

Universidad Nacional de Ingeniería

PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA GEOLOGICA, MINERA Y METALURGIA

DEPARTAMENTO DE METALURGIA



Desarrollo de un Proceso y Diseño de una Pequeña Planta para el Tratamiento de Concentrados de Tungsteno de Baja Ley

T E S I S

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO METALURGISTA

EDWILDE YOPLAC CASTROMONTE

PROMOCION 1971

LIMA * PERU * 1978

CONTENIDO

	<u>PAG</u>
SUMARIO .	1
ANTECEDENTES.	2
<u>GENERALIDADES.</u>	
A) Historia del Tungsteno.	3
B) Propiedades y usos del Tungsteno.	3
C) Demanda proyectada de Tungsteno para los años 1985 y 2000	6
<u>TECNOLOGIA GENERAL.-</u>	
A) Breve estudio de la materia prima.	8
B) Métodos o procedimientos de manufactura.	9
C) Tecnología de las Operaciones y procesos unitarios.	
1) Pruebas Preliminares.-	
a) Lixiviación a altas presiones y - temperaturas.	14
b) Tostado y posterior lixiviación en agua de la calcina.	19
c) Eliminación de la caliza, mediante lixiviación con ácido clorhídrico.	22
2) Proceso adoptado en esta Tesis para el tratamiento de Concentrados de Tungsteno de baja ley.	
- Tostado del concentrado con nitrato - de Sodio.	
a) Principios Teóricos.	24
b) Estudio Termodinámico del proceso.	25
c) Determinación de variables operativas	
- Temperaturas de Tostado.	28
- Cantidad de Nitrato de Sodio requerido para la conversión de Scheelita a Tungstato de Sodio.	28
- Tiempo de tostado.	31

	<u>PAG</u>
d) Cinética y mecanismo del tostado.	34
- Lixiviación de la calcina con agua.	
a) Principios teóricos.	41
b) Consideraciones termodinámicas del - proceso.	44
c) Determinación de variables operativas	
- Solvente.	47
- Tamaño de partícula.	47
- Temperatura.	47
- Dilución (líquido/sólido)	47
- Tiempo de contacto.	47
- Etapas de lavado de la calcina lixiviada	50
d) Cinética de la lixiviación.	
- Precipitación de la Scheelita Sin <u>t</u> tética.	
a) Principios Teóricos.	53
b) Consideraciones termodinámicas.	54
c) Determinación de variables operativas.	
- Reactivo precipitante.	56
- Temperatura de precipitación.	56
- Cantidad de reactivo precipitante.	56

INGENIERIA.

A) Capacidad de la Planta.	58
B) Flujo de Materiales.	58
C) Diseño y especificación del equipo básico.	58
D) Consumo Energético.	70
E) Calor requerido.	71
F) Consumos Unitarios.	71

CUESTIONES ECONOMICAS.-

A) <u>Estimación del costo del equipo básico.</u>	
a) Molino.	73
b) Horno de reverbero.	74
c) Tanque de lixiviación.	74
d) Espesadores.	75
e) Tanques de precipitación.	75

	<u>PAG</u>
B) <u>Estimación de Inversiones.-</u>	
a) Determinación del capital fijo.	77
b) Determinación del capital de trabajo.	78
C) <u>Capital total de inversión.-</u>	78
D) <u>Estudio del costo de producción.-</u>	
a) Materias primas.	78
b) Mano de obra.	78
c) Mantenimiento.	79
d) Abastecimiento de planta.	79
e) Servicios.	79
f) Costos indirectos.	79
- Leyes Sociales.	
- Laboratorios.	
- Gastos generales de la planta.	
g) Depreciación.	80
h) Seguros.	80
E) <u>Breve balance Economico.-</u>	
a) Valor de ventas.	80
b) Capital total requerido.	80
c) Costo de producción.	80
d) Beneficio bruto.	80
e) Descuento por Impuestos.	81
f) Beneficio neto.	81
g) Retorno sobre inversión.	81
h)Tiempo de recuperación.	81
<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.-</u>	82
<u>BIBLIOGRAFIA.-</u>	85

SUMARIO

El presente trabajo trata del desarrollo de un proceso para la recuperación de tungsteno como Scheelita sintética a partir de concentrados de Tungsteno de baja ley.

El procedimiento propuesto ha sido probado con éxito en el laboratorio comprendiendo las siguientes etapas:

- Tostación del concentrado de tungsteno de baja ley con nitrato de sodio (600°C).
- Trituración y posterior lixiviación en agua de la calcina.
- Precipitación de Scheelita sintética con cloruro de calcio.

De acuerdo al procedimiento propuesto es factible obtener un concentrado de Scheelita sintética con una ley de más de 69 %WO₃ y recuperaciones de más de 90 % de WO₃.

En cuanto al diseño de la planta, el flujo de materiales y los equipos son sencillos, pudiendo realizarse la construcción de todo el equipo en el país.

El proceso en sí es rentable, debido a los altos precios del tungsteno, en la parte de cuestiones económicas se puede ver que es posible redimir el capital invertido en aproximadamente un año.

Finalmente agradezco al Banco Minero del Perú y a su personal que me brindó la ayuda necesaria en los trabajos de laboratorio y la elaboración de esta Tesis; hago extensivo mi agradecimiento al Ing. Luis Aíva Saldaña por los consejos y ayuda que me congratulo para que llegue a buen fin este trabajo.

EDWILDE YOPLAC CASTROMONTE

ANTECEDENTES

Los antecedentes que han originado el desarrollo de este trabajo se remontan al año 1976, en que la compañía minera "Tungsteno Peruana S.A." se vio en la necesidad de tratar sus concentrados de Scheelita, debido a que estos eran de baja ley y los cuales no se podían comercializar. En vista de esto la compañía en referencia --mando dichos concentrados al Laboratorio Metalurgico del Banco Minero del Perú, con la finalidad de realizar estudios conducentes a elevar la ley de dichos concentrados y así hacerlos comercializables.

La Scheelita es un mineral de Tungsteno ($WO_4 Ca$), frágil y que en la naturaleza viene acompañado por una serie de minerales (calcita, granate, wollastonita, etc) que son frágiles y que a la vez si se tratan por flotación estos tienden a flotar con esta y por lo --tantose hace muy dificultosa su concentración por este método; en la práctica es necesario combinar con otros tipos de operaciones, como son la concentración gravimétrica (Jig y mesas) y la concentración magnética de alta intensidad, pero aun así las recuperaciones del Tungsteno son bajas y para que la eficiencia sea mayor es necesario tratar los productos intermedios que son de baja ley por otros medios, como son la combinación de procesos piro e hidrometalúrgicos.

En conclusión el principal objetivo de este trabajo fué - el de encontrar un método por medio del cual se eleve la ley de dichos concentrados a leyes que esten por encima del 65% WO_3 , que es la ley - mínima recomendada para que dichos concentrados se puedan comercializar y además contribuir aunque sea con un granito de arena en la creación de nuestra propia tecnología para el progreso de nuestro país, ya que el tungsteno es un elemento de exportación y es un componente importante en las maquinarias y herramientas de uso cotidiano en nuestra minería.

Se ha detectado en muchos yacimientos del Sur-Este del país, en Julcani, Morococha, San Cristobal y Casma; en la zona de Casma el principal mineral de tungsteno es la scheelita. Así mismo en el norte de Ancash (cordillera Blanca) cuya importancia es notoria (ver fig. N°1, Mapa de distribución del Tungsteno en el Perú).

LEYENDA


-  Minas y Prospectos
-  Areas de Recursos Indicados
-  Areas de Recursos Inferidos



Fig. N°1 VIII CONGRESO MUNDIAL DE MINERIA
LIMA, NOVIEMBRE 1974

**POTENCIAL DE RECURSOS MINERALES
DEL PERU**

TUNGSTENO

ESCALA

0 100 200 300 KM

GENERALIDADES

A) HISTORIA DEL TUNGSTENO.-

Cronstedt tomó por un mineral de Hierro el mineral de Tungsteno (del Sueco Tungsten, piedra pesada) que más tarde recibió el nombre de Scheelita y ya en 1758 se le sabía distinguir de los granos blancos de Estaño, en cambio se creía que otro mineral de Tungsteno, al que se llamó Wolfran, era una manganesa impurificada por Hierro y Estaño.

Scheele demostró en 1781 que la Scheelita de Bispherg (Suecia) se componía de cal combinada con ácido particular, muy parecido al molibídico, que recibió el nombre de ácido Tungstico, Bergmann presumió que el ácido del mineral en cuestión era un ácido metálico; Klaproth estableció en 1800 su verdadera composición que fue confirmada por Berzelius en 1815. Los hermanos Elhuyar en 1784, extrajeron del mineral Wolfran el mismo ácido que Scheele había extraído del Scheelita y obtuvieron después un metal que en alemán se llamó Wolfran (lo mismo que el mineral de donde se le extrae), en inglés Tungsten, en francés Tungstene y en castellano Tungsteno.

B) PROPIEDADES Y USOS DEL TUNGSTENO.-

En el estudio de las propiedades del Tungsteno y sus compuestos se ocuparon, además de Berzelius, Wöhler, Laurent y Mergneritte, y más tarde, Bernouilli, Marignac, Riche, Roscoe, Scheibler, Zettnow, Defczg, etc.

Las propiedades del tungsteno son diferentes según el método de obtención que se haya empleado; dice Roscoe, que si se le ha obtenido mediante reducción del anhídrido tungstico por el hidrogeno, su peso específico es 19.129, si por reducción del anhídrido con el carbón, 17.1 a 17.3, el obtenido por descomposición del cloruro por el hidrogeno 17.6 y el preparado por el método de Stavenhagen 16.6, estas variaciones se deben a las impurezas contenidas en el tungsteno; recientes determinaciones han dado la cifra de 19.30 como peso específico. El tungsteno es mal conductor de la electricidad. Su resistencia específica es de -

5.48 microhomios-cm. Según el método de preparación, se presenta en laminillas de color gris de acero o blanco de estaño o en polvo negro, cristaleno, frágil, muy duro (dureza según la escala de mohs es 7.0); su calor específico es 0.0375 entre 15 y 423°C y 0.0357 entre - 185 y 20°C, es más refractario que el manganeso, Wartenberg le asignó como punto de fusión la temperatura de 2800 a 2850°C y Pirani 3250 a 3350 °C, recientes determinaciones -- han dado la temperatura de 3400°C que es la más admitida, siendo el calor -- de fusión de 4.4 cal/°C. Para fundir el tungsteno se emplean actualmente -- hornos eléctricos de vacío con disposiciones especiales. El tungsteno absorbe fácilmente y condensa en su masa cantidades notables de hidrógeno; por cuya causa no ofrece seguridad la determinación del peso atómico del metal -- obtenido por reducción del anhídrido tungstico con el hidrogeno. Con el oxí -- geno forma el tungsteno un óxido WO_2 , un anhídrido WO_3 y un óxido intermedio W_2O_3 de color azul.

La industria del tungsteno data de 1,885 cuando Oxland tomo -- el tungsteno sódico como un punto de partida para la preparación en gran es -- cala de los compuestos de tungsteno. En 1,954 hizo Köller los primeros ensa -- yos de aplicación del tungsteno a la fabricación del acero. Wöhler descubrió el bronce de tungsteno que fue recomendado por Anthon como materia colorante; Versmann dio nuevos procedimientos y preparo distintas materias colorantes y mas tarde Biermann en Hannover y Schuchardt en Górlitz introdujeron en la in -- dustria el metal y sus compuestos. En la actualidad, representa el tungsteno un papel importante en la producción de las lámparas eléctricas incandesentes. A este respecto, el Tungsteno nos brinda una combinación muy ventajosa de propiedades físicas, por que el metal no funde por debajo de 3,400°C, tie -- ne una presión de vapor relativamente baja y al mismo tiempo, una resisten -- cia suficiente, tanto en caliente como en frio, para emplearlo satisfacto -- riamente como filamento cuando se estira para dar alambres de diámetros de tan solo 0.00125 mm.

Hasta 1,908 el tungsteno se consideraba como un metal no dúctil W.D. Coolidge ideó un método muy ingenioso que implica la pulverización, la sinterización, y el estampado seguidos de un tratamiento térmico, con el ob -- jeto de comunicarle propiedades de ductibilidad.

En la actualidad se fabrica una gama muy amplia de aceros para matrices y herramientas, así como también de aceros rápidos y -- aleaciones de carburos cementados, algunos de los cuales se incluyen en el cuadro N°1.

CUADRO N°1

COMPOSICION DE LAS ALEACIONES DE TUNGSTENO

ALEACIONES	LEYES EN %						
	W	C	Si	Cr	V	Mo	Fe
Ferrovolframio	78-83	1.0	0.75 max	-	-	-	resto
Acero rápido I	14	0.75	-	4	2	0.5	resto
Acero rápido II	18	0.70	-	4	1	-	resto
Carburo cementado	43.5% CW; 43.5% carburo de tantalio; 13% de aglomerante.						
Acero de herramientas.	1-2	1-1.2	-	2.5-3.5	-	-	resto
Acero para matrices	8-11	0.3-0.5	-	0.5-1.0	0.3-0.5	-	resto

El carburo de tungsteno es un compuesto extremadamente duro, con un punto de fusión de unos 2,500°C, como material fundido es extremadamente frágil y por consiguiente de utilidad limitada, pero incrustando pequeñas partículas del carburo en una matriz de un metal resistente, tal como el Níquel y el Cobalto, su dureza se aprovecha ventajosamente. También se utiliza el Tungsteno en las bujías de encendido por magneto, en contactos eléctricos y anticátodos de tubos de rayos X.

C) DEMANDA PROYECTADA DEL TUNGSTENO ENTRE 1985 y el
AÑO 2,000

La demanda mundial de tungsteno entre los años 1971-75, totalizo aproximadamente 40,182 TM de W. cerca del 80 % de esta cantidad fue la demanda de los países ricos (USSR,EEUU, etc).

De acuerdo a estimados en la demanda de Tungsteno entre los años 1985 y 2000 estos son apreciables, los cuales se pueden ver en forma más clara en el cuadro N°2, a nivel mundial y a nivel regional.

CUADRO N°2

DEMANDA PROYECTADA DE TUNGSTENO ENTRE LOS AÑOS 1985
y 2000 (TM)

ELEMENTO	A nivel Mundial			
	1971-75	1985	2000	Rel 2000/1971-75
TUNGSTENO	40,182	60,207	92,647	2.31
	A nivel Regional			
Región	1971-75	1985	2000	Rel 2000/1971-75
Europa Occidental	11,575	16,860	24,486	2.12
Japón	2,758	4,310	7,011	2.54
Países en desarrollo (1)	578	834	1,252	2.17
USSR	6,645	9,975	14,697	2.21
Europa Oriental (2)	3,824	6,069	3,669	0.96
Africa (3)	685	1,090	1,807	2.64
Asia	849	1,510	2,868	3.38
Latino America	1,372	2,520	4,761	3.47
China	5,386	8,619	14,080	2.61
US (4)	6,510	8,420	12,006	1.84
Demanda total mundial	40,182	60,207	92,637	2.31
Total en el mundo a excepción de EE.UU. y Puerto Rico	33,672	51,787	80,631	2.39
Demanda Total países pobres	8,292	13,789	23,510	2.84
Demanda total países ricos	31,890	46,419	69,121	2.17

- (1) Países en desarrollo: Australia, Canada, Israel, Nueva Zelandia, y Sud-Africa.
- (2) Europa Oriental : Bloque socialista más Albania y Yugoslavia.
- (3) Africa a excepción de Sud-Africa.
- (4) US : EE.UU y Puerto Rico.

