

CARLOS PAYA RIERA

**BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE
LA TECNICA DE POLVO FLUIDIZADO**

Esta Tesis Doctoral, leída en Valencia en diciembre de 1957, obtuvo la calificación de Sobresaliente *cum laude*. Premio extraordinario correspondiente a los Cursos 1956-57 y 1957-58.

El Tribunal de examen estuvo formado por:

Dr. D. Antonio Rius Miró, *Presidente*.

Dr. D. José Beltrán Martínez.

Dr. D. Juan Martínez Moreno.

Dr. D. Luis Gutiérrez Jodra.

Dr. D. Enrique Costa Novella. (Director de la Tesis.)

I. TOSTACIÓN DE VARIOS TIPOS DE CINABRIO: DEDUCCIÓN DE ECUACIONES EMPÍRICAS DE VELOCIDAD

En esta tesis que aquí se resume se da cuenta de los resultados alcanzados al estudiar la tostación del cinabrio en lecho fluidizado, así como la de partículas de grano grueso (no fluidizables) de este mineral que descienden en el seno de un lecho fluidizado de sólido inerte, que actúa simplemente como medio transmisor de calor.

Durante los últimos años han sido muy estudiadas las aplicaciones de la técnica de polvo fluidizado, de interacción entre sólidos y gases, a reacciones químicas diversas de tales características. Particularmente la experiencia adquirida en nuestro laboratorio en algunos de estos estudios (1), (2), (3), (4), (5), (6) y (7) nos indujo a explorar sus posibilidades para el beneficio del cinabrio.

En efecto, imagínese un reactor u horno lleno con ganga de cinabrio agotada de mercurio, pulverizada, mantenida a temperatura adecuada (600-700° C) por calefacción indirecta, y en estado fluidizado mediante una corriente de aire (o bien una mezcla de oxígeno o aire y vapor de agua recalentado, si su uso resultase justificado) de velocidad adecuada. Introdúzcase continuamente en el horno cinabrio virgen pulverizado hasta un tamaño similar al del sólido en el lecho. Puede aceptarse que el SHg se vaporizará y en fase gaseosa reaccionará con el oxígeno del aire para dar SO₂ y Hg libre en estado vapor. Este último se separará del gas efluyente en un condensador junto con el agua procedente de la condensación del vapor de agua si se hubiera utilizado. Sólo restará en estado gaseoso y escapará del condensador el aire introducido con parte de su oxígeno en forma de SO₂. Debido a la velocidad del gas, relativamente pequeña, que se requiere para la fluidización del lecho y a la elevada temperatura de reacción, el volumen de gas efluyente será siempre pequeño (más aún si también se utilizó vapor de agua), reduciéndose al mínimo el tamaño del condensador necesario y también las pérdidas de mercurio por tal concepto.

Naturalmente, también de modo continuo saldría del horno, por un rebo-sadero oportuno, la ganga agotada correspondiente al mineral añadido, te-niéndose así un proceso continuo y con hornos que pudieran resultar más sencillos, económicos y de fácil manejo que los mecánicos actualmente en uso. Se advertirá la importancia de conocer las características operatorias y posibilidades de tal proceso.

Efectuado un estudio exploratorio previo (8) sobre la tostación de un cinabrio rico, ampliamos aquél para cinabrios de naturaleza y riqueza distin-tas, con el fin de investigar la influencia de las distintas variables y deducir datos cinéticos útiles para el proyectado industrial.

APARATO Y TÉCNICA EXPERIMENTAL

Se utilizó el aparato esquematizado en la figura 1, consistente en un reactor tubular vertical de acero níquel-cromo de 1,5 mm. de espesor de pared, 4 cm. de diámetro interno y 1 m. de altura, aislado y calentado eléctricamente en toda su extensión. Tres pares termoelectrónicos, T, situados axialmente a distintas alturas, permitieron el control de la temperatura, y las conexiones laterales, 3, 4 y 5, posibilitaron la adición de los sólidos reaccionantes, cuya buena fluidización se controlaba mediante las tomas de presión, P. El gas, cuyo caudal se regulaba con una válvula de aguja, 1, y se medía con el diafragma, 2, se introducía por la parte inferior. Un ciclón, también de acero, calentado eléctricamente y conectado a la conducción de salida (con otro par termo-eléctrico, T, para controlar su temperatura), permitía la separación de finos sin la condensación prematura de vapor de mercurio. El sistema colector de mercurio, 6, constaba de dos tubos conectados en serie, refrigerados con nieve carbónica y unidos al ciclón mediante una llave troncocónica de acero inoxidable de dos vías (fig. 2), lubri-cada con una suspensión coloidal de grafito, a fin de permitir la toma sucesiva de muestras. Hasta la llave, el sistema estaba calorifugado, haciéndose imposible toda condensación de mercurio antes de ella.

En cada experiencia el reactor se cargó con 1.000 g. de ganga de cinabrio exenta de mercurio (por prolongada fluidización en corriente de aire a temperatura elevada). En el bulbo de vidrio, 3 (fig. 1), se situó una cantidad pesada de cinabrio virgen (5 a 60 g., según la riqueza), diluida con ganga agotada, a fin de aminorar las posibles pérdidas de aquél por su retención en las paredes del tubo de entrada. Haciendo reinar en el bulbo una ligera sobrepresión y abriendo la llave de conexión se conseguía alimentarlo, incorporándolo al lecho en el momento deseado.

Las dificultades de manejo de la llave de dos vías que precedía al sistema colector hizo aconsejable seguir la siguiente técnica operatoria: Por cada adición de cinabrio virgen, desde el bulbo de alimentación, se tomaba una sola muestra, es decir, que si interesaba conocer el mercurio producido al cabo de cuatro intervalos de tiempo, se

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Esquema del aparato utilizado

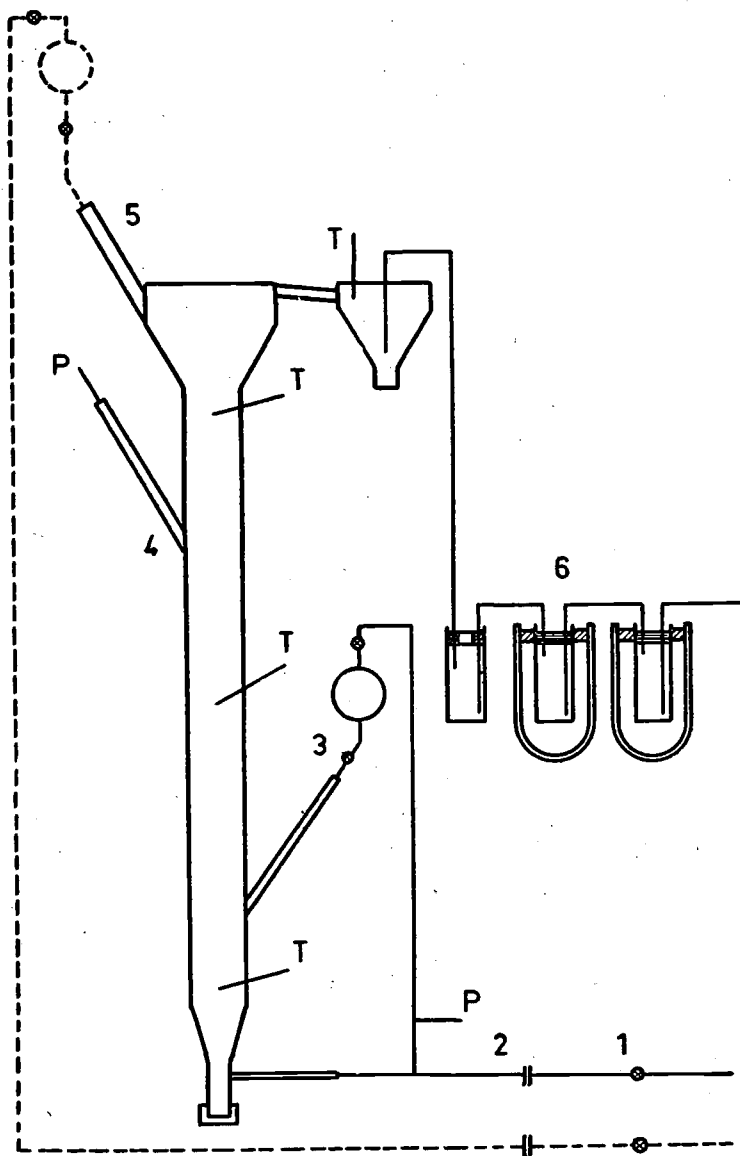


FIG. 1

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

efectuaban cuatro adiciones de cinabrio virgen. Después de cada una de ellas, la llave distribuidora dejaba pasar el gas efuyente al tren de condensación. En el momento que se deseaba interrumpir la toma de muestra, se variaba la posición de la llave, de manera que ésta conectaba con otro sistema condensador similar al anterior, para recoger el exceso de mercurio, pues la nueva adición de cinabrio para la toma de otra muestra no se efectuaba hasta tener seguridad de que se había agotado el mercurio correspondiente a la adición de cinabrio anterior. Una vez acabado el período de agotamiento que sigue a cada toma de muestra, se hacía descender la temperatura del ciclón y tubo de salida a fin de poder lavar con ácido nítrico el tramo vertical del tubo de acero que conectaba la llave con el sistema colector (figura 2), por si adherido a sus paredes quedase algo de mercurio retenido por el polvillo arrastrado, asegurando asimismo el buen funcionamiento de la llave distribuidora para la toma de muestra siguiente; a continuación se restablecía la temperatura del ciclón y tubo de salida, quedando el sistema en condiciones para una nueva toma de muestras, tras la adición de una nueva cantidad de cinabrio virgen. El segundo sistema receptor para los excesos de mercurio correspondientes a cada toma de muestra fue siempre el mismo. Finalmente, se procedía al análisis del mercurio de cada muestra y del receptor general, disolviendo aquél con ácido nítrico caliente y valorándolo con sulfocianuro amónico. Al analizar el sólido residual, después de cada experiencia, por el sensible método de la ditizona, nunca se encontró indicio alguno de mercurio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS MISMOS

Los resultados obtenidos con tres tipos de cinabrio: de Almadén, con 29,5 % de Hg; el denominado Bacisco, de igual procedencia, con 5 % de Hg, y uno muy pobre de Chovar (Castellón), con 0,46 % de Hg, se presentan parcialmente en las figuras 3, 4 y 5, respectivamente. En ordenadas se ha representado la fracción M/M_0 de SHg que resta en el lecho en cada momento, y en abscisas el tiempo transcurrido, θ , en minutos. Cada curva se refiere a una experiencia conducida del modo indicado y en las condiciones que se especifican en cada figura.

Los datos se obtuvieron deduciendo por análisis el mercurio total condensado en cada intervalo de tiempo, procedente de la oxidación del cinabrio en un reactor de volumen constante, mantenido a temperatura y presión también constantes durante cada experiencia. Por consiguiente, la precisión de los datos obtenidos dependerá de la ausencia de fugas en el aparato, del control de la temperatura, de la efectividad del sistema condensador y de la precisión alcanzable al analizar las muestras. Antes de iniciar cada experiencia se comprobó cuidadosamente la ausencia de fugas en el sistema. La temperatura de reacción se controló con frecuencia a lo largo del lecho y nunca varió más de 5° C. La temperatura del mercurio

condensado se mantuvo suficientemente baja (-20°C), para que su presión de vapor resultase muy pequeña, y aun considerando el volumen total de aire circulado durante cada experiencia (unos 40 litros a 15°C y 1 atm.), las pérdidas por arrastre son despreciables. El error de análisis químico fue el ordinario en este tipo de determinaciones. En todos los casos el balance de mercurio cerró con un error inferior al 3 %.

Los trabajos de otros investigadores y una dilatada experiencia industrial, ponen de manifiesto que la reacción entre el SHg y el O_2 : $\text{SHg} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Hg}$ es muy rápida a temperaturas superiores a unos 550°C ($\Delta F = -45017$ cal/mol g.). Su velocidad, como es natural, depende de la temperatura y de las condiciones de contacto entre el O_2 y el SHg. Si el mineral fuese compacto y en fragmentos grandes, la posible penetración del oxígeno o la probable difusión de los vapores de SHg y Hg resultarían obstaculizadas y la reacción sería lenta. Si el mineral fuera poroso, la vaporización del SHg y la difusión del vapor serían muy rápidas por encima de 580°C , temperatura a la cual la presión del vapor del SHg es de 1 atm.; al parecer, la reacción por encima de 580°C tiene lugar exclusivamente en la fase gaseosa y es muy rápida. Ahora bien, por debajo de dicha temperatura, la presión de vapor del SHg disminuye rápidamente, es de 50 mm. de Hg a 450°C y de 20 mm. de Hg a 400°C . Por consiguiente, entre 400 y 450°C la vaporización del SHg es lenta y la reacción tiene lugar, sobre todo, en la superficie de los fragmentos del cinabrio, con velocidad tanto más pequeña cuanto más compacto sea el mineral (9).

La tostación del cinabrio produce frecuentemente una cierta cantidad de sulfatos mercurioso y mercuríco, sales que parecen producirse por oxidación directa del SHg. En efecto, se ha demostrado (10) que estas sales se originan a temperaturas de $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$ en la superficie de mineral.

Las curvas de las figuras 3, 4 y 5 confirman la rapidez de la reacción por encima de 500°C .

Antes de entrar en la discusión de los datos cinéticos, convendrá representarlos de forma más comparable. Supongamos un cierto número de partículas de SHg, todas de la misma composición, de la misma forma y tamaño y expuestas a igual temperatura, igual presión parcial de oxígeno, idéntica velocidad de aire y dispuestas del mismo modo en el seno de un lecho fluidizado de partículas inertes de cinabrio agotado. Sería lógico esperar que todas ellas reaccionasen con el oxígeno con idéntica velocidad. Expresando tal circunstancia matemáticamente, la velocidad de oxidación

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-1, A-2, A-3, A-4 y A-5

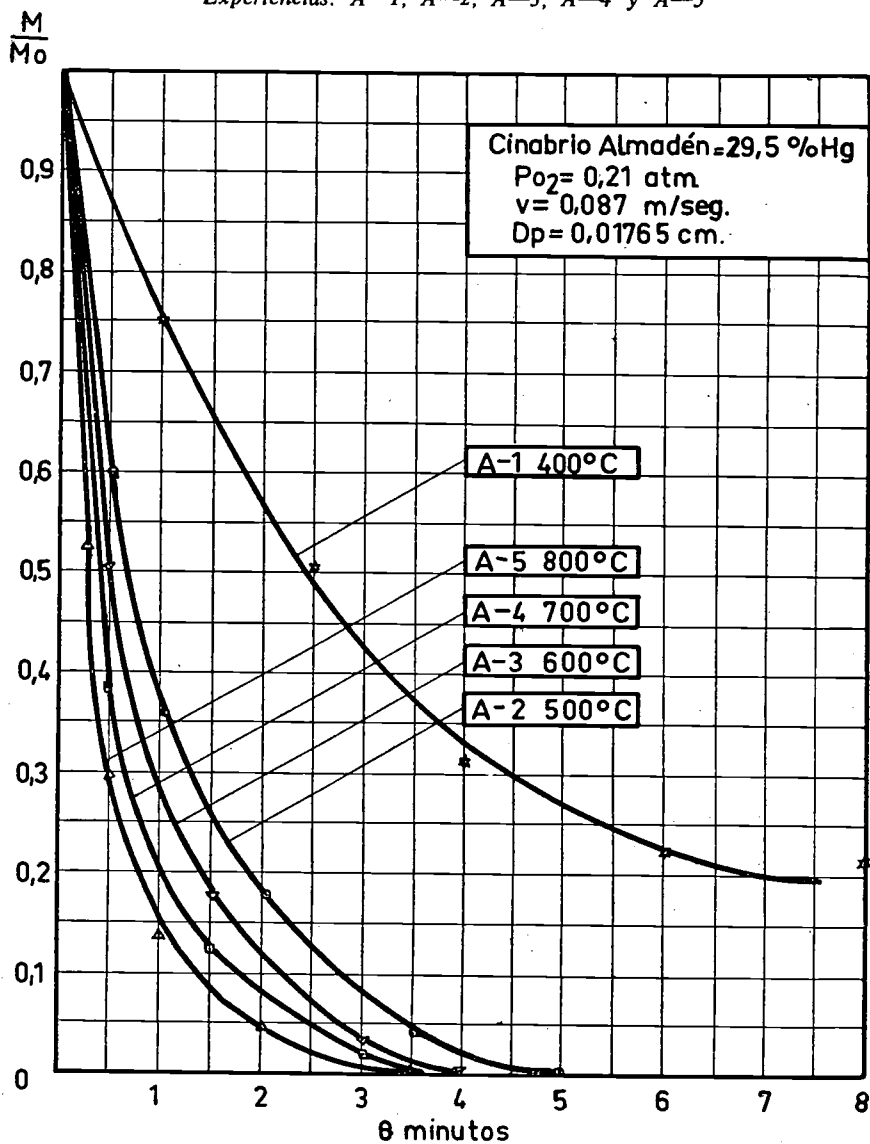


FIG. 3

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-6, A-7, A-8, A-9 y A-10

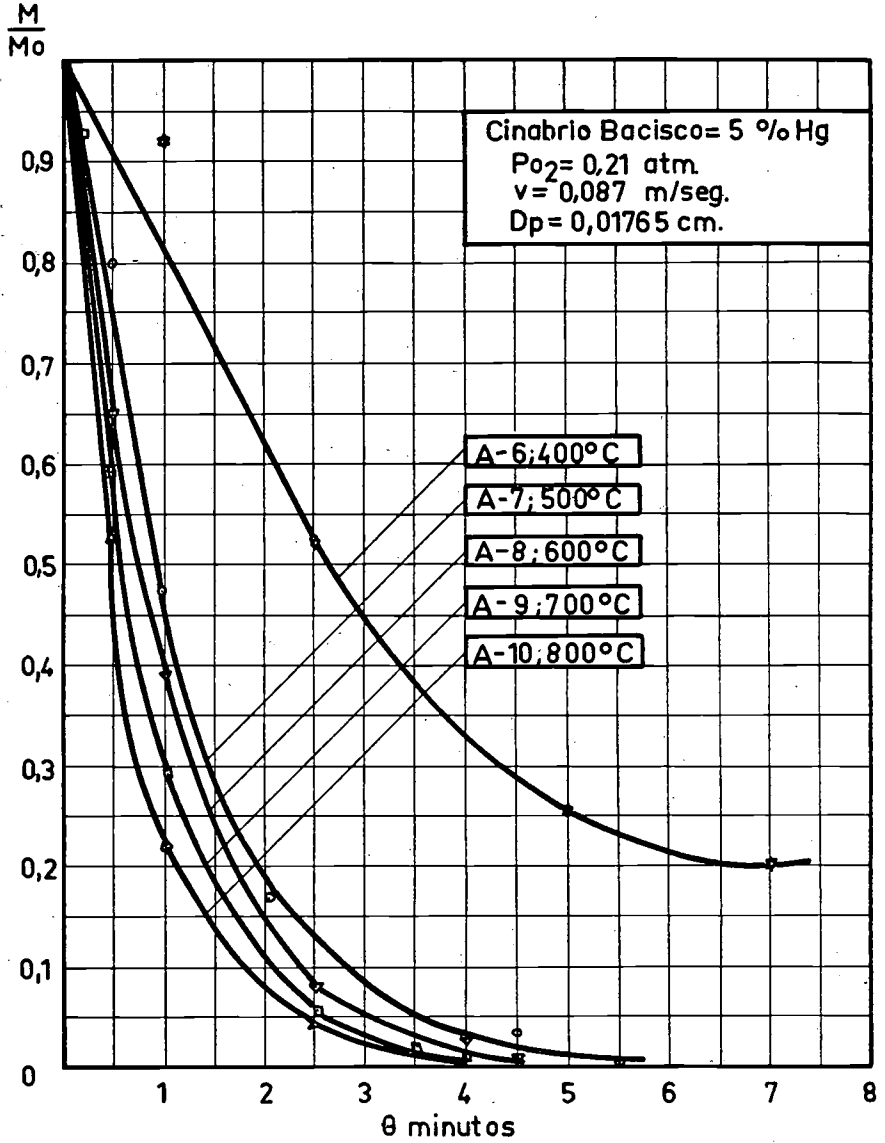


FIG. 4

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: A-11, A-12, A-13, A-14 y A-15

