

PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO INTEGRAL DE MINERALES PIRITICOS	
Título: "DESTILACION DE AZUFRE LABIL: CINETICA I	
Paquete núm.:	
Actividad:	
Fecha: Noviembre 1984	Documento núm.: 10

Autor	Julio González Ludeña
Supervisor	
Jefe Proyecto	Federico Fernández Tornero

Distribuido a:

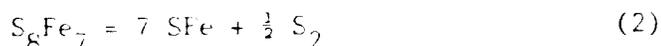
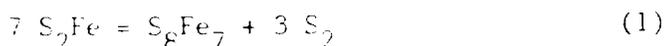
50087

CONVERSION DE PIRITA EN PIRROTINA CON
DESTILACION DE AZUFRE LABIL
CINETICA I

Cada vez aparece mas claro que la clave del éxito en el proceso que tenemos en estudio es la reacción que figura en cabeza del mismo para la destilación del azufre lábil y obtención de pirrotina o troilita. Aparentemente muy simple, lleva sin embargo implicaciones por la doble naturaleza del producto: pirrotina y troilita, por lo que suceda a los elementos que acompañan a la pirita y que contaminarán al azufre destilado y por tener que diseñar el sistema mas adecuado, entre muchos posibles, para realizar económicamente la reacción, muy especialmente el aporte de calor necesario.

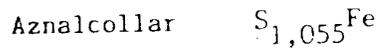
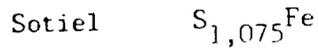
La cinética de este proceso basándose en los escasos datos experimentales que tenemos a nuestro alcance es el objeto de este trabajo que promete ser el primero de una serie cada vez mas de acuerdo con los datos experimentales que vayamos obteniendo.

Todo parece indicar que las reacciones que tienen lugar al calentar la pirita por aporte de calor de un gas en íntimo contacto con ella son dos:

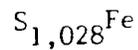


La primera transcurre a gran velocidad mientras que la segunda es mucho mas lenta o, dicho de otro modo: la pirita tiene una presión de vapor de azufre alta y la pirrotina mucho mas baja. Sin embargo en cuanto se forma la primera molécula de S_8Fe_7 ya comienza a descomponerse segun la reacción (2) de acuerdo con su presión de vapor y composición de la fase gas. De esta forma al final de un ensayo de descomposición térmica de la pirita la composición de la fase sólida resultante no esta perfectamente definida en términos sencillos sino que depende de las condiciones del ensayo y de su duración. Al final sera una mezcla de pirita, pirrotina y troilita aunque predominando la pirrotina como es natural, dado lo expuesto. En términos mas exactos probablemente habría que distinguir dentro de lo que llamamos pirrotina distintas composiciones, variables en la proporción hierro:azufre y con comportamientos cinéticos muy distintos, lo que añadiría extraordinaria complejidad a la reacción (2).

En los ensayos de obtención de pirrotina efectuados por AUXINI con minerales de Sotiel y Aznalcollar durante 4 horas a 700° C en corriente de ni trogeno la composición media de los sulfuros de hierro resultantes fué (Documento 2 p.13):



y sin embargo 4 horas mas a 1000° C con la pirrotina de Sotiel, solamente redujeron el azufre al equivalente a la composición:



lo que confirma la extrema lentitud de la reacción (2) respecto a la (1).

La obtención, pues, de troilita por via exclusivamente térmica es prácticamente imposible y esta es la razón por la que hay que recurrir a la acción de agentes desulfurantes actuando sobre la pirrotina.

La reacción (1) es sin embargo la primera y fundamental y a ella esta dedicado este estudio.

Los trabajos experimentales de que disponemos coinciden en considerar la reacción como monomolecular, irreversible y heterogenea y que puede por tanto ser descrita su cinética por la ecuación diferencial:

$$\frac{dx}{dt} = -k x \quad (3)$$

siendo x la concentración de pirita presente en el instante t y k la constante cinética de la reacción la cual puede representarse segun Arrhenius:

$$k = A_0 e^{-E/RT} \quad (4)$$

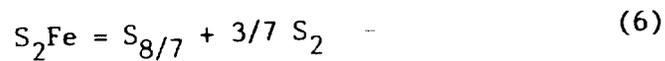
donde A_0 es una constante del sistema utilizado para realizar la reacción, E la energía de activación, R la constante de los gases perfectos y T la temperatura absoluta.

La integración de (3) y la consideración de que para $t = 0$ será $x = x_0$ gmol iniciales de pirita nos dá

$$x = x_0 e^{-k t} \quad (5)$$

Es decir la cantidad de pirita presente irá decreciendo exponencialmente aproximándose asintóticamente al eje t . En otras palabras: es imposible, en un tiempo finito, llegar a convertir totalmente la pirita en pirrotina.

Suponiendo que en un ensayo discontinuo, de laboratorio, con un sistema fluosólidos, partimos de m gmol de pirita a la temperatura ambiente, hacemos pasar un gas caliente a la temperatura T_g °K y escribimos la reacción en la forma:



cuando los moles de pirita sean x los de pirrotina serán $y = m-x$.

Si se introducen n gmol/min de un gas con calor molar C_g gcal/gmol a la temperatura constante T_g °K y suponemos que el gas cede calor enfriándose hasta la temperatura T del lecho, el calor cedido por el gas será:

$$dH_g = n h_g dt \quad \text{gcal} \quad (7)$$

siendo:

$$h_g = \int_T^{T_g} C_g dT \quad \text{gcal/gmol} \quad (8)$$

Si el calor de la reacción, endotérmica, es ΔH_T gcal/gmol de S_2Fe a la temperatura T y en el instante dt se descomponen dx gmol de pirita el calor absorbido por la reacción será:

$$dH_r = \Delta H_T dx \quad (9)$$

La diferencia $dH_g - dH_r$ hará que el lecho eleve su temperatura en dT °K.

