud.
n_A	número de mol de la especie A.
P	Presión (FL^{-2}).
pH	Logaritmo negativo base diez de la concentración de iones H^+ .
q	rapidez de generación de energía térmica (EL^{-3})

R	Constante de los gases ($\text{latm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
r^*	Rapidez de reacción ($\text{mm}_{\text{sólido}}^{-1}\text{t}^{-1}$)
r_A	Rapidez de reacción (mt^{-1})
r_c	Radio crítico (L).
RP	Radio inicial de la partícula (L)
T	Temperatura
t	Tiempo (s)
X_B	Fracción de sólido sin reaccionar (adimensional)
G	Energía libre (Em^{-1})
H	entalpía (Em^{-1})
ϵ_v	Fracción de espacios vacíos del lecho (adimensional)
	Factor de efectividad de transferencia de masa (adimensional)
μ^*	Fuerza iónica (mL^{-3}).
μ^{**}	Viscosidad del fluido ($\text{mL}^{-1}\text{t}^{-1}$)
	Velocidad del fluido que transporta A (Lt^{-2})
	densidad del fluido (mL^{-3})
	Propiedad conservativa
	Módulo de Thiele (adimensional)
	Concentración volumétrica de la propiedad conservativa.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

La calcopirita es la mena de cobre más importante a nivel mundial, en esta forma se encuentra cerca del 70% de las reservas mundiales de este metal.

Anteriormente, los minerales de cobre se procesaban vía pirometalúrgica pero esto conlleva elevados costos de operación. Actualmente se procesan por técnicas hidrometalúrgicas como alternativa.

La problemática que enfrentan los procesos hidrometalúrgicos en el presente es que cada vez existen menas de menor contenido metálico y embebido en materiales refractarios, esto dificulta su extracción porque los materiales refractarios impiden el paso de la disolución lixivante.

La biolixiviación de minerales sulfurados es una alternativa a éste y otros problemas que se presentan en la disolución de minerales. Además ofrece: mayor eficiencia en las extracciones, menores costos de operación y disminución de los problemas ambientales derivados de las técnicas tradicionales de extracción.

1.2 Justificación

El cobre es uno de los metales más importantes en la sociedad. Se usa para fabricar componentes electrónicos, cables, piezas de motores y un sinnúmero de utensilios necesarios para la vida diaria, es por ello que es de capital importancia describir y optimizar sus procesos de extracción. La biohidrometalurgia se ha abierto campo como alternativa al procesamiento de minerales pues tiene un bajo costo de operación con respecto a los procesos tradicionales de lixiviación. Es importante el desarrollo de procesos alternativos para beneficiar menas de bajo contenido metálico pues los altos costos de operación de los procesos hidrometalúrgicos tradicionales no permiten aprovecharlas y se toman como material de desecho.

El propósito del trabajo es modelar una columna de biolixiviación de calcopirita de baja ley con el fin de entender qué variables y de qué forma influyen en el proceso, para optimizarlo.

Para ello el sistema de estudio es un reactor tubular de lecho empacado con recirculación que contiene mineral de cobre de baja ley.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 La industria y el procesamiento del cobre

2.1.1 El cobre

El cobre es un metal de transición e históricamente se conoce como metal de acuñación junto con el oro y la plata. En la antigüedad estos metales se usaron para acuñar monedas porque se conseguían con facilidad en estado metálico, por su baja reactividad química, debido a que son maleables y se pueden estampar fácilmente. En el caso del oro y la plata su baja abundancia otorga valor intrínseco al metal mismo. El oro y el cobre son metales amarillos por naturaleza aunque la presencia de una delgada capa de óxido de cobre, Cu_2O , otorga el color rojizo característico de este metal.

Pese a que el cobre no es abundante en la naturaleza, se conocen muchas menas que contienen cobre. La mena más común es el sulfuro de cobre (I) y hierro (III), CuFeS_2 , un sólido de aspecto metálico conocido como: calcopirita o pirita de cobre.

La calcopirita es la mena de cobre más ampliamente distribuida. Su nombre proviene del griego “khalkós”, cobre y “pyrós”, fuego o pirita de fuego. Es un mineral muy común en los filones de sulfuros diseminados por las rocas ígneas. Puede formarse y encontrarse en: rocas pegmatitas neumatólicas, rocas hidrotermales de alta temperatura, depósitos de metamorfismo de contacto, así como constituyente primario de rocas ígneas básicas. En los yacimientos de cobre suele ser el principal mineral⁽¹⁸⁾.

En México se encuentran yacimientos de este mineral en los estados de: Sonora, Zacatecas, San Luis Potosí, Chihuahua, Durango, Guerrero, Estado de México, Michoacán, Querétaro, Sinaloa y otras entidades⁽²⁵⁾. Los principales productores entre “2012 y 2013” del metal fueron: Sonora con el 76.6%, Zacatecas con el 10.2%, San Luis Potosí 4.8% y Chihuahua con 3.2%, el restante 5.2% lo aportan el resto de entidades productoras

En la Tabla 2.1 se muestran la producción de cobre en diciembre de 2012 y diciembre de 2013 en miles de toneladas.

Tabla 2.1 Obtención de cobre, en toneladas, de los principales estados productores del país ⁽²⁵⁾.

Mineral /Estado	2012	2013	Variación %anual.
Cobre.	42385	43621	2.9
Sonora	33409	33420	0.03
Zacatecas	3894	4448	14.2
San Luis Potosí	1866	2107	12.9
Chihuahua	1455	1388	-4.6

La mayoría de los metales se extraen mediante un proceso pirometalúrgico, en el que se emplea alta temperatura y un agente reductor, como el monóxido de carbono. Sin embargo, la pirometalurgia requiere un aporte considerable de energía y por lo tanto tiene un costo más elevado. El procesado por hidrometalurgia surge como alternativa por sus ventajas, por ejemplo se procesan menas de baja ley y que la mayoría de sus residuos son menos perjudiciales para el ambiente ⁽⁹⁾.

De forma general el proceso hidrometalúrgico de extracción del cobre consta de tres pasos: lixiviación, concentración y recuperación. La lixiviaciones el paso posterior a la preparación mecánica de la mena, en el que se aplica el agente lixivante, generalmente una disolución ácida con algún agente oxidante ⁽²⁰⁾.

La disolución diluida resultante del proceso se separa y se concentra por diversos métodos químicos; por último se precipita el metal puro empleando una reacción de sustitución o por un proceso electroquímico ⁽²⁰⁾.

2.2 Lixiviación

2.2.1 La explotación minera

La geología constituye el primer paso del proceso minero y, como tal, las disciplinas de la extracción minera y la metalurgia extractiva dependen de ella. Por esto no es permisible que un metalurgista no se vincule con los geólogos a cargo, o que un minero al planear su proyecto no tome en cuenta a cualquiera de estos dos profesionales, que se complementan mutuamente.

Esta etapa comprende todos los pasos necesarios para la extracción de los minerales desde la beta, hasta ser entregados para su procesamiento metalúrgico en la planta. Usualmente dicho proceso inicia con una serie de transformaciones físicas, como son la etapa de conminución (trititación, molienda), continúa con las etapas iniciales de concentración (ya sea fisicoquímica (flotación) o bien netamente física gravitacional o magnética) antes de iniciarse los procesos netamente químicos, pertenecientes a la metalurgia extractiva.

2.2.2 La hidrometalurgia como parte de la metalurgia extractiva

De forma general, la metalurgia extractiva está definida como la ciencia de extracción de metales desde sus minerales mediante métodos físicos y químicos. De la misma manera la metalurgia extractiva se divide en tres ramas: la hidrometalurgia, la pirometalurgia y la electrometalurgia ⁽¹⁵⁾.

La hidrometalurgia es el proceso mediante el cual se obtienen los metales o sus compuestos a partir de sus minerales, a través de técnicas fisicoquímicas en medios

acuosos; la pirometalurgia lo hace mediante métodos fisicoquímicos a altas temperaturas y la electrometalurgia mediante técnicas electroquímicas ⁽¹⁵⁾.

2.2.3 El campo de la hidrometalurgia

La raíz “hidro” de la palabra hidrometalurgia señala claramente que esta rama de la metalurgia extractiva trata de la ciencia de extraer metales desde sus minerales o materiales que los contienen a través de medios acuosos.

La hidrometalurgia se lleva a cabo en tres etapas secuenciales.

- La primera etapa consiste en la disolución selectiva de los materiales de interés a partir de los sólidos que los contienen. A esta etapa se le conoce como lixiviación.
- Etapa de procesamiento y purificación de los metales disueltos, mediante agentes externos que permiten la concentración de los iones metálicos presentes en la disolución acuosa.
- Recuperación selectiva de los valores metálicos, para obtener el metal o un compuesto del mismo.

En el paso del material de interés a la disolución no solo intervienen el material y el medio acuoso. En el proceso de disociación intervienen varios factores como los son un agente lixivante que generalmente forma parte del medio acuoso y en casos particulares es necesario un agente oxidante o reductor que modifique el potencial redox del medio acuoso. En ocasiones el proceso de lixiviación debe llevarse a cabo a presión y temperatura por encima de las condiciones ambientales, requiriendo así de equipos especiales.

La concentración de los valores metálicos, se lleva a cabo por medio de la adsorción en carbón activado, desplazamiento galvánico (cementación), extracción mediante resinas de intercambio iónico, por medio de solventes orgánicos. Esta última técnica se conoce como extracción por solventes (SX por sus siglas en inglés) ⁽⁸⁾.

Como precipitación se entiende el uso de métodos como la cristalización que utiliza los principios de la saturación de disoluciones, los procesos de separación por desplazamiento galvánico (cementación, en el cual se utiliza un metal de menos valor) reducción con gases a presión y precipitación electrolítica, electro-obtención o electrodeposición ⁽³⁾.

2.3 Hidrometalurgia. Fundamentos teóricos.

Como se mencionó anteriormente, los procesos de la hidrometalurgia se llevan a cabo en disoluciones acuosas estos procesos involucran reacciones químicas y electroquímicas que se dan en condiciones un rango de 0 a 250°C y un rango de presiones desde vacío a 5000 kPa ⁽²⁾.

2.3.1 Química de disoluciones, termodinámica y cinética de la hidrometalurgia.

Las principales reacciones en hidrometalurgia son del tipo sólido/líquido, con la excepción de que en la extracción por solventes se llevan a cabo reacciones líquido/líquido, como la mayoría de reacciones se llevan a cabo en la interface sólido/líquido y líquido/gas por lo tanto, se trata de reacciones heterogéneas.

La termodinámica es la rama de la fisicoquímica que proporciona las herramientas teóricas para conocer la posibilidad de ocurrencia. Al realizar los cálculos de energía libre si esta es positiva la reacción no puede llevarse a cabo. Sin embargo no así en el caso de obtenerse una energía libre negativa. Esto quiere decir que se puede tener un estado o compuesto termodinámicamente muy estable pero es posible que esta situación no se pueda alcanzar nunca debido a una cinética muy lenta a causa de que algún subproceso de transferencia de masa que retrase el proceso global⁽²⁾.

La termodinámica indica si se lleva a cabo o no una reacción química, mientras que la cinética da información acerca de la rapidez y los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la reacción química ⁽⁴⁾.

Como ya se mencionó anteriormente los procesos de la hidrometalurgia se llevan a cabo a temperaturas bajas o moderadas y en fase acuosa, bajo dichas condiciones es muy probable que no se lleven a cabo reacciones pese a que la termodinámica le favorezca (ΔG menor que cero). En la mayoría de los casos la cinética es quien establece la rapidez del proceso. La cinética puede verse afectada por la rapidez de la reacción o por los fenómenos de transporte involucrados, es importante señalar que sin importar cuál sea el subproceso controlante, el resultado medible y observable será la tasa de transformación en el tiempo ⁽⁷⁾.

En general debido a la dependencia de la cinética con la temperatura, a menor temperatura se darán procesos mucho más lentos. Así para evaluar un proceso hidrometalurgico, además de verificar si es termodinámicamente posible o favorable, es necesario evaluar su rapidez, cinética, a la que ocurrirá este proceso de transformación ⁽²⁶⁾.

Medir la cinética del proceso con base en una tasa de transformaciones en un intervalo de tiempo, proporciona una enorme cantidad de información acerca de los mecanismos de reacción o de los fenómenos de transporte involucrados ⁽¹⁹⁾.

2.4 Biolixiviación

La biolixiviación o lixiviación bacteriana de minerales sulfurados involucra el uso de microorganismos que ayudan en la extracción de los valores metálicos. Tal proceso puede ocurrir por dos vías:

- 1.- Directamente por el metabolismo del mismo microorganismo.
- 2.- Indirectamente por algún producto del metabolismo del micro organismo.

El cobre, el zinc, el oro y el uranio son los metales para los cuales se ha desarrollado en mayor medida el proceso de lixiviación bacteriana. La extracción de estos metales a partir de minerales sulfurados ha sido por la oxidación de sus respectivos minerales con la ayuda de bacterias del tipo *Acidi Thiobacillus Ferrooxidans* (ATF) y *Acidi Thiobacillus Thiooxidans* (TT) que son las bacterias que se encuentran con mayor frecuencia en los procesos industriales y en las aguas de mina.

Un aspecto importante a tomar en cuenta es que el material de interés no necesariamente debe encontrarse en forma de sulfuro sino que puede estar encapsulado en especies sulfuradas o arsenicales del tipo de la piritita FeS_2 o de la arsenopiritita FeAsS . En estos procesos, la tarea de las bacterias es oxidar los encapsulantes para facilitar la posterior penetración del lixivante ⁽²⁶⁾.

2.4.1 Características de las bacterias usadas en biolixiviación.

Las bacterias son organismos unicelulares con tamaños del orden de 1 micrómetro. Estas formas de vida inferiores a los animales y a las plantas se denominan genéricamente como procariontes ⁽³⁾.