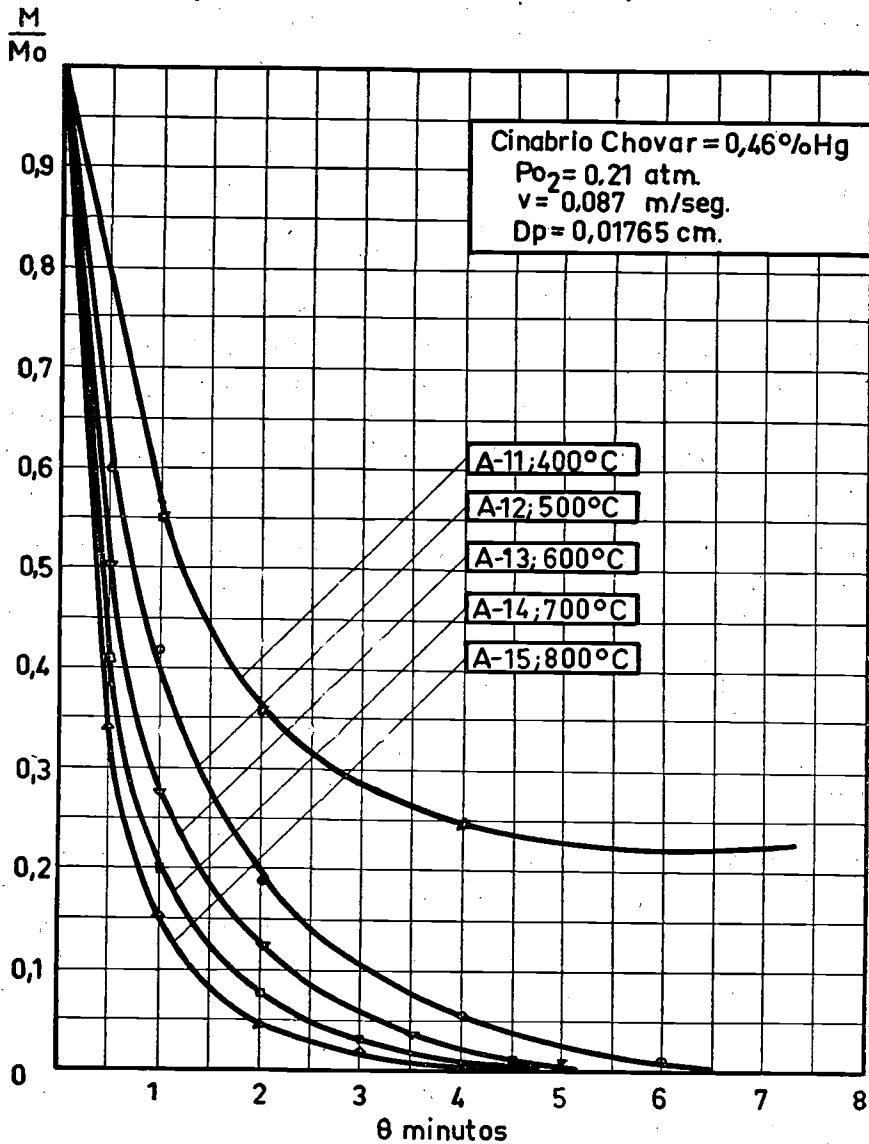


FIG. 5

del SHg, $-dM/d\theta$, habría de ser directamente proporcional al número de tales partículas, o lo que es lo mismo, a M , que representa los moles de SHg presentes en el lecho en cualquier momento, es decir,

$$-\frac{dM}{d\theta} \propto M \quad [1]$$

o sea,

$$-\frac{dM}{M d\theta} = \text{constante} \quad [2]$$

Ahora bien, como quiera que en las experiencias reales no se cumplen todas las hipótesis supuestas, pues había una variación considerable entre los tamaños y formas de las partículas individuales (el tamaño inicial de las partículas oscilaba casi siempre entre 60 y 150 mallas), y además el tamaño de tales partículas sufre variación durante la reacción, etc., en la práctica no se mantendrá rigurosamente la proporcionalidad entre M y $-dM/d\theta$. No obstante, parece lógico que la expresión $-dM/Md\theta$, a la que denominaremos velocidad específica de reacción, siga constituyendo la base más apropiada para un estudio comparativo, puesto que su desviación de la constancia en una experiencia, durante la que las hipótesis supuestas sólo se cumplen en mayor o menor grado, arrojará más luz sobre el curso de la reacción que cualquier otro modo de representar los datos cinéticos.

Fácilmente se adivinará que el tiempo no constituye la variable oportuna frente a la que representar la velocidad específica de reacción acabada de definir, a fin de comparar las diferentes experiencias. Sería mucho mejor encontrar para tal fin una magnitud que represente el estado o condición del lecho en cada momento. En nuestro caso, tal magnitud puede ser la fracción M/M_0 de SHg que en cada momento resta en el lecho, que por una parte representa bien el contenido relativo momentáneo de SHg y por otra, teniendo en cuenta que, como ya quedó expuesto anteriormente, en esta reacción entre un sólido y un gas es probable juegue papel importante la difusión de gases o vapores (O_2 , Hg, SHg) a través de las partículas sólidas, viene a representar en cierto modo el espesor de sólido inerte que debería ser atravesado por difusión.

Se han calculado las pendientes, $-dM/M_0 d\theta$, de las curvas representadas en las figuras 3, 4 y 5 en varios puntos, analítica (puesto que se dis-

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

pone de las fracciones de mercurio recogidas en brevísimos espacios de tiempo) y gráficamente. Bastaba dividir los valores de dichas pendientes, $-dM/M_0 d\theta$, por los de M/M_0 correspondientes, para tener las velocidades específicas, $-dM/M d\theta$. En las figuras 6, 7 y 8 se han representado las velocidades específicas frente a las fracciones M/M_0 para cada uno de los tipos de cinabrio y las mismas experiencias representadas en las figuras 3, 4 y 5. Al estudiar estas curvas se observan los siguientes hechos:

a) La velocidad específica siempre decrece al progresar las experiencias. La variación máxima de la velocidad específica fue inferior a cuatro veces en todos los casos.

b) Es manifiesta la influencia de la temperatura. La reacción tiene lugar a velocidad mucho mayor a temperaturas elevadas. Salta a la vista también la marcada separación entre las curvas correspondientes a experiencias realizadas a 400°C y todas las demás. Posteriormente se considerará este efecto con mayor detalle.

c) Es notable la relación lineal entre la velocidad específica y la fracción M/M_0 de SHg que resta en el lecho, que se observa en el caso del cinabrio de Chovar a casi todas las temperaturas y en el caso de los otros dos a temperaturas bajas.

d) Para temperaturas superiores a 500°C , todas las curvas cortan, debidamente extrapoladas, al eje de ordenadas, poniendo de manifiesto es posible alcanzar el agotamiento total del mercurio del cinabrio cuando la velocidad específica de reacción es aún apreciable (superior a 0,5 aproximadamente). Realmente, en todos los casos se efectuó el análisis del sólido residual y siempre resultó exento de mercurio.

e) En algunas de las experiencias se observa una disminución final de la pendiente de las curvas, para bajos valores de la razón M/M_0 . No hay que olvidar, sin embargo, que la exactitud de los datos experimentales desciende para pequeños valores de dicha razón, ya que entonces la cantidad M de SHg que resta en el lecho sin reaccionar se obtiene por diferencia entre la cantidad inicial M_0 y el SHg reaccionado, que para dichos pequeños valores de M/M_0 se aproxima mucho a M_0 , siendo por tanto M la diferencia de dos números casi iguales, con la inexactitud que ello lleva consigo.

Al intentar explicar el descenso de la velocidad específica de reacción durante cada experiencia, se consideran como causas posibles las dos siguientes: a) variación de la superficie específica de las partículas de cinabrio; b) formación de una capa inerte alrededor del sulfuro mercuríco.

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-1 a A-5

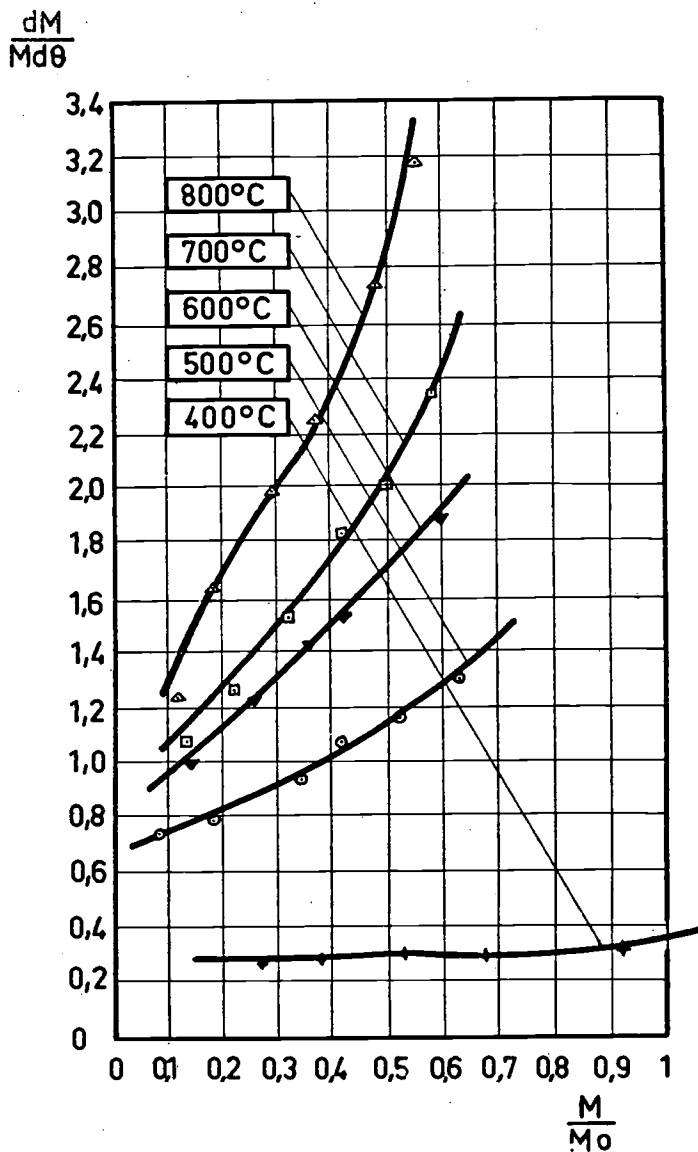


FIG. 6

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O_2 (aire)

Experiencias: A-6 a A-10

$$\frac{dM}{M d\theta}$$

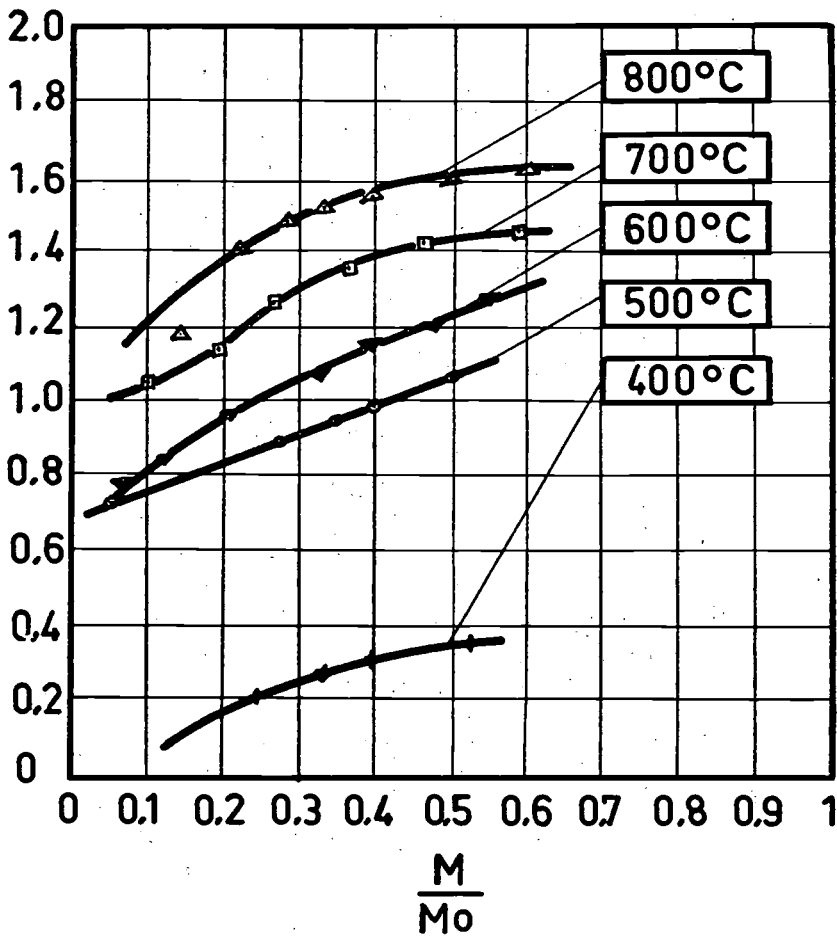


FIG. 7

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-11 a A-15

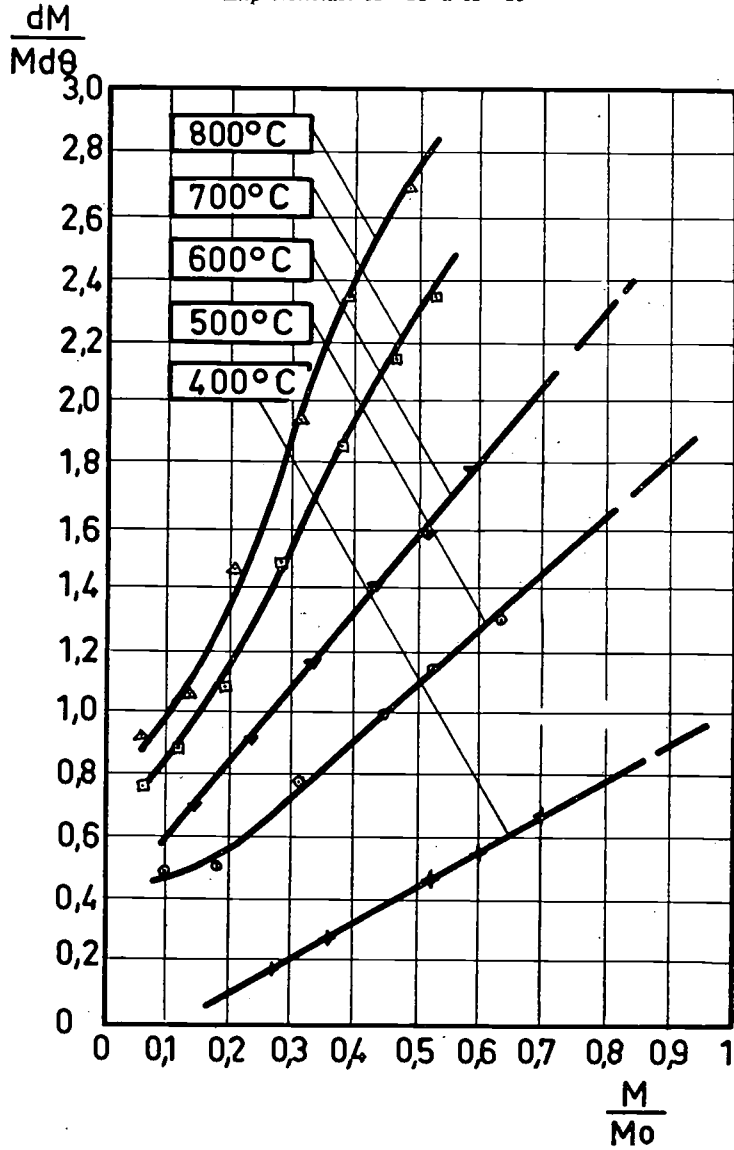


FIG. 8

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

a) *Variación de la superficie específica del sulfuro mercúrico.*—Como en las reacciones heterogéneas la superficie de separación de las fases desempeña un papel fundamental, en un sistema como el nuestro, que contiene partículas sólidas de diversos tamaños, la velocidad de reacción $-dM/d\theta$ pudiera parecer más lógico fuera proporcional a la superficie de las partículas de cinabrio en vez de a la masa M de sulfuro mercúrico, como se supuso anteriormente,

$$-\frac{dM}{d\theta} \propto A \quad [3]$$

o bien,

$$-\frac{dM}{d\theta} = aM \quad [4]$$

representando por a la superficie específica o superficie por unidad de masa de SHg. Es decir,

$$-\frac{dM}{M d\theta} = a \quad [5]$$

Para una partícula individual, la superficie específica crece aproximándose a infinito al consumirse aquella durante la experiencia. En efecto, si se supusiese partículas de SHg cúbicas o esféricas, la superficie específica aumentaría algo más del doble para un 90 % de conversión. Por tanto, sería de esperar que la velocidad específica se doblase, mientras que la realidad es que decrece.

Sin embargo, como el tamaño de partículas utilizado en nuestras experiencias era bastante variable, las partículas pequeñas tenderían a reaccionar más de prisa, obedeciendo a su mayor superficie específica. Por consiguiente, a medida que la experiencia progresase desaparecerían las partículas pequeñas, quedando las mayores, que totalizarían la mayor parte de la masa, pero con superficie específica pequeña. Así las cosas, la superficie específica podría decrecer en vez de aumentar al transcurrir la experiencia. Ahora bien, como de la carga de SHg inicial se eliminaron las partículas inferiores a 150 mallas, no es probable que la superficie específica disminuyese durante las experiencias. Aunque resulta imposible calcu-

lar la variación real de la superficie específica, puede asegurarse que no explicará el descenso de la velocidad específica de reacción.

b) *Formación de una capa inerte alrededor del SHg.*—Es muy probable que el descenso de la velocidad específica se deba al efecto de bloqueo de una capa de ganga que rodea cada partícula de SHg a medida que éstas se van oxidando. Como ya se insinuó anteriormente, la fracción M/M_0 es un índice del espesor de tal capa inerte responsable de la inactividad aparente del SHg. En nuestro caso, tal capa ofrecería resistencia a la difusión del vapor de SHg desde el núcleo central de las partículas hasta el seno del gas a temperaturas elevadas, y quizá la del O_2 desde el seno del gas al núcleo central de SHg de las partículas, si las temperaturas son bajas. Se comprende que a medida que transcurre cada experiencia aumentará el espesor de la capa de ganga bloqueadora y, por tanto, el efecto que se examina.