Se puede ver en el cuadro N°2 que la demanda a nivel mundial para el año 2,000, esta se va a ver incrementada en un 131 %, con respecto a los años 1971-75 . A nivel regional el más alto incremento se debe registrar en Latinoamérica seguido de Asia y Africa; claro que estos incrementos con respecto a los países altamente industrializados son relativamente bajos. La unica región en la que se observa una disminución en su demanda con respecto al tungsteno es Europa - Oriental. En conclusión la demanda del tungsteno a nivel mundial en el año 2,000 se va a incrementar notablemente.

Con relación al Perú se considera que la producción de tungsteno incrementará en el futuro , especialmente como metal asociado en yacimientos polimetálicos.

Las reservas declaradas de mineral fueron del orden de las 630,000 TM., con un contenido de aproximadamente 50,000 TM. de WO_3 .

TECNOLOGIA GENERAL

A) BREVE ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA.-

El concentrado de Tungsteno de baja ley usado en este estudio , ha sido obtenido de la planta de flotación de la mina - "Señor de la Soledad", ubicada en la provincia de Casma del Departamento de Ancash. El cuadro N°3 muestra el análisis químico y mineralógico del concentrado en las condiciones en que fué recibido. El concentrado tiene aproximadamente 13 % de Scheelita con caliza, grosularia y grafito; siendo estas las mayores impurezas.

CUADRO N°3

ANALISIS DEL CONCENTRADO DE LA MINA
" SEÑOR DE LA SOLEDAD"

ANALISIS QUIMICO		ANALISIS MINERALOGICO	
Elemento	%	Mineral	%
WO ₃	10.88	Caliza	49.33
CaO	32.33	Grosularia	20.00
CO ₂	21.69	Scheelita	13.51
SiO ₂	12.06	Gráfico	10.00
Mo	0.035	Wollastonita	4.27
Bi	0.028	Cuarzo	1.85
F	0.18	Pirita, Molibdenita Bismutina y Cloratos	1.04

B) MÉTODOS O PROCEDIMIENTOS DE MANUFACTURA.-

Hay dos productos derivados del metal tungsteno que se venden en el mercado mundial, es decir Ferrotungsteno y polvo metálico del tungsteno.

1) De estos productos la aleación del Ferrotungsteno es más fácil de producir. Como materias primas se utilizan concentrados de Wolfranita o de Scheelita y no es crítica la limpieza de los concentrados, por que las impurezas como arsénico, estaño o molibdeno se volatizan o llegan a la escoria en el horno eléctrico.

El proceso de producción sigue el esquema de la fig. N°2. Una mezcla de concentrados, de fundentes y de coke se carga en un horno eléctrico, usualmente de una construcción muy simple con un electrodo por encima de la carga o uno en el fondo del horno. La corriente eléctrica de alta intensidad funde y se forma una aleación con cerca de 75 % W, que tiene una temperatura de fusión de unos 3000°C, por esta razón es muy difícil sacar la aleación en estado líquido del horno, es mas comodo dejarla solidificar en el horno para que después cuando este frio romper con martillo la aleación en trozos adecuados para la entrega.

La cantidad de coke que se añade no es suficiente para la reacción completa del tungsteno, pero la aleación producida es bastante pura no se añade coke en la cantidad estequiométrica requerida ya que este podría disolverse en la aleación y de esta manera resultaría inadecuada para el mejoramiento de las propiedades del acero. Es por esta razón que en la escoria se pierde bastante tungsteno que se necesita recuperar.

En una segunda operación se funde la escoria con adicción de Chatarra de hierro y coke en exceso de la cantidad estequiométrica requerida formandose una aleación impura "Metal de Escoria"; pero el contenido de tungsteno en la escoria producida es muy baja, así que puede descartarse. La segunda fundición se lleva a cabo usualmente en el mismo horno que la primera.

En todas las operaciones se forma un humo que tiene componentes volátiles de la carga, estos gases que salen se filtran y es posible del polvo recogido recobrar metales valiosos tales como el estaño.

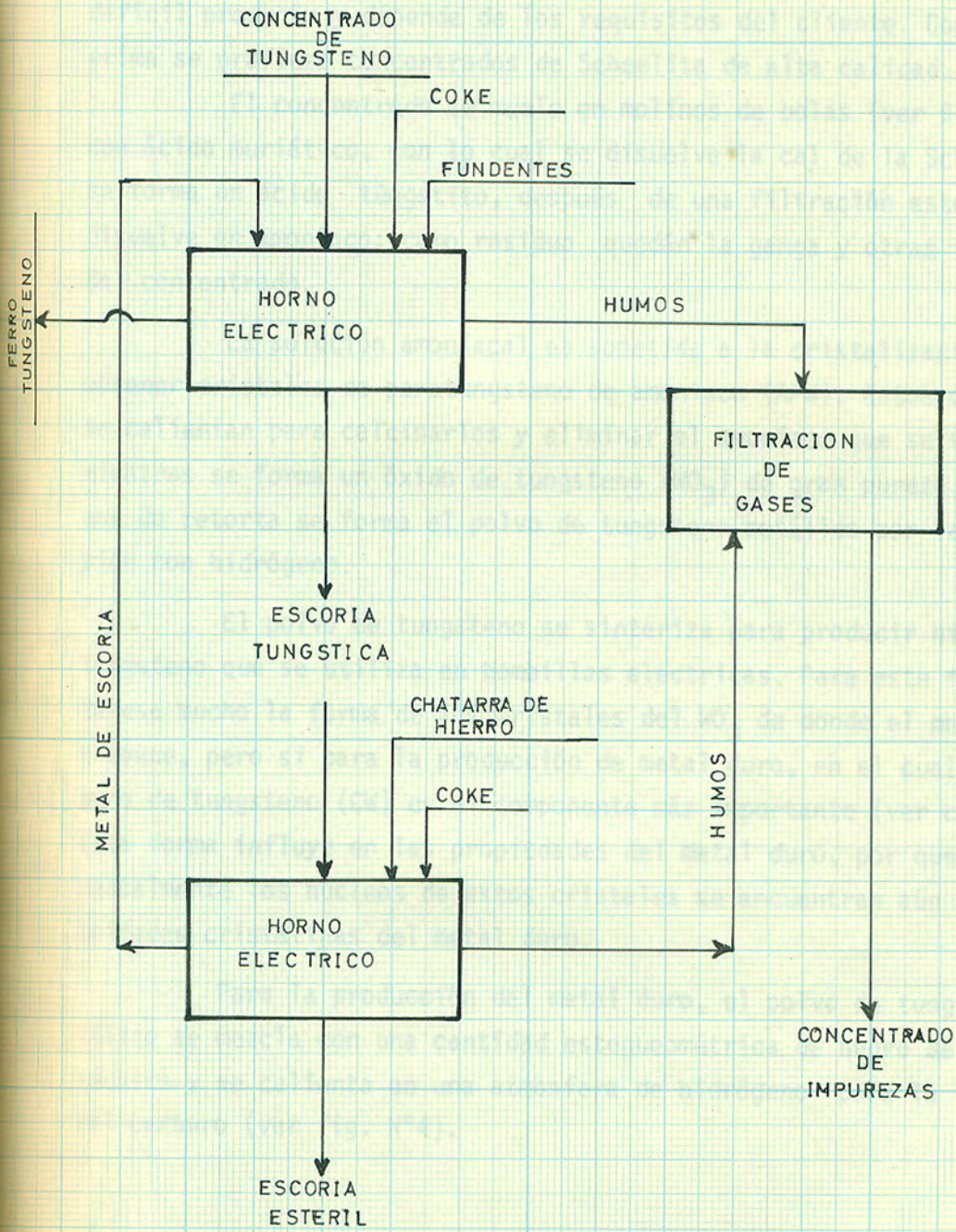


fig. N° 2. ESQUEMA PARA LA PRODUCCION DE FERRO-TUNGSTENO

El consumo de energía eléctrica para la producción del Ferrotungsteno es moderado y de la magnitud de unos 8000 kw-h para una tonelada de aleación. Un pequeño horno de unos 5000 kw, es conveniente para producir cerca de 2000 toneladas de ferrotungsteno al año.

2) La producción de tungsteno puro en forma de polvo es más difícil producir y depende de los requisitos del cliente. Como materia prima se prefiere concentrados de Scheelita de alta calidad.

El concentrado se muele en molinos de bolas (ver fig. N°3) -- con ácido muriático, con lo cual se disuelve la cal de la Scheelita y se forma un ácido tungstíto, después de una filtración este ácido se disuelve en amoníaco; como residuo quedán la ganga y otras impurezas del concentrado.

La solución amoniacaal es sometida a la cristalización, para obtener cristales de paratungsteno de amoníaco (APW). Estos cristales se calientan para calcinarlos y eliminar el amoníaco que se recircula, mientras se forma un óxido de tungsteno (WO_3) de gran pureza. En hornos de retorta se forma el polvo de tungsteno metálico por la reduc-ción con hidrógeno.

El polvo de tungsteno se sinteriza para producir hilos de tungsteno que se utiliza en bombillas eléctricas. Para este fin no interesa mucho la forma de los cristales del WO_3 de donde el metal se produce, pero sí para la producción de metal duro, en el cual el carburo de tungsteno (CW) es el componente más importante (ver cuadro N°1) Esta forma influye en las propiedades del metal duro, por que fundamentalmente los núcleos de estos cristales se encuentran aún en las unidades cristalinas del metal duro.

Para la producción del metal duro, el polvo de tungsteno metálico se mezcla con una cantidad estequiométrica de negro de humo -- técnico y se calienta en una atmósfera de hidrógeno para la formación del carburo (ver fig. N°4).

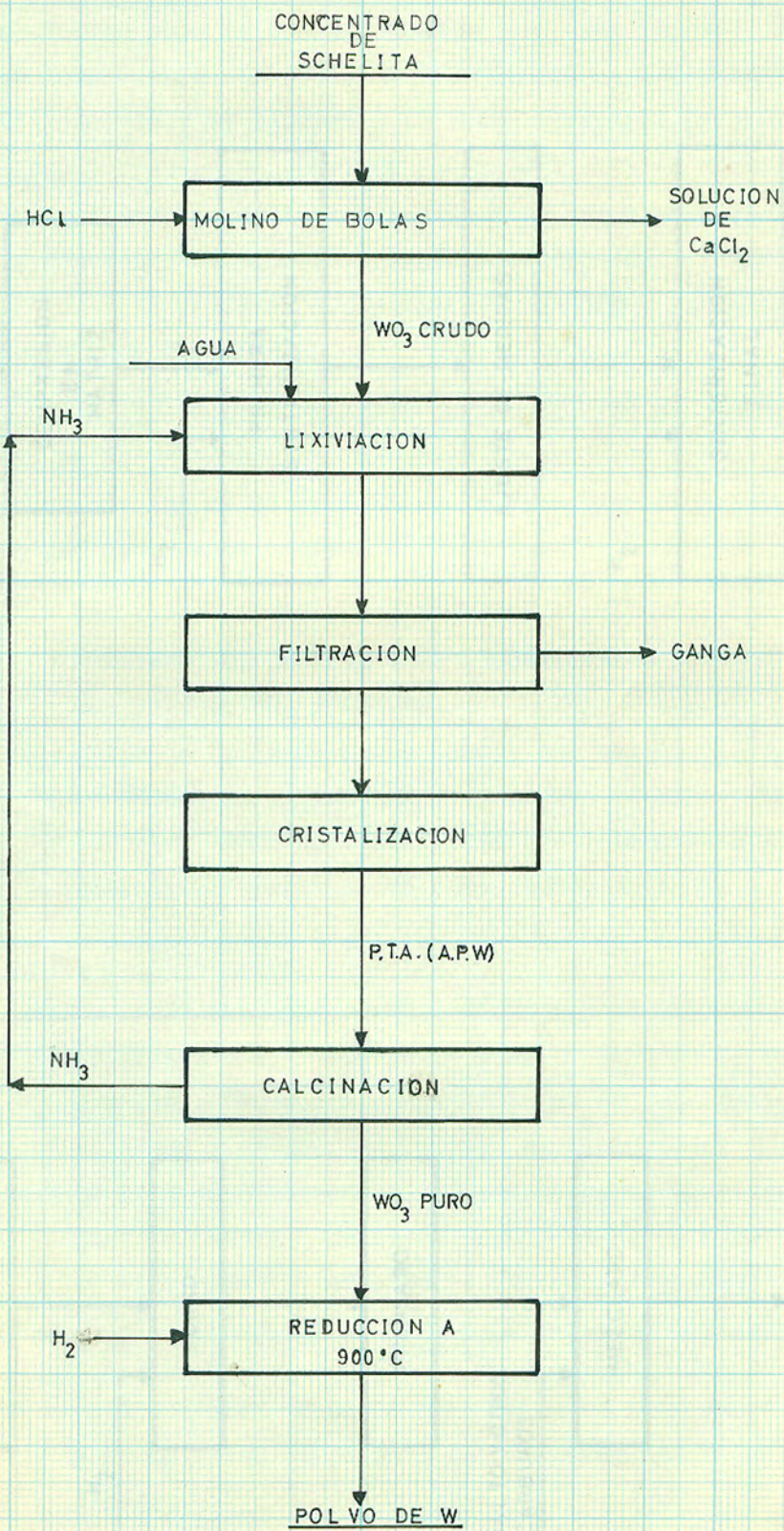


fig. N°3. ESQUEMA PARA LA PRODUCCION DE POLVO DE TUNGSTENO METALICO.

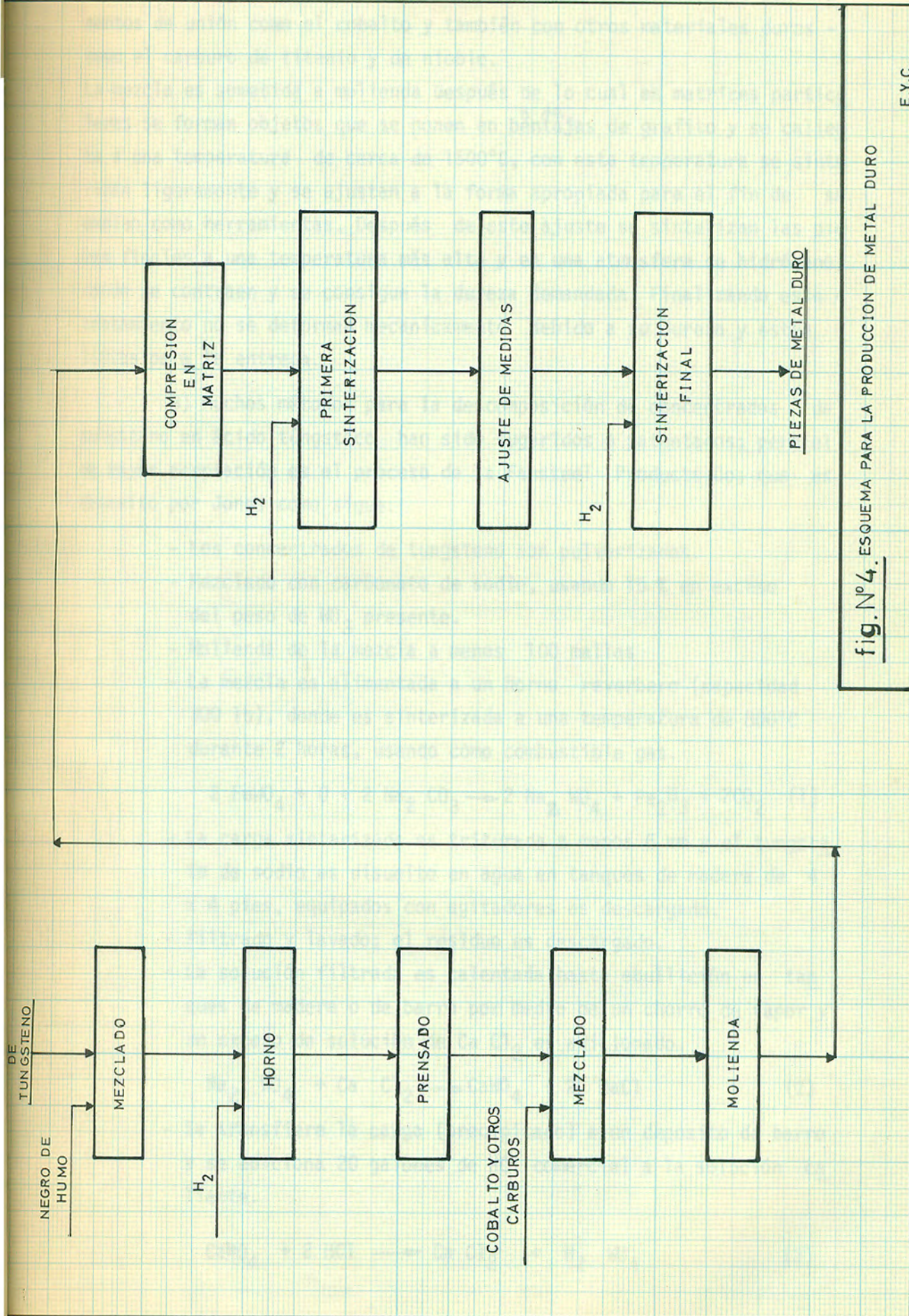


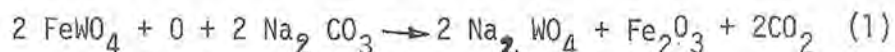
fig. N°4. ESQUEMA PARA LA PRODUCCION DE METAL DURO

El carburo crudo así formado se mezcla cuidadosamente con elementos de unión como el cobalto y también con otros materiales duros - como el carburo de titanio y de niobio.