Las bacterias que intervienen en los procesos de lixiviación son generalmente autótrofas (la nutrición autótrofa es la capacidad de ciertos organismos de sintetizar todas las sustancias esenciales para su metabolismo a partir de sustancias inorgánicas) y anaeróbicas (los organismos anaerobios o anaeróbicos son los que no utilizan oxígeno en su metabolismo; es decir que el receptor final de electrones es otra sustancia diferente del hidróxido ⁽¹²⁾). Las bacterias capaces de catalizar reacciones de oxidación en sustancias inorgánicas se clasifican de forma general como quimio-lito-autótrofas o quimiosintéticas. Es decir tienen la capacidad de obtener la energía necesaria para su metabolismo a partir de la oxidación de compuestos inorgánicos, dicho de otro forma, obtienen energía a partir del intercambio de electrones procedentes de la oxidación de sulfuros metálicos, de la oxidación del ión ferroso o de la oxidación del azufre elemental. El proceso de

oxidación del ión ferroso, de los sulfuros metálicos o de los diversos compuestos de azufre, es acelerado por la presencia de las bacterias, mientras que el oxidante es el oxígeno que penetra al interior de la bacteria. En este proceso el oxígeno reacciona con los iones H^+ para producir agua según la reacción ⁽¹¹⁾:



Es importante tomar en cuenta que diversos tipos de bacterias ferrooxidantes y sulfooxidantes intervienen en la mayoría de las etapas del proceso geológico de transformación de betas minerales. Así mismo, existen otros microorganismos que cumplen funciones de carácter reductor, que poseen la habilidad de reducir sulfatos y producir sulfuros, a estos microorganismos se les atribuyen fenómenos de relativa importancia geológica y económica. Con base en las edades geológicas, la minimización de las bacterias repercute en fenómenos sumamente perceptibles y económicamente importantes en la actualidad.

Las bacterias que se usan en Hidrometalurgia son ⁽³⁾:

- Mesófilas: estas bacterias encuentran adecuado para su proliferación un rango de temperatura cercano al ambiente, entre 20°C y 35°C. son las más usadas en las lixiviaciones de minerales en pilas, botaderos o in-situ. Han sido aisladas en las zonas húmedas de los propios yacimientos, este tipo de bacterias están totalmente adaptadas al mineral específico. Pertenecen a los géneros *Acidi Thiobacillus* y *Acidi Leptospirillum*.
- Moderadamente Termófilas: Entran en este rango las bacterias que se desempeñan mejor en rangos que van de 45°C a 60 °C. Son muy comunes en zonas de aguas termales azufrosas, se ha propuesto su uso en la lixiviación de concentrados llevadas a cabo en reactores en rangos de temperatura controlados. De forma general pertenecen a las variedades *Sulfobacillus* y *Leptospirillum*.

- Extremadamente termófilas: el rango de temperatura en el que se desempeñan óptimamente estas bacterias va de 60 a 80°C. raramente se dan en proceso de lixiviación natural, se han aislado a partir de aguas termales azufrosas. Pertenecen en general a las especies *Sulfolobus*, *acidianus*, *Metallosphaera* y *Sulfurococos*: Se usan en lixiviación de concentrados de calcopirita y enargita.

El ciclo de vida de una colonia de bacterias inoculada en un medio de cultivo adecuado, puede representarse mediante el esquema de la figura 2.3. En este esquema se observa, en primer lugar, un periodo de crecimiento lento o “periodo de rezago” que se caracteriza por una baja actividad bacteriana (medible por el seguimiento de una determinada especie química) mientras que la bacteria se acostumbra, se mantiene y se prepara para su posterior división celular.

La segunda fase es la “etapa de crecimiento exponencial”, en la que la bacteria se multiplica exponencialmente por división binaria. En ésta etapa, se puede medir un aspecto importante que es particular de cada variedad de bacteria y que la distingue del resto de las especies que es el “periodo de duplicación” y que corresponde al tiempo que demora en duplicarse la población bacteriana bajo determinadas condiciones.

La tercera fase es la limitación de la disolución o de crecimiento de la población debido al agotamiento de uno o más de los nutrientes esenciales o del declive del sustrato y se denomina “etapa estacionaria”. La población bacteriana en esta etapa está formada en su totalidad por individuos factibles pero su crecimiento está limitado.

En cambio al entrar en la cuarta fase comienza a disminuir la población de bacterias factibles, la población comienza a disminuir y con ella su actividad, esta etapa recibe el nombre de “fase de muerte”.

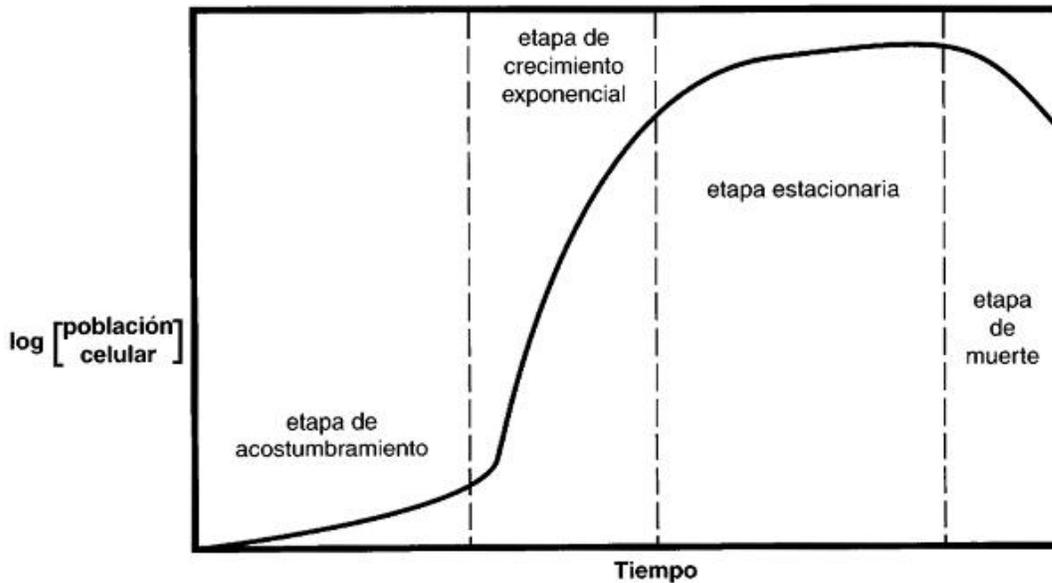
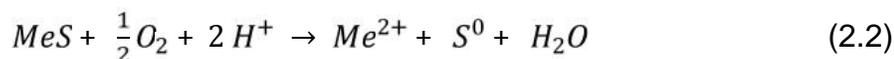


Figura 2.1.- Representación esquemática de las cuatro fases del ciclo de vida de una colonia de bacterias ⁽³⁾.

Las bacterias usadas en la oxidación de minerales tienen un periodo de duplicación del orden de 20 a 72 horas, de ahí que es de capital importancia considerar en la planeación de una nueva operación en un bioreactor, asignar desde el inicio del diseño un tiempo de residencia para el sustrato de mineral que se va a oxidar, que sea menor que el periodo de duplicación del cultivo que se pretende usar. De lo contrario la eficiencia de la bacteria se verá afectada, se disminuirá la capacidad de oxidar al mineral. Para lograr que la población bacteriana esté operando en la fase de crecimiento exponencial es necesario asegurar las condiciones idóneas en el bioreactor ⁽³⁾.

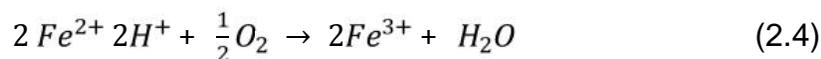
Ahora bien los procesos por los cuales se puede dar la oxidación de los minerales sulfurados por el efecto bacteriano son dos ⁽¹²⁾:

- **Mecanismo directo:** Este proceso implica la adhesión de la bacteria directamente sobre los cristales del sólido, actuando como vía de transporte de los electrones en un ciclo de dos reacciones aeróbicas secuenciales:

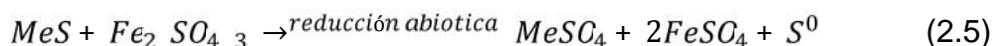


- Mecanismo indirecto: Requiere de la presencia de ión ferroso acuoso en el medio lixivante. Las reacciones que ocurren son:

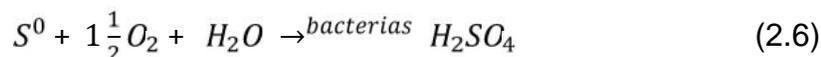
Reacción aeróbica 1:



Reacción anaeróbica:



Reacción aeróbica 2:



Al observar con detenimiento las reacciones anteriores es notorio que de alguna u otra forma, ya sea que ocurra el mecanismo directo o indirecto, la bacteria tiene que oxidar azufre elemental.

El ion férrico, Fe^{3+} , ya sea que esté libre o combinado, es la especie química más importante en la lixiviación bacteriana. En este proceso el ión férrico se reduce a ion ferroso el cual es oxidado nuevamente a ion férrico por las bacterias estableciéndose un proceso cíclico. La rapidez de oxidación del ión ferroso a férrico es muy lenta pero en presencia de bacterias del tipo *Thiobacillus*, *Sulfolobus* o *Archae*.

En términos cinéticos es notorio que los microorganismos son magníficos catalizadores de la oxidación de minerales sulfurados, de prácticamente cualquier tipo de metales ⁽¹²⁾.

2.4.2 Características principales de las bacterias mesófilas

Acidi Ferrooxidans es la variedad más estudiada este tipo de bacteria se encuentra muy frecuentemente en los botaderos o aguas ácidas de mina; por ello es una de las más empleadas en la práctica de la minería. Además de la variedad *Acidi Ferrooxidans* se puede destacar otras dos variedades que coexisten en operaciones de lixiviaciones tanto naturales como controladas ⁽³⁾:

- i. *Acidi Thiobacillus ferrooxidans*.
- ii. *Acidi Thiobacillus thiooxidans*.
- iii. *Acidi Leptospirillum ferrooxidans*.

2.4.3 *Acidi Thiobacillus Ferrooxidans*

Se trata de una bacteria Gram negativa (el método de Gram permite, mediante una tintura especial, el reconocimiento de algunas variedades de bacterias). Con LPS (lipo-poli-sacaridos) en su pared más externa.

Esta bacteria se reproduce por fisión binaria, encontrándose normalmente aislada o en pares, crece en medios ácidos donde existen iones ferrosos, azufre o minerales sulfurosos adhiriéndose a ellos.

Este microorganismo autótrofo facultativo que obtiene su energía a partir de la oxidación de especies inorgánicas reducidas.

Y además utiliza el CO₂ disuelto como fuente de carbono para así poder realizar todos sus procesos de biosíntesis.

Las principales especies minerales que este microorganismo usa para obtener su energía son:

- i. El azufre elemental S⁰
- ii. El anión tiosulfato (S₂O₃)²⁻

- iii. Los cristales de sulfuro por adhesión directa a los minerales sulfurados.
- iv. El ión ferroso Fe^{2+} .
- v. Las especies del azufre que presentan diferentes estados de oxidación desde el anión S^{2-} hasta el anión sulfito $(SO_3)^{2-}$

Esta bacteria trabaja en un rango de temperatura que va de 2°C a 40°C, encontrando 30°C a 35°C como el rango de temperatura idóneo para su crecimiento, desarrollo y óptimo desempeño. Experimentalmente se ha encontrado que la velocidad de crecimiento poblacional se reduce a la mitad por cada 6°C que disminuye la temperatura debajo de un crecimiento referencial de 25°C.

En cuanto al rango de pH para esta especie de bacteria éste va desde aproximadamente 1.5 hasta 3.5 siendo el óptimo 2.3. No obstante coexisten con otras variedades de *Thiobacillus* que en presencia de minerales sulfurados pueden desarrollarse incluso hasta pH 7 y así permiten ir disminuyendo gradualmente el pH, hasta alcanzar las condiciones óptimas de desarrollo y operación de *Thiobacillus Ferrooxidans*.

El CO_2 y el O_2 disueltos son de capital importancia en el proceso de oxidación biológica de minerales sulfurados, por ello es sumamente importante asegurar su disponibilidad, es muy importante que la fuerza iónica – suma de la concentración de todas las especies disueltas- de la disolución no sea muy elevada pues a determinadas concentraciones se inhibe la disolución de gases en ella, principalmente de oxígeno. En la práctica esta variable se mide tomando como referencia al ión sulfato, SO_4^{2-} , por sobre 80 g/L pues por encima de este rango ya se inhibe en gran medida la disolución de O_2 , entonces se recomienda mantener entre 60 g/L y 70 g/L usando el ión sulfato como medida de todas las sales ⁽³⁾.

2.4.4 Nutrientes y tolerancia a la acumulación de iones

De forma general, para mantener un rendimiento óptimo, los organismos mesófilos requieren energía externa y elementos vitales como: carbono, nitrógeno, fósforo, magnesio, azufre, etc. El agua se requiere como medio de transporte de los nutrientes. Las concentraciones promedio de algunos de estos nutrientes se enumeran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.2.- Concentración de algunos elementos críticos para mantener el óptimo desempeño de las bacterias Mesófilas ⁽³⁾.

Sustancia	Concentración (kg/ton)
Nitrógeno como amonio: (NH ₄) ⁺	2-3
Fósforo como fosfato: (PO ₄) ³⁻	0.6-1.0
Sales de potasio	0.8 -2.0
Sales de magnesio	0.4-0.8
Dióxido de carbono disuelto	40-80

Por otro lado, estas bacterias tienen una determinada resistencia a una serie de iones metálicos. En la tabla 2.4 se enlistan algunos de estos iones con sus respectivos valores máximos, una vez superados estos valores se inhibe o simplemente se detiene la actividad bacteriana.

Tabla 2.3 Concentraciones que inhiben la actividad bacteriana Mesófila.

Catión	Conc. Máxima (g/L)	Catión	Conc. Máxima (g/L)	Aniones	Conc. Máxima
Fe	160	Co	30	Sulfato	80 a 100 g/L
Zn	119	As	17	Cloruros	2 a 6 g/L
Ni	72	U ₃ O ₈	12	Nitratos	2 a 6 g/L
Cu	55	Al	10	Cianuros	2.5 × 10 ⁻⁵ M
Mn	33	Mo	2.9	Fluoruros	2.5 × 10 ⁻⁵ M
Cr	0.8	Ag	< 0.05	Eh	800 a 850 mV
Hg	0.1	Se	< 0.03	pH	1.0

Otro aspecto importante por mencionar es que se ha encontrado experimentalmente que la actividad bacteriana disminuye con el aumento de la concentración de ión férrico en la disolución. La abundancia de ion férrico suprime la oxidación del ión ferroso. Se encontró experimentalmente que el crecimiento óptimo y desarrollo se da entre 1.5 g/L y 3 g/L.