Si en ese momento el lecho está compuesto de x gmol de pirita y $m-x$ de pirrotina tendremos:

$$dH_g - dH_r = n h_g dt - \Delta H_T dx = \{mC_p + x(C_a - C_p)\} dT \quad (11)$$

El valor de x se puede sustituir según (5) que es de la forma:

$$x = x(t, T)$$

y por tanto:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T dt + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t dT \quad (12)$$

o sea:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T &= -m k e^{-kt} \\ \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t &= - \frac{m A E t}{R T^2} e^{-kt} e^{-E/RT} \end{aligned} \quad (13)$$

sustituidas estas en (12) y esta a su vez junto con (5) en (11) nos daría una ecuación diferencial con las variables t y T la cual integrada proporcionaría la función $T = T(t)$ que expresaría la variación de la temperatura del lecho con el tiempo y que sustituida en (5) via (4) resultaría en la función $x = x(t)$ con la cual podrían calcularse las conversiones de pirita en función del tiempo a lo largo de un ensayo simulado.

Sería interesante la integración de la ecuación diferencial y nos plantearemos el tema para un futuro próximo. No obstante seguiremos ahora un camino más breve y práctico para calcular, tanto la temperatura del lecho como la conversión de pirita en pirrotina. Este camino puede ser el de incrementos finitos. En estos términos, para valores suficientemente pequeños de Δt y Δx la ecuación (3) puede escribirse:

$$\Delta x_m = -k_m x \Delta t \quad (14)$$

En esa pequeña fracción de tiempo de Δt min. cuando el tiempo de reacción transcurrido es de t min. la temperatura del lecho aumentará, en general, medida al aporte térmico del gas, pasando de la temperatura T_i a la T_{i+1} correspondiendo el subíndice i al número de la etapa en que consideraremos dividida toda la operación discontinua de destilación del azufre lábil, desde la temperatura ambiente 298,1°K hasta la terminación con la transformación prácticamente total de la pirita en pirrotina. El subíndice m indicará que una magnitud corresponde a una temperatura intermedia entre dos etapas:

$$T_m = \frac{T_i + T_{i+1}}{2} \quad (15)$$

En la indicada fracción de tiempo Δt el gas caliente a la temperatura

$$H_g = n h_g \Delta t \quad \text{gcal} \quad (16)$$

Si, en general el calor molar es:

$$C_g = A_1 + B_1 T + C_1 T^{-2} + D_1 T^2 \quad \text{gcal/gmol } ^\circ\text{K}$$

será según Anexo A:

$$h_g = h_o - (A_1 T_m + B_1 T_m^2 - C_1 T_m^{-1} + D_1 / 3 T_m^3) \quad \text{gcal/gmol} \quad (17)$$

y resulta entonces:

$$H_g = h_o - (A_1 T_m + B_1 / 2 T_m^2 - C_1 T_m^{-1} + D_1 / 3 T_m^3) n \Delta t \quad \text{gcal} \quad (18)$$

Por otra parte si partimos de una cantidad inicial $m = 10$ gmol de pirita (unos 1.200 g.) el lecho estará formado en todo momento por x gmol de pirita y $(10 - x)$ gmol de pirrotina y según el Anexo citado resulta para entalpías molares: h_a para la pirita pero h_{p1} , h_{p2} ó h_{p3} para la pirrotina según que la temperatura del lecho sea, respectivamente:

$$298,1 < T < 411 \quad ^\circ\text{K}$$

$$411 < T < 598$$

$$\text{ó} \quad 598 < T < \text{punto de fusión}$$

De acuerdo con estos datos resultan también tres expresiones posibles para la entalpía del lecho en función de la temperatura: H_{L1} , H_{L2} y H_{L3} que preciso tener en cuenta en los cálculos si queremos obtener resultados lo más acordes posible con la experiencia.

Al pasar de la etapa $(i-1)$ a la etapa i la entalpía tendrá la variación

$$H_{Li} - H_{L(i-1)} \quad (19)$$

debido al aporte del gas caliente, deducido el efecto térmico de la reacción. En cuanto a este, ΔH_T es necesario conocer también su dependencia de la

temperatura. Según el citado Anexo también resultan 3 funciones distintas debido a los tres calores molares posibles para la pirrotina.

El calor absorbido por la reacción será entonces:

$$H_r = \Delta H_T \Delta x \quad (20)$$

En una etapa i cualquiera es preciso hallar una temperatura T del lecho para la cual:

$$H_{gi} - H_{ri} = H_{Li} - H_{L(i-1)} \quad (21)$$

Para estudiar la existencia de esa temperatura dentro de la región en que estarán situados los cálculos y diseñar el procedimiento de convergencia hacia esa temperatura podemos hacer las siguientes consideraciones:

El primer miembro de (21) será sin duda decreciente con la temperatura pues H_g es decreciente (cada vez menos calor cedido a un lecho más caliente) y H_{ri} creciente (cada vez mayor calor absorbido por una reacción más intensa de descomposición de la pirita).

El 2º miembro podría, teóricamente al menos, ser creciente o decreciente siendo $H_{L(i-1)}$ constante para la etapa i según que la variación en su composición pueda compensar o no el efecto de la temperatura sobre la entalpia.