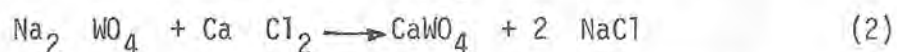
La mezcla es sometida a molienda después de lo cual en matrices particulares se forman objetos que se ponen en bñtajas de grafito y se calienta a una temperatura de cerca de 1500°C, con esta temperatura se sinterizán ligeramente y se ajustan a la forma apropiada para el fin de su empleo como herramientas. Después de este ajuste se sinterizan las piezas finales a una temperatura más alta y en una atmosfera de hidrógeno, donde se contraen y se consigue la dureza demandada. Finalizando este tratamiento no se deforman mecánicamente debido a su dureza y están listas para la entrega.

3) Muchos métodos para la descomposición de concentrados de tungsteno en ácido tungstico han sido sugeridos o patentados; pero el de mayor aceptación es el proceso de la Fansteel Products Co; que es descrito por Jones como sigue:

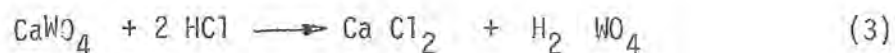
- Los concentrados de tungsteno son pulverizados.
- Mezclado con carbonato de sodio, usando 15 % en exceso del peso de WO_3 presente.
- Molienda de la mezcla a menos 100 mallas
- La mezcla es alimentada a un horno reverbero (capacidad 300 lb), donde es sinterizada a una temperatura de 800°C durante 2 horas, usando como combustible gas.



- La carga sinterizada es triturada a menos 6 mm y el tungstato de sodio es disuelto en agua en tanques de madera de 4 x 4 pies, equipados con agitadores es descargado.
- Filtrado y lavado; el residuo es descargado.
- La solución filtrada es calentada hasta ebullición en tanques de madera o de barro por medio de un chorro de vapor y un exceso de solución de $Ca Cl_2$ es adicionado.



- Se transfiere la carga (precipitado) a un deposito de barro y se adiciona 20 galones de HCl comercial a la solución caliente.



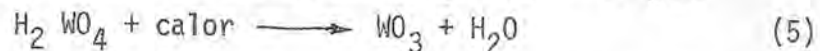
- Se decanta el licor que es tratada con cal, el cual es recirculada, filtrandose y lavando el precipitado que es un ácido tungstico comercial conteniendo 99.53 % de $H_2 WO_4$.

Este ácido tungstico es purificado como sigue:

- El ácido tungstico impuro es transferido a un tanque de acero esmaltado, adicionandose 5 galones de $NH_4(OH)$ concentrado y suficiente agua destilada hasta obtener 7 % en solución de paratungstato de Amonio, esta es calentada con vapor y luego filtrada a través de una madera prensada especial con papel filtro medio.

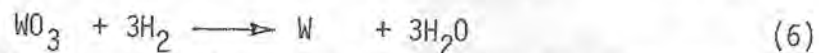


- Se evapora la solución de paratungstato hasta un volumen pequeño en un caldero aporcelanado, condensando los humos de amoníaco para recircular.
- Se filtra y se lava el paratungstato de Amonio blanco con agua destilada.
- El paratungstato es luego tratado con ácido nítrico Q.P. al 40 % y vapor en un caldero con chaquetas de porcelana; donde es convertido a ácido tungstico. Se filtra y se lava este ácido luego es purificado por repetición de los puntos anteriores.
- El ácido tungstico es doblemente purificado en un crisol de silice N°6 a 1000°C, con un generador de gas.



El producto tiene una pureza de 99.94 a 99.96 % de WO_3

- El WO_3 purificado es puesto en pequeños botes de níquel y luego introducido en un horno eléctrico en forma de tubo y calentado en una corriente de hidrógeno a 1200°C.



El tungsteno producido tiene la apariencia de un polvo gris. El exceso de hidrógeno es recuperado por remoción del agua de los gases salientes y vuelto a reusar.

Recientemente el Bureau of Mines (EE.UU) obtuvo tungsteno metálico a partir de concentrados de Scheelita (25 a 73 % WO_3) por medio de la técnica electroquímica de sales fundidas, el electrolito esta compuesto por pirofosfato de sodio, cloruro de sodio y tetraborato de sodio de acuerdo a la siguiente relación: 7:2:1; siendo las condiciones de operación para la electólisis:

- Temperatura de 1000°C
- Concentración mínima de WO_3 en el electrolito de -- 2.5% y
- Densidad de corriente inicial de alrededor de 110 = amp/dm² .

El tungsteno que se obtiene es comparable en pureza al obtenido por reducción con hidrógeno.

También se ha aplicado la técnica de las altas presiones y temperaturas para la recuperación de tungsteno de los concentrados, siendo las condiciones de operación las siguientes:

- Temperatura de 225°C
- Presión de 375 psig.y
- Con carbonato, nitrato o hidróxido de sodio.

La autoclave usada debe ser rotatoria, con una velocidad entre 8 a 15 rpm. y cargada con bolas de acero. El sistema debe ser como antes se explicó, para el caso de la Scheelita, debido a que se forma una capa de calcita encima del mineral de tungsteno que lo impermeabiliza y por lo tanto pasiviza el proceso.

La misma técnica del proceso seguido por la Fanste el Products Co, y también la de las altas presiones y temperaturas estan siendo aplicadas y han sido demostradas tanto en laboratorios como en la práctica industrial para concentrados y productos intermedios de bajo grado.

Con respecto al primero el Bureau of Mines (EE.UU) realizo un trabajo de investigación de la misma "Sangdong" en Corea, con buenos resultados y el Instituto Mekhanobr ha lixiviado Scheelita y Wolframita, obteniendo altas recuperaciones aplicando la última técnica.

C) TECNOLOGIA DE LAS OPERACIONES Y PROCESOS UNITARIOS.

Como en todo trabajo de investigación, siempre se realizan pruebas preliminares, de las cuales se sacan interesantes conclusiones y de acuerdo a estas, las personas involucradas en ese trabajo delinean un programa llegando finalmente al objetivo deseado. A continuación les dare una breve descripción de las pruebas preliminares - realizadas y una vez visto estas, entrare de lleno a describir el proceso delineado por el suscrito para el tratamiento de concentrados de tungsteno de baja ley, el cual es el cuerpo central de este trabajo y que ha motivado esta tesis.

1) Pruebas Preliminares:

Se llevó a cabo varios tipos de pruebas de diferentes procesos los cuales paso a enumerar:

- a) Lixiviación a altas presiones y temperaturas.
- b) Tostado y posterior lixiviación en agua de la calcina.
- c) Eliminación de la caliza, mediante lixiviación con ácido clorhídrico.

a) Lixiviación a altas Presiones y Temperaturas.

Se realizo 5 pruebas de este tipo de proceso en las que se vario la adición de varios tipos de reactivos.

Las pruebas se realizarón en una autoclave de acero inoxidable 316 de 2 litros de capacidad con agitador (600 RPM) y calentador incorporado.

La primera prueba se realizo con la muestra tal como vino (40 % + 150 m) las demás se realizarón pasando todo el material por la malla 150.

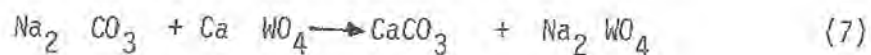
La primera prueba se realizo con 25 gr Na_2CO_3 /lt, dandonos una extracción de WO_3 de 28.63 %. En vista de la baja extracción, se reemplazó en forma total el Na_2CO_3 por Na (OH) en la misma concentración

dandonos una extracción de 8.46 % WO_3 (2da prueba); como puede apreciarse los resultados obtenidos con respecto a la primera prueba -- son inferiores.

Se intento una tercera prueba, realizando la lixiviación con una mezcla en partes iguales de $Na_2 CO_3$ y $Na (OH)$, (25 g/l,C/U) obteniendose una extracción de 16.48 % WO_3 , mejorandose en un 100% con respecto a la lixiviación con $Na (OH)$ pero inferior a la lixiviación con $Na_2 CO_3$.

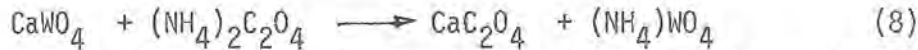
De las tres pruebas se puede sacar como conclusión que el hidróxido de sodio en comparación con el carbonato de sodio da -- bajas extracciones de WO_3 , por este método, para el caso particular de esta muestra.

El principal problema que se presenta en las pruebas -- realizadas con $Na_2 CO_3$, es que, conforme va avanzando la reacción se va formando una película de $Ca CO_3$ sobre la Scheelita no atacada, -- nono permitiendo que entre en solución el tungsteno.

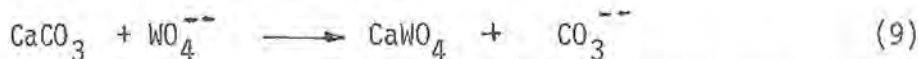


Para este tipo de prueba se necesita una autoclave que gire alrededor de su eje horizontal y además que contenga bolas de acero, de esta manera se rompe esa película que se forma alrededor de la Scheelita y se hace más eficiente el proceso.

Debido a los bajos resultados obtenidos en las tres primeras pruebas, se procedió a realizar una cuarta prueba, con 35 gr $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ /lt, dandonos una extracción de WO_3 nula. Se realizó el estudio termodinámico de la posible reacción.



de donde el logaritmo de la constante de equilibrio es igual a + 48.5.; siendo bastante positiva y por lo tanto factible en el sentido que se indica y a temperatura ambiente. Parece ser que la reacción interferente es la siguiente:



en la que la presencia de la caliza en la muestra, hace que el tungsteno en solución precipite como WO_4Ca .

La quinta y última prueba por este método se realizó previ^o tostado con carbonato de sodio y de acuerdo a las condiciones siguientes :

- Na_2CO_3 (kg/tm) : 300
- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) : 600
- Tiempo (horas) : 2
- Concentrado (grs) : 50

La calcina producto del tostado se lixivió de acuerdo a las condiciones de las pruebas anteriores, obteniendose una extracción de WO_3 de 81.07 %. Como se puede apreciar esta prueba resulta ser la mejor, pero tiene el inconveniente de que a la muestra previ^o a la lixiviación se le ha hecho un pretratamiento.

Otro de los problemas que se presenta en este tipo de pruebas es que la muestra materia de este trabajo contiene granate (silicatos), y que el SiO_2 componente de estos minerales se solubiliza a altas presiones y temperaturas, dificultando por lo tanto la operación de filtración.

En vista de todos los argumentos expuestos anteriormente se de^o secho esta técnica y habiendo obtenido una notable mejora en la quinta prueba, en la que se le hizo un tostado previo al concentrado; nos decidimos a realizar pruebas de tostado seguido de lixiviación con agua, proceso que se expondra en forma más amplia en el próximo punto.

CUADRO N°4

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS REALIZADAS A
ALTAS PRESIONES Y TEMPERATURAS

Pesomuestra entrante (grs)	100
Tiempo de tratamiento (horas)	2
Presión (16/pulg ²)	140
Temperatura (°C)	180
% Sólidos	25

PRUEBA N°	REACTIVOS (Kg/TM)		
	Na ₂ CO ₃	Na(OH)	(NH ₄) ₂ CO ₃
1	100	---	----
2	---	100	----
3	50	50	----
4	--	--	100
5 (x)	300	--	---

(x) El carbonato de sodio se adiciono en forma total en el tostado.

CUADRO N° 5

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS A ALTAS PRESIONES Y TEMPERATURAS

Prueba N°	RESIDUO Peso (grs) % W_{O_3}	EXTRACCION W_{O_3} (%)	SOL DE LIXIVIACION Vol (cc) W_{O_3} (g/l)	SOL DE LAVADO Vol (cc) W_{O_3} (g/l)
1	94.2 7.84	28.63	350 7.40	1780 0.21
2	101.8 10.40	8.46	320 2.40	1620 0.13
3	95.9 9.02	16.84	315 4.88	1780 0.12
4	101.8 10.50	0.02	230 0.001	1920 0.001
5	44.6 2.30	81.07	---	---

Las condiciones de las pruebas realizadas y los resultados obtenidos se dan en los cuadros N°4 y 5 respectivamente.

b) Tostado y Posterior Lixiviación en agua de la Calcina.

Siguiendo este método se realizó cuatro pruebas en las que se varió la adición de varios tipos de reactivos.

La tostación se realizó con la finalidad de transformar el CaWO_4 a Na_2WO_4 el cual es soluble en agua.

Las dos primeras pruebas se realizarón en las mismas condiciones, con una mezcla de Na_2CO_3 y NaCl en la relación de 3:1 respectivamente en 10 partes de muestra. Los resultados obtenidos fueron alentadores, obteniéndose solubilidades de 51.59 y 64.35 % de WO_3 , en la primera y segunda prueba respectivamente, la diferencia de solubilidades se debe a que la lixiviación de la calcina de la primera prueba se realizó a temperatura ambiente y la segunda a 50°C .

En la tercera prueba aparte del Na_2CO_3 y NaCl , se le adicionó NaNO_3 de acuerdo a la siguiente relación: 3:1:0.5 respectivamente en 10 partes de mineral, también se varió la temperatura (600°C) notandose una ligera mejora con respecto a la segunda prueba.

Observaciones hechas en las pruebas de tostado, la calcina obtenida a 900°C se mostró mucho más resistente que la obtenida a 600°C . Parece ser que el nitrato de sodio ayuda a que se forme mayor cantidad de Na_2WO_4 , esto se debe quizás a su mayor poder oxidante.