Además de los iones ya mencionados en la tabla anterior otros iones y compuestos que inhiben o son tóxicos para la bacteria son los iones tiocianato SCN^- , los nitratos NO_3^- , los nitritos NO_2^- , además de los aceites y lubricantes, los derivados de hidrocarburos y algunos elastómeros. Igualmente los reactivos orgánicos que se usan comúnmente en los procesos mineros, que afectan o inhiben la acción bacteriana, son principalmente los que se usan en flotación como el ácido crisélico y los xantatos.

2.5 Aplicaciones industriales recientes de la biolixiviación

De forma general a nivel industrial la biolixiviación encuentra aplicación en los siguientes procesos de lixiviación:

- *In-situ* y botaderos: se usa principalmente en minerales de cobre de muy baja ley. Fueron las primeras aplicaciones de la biolixiviación, debido al bajo valor económico de los minerales tratados, ambos procesos se pueden considerar espontáneos y difícilmente controlables y manejables.

- En pilas: Se controlan más las variables tales como pH etc., se usa para minerales de cobre, piritas y arsenopiritas auríferas. Se realiza directamente sobre los minerales triturados.
- Reactores con agitación: estas se llevan a cabo bajo condiciones muy controladas, se ha usado principalmente para oro embebido en piritas, o para calcopirita. Este proceso se aplica a concentrados de minerales normalmente obtenidos por flotación, por el momento sólo se ha aplicado para disolver piritas y arsenopiritas que se encuentran encapsulando partículas de oro y permitir el libre paso del cianuro, y más recientemente se ha empleado en interesantes aplicaciones para sulfuros de cobre.

Además de las aplicaciones al oro y al cobre es posible aplicar este método – a nivel laboratorio y en plantas piloto- para la recuperación de otros metales relacionados con sulfuros como son cobalto, níquel, zinc, plomo. Otro aspecto importante es el trabajo en el desarrollo de procesos para tratar minerales complejos de manganeso y plata, así como la recuperación de metales del grupo del platino. Igualmente se han propuesto bacterias para la recuperación de mineral de uranio el cual se encuentra asociado a piritas (dimic).

2.6 Cinética química

La diferencia en la información que se obtiene de la cinética y de la termodinámica radica fundamentalmente en que la termodinámica permite responder a la pregunta: ¿Cuál es la composición de equilibrio de un sistema reaccionante dadas T y P?

Dicho de otra forma la termodinámica es la rama de la física que permite calcular las condiciones de equilibrio, es decir describir los estados de un sistema determinado, que a su vez se utiliza para determinar el alcance de una reacción.

Es notorio que en las líneas anteriores no se hace mención del tiempo, pues la cinética química estudia cómo es que un sistema termodinámico alcanza el equilibrio en función del tiempo y como es que este cambio se lleva a cabo ⁽¹⁹⁾.

2.6.1 La rapidez de la reacción química.

Define la cinética química como el estudio de la rapidez y los mecanismos por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La rapidez de reacción es la masa en mol de producto formado o de reactivo consumido por unidad de tiempo ⁽⁷⁾. El mecanismo es la secuencia de subprocesos químicos cuya suma produce la reacción química observada.

De forma general la rapidez de reacción, r_A , se puede expresar como ⁽⁷⁾:

$$r_A = \frac{dn_A}{dt} \quad (2.7)$$

La forma de expresar r_A es como una función escalar que se expresa siempre como un número positivo, así $-r_A$ representa la velocidad de desaparición de un reactivo mientras que r_A representa la rapidez de formación de algún producto.

2.6.1 Dimensiones asociadas a las diferentes expresiones de velocidad.

La rapidez de reacción, r_A , es una propiedad extensiva pues depende de la masa del sistema. Pero para el diseño de los reactores químicos es necesario trabajar con propiedades intensivas, esto se debe a varias razones, una de ellas es que los experimentos para determinar la rapidez de reacción se llevan a cabo en escalas pequeñas, a nivel laboratorio, y estos resultados deben ser aplicables a nivel industrial.

Así se encuentran diversas expresiones para la rapidez de reacción, donde de acuerdo con las necesidades particulares del diseño se elige la variable que hace intensiva a r_A . En la Tabla 2.5 se muestran algunas expresiones de rapidez intensivas:

Tabla 2.4 expresiones de rapidez ⁽¹⁹⁾.

Tipo	Número de ecuación.
Basada en el volumen del reactivo: $r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{mol de } i \text{ formado}}{\text{volumen de reactivo tiempo}}$	2.8
Para sistemas sólido-fluido. $r_i = \frac{1}{w} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{mol de } i \text{ formado}}{\text{masa de sólido tiempo}}$	2.9
Basada en el volumen de sólidos: $r_i = \frac{1}{V_s} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{mol de } i \text{ formado}}{\text{volumen de sólidos tiempo}}$	2.10
Referidas a reacciones en la interface: $r_i = \frac{1}{s} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{mol de } i \text{ formado}}{\text{Superficie tiempo}}$	2.11
Cuando el volumen del reactivo es diferente al volumen del reactor: $r_i^v = \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{mol de } i \text{ formado}}{\text{volumen de reactivo tiempo}}$	2.12

Hoy en día no es posible predecir la rapidez de reacción a partir de consideraciones teóricas a pesar de los avances en dinámica molecular y química cuántica. Adicionalmente la rapidez no puede medirse directamente; por lo que, se obtiene de la interpretación de los datos experimentales de un reactor químico.

De forma general se puede definir a r_A como:

$$r_A = f(\text{estado del sistema}) = f(\text{temperatura, composición, Presión}). \quad (2.13)$$

Tomando en cuenta que la temperatura, la composición y la presión pueden relacionarse a través de ecuaciones de estado:

$$r_A = r_A(\text{Temperatura, composición del sistema}) \quad (2.14)$$

Y para aclarar esta funcionalidad se utiliza la siguiente simplificación:

$$r_A = r_A(\text{Temperatura}, \text{composición}) = f(\text{temperatura})g(\text{Composición}) \quad (2.15)$$

2.6.2 Cinética de la lixiviación bacteriana

La biolixiviación es un proceso complejo donde ocurren de forma simultánea la oxidación bacteriana, química y galvánica del mineral.

Para determinar las limitantes del proceso es necesario que la ecuación cinética esté basada en las etapas mediante las cuales se lleva a cabo la transformación.

En diversos estudios se reporta que el proceso de biolixiviación ocurre por la combinación, mejor dicho suceden en conjunto, de tres subprocesos ⁽¹⁰⁾:

- 1.- Oxidación biológica del mineral.
- 2.- Oxidación química del mineral sulfurado por medio del ión férrico.
- 3.- Oxidación galvánica del mineral menos noble en mezclas de minerales.

2.7 Reactores químicos

Anteriormente se habló acerca de la lixiviación bacteriana de minerales y de los requerimientos en cuanto a temperatura, pH y otras variables de capital importancia en el proceso bacteriano y que para asegurar estas condiciones es necesario trabajar en reactores químicos que permitan asegurar las exigencias del proceso. Ésto lleva a la pregunta ¿Qué es un reactor químico?

2.7.1 Definición de reactor químico

Reactor químico: Es un dispositivo donde ocurre un cambio en la composición debido a la reacción química. Por lo tanto, es cualquier recipiente donde ocurre una reacción química ⁽¹⁹⁾.

Con base en la definición anterior, se requiere de asegurar que el reactor cumpla con determinadas características, para lo cual se lleva a cabo un diseño del reactor el cual se hace con base en las siguientes preguntas: ¿Qué tipo y de qué tamaño debe ser el reactor para cumplir con los parámetros y requerimientos de la reacción? ¿Qué condiciones de operación (temperaturas, presiones, flujos) se requieren? ¿Qué dispositivos se requieren para llevar a cabo la transferencia de calor requerida con los alrededores?

La clave para un buen diseño de un reactor químico es saber cómo combinar las ecuaciones de conservación de masa y energía para el tipo de reactor elegido. Al resolver las ecuaciones anteriores se obtiene el avance de la reacción y las condiciones de operación. En este tipo de ecuaciones se trabaja con dos tipos de términos:

- 1) Términos que expresan procesos físicos, esto es: rapidez de transferencia de energía y de masa.
- 2) Términos que involucran rapidez de conversión de una especie química en otra, en términos de reacción química se le conoce como rapidez intrínseca y se determina experimentalmente ⁽¹⁶⁾.

2.7.2 Clasificación de los reactores químicos

La clasificación de reactores químicos representa una herramienta que facilita llegar a una determinada solución cuando se diseña un tipo determinado de reactor ⁽¹⁹⁾.

Antes de continuar con el tema de los reactores químicos es necesario introducir algunas definiciones:

Fase: región uniforme en un sistema; esto significa propiedades químicas uniformes y composición química uniforme.

Sistema homogéneo: aquel que presenta una sola fase y por tanto su composición no varía con respecto a la posiciones el sistema.

Sistema heterogéneo: cuando se tiene la presencia de más de una fase; este hecho exige que se tomen en cuenta los fenómenos de transferencia de masa y energía.

Y con base en las definiciones anteriores se puede clasificar a las reacciones químicas en dos tipos:

- Homogéneas: involucra una sola fase y por lo tanto su composición es igual en cualquier punto del sistema.
- Heterogénea: involucra más de dos fases. Esto incluye el caso en el que se requiere más de una fase para que la reacción se lleve a cabo.

De acuerdo a lo anterior se puede encontrar reactores que se usen en reacciones heterogéneas y reacciones homogéneas entonces de ahí que se tienen dos tipos de reactores: homogéneos y heterogéneos.

Ya definido lo anterior y el sistema de estudio, se cae en cuenta que el reactor que objeto de estudio es un reactor heterogéneo. En un reactor heterogéneo se tiene diferencias en la concertación del sistema. Tomando en cuenta los fenómenos de transporte, las diferencias en concentración, crean una diferencia de potencial químico que propicia el transporte de masa en el sistema ⁽¹⁹⁾.

2.7.3 Clasificación de acuerdo al modo de operación

El hecho de clasificar a los reactores facilita su tratamiento matemático. Para seguir facilitando el modelado de los reactores se da otra clasificación de acuerdo al modo de operación; aquí los reactores se dividen en ⁽⁷⁾:

- A) Intermitentes
- B) Semicontínuos o reactores de flujo no estacionario.
- C) Continuos.

2.8 Objetivo

Desarrollar un modelo matemático que describa el proceso de lixiviación bacteriana, con *Thiobacillus Ferrooxidans*, sobre un mineral de calcopirita de baja ley. El proceso se lleva a cabo en un reactor tubular empacado con el mineral.

2.8.1 Objetivos Particulares

- Establecer los balances de masa y energía del reactor.
- Calcular la K aparente de la reacción.
- Discriminar la influencia de la resistencia a la transferencia de masa en las diferentes interfaces.
- Desarrollar el modelo matemático con el cual se prediga el tiempo de conversión de una partícula de mineral de calcopirita.

3 Balance de masa y energía en el reactor.

3.1 Definición Del Sistema

Como se mencionó en el capítulo anterior, el objetivo de este trabajo es obtener un modelo matemático que permita obtener el tiempo de extracción de cobre de una partícula de calcopirita de baja ley así como el balance de masa y energía de la columna de biolixiviación en la que se llevó a cabo el proceso.

El mineral de cobre que se depositó era de un tamaño promedio de partícula de 3.81cm , el diámetro interno de la columna fue de 15.24cm por 300 cm de altura.

El agente lixivante usado fue una disolución de ácido sulfúrico con una concentración de 0.009 g/L mezclada con *Acidi Thiobacillus Ferrooxidans* a 20 °C.

Para describir matemáticamente la columna, se usaron las siguientes simplificaciones:

- Debido a que el proceso es muy lento:

La concentración del cobre en el fluido no varía con respecto a la posición dentro de la columna, es decir:

$$\frac{dCu^{2+}}{dz} = \frac{dCu^{2+}}{dr} = \frac{dCu^{2+}}{d\theta} = 0 \quad (3.1)$$

Aunque la columna se alimenta con disolución nueva constantemente se supondrá que solo se alimenta una vez durante todo el proceso

- El sistema se considera isotérmico (T= 298.15 K)
- Tamaño inicial de partícula uniforme de 3.81 cm.

- Partículas esféricas, que son atacadas uniformemente. En realidad las partículas no son esféricas por lo que se supondrán partículas esféricas con diámetro equivalente.
- Se tomará en cuenta la transformación de núcleo sin reaccionar.
- Se supondrá constante la concentración de CO_2 y O_2 disueltos en el medio lixivante y que se encuentran en exceso.

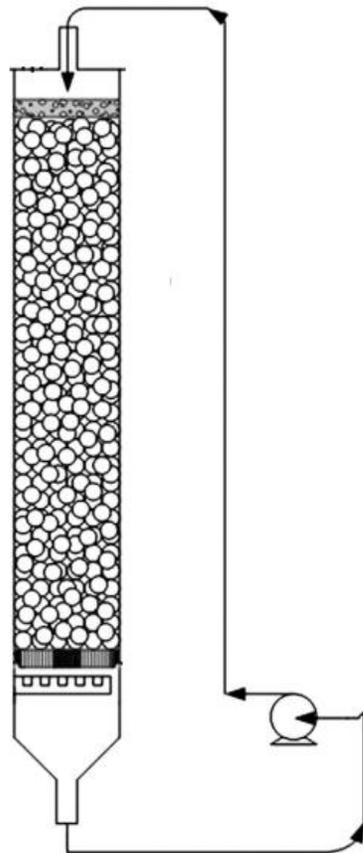


Figura 3.1 Esquema de las columnas de biolixiviación usadas en la experimentación.

3.2 Balance de Masa y Energía

3.2.1 Ecuaciones De Diseño En Reactores Heterogéneos

El procedimiento de diseño de los reactores químicos requiere que el método de cálculo elegido sea independiente de la forma externa del reactor, de la reacción que se lleva a cabo, así como de la naturaleza del medio. Para cumplir con estos requerimientos se debe analizar lo que ocurre en un reactor sobre todo respecto a las reacciones químicas que se llevan a cabo y de los fenómenos de transferencia de masa, energía y momentum. La ecuación fundamental del diseño es el balance de cualquier propiedad conservativa ⁽⁷⁾.