Según el Anexo A la expresión general de la derivada de H_L sería:

$$\frac{dH_L}{dT} = (17,88 + 1,32 \cdot 10^{-3}T - 3,01 \cdot 10^5 T^{-2})x + (A + 2B)y \quad (22)$$

El único término negativo que sería máximo a temperaturas bajas no alcanza ni para $T = 298,1$, la temperatura más baja del lecho el valor de uno solo de los términos, (17,88) positivos. H_L es por tanto creciente y $H_{Li} - H_{L(i-1)}$ también. Por tanto en el cálculo de cada iteración para hallar la temperatura correcta que anule a:

$$\delta H = (H_g - H_r)_i - (H_{Li} - H_{L(i-1)}) \quad (23)$$

el signo de δH será también el de la corrección ΔT a efectuar en la temperatura supuesta en la iteración anterior o sea:

$$\text{Si } \delta H > 0 \quad \text{debe ser también } \Delta T > 0 \quad (24)$$

y al contrario.

Se ha elaborado un programa que corresponde a este modelo matemático la operación discontinua de destilación de azufre lábil de la piritita en un lecho fluidizado o fijo si las constantes A_0 y E/R son las adecuadas. Este programa "S-Labil" para la calculadora HP-41 funciona de la siguiente forma:

Suponiendo que el programa ha calculado ya los valores correctos para etapa (i-1) es decir los valores de :

$$T, \Delta x, x, y=10-x, \Delta H_T, \text{ etc.} \quad (25)$$

para los cuales se anula (23) se estiman unas nuevas temperaturas: T_{mi} suponiendo que el incremento de temperatura va a ser el mismo que la etapa anterior. Con estas temperaturas estimadas se calcula el valor δH del cual, si no es cero, se calcula la corrección ΔT y con la nueva temperatura se efectua una nueva iteración y así sucesivamente aproximándose a la temperatura correcta hasta que δH es menor que un error máximo expresado en tantos por uno de $(H_{Li} - H_{L(i-1)})$. Esto nos dará los valores correctos (25) para la etapa i y así sucesivamente hasta que se alcanza el final de la reacción que ocurrirá cuando se obtenga una conversión predeterminada.

Naturalmente los incrementos de tiempo Δt que determinan en cada uno de los valores (25) deberán ser mínimos de forma que no pueda suponerse un error sustituir la curva por la secante en un entorno pequeño.

La primera temperatura del lecho a partir de la ambiente 298,1 °K se estima suponiendo lo que con toda probabilidad sucederá en la práctica experimental es decir que todo el calor aportado por el gas se invierte en elevar la temperatura del lecho ante la ausencia de descomposición de la piritita a tan baja temperatura. En el Anexo A figura el cálculo de esta primera temperatura.

En el programa existen tres clases de ciclos:

- 1.-Ciclo iterativo en el cual se prueba una temperatura estimada sobre la base del ciclo iterativo anterior y se corrige repetidamente hasta que satisfaga (21).
- 2.-Ciclo de cálculo compuesto de un número variable de ciclos iterativos al cabo de los cuales se encuentra la temperatura y otros datos correctos.
- 3.-Ciclo impresor compuesto de un número, fijado de antemano, de ciclos de cálculo. Al final de este ciclo el sistema imprime los datos deseados. Este ciclo está destinado a acelerar los cálculos y a ahorrar papel termográfico.

Con la etiqueta A el programa va pidiendo las constantes A_0 y E/R las cuales deben estar expresadas en las unidades:

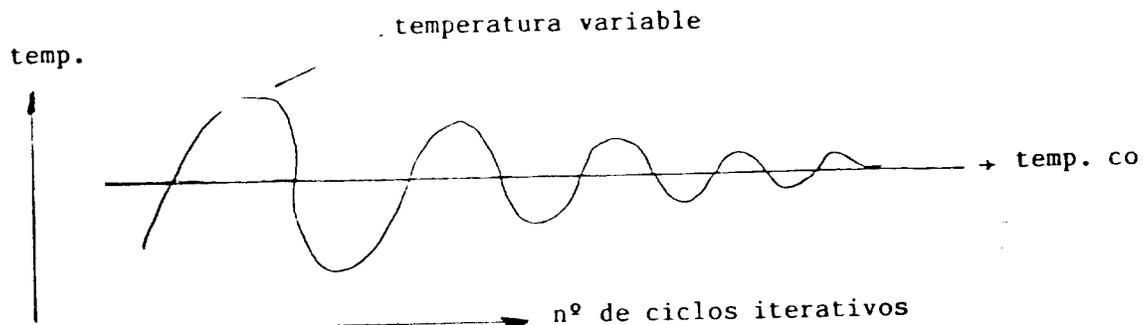
$$A_0 \text{ en } \text{min}^{-1} \quad E/R \text{ en } ^\circ\text{K}$$

El programa se detiene entonces en previsión de que no se desee cambiar la clase de gas calefactor. Si no es así al pulsar R/S continua pidiendo las constantes del calor molar del gas.

Con la etiqueta B el programa va pidiendo los parametros del ensayo:

n	moles de gas	gmol/min
T_g	temp. del gas	$^\circ\text{K}$
Δt	incremento de tiempo	min.
K_a	constante de convergencia	segun se explica mas abajo.
ϵ	error máximo admitido	en tantos por uno.
F	fin de la reacción expresada	en % de conversión de pirita.
N	número de ciclos de cálculo	al fin de los cuales se imprime datos.

La constante K_a se ha introducido como precaución para disminuir el efecto "hunting" que puede suceder cuando la variable, cuyo valor se trata de aproximar a uno determinado por algun algoritmo matemático trata de "cazar" este último oscilando de valores superiores a inferiores y viceversa con amplitud decreciente. Esto puede alargar los ciclos de calculo excesivamente en especial para valores de ϵ muy pequeños:



Disminuyendo el valor de ΔT , no excesivamente claro esta, en cuyo caso puede ser contraproducente, se disminuye el efecto citado. Sin embargo los primeros cálculos efectuados indican que aun con $K_a = 1$ el número de ciclos iterativos

no es excesivo, circunstancia que puede cambiar con otros valores de constantes o parámetros y por eso dejamos en el programa la entrada de estas constantes que normalmente deberá llevar el valor 1.