En la última prueba se realizo un doble tostado a 600°C , aumentandose con relación a las primeras pruebas las cantidades de Na_2CO_3 y NaNO_3 y eliminandose en su totalidad el NaCl , el flujo que se siguió fue el siguiente:

- 1) 1er Tostado de acuerdo a las condiciones siguientes:
 - Relación Na_2CO_3 : NaNO_3 : Muestra : 5:1:10
 - Tiempo de tostado (horas) 3
- 2) Trituración de la calcina a - 65m
- 3) Lixiviación en agua a 50°C y 30 % de sólidos
- 4) 2do Tostado del residuo del punto 3, de acuerdo a las condiciones siguientes:
 - Relación Na_2CO_3 : Muestra: 2.5 : 0.5:10
 - Tiempo de tostado (horas): 3

CUADRO N° 6

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS REALIZADAS MEDIANTE TOSTACION
CONDIFERENTES REACTIVOS Y LIXIVIACION EN AGUA

Tostado:

Peso de muestra entrante (grs) 100
Tiempo de tratamiento (horas) 3

PRUEBA N°	TEMPERATURA Tostado (°C)	REACTIVOS (Kg/TM)		
		Na ₂ CO ₃	NaCl	NaNO ₃
1	900	300	100	---
2	900	300	100	---
3	600	300	100	50
4(x)	600	500/250	--	100/50

Lixiviación en agua:

Calcina a - 65 m /%) 100:
Tiempo de tratamiento (horas) 1
Temperatura (°C) 50
% Sólidos 30

(x) Condiciones 1er tostado/ condiciones 2 do tostado.

CUADRO N°7

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS MEDIANTE TOSTACION CON DIFERENTES
REACTIVOS Y LIXIVIACION EN AGUA

PRUEBA N°	RESIDUO Peso (grs)	% WO_3	% WO_3 Soluble	SOL. DE LIXIVIACION Vol (cc)	WO_3 (g/l)	SOL. DE LAVADO Vol (cc)	WO_3 (g/l)
1	75.3	6.98	51.69	---	---	---	---
2	72.1	5.38	64.35	---	---	---	---
3	93.1	3.94	67.44	475	13.90	1500	0.67
4	94.4	1.00	91.32	---	---	---	---

- 5) Trituración de la calcina a - 65 m
- 6) Lixiviación en agua de la calcina, en las mismas condiciones del punto 3.

La extracción de WO_3 se incremento notablemente, llegandose a solubilizar el 91.32 % WO_3 .

Como podemos apreciar los resultados obtenidos aplicando la tostación seguida de lixiviación, son superiores a los resultados obtenidos mediante la técnica de las altas presiones y temperatura.

En vista de los mejores resultados obtenidos mediante la segunda técnica y teniendo en cuenta las observaciones hechas a la técnica de las altas presiones y temperaturas, nos decidimos a seguir investigando la tostación seguida de lixiviación, pero adicionando nitrato de sodio en el tostado y eliminando los otros reactivos, el cual trataremos con más amplitud mas adelante.

Las condiciones y resultados obtenidos de estas pruebas se dan en los cuadros N°6 y 7.

C) Eliminación de la Caliza, mediante Lixiviación con ácido Clorhídrico.

Se realizó una prueba en la que se adicionó ácido clorhídrico concentrado hasta completar 116.32 kg por tonelada de concentrado a una pulpa de 25 % de sólidos. La finalidad de esta prueba fue la de elevar la ley del concentrado, eliminando la caliza el cual se encuentra en alta proporción, el objetivo se cumple pero no lo suficiente - (34.40 % WO_3) , como para poder comercializar este producto; esto se debe a que la muestra tiene otros minerales que impurifican a este concentrado y que a la vez son insolubles en ácido clorhídrico.

Las condiciones y resultados de las pruebas realizadas se encuentran resumidas en el cuadro N°8.

CUADRO N°8

CONDICIONES Y RESULTADOS DE ELIMINACION DE CALIZA
DE UN CONCENTRADO DE TUNGSTENO DE BAJA LEY

Pesomuestra entrante (grs)	50
% Sólidos	25
% - 150 m	100
Consumo de ácido clorhídrico (Kg/Ton)	116.32

Productos	Vol ó peso	Ley WO ₃	Distribución WO ₃ (%)
Sol de Lixiviación	260 cc	0.13 g/l	0.66
Residuo	14.8 grs	34.40 %	99.34
Cabeza calculada	50. grs	10.25 %	100.00

2) Proceso Adoptado en esta Tesis para el tratamiento de concentrados de Tungsteno de Baja Ley.

El procedimiento propuesto ha sido probado con éxito en el laboratorio comprendiendo lo siguiente:

- Tostado del concentrado con nitrato de sodio
- Trituración y posterior lixiviación en agua de la calcina
- Precipitación de la Scheelita sintética con CaCl_2 .
- Tostado del Concentrado con nitrato de Sodio.

a) Principio teóricos.-

Algunas veces es necesario cambiar la estructura química para hacer una lixiviación preferencial. Alternando y modificando las características de un mineral como fase previa para procesos hidrometalúrgicos, se puede lograr una serie de beneficios como:

- Mejoras en las eficiencias de lixiviación y filtración.
- Separación de valores no deseados.
- Descomposición de Carbonatos.
- Insolubilizar elementos no deseables.
- Deshidratación de minerales o pulpas arcillosas.

Un caso particular de pre-tratamiento, es la tostación de minerales oxidados con cloruro de sodio, aplicando tanto para segregar, solubilizar o volatilizar valores. Otro caso es la tostación de minerales sulfurados para convertirlos a óxidos solubles en ácidos, cianuros o tiosulfatos; o sulfatos solubles en agua, siendo los tostadores de cama fluidizada los más usados actualmente.

De acuerdo al tipo de horno utilizado en la tostación, en aquellos donde no haya una agitación perfecta, ocurrirán simultáneamente dos procesos:

- El avance de la acción oxidante desde la superficie hacia el centro de la partícula y
- El avance de dicha oxidación desde las capas superiores, hacia las capas inferiores del mineral.

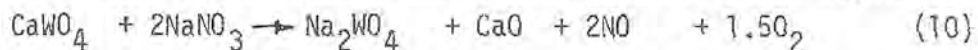
La velocidad relativa de los dos procesos varia con la granulometría, la porosidad, la temperatura y la composición de la atmosfera.

En el caso particular del concentrado de tungsteno de baja ley, se realizó el tostado con varios reactivos, tales como el hidróxido de sodio, carbonato de sodio, mezcla de carbonato de sodio y cloruro de sodio, y nitrato de sodio; en ambiente oxidante. Se realizó este tipo de tostado con la finalidad de transformar el CaWO_4 en NaWO_4 , el cual es soluble en agua. Los mejores resultados se obtuvieron realizando el tostado con nitrato de sodio lo cual pasaremos a describir posteriormente. Los resultados con los demas reactivos se pueden ver en el acapite de pruebas preliminares.

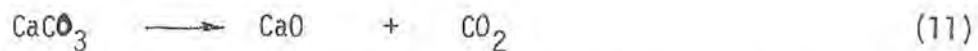
b) Estudio Termodinámico del Proceso.

El conocimiento de los valores de las funciones termodinámicas es de fundamental importancia en Metalurgia Extractiva, permite buscar las mejores condiciones de funcionamiento y determinar los rendimientos máximos que pueden esperarse de un proceso metalúrgico. Estos valores que se encuentran en la literatura especializada distan mucho de ser definitivos y sistemáticos completandose a medida que se desarrollan las experiencias.

La reacción fundamental que interviene en el proceso de tostado del concentrado de tungsteno con nitrato de sodio es la siguiente:



otra reacción que interviene en el caso específico de este mineral es la siguiente:



esta reacción si se lleva a cabo en el sentido indicado; interfiere en la etapa siguiente del proceso.

Se realizó el estudio termodinámico de ambas reacciones haciendo uso de datos tabulados (25), obteniendose los resultados que se dan en forma resumida en los cuadros 10 y 11 y en el gráfico N°5.

CUADRO N°9

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LAS SUSTANCIAS QUE INTERVIENEN
EN EL PROCESO A 25°C (298°K)

Sustancias	ΔH° Calorias	S° Calorias/grado
O ₂	-----	49.00
CO ₂	- 94,052	51.06
NO	21,600	50.34
CaO	- 151,900	9.50
CaCO ₃	- 288,450	22.20
CaWO ₄	- 392,500	36.10
NaNO ₃	- 101,540	27.80
Na ₂ WO ₄	- 395,000	49.80 ^(x)

Datos obtenidos de Weudell M. Latimer (23)

(x) Estimado por el método Meissner (24)

CUADRO N°10

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA REACCION $\text{CaWO}_4 + 2 \text{NaNO}_3$
 $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaO} + 2\text{NO} + 1.5\text{O}_2$ A DIFERENTES
 TEMPERATURAS (AH y AG EN CALORIAS, AS EN CALORIAS
 POR GRADO)

T(°K)	AH _T	AS _T	AG _T	log K	K
298	91,880	141.78	49,630	- 36.8	3.98×10^{-37}
400	89,348	133.32	36,020	- 19.68	2.09×10^{-20}
500	87,203	127.37	23,518	- 10.28	5.25×10^{-11}
600	85,379	122.91	11,633	- 4.24	5.75×10^{-5}
700	83,889	119.48	253	- 0.08	0.83
800	82,708	116.78	- 10,716	2.93	8.51×10^2
900	81,811	114.52	- 21,257	5.16	1.45×10^5
1000	81,555	112.81	- 31,255	6.83	6.76×10^6
1100	80,797	111.39	- 41,732	8.29	1.95×10^8
1200	80,849	110.23	- 51,427	9.37	2.34×10^9
1300	81,103	109,30	- 60,987	10.25	1.78×10^{10}

Los datos tabulados de las sustancias CaWO_4 y Na_2WO_4 se estimaron en base a los datos del cuadro N°9 y a las capacidades calorificas siguientes:

$$C_p (\text{CaWO}_4) : 27.8 \quad (12)$$

$$C_p (\text{Na}_2\text{WO}_4) : 33.45 + 11.27 \times 10^{-3} \quad (13)$$

La capacidad calorífica del Tungsteno de sodio, se estimó a partir de las capacidades calorificas de sus óxidos correspondientes, los cuales son:

$$C_p (\text{Na}_2\text{O}) : 15.70 + 5.40 \times 10^{-3} T \quad (14)$$

$$C_p (\text{WO}_3) : 17.75 + 5.87 \times 10^{-3} T \quad (15)$$

Como se puede apreciar en el cuadro N°10 el tungstato de sodio que es nuestro objetivo, tiende a ser estable a partir de 700°K, lo -- que no sucede con el óxido de calcio que tiende a ser estable a partir de 1100°K (cuadro N°11).

De todos los calculos realizados anteriormente, se deduce que mediante un riguroso control de la temperatura en el tostado, se puede llegar a obtener el tungstato de sodio sin compuestos que interfieran - en su posterior tratamiento ; que en este caso vendria a ser el óxido de calcio, producto que se forma de la descomposición de la calcita a partir de 1100 °K.

C) Determinación de Variables Operativas.

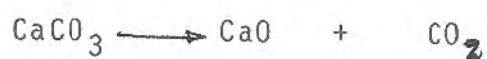
- Temperatura de Tostado: De acuerdo al estudio termodinámico realizado anteriormente, se procedio a realizar pruebas, en las que se varió fundamentalmente la temperatura del tostado, a partir de 400°C de 100 en 100 grados, hasta 900°C. Las condiciones y resultados se pue den ver en el cuadro N°12 y la fig. N°6.

Los resultados obtenidos en el cuadro N°12 y el gráfico N°6 - vienen a ratificar los estudios termodinámicos realizados para las reac ciones básicas. Se puede apreciar que la formación del tungstato de sodio se va incrementando a medida que se va incrementando la tempera tura, llegando a su máximo a 600°C, despues del cual va decreciendo ; esto se debe a la reacción interferente, que es la descomposición de - la caliza; que entre 600 y 700°C inicia su descomposición, haciendose mas violenta a medida que la temperatura se incrementa (600°C), provo cando la formación (reacción inversa) del tungstato de calcio.

- Cantidad de Nitrato de Sodio requerido para la conversión de la Scheelita a Tungstato de Sodio: Una vez determinada la tem peratura óptima de tratamiento, se procedio a realizar pruebas en las que se varió fundamentalmente la relación NaNO_3 a WO_3 .', con la finali

CUADRO N°11

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA REACCION



A DIFERENTES TEMPERATURAS

(ΔH y ΔG en calorías, ΔS en calorías por grado)

T (°K)	ΔH_T	ΔS_T	ΔG_T	log K	K
298	42,750	38.40	31,307	- 22.96	1.10×10^{-23}
400	42,585	37.94	27,409	- 14.98	1.05×10^{-15}
500	42,355	37.43	23,640	- 10.33	4.68×10^{-11}
600	42,035	36.84	19,931	- 7.26	5.50×10^{-8}
700	41,715	36.33	16,284	- 5.08	8.32×10^{-6}
800	41,360	35.87	12,664	- 3.46	3.47×10^{-4}
900	40,990	35.44	9,094	- 2.21	6.17×10^{-3}
1000	40,575	35.00	5,575	- 1.22	6.00×10^{-2}
1100	40,115	34.56	2,099	- 0.42	0.38
1200	39,630	34.15	- 1,350	0.25	1.78

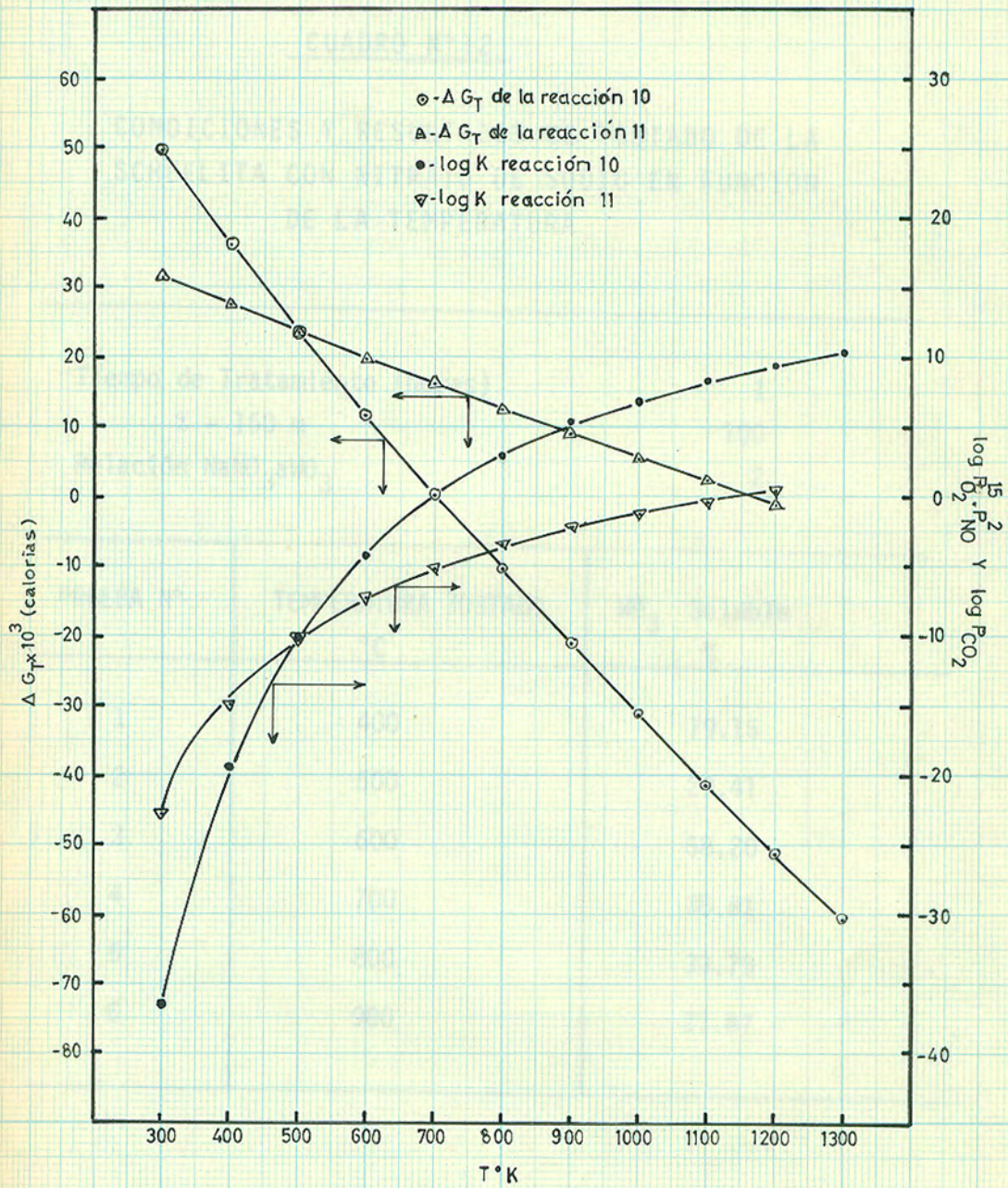


Fig. N° 5. ENERGIA LIBRE DE FORMACION Y EL LOGARITMO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DEL TUNGSTATO DE SODIO Y OXIDO DE CALCIO DE LAS REACCIONES 10 Y 11.