3.2.2 Ecuación De Conservación De La Materia

La ecuación que plantea el balance de la propiedad conservativa se puede escribir como:

$$\psi \text{ que entra al elemento de volumen.} - \psi \text{ que sale del elemento de volumen.} \pm \psi \text{ convertido en la reacción química.} = \text{Acumulación de } \psi \text{ en el elemento de volumen.} \quad (3.2)$$

Cada uno de los términos en la ecuación anterior está referido a una unidad de tiempo determinada y representa mecanismos diversos cuya suma total nos da el término respectivo.

3.2.2.1 Transporte de una propiedad conservativa Por difusión molecular

Flux de ψ por difusión molecular:

$$\underline{j}_\psi = -\delta \underline{\nabla} \psi \quad (3.3)$$

ψ : Concentración de

δ : Coeficiente de difusión molecular de

$\underline{\nabla} \psi$: Gradiente de ψ

Transporte por convección y difusión molecular de una propiedad conservativa .

Concentración de $\psi = \psi$

Flux de ψ : $\underline{j}_\psi = \underline{v}\psi + (-\delta \underline{\nabla} \psi)$

Flux de ψ : $\underline{j}_\psi = \underline{v}\psi - \delta \underline{\nabla} \psi$

Velocidad del fluido que transporta a ψ : v

3.2.2.2 Balance General de una propiedad Conservativa PC.

Considerar un elemento de control EC en el cual se analiza la propiedad conservativa PC; aplicando el Principio de Conservación a la PC de interés en el EC:

$$\begin{aligned}
 & \text{Rapidez de entrada de Pc por difusión} - \text{Rapidez de salida de PC por difusión} + \text{Rapidez de entrada de Pc por Convección} - \text{Rapidez de salida de PC por Convección} + \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{Rapidez de transformación de PC} = \text{Acumulación de PC} \qquad \qquad \qquad (3.4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Rapidez neta de transporte de Pc por difusión} + \text{Rapidez neta transporte de PC por convección} + \text{Rapidez de transformación de PC} = \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{Acumulación de PC} \qquad \qquad \qquad (3.5)
 \end{aligned}$$

3.2.2.2.1 Transporte por difusión molecular

Flujo= rapidez de entrada o salida.

Flujo= (flux)(Área Transversal al flujo).

Flux diferencial por difusión molecular:

$$- \delta \psi \qquad (3.6)$$

Área transversal de flujo:

$$ndA \qquad (3.7)$$

Flujo diferencial por difusión:

$$- \delta \underline{\psi} \cdot \underline{n} dA \quad (3.8)$$

Difusión molecular.

Flujo total de entrada:

$$A_{EN} - \delta \underline{\psi} \cdot \underline{n} dA \quad (3.9)$$

$$A_{ENT} \delta \underline{\psi} \cdot \underline{n} dA = A_{ENT} \delta (\underline{\psi} \cdot \underline{n}) dA \quad (3.10)$$

Flujo total de salida:

$$A_{SAL} - \delta \underline{\psi} \cdot \underline{n} dA = A_{SAL} - \delta (\underline{\psi} \cdot \underline{n}) dA \quad (3.11)$$

Flujo neto = Flujo total de entrada – Flujo total de salida.

Flujo Neto por Difusión:

$$A_{EN} \delta (\underline{\psi} \cdot \underline{n}) dA - A_{SAL} - \delta (\underline{\psi} \cdot \underline{n}) dA \quad (3.12)$$

Flujo Neto por Difusión:

$$A_{EN+SAI} \delta(\underline{\psi} \cdot \underline{n}) dA \quad (3.13)$$

Área total del elemento de control:

$$A_{EC} = A_{EN} + A_{SA} \quad (3.14)$$

Flujo Neto por Difusión:

$$\oint_{A_{EC}} \delta(\underline{\psi} \cdot \underline{n}) dA \quad (3.15)$$

$$flux = \left| \frac{PC}{tiempo \times area} \right| \Rightarrow flujo = flux \times area = \left| \frac{PC}{tiempo} \right| = rapidez \quad (3.16)$$

Rapidez neta de transporte por difusión:

$$\oint_{A_{EC}} \delta(\underline{\psi} \cdot \underline{n}) dA \quad (3.17)$$

Transporte por convección.

Flujo = rapidez de entrada (o salida).

Flujo = (flux) (Area Transversal).

Flux por convección: $\underline{v}\psi$

Área transversal de flujo: $\underline{n}dA$

Flujo diferencial por Convección: $\underline{v}\psi \cdot \underline{n}dA$

Flujo diferencial de Entrada por Convección:

$$\underline{v}\psi \cdot -\underline{n}dA = -n \cdot \underline{v}\psi dA \quad (3.18)$$

Flujo diferencial de salida por convección:

$$\underline{v}\psi \cdot +\underline{n}dA = n \cdot \underline{v}\psi dA \quad (3.19)$$

Flujo diferencial Neto por Convección:

$$-n \cdot \underline{v}\psi dA_{EN} - n \cdot \underline{v}\psi dA_{SAL} \quad (3.20)$$

Flujo total neto por convección:

$$- \int_{A_{EN}} n \cdot \underline{v}\psi dA_{EN} - \int_{A_{SAL}} n \cdot \underline{v}\psi dA_{SAL} \quad (3.21)$$

Área total del elemento de control:

$$A_{EC} = A_{EN} + A_{SA} \quad (3.22)$$

Flujo neto total por convección:

$$- \oint_{A_{EC}} n \cdot \underline{v}\psi dA \quad (3.23)$$

$$flux = \left| \frac{PC}{tiempo \times area} \right| \Rightarrow flujo = flux \times area = \left| \frac{PC}{tiempo} \right| = rapidez \quad (3.24)$$

Rapidez neta de transferencia por convección:

$$- \oint_{A_{EC}} \underline{n} \cdot \underline{v} \psi \, dA \quad (3.25)$$

Rapidez de transformación.

Por definición:

$$\dot{\psi}_G = \left| \frac{\text{Cantidad Transformada}}{\text{tiempo por unidad de volumen}} \right| = \frac{\text{Rapidez de Transformación}}{\text{Volumen}} \quad (3.26)$$

Rapidez de transformación diferencial = $\dot{\psi}_G dV$

Rapidez de Transformación total:

$$v_c \dot{\psi}_G dV \quad (3.27)$$

Acumulación

Acumulación se define como:

$$\frac{d\psi}{dt} \quad (3.28)$$

$$\psi = \left| \text{Concentración de la propiedad conservativa} \right| = \left| \frac{\text{Cantidad}}{\text{Volumen}} \right| \quad (3.29)$$

Cantidad de PC en un elemento diferencial: ψdV

Acumulación de PC en un elemento diferencial:

$$\frac{d}{dt} \psi dV \quad (3.30)$$

Acumulación de PC en todo el VC es:

$$\int_{V_C} \frac{d}{dt} \psi dV = \frac{d}{dt} \int_{V_C} \psi dV \quad 3.31$$

De acuerdo con el teorema de transporte, la acumulación queda:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_C} \psi dV = \int_{V_C} \frac{\partial \psi}{\partial t} dV + \int_{A_C} \underline{n} \cdot \underline{w} \psi dA \quad (3.32)$$

La acumulación de la PC en todo el VC es:

Acumulación:

$$A = v_c \frac{\partial \psi}{\partial t} dV \quad (3.32)$$

Al sustituir las expresiones matemáticas de [A], [RND], [RNC], [RT] en la ecuación de conservación de ψ se tiene la expresión correspondiente:

$$[A] = [RND] + [RNC] + [RT] \quad (3.33)$$

$$A = v_c \frac{\partial \psi}{\partial t} dV$$

$$RNTD = \int_{AEC} \delta(\underline{v} \cdot \underline{n}) dA$$

$$[RNTC] = - \int_{AEC} \underline{n} \cdot \underline{v} \psi dA$$

$$[RNT] = \int_{V_c} \dot{\psi}_G dV$$

$$\int_{V_c} \frac{\partial \psi}{\partial t} dV = \oint_{AEC} \delta(\underline{r} \psi \cdot \underline{n}) dA - \oint_{AEC} \underline{n} \cdot \underline{v} \psi dA + \int_{V_c} \dot{\psi}_G dV \quad (3.34)$$

Para tener la misma variable se aplica el teorema de divergencia:

$$\oint_{AEC} \delta(\underline{r} \psi \cdot \underline{n}) dA = \int_{V_c} \underline{r} \cdot \underline{\nabla} \delta \psi dV \quad (3.35)$$

$$- \oint_{AEC} \underline{n} \cdot \underline{v} \psi dA = - \int_{V_c} \underline{r} \cdot \underline{v} \psi dV \quad (3.36)$$

Por lo tanto la ecuación de balance para ψ queda:

$$\int_{V_c} \frac{\partial \psi}{\partial t} dV = \int_{V_c} \underline{r} \cdot \underline{\nabla} \delta \psi dV - \int_{V_c} \underline{r} \cdot \underline{v} \psi dV + \int_{V_c} \dot{\psi}_G dV \quad (3.37)$$

Ecuación de transporte (balance) de ψ :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} - \underline{r} \cdot \underline{\nabla} \delta \psi + \underline{r} \cdot \underline{v} \psi - \dot{\psi}_G = 0 \quad (3.38)$$

Esta ecuación se obtuvo considerando un elemento de control de volumen finito, es decir que $dv \neq 0$; por lo tanto, dicha igualdad se cumple si y solo si:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} - \underline{v} \cdot \underline{v} \delta \psi + \underline{v} \cdot \underline{v} \psi - \dot{\psi}_G V = 0 \quad (3.39)$$

Esta ecuación es la expresión del balance diferencial del transporte de una propiedad conservativa, la cual está expresada en términos de su concentración ψ .

3.3 Balances de Masa y Energía en Reactores Químicos.

Balance diferencial molar del componente (A) cuando hay reacción química.

Como:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} - \underline{v} \cdot \underline{v} \delta \psi + \underline{v} \cdot \underline{v} \psi - \dot{\psi}_G = 0 \quad (3.40)$$

Para obtener el modelo que describe el transporte de masa en un reactor en el que ocurre reacción química basta con cambiar:

$$\psi = \frac{pc}{L^3} \quad pc = n_{Cu^{2+}} \Rightarrow \psi = \frac{n_{Cu^{2+}}}{L^3} = C_{Cu^{2+}} \quad (3.41)$$

Donde $n_{Cu^{2+}}$ y $C_{Cu^{2+}}$ son el número de mol y la concentración del Cu^{2+} respectivamente, v es la velocidad del fluido que transporta Cu^{2+} por convección.

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{n_{Cu^{2+}}}{L^3} - \nabla \cdot \underline{D}_{AB} \frac{n_{Cu^{2+}}}{L^3} + \nabla \cdot \underline{v} \frac{n_{Cu^{2+}}}{L^3} - R_{Cu^{2+}} = 0 \quad (3.42)$$

En esta ecuación el primer término expresa la acumulación del Cu^{2+} , el segundo expresa el transporte por difusión molecular del Cu^{2+} , el tercero expresa el transporte por convección del Cu^{2+} y el último término se refiere a la rapidez de reacción.

3.3.1 Balance diferencial molar de Cu^{2+} en términos de su concentración:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{Cu^{2+}} - \nabla \cdot \underline{D}_{AB} C_{Cu^{2+}} + \nabla \cdot \underline{v} C_{Cu^{2+}} - R_{Cu^{2+}} = 0 \quad (3.43)$$

Unidades:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{Cu^{2+}} \quad | = | \quad \frac{1}{s} \quad \frac{\text{mol}}{L^3} = \frac{\text{mol}}{sL^3}$$

$$\underline{V} \cdot \underline{D}_{AB} C_{Cu^{2+}} \quad | = | \quad \frac{1}{L} \quad \frac{1}{L} \quad \frac{L^2}{s} \quad \frac{\text{mol}}{L^3} = \frac{\text{mol}}{sL^3}$$

$$\underline{V} \cdot \underline{v} C_{Cu^{2+}} \quad | = | \quad \frac{1}{L} \quad \frac{L}{s} \quad \frac{\text{mol}}{L^3} = \frac{\text{mol}}{sL^3}$$

3.3.2 Balance de Energía Térmica

$$\text{Total} - \text{Mecánica} = \text{Térmica} \quad (3.44)$$

$$\text{Rapidez}_{\text{Ent}} - \text{Rapidez}_{\text{Sal}} + \text{Acumulación} = \text{Rapidez}_{\text{Reac}} + \text{Rapidez}_{\text{Interfase}} \quad (3.45)$$

- Los efectos de las energías potencial, cinética y mecánica son despreciables comparados con los efectos de la energía térmica.
- Flujo de calor es energía en tránsito.
- La masa y la energía son conservativas, consecuentemente los modelos que se usan para describirlas son de la misma naturaleza.

3.3.3 Balance diferencial de energía térmica

En el balance diferencial general, $\rho C_p T$ representa la concentración de la propiedad conservativa (propiedad/volumen), consecuentemente las unidades de la propiedad conservativa en el balance diferencial de energía térmica deben ser cal/volumen:

$$\rho C_p T \left| = \left| \frac{\text{mol}}{L^3} \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} \right. \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3.45)$$

$$\rho C_p T \left| = \left| \frac{\text{cal}}{L^3} \right. \quad (3.46)$$

Por lo tanto la expresión de balance de energía se obtiene haciendo $\rho C_p T = C_p$ en el balance diferencial general y tomar los parámetros correspondientes a este caso:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho C_p T - \nabla \cdot \kappa \nabla \rho C_p T + \nabla \cdot \mathbf{v} \rho C_p T - \dot{q} = 0 \quad (3.46)$$

En esta ecuación el primer término expresa la acumulación de energía térmica en el sistema, el segundo expresa el transporte por difusión molecular de energía térmica, el tercero expresa el transporte por convección de energía térmica y el último término se refiere a la rapidez de generación de energía térmica.

Una vez obtenidas las ecuaciones de balance se procede a expresarlas en coordenadas cilíndricas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial t} + u_r \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial Z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} D_r r \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial r} - \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} D_\theta \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial Z} D_Z \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial Z} - \dot{R}_{Cu^{2+}} = 0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho C_p T + u_r \frac{\partial}{\partial r} \rho C_p T + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \rho C_p T + u_z \frac{\partial}{\partial Z} \rho C_p T - \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} k_r r \frac{\partial}{\partial r} \rho C_p T - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} k_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \rho C_p T - \\ \frac{\partial}{\partial Z} k_Z \frac{\partial}{\partial Z} \rho C_p T - \dot{q}_C - \dot{q}_{Cu^{2+}} = 0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

Como siguiente paso es necesario escribir las restricciones del sistema.