Deducción de ecuaciones empíricas de velocidad con fines de proyectado. Los datos cinéticos de las figuras 6, 7 y 8 han sido reproducidos en las figuras 9, 10 y 11 en papel doble-logarítmico. Es notable la relación lineal que se observa entre $\log(-dM/Md\theta)$ y $\log(M/M_0)$ a todas las temperaturas y en los tres tipos de cinabrio investigado. Aunque las rectas resultantes tienen diferentes pendientes y ordenadas en el origen, puede advertirse en el caso del cinabrio de 29,5 % de Hg y en el de Chovar, que tanto unas como otras aumentan con la temperatura. Para el cinabrio Bacisco, las ordenadas en el origen aumentan y las pendientes disminuyen con dicha variable. Las desviaciones para valores de M/M_0 inferiores o próximas a 0,1 pueden deberse a la inseguridad de los datos experimentales a que antes se aludió. Veamos si todas las rectas de las figuras citadas pueden ser representadas por una ecuación empírica general de la forma

$$\log \left(-\frac{dM}{M d\theta} \right) = m \log \left(\frac{M}{M_0} \right) + \log K \quad [6]$$

en la que $m = f_1(T)$ y $K = f_2(T)$.

Representadas las pendientes de las rectas frente a la temperatura absoluta en la figura 12, se obtienen sendas rectas. Las ecuaciones de las mismas son:

Cinabrio Almadén 29,5 % Hg	$m = 0,000625 T - 0,051$	[7]
" " "Bacisco"	$m = 0,562 - 0,000371 T$	[8]
" Chovar	$m = 0,0000775 T + 0,585$	[9]

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-1 a A-5

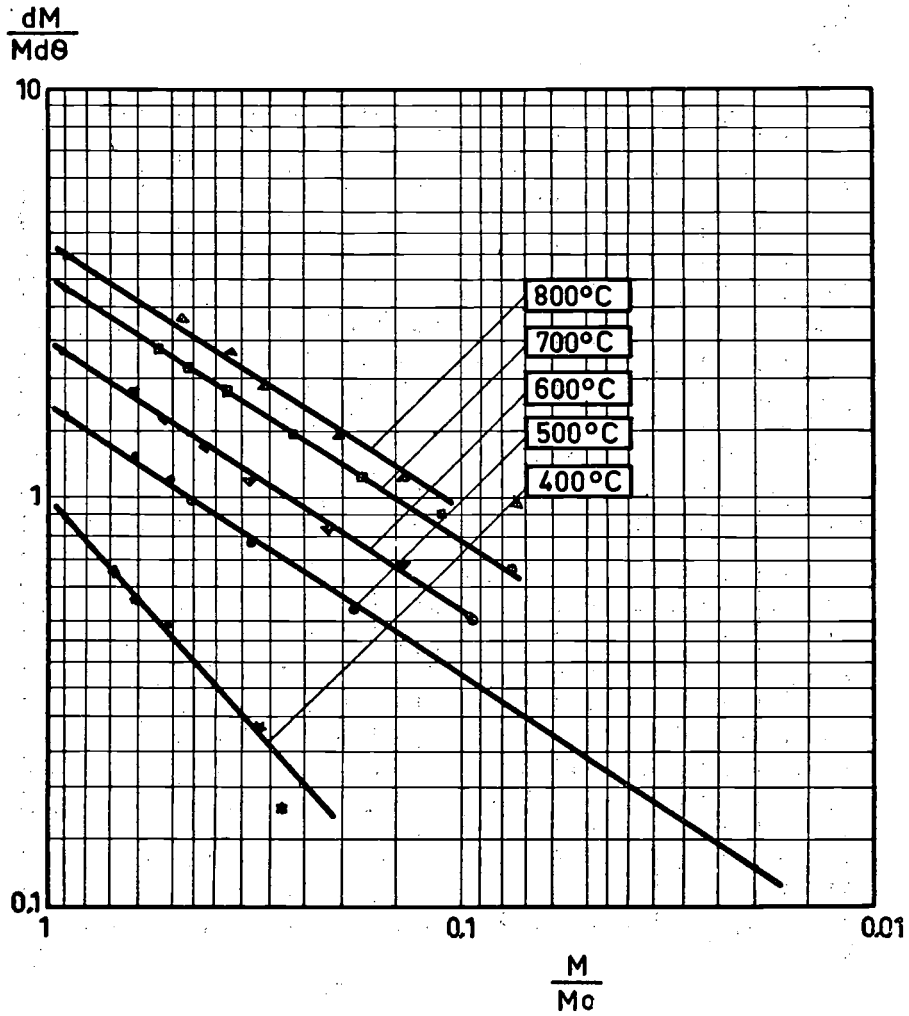


FIG. 9

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-6 a A-10

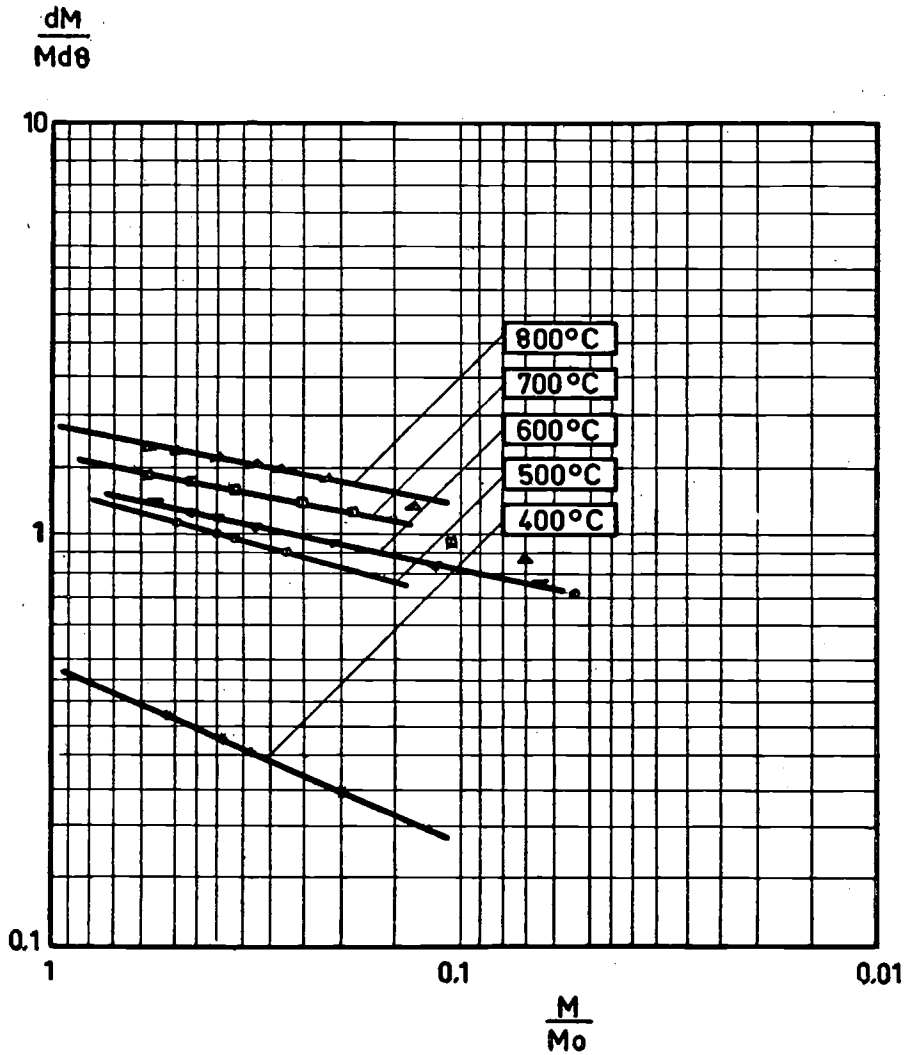


FIG. 10

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: A-11 a A-15

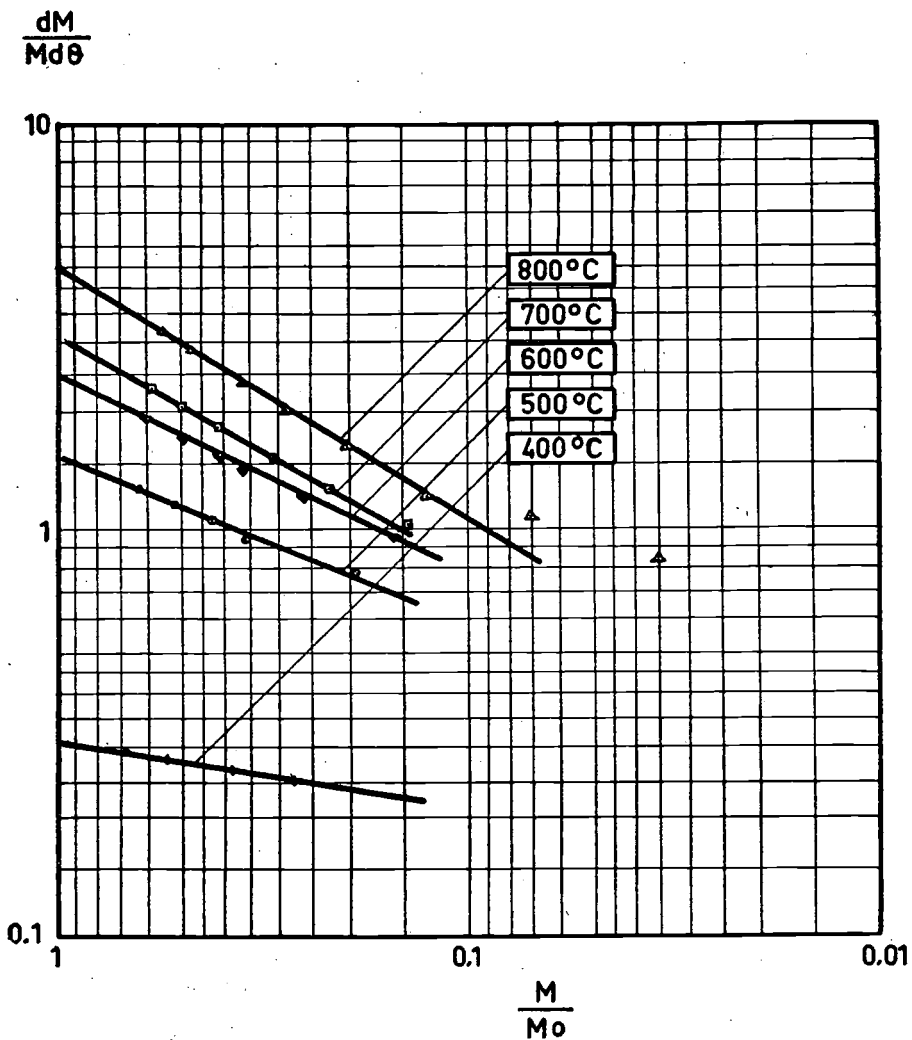


FIG. 11

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

m

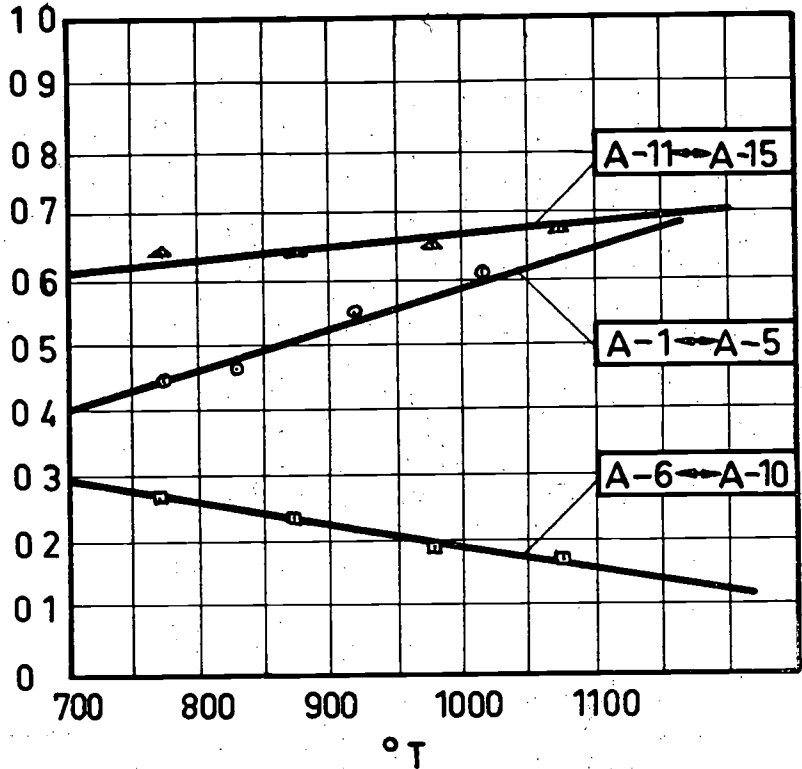


FIG. 12

De la ecuación [6] se deduce que $K = -(dM/Md\theta)$ para $M/M_0 = 1$. Por consiguiente, se calcula K a diferentes temperaturas leyendo los valores extrapolados de la velocidad específica $-dM/Md\theta$ correspondientes a $M/M_0 = 1$. Los valores de K de esta manera deducidos se han representado frente a $1/T$ en la figura 13. Se obtienen también rectas para cada uno de los cinabrios, cuyas ecuaciones son:

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

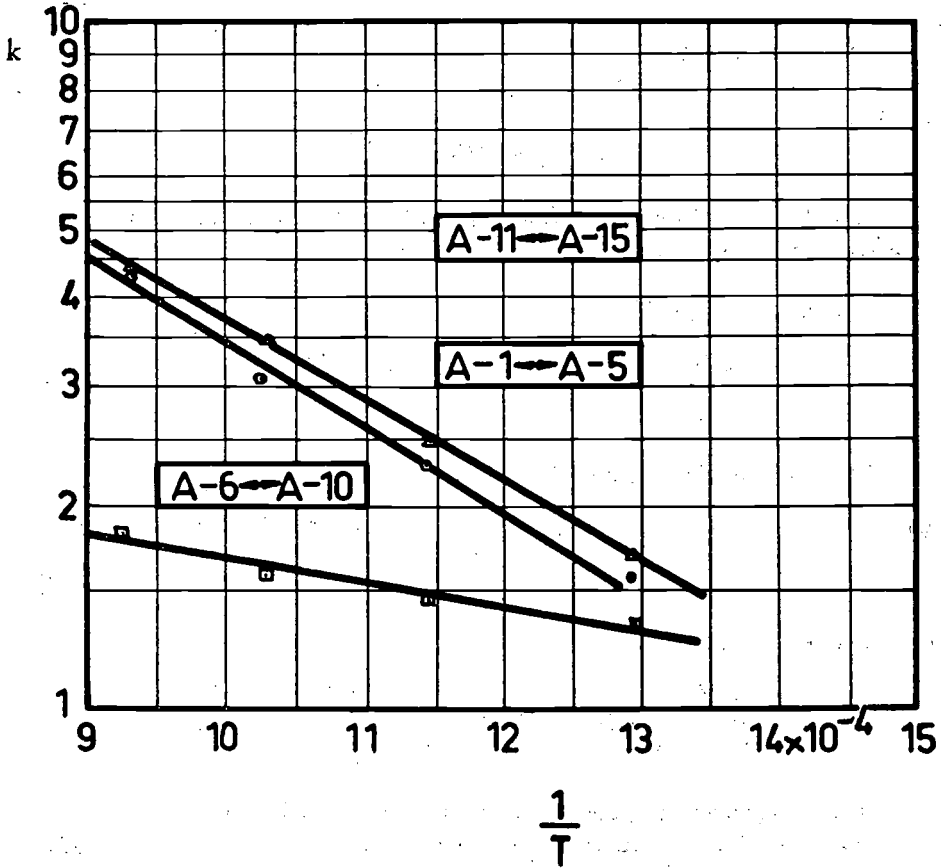


FIG. 13

Cinabrio Almadén 29,5 %:

$$\log K = \log 45,8 - 1125/T$$

o bien,

$$K = (45,8)(10)^{-1125/T} \quad [10]$$

Cinabrio Almadén "Bacisco":

$$\log K = \log 4,2 - 400/T$$

o bien,

$$K = (4,2)(10)^{-400/T} \quad [11]$$

Cinabrio Chovar:

$$\log K = \log 58,1 - 1188/T$$

o bien,

$$K = (58,1)(10)^{-1188/T} \quad [12]$$

La ecuación general [6] podrá expresarse, pues, para cada uno de los cinabrios, de la siguiente forma:

Cinabrio Almadén 29,5 %:

$$-\frac{dM}{M d\theta} = (45,8)(10)^{-1125/T} \left(\frac{M}{M_0} \right)^{0,000625T - 0,051} \quad [13]$$

Cinabrio Almadén "Bacisco":

$$-\frac{dM}{M d\theta} = (4,2)(10)^{-400/T} \left(\frac{M}{M_0} \right)^{0,562 - 0,000371T} \quad [14]$$

Cinabrio Chovar:

$$-\frac{dM}{M d\theta} = (58,1)(10)^{-1188/T} \left(\frac{M}{M_0} \right)^{0,0000775T + 0,585} \quad [15]$$

Estas ecuaciones empíricas representan la relación existente entre la velocidad específica de reacción y la fracción de SHg que resta en el lecho en cada momento durante la tostación de los cinabrios con aire.