El dato "Fin de reacción" se refiere al % de conversión de pirita en pirrotita, como se ha dicho, para el cual se quiere dar por terminados los cálculos. Tómate en cuenta que la función exponencial (5) hace que la pirita convertida se aproxime solo asintóticamente a 100% (10 gmol en el programa).

Al final de cada ciclo impresor el programa imprime los siguientes resultados por el orden que se indica:

1.- Tiempo empleado por la calculadora en el ciclo impresor correspondiente con el siguiente significado de los dígitos:

horas.min min seg seg

2.- Número de ciclos iterativos empleados en el ciclo impresor.

3.- Tiempo, en minutos, de reacción al cual corresponden los datos siguientes.

4.- Temperatura del lecho, °K.

5.- Pirita presente en el lecho, gmol.

6.- Pirrotita formada en igual tiempo, gmol.

La suma de 5 y 6 debe ser 10 en todo momento.

Cuando se alcanza una conversión mayor de F, lo cual puede no coincidir con el final de un ciclo impresor, el programa imprime los siguientes datos finales:

Conversión en % (molar)

Tiempo en min.

Temperatura del lecho en °K.

y a continuación envía la ejecución a la etiqueta B por si interesa repetir los cálculos con las mismas constantes y distintos parámetros.

Para la ejecución del programa se precisan las constantes y parámetros necesarios. Las primeras, salvo A_0 y E/R, pueden obtenerse de los manuales de datos termodinámicos o bien elaborar con ellos las constantes del calor específico del gas calefactor según su composición. En cuanto a los parámetros pueden introducirse, naturalmente, los que se desee pero entre T_g y n , para un fluido fluidizado, existe una relación impuesta por el condicionamiento mecánico de ser la velocidad del gas en el lecho la adecuada para producir la fluidización pero no excesiva para no producir excesivo arrastre. Según el manual B esta relación es:

$$n = \frac{1.347 \cdot v}{R T_g} \left(\frac{\mu}{r \rho} \right)^{2/3} \quad (26)$$

o en nuestro caso:

$$n = \frac{9.511}{T_g} \quad (27)$$

como promedio pudiendo variar la constante:

$$1.317 < \text{const} < 1.377$$

correspondiendo a velocidades de fluidización que se han fijado experimentalmente (COMESSA) entre 2,2 y 2,3 m/seg. para tamaños de grano:

$$0,5 < d < 2 \text{ mm.}$$

A la hora, pues, de elegir los valores de n y T_g es conveniente tener en cuenta si se quiere estar dentro de las condiciones de fluidización. Creo que sería muy conveniente tener mas valores experimentales para I pares:

tamaño de grano - velocidad adecuada de fluidización

pues la citada condición, puramente mecánica tiene sin embargo implicaciones térmicas importantes y ciertamente económicas por ambos motivos.

En cuanto a las constantes "frequency factor" A_0 y energía de activación E es preciso contar con datos experimentales que deben salir, especialmente A_0 , característica del sistema, de ensayos efectuados en condiciones lo más próximas posible a las que interesen para efectuar los cálculos. Una vez obtenidos valores en un ensayo se pueden obtener con el programa resultados completos y detallados de infinidad de ensayos simulados en condiciones muy diversas.

Sin embargo la primera y mas interesante aplicación de este modelo matemático sería precisamente para la obtención de valores de A_0 y E con un menor número de ensayos y sobre todo en condiciones mucho mas fáciles de realizar experimentalmente pues, de otro modo, es necesario mantener condiciones constantes principalmente de temperatura.

La curva $T = T(t)$ que se obtiene con el programa y creo que también la exper-

mental presenta dos puntos de inflexión, el primero de los cuales, mas marcado nos señala una tangente a la curva cuya pendiente y posición respecto los ejes deben venir determinadas por los valores de A_0 y E para constantes dadas del gas empleado. En posesión de datos experimentales de algun ensayo se puede hacer el estudio correspondiente del cual puede resultar un método sencillo y elegante para hallar estos valores, de otro modo complicados obtener, quizá por esto tan escasos en la literatura científica para este caso. Para ello sería conveniente disponer de las temperaturas del lecho a lo largo de un ensayo ya que, a temperaturas por debajo de 445°C , por debajo de ebullición del azufre las constantes cinéticas deben ser distintas en tal caso quizá fuese conveniente introducir una modificación en el modelo para adaptarse a esta circunstancia. Un registrador de temperatura sería conveniente que se incluyese en el equipo experimental. Por otra parte tambien nos proponemos incluir en el modelo el tratamiento cinético de la reacción (2) junto con la (1) para adaptarse mas a los resultados experimentales.

A modo de ejemplo, utilizando datos del trabajo indio "Recovery of Latent Sulphur from Iron Pyrites" de K. Rajamani y M. Satyanarayana hemos calculado un ensayo con los siguientes datos:

De la tabla 3 del citado trabajo obtenemos para tamaño de grano 1,5 mm. un 68% de rendimiento y 20 min. un valor para A_0 , que debe ser válido para cualquier otro periodo de tiempo y temperatura:

$$A_0 = - \frac{\ln(1 - p/100)}{e^{-E/RT} \cdot t} \quad (28)$$

siendo p el rendimiento en %.

Segun la pag. 267 de dicho trabajo para tamaño 1,5 mm. es $E = 6.160/\text{gmo}$ el texto ingles figura cal/g. que parece indicar calorías por gramo, un valor esta última completamente inusual para E . Suponemos que es un error alguno mas y mas gordo en dicha publicación que nos proponemos estudiar próximamente pues se trata de los únicos resultados que tenemos de esta reacción en lecho fluidizado.