1. No tiene corrientes que estén entrando y saliendo del reactor:

$$u_z = 0 ; \nabla_a = 0$$

2. Mezclado perfecto : No hay gradientes ni de composición ni de temperatura:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial Z} = 0 ; \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial r} = 0 ; \frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial \theta} = 0 ; \frac{\partial T}{\partial Z} = 0 ; \frac{\partial T}{\partial r} \\ = 0 ; \frac{\partial T}{\partial \theta} = 0 ; = 0 \end{aligned}$$

3. Isotérmico : T= constante:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 ; \mathcal{R}_C = f C_T$$

Con base en las restricciones mencionadas anteriormente el balance de masa y de energía del reactor:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{R}_C ; C_T \quad (3.49)$$

$$\frac{q_C}{\rho C_p} = - \frac{q_a}{\rho C_p} \quad (3.50)$$

Las ecuaciones 3.49 y 3.50 son las ecuaciones de diseño del reactor la ecuación 3.49 muestra que la variación de la concentración del Cu^{2+} solo depende de la constante cinética k_{apr} , mientras que la ecuación 3.50 muestra que para el sistema se mantenga isotérmico el calor generado por la reacción debe ser extraído del sistema.

3.4 Modelo de núcleo sin reaccionar.

Con el fin de obtener el tiempo de transformación de la partícula de calcopirita se planteará el modelo de núcleo sin reaccionar, para usar este modelo se proponen las siguientes simplificaciones del sistema:

- La calcopirita está distribuida uniformemente en toda la partícula.
- La partícula se desintegra durante el proceso lo que no hay formación de cenizas.
- El ión férrico se encuentra en exceso.

Según la referencia ⁽⁷⁾ en el modelo de núcleo si reaccionar se presentan cinco etapas:

Etapa 1.- Difusión del reactivo a través de la película de fluido que rodea a la partícula sólida hacia la superficie de esta.

Etapa 2.- Adsorción de los reactivos en la superficie de la partícula.

Etapa 3.- Difusión de los reactivos a través del sólido.

Etapa 4.- Reacción del reactivo con el sólido en la superficie de reacción.

Etapa 5.- Desorción de los productos de reacción.

Etapa 6.- Difusión de los productos a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido.

Etapa 5.- Difusión de los productos a través de la película de fluido para incorporarse al líquido global.

3.5 Cálculo del tiempo de conversión de la partícula.

Si desea tener una mejor aproximación es conveniente tomar en cuenta todas las resistencias, resistencia externa la transferencia de ion férrico, resistencia debida a la difusión a través del sólido y reacción química. Con base en lo anterior se propone el modelo de núcleo sin reaccionar tomando en cuenta las tres resistencias ⁽¹⁶⁾:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{\frac{bC_{Fe^{3+}}}{\rho_B}}{\frac{r_c^2}{R^2k_m} + \frac{R-r_c}{RD_{eff}} + \frac{1}{k}} \quad (3.51)$$

$$\frac{r_c^2}{R^2k_m} = \text{Resistencia a la transferencia de masa del líquido al sólido.} \quad (3.52)$$

$$\frac{R-r_c}{RD_{eff}} = \text{Resistencia a la transferencia de masa en el interior de la partícula} \quad (3.53)$$

$$\frac{1}{k} = \text{Resistencia debida a la reacción química.} \quad (3.53)$$

Donde:

r_c = radio de la fracción si reaccionar, cm.

t = tiempo, s.

b = coeficiente estequiométrico del sólido en la reacción.

$C_{Fe^{3+}}$ = Concentración de Fe^{3+} en el fluido, g/cm³.

ρ_B = densidad molar, mol de Cu/cm³.

K_m = Coeficiente de transferencia de masa del fluido al sólido, cm/s.

D_{eff} = coeficiente de difusión efectivo del ion férrico, cm²/s.

K = constante de reacción química, cm/s.

Al separar variables de la ecuación 4.21:

$$-\frac{bC_{Fe^{3+}}}{\rho_B} dt = \frac{r_c^2}{R^2 k_m} + \frac{R-r_c}{R D_{eff}} \frac{r_c}{R} + \frac{1}{k} dr_c \quad (3.54)$$

E integrando la ecuación 3.54:

$$-\frac{bC_A}{\rho_B} \int_0^t dt = \frac{1}{R^2 k_m} \int r_c^2 dr_c + \frac{1}{R D_{eff}} \int r_c R dr_c - \frac{r_c}{R} \int r_c^2 dr_c + \frac{1}{k} \int r_c dr_c \quad (3.55)$$

$$-\frac{bC_{Fe^{3+}}}{\rho_B} t \Big|_{t=0}^{t=t} = \frac{1}{R^2 k_m} \left[\frac{r_c^3}{3} \right]_R^{r_c} + \frac{1}{R D_{eff}} R \left[\frac{r_c^2}{2} \right]_R^{r_c} - \frac{r_c^3}{3} \Big|_R^{r_c} + \frac{1}{k} \left[r_c \right]_R^{r_c} \quad (3.56)$$

Por lo que:

$$t = \frac{-\rho_B}{bC_{Fe^{3+}}} \frac{1}{R^2 k_m} \left(\frac{r_C^3}{3} - \frac{R^3}{3} \right) + \frac{1}{R D_{eff}} R \left(\frac{r_C^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right) - \frac{r_C^3}{3} - \frac{R^3}{3} + \frac{1}{k} r_C - R \quad (3.57)$$

Al graficar la ecuación 3.57 se obtiene la fracción de sólido convertida en función del tiempo de permanencia de la partícula.

4. Resultados, análisis y discusión.

4.1 Determinación de la conversión, rapidez y constante cinética

Como se mencionó anteriormente para un buen modelado del reactor es necesario tomar en cuenta la rapidez de reacción del sistema es por ello que a continuación se presenta la obtención del grado de reacción y a partir de este la constante aparente k_{apr} .

4.1.1 Rapidez de reacción.

Se decide expresar la rapidez de desaparición del Cu en la calcopirita de acuerdo a la referencia ⁽¹⁶⁾.

$$r = \frac{1}{W} \frac{dn_A}{dt} = \frac{\text{mol de A formados}}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})} \quad (4.1)$$

La reacción es irreversible, la rapidez se puede expresar de acuerdo a la ecuación:

$$-r_{CuFeS_2} = k_{apr} C_{CuFeS_2}^{\alpha} C_{Fe^{3+}}^{\beta} \quad (4.2)$$

C_{CuFeS_2} : Concentración de cobre en la calcopirita

$C_{Fe^{3+}}$: Concentración de ión férrico (g/cm³)

α : Orden de reacción de la calcopirita

β : Orden de reacción del ión férrico

k_{apr} : Constante cinética (las unidades dependen del orden de reacción)

Se supone que el Fe^{3+} está en exceso por lo tanto la rapidez de reacción se escribe como:

$$-r_{\text{CuFeS}_2} = kC_{\text{CuFeS}_2}^\alpha \quad (4.3)$$

Para la obtención de los datos se usaron tres columnas de biolixiviación 6 columnas de biolixiviación de las cuales 3 se alimentaron con disolución con bacterias (enumeradas 10, 11, 12) y las otras tres con agua común de proceso (enumeradas 7, 8, 9). Con base en esto se trabajó con los datos de las 6 columnas para obtener la k aparente de cada una. Para calcular la constante y el orden de reacción se usó el método gráfico para el cual se propusieron 3 valores de n : $n=0$, $n=1$ y $n=2$.

Cuando n toma el valor de cero se obtiene la ecuación 4.4

$$-r = \frac{dC_{\text{CuFeS}_2}}{dt} = kC_{\text{CuFeS}_2}^0 \quad (4.4)$$

Integrando la ecuación 4.4

$$-\frac{C_{\text{CuFeS}_2}}{C_{\text{CuFeS}_2,0}} = k \int_{t=0}^t dt \quad (4.5)$$

$$C_{\text{CuFeS}_2,0} - C_{\text{CuFeS}_2} = kt \quad (4.6)$$

Figura 4.1 Variación de la concentración de CuFeS_2 cuando $n=0$, en presencia de bacterias.

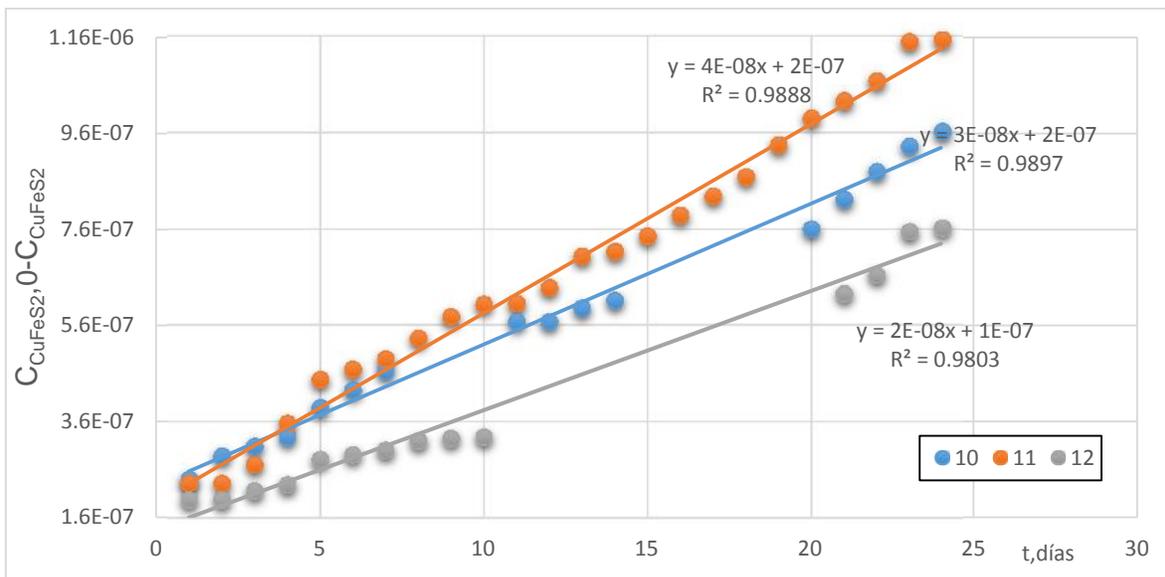
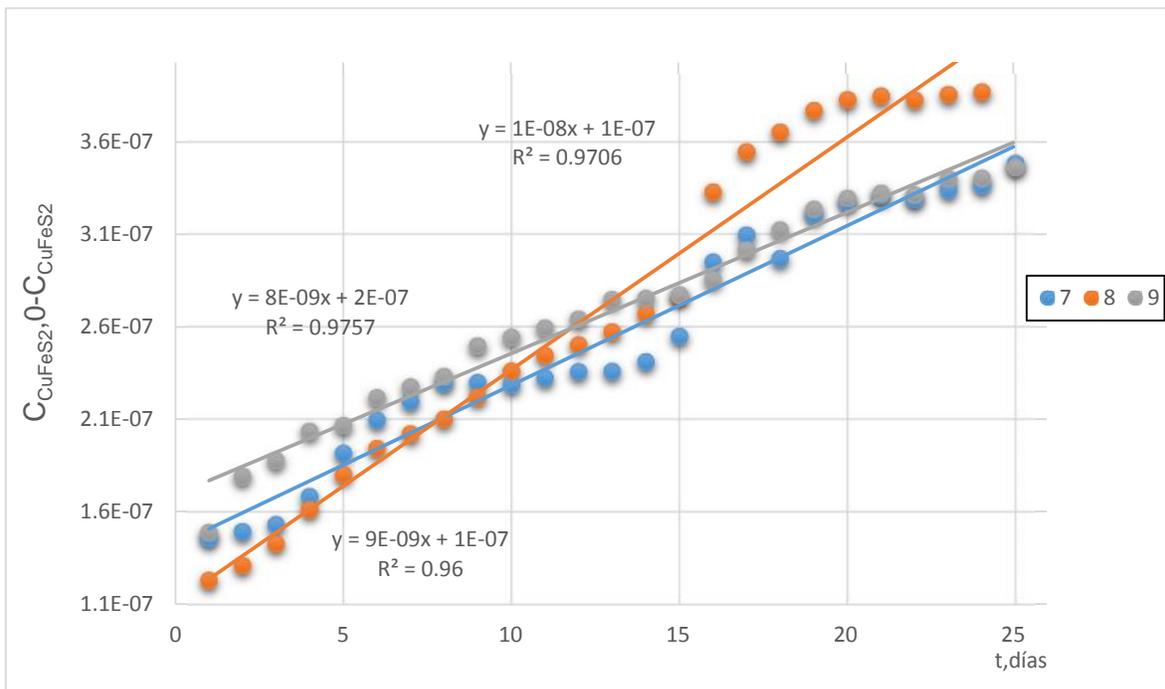


Figura 4.2 Variación de la concentración de CuFeS_2 cuando $n=0$, sin la presencia de bacterias.



Cuando n toma el valor de uno se obtiene la ecuación 4.7:

$$-\int_{C_{CuFeS_2,0}}^{C_{CuFeS_2}} \frac{dC_{CuFeS_2}}{C_{CuFeS_2}} = k \int_{t=0}^t dt \quad (4.7)$$

$$\ln \frac{C_{CuFeS_2,0}}{C_{CuFeS_2}} = kt \quad (4.8)$$

Figura 4.3 Variación de la concentración de CuFeS₂ cuando n= 1, en presencia de bacterias.