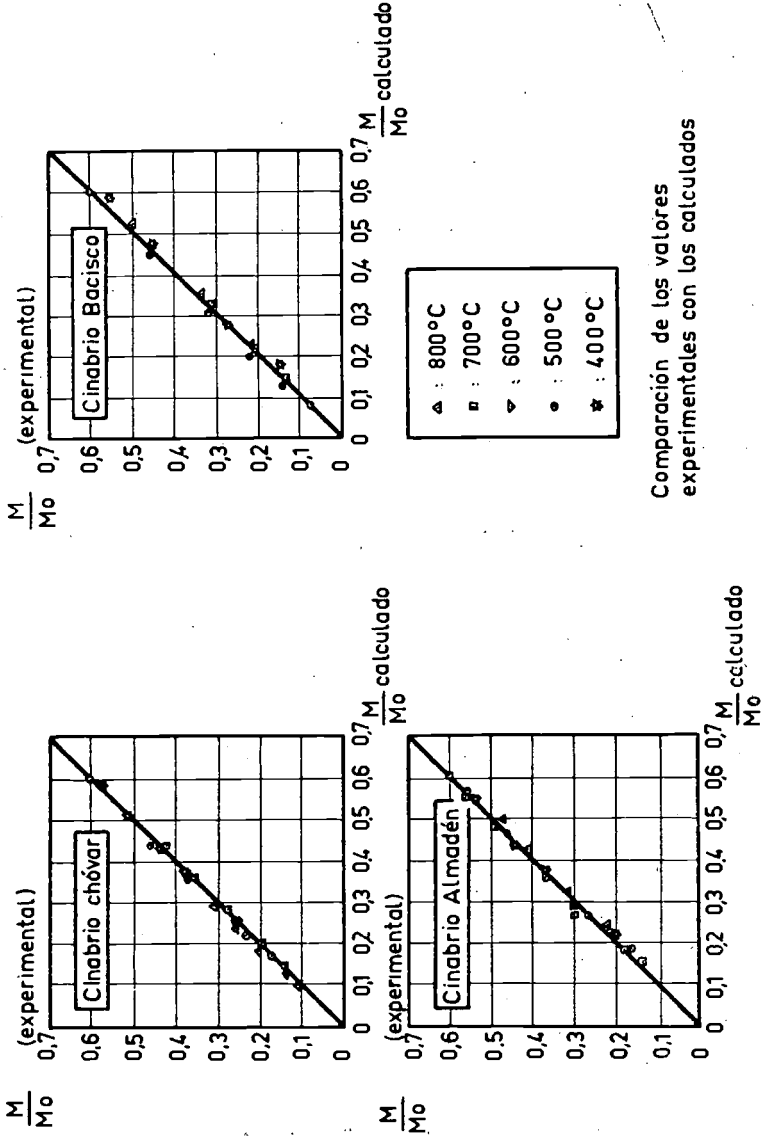
Mediante ellas se han calculado los valores teóricos de M/M_0 , que corresponden a cada velocidad específica de reacción, en el caso de los tres tipos de cinabrio y a las temperaturas de 500, 600, 700 y 800° C ensayadas, comparándose con los valores experimentales en la figura 14, encontrándose una concordancia muy aceptable, y demostrándose con ello la bondad de las ecuaciones deducidas.

Comparando las ecuaciones 10, 11 y 12 con la conocida ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad de reacción

$$K = C e^{-E/RT} \quad [16]$$

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Comparación de los valores experimentales con los calculados



Comparación de los valores experimentales con los calculados

FIG. 14

encontramos los tres siguientes valores para la energía aparente de activación:

Cinabrio Almadén 29,5 %	5.080 calorías por gramo.
” ” “Bacisco”	1.832 ” ” ”
” Chovar	5.185 ” ” ”

II. MECANISMO DE REACCIÓN. INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES.

Efecto de la temperatura.

Ya se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la oxidación fluidizada de tres tipos de cinabrio, deduciéndose ecuaciones empíricas de velocidad que reflejan la influencia de dicha variable. No obstante, consideramos ha de resultar interesante estudiar aquellos datos cinéticos desde un punto de vista más teórico.

Imaginemos una partícula de cinabrio que se oxida progresivamente durante una experiencia. Si se supone que la partícula era inicialmente esférica y que se consumió uniformemente por toda su periferia, al cabo de algún tiempo restará un núcleo esférico de cinabrio inalterado rodeado concéntricamente por una capa de ganga. Si por ser la temperatura suficientemente elevada se acepta el mecanismo de la difusión del vapor de SHg desde el núcleo de la partícula a la fase gaseosa, donde reacciona con el oxígeno, habría que considerar las siguientes etapas al consumirse la partícula de cinabrio: 1) Transmisión de calor hacia el núcleo central de cinabrio. 2) Vaporización del SHg en la superficie del núcleo central, a temperatura constante, cuando ésta sea la adecuada. 3) Difusión del vapor de SHg a través de la capa inerte periférica hasta la superficie de las partículas. 4) Reacción en fase gaseosa del SHg con el O₂.

Descartada la primera de las etapas, por la pequeñez de las partículas y la conductividad calorífica de los sólidos relativamente elevada en estado fluidizado, y dada la rapidez de la reacción química en fase gaseosa, antes aludida, sólo resta la etapa de difusión, como controlante del proceso total, de acuerdo con cuanto se manifestó a propósito de la causa motivadora del descenso de la velocidad específica de reacción. Entonces, si la difusión del vapor de SHg a través de la capa inerte porosa superficial, es la etapa

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

controlante, ¿cómo puede explicarse el considerable efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción?

La velocidad de difusión del vapor de sulfuro mercúrico a través de la capa porosa, puede expresarse así:

$$\frac{d\text{SHg}}{d\theta} = \frac{p_{\text{SHg}} - p'_{\text{SHg}}}{\Delta x} = \frac{DA_m}{\Delta x} (p_{\text{SHg}} - p'_{\text{SHg}}) \quad [17]$$

en la que D =coeficiente de difusión del sulfuro mercúrico a través de la capa inerte porosa; A_m =área superficial media para la difusión de sulfuro mercúrico en un momento dado θ ; x =espesor de la capa inerte en el momento θ ; p_{SHg} =presión de vapor del sulfuro mercúrico en la superficie del núcleo central de cinabrio sin descomponer; p'_{SHg} =presión parcial de vapor del sulfuro mercúrico en la superficie externa de la partícula.

Puesto que no se detectó SHg en el gas de reacción, dada la elevada velocidad de oxidación en la fase gaseosa, puede suponerse que la presión parcial del SHg en la superficie externa de las partículas es nula. Por consiguiente, la ecuación [17] se transformará en

$$\frac{d\text{SHg}}{d\theta} = \frac{DA_m}{\Delta x} p_{\text{SHg}} \quad [18]$$

Si expresamos la velocidad de formación de SHg vapor en la superficie A del núcleo central de cinabrio sin alterar, en la forma de una ecuación, fuerza impulsora/resistencia,

$$\frac{d\text{SHg}}{d\theta} = KA (p_{\text{SHg}}^* - p_{\text{SHg}}) \quad [19]$$

donde K es un factor de proporcionalidad y p_{SHg}^* la presión de equilibrio de SHg a la temperatura de vaporización, de [18] y [19] podremos escribir:

$$p_{\text{SHg}} = \frac{K}{K + DA_m/\Delta x A} p_{\text{SHg}}^* \quad [20]$$

y [18], teniendo en cuenta [20], se transforma en:

$$\begin{aligned} \frac{d \text{SHg}}{d \theta} &= \frac{DA_m}{\Delta x} \frac{K}{K + DA_m / \Delta x A} p_{\text{SHg}}^* = \\ &= \frac{DAK}{K \Delta x \frac{A}{A_m} + D} p_{\text{SHg}}^* \end{aligned} \quad [21]$$

Apliquemos ahora esta ecuación a un sistema experimental que contenga n partículas de cinabrio, cada una con una masa inicial media de SHg, m_0 , fluidizadas en corriente de aire. Sea m la masa de SHg sin reaccionar de cada una de las partículas en un momento dado θ . La masa total de SHg del sistema en dicho momento será, pues, $M = nm$. Según el mecanismo propuesto, la velocidad de oxidación del SHg, $-dM/d\theta$, es igual a la velocidad de liberación de SHg de las partículas

$$-\frac{dM}{d\theta} = n \frac{d \text{SHg}}{d \theta} = n \frac{DAK}{\frac{AK}{A_m} \Delta x + D} p_{\text{SHg}}^* \quad [22]$$

En el caso especial en que $\frac{A}{A_m} K \Delta x$ sea grande comparado con D , la ecuación [22] se reducirá a:

$$-\frac{dM}{d\theta} = \frac{nDA_m}{\Delta x} p_{\text{SHg}}^* \quad [23]$$

ecuación que, por consiguiente, es de esperar se cumpla aproximadamente cuando el espesor de la capa inerte, alrededor del núcleo central de cinabrio, tenga ya un cierto valor, es decir, para valores bajos de M/M_0 .

Si expresamos A_m y Δx en función de m_0 y m :

$$A_m = C_1 (m_0 m)^{1/3} \quad [24]$$

$$\Delta x = C_2 (m_0^{1/3} - m^{1/3}) \quad [25]$$

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

ecuaciones cuyo significado es fácil advertir; sustituyendo estos valores en la ecuación [23]:

$$-\frac{dM}{d\theta} = n \frac{DC_1 (m_0 m)^{1/3}}{C_2 (m_0^{1/3} - m^{1/3})} p_{SHg}^* \quad [26]$$

y dividiendo los dos miembros de [26] por $M_0 = nm_0$, resulta:

$$\begin{aligned} -\frac{dM}{M_0 d\theta} &= nD \frac{C_1}{C_2} \frac{m_0^{1/3}}{\left(\frac{m_0}{m}\right)^{1/3} - 1} \frac{1}{nm_0} p_{SHg}^* = D \frac{C_1}{C_2 m_0^{1/3}} \\ &\cdot \frac{1}{\left(\frac{m_0}{m}\right)^{1/3} - 1} p_{SHg}^* = CD p_{SHg}^* \frac{1}{\left(\frac{M}{M_0}\right)^{-1/3} - 1} \end{aligned} \quad [27]$$

habiendo reemplazado $C_1/(C_2 m_0) = C$ y $m/m_0 = M/M_0$.

Como durante cada experiencia la temperatura permanece constante, también serán constantes p_{SHg}^* y D ; por consiguiente, la ecuación [27] postula una relación lineal entre $dM/(M_0 d\theta)$ y $1/(M/M_0)^{-1/3}$ para valores pequeños de M/M_0 .

Los datos de nuestra investigación con tres tipos de cinabrio han sido representados de este modo en las figuras 15, 16 y 17. En ellas puede apreciarse que la relación lineal prevista por la ecuación [27] se cumple para valores de M/M_0 inferiores a aproximadamente 0,5-0,6. Aunque las rectas no convergen exactamente en el origen de coordenadas, como exige la ecuación [27], lo hacen muy próximo a él. La desviación de los datos para valores de M/M_0 superiores a 0,6, demuestra que dicha ecuación no es aplicable durante la primera parte de las experiencias cuando Δx es pequeño.

Si se acepta para la presión de vapor del SHg la expresión aproximada $p_{SHg} = A' e^{B/T}$ en que A' y B son constantes (son muchos los sólidos cuya presión de vapor se ajusta a tal ecuación), la ecuación [27] se convertirá en:

$$-\frac{dM}{M_0 d\theta} = CD \frac{1}{\left(\frac{M}{M_0}\right)^{-1/3} - 1} A' e^{B/T} \quad [28]$$

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-1 a A-5
Representación de la ecuación (27)

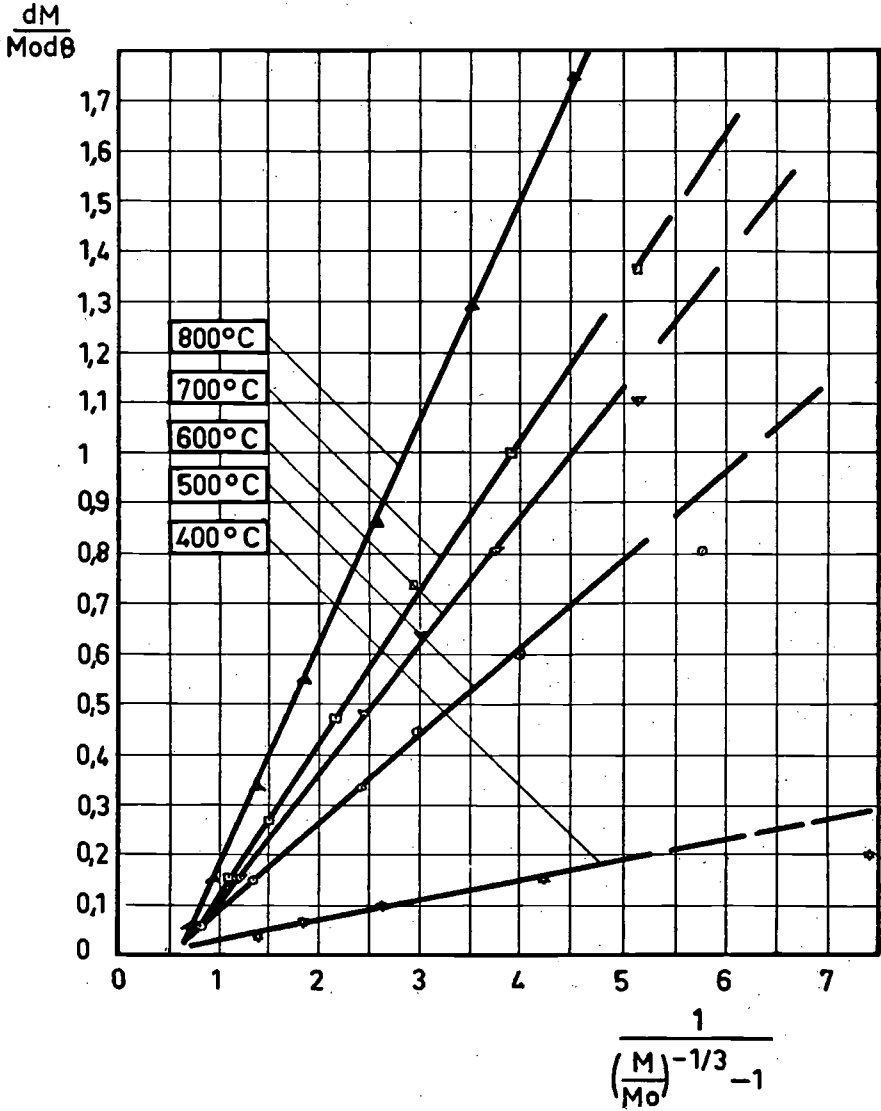


FIG. 15

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
 Experiencias: A-6 a A-10
 Representación de la ecuación (27)

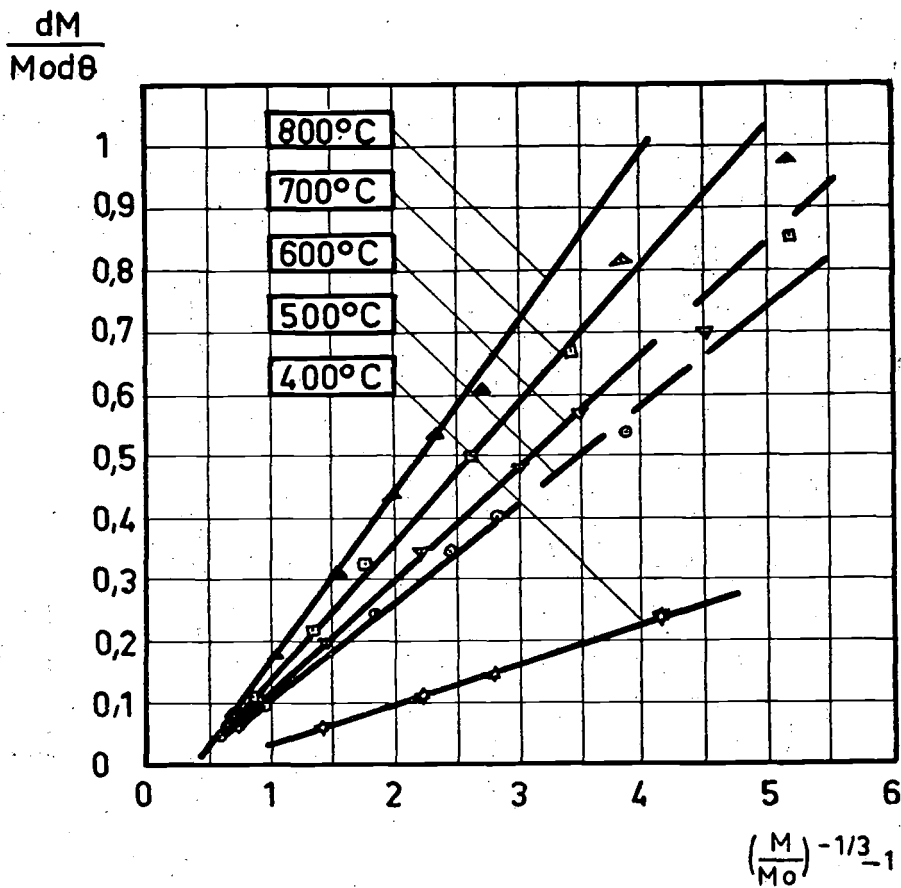


FIG. 16

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
 Experiencias: A-11 a A-15
 Representación de la ecuación (27)

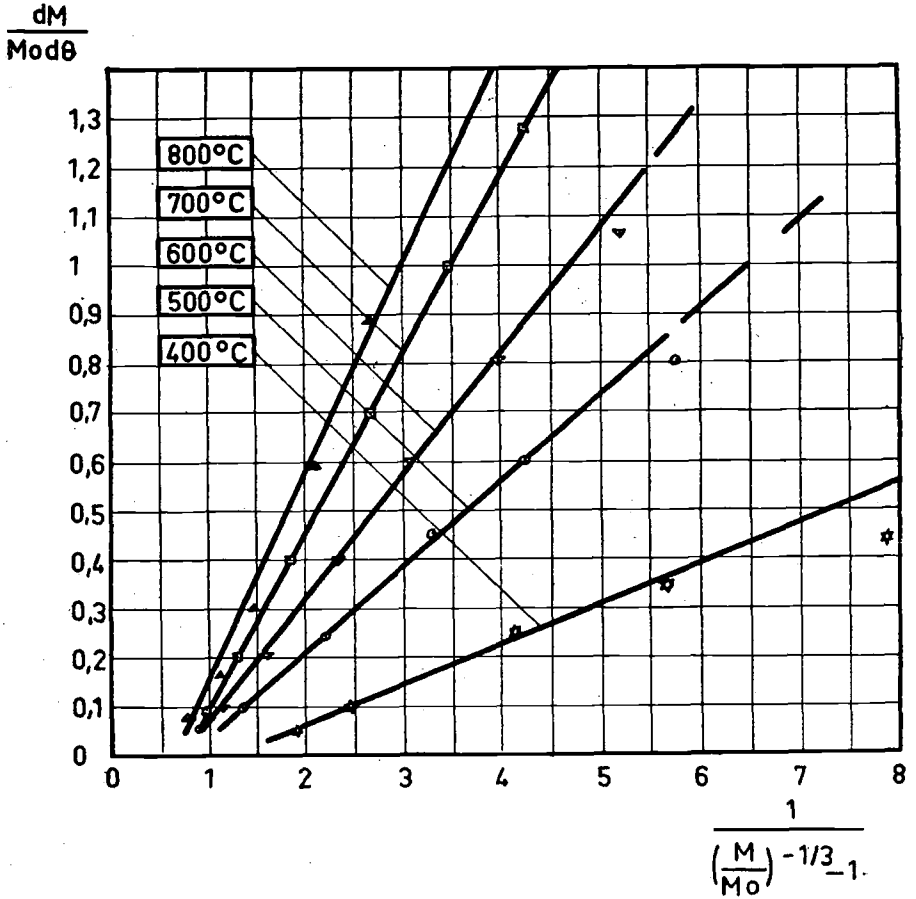


FIG. 17

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

y explicaría que la velocidad de reacción variase exponencialmente con la temperatura, aun cuando la velocidad de difusión gaseosa fuera el factor controlante.