Con este valor de E resulta $E/R = 3100^\circ \text{K}$.

Haciendo sustituciones en (28) resulta un valor de $A_0 = 4,14$ y con estos valores y $n = 8 \text{ gmol}$ de nitrogeno para una temperatura de:

$$T_g = 9.511/8 = 1.188.5^\circ \text{K}$$

se ha ejecutado el programa S-Lábil cuyos resultados figuran en las hojas que se adjuntan.

Se ha elegido arbitrariamente $t = 0,1$ min e impresión cada 10 ciclos de cálculo o sea cada minuto de reacción. El error máximo se ha fijado en 0,01 o sea 1%. En otras pruebas efectuadas hemos podido comprobar que, debido sin duda al rápido crecimiento de las entalpías con la temperatura, aun con errores máximos de 5 % las diferencias en las temperaturas y también en las conversiones son pequeñas.

Como se ha dicho esta ejecución del programa S-Lábil es solo a modo de ejemplo para mostrar el funcionamiento del programa. Los datos sacados de la citada publicación, sin previo análisis, no son muy de fiar. Esperamos pronto poder analizar detalladamente los resultados expuestos en dicho trabajo y presentar con ellos otras ejecuciones del programa con datos más fidedignos.

Se adjunta un gráfico en el cual figuran las dos curvas: temperatura y pirita en el lecho a lo largo del tiempo. En la curva de las temperaturas se aprecian dos puntos de inflexión muy significativos. Para determinar con exactitud su posición se ha hecho la derivación gráfica de la curva de temperaturas. El máximo y el mínimo que aparecen en la curva derivada sitúan perfectamente los dos puntos de inflexión.

ANEXO A

CALCULO DE ENTALPIAS. (Referidas a 298,1°K)

Disponemos de los siguientes datos de calores molares:(Kubaschewski)

Gases en general $C_g = A_1 + B_1 \cdot T + C_1 \cdot T^{-2} + D_1 \cdot T^2$ gcal/gmol °K

Nitrogeno $C_{gn} = 6,66 + 1,02 \cdot 10^{-3} T$ gcal/gmol °K

Pirita $C_a = 17,88 + 1,32 \cdot 10^{-3} T - 3,05 \cdot 10^5 T^{-2}$ gcal/gmol °K

Pirrotina $\left\{ \begin{array}{l} C_{p1} = 5,19 + 26,4 \cdot 10^{-3} T \text{ gcal/gmol}^\circ\text{K} \text{ p. } 273 < T < 411 \text{ }^\circ\text{K} \\ C_{p2} = 17,40 \text{ " } 411 < T < 598 \text{ " } \\ C_{p3} = 12,2 + 2,38 \cdot 10^{-3} T \text{ " } 598 < T < \text{p. fus.} \end{array} \right.$

Azufre (g) $C_s = 8,72 + 0,16 \cdot 10^{-3} T - 0,90 \cdot 10^5 T^{-2}$ gcal/gmol °K

Aporte térmico del gas entre T_m y T_g

$$h_g = \int_{T_m}^{T_g} C_g dT = A_1 \cdot T_g + B_1/2 T_g^2 - C_1 T_g^{-1} + D_1/3 T_g^3 -$$

$$- (A_1 \cdot T_m + B_1/2 T_m^2 - C_1 T_m^{-1} + D_1/3 T_m^3) \text{ gcal/gmol}$$

$$= h_o - (A_1 T_m + B_1 T_m^2 - C_1 T_m^{-1} + D_1/3 T_m^3)$$

Entalpia del lecho

Pirita

$$h_a = - 6.412 + 17,88 T + 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,05 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ gcal/gmol}$$

Pirrotina

$$h_{p1} = - 2.720 + 5,19 T + 13,2 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ gcal/gmol} \quad p. \quad 298,1 < T < 411$$

$$h_{p2} = -5.509 + 17,4T \text{ gcal/gmol} \quad p. \quad 411 < T < 598^\circ\text{K}$$

$$h_{p3} = - 2.825 + 12,2 T + 1,19 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ gcal/gmol} \quad p. \quad 598 < T < p. \quad f$$

de aqui se deducen para las entalpias del lecho con x gmol de pirita e y gmol de pirrotina:

$$H_{L1} = (- 6.412 + 17,88 T + 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,05 \cdot 10^5 T^{-1})x +$$

$$(-2.720 + 5,19 T + 13,2 \cdot 10^{-3} T^2)y =$$

$$= H_{La} + (-2.720 + 5,19 T + 13,2 \cdot 10^{-3} T^2)y \quad \text{gcal}$$

$$H_{L2} = H_{La} + (-5.509 + 17,4 T)y \quad \text{gcal}$$

$$H_{L3} = H_{La} + (-2.825 + 12,2 T + 1,19 \cdot 10^{-3} T^2)y \quad \text{gcal}$$

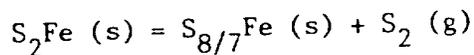
Entalpia de reacción

Segun Kirchhoff:

$$H_T = H_{298,1} + \Sigma H_{Pr} - \Sigma H_{Re}$$

Anexo A

Para la reacción:



resulta:

$$S_2Fe (s) \quad H_f = - 41.000 \quad \text{gcal/gmol}$$

$$S_{8/7}Fe (s) \quad H_f = - 15.000 \quad "$$

$$S_2 (g) \quad H_f = 30.750 \quad "$$

$$y \quad H_{298,1} = 38379 \text{ gcal/gmol } S_2Fe$$

Para ΣH_{Pr} resulta:

Azufre

$$h_s = - 2.908 + 8,72 T + 0,08 \cdot 10^{-3} + 0,9 \cdot 10^5 T^{-1}$$

Para la Pirrotina resultan como hemos visto 3 expresiones: h_{p1} , h_{p2} y h_{p3} segun sean las temperaturas.