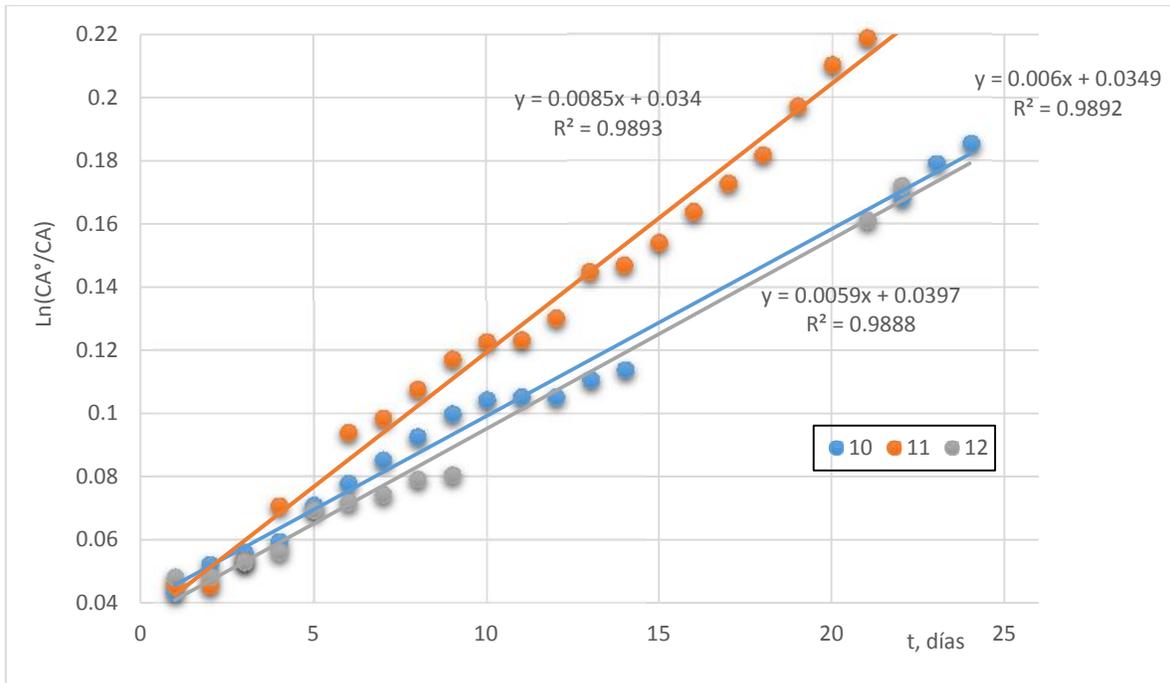
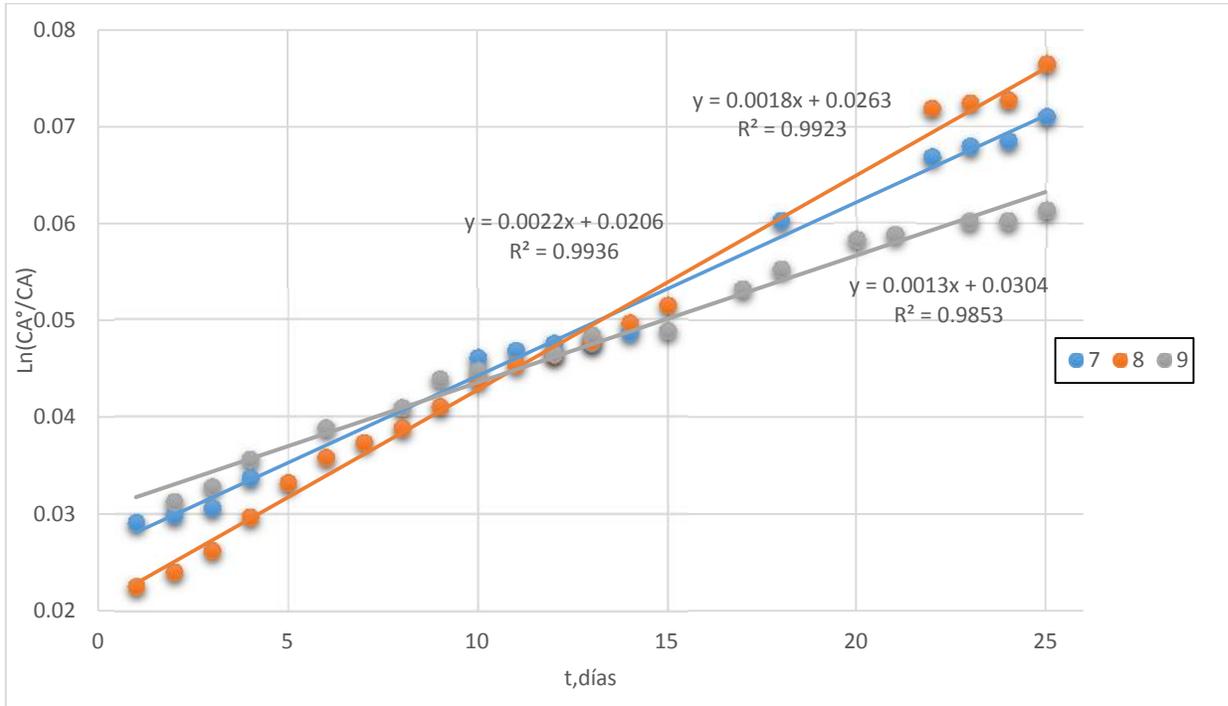


Figura 4.4 Variación de la concentración de CuFeS_2 cuando $n= 1$, sin la presencia de bacterias.



Cuando n toma el valor de dos se obtiene la ecuación 4.9:

$$-\int_{C_{Cu}^0}^{C_{Cu}} \frac{dC_{Cu}}{C_{Cu}} = k \int_{t=0}^t dt \quad (4.9)$$

E integrando la ecuación 4.9 se obtiene:

$$\frac{1}{C_{Cu}^0} - \frac{1}{C_{Cu}} = kt \quad (4.10)$$

Figura 4.5 Variación de la concentración de CuFeS_2 cuando $n= 2$, en presencia de bacterias.

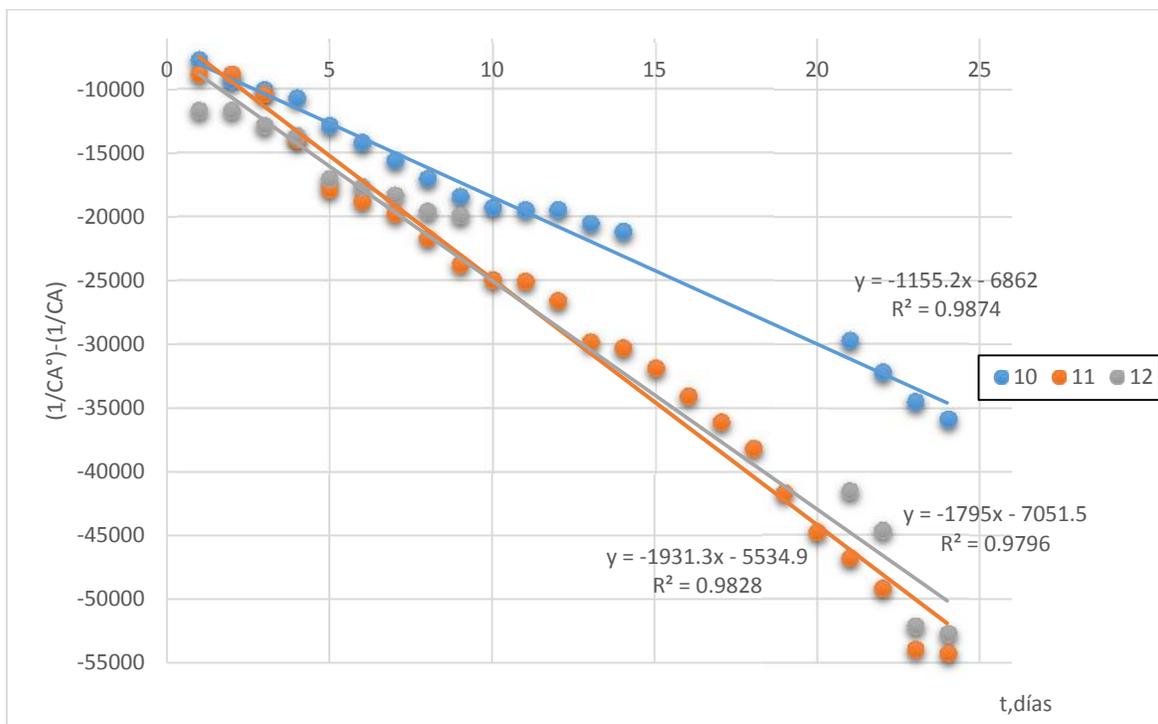
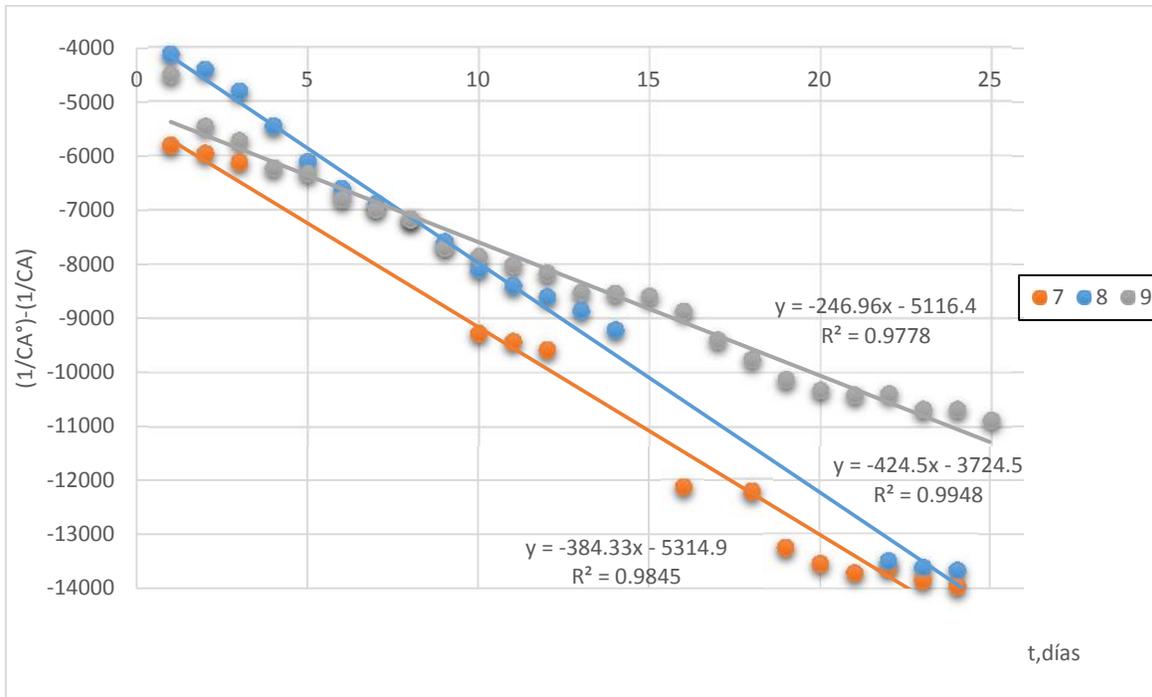


Figura 4.6 Variación de la concentración de CuFeS_2 cuando $n= 2$, sin la presencia de bacterias.



4.1.2 La constante cinética.

El valor de la constante cinética se obtuvo al graficar la ecuación 4.1 con $n=1$ pues fue la que se ajustó más a los datos experimentales, el valor de la constante para cada columna es:

$$k_{10} = 0.0059 \left(\frac{1}{\text{día}} \right)$$

$$k_{11} = 0.0085 \left(\frac{1}{\text{día}} \right)$$

$$k_{12} = 0.006 \left(\frac{1}{\text{día}} \right)$$

Con el fin de obtener una constante de rapidez, K_{apr} , que pueda ser comparada se multiplicó por el volumen del reactor y se dividió por la masa de mineral.

$$k_7^{sb} = 1.285 \times 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gs}} \right) \quad k_{10}^b = 4.182 \times 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gs}} \right)$$

$$k_8^{sb} = 1.482 \times 10^{-7} \frac{cm^3}{gs} \quad k_{10}^b = 5.727 \times 10^{-7} \frac{cm^3}{gs}$$

$$k_9^{sb} = 5.7224 \times 10^{-8} \frac{cm^3}{gs} \quad k_{10}^b = 4.344 \times 10^{-7} \frac{cm^3}{gs}$$

En las expresiones anteriores se observa que el valor de la k de las columnas 9 y 11 se desvían un 50 y 34% respectivamente, del valor de la k de las columnas 7 y 8, 10 y 12, por lo que para los cálculos siguientes se usará el promedio de las columnas 7 y 8, 10 y 12, que son:

$$k^b = 4.266 \times 10^{-7} \frac{cm^3}{gs}$$

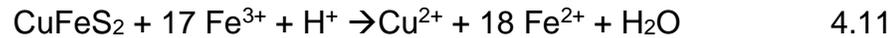
$$k^{sb} = 1.383 \times 10^{-7} \frac{cm^3}{gs}$$

Una vez obtenido el valor de las constantes globales se procedió a calcular la resistencia a la transferencia de ión férrico en cada paso de reacción y con ello encontrar el subproceso limitante que determine la rapidez de la transformación global.

Los fenómenos presentes en el reactor antes de que la extracción se detenga son:

- 1.- Mezclado y difusión en el líquido global.
- 2.- Transferencia de masa hacia la superficie externa de las partículas de mineral.
- 3.- Adsorción de los reactivos en la superficie de reacción de la partícula.
- 4.- Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
- 5.- Desorción de los productos de reacción.

Para los cálculos solo se tomará en cuenta la ecuación (4.10) la cual toma en cuenta la oxidación de ion férrico por la acción bacteriana, esta consideración se hace bajo el supuesto de que la bacteria no tiene contacto directo con la calcopirita debido a que esta se encuentra embebida en el material de desecho.



En seguida se describen en detalle los distintos procesos de transferencia de masa encontrados en la columna.

4.2 Fenómenos de transporte en el interior de la columna.

4.2.1 Transferencia de masa externa.

Independientemente de la reactividad de una partícula, sólo se aprovechará si los reactivos pueden llegar a ella, la transferencia del Fe^{3+} del seno líquido a la superficie externa de la partícula requiere de una fuerza impulsora, que es en este caso el gradiente de concentraciones. El que éste gradiente de concentraciones entre el líquido global y la superficie de la partícula sea significativa o despreciable, depende de las características de la rapidez del fluido cercano a la superficie, de las propiedades físicas del fluido, de la rapidez intrínseca de la reacción química en la superficie de reacción; esto es, depende del coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie, y de la constante de rapidez para la reacción de disolución. En cualquier caso, la concentración de reactante en la superficie reactiva es inferior a la que prevalece en el seno del fluido ⁽⁷⁾.