Consideremos ahora la ecuación [22], expresando como antes A , A_m y Δx en función de m y m_0 :

$$\frac{dM}{d\theta} = n \frac{DC_1 m^{2/3} K}{K \left(\frac{m}{m_0}\right)^{1/3} C_2 (m_0^{1/3} - m^{1/3}) + D} p_{\text{SHg}}^* \quad [29]$$

dividiendo los miembros de [29] por $M_0 = nm_0$, resulta:

$$\frac{dM}{M_0 d\theta} = \frac{DC_1 \left(\frac{m}{m_0}\right)^{2/3} K p_{\text{SHg}}^*}{K \left(\frac{m}{m_0}\right)^{1/3} C_2 m_0^{2/3} \left[1 - \left(\frac{m}{m_0}\right)^{1/3}\right] + D m_0^{1/3}} \quad [30]$$

puesto que a cada temperatura pueden suponerse constantes p_{SHg}^* , D y K ,

haciendo $\frac{DC_1 K p_{\text{SHg}}^*}{D m_0^{1/3}} = K_1$, y $\frac{KC_2 m_0^{2/3}}{D m_0^{1/3}} = K_2$, la ecuación [30] toma la forma:

$$\frac{dM}{M_0 d\theta} = \frac{K_1 (m/m_0)^{2/3}}{K_2 (m/m_0)^{1/3} [1 - (m/m_0)^{1/3}] + 1} \quad [31]$$

dividiendo numerador y denominador del segundo miembro de [31] por $(m/m_0)^{2/3}$ y haciendo operaciones, queda:

$$\frac{dM}{M_0 d\theta} = \frac{K_1}{(m_0/m)^{2/3} + K_2 (m_0/m)^{1/3} - K_2} \quad [32]$$

Descomponiendo factorialmente el polinomio denominador del segundo miembro de [32], teniendo en cuenta que $m_0/m = M_0/M$, y haciendo

$$K_3 = \frac{K_2 - \sqrt{K_2(K_2+4)}}{2} \quad \text{y} \quad K_4 = \frac{K_2 + \sqrt{K_2(K_2+4)}}{2}$$

$$-\frac{dM}{M_0 d\theta} = \frac{K_1}{[(M_0/M)^{1/3} + K_3] [(M_0/M)^{1/3} + K_4]} \quad [33]$$

aunque los parámetros K_1 , K_3 y K_4 podrían calcularse fácilmente, a partir de los datos experimentales, por el método de los promedios o de los mínimos cuadrados, bastará fijarse en el

$$K_3 = -\frac{KC_2 m_0^{1/3}}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4D}{KC_2 m_0^{1/3}}} - 1 \right)$$

para advertir que, dada la pequeñez del sumando $\frac{4D}{KC_2 m_0^{1/3}}$ (reiteradamente

confirmada en la práctica), se cometerá escasísimo error suponiéndolo despreciable. Con ello la ecuación [33] se reduce finalmente a:

$$-\frac{1}{\frac{dM}{M_0 d\theta} (M/M_0)^{-1/3}} = \frac{1}{K_1} (M/M_0)^{-1/3} + K_4/K_1 \quad [34]$$

En las figuras 18, 19 y 20 se ha representado $\frac{1}{-\frac{dM}{M_0 d\theta} \left(\frac{M}{M_0}\right)^{-1/3}}$

frente a $(M/M_0)^{-1/3}$, para los tres tipos de cinabrio investigados. Fácilmente se advierte que la representación de los datos experimentales en la forma indicada confirma en todos los casos la relación lineal prevista por la ecuación [34], excepto para valores muy pequeños de M/M_0 , cuando la precisión de dichos datos experimentales es escasa, por las circunstancias ya aludidas.

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: A-1 a A-5

Representación de la ecuación (34)

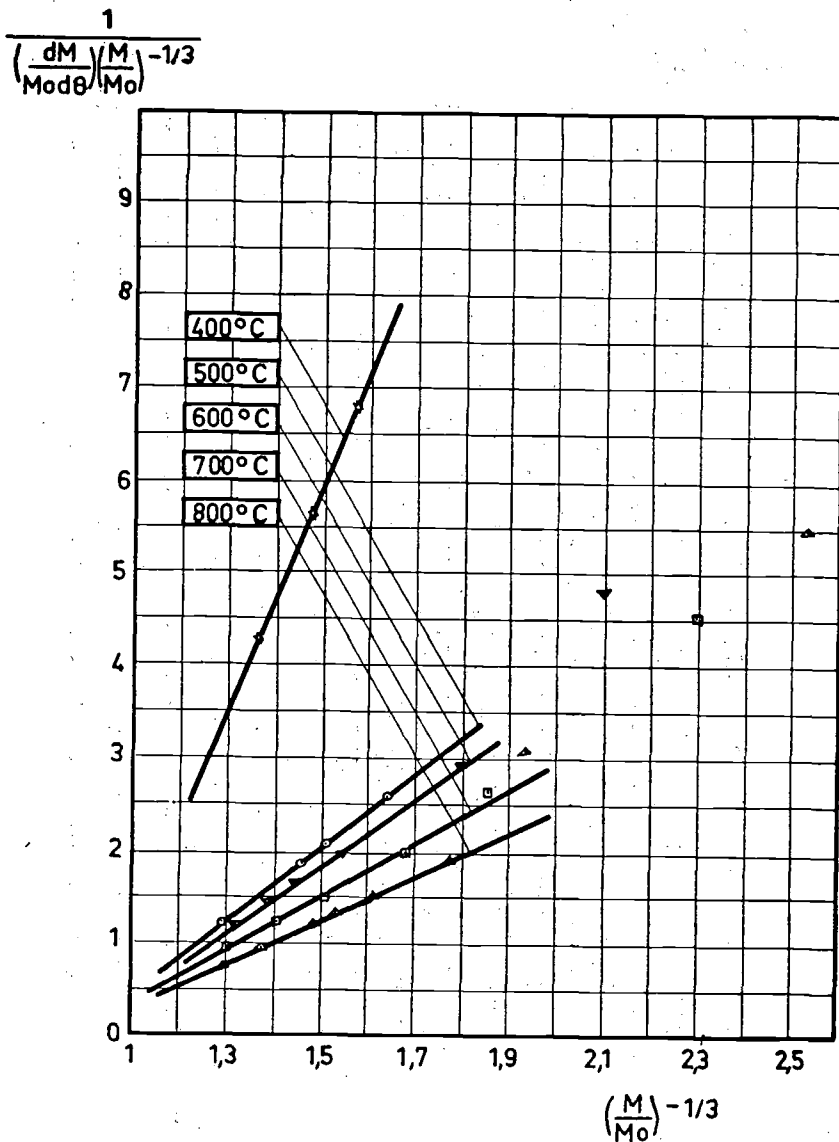


FIG. 18

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-6 a A-10
Representación de la ecuación (34)

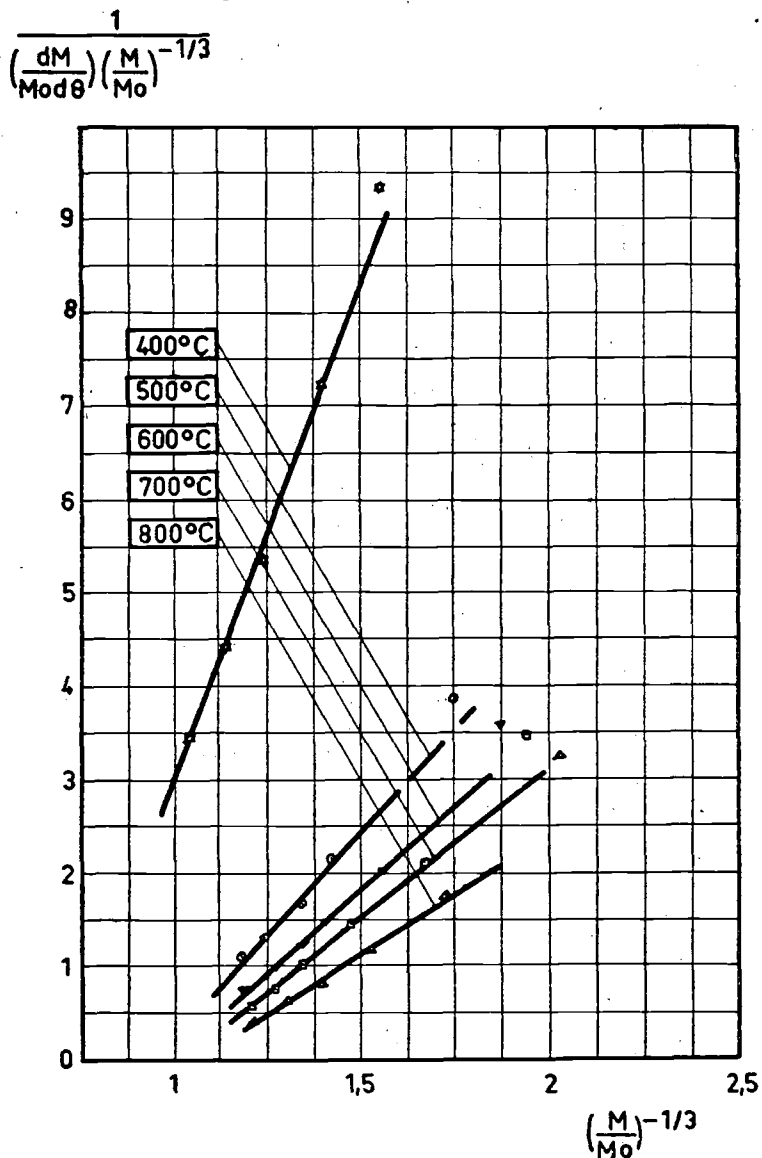


FIG. 19

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
 Experiencias: A-11 a A-15
 Representación de la ecuación (34)

$$\frac{1}{\left(\frac{dM}{Mod\theta}\right)\left(\frac{M}{Mo}\right)^{-1/3}}$$

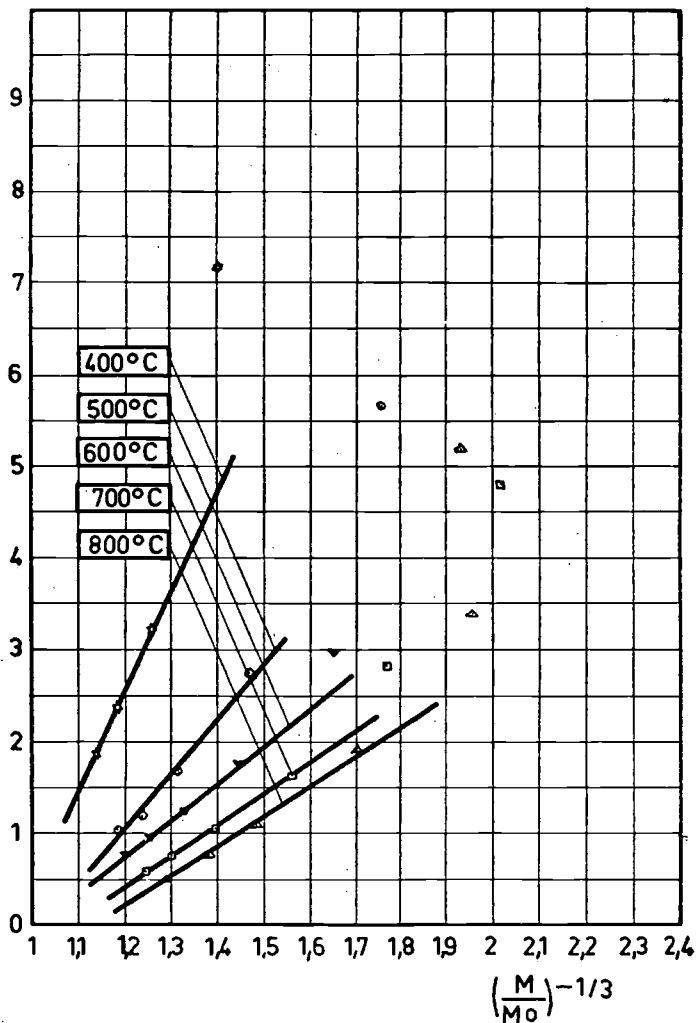


FIG. 20

De los valores de las ordenadas en el origen y de las pendientes de las rectas obtenidas, pueden calcularse los valores de las constantes K_1 y K_2 a distintas temperaturas para cada uno de los tipos de cinabrio. Estos valores se han representado en la figura 21. Con ellos, en las figuras 22, 23 y 24, se ha representado, para cada uno de los tipos de cinabrio, los valores

teóricos — $\frac{1}{dM/M_0 d\theta}$ — calculados con la ecuación [34] frente a los experimentales de la misma magnitud fácilmente deducibles de nuestros datos. La casi perfecta alineación de los puntos sobre las diagonales, demuestra la buena aproximación de las ecuaciones deducidas.

Aunque los razonamientos anteriores ayudan a interpretar los datos experimentales desde un punto de vista teórico, no se pretende que la teoría esbozada sea la única posible.

Efecto del tamaño de partículas.

Si el mecanismo de reacción acabado de proponer fuera acertado, sería de esperar que el tamaño de las partículas de cinabrio ejerciera una influencia apreciable sobre la velocidad de oxidación del SHg.

Se hicieron tres experiencias en idénticas condiciones de todas las variables, excepto el tamaño medio de partículas, que fue, respectivamente, 0,02, 0,03 y 0,04 cm. Aunque por motivos de brevedad no reproducimos los resultados alcanzados, pudo apreciarse que la velocidad de reacción variaba, según era de esperar, con el tamaño medio de partículas, de acuerdo con el mecanismo propuesto, siendo mayor para las partículas más pequeñas y descendiendo ligeramente al aumentar el tamaño de aquéllas.

Aunque la variación de tamaño de partículas fue necesariamente pequeña, a fin de mantenerlo dentro de los límites de buena fluidización, en las experiencias que se detallan a continuación, y en las que se trabajó con partículas de cinabrio de grano grueso y tamaños muy dispares, se encuentra amplia confirmación de estos resultados iniciales.

Efecto de la presión parcial de oxígeno.

Experiencias efectuadas con presiones parciales de oxígeno que oscilaron entre 0,21 y 0,023 atm., manteniendo constante el resto de las variables,

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: A-1 a A-15

Representación de las constantes de la ecuación (34)

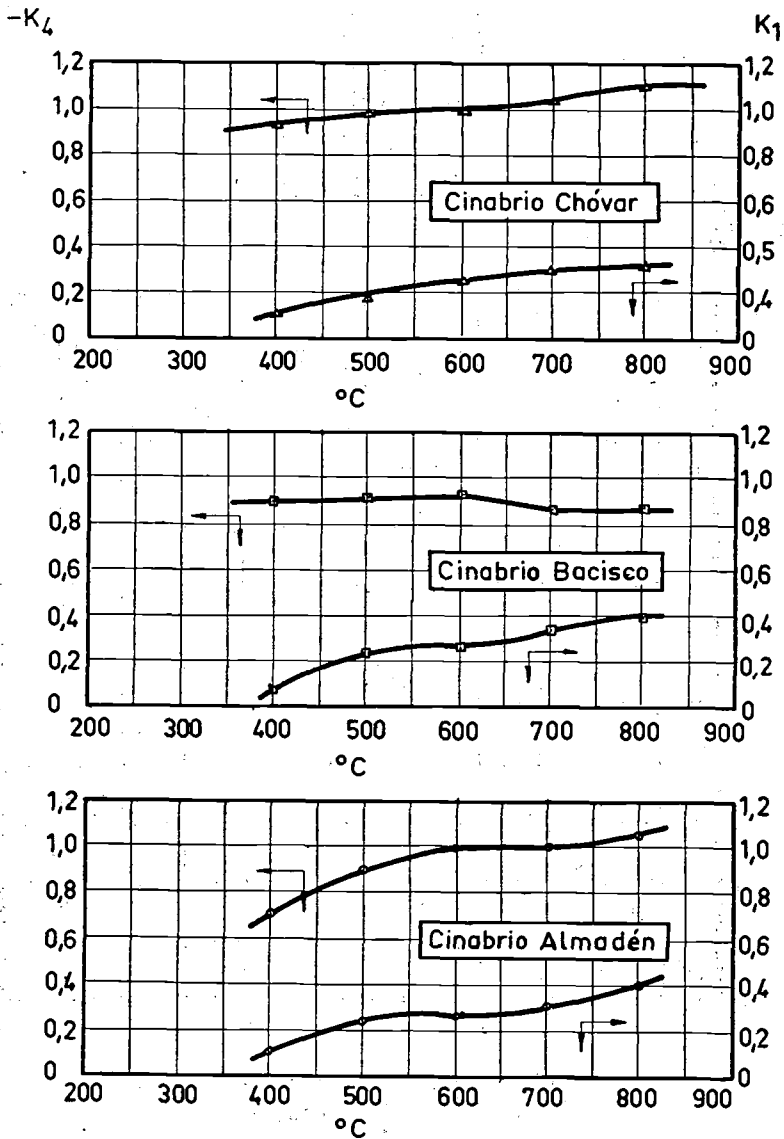


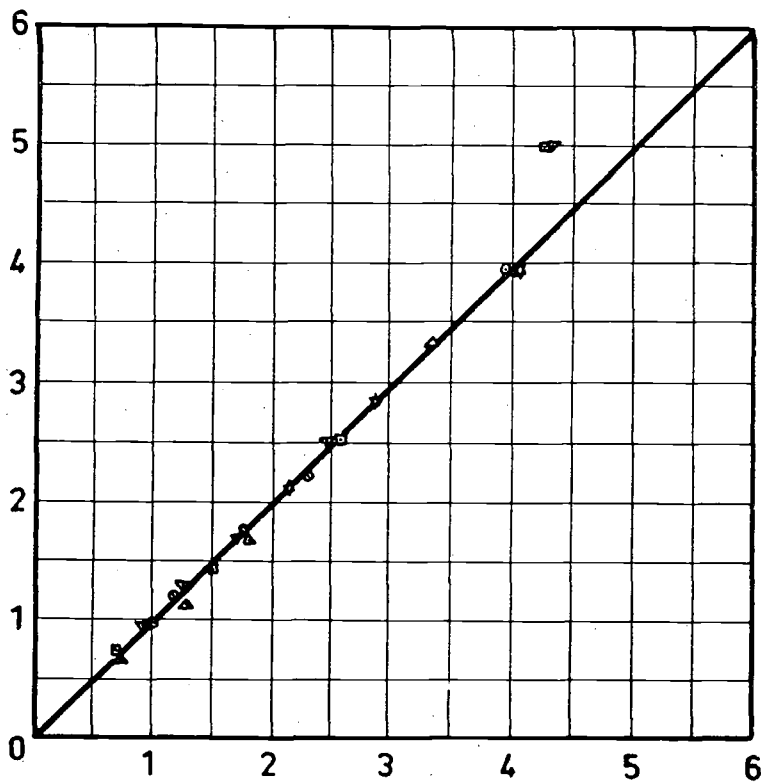
FIG. 21

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
 Experiencias: A-1 a A-5
 Representación de la ecuación (34)