Para ΣH_{Re} contará el valor de h_a hallado para la Pirita.

Resulta entonces para ΔH_T :Para $298,1 < T < 411 \text{ } ^\circ K$

$$\Delta H_{T1} = 38.379 + 3/7 h_s - h_a + h_{p1} = H' + h_{p1}$$

$$\Delta H_{T1} = 43.545 - 14,143 T - 0,626 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,664 \cdot 10^5 T^{-1} +$$

$$+ (- 2.720 + 5,19 T + 13,2 \cdot 10^{-3} T^2) \quad \text{gcal/gmol } S_2Fe$$

Para $411 < T < 598 \text{ } ^\circ K$

$$\Delta H_{T2} = 38.379 + 3/7 h_s - h_a + h_{p2} = H' + h_{p2}$$

CONDICION MECANICA QUE ESTABLECE UNA RELACION ENTRE
CANTIDAD DE GAS Y SU TEMPERATURA
EN UN LECHO FLUIDIZADO

Si en el lecho tenemos m gmol de pirita con una densidad aparente $g./cm^3$
el volumen del lecho fijo sería:

$$\frac{119,97 m}{\rho} \quad cm^3$$

Si la relación altura diámetro del lecho es $h/d = r$ será:

$$\frac{\pi d^3}{4} r = \frac{119,97 m}{\rho}$$

y:

$$d = 7,83 \sqrt[3]{\frac{m}{\pi r \rho}} \quad cm$$

La sección del lecho:

$$s = 22,45 \left(\frac{m}{r \rho} \right)^{2/3} \quad cm^2$$

Si la velocidad del gas adecuada para la fluidización es v cm/seg y n los
gmol de gas por minuto será a 1 ata:

$$\frac{n R T_g}{60} = s \cdot v \quad cm^3/seg \text{ el volumen de gas}$$

de donde:

$$n = 1.347 \frac{v}{R T_g} \left(\frac{m}{r \rho} \right)^{2/3} \quad gmol/min$$

con $R = 82,057 \text{ at.cm}^3/^\circ K.gmol.$

Con los datos:

$$v = 225 \text{ cm/seg} \quad r = 1,1 \quad = 2,2 \text{ g./cm}^3$$

resulta:

$$n = \frac{9.511}{T_g}$$

Segun datos de COMESSA la velocidad de fluidización adecuada para tamaños de 0,5 a 2 mm es de 2,2 a 2,3 m/seg. Segun esto la constante puede variar de 9.300 a 9.722.

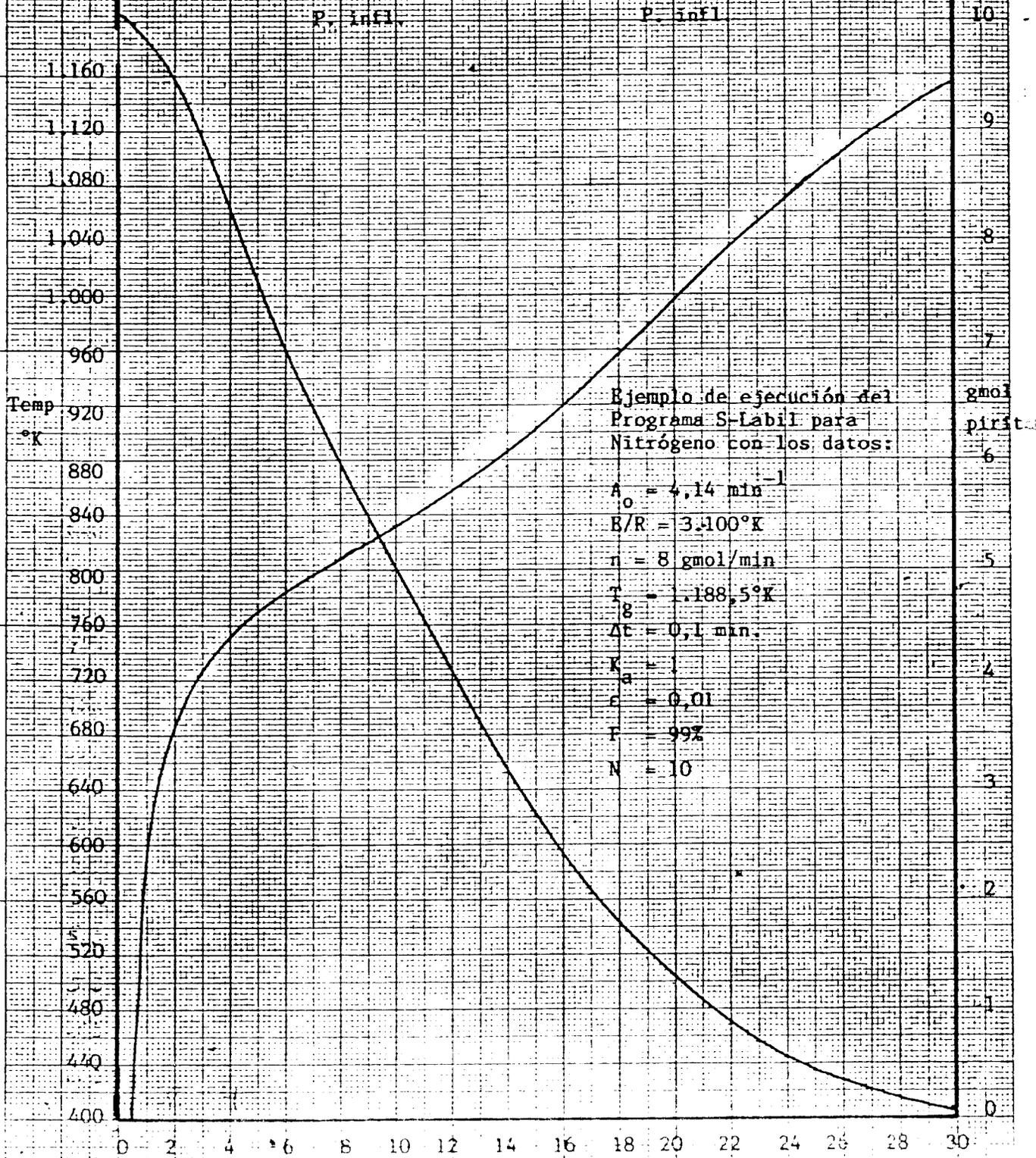
El diámetro del lecho y la altura del mismo para los datos tomados sería:

$$d = 8,6 \text{ cm} \quad \text{y} \quad h = 9,5 \text{ cm}$$

y para tener en la cámara de expansión una velocidad menor de 0,5 m/seg sería:

$$\emptyset \text{ cámara expansión} = 8,6 \sqrt{\frac{225}{50}} = 18,2 \text{ cm}$$

Curva derivada de la $T = T(t)$



```
00 24 26.10
01+LBL "S-LABIL"
02 STOP
03+LBL A
04 19
05 STO 00
06 "A0?="
07 XEQ 01
08 "I"
09 ARCL 19
10 RVIEW
11 "E/R?="
12 XEQ 01
13 ARCL 20
14 RVIEW
15 ADV
16 STOP
17 "A1?"
18 XEQ 01
19 "B1?"
20 XEQ 01
21 "C1?"
22 XEQ 01
23 "D1?"
24 XEQ 01
25 STOP
26+LBL 01
27 PROMPT
28 STO IND 00
29 1
30 ST+ 00
31 RTN
32+LBL 0
33 STOPSW
34 FIX 2
35 0
36 STO 04
37 STO 07
38 STO 10
39 STO 17
40 STO 33
41 STO 39
42 SETSW
43 10
44 STO 05
45 STO 16
46 "MOL GAS?="
47 PROMPT
48 STO 00
49 "I"
50 ARCL X
51 RVIEW
52 PSE
53 "TEMP.=GAS?="
54 PROMPT
55 STO 09
56 "I"
57 ARCL X
58 RVIEW
59 XEQ 15
60 CHS
```

PROGRAMA S-LABIL PARA EL CALCULO DE LA CINETICA DE LA CONVERSION PIRITA EN PIRROTITA CON DESTILACION DE AZUFRE

Programa S-Lábil

```
61 STO 15
62 "D. TIEMP.?="
63 PROMPT
64 STO 01
65 "+-"
66 ARCL X
67 RVIEW
68 PSE
69 "K-A?="
70 PROMPT
71 STO 02
72 "+-"
73 ARCL X
74 RVIEW
75 PSE
76 "ERR. MAX.?="
77 PROMPT
78 STO 03
79 "+-"
80 ARCL X
81 RVIEW
82 PSE
83 "FIN REAC.?="
84 PROMPT
85 "+-"
86 ARCL X
87 RVIEW
88 10
89 /
90 STO 35
91 "IMPR. CADA?="
92 PROMPT
93 "+-"
94 ARCL X
95 RVIEW
96 FIX 4
97 RCL 01
98 *
99 STO 34
100 ST+ 33
101 299.1
102 STO 06
103 STO 08
104 RCL 21
105 RCL 00
106 *
107 RCL 01
108 *
109 178.8
110 +
111 STO 25
112 RCL 15
113 RCL 00
114 *
115 RCL 01
116 *
117 641.28
118 +
119 RCL 25
120
```

121 STO 08
122 RCL 06
123 +
124 .5
125 *
126 STO 09
127 RUNSW
128 GTO 03
129*LBL 02
130 -6412
131 RCL 08
132 17.88
133 *
134 +
135 RCL 08
136 X↑2
137 .66 E-03
138 *
139 +
140 3.05 E05
141 RCL 08
142 /
143 +
144 RCL 16
145 *
146 STO 25
147 RCL 08
148 411
149 X←Y?
150 GTO 04
151 -2720
152 RCL 08
153 5.19
154 *
155 +
156 RCL 08
157 X↑2
158 .0132
159 *
160 +
161 RCL 17
162 *
163 RCL 25
164 +
165 RTN
166*LBL 04
167 RCL 08
168 598
169 X←Y?
170 GTO 07
171 -5509
172 RCL 08
173 17.4
174 *
175 +
176 RCL 17
177 *
178 RCL 25
179 +
180 RTN

181*LBL 07
182 -2825
183 RCL 08
184 12.2
185 *
186 +
187 RCL 08
188 X↑2
189 1.19 E-03
190 *
191 +
192 RCL 17
193 *
194 RCL 25
195 +
196 RTN
197*LBL 15
198 RCL 09
199 RCL 21
200 *
201 RCL 22
202 2
203 /
204 RCL 09
205 X↑2
206 *
207 +
208 RCL 23
209 RCL 09
210 /
211 -
212 RCL 24
213 3
214 /
215 RCL 09
216 3
217 Y↑X
218 *
219 +
220 CHS
221 RTN
222*LBL 16
223 43545
224 RCL 09
225 14.143
226 *
227 -
228 RCL 09
229 X↑2
230 .626 E-03
231 *
232 -
233 2.664 E05
234 RCL 09
235 /
236 -
237 STO 25
238 RCL 09
239 411
240 X<=Y?