Con base en la referencia consultada se hacen las siguientes observaciones ⁽⁷⁾:

- Ocurre transporte de masa, Fe^{3+} , desde el seno del fluido hacia la superficie externa del sólido.
- Ocurre transporte de masa, Fe^{3+} , de la superficie de la partícula hacia la superficie de reacción.
- Alrededor de la partícula de sólido existe una capa límite hidrodinámica que se define como la distancia desde un objeto sólido hasta que la velocidad del fluido es del 99% de la velocidad del volumen, el espesor de la capa límite (δ) es la distancia de un objeto

sólido hasta el punto en que la concentración de la especie que se difunde llega al 99% de la concentración.

- La ecuación que describe la transferencia del líquido a la superficie de la partícula sólida es:

$$k_m a_m = \frac{j_D G a_t}{\rho \frac{\mu}{\rho D}} \quad (4.12)$$

$$j_D = \frac{0.458}{\varepsilon_v} \frac{d_p G}{\mu}^{-0.407} \quad (4.13)$$

Donde:

G = velocidad de masa (superficial) basada en el área de sección transversal del reactor vacío, $G = \text{flujo} / \rho A$.

d_p = diámetro de la partícula.

μ = viscosidad del fluido, centipoise.

ρ = densidad del fluido, g/cm^3 .

D_{AB} = Difusividad del componente transportado cm^2/s .

ε_v = fracción de espacios vacíos del lecho.

Tabla 4.1 valores de los parámetros requeridos para el cálculo del producto $k_m a_m$.

Valores de los parámetros requeridos.				
d_p , cm	μ , centipoise	ρ , g/cm^3	D , cm^2/s	ε_B
3.58	0.107	1.027	2.027×10^{-9}	0.53

Los pasos para calcular la constante de transferencia de masa externa son:

- Área de la partícula.

$$A = \pi D^2 \quad (4.14)$$

$$A = \pi \cdot 3.81 \text{ cm}^2 = 45.6 \text{ cm}^2$$

- Cálculo del área total.

$$a_t = \frac{a_{part} \cdot \text{numpart}}{\text{masa sólido}} \quad (4.15)$$

- Volumen del reactor.

$$V = A_{base} \cdot H \quad (4.16)$$

$$V = \pi \cdot 7.62 \text{ cm}^2 \cdot 3000 \text{ cm} = 547\,245.36 \text{ cm}^3$$

- Fracción de espacios vacíos (Zou).

$$\varepsilon_v = 0.372 + 0.002 \cdot e^{15.306 \frac{d}{D}} - 1 \quad (4.17)$$

Donde:

d= diámetro de la partícula.

D= diámetro interno del reactor.

$$\varepsilon_v = 0.372 + 0.002 \cdot e^{15.306 \frac{3.81}{40.64}} - 1$$

$$\varepsilon_v = 0.53$$

- Número de partículas (Np).

$$Np = \frac{V_{react} \cdot \varepsilon_v}{V_{part}} \quad (4.18)$$

$$Np = \frac{547245.36 \cdot 0.5346}{28.95 \text{ cm}^3} = 10065$$

➤ Área total:

$$a_t = \frac{a_{part} \cdot 10065}{90240}$$

$$a_t = 4.49 \frac{cm^2}{g}$$

➤ Cálculo de G:

$$G = \frac{\text{flujo } \rho_L}{\text{Atrasversal}} \quad (4.19)$$

$$G = \frac{0.0833 \frac{cm^3}{s} \cdot 1.027 \frac{g}{cm^3}}{182.41 cm^2} = 0.0004691 \frac{g}{cm^2 s}$$

➤ Cálculo del parámetro j_D .

$$j_D = \frac{0.458}{0.5346} \frac{3.58 cm \cdot 0.0004691 \frac{g}{cm^2 s}}{0.107 \frac{g}{cm}}^{-0.407}$$

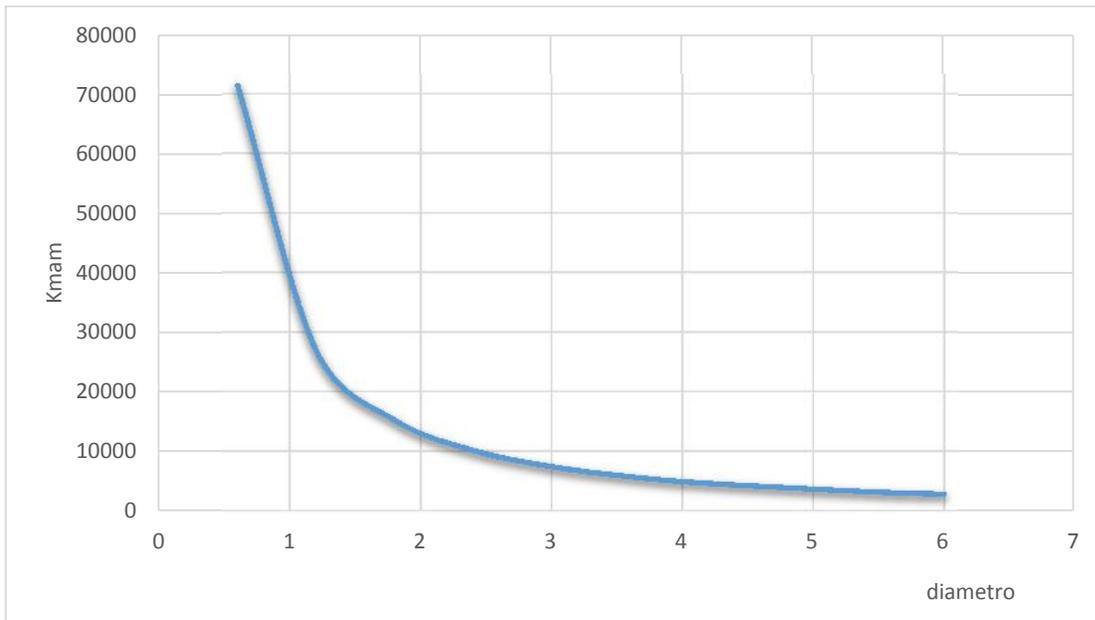
$$j_D = 5.622$$

➤ Calcular el producto K_{mam} .

$$k_m a_m = \frac{5.622 \cdot 0.0004691 \cdot 4.49 \frac{cm^2}{g}}{1.027 \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{0.107 \frac{g}{cm s}}{1.027 \frac{g}{cm^3} \cdot 1 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{s}}}^{\frac{2}{3}} = 5787.6 \frac{cm^3}{gs}$$

Como se puede observar el producto K_{mam} es muy grande comparado con las k de reacción, $K_{apr} = 1.383 \times 10^{-7} \frac{cm^3}{gs}$, $K_{apr} = 4.266 \times 10^{-7} \frac{cm^3}{gs}$, por lo tanto se puede despreciar la resistencia a la transferencia de masa externa.

Figura 4.7. El producto $k_m a_m$ en función del diámetro de partícula.



En la figura 4.7 se observa que al disminuir el diámetro de partícula se favorece el transporte de masa externo pues disminuye el espesor de la capa límite lo que beneficia el transporte de ión férrico a través de ella.

4.5 Validación del modelo.

Como ya se mencionó anteriormente el objetivo de este trabajo es obtener un modelo que ayude a encontrar el tiempo necesario para obtener el 100% de extracción de cobre de una partícula de calcopirita una vez obtenida la solución general se procederá a alimentar el modelo (ecuación 3.57) con las condiciones experimentales para obtener la solución particular.

Condiciones experimentales para la solución particular de la ecuación 3.57:

$$\rho_{sol} = 0.004 \text{ g/cm}^3$$

$$b = 1$$

$$C_{Fe^{3+}} = 0.02 \text{ g/cm}^3$$

$$R = 3.81 \text{ cm}$$

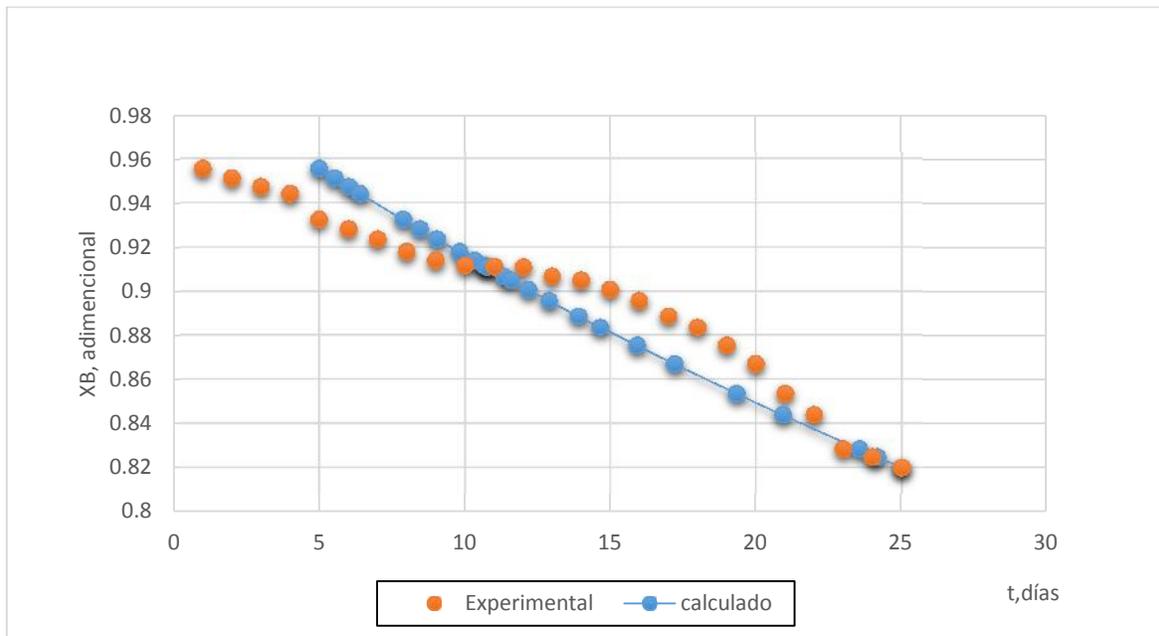
$$r_C = f(t), \text{ cm}$$

$$k_m = 38792.95 \text{ cm/s}$$

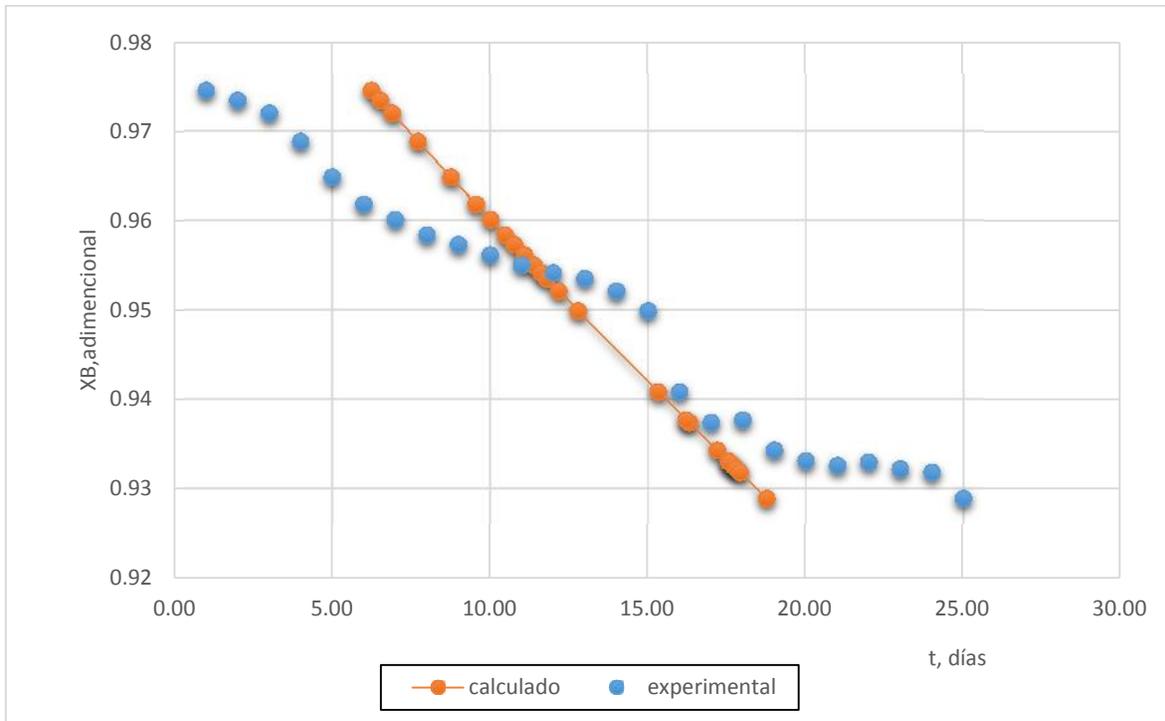
$$D_{eff} = 4.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k = 1.62 \times 10^{-8} \text{ cm}/\text{s}$$

Figura 4.21 se presenta la fracción extraída como función del tiempo tanto de los datos experimentales como de los calculados con el modelo, con bacterias.



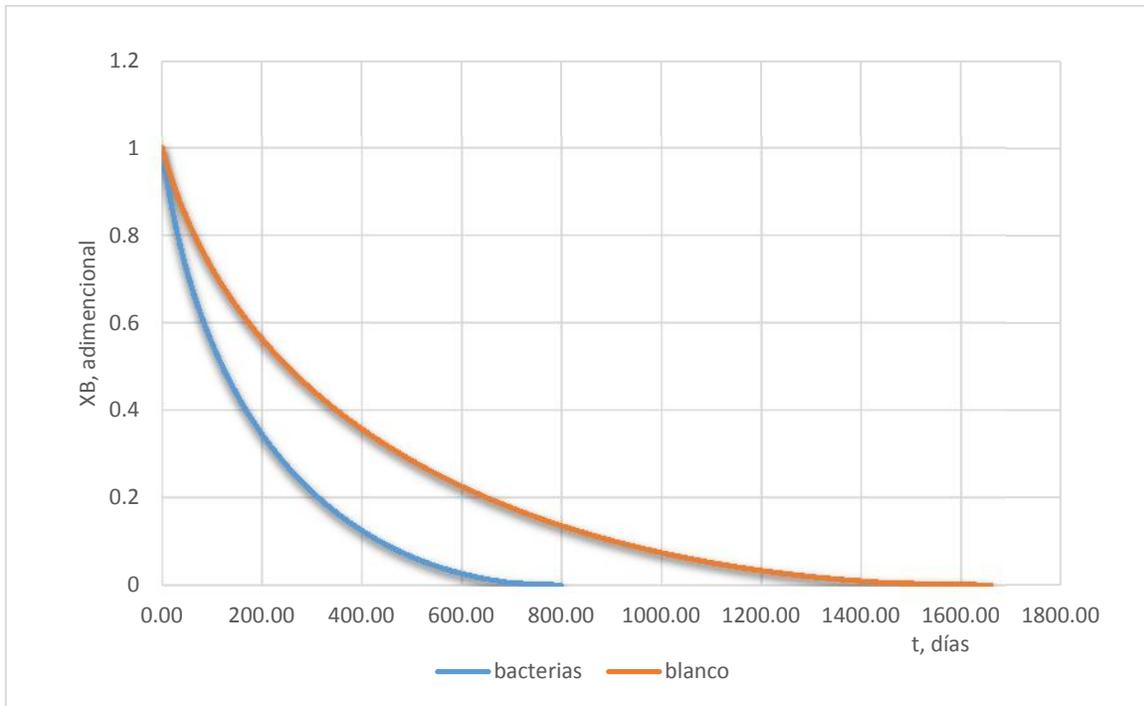
En la figura 4.22 se presenta la fracción extraída como función del tiempo tanto de los datos experimentales como de los calculados con el modelo, sin bacterias.