CUADRO N°12

CONDICIONES Y RESULTADOS DE TOSTADO DE LA
SCHEELITA CON NITRATO DE SODIO EN FUNCION
DE LA TEMPERATURA

Tiempo de Tratamiento (horas)	1
% - 150 m	100
Relación NaNO_3 a WO_3	2

PRUEBA N°	TEMPERATURA TOSTADO °C	WO_3 Soluble %
1	400	19.15
2	500	29.41
3	600	58.20
4	700	38.81
5	800	33.79
6	900	27.87

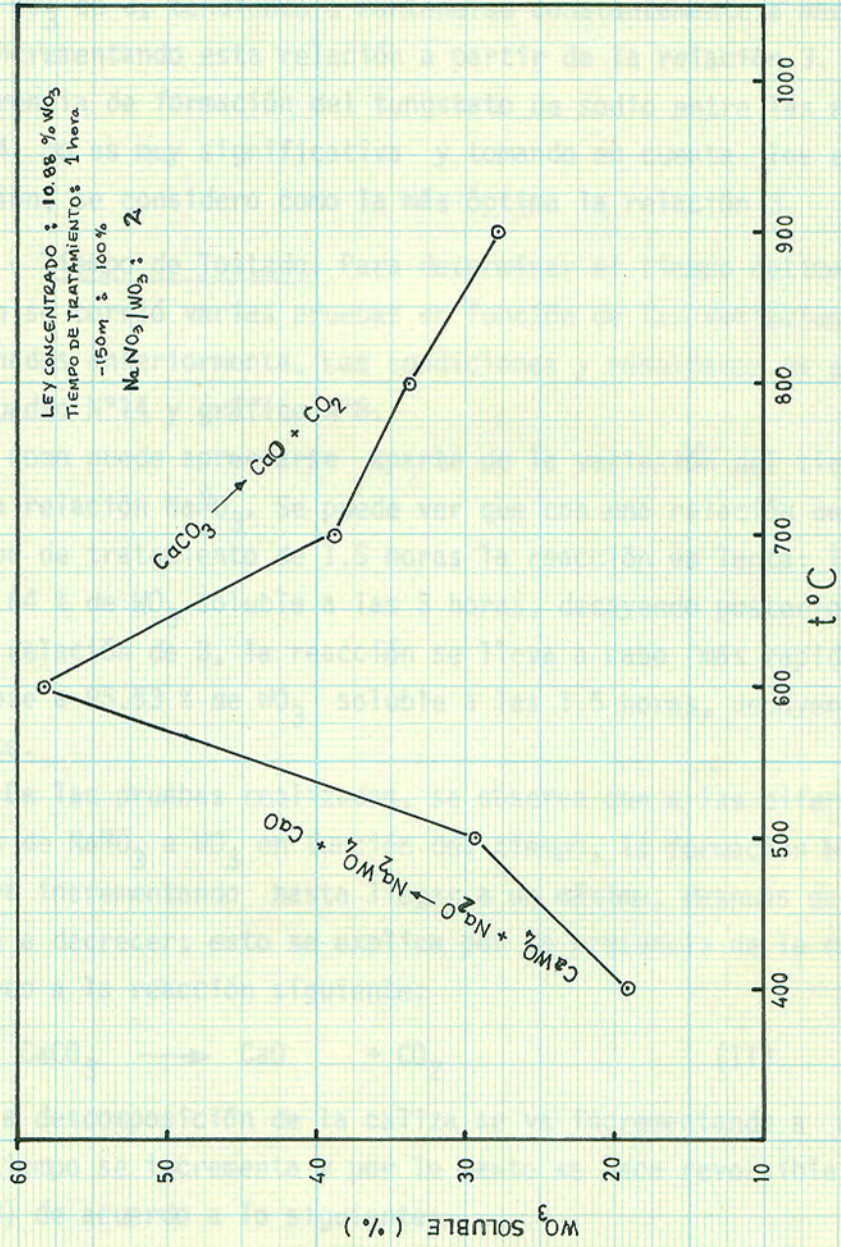


Fig. N°6. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL TOSTADO DEL CONCENTRADO DE TUNGSTENO DE BAJA LEY CON NITRATO DE SODIO .

dad de determinar la cantidad de Nitrato de Sodio, estrictamente requerida. Se realizó cuatro pruebas, variando la relación de NaNO_3 a WO_3 de 0.5 a 4. Las condiciones y resultados se pueden apreciar en el cuadro N°13 y el gráfico N°7.

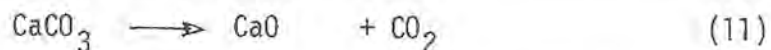
Los resultados obtenidos nos indican que la formación de tungstato de sodio se va incrementando fuertemente, hasta una relación de NaNO_3 a WO_3 de 3, tendiendo a mantenerse constantemente a medida que se va incrementando esta relación a partir de la relación 3.

La diferencia de formación del tungstato de sodio entre las relaciones de 3 y 4, no es muy significativa y tomando en cuenta los costos de producción, se considero como la más óptima la relación 3.

- Tiempo de Tostado: Para determinar el tiempo óptimo de tratamiento se corrió varias pruebas en función de las variables óptimas determinadas anteriormente, Las condiciones y resultados se pueden ver en el cuadro N°14 y gráfico N°8.

Como puede apreciarse aparte de la variación del tiempo se varió la relación NaNO_3 . Se puede ver que con una relación de 2.5 y un tiempo de tratamiento de 1.5 horas la reacción es lenta; llegando a un 73.64 % de WO_3 soluble a las 3 horas, decayendo posteriormente; con una relación de 3, la reacción se lleva a cabo más rápidamente, llegando a 95.53 % de WO_3 soluble a las 1.5 horas, decayendo posteriormente.

De las pruebas realizadas, se observa que a las diferentes relaciones de NaNO_3 a WO_3 en función del tiempo, la formación WO_3 soluble se va incrementando hasta llegar a un máximo, después del cual comienza a decrecer; esto se explica por la presencia de la caliza y de acuerdo a la reacción siguiente:



ya que la descomposición de la caliza se va incrementando a medida que el tiempo se incrementa y por lo tanto se hace reversible la reacción (10) de acuerdo a lo siguiente:

CUADRO N°13

CONDICIONES Y RESULTADOS DEL TOSTADO DE SCHEELITA
CON NITRATO DE SODIO EN FUNCION DE LA RELACION
 NaNO_3 a WO_3

Tiempo de Tratamiento (horas)	1.5
% - 150 m	100
Temperatura de tratamiento (°C)	600

PRUEBA N°	RELACION $\text{NO}_3\text{Na} / \text{WO}_3$	WO_3 Soluble %
7	2.5	63.97
8	3.0	95.53
9	3.5	95.04
10	4.0	96.06

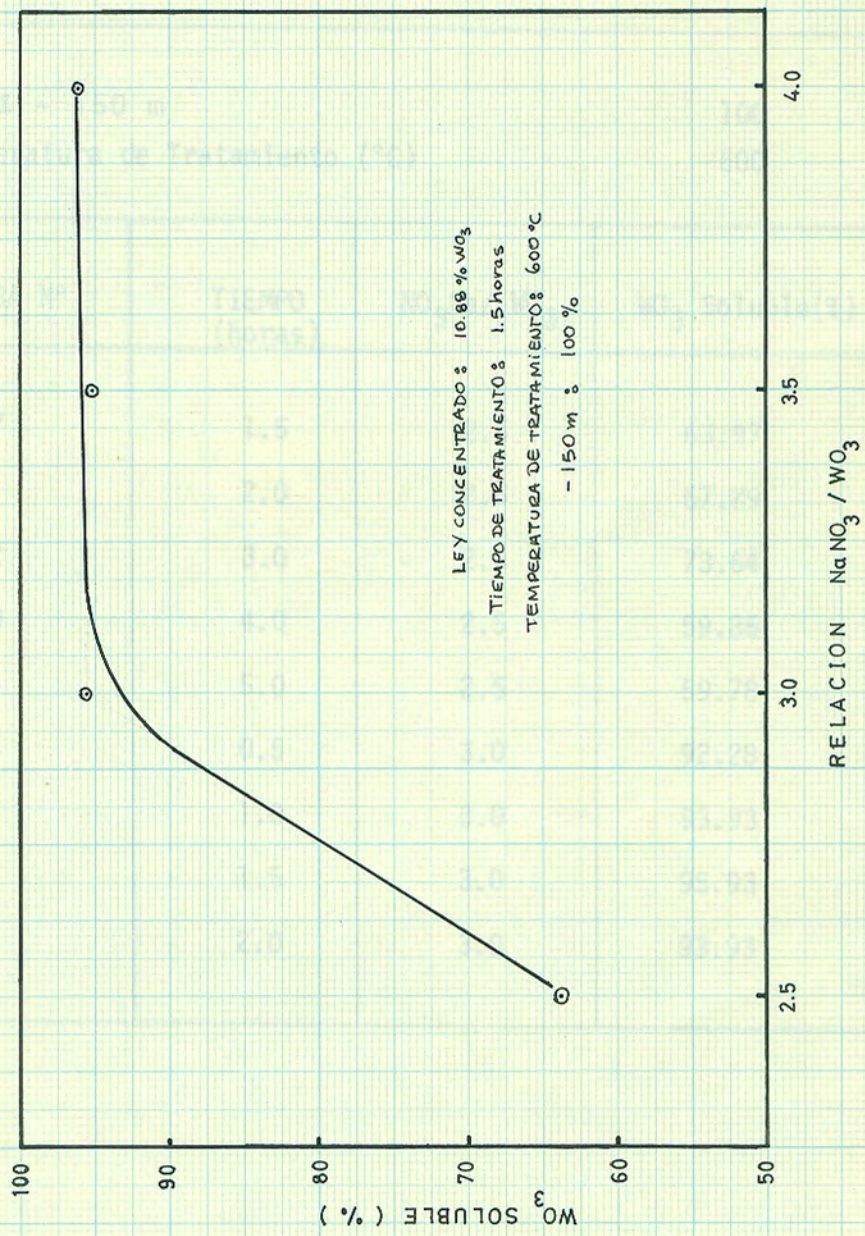


Fig. N° 7. EFECTO DE LA VARIACION DE LA RELACION $NaNO_3 / WO_3$ EN EL TOSTADO DEL CONCENTRADO DE TUNGSTENO DE BAJA LEY

CUADRO N°14

CONDICIONES Y RESULTADOS DE LA VARIACION DEL TIEMPO
EN EL TOSTADO DE LA SCHEELITA CON NO_3Na

% - 150 m 100
Temperatura de Tratamiento (°C) 600

PRUEBA N°	TIEMPO (horas)	$\text{NO}_3\text{Na}/\text{WO}_3$	WO_3 Soluble(%)
7	1.5	2.5	63.97
11	2.0	2.5	67.29
12	3.0	2.5	73.64
13	4.0	2.5	59.85
14	5.0	2.5	59.78
15	0.5	3.0	92.28
16	1.0	3.0	93.93
8	1.5	3.0	95.93
17	2.0	3.0	93.93

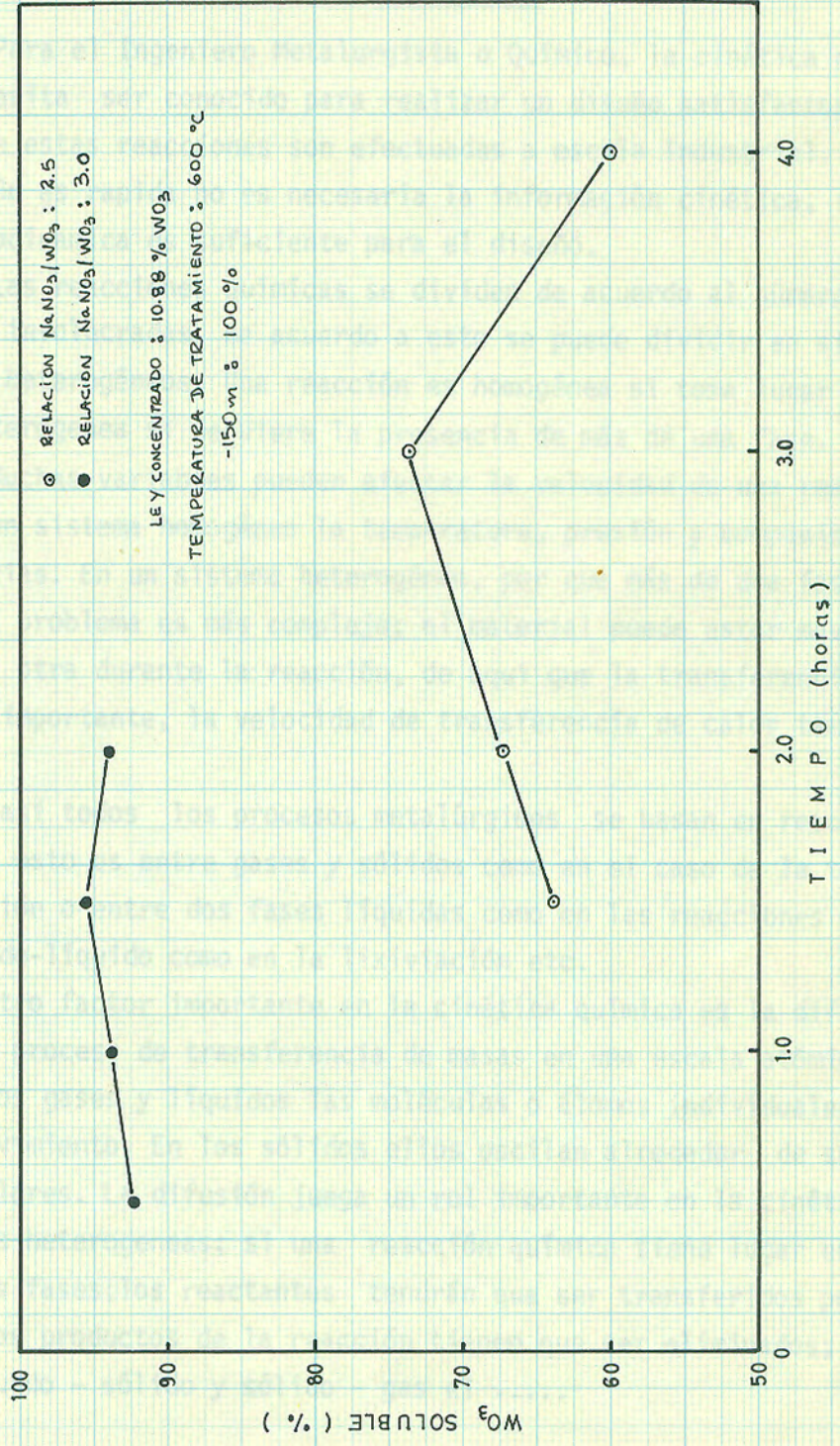
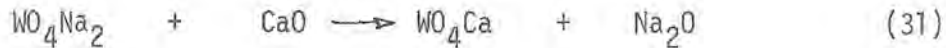


Fig N° 8 EFECTO DEL TIEMPO EN EL TOSTADO DEL CONCENTRADO DE TUNGSTENO DE BAJA LEY CON NITRATO DE SODIO.



como conclusión se obtiene que el tiempo óptimo de tratamiento es 1.5 horas para una relación de NaNO_3 a WO_3 de 3.