△	: 800°C
□	: 700°C
▽	: 600°C
○	: 500°C
★	: 400°C

$\frac{1}{dM}$
 Modθ



$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^{-2/3} \left(\frac{1}{K_1}\right) + \left(\frac{M}{M_0}\right)^{-1/3} \left(\frac{K_4}{K_1}\right)$$

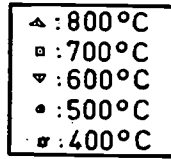
FIG. 22

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

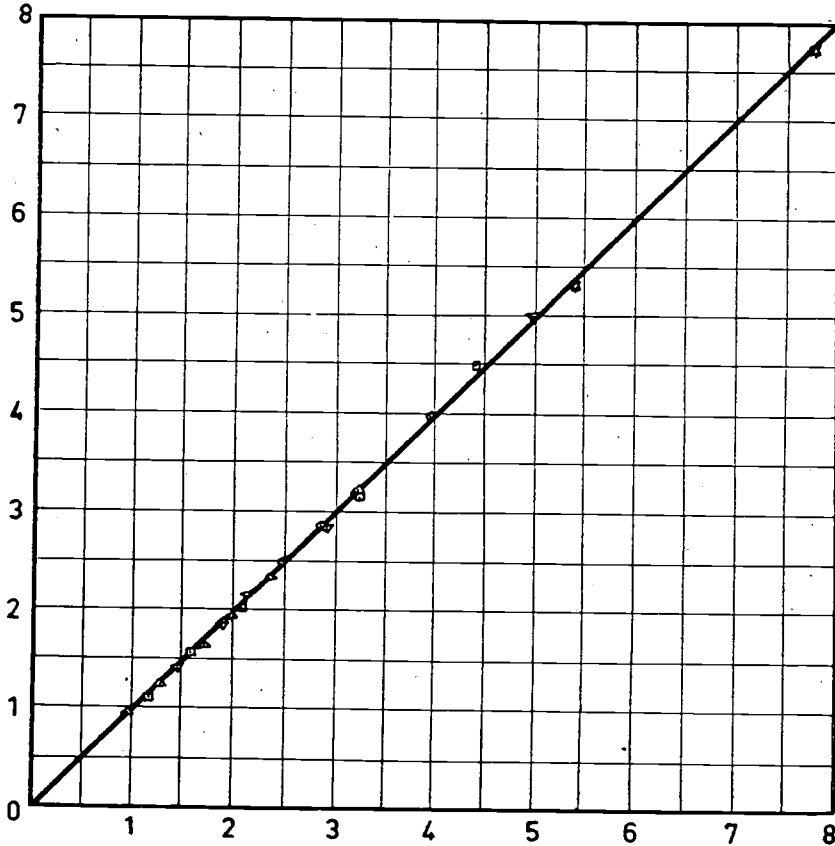
Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: A-6 a A-10

Representación de la ecuación (34)



$$\frac{1}{\text{Mod}\theta} \frac{dM}{dM}$$

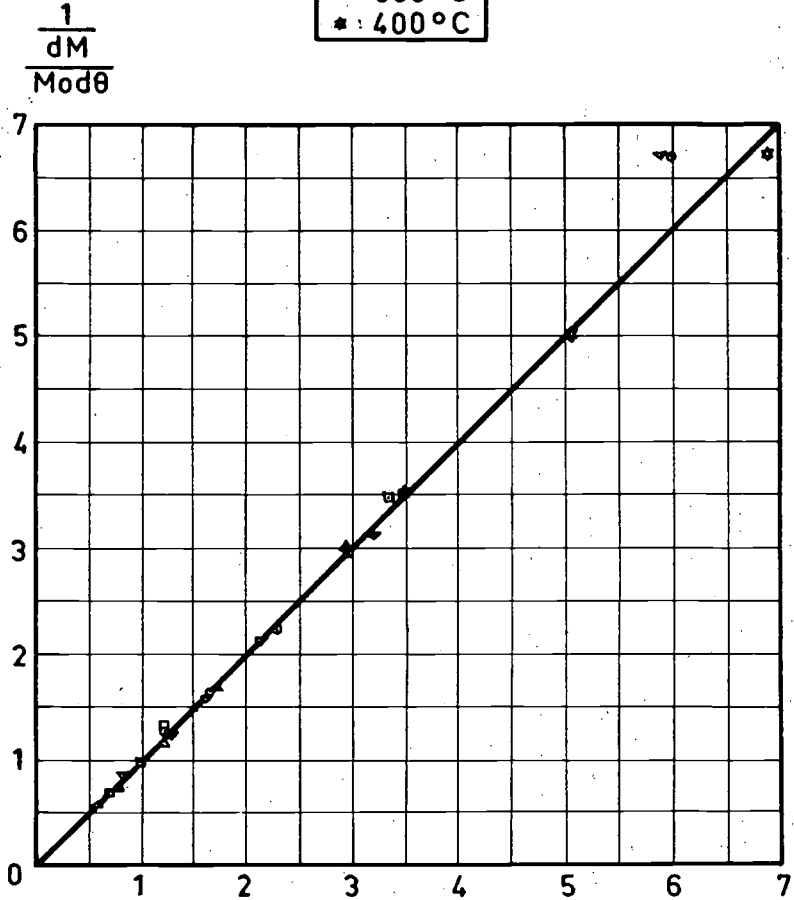
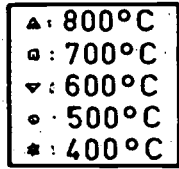


$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^{-2/3} \left(\frac{1}{K_1}\right) + \left(\frac{M}{M_0}\right)^{-1/3} \left(\frac{K_4}{K_1}\right)$$

FIG. 23

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: A-11 a A-15
Representación de la ecuación (34)



$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^{2/3} \left(\frac{1}{K_1}\right) + \left(\frac{M}{M_0}\right)^{-1/3} \left(\frac{K_4}{K_1}\right)$$

FIG. 24

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

pusieron de manifiesto una ligera disminución de la velocidad específica de reacción al decrecer la presión parcial de oxígeno, pero tan pequeña, que puede afirmarse que en tanto la proporción de oxígeno sea superior a la estequiométricamente necesaria, su influencia sobre la velocidad de reacción será muy reducida.

Efecto de la velocidad del gas fluidizante.

Dentro de los límites impuestos por una fluidización aceptable del cinabrio (3,6-9,05 cm/seg.), no pudo apreciarse influencia definida alguna de esta variable.

Efecto de la naturaleza del cinabrio.

Experiencias realizadas en idénticas condiciones de todas las variables con los tres tipos de cinabrio estudiados, hicieron patente la lógica influencia de la naturaleza del mineral. En efecto, tal circunstancia era de esperar si el mecanismo de reacción, con un proceso de difusión controlante, era correcto, pues la resistencia opuesta por la capa externa de ganga dependerá íntimamente de la naturaleza de ésta.

La velocidad específica de reacción resultó máxima para el cinabrio de Chóvar, a pesar de su escasa riqueza en mercurio. Por tratarse de un mineral consistente en areniscas de la era secundaria con impregnaciones superficiales de SHg, aglomeradas con cemento margoso, presenta un conjunto deleznable y poroso que ofrecerá poca resistencia a la difusión del vapor de SHg.

En el caso del "Bacisco" y del cinabrio rico, ambos de análoga naturaleza, cuarcitas parcialmente fundidas, muy compactas, de la era primaria, la mayor velocidad específica que se observó en el cinabrio rico para valores elevados de M/M_0 , habría que atribuirle probablemente a la considerable diferencia de concentración de SHg en su seno, que al desprenderse dejaría una capa externa de ganga más porosa. En cambio, para pequeños valores de M/M_0 , las velocidades específicas para ambos cinabrios se igualaron.

Efecto de la naturaleza del oxidante.

Finalmente, se hicieron cuatro experiencias utilizando Fe_2O_3 como agente oxidante y CO_2 como gas fluidizante. No se pretendió con ellas un estudio

de la reacción entre el SHg y el Fe_2O_3 , sino simplemente comparar su velocidad de reacción con la correspondiente a la que se desarrolla entre el SHg y el O_2 , con miras a la posible utilización de dicho oxidante, con vapor de agua recalentado como medio fluidizante, para la tostación del cinabrio.

Aparte de observar la lógica influencia de la temperatura y advertir que todas las curvas $dM/Md\theta$ frente a M/M_0 cortaban al eje de ordenadas en puntos correspondientes a valores todavía apreciables de la velocidad específica de reacción (efectivamente, el análisis de todos los sólidos residuales demostraba la ausencia de mercurio), se dedujo que la velocidad específica de reacción era muy inferior a la correspondiente a las experiencias con oxígeno.

Hornos industriales.

Mediante los datos obtenidos se calcularon las dimensiones y superficies de calefacción necesarias (haz de tubos por cuyo interior circularían gases de combustión calefactores, situado en el seno del lecho) de hornos para la tostación de cantidades industriales de los tres cinabrios estudiados.

Para la obtención de 15 toneladas/día de mercurio, a partir de 48 toneladas/día de cinabrio rico, se requeriría un horno de 2,54 m. de diámetro y 3,5 m. de altura, trabajando a 600°C y con haz de 31 tubos de acero verticales de 40/45 mm., que bastarían para transmitir las 200.000 Kcal/hr que aproximadamente se necesitarían.

Para la misma producción de 15 toneladas/día de mercurio a partir de 300 toneladas/día de cinabrio "Bacisco", las dimensiones del horno para una temperatura de tostación de 600°C habrían de ser: 2,54 m. de diámetro y 6,7 m. de altura. El haz de tubos de calefacción habría de constar de unos 130 tubos de acero verticales de 55/60 mm., a fin de poder transmitir las 1.700.000 Kcal/hr necesarias en este caso.

La obtención de 5 toneladas/día de mercurio a partir de 1.100 toneladas/día de cinabrio de Chóvar exigiría un horno de 3 m. de diámetro y 9 m. de altura, para una temperatura de tostación de 600°C , con un haz de 370 tubos verticales de acero de 55/60 mm., para transmitir las 6.550.000 Kcal/hr necesarias para este cinabrio.

Se advertirán las crecientes dificultades de explotación a medida que disminuye la riqueza del mineral, dificultades que obligarían a un detenido

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

estudio sobre el posible aprovechamiento del calor sensible de los gases de combustión residuales, para que el posible proceso resultase económicamente viable.

III. PARTÍCULAS DE GRANO GRUESO DE CINABRIO QUE ATRAVIESAN UN LECHO FLUIDIZADO DE PARTÍCULAS INERTES

En el curso de nuestra investigación sobre tostación fluidizada del cinabrio advertimos una nueva posibilidad que podría resultar interesante: Quizá partículas de cinabrio de tamaño análogo al utilizado en los hornos mecánicos convencionales (alrededor de 2 cm. de diámetro), al descender por su mayor peso a través de un lecho fluidizado de ganga del mineral (mineral agotado) o de algún otro material (Fe_2O_3 , etc.), de altura adecuada que actuase simplemente como medio transmisor de calor, llegasen al fondo del reactor totalmente libres de mercurio, que habrían perdido a temperatura conveniente y uniforme, que evitaría tuviesen lugar reacciones secundarias. Todo ello sin tener que recurrir a trituraciones extremas de la totalidad del mineral.

Se han estudiado las principales características y posibilidades de este proceso.

Se utilizó el mismo aparato e igual técnica experimental que en nuestras anteriores experiencias, excepto que la carga de partículas de cinabrio virgen se realizaba por la parte superior del reactor, para permitir que las partículas gruesas pudieran atravesar la totalidad del lecho fluidizado. La duración máxima de cada experiencia venía limitada por el tiempo de sedimentación de las partículas a través del lecho fluidizado, que se conocía para cada tamaño y densidad del lecho, por experiencias previas de sedimentación realizadas en frío en tubo de vidrio de igual diámetro que el reactor experimental, tanto con partículas de cinabrio virgen como con partículas de igual tamaño de cinabrio agotado, puesto que en su descenso las partículas de cinabrio pasarían de una condición a otra.

Además, para asegurar que el mercurio condensado en el tren receptor era producido solamente cuando la partícula descendía a través del lecho fluidizado, se dispuso un sistema de refrigeración con agua en la zona más baja del reactor (cono de la base y tubo de descarga soldado a él), a fin de conseguir que la temperatura de las partículas en esa región, ya fuera del lecho fluidizado, fuera inferior a la de vaporización del SHg y detener así bruscamente la reacción del posible sulfuro residual en dichas partículas. Siempre se realizó un análisis del mercurio residual en las partículas gruesas sedimentadas (fácilmente separables del resto del lecho por simple tamizado) para poder así realizar el balance de mercurio (el sólido del lecho fluidizado siempre se mostró exento de Hg).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS MISMOS

Se utilizó siempre cinabrio rico de Almadén (29,5 % de Hg) y un intervalo de tamaños de partículas comprendido entre 0,217 y 1,5 cm.

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 25, 26 y 27. En ordenadas se ha representado la fracción M/M_0 de SHg que resta en el lecho en cada momento, y en abscisas el tiempo transcurrido θ en minutos. Cada curva se refiere a una experiencia conducida del modo indicado y en las condiciones que se especifican.

En cuanto a la precisión de los datos, nos referimos a lo ya dicho anteriormente.

En las figuras indicadas puede apreciarse cualitativamente el efecto lógico de la temperatura, así como el del tamaño de las partículas: al descender la temperatura y aumentar el tamaño de partículas aumenta el tiempo necesario para alcanzar un mismo agotamiento del SHg inicialmente en el lecho; es decir, disminuye la velocidad de reacción.

También en esta ocasión la velocidad específica de reacción $-dM/Md\theta$ constituirá la base más lógica de comparación, máxime si se piensa que al tratarse de partículas de cinabrio de tamaño relativamente grande si se compara con los tamaños fluidizables, será mucho más reducido el intervalo de tamaños con que se trabaja, desapareciendo, por tanto, uno de los principales factores, el de la heterogeneidad de tamaño, que motivan la desviación de la constancia de la citada velocidad específica de reacción. Asimismo adoptaremos como segundo parámetro frente al que representar la velocidad específica, la fracción M/M_0 de SHg que resta en el lecho, más representativa del estado del mismo que el tiempo transcurrido.

En la figura 28 se han representado las velocidades específicas de reacción frente a la fracción de cinabrio en el lecho para las experiencias B-2, B-4, B-9, B-11 y B-13, realizadas todas a 700° C. La figura 29 corresponde a la misma representación de las experiencias B-3, B-5, B-7, B-10, B-12 y B-14, todas desarrolladas a 800° C.

Al observar estas curvas resaltan los siguientes hechos:

i) Las curvas empiezan por un tramo descendente, cuya pendiente disminuye al crecer el tamaño de partículas, haciéndose prácticamente horizontal para los tamaños máximos, terminando por ascender ligera, pero claramente, cuando el cinabrio se agota.

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5

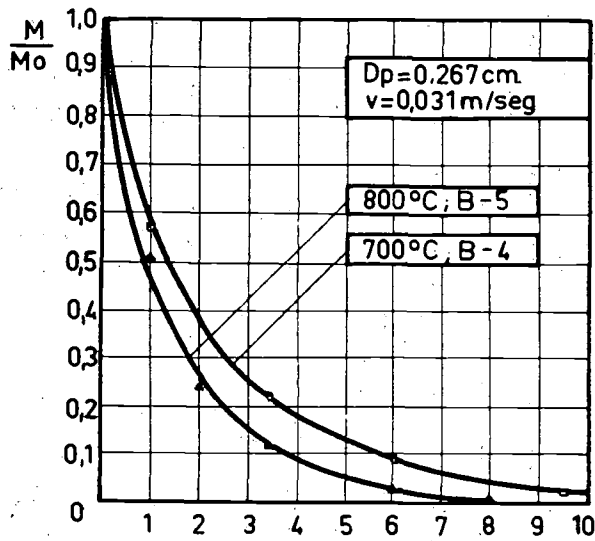
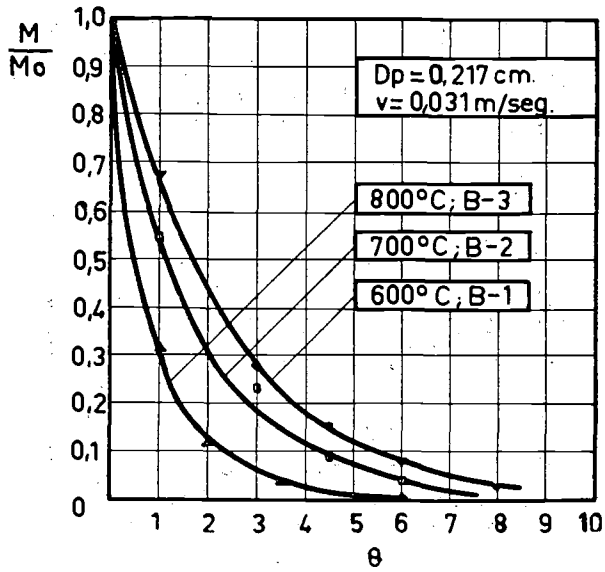


FIG. 25

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
 Experiencias: B-6, B-7, B-8, B-9 y B-10

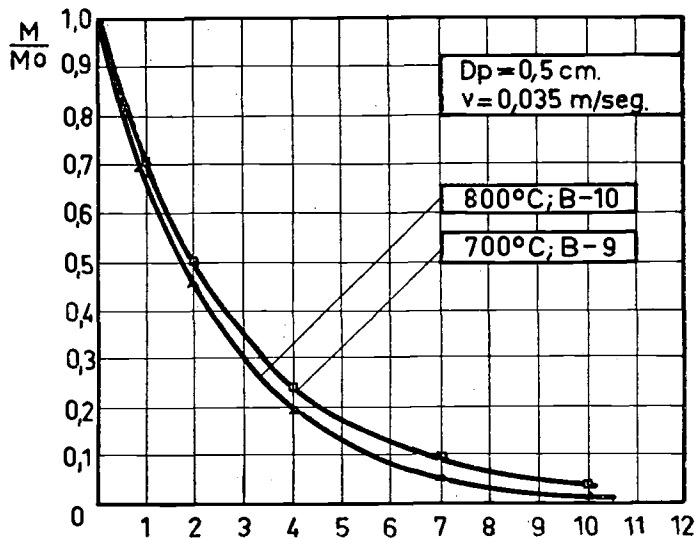
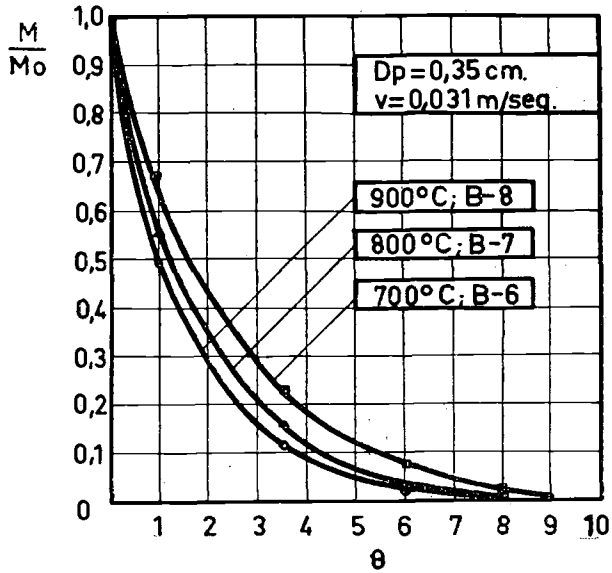