En las figura 4.21 y la figura 4.2 Se observa que los datos calculados con el modelo se asemejan mucho a los datos experimentales la desviación estándar de los datos calculados con el modelo es de 6.8%. Solo se graficó hasta un tiempo de veinticinco días que es el tiempo al que se extrajo el 30 % del Cu presente en el sólido , en los 65 días restantes de experimentación la fracción de Cu presente en el sólido se mantuvo prácticamente constante.

En el gráfico siguiente se muestra el tiempo necesario para la conversión de la partícula completa usando las condiciones experimentales en el modelo.

Figura 4.23 Conversión en función del tiempo, para una partícula.



En la figura 4.23 se puede observar que a medida que disminuye la fracción que no ha reaccionado, X_B , se requiere un tiempo mayor esto se debe a la dificultad del ion férrico a difundir a través de la capa de “ceniza” que aumenta conforme disminuye el volumen sin reaccionar.

Ya anteriormente se demostró que la etapa controlante en la difusión a través del sólido por lo que la ecuación 4.20 se graficó cambiando el diámetro de partícula a 0.5 in (1.27 cm), diámetro experimental, 1.5 in (3.81 cm), los resultados se muestran en el gráfico 4.6.

En el gráfico 4.6 se aprecia que el simple hecho de disminuir el tamaño de partícula, de 3.81 cm a 1.27 cm, favorece mucho el transporte de ion férrico pues al disminuir el diámetro se disminuye la distancia que este debe recorrer.

Como se mencionó anteriormente experimentalmente se encontró que a los cuarenta días de proceso se detiene la extracción a causa de la pasivación por calco pirita

Las variables controlables del proceso son: pH, temperatura, flujo, diámetro de partícula, concentración de Fe^{3+} .

El mayor problema es la pasivación de la partícula a causa de precipitados del Hidróxido férrico del tipo jarosita los cuales se forman de acuerdo a la reacción general ⁽¹⁰⁾:



Donde X puede ser: K+, Na+, NH₄⁺

Esta capa pasiva de jarosita impide la difusión del ion férrico hacia la superficie de reacción deteniendo se así la reacción entre el ion férrico y la calcopirita.

Diversos autores reportan que la capa de jarosita ocurre desde pH 1.5 en adelante y que la formación se ve favorecida conforme aumenta el pH. A continuación se presentan las propuestas de algunos autores en relación a la formación de jarosita:

(6):

La capa de jarosita es insoluble.

Mantener el pH bajo pH 1.

Mantener el potencial aproximadamente en 450mV.

(2):

Es cierto que el ión férrico lleva a cabo la disolución de la calcopirita pero este hecho es cierto a bajas concentraciones pues al acercarse a 0.1 M el efecto es contrario pues se favorece la precipitación de jarosita.

El pH afecta la disolución de la calcopirita pues un rango de pH de 0.5 a 1.5 inhibe la hidrólisis del ión férrico y la precipitación de sales de ión férrico.

La reacción de oxidación del ion ferroso ocurre de acuerdo a ⁽²³⁾:



Esta reacción sugiere que la oxidación misma del ion ferroso requiere de iones H⁺, otra fuente de consumo de iones H⁺ es la reacción con el mineral en el que se encuentra embebida la calcopirita. Por lo que durante todo el proceso de lixiviación de la calcopirita se consume H⁺ lo que provoca el incremento del pH que como se mencionó anteriormente favorece la formación de jarosita.

De acuerdo con el ataque del ion férrico a la calcopirita se vuelve despreciable a partir del día 30 ⁽⁶⁾. Por lo que a continuación se usará el modelo de núcleo si reaccionar para proponer condiciones de operación que permitan extraer el cobre antes de que se forme la capa de jarosita y evite la oxidación de la calcopirita.

Con base en los resultados reportados por estos autores solo se pueden modificar dos parámetros: el flujo y el tamaño de partícula.

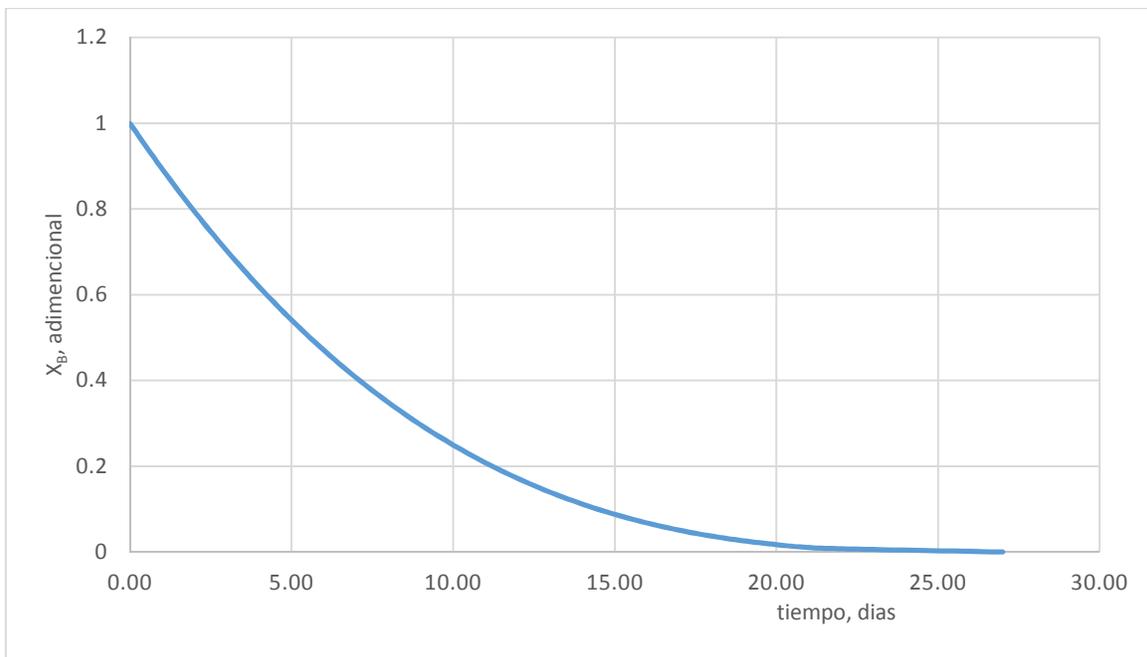
Al determinar la etapa controlante del proceso se encontró una k muy grande comparada con la K aparente, con base en esto se asume que el efecto del flujo sobre la disolución es despreciable.

La concentración de Fe^{3+} juega un papel muy importante pues es el ion férrico el responsable de la lixiviación de la calcopirita pero con base en lo reportado por ⁽⁶⁾ la concentración de ion férrico no debe ser próxima a 0.1 M.

Con base en la etapa controlante la única variable que queda libre es el tamaño de partícula por lo que se usó la herramienta *solver* de Microsoft Excel para encontrar el radio de partícula que permita el 100% de extracción en un lapso de 30 días, los resultados se muestran en la figura 4.7, que corresponden a un radio de 0.19 cm.

El gráfico 4.7 Muestra los resultados de mantener fijas todas las variables antes mencionadas y con ayuda de la herramienta *solver* de Excel se encontró que el radio para lograr que reaccione el 100% de la partícula es 0.19 cm.

Figura 4.7 Fracción de sólido en función del tiempo de permanencia.



5. CONCLUSIONES.

- El modelo predice con una buena aproximación, desviación estándar de 6.8%, el tiempo de conversión de una partícula de mineral de cobre de baja ley.
- El principal problema del proceso de biolixiviación de calcopirita de baja ley a 20° y pH de 1 es la formación de precipitados de sales de ion férrico del tipo jarosita lo que detiene la extracción, ⁽⁶⁾ reportan la aparición de esta capa en el día 30 de proceso lo que concuerda con los resultados experimentales usados para este trabajo.
- Las mejoras en el proceso de biolixiviación de calcopirita deben fundamentarse en controlar las siguientes variables de proceso:
pH: mantener este parámetro en un rango de 0.5 a 1.5 con el fin de evitar la hidrólisis del ion férrico y con ello generar la precipitación de capas pasivantes.

Otro punto importante por el cual se debe mantener el pH en el rango antes mencionado es para asegurar el buen desempeño de las bacterias pues el proceso biológico de oxidación del ión ferroso, y el material de desecho consumen iones H⁺ lo que repercute en el incremento del este parámetro conforme avanza el tiempo de proceso.

Concentración de ión férrico: La concentración de ion férrico se debe mantener por debajo de 0.1 M pues a partir de este punto se favorece mucho la hidrólisis del ion.

- Con base en los cálculos hechos con el modelo propuesto se recomienda disminuir el tamaño de partícula de 3.81 cm de diámetro a 0.5 cm pues facilitará en gran medida la conversión del cobre embebido en la partícula.

Referencias

1. - E. Morin, M. Andrade, M. Irrazábal. 2008. Modelación matemática del proceso de lixiviación de cobre en pilas. Escuela de ingeniería química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.
2. - E.M. Córdoba. 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part 1: General aspects. *Hydrometallurgy* 93, 81-87.
3. - Esteban M. Domic M. 2001. Hidrometalurgia: Fundamentos procesos y aplicaciones, 1^{ra} edición. Chile.
4. - Gilbert W. Castellan. 1987. Fisicoquímica. Pearson Educación. México.
5. - H.R Watling. 2006. The bioleaching of sulfide minerals with emphasis on copper sulphides. A review. *Hydrometallurgy* 84, 81-108.
6. - Hao-Dan, Yang Hong-ying. 2012. Control Method of chalcopyrite passivation in bioleaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22, 2255-2260.
7. - J.M. Smith. 1986. Ingeniería de la cinética Química. McGraw Hill. México.
8. - Jan van der Lee. 2008. Paris School of Mines, Geosciences Department, Reactive Hydrodynamics Group. Paris, France.
9. - M.B. Scott, H.R Watling. 2000. The role of iron hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. *Minerals Engineering*, Vol 13, No 10-1, pp 1127.
10. - M.Boon. 1993. Mechanisms and rate limiting steps in bioleaching of sphalerite, chalcopyrite and pyrite with *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biohydrometallurgical Technologies*. The minerals, Metals and materials Society.
11. - M.Boon. 1998. Gas-liquid mass transfer phenomena in bio-oxidation experiments of sulphide minerals: A critical review of literature data. *Hydrometallurgy* 48, 187-204.
12. - M.Boon. 1999. Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans* or *Leptospirillum ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* 53, 57-72.
13. - M.Boon. 2001. The mechanism of "direct" bacterial oxidation of sulphide minerals. *Hydrometallurgy* 62, 67-70.
14. - Martin J. Leahy, Malcolm R. Davidson. 2004. A column bioleaching model for chalcocite: An investigation on oxygen limitation and bacterial inoculation on leaching.

Departament of chemical and Biomolecular Engineering, University of Melbourne, Australia.

15. - Morral Facundo, Metalurgia general. Barcelona; México reverte 1982.
16. - Octave Levenspiel.2004. Ingeniería de las reacciones Químicas. Limusa Wiley. México.
17. - Preston Devasia, K.A natarajan.2010. Ahesión of Acidithiobacillus ferrooxidans to mineral surfaces. International Juournal of mineral Processing 94, 135-139.
18. - Rayner-Canham, Geoff.2000. Química inorgánica descriptiva. México: Pearson Educación.
19. - Rogerlio Cuevas.2008. Curso de Ingeniería de reactores 1 (Manuscrito no publicado). UNAM, México.
20. -Rosenqvist T.1987. Fundamentos de metalurgia extractiva. Limusa, México.
21. -S.M Mousavi, A. Jafari.2006. Bioleaching of low-grade sphalerite using a column reactor. Hydrometallurgy 82, 75-82.
22. - Satoru Asai, Yasuhiro Konoshi.1991. Kinetic model for batch bacterial dissolution of pyrite particles by Thiobacillus ferrooxidans.
23. -Sergei I. Grishi, Jerry M. Bigham.1988. Characterización of Jarosite Formed upon Bacterial Oxidation of ferrous Sulfate in a Packed-bed Reactor. Applaied and Environmental Microbiology, 3101-3106.
24. -Shaoping Yang, Hua Zhang. Study on surficial soil geochemistry in the high-elevation and frigid mountainous region: A casa of qulong porphyry copper deposit in Tibet. Juornasl of geochemical Exploration 139, 144-151.
25. -T.V. Ojumu, J. Petersen.2006. A review of rate equations proposed for microbial ferrous-iron oxidation with a review to application to heap bioleaching. Hydrometallurgy 83, 21-28.
25. -www.inegi.org.mx.2014.
- 26.-Y. Li, N.kawashima.2013. A review, and fundamental mechanisms and Kinetics of the leaching of chalcopyrite. Advances in colloid and interface Science 197-198.1-32.
27. -Y. Rodriguez, A. BAllester.2003. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. Hydrometallurgy 71, 47-56.
28. - Yu Yang, Mengxue Diao.2013. Column bioleaching of low-grade copper ore by Acidithiobacillus ferrooxidans in pure and mixed cultures with a heterotrophic acidophile Acidiphilium. Hydrometallurgy 131-132, 93-98