C) Cinética y Mecanismo del Tostado.

Para el Ingeniero Metalurgista o Químico, la cinética de una reacción necesita ser conocido para realizar un diseño satisfactorio del equipo en que estas reacciones son efectuadas a escala industrial.

Si la reacción es rápida no es necesaria la información cinética, la información termodinámica es suficiente para el diseño.

Las reacciones químicas se dividen de acuerdo al número y tipos de fases involucradas, de acuerdo a esto se puede dividir en sistemas homogéneos y heterogéneos. Una reacción es homogénea si toma lugar en una fase y es heterogénea si requiere la presencia de más de una fase.

Muchas variables pueden afectar la velocidad de una reacción química. En un sistema homogéneo la temperatura, presión y composición son variables obvias. En un sistema heterogéneo, por que más de una fase es involucrada, el problema es más complejo; el material puede estar moviéndose de una fase a otra durante la reacción, de aquí que la transferencia de masa puede ser importante, la velocidad de transferencia de calor también es importante.

Casi todos los procesos metalúrgicos se basan en reacciones heterogéneas, esto es entre gases y sólidos como en el caso de la tostación y reducción o entre dos fases líquidas como en las reacciones escoria-metal; sólido-líquido como en la lixiviación etc.

Otro factor importante en la cinética química es la difusión, el cual es un proceso de transferencia de masas en una escala atómica o molecular. En los gases y líquidos las moléculas o átomos individuales están siempre en movimiento. En los sólidos ellos oscilan alrededor de sus posiciones reticulares. La difusión juega un rol importante en la cinética de las reacciones heterogéneas; si una reacción química tiene lugar en la interfase de dos fases; los reactantes tendrán que ser transferidos por la interfase y los productos de la reacción tienen que ser eliminados; en la interfase líquido - sólido y sólido - gas el

transporte de masas es principalmente por convección y turbulencia no obstante que el flujo en la interfase se considera como laminar.

Muchas reacciones heterogeneas se componen de las siguientes etapas:

- 1) Suministro del reactante en la dirección del flujo del fluido.
- 2) Difusión del reactante a la interfase.
- 3) Interfase de reacción.
 - a) Adsorción del reactante
 - b) Reacción propia
 - c) Desorción de productos
- 4) Difusión de productos desde la interfase
- 5) Remoción de los productos en la dirección del flujo del fluido.

Estas etapas operan en serie. Las etapas 1 y 5 se acoplan y pueden tratarse como una sola, lo mismo se aplica a las etapas 2 y 4.

La velocidad de reacción para cada etapa puede expresarse en terminos de la concentración o de la actividad química antes y después de cada etapa. Para las etapas de difusión la constante de la reacción es reemplazada por la difusividad. Como el material no puede acumularse significativamente en cualquiera de las etapas intermedias, el flujo debe ser el mismo a través de todas las etapas. Si el mecanismo de cada etapa se conoce podemos obtener una expresión para la velocidad donde se eliminan las concentraciones de las etapas intermedias, la cual expresa la velocidad de toda la reacción en terminos de los reactantes iniciales y los productos finales y de las constantes de reacción y molecularidades de las diversas etapas.

Usualmente la constante de velocidad para una de las etapas anteriores es significativamente más pequeña que para las otras, esta etapa es la velocidad de control, mientras que las otras etapas estan próximas al equilibrio.

En el caso específico del tostado de la muestra en referencia se considera como una reacción sólido - sólido y el modelo seleccionado es del nucleo no transformado. La transformación de fases

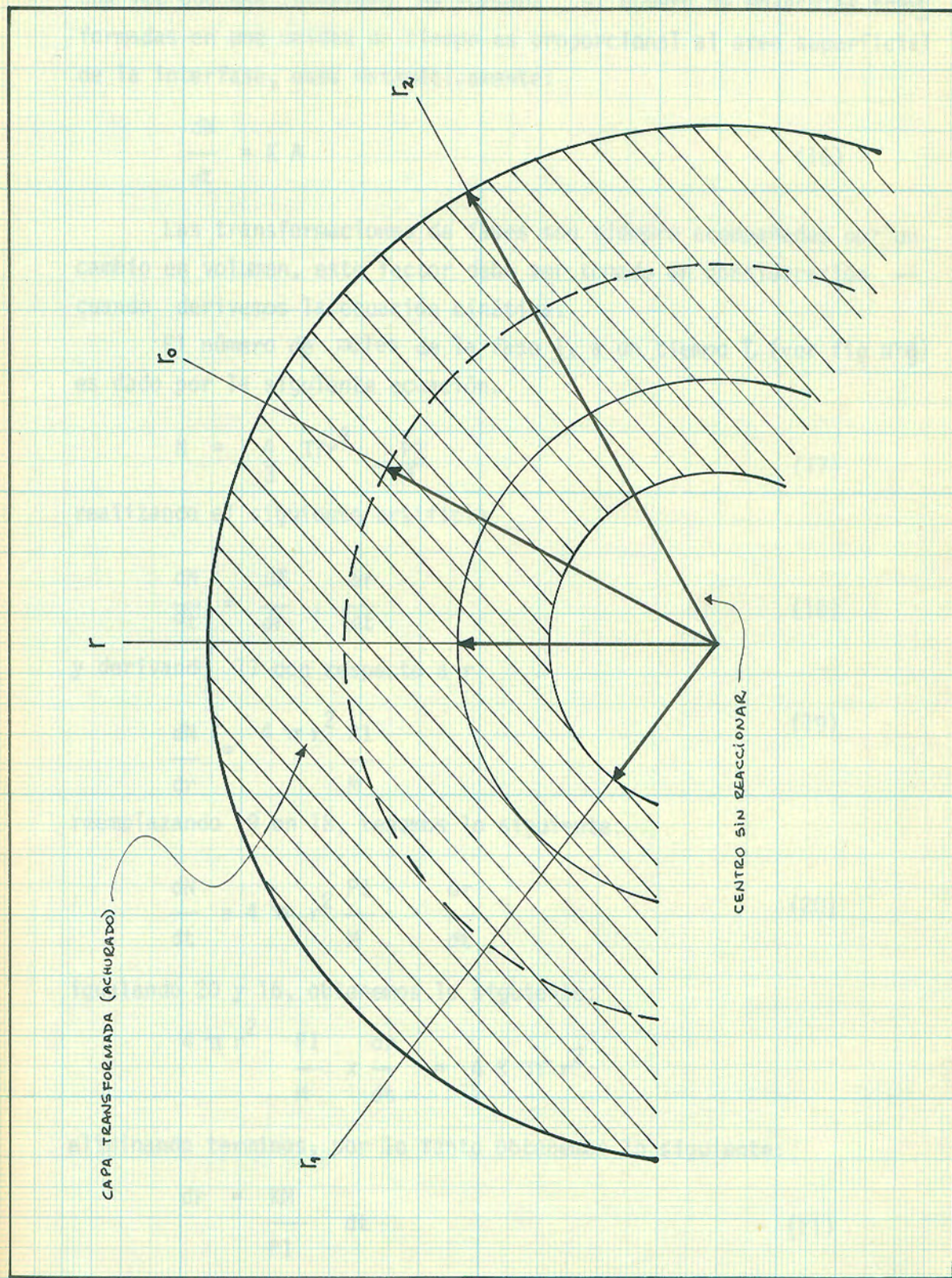


Fig. N° 9 MOVIMIENTO DE LA INTERFASE DURANTE LA TRANSICION DE FASES.

toma lugar en tres etapas: Nucleación, Aceleración y Descomposición. Una vez que una interfase es formada, el número de moléculas transformadas en una unidad de tiempo es proporcional al área superficial de la interfase, o sea matemáticamente:

$$\frac{dN}{dt} = K A \quad (16)$$

Las transformaciones de fases son siempre acompañadas por un cambio en volumen, este factor debe ser tomado en consideración -- cuando derivemos la ecuación cinética.

El número de moles de la fase 1, a un tiempo t (ver fig N°9) es dado por la siguiente ecuación:

$$N = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{P_1}{M} \quad (17)$$

realizando el siguiente artificio

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} \quad (18)$$

y derivando 17 con respecto a r

$$\frac{dN}{dr} = \frac{4 \pi r^2 P_1}{M} \quad (19)$$

reemplazando 19 en 18, tenemos lo siguiente:

$$\frac{dN}{dt} = 4 \pi r^2 \frac{P_1}{M} \cdot \frac{dr}{dt} \quad (20)$$

igualando 20 y 16, obtenemos lo siguiente:

$$4 \pi r^2 \frac{P_1}{M} \times \frac{dr}{dt} = 4 K \pi r^2$$

eliminando terminos, por lo tanto obtenemos lo siguiente:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{KM}{P_1} \quad (21)$$

de acuerdo con la fig. N°6, integrando la ecuación 21 entre r_1 y r_2 , y entre cero y un tiempo t ; osea lo siguiente:

$$\int_{r_1}^{r_2} dr = \frac{KM}{P_I} \int_0^t dt$$

por lo tanto obtenemos lo siguiente:

$$r_2 - r_1 = \frac{KM}{P_I} t \quad (22)$$

por el balance de materiales, aparentemente sucede lo siguiente:

El peso de la fase I que desaparece y el peso de la fase II que se produce son iguales, luego:

$$\left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{4}{3} \pi r_1^3 \right) P_I = \left(\frac{4}{3} \pi r_2^3 - \frac{4}{3} \pi r_1^3 \right) P_{II} \quad (23)$$

eliminando terminos obtenemos lo siguiente:

$$(r_0^3 - r_1^3) P_I = (r_2^3 - r_1^3) P_{II}$$

transponiendo terminos

$$\frac{P_I}{P_{II}} = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_0^3 - r_1^3} = Z \quad (24)$$

de la última ecuación deducimos lo siguiente:

$$\frac{r_2^3}{Z} = Z r_0^3 + r_1^3 (1 - Z) \quad (25)$$

ademas de acuerdo a la nomenclatura que se da posteriormente, tenemos que:

$$R = 1 - V/V_0 = 1 - \left(\frac{r_1}{r_0} \right)^3 \quad (26)$$

de la ecuación 26 deducimos lo siguiente:

$$r_1 = r_0 (1 - R)^{1/3} \quad (27)$$

reemplazando el valor de V_1 en la ecuación 25, obtenemos :

$$r_2 = \left[Zr_0^3 + r_0^3 (1 - R) (1 - Z) \right]^{1/3} \quad (28)$$

sustituyendo los valores de r_1 y r_2 en la ecuación 22 se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} \left[Zr_0^3 + r_0^3 (1 - R) (1 - Z) \right]^{1/3} - r_0 (1 - R)^{1/3} &= \frac{KM}{P_1} t \\ \left[Z + (1 - R) (1 - Z) \right] - (1 - R)^{1/3} &= \frac{KM}{P_1 r_0} t \end{aligned} \quad (29)$$

La nomenclatura es la siguiente:

r_0 = radio original de la partícula

r = radio en un tiempo t

r_1 = radio de la partícula no transformada

$r_2 - r_1$ = espesor de la capa transformada

P_1 = densidad de la fase I

P_{II} = densidad de la fase II

$$Z = \frac{P_1}{P_{II}}$$

N = Número de moléculas transformadas

R = fracción transformada = $(V_0 - V) / V_0$

V_0 = Volumen original

V = Volumen a un tiempo t

M = PEso molecular

En la ecuación 29, se ha deducido la ecuación cinética para el tostado, en el caso de que la reacción se lleve a cabo entre dos fases sólidas diferentes. Se ha seguido toda esta mecánica con la finalidad de llegar a una ecuación en que todas las variables sean conocidas o se puedan medir experimentalmente.

Es obvio que, cuando $z = 1$, el cambio de densidad es despreciable, entonces de la ecuación 29 se obtiene lo siguiente:

$$1 - (1 - R)^{1/3} = \frac{KM}{\rho_1 r_0} t \quad (30)$$

por lo tanto el ploteo de $1 - (1 - R)^{1/3}$ versus t debe producir una línea recta.

Se puede apreciar en el cuadro N°18 y en la fig. N°10, en la que se ha ploteado los resultados obtenidos para el tostado de la Scheelita con nitrato de sodio a 600°C de acuerdo a la ecuación (30) Estos resultados vienen a ratificar las deducciones matemáticas realizadas anteriormente y nos indican que el límite de la reacción se esta moviendo a una velocidad constante. Se realizó las experiencias para dos relaciones de $\text{NaNO}_3/\text{WO}_3$ (2.5 y 3.0), obteniendose respectivamente los siguientes rates:

- para $\text{NaNO}_3/\text{WO}_3 = 2.5$; $KM/\rho_1 r_0 = 0.0466 \text{ h}^{-1}$

de la que se deduce que $K = 3.44 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \times \text{h}$

- para $\text{NaNO}_3/\text{WO}_3 = 3.0$; $KM/\rho_1 r_0 = 0.0708 \text{ h}^{-1}$

de la que se deduce que $K = 5.235 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \times \text{h}$.

de acuerdo a estos datos obtenidos, se observa que la cinética del tostado se incrementa, cuando se incrementa la relación NaNO_3 a WO_3 .

CUADRO N°15

COMPARACION DE $1 - (1-R)^{1/3}$ COMO UNA FUNCION
DEL TIEMPO, PARA VARIAS RELACIONES DE $\text{NaNO}_3/\text{WO}_3$

%		150 m					100
		Temperatura de Tratamiento (°C)					600
PRUEBA N°	$\text{NO}_3\text{Na}/\text{WO}_3$	Tiempo	R	1 - R	$(1-R)^{1/3}$	$1-(1-R)^{1/3}$	
7	2.5	1.5	0.6397	0.3603	0.7116	0.2884	
11	2.5	2.0	0.6729	0.3271	0.6890	0.3110	
12	2.5	3.0	0.7364	0.2636	0.6412	0.3588	
15	3.0	0.5	0.9228	0.0772	0.4258	0.5742	
16	3.0	1.0	0.9393	0.0607	0.3930	0.6070	
8	3.0	1.5	0.9553	0.0447	0.3550	0.6450	

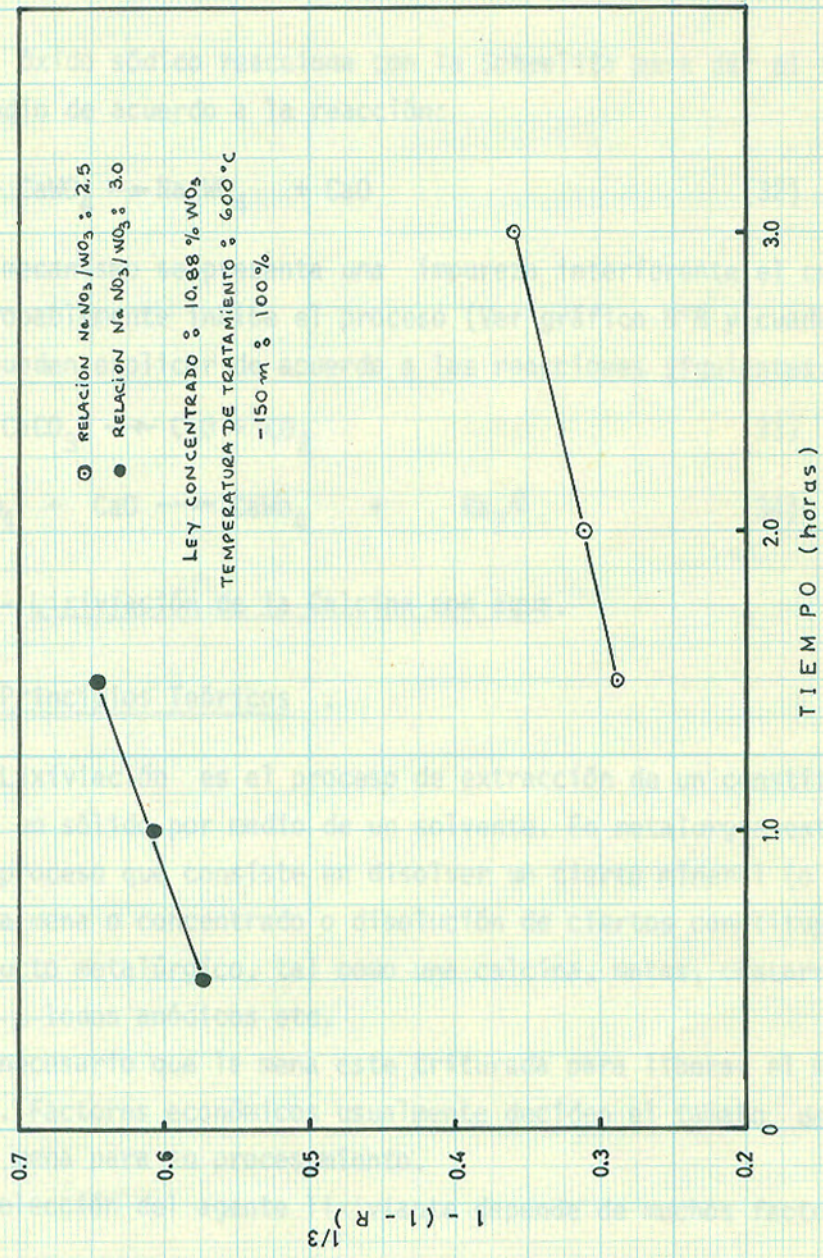


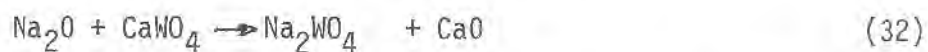
Fig N°10 VARIACION DE $1 - (1 - R)^{1/3}$ COMO FUNCION DEL TIEMPO PARA EL TOSTADO DEL CONCENTRADO DE TUNGSTENO DE BAJA LEY.