FIG. 26

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: B-11, B-12, B-13 y B-14

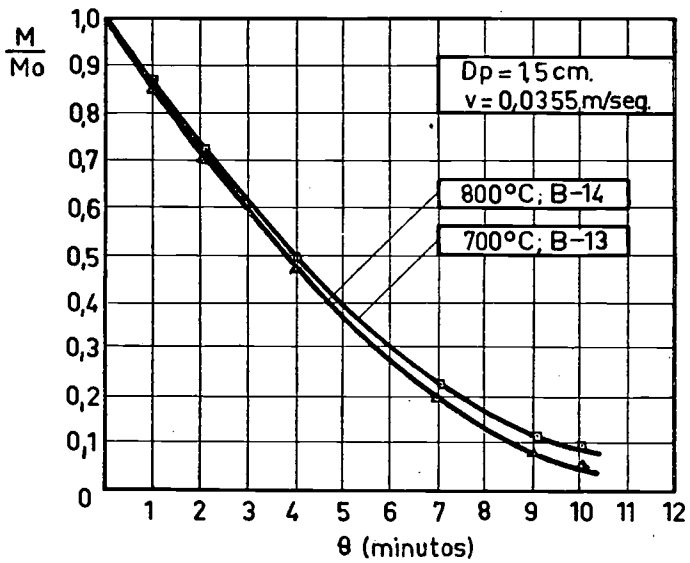
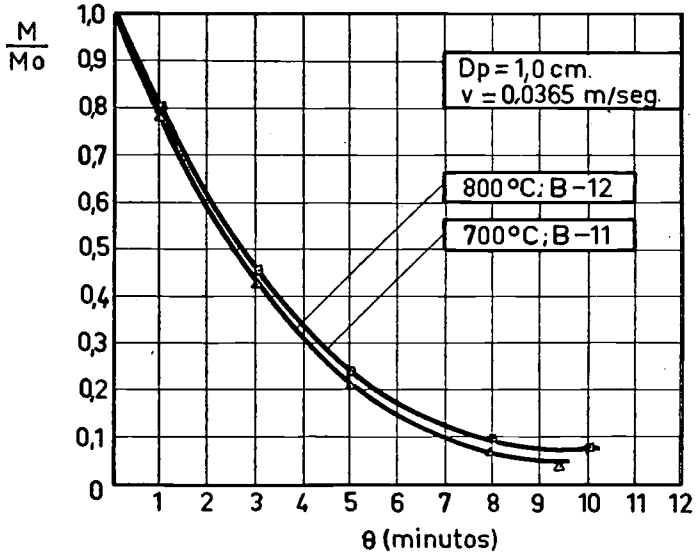


FIG. 27

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: B-2, B-4, B-9, B-11 y B-13

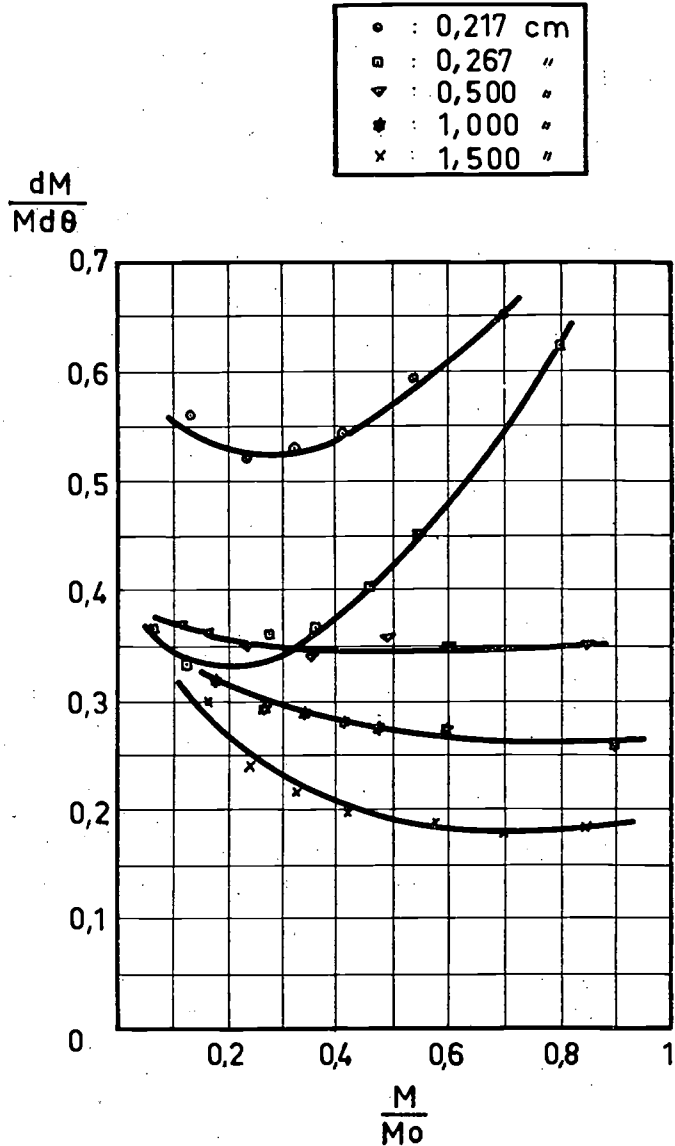


FIG. 28

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O_2 (aire)

Experiencias: B-3, B-5, B-7, B-10, B-12 y B-14

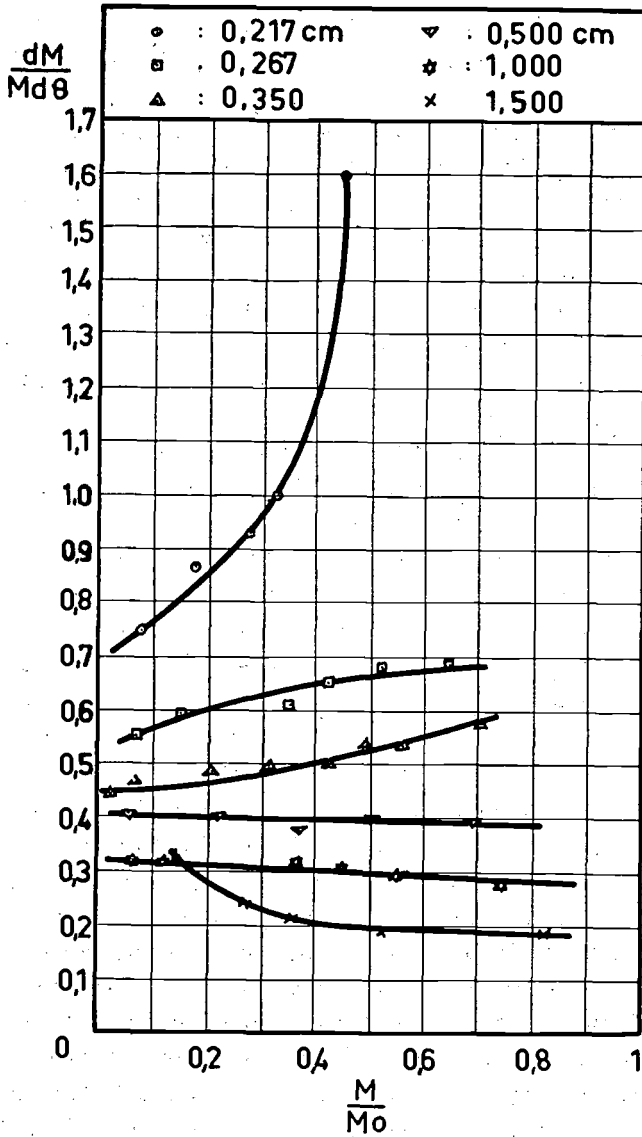


FIG. 29

ii) Es manifiesta la influencia del tamaño de partículas. La reacción transcurre con mayor rapidez cuanto menor es el tamaño de las mismas.

(No se incluyeron en las citadas figuras 28 y 29 las experiencias A-4 y A-5, realizadas a 700 y 800°, respectivamente, pero con partículas fluidizables, precisamente a causa de que por su mayor velocidad desbordaban los límites de las figuras).

En la primera parte de esta investigación, desarrollada con partículas de cinabrio de tamaño fluidizable, se observaba que la velocidad específica de reacción descendía sin excepción a medida que el proceso transcurría, observándose solamente en algunos casos un descenso final de la pendiente de las citadas curvas.

Entre las posibles causas de tal descenso, se indicó como más probable la formación de una capa inerte alrededor de los núcleos centrales de SHg, que ofrecería resistencia a la difusión del vapor de SHg desde el núcleo central de las partículas hasta el seno del gas, y que el crecer progresivamente durante cada experiencia determinaría aquel descenso.

La disminución de la pendiente de las citadas curvas en algunos casos, no fue discutida por considerar dudoso su significado, debido a la inexactitud inherente a los datos experimentales hacia el final de las experiencias, cuando la proporción de SHg había descendido considerablemente.

Al desarrollar entonces una teoría basada en la difusión de vapor de SHg a través de la capa inerte bloqueadora, progresivamente de mayor espesor, anticipábamos que precisamente esperábamos encontrar una confirmación de la misma, al estudiar el descenso de estas partículas de considerable tamaño, en el seno del lecho fluidizado.

Las curvas ascendentes ahora encontradas ¿están en desacuerdo con dicha teoría, que presupone y explica curvas descendentes?

Al tratar de encontrar una explicación plausible para este aparente desacuerdo, pensamos en una circunstancia que a nuestro juicio podía explicar y armonizar los hechos: Un posible desmoronamiento de las partículas grandes descendentes, que al fraccionarse determinarían un aumento de la superficie externa (en la primera parte ya se consideró detenidamente la posible influencia de la variación misma de la superficie específica de SHg) de aquéllas y una disminución de los espesores de las capas bloqueadoras, con el consiguiente aumento de la velocidad específica de reacción. En efecto, un examen de todas las fracciones de partículas agotadas utili-

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

zadas en estas experiencias y que previsoriamente se conservaron, puso de manifiesto los siguientes hechos:

a) Todas las fracciones de partículas agotadas aparecían con una considerable heterogeneidad de tamaño, en contraste con la homogeneidad de la fracción alimentada, conservándose sólo un número muy limitado de partículas con tamaño semejante al inicial de entrada en el lecho.

b) Bastaba oprimir suavemente entre los dedos la mayoría de las partículas grandes agotadas, para que se desmoronaran por completo, poniendo de manifiesto su carácter deleznable, en contraste con la firmeza y resistencia mecánica inicial de las partículas originales, que obligó para su preparación al empleo de medios de percusión muy enérgicos.

Indudablemente, las partículas al perder su contenido de SHg (29,5 % Hg), quedan con estructuras más o menos porosas, deleznales, que en su descenso, sometidas a los impactos de las partículas del lecho fluidizado, se van fraccionando. Este fraccionamiento será tanto más factible cuanto mayor sea el SHg perdido por las partículas. En la primera parte de su recorrido, la subdivisión de las partículas será de poca importancia, aunque quizá de la suficiente para que el incremento de velocidad específica que tal hecho acarrea compense el descenso de la misma, que de otra forma se produciría (y que en realidad se produce, sobre todo con partículas de los tamaños mínimos), mientras que hacia el final, para fracciones pequeñas de SHg, la subdivisión será mucho mayor, compensando con creces el aumento de espesor de la capa bloqueadora en otras partículas que no se rompen, y determinando el aumento de la velocidad específica de reacción que indefectiblemente se produce hacia el final de las experiencias, aumento que es tanto más pronunciado cuanto mayor sea el tamaño inicial de las partículas utilizadas.

De acuerdo con la teoría de la difusión del vapor de SHg a través de una capa inerte bloqueadora, en las figuras 30 y 31 se ha representado

$\frac{dM}{M_0 d\theta}$ frente a $\frac{1}{(M/M_0)^{-1/3} - 1}$ para todas las experiencias representadas en las figuras 28 y 29.

Como postula la ecuación [27] los correspondientes valores se alinean sobre rectas para valores de M/M_0 inferiores a 0,40 ó 0,50. Las rectas resultantes pasan por el origen de coordenadas, como exige la ecuación [27], o por un punto muy próximo a él.

CARLOS PAYÁ RIBRA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: B-2, B-4, B-6, B-9, B-11 y B-13

Representación de la ecuación (27)

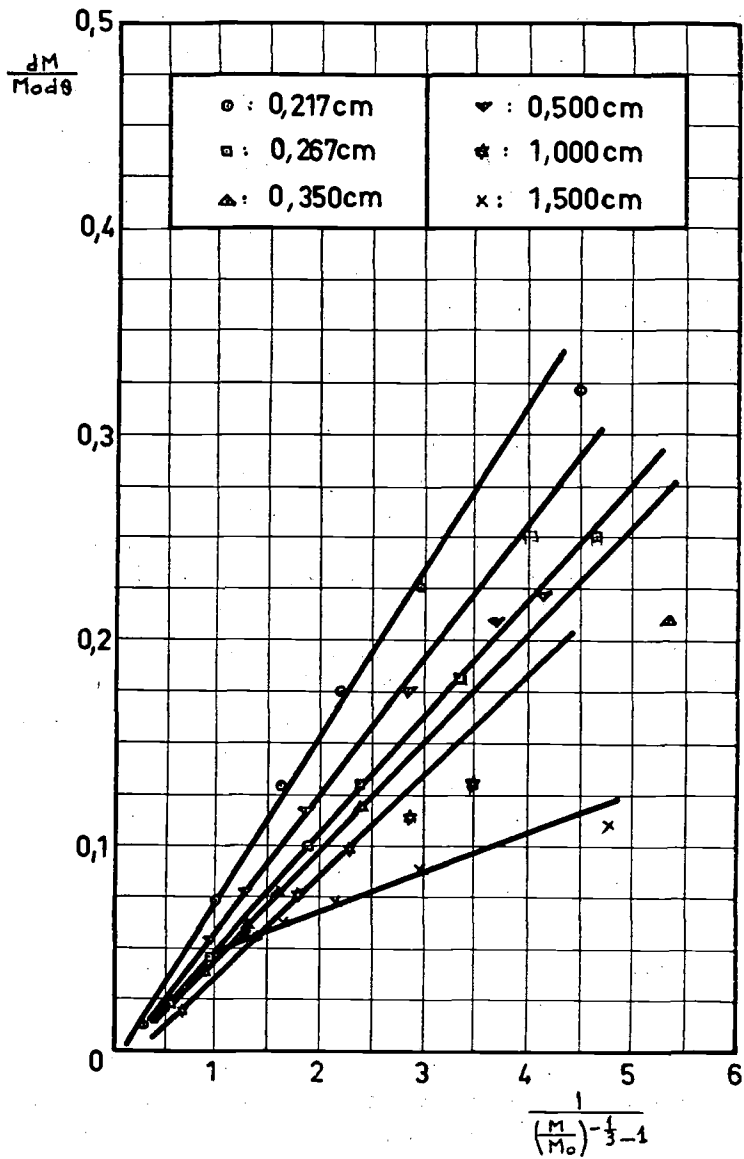


FIG. 30

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: B-3, B-5, B-7, B-10, B-12 y B-14

Representación de la ecuación (27)

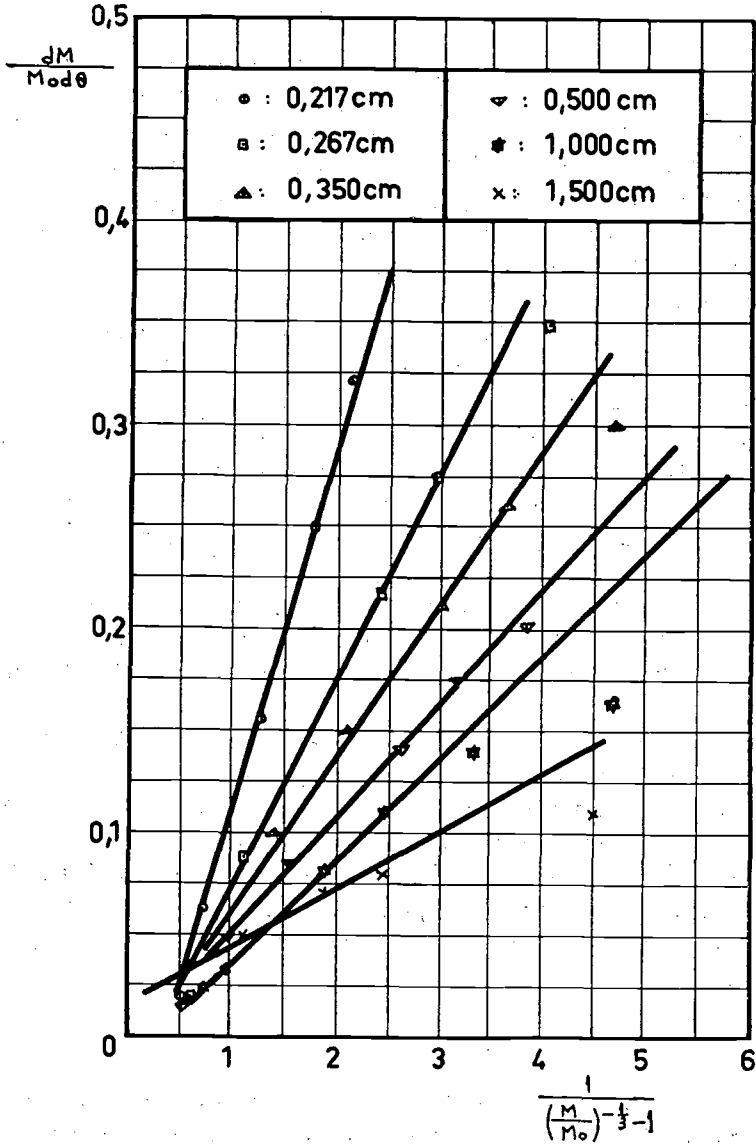


FIG. 31

En las figuras 32 y 33 se han representado

1

$$\frac{(-dM/M_0/d\theta)(M/M_0)^{-1/3}}$$

frente a $(M/M_0)^{-1/3}$. Las rectas resultantes confirman la relación lineal prevista por la ecuación [34], excepto para valores muy bajos de M/M_0 , para los que la precisión de los datos experimentales es pequeña. A partir de dichas rectas se han calculado los valores de las constantes K_1 y K_4 de la citada ecuación, representándolas para cada temperatura frente al tamaño medio de partículas de cada experiencia (fig. 34). (Recordando el significado de K_1 y K_4 se comprenderá su dependencia del tamaño de partículas para temperaturas constantes).

Finalmente, con los valores de dichas constantes y para cada uno de los tamaños, se han representado en las figuras 35 y 36 los valores experimentales frente a los teóricos deducidos con la ecuación [34] a las dos temperaturas ensayadas de 700 y 800° C, resultando los puntos casi perfectamente alineados sobre las diagonales, confirmando de nuevo la corrección de la ecuación deducida, utilizable, por tanto, con aproximación más que suficiente, para el posible proyecto de hornos industriales.