241 GTD 08
242 -2720
243 PCL 09
244 5.19
245 *
246 +
247 RCL 09
248 X²
249 .0132
250 *
251 +
252 RCL 25
253 +
254 RTN
255+LBL 08
256 RCL 09
257 598
258 X^Y=Y?
259 GTD 09
260 -5509
261 PCL 09
262 17.4
263 *
264 +
265 RCL 25
266 +
267 RTN
268+LBL 09
269 -2825
270 RCL 09
271 12.2
272 *
273 +
274 RCL 09
275 X²
276 1.19 E-03
277 *
278 +
279 RCL 25
280 +
281 RTN
282+LBL 03
283 1
284 ST+ 39
285 YEQ 15
286 RCL 15
287 +
288 RCL 00
289 *
290 RCL 01
291 *
292 STD 11
293 RCL 20
294 RCL 09
295 /
296 CHS
297 ETX
298 RCL 19
299 *
300 RCL 05

301 *
302 RCL 01
303 *
304 STO 12
305 RCL 07
306 +
307 STO 17
308 RCL 05
309 RCL 12
310 -
311 STO 16
312 XEQ 16
313 RCL 12
314 *
315 STO 13
316 RCL 11
317 -
318 CHS
319 STO 18
320 XEQ 02
321 RCL 10
322 -
323 STO 14
324 RCL 10
325 -
326 CHS
327 STO 19
328 ABS
329 RCL 03
330 RCL 14
331 *
332 X>Y?
333 GTO 05
334 RCL 14
335 RCL 08
336 RCL 06
337 -
338 /
339 RCL 18
340 X<Y
341 /
342 RCL 02
343 *
344 STO 18
345 RCL 08
346 +
347 STO 08
348 RCL 09
349 RCL 18
350 .5
351 *
352 +
353 STO 09
354 GTO 03
355+LBL 05
356 RCL 01
357 ST+ 04
358 RCL 16
359 STO 05
360 RCL 17

361 STO 02
362 RCL 08
363 STO 18
364 RCL 06
365 -
366 RCL 02
367 *
368 RCL 18
369 +
370 STO 08
371 RCL 18
372 STO 06
373 RCL 08
374 +
375 .5
376 *
377 STO 09
378 RCL 04
379 RCL 33
380 X=Y?
381 XEQ 06
382 RCL 14
383 RCL 10
384 +
385 STO 10
386 RCL 07
387 RCL 35
388 X>Y?
389 GTO 03
390 RCL 07
391 10
392 *
393 "CONVERS.="

394 "+"
395 ARCL X
396 RVIEW
397 "TIEMPO="

398 "+"
399 ARCL 04
400 RVIEW
401 "TEMP.="

402 "+"
403 ARCL 06
404 RVIEW
405 STOPSW
406 GTO 8
407+LBL 06
408 BEEP
409 ADV
410 RCLSW
411 VIEW X
412 VIEW 39
413 0
414 STO 39
415 VIEW 04
416 VIEW 06
417 VIEW 05
418 VIEW 07
419 RCL 34
420 ST+ 33
421 0
422 SETSW
423 END

	8.0414	0.0250
	21.0000	13.0000
	6.0000	14.0000
	786.3294	891.8229
PROGRAMA S-LABIL	7.3596	3.2470
EJEMPLO	2.6404	6.7530
GAS NITROGENO	0.0229	0.0260
	11.0000	14.0000
ABO=4.1400	7.0000	15.0000
E/P=3.100.0000	797.5630	908.2920
	6.7730	2.8425
SOL GAS=0.00	3.2262	7.1575
TEMP.=GAS=1.100.50		
D. TIEMP.=0.10	0.0240	0.0240
K=0=1.00	13.0000	13.0000
ERR. MAX.=0.01	0.0000	16.0000
FIN REAC.=99.00	809.0520	925.4840
TEMP. CAD=10.00	6.2051	2.4667
	3.7949	7.5330
0.0350		
21.0000	0.0250	0.0250
1.0000	14.0000	13.0000
555.2430	9.0000	17.0000
9.9460	821.0670	943.3320
0.0530	5.6550	2.1200
	4.3440	7.0790
0.0350		
20.0000	0.0250	0.0230
2.0000	13.0000	12.0000
661.2070	10.0000	18.0000
9.6510	833.7270	961.7290
0.3490	5.1270	1.0050
	4.8730	8.1940
0.0400		
20.0000	0.0240	0.0230
3.0000	13.0000	12.0000
734.0600	11.0000	19.0000
9.1400	847.0940	900.5440
0.0510	4.6200	1.5200
	5.3790	8.4790
0.0540		
30.0000	0.0300	0.0210
4.0000	14.0000	10.0000
759.6650	12.0000	20.0000
8.5630	861.2310	999.5160
1.4360	4.1370	1.2670
	5.8620	8.7330
0.0540		
30.0000	0.0250	0.0200
5.0000	13.0000	12.0000
774.5000	13.0000	21.0000
7.0500	876.1300	1.010.0000
2.0400	3.6700	1.0400
	4.7000	

AUXINI - *Investigación Aplicada*

0.0220	0.0403
11.0000	20.0000
22.0000	29.0000
1.037.4527	1.140.7451
0.0504	0.1510
9.1496	9.0490

0.0243	0.0464
13.0000	20.0000
23.0000	30.0000
1.055.6862	1.149.0062
0.6849	0.1141
9.3151	9.0859

CONVERS.=99.0107
TIEMPO=30.5000
TEMP.=1.153.0029

0.0260
14.0000
24.0000
1.073.0945
0.5455
9.4545

0.0310
15.0000
25.0000
1.029.4204
0.4290
9.5702

0.0310
15.0000
26.0000
1.104.4931
0.3353
9.6647

0.0321
16.0000
27.0000
1.110.1104
0.2591
9.7409

0.0402
20.0000
28.0000
1.130.1930
0.1905
9.0015