El mecanismo se puede explicar como sigue:

- Primeramente se descompone el Nitrato de sodio de acuerdo a la reacción siguiente:



- Luego el óxido sódico reacciona con la Scheelita para dar el tungstato de sodio de acuerdo a la reacción:



- En este mecanismo se presenta una impureza interferente el cual retarda o probablemente inhibe el proceso (Ver gráfico N°8 y cuadro N°4) estas se pueden explicar de acuerdo a las reacciones siguientes:



- Lixiviación de la Calcina con agua.

a) Principios Teóricos

La Lixiviación es el proceso de extracción de un constituyente soluble de un sólido por medio de un solvente. En metalurgia extractiva, es el proceso que consiste en disolver un cierto mineral (o minerales) de una mena o concentrado o disolución de ciertos constituyentes de un producto metalúrgico, tal como una calcina, matas, chatarra de aleaciones, lodos anódicos etc.

Es necesario que la mena este triturada para liberar el mineral lixiviable. Factores económicos usualmente deciden el tamaño de partícula de la mena para su procesamiento.

La elección del agente lixivante depende de muchos factores :

- 1) Características físicas y Químicas del material a ser lixiviado.
- 2) Costo del reactivo.
- 3) Acción corrosiva del reactivo y consecuentemente el material de construcción.

4) Selectividad por el constituyente deseado a ser lixiviado.

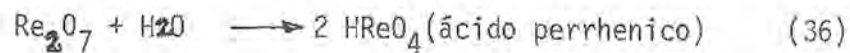
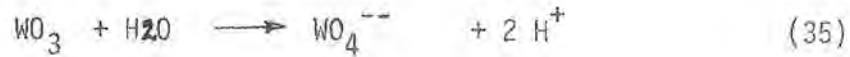
5) Habilidad a ser regenerado.

La selectividad de un agente lixivante hacia un mineral en particular en una mena depende:

- 1) Concentración del agente lixivante
- 2) Temperatura
- 3) Tiempo de contacto.

Los siguientes agentes de lixiviación son en común usados:

AGUA: El agua es usado para lixiviar calcinas producidas por tostado sulfatizante, clorurante o como el caso específico de este trabajo, el tostado de WO_4Ca con NO_3Na y también en la lixiviación del Re_2O_7 de los polvos en el tostado del MoS_2 :



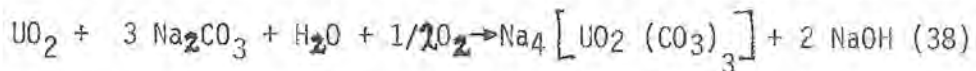
Sales en solución acuosa:

1) Sulfato férrico: usado en la lixiviación de minerales sulfurados.

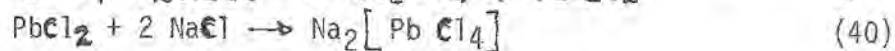
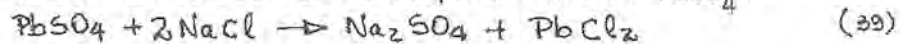


El sulfato ferroso generado puede ser oxidado por aire para reciclarlo

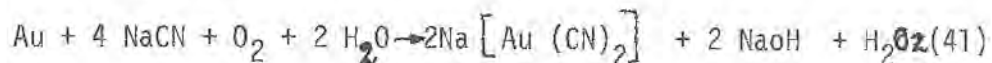
2) Carbonato de sodio: usado para lixiviar menas de uranio



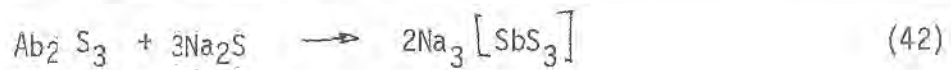
3) Cloruro de sodio: usado para lixiviar $PbSO_4$.



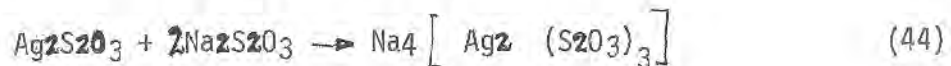
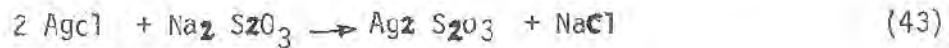
4) Cianuro de sodio: usado para lixiviar oro y plata de menas.



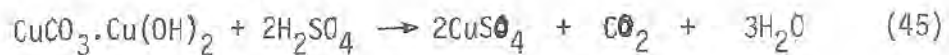
5) Sulfuro de sodio: usado para lixiviar minerales sulfurados formando sulfuros solubles.



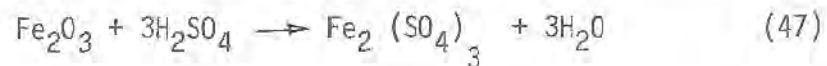
6) Thiosulfato de sodio: usado para lixiviar cloruros de plata producido por tostado clorurante de menas que lo contienen.



Acidos: El ácido sulfúrico es el mas importante agente de lixiviación, las menas oxidadas son facilmente solubles en ácido sulfúrico diluido, por ejemplo:



Impurezas tal como el hierro oxidado en la mena son disueltos:



Bases: El hidróxido de sodio es usado generalmente para disolver aluminio de Bauxita.

En cuanto a los métodos de lixiviación existentes, hay muchos dependiendo sus usos del grado de la mena y de la facilidad con que los valores minerales son disueltos en un reactivo particular, estos son los factores determinantes en la elección del método de lixiviación.

En este trabajo, el método de lixiviación escogido, es el de agitación, ya que el material a lixiviarse es una calcina, producto del tostado del $CaWO_4$ con NO_3Na , la densidad de pulpa por este método generalmente varia de 40 a 70 % de sólidos..

La agitación puede ser realizada por:

- 1) Agitación mecánica por medio de paletas: esto es usualmente usado para pequeños tanques de lixiviación.
- 2) Agitación neumática o sea por aire comprimido: Los reactores que se usan son los clásicos tanques pachuca.
- 3) Combinando agitación mecánica y neumática: esto se usa en lixiviación a gran escala; los agitadores Dorr son usados extensamente.

B) Consideraciones Termodinámicas del Proceso.-

Como la sustancia central lo constituye el tungstato de sodio, podemos suponer lo siguiente:



La constante de equilibrio de esta reacción es igual a:

$$K = \frac{[\text{WO}_4^{=}] [\text{H}^+]^2}{[\text{a}_{\text{WO}_3}] [\text{a}_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (48)$$

Suponiendo que las sustancias H_2O y WO_3 , están al estado puro, se pueden considerar que la actividad de estas sustancias es la unidad; por lo tanto tomando en cuenta lo anterior y logaritmos en la ecuación (48) esta se transforma en lo siguiente:

$$\log k = \log [\text{WO}_4^{=}] + 2 \log [\text{H}^+] \quad (49)$$

como $\log [\text{H}^+] = -\text{pH}$

Luego tenemos en la ecuación (49), lo siguiente:

$$\log k = \log [\text{WO}_4^{=}] - 2 \text{pH} \quad (50)$$

El logaritmo de la constante de equilibrio, lo calculamos mediante la siguiente fórmula:

$$\log K_{298} = - \frac{\sum_r \nu_r \mu_r^\circ}{1364} \quad (51)$$

en donde ν_r son los coeficientes estequiométricos molares μ_r° son los potenciales químicos estandar.

De tablas se obtienen los datos del cuadro N°16 de las sustancias de la reacción (35).

CUADRO N°16

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LAS SUSTANCIAS DE
LA REACCION: $WO_3 + H_2O \rightarrow WO_4 = + 2H^+$ a 25°C

Sustancia	ΔH° (cal)	μ_r° (cal)	S° (cal/grado)
H ⁺	0	0	0
WO ₄ =	- 266,600	- 220,000	15.0
H ₂ O	- 68,317	- 56,690	16.716
WO ₃	- 200,840	- 182,470	19.30

Datos obtenidos de Latimer.

Con los datos en el cuadro N°16 , se calcula lo siguiente:

$$\sum_r \nu_r \mu_r^\circ = 19,160 \text{ cal}$$

reemplazando este cálculo en la ecuación (51), obtenemos el logaritmo de la constante de equilibrio a 25°C.

$$\log K_{298} = - \frac{19,160}{1364} = 14.05$$

reemplazando datos en la ecuación (50) y transponiendo terminos obtenemos lo siguiente:

$$\log [WO_4 =] = - 14.05 + 2 \text{ ph} \quad (52)$$

dándole valores a $\log [WO_4 =]$, obtenemos los datos del cuadro N°17 y el gráfico N°11.

De la fig. N°11, se saca como conclusión, que mayor disolución de WO_3 en agua, se consigue a un pH mayor de 4,6, si se trabaja a -- pH_s menores que este se corre el riesgo que por solvatación, se precipite el oxígeno tungstico.

CUADRO N°17

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL
 WO_3 EN AGUA A 25°C

$WO_4 = (g/l)$	$\log WO_4 =$	p H
10^{-8}	- 8	3.02
10^{-6}	- 6	4.02
10^{-4}	- 4	5.02
10^{-2}	- 2	6.02
10^0	0	7.02
10^2	2	8.02
10^4	4	9.02
10^6	6	10.02

La selectividad de un agente lixivante hacia un mineral en particular, como el caso específico de la reacción siguiente:



La temperatura tiene un efecto muy importante sobre la solubilidad del tungstato de sodio en agua, este efecto se puede ver muy claramente por medio de la ecuación de Van't Hoff:

$$\log \left(\frac{S_2}{S_1} \right) = \frac{AH}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (53)$$

donde S_2 y S_1 son las solubilidades a las temperaturas T_2 y T_1 , y AH es la entalpia de la solución, Consecuentemente de acuerdo al principio de Le Chatelier's, la solubilidad se incrementa con el incremento

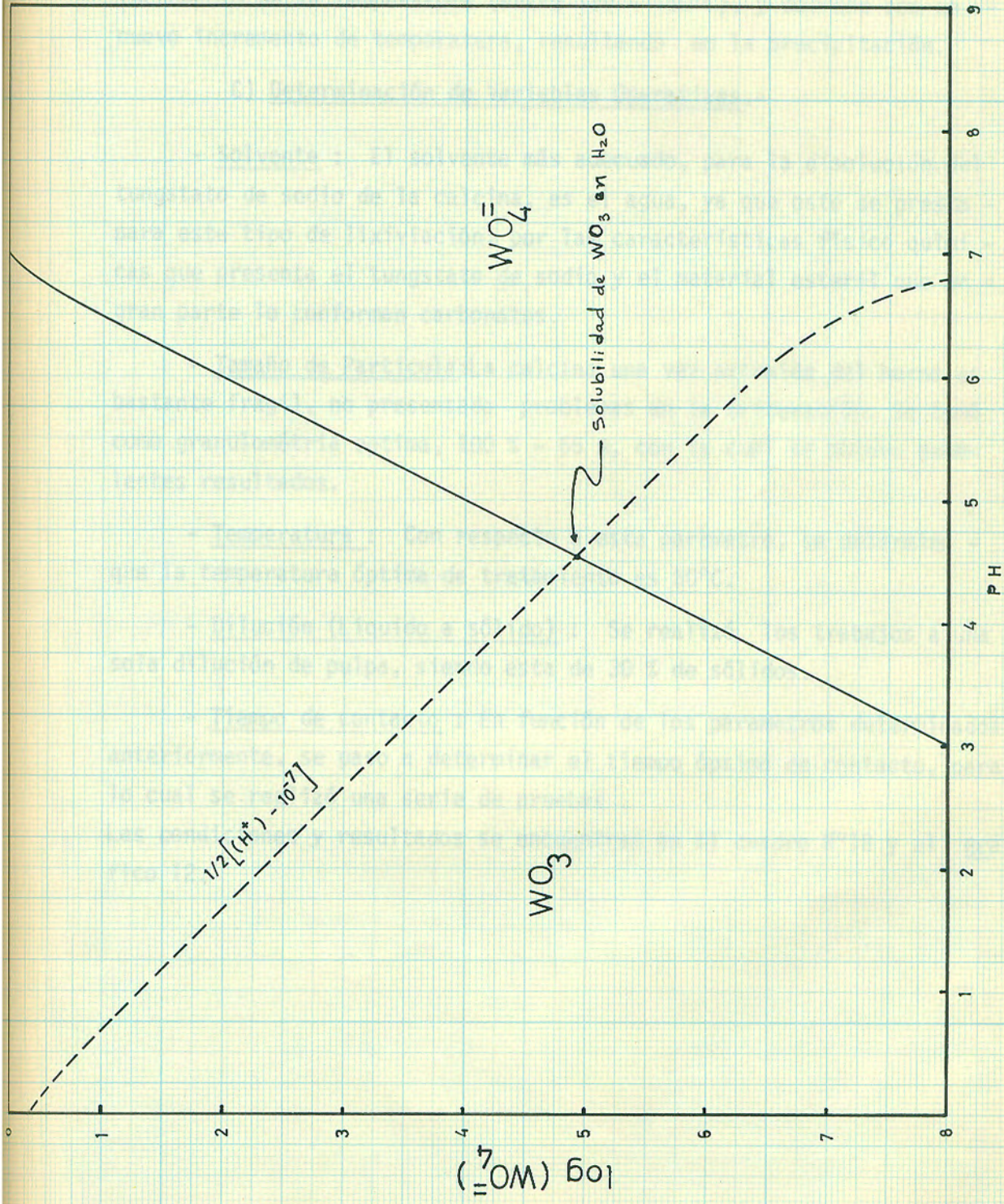


Fig N°11 INFLUENCIA DEL PH SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL WO_3 EN AGUA A 25°C .