Finalmente, se efectuaron tres experiencias dejando descender las partículas de grano grueso de cinabrio en el seno de un lecho de Fe_2O_3 , fluidizado con CO_2 , comparándolas con las experiencias correspondientes (todas las variables, excepto naturaleza del lecho, iguales), utilizando aire como agente oxidante, pudo apreciarse que la velocidad de reacción en aquéllas era bastante inferior a la correspondiente a las últimas.

De cuanto antecede se deduce que la técnica mixta que se propone, consistente en el descenso de las partículas de tamaño considerable, muy superior al fluidizable, en el seno de un lecho de cinabrio agotado fluidizado, constituye una posibilidad muy prometedora, que sin exigir la trituración extrema del material, puede suponer una solución a muchos de los problemas encontrados en los hornos de tostación hasta ahora utilizados.

CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación desarrollada sobre el proceso de oxidación del SHg (cinabrio) con aire en lecho de polvo fluidizado, pueden darse las siguientes conclusiones:

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
 Experiencias: B-2, B-4, B-9, B-11 y B-13
 Representación de la ecuación (34)

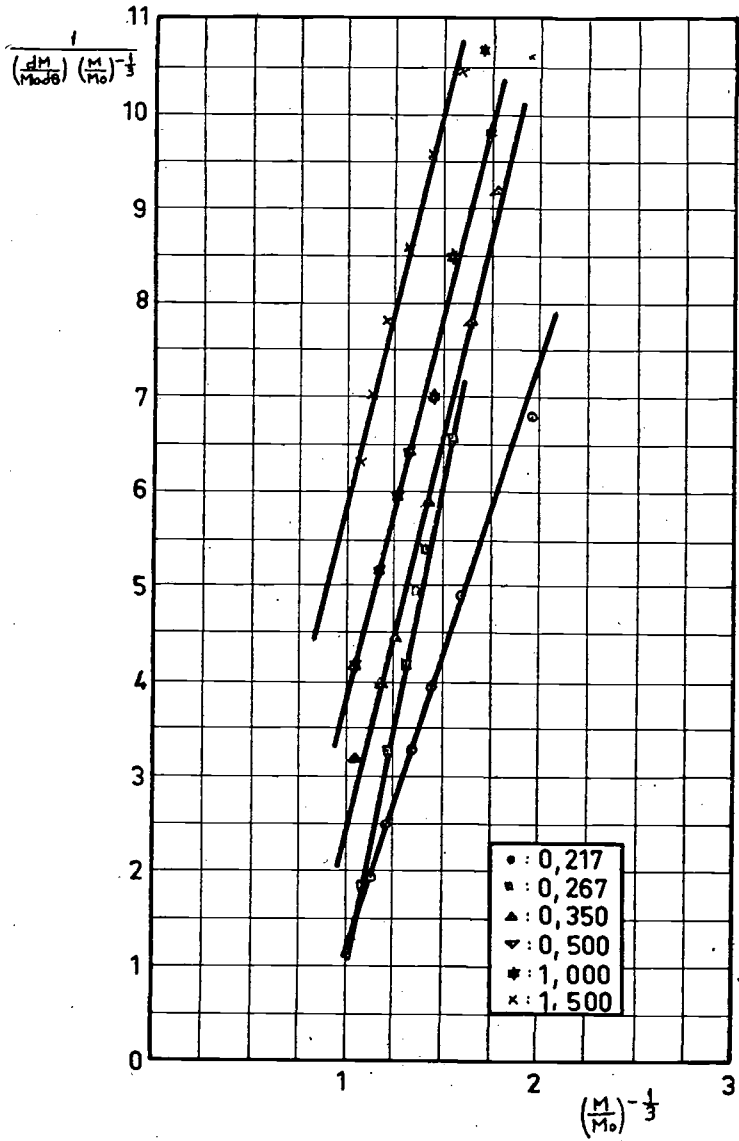


FIG. 32

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
Experiencias: B-3, B-5, B-7, B-10, B-12 y B-14
Representación de la ecuación (34)

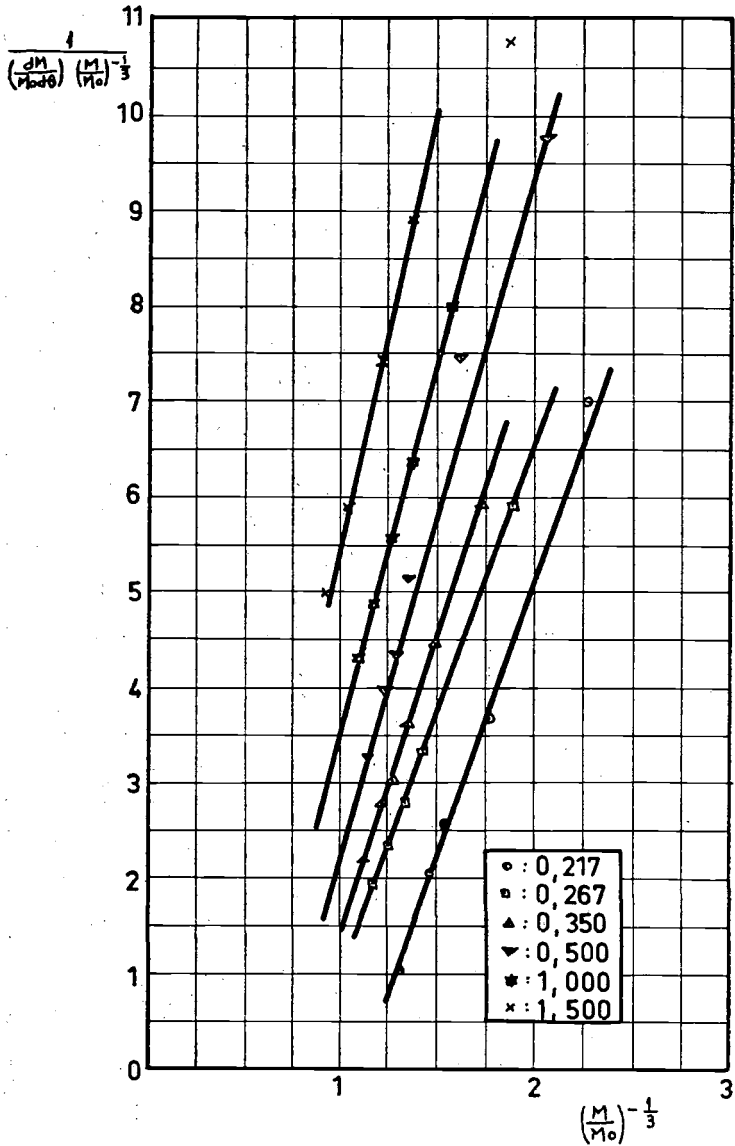


FIG. 33

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O_2 (aire)
 Experiencias: B-2 a B-7 y B-9 a B-14
 Representación de la ecuación (34)

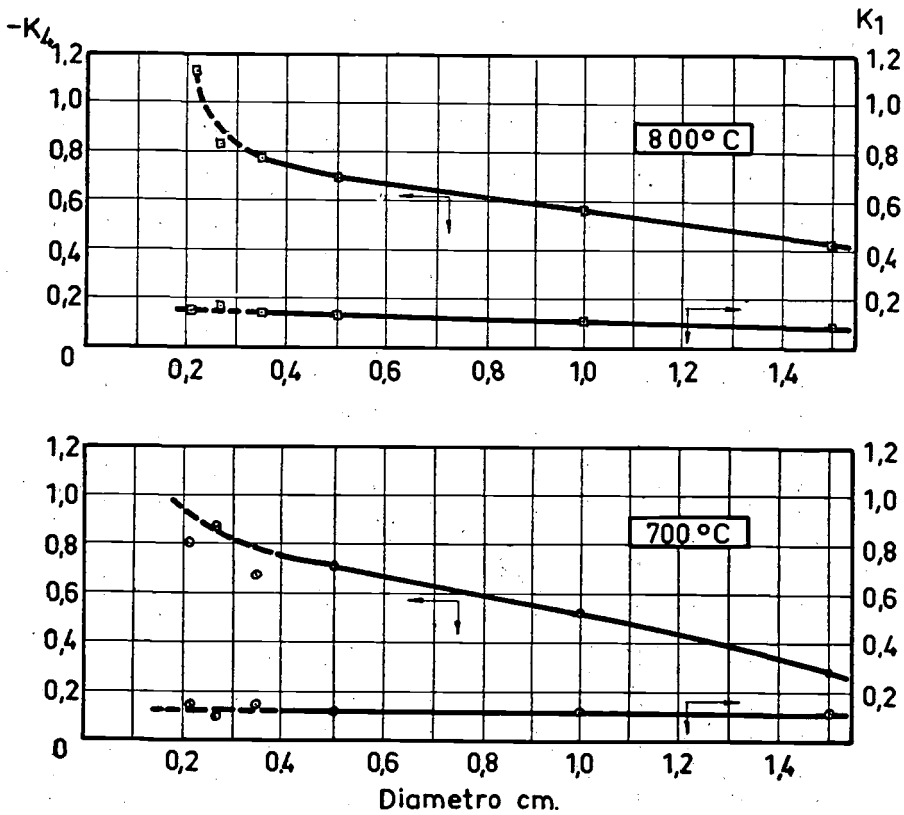


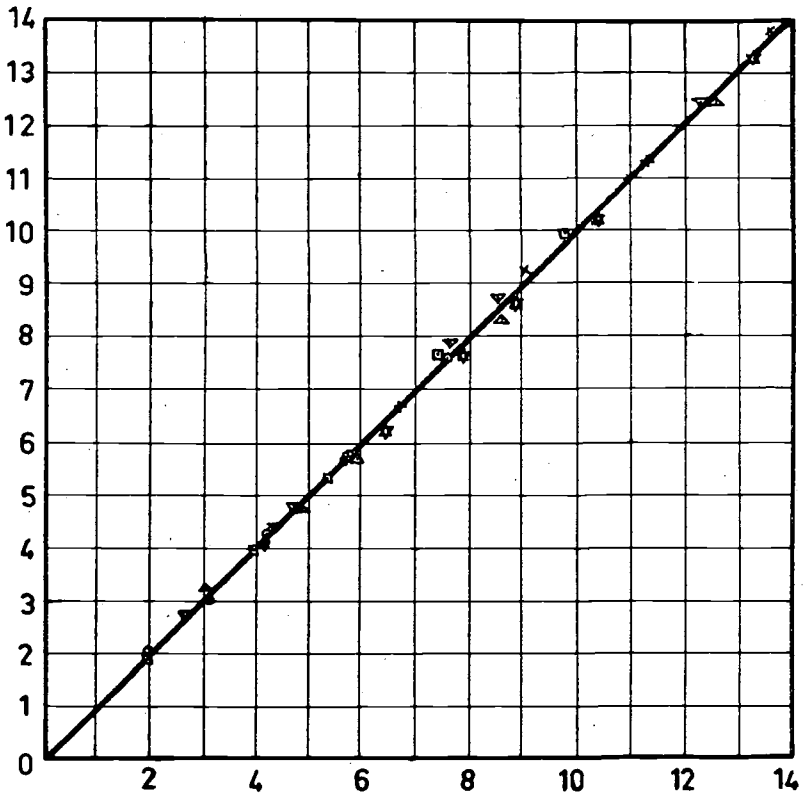
FIG. 34

CARLOS PAYÁ RIERA

Reacción entre SHg y O₂ (aire)
 Experiencias: B-2, B-4, B-6, B-9, B-11 y B-13
 Representación de la ecuación (34)

○	: 0,217
□	: 0,267
▲	: 0,350
▼	: 0,500
*	: 1,000
x	: 1,500

$\frac{1}{\text{Mod}\theta}$
 $\frac{dM}{\text{Mod}\theta}$



$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^{-2/3} \frac{1}{K_1} + \left(\frac{M}{M_0}\right)^{-1/3} \frac{K_4}{K_1}$$

FIG. 35

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

Reacción entre SHg y O₂ (aire)

Experiencias: B-3, B-5, B-7, B-10, B-12 y B-14

Representación de la ecuación (34)

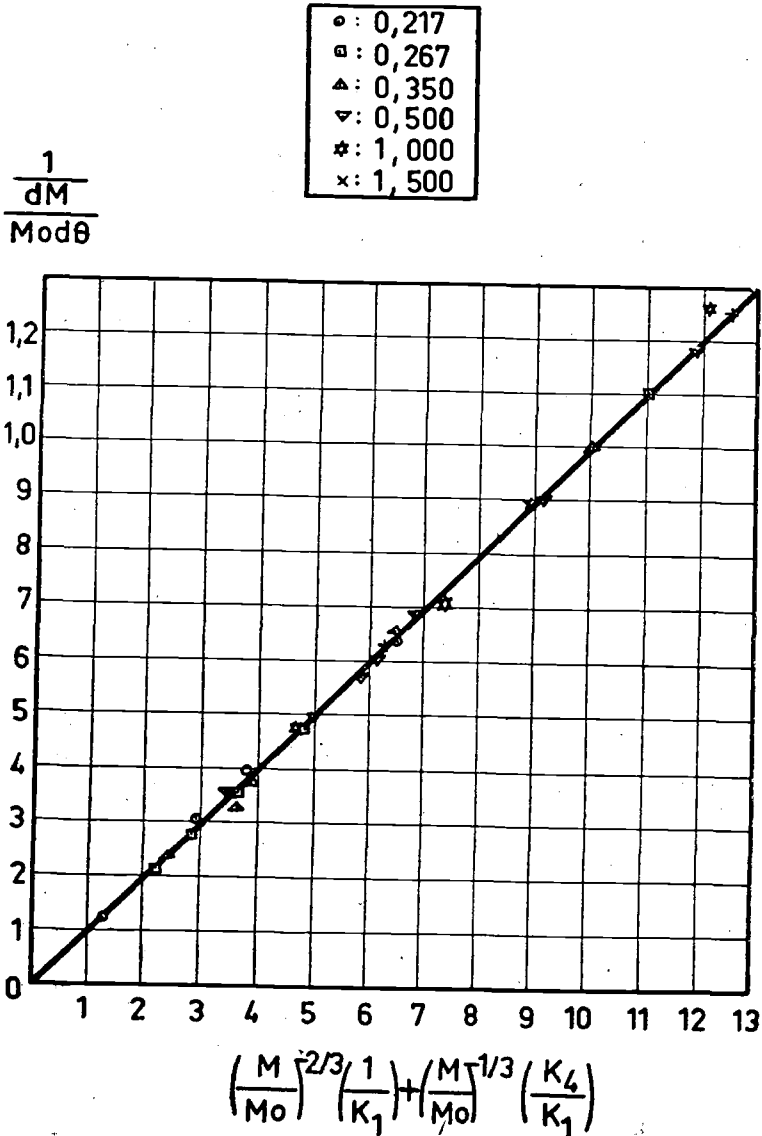


FIG. 36

1) Se consigue el agotamiento total del mercurio del mineral en un corto período de tiempo, a 600° C: 4 minutos para el cinabrio rico, 4,5 minutos para el "Bacisco" y 5,5 minutos para el cinabrio de Chóvar.

2) La velocidad de reacción aumenta rápidamente con la temperatura. El efecto de esta variable puede expresarse por las ecuaciones

$$-dM/M d\theta = (45,8) (10)^{-1125/T} (M/M_0)^{0,000625T-0,051}$$

$$-dM/M d\theta = (4,2) (10)^{-400/T} (M/M_0)^{0,562-0,000371T}$$

$$-dM/M d\theta = (58,1) (10)^{-1188/T} (M/M_0)^{0,0000775T+0,585}$$

3) La velocidad específica de reacción disminuye a medida que la experiencia progresa.

4) La velocidad de reacción aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye.

5) La influencia de la presión parcial de oxígeno sobre la velocidad de reacción es despreciable en tanto aquélla supere a la estequiométrica necesaria para la oxidación.

6) No pudo advertirse influencia alguna de la velocidad lineal del gas sobre la velocidad de reacción en el intervalo correspondiente a una buena fluidización.

7) Fue manifiesta la influencia de la naturaleza del cinabrio.

8) La velocidad de reacción fue muy superior cuando el agente oxidante fue el aire, a cuando lo fue el óxido férrico.

9) La teoría de una capa inerte bloqueadora alrededor del SHg en cada una de las partículas, que debía ser atravesada por difusión por el SHg vaporizado, que finalmente reaccionaba en fase gaseosa con el oxígeno del aire, estaba en perfecto acuerdo con los hechos experimentales.

10) La ecuación

$$\frac{1}{M_0 d\theta} = \frac{1}{K} (M/M_0)^{-2/3} + K_2/K_1 (M/M_0)^{-1/3}$$

con dos constantes determinadas para cada uno de los tipos de cinabrio en función de la temperatura, reproduce también fielmente los datos experimentales.

BENEFICIO DEL CINABRIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLVO FLUIDIZADO

11) Se dan las dimensiones y características de reactores para producción de 15 Tm/día de Hg a partir de cinabrio rico, 15 Tm/día de Hg a partir de "Bacisco" y 5 Tm/día a partir de cinabrio de Chóvar.

Como resultado de la investigación sobre tostación por sedimentación de partículas en el seno de un lecho fluidizado, pueden ofrecerse las siguientes conclusiones:

1) Contrariamente al caso de fluidización pura, se observó un aumento final de la velocidad específica de reacción.

2) Se confirmó con las partículas gruesas la teoría de la difusión establecida.

3) Se armonizaron las conclusiones 1) y 2), aparentemente contradictorias, demostrando el fraccionamiento de parte de las partículas gruesas en su descenso, debido a la acción combinada de la pérdida del SHg y del impacto abrasivo de las partículas del lecho.

4) Se dan las dimensiones y características de un reactor para la producción de 15 Tm/día de Hg a partir del cinabrio rico.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) COSTA, SOLER, RIBES y ESPINOSA: An. Soc. Esp. Fis. y Quím., 49-B, 733 (1953).
- (2) COSTA, SOLER y RIBES: *Ibid.*, 49-B, 747 (1953).
- (3) *Ibid. ibid.*: 51-B, 351 (1955).
- (4) *Ibid. id.*: 51-B, 363 (1955).
- (5) COSTA, LATRE y SÁNCHEZ: *Ibid.*, 52-B, 63 (1956).
- (6) COSTA, LATRE, ROS y SÁNCHEZ: Tercera Reunión Internacional sobre reactividad de los sólidos. Sección IV, 47-56. Madrid, abril 1956.
- (7) COSTA, PERIS, MALLENT y SÁNCHEZ: *Ibid.*, 54-B, 61 (1958).
- (8) COSTA y PAYÁ: Memoria del XXVIII Congreso Intern. de Química Industrial. Madrid, octubre 1955.
- (9) PASCAL: "Traité de Chimie Minerale", t. VIII, pág. 802. Maisson y Cie. Editeurs, París, 1933.
- (10) SCHUETTE: "These". Berkeley, mayo 1917.