E.Y.C.

de la temperatura si el proceso es endotérmico y decrece si el proceso es exotérmico.

La solubilidad de muchas sales en agua se incrementa, con el incremento de la temperatura (entre 120 - 150°C), y decrece con un nuevo incremento de temperatura, resultando en la precipitación.

C) Determinación de Variables Operativas.-

- Solvente : El solvente más adecuado, para la disolución del tungstato de sodio de la calcina, es el agua, ya que este se presta para este tipo de lixiviación; por las características físico químicas que presenta el tungstato de sodio y el material esteril que en gran parte lo conforman carbonatos.

- Tamaño de Partícula: La calcina una vez extraída del horno es bastante frágil, no presentando problemas en la trituración. Se tomó como granulometría óptima, 100 % - 65 m, con la cual se obtuvo excelentes resultados.

- Temperatura : Con respecto a este parametro, se determinó que la temperatura óptima de tratamiento es 50°C.

- Dilución (Líquido a sólido) : Se realizó los trabajos a una sola dilución de pulpa, siendo esta de 30 % de sólidos.

- Tiempo de contacto : En función de los parametros determinados anteriormente, se paso a determinar el tiempo óptimo de contacto, para lo cual se realizó una serie de pruebas .

Las condiciones y resultados se encuentran en el cuadro N°18 y el gráfico 12.

CUADRO N°18

CONDICIONES Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PARA
DETERMINAR, EL TIEMPO OPTIMO DE TRATAMIENTO -
EN LA LIXIVIACION DE LA CALCINA EN AGUA

% - 65 m	100
Temperatura de tratamiento (°C)	50
Silución (% Sólidos)	30

Tiempo (min)	Sol. Rica		Residuo		Extracción
	V(cc)	WO ₃ (g/l)	W (grs)	% WO ₃	% WO ₃
10	200	7.1	97.2	9.44	15.66
15	200	10.5	95.4	8.76	23.16
30	200	21.1	92.8	6.26	46.54
45	200	32.0	89.2	3.58	70.59
60	200	41.8	89.1	0.95	92.21
90	200	42.0	89.0	0.90	92.65

Como se puede apreciar en el cuadro de resultados y el gráfico correspondiente : la concentración del WO₃ en la solución, como la solubilidad de este es algo lenta hasta los 30 minutos de contacto, acelerandose a partir de los 45 minutos; llegandose a concentraciones mayores de 40 gr de WO₃ por litro y solubilidades mayores de 90% cuando se pasa los 60 minutos de contacto y tendiendo a mantenerse se constante. Por lo tanto se llega a la conclusión de que el tiempo

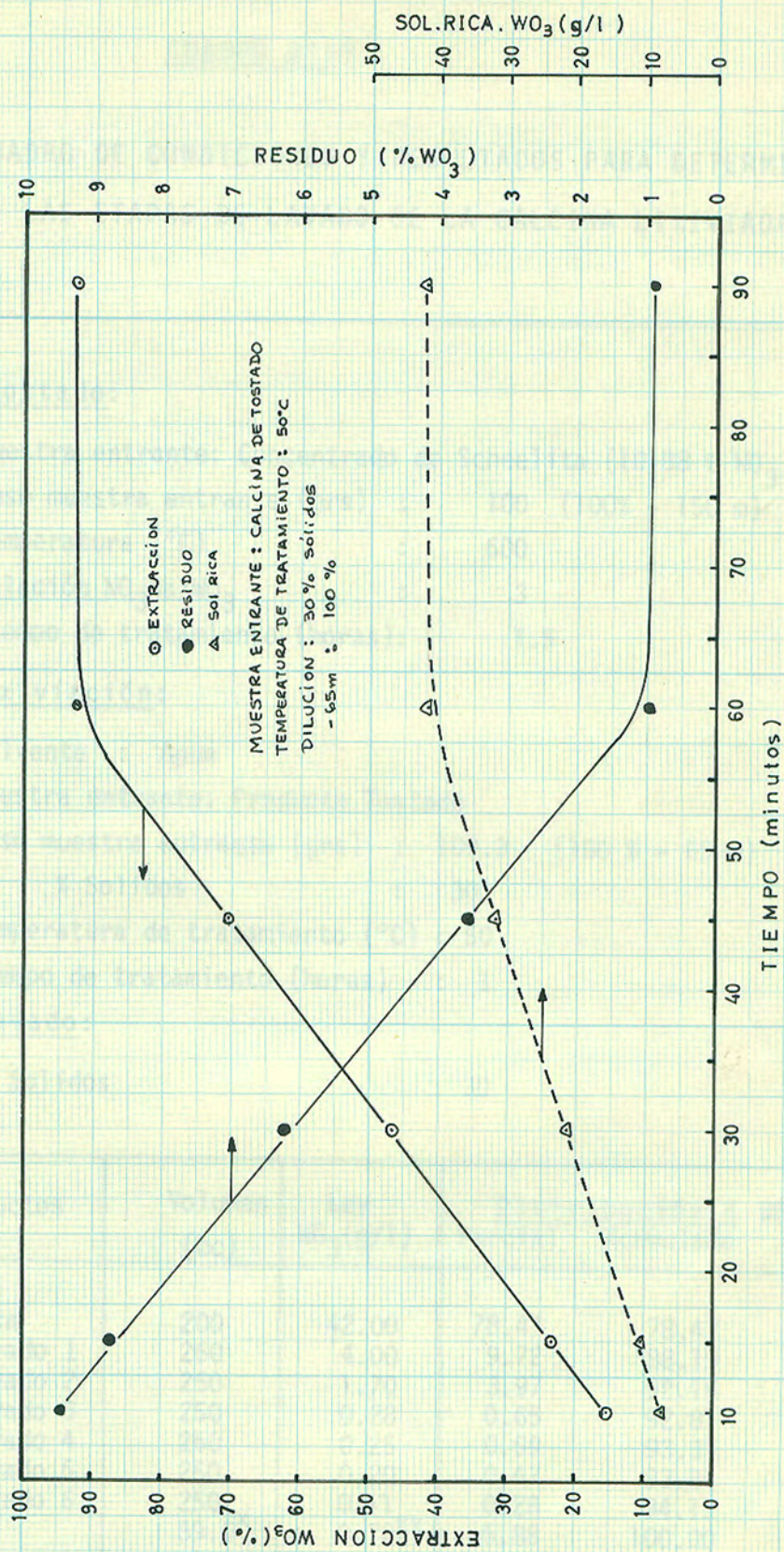


Fig N°12 EFECTO DE LA VARIACION DEL TIEMPO EN LA DISOLUCION DEL Na₂WO₄ EN AGUA.

CUADRO N° 19

CUADRO DE CONDICIONES Y RESULTADOS PARA DETERMINAR
LAS ETAPAS DE LAVADO DE LA CALCINA LIXIVIADA

Tostado:

Muestra entrante: Concentrado de Scheelita (10.88 % WO_3)
 Peso muestra entrante (grs) : 100 (100% - 150 m)
 Temperatura (°C) : 600
 Relación NO_3Na/WO_3 : 3
 Tiempo de tratamiento (horas): 1.5

Lixiviación:

Solvente : Agua
 Muestra entrante: Producto Tostado
 Peso muestra entrante (grs) : 109.3 (100 % - 65 m)
 % Solidos : 30
 Temperatura de tratamiento (°C) : 50
 Tiempo de tratamiento (horas) : 1

Lavado:

% Solidos : 30

Productos	Volumen (cc)	Ley WO_3 (g/l)	Distribución % WO_3	
			Parcial	Acumulado
Sol. rica	200	42.00	78.47	78.47
Sol. Lavado 1	260	4.00	9.72	88.19
Sol. Lavado 2	250	1.70	3.97	92.16
Sol. Lavado 3	250	0.28	0.65	92.81
Sol. Lavado 4	250	0.25	0.59	93.37
Sol. Lavado 5	250	0.20	0.47	93.84
Sol. Lavado 6	250	0.11	0.28	94.12
Residuo	89.5 ^x	0.70 ^{xx}	5.88	100.00
cab. calculada	(100.0) ^x	10.67 ^{xx}	100.00	

(x) grs)

(xx) en %

óptimo de contacto es de 60 minutos (1 hora) en la disolución del WO_4Na_2 con H_2O .

- Etapas de Lavado de la Calcina Lixiviada : Generalmente en la lixiviación de minerales, una vez que se ha separado la solución rica del residuo, en este último producto queda impregnado algo del elemento valioso en forma soluble y la manera de extraerlo es mediante lavados sucesivos del residuo con agua.

Para determinar el número de lavados necesarios de la calcina, se realizó una prueba en forma continuada de tostado y lixiviación de acuerdo a las condiciones óptimas determinadas y posterior lavado del residuo. Las condiciones y resultados se dan en el cuadro N°19 y el gráfico N°13.

Se observa en el cuadro de resultados, que con dos etapas de lavado es suficiente para llegar a una extracción de WO_3 de 92.81 %.

d) Cinética de la Disolución.=

La disolución de sólidos en agua fue primero estudiado por Shehukarev (1896) y Noyes-Whitney (1897), por rotación de pellets, de polvos comprimidos en agua y analizando la solución a intervalos. Ellos encontraron el siguiente resultado expresado matemáticamente:

$$\frac{dc}{dt} = K (C_s - c) \quad (54)$$

donde c es la concentración del soluto a un tiempo, C_s es la solubilidad del compuesto en agua a la temperatura experimental y K es la constante de velocidad. La ecuación (54) integrándose da:

$$\int_0^c \frac{dc}{C_s - c} = K \int_0^t dt \quad (55)$$
$$-\int_0^c d \ln (C_s - c) = K \int_0^t dt$$
$$\ln (C_s / C_s - c) = Kt$$

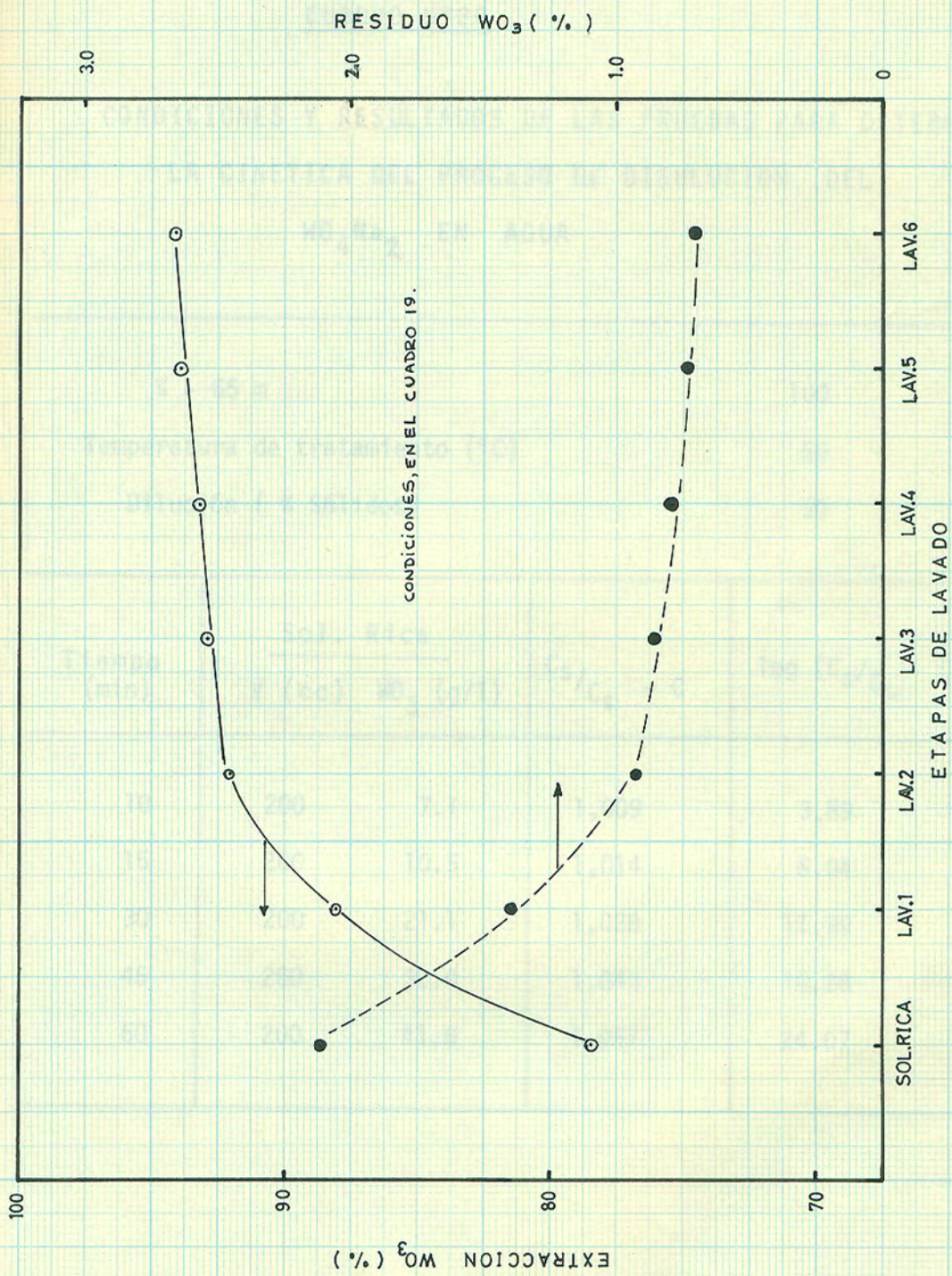


Fig. N° 13. VARIACION DE LA EXTRACCION DE WO_3 CON LAS ETAPAS DE LAVADO.

CUADRO N°20

CONDICIONES Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PARA DETERMINAR
 LA CINETICA DEL PROCESO DE DISOLUCION DEL
 WO_4Na_2 EN AGUA

% - 65 m	100
Temperatura de tratamiento (°C)	50
Dilución (% Sólidos)	30

Tiempo (min)	Sol. Rica		$C_s/C_s - C$	$\log (C_s/C_s - C) \times 10^3$
	V (cc)	WO_3 (g/l)		
10	200	7.1	1,009	3.89
15	200	10.5	1,014	6.04
30	200	21.1	1,028	11.99
45	200	32.0	1,043	18.28
60	200	41.8	1,057	24.07

$$2.303 \log (C_s / C_s - C) = Kt \quad (56)$$

El ploteo de $\log C_s / C_s - C$ contra t da una línea recta.

Para determinar la cinética de la disolución del tungstato de sodio en agua, se tomo los datos para la determinación del tiempo -- óptimo de tratamiento en la lixiviación (cuadro N°18), en la cual -- realizando cálculos obtenemos los resultados de cuadro N°20 y el gráfico N°14.

En el cuadro N°20, para determinar C_s , que es la solubilidad -- del tungstato de sodio en agua a la temperatura de 50°C, usamos la ecuación de Van' T Hoff, ya que son conocidos la solubilidad del -- tungstato de sodio a 0°C (410 gr/lt), y a la vez conocemos la variación de la entalpia de la disolución, cuyo valor es de 2,232 cal/ todos estos datos se reemplazo en la ecuación (53), obteniendose el valor de C_s a 50°C, cuyo valor es de 778 gr/lt.

Para que se cumpla la ecuación (56), la constante de velocidad K , no debe variar para diferentes tiempos; esto se ha verificado mediante cálculos, los resultados se presentan en el cuadro N°21. Del cuadro N°21 se obtiene que la constante de velocidad para la disolución del tungstato de sodio en agua en promedio es:

$$K_{pr} = 9.22 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad (57)$$

CUADRO N°21

CALCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD PARA LA DISOLUCION DEL TUNGSTATO DE SODIO EN AGUA

Tiempo	$\log / C_s / C_s - C) \times 10^{-3}$	$K(\text{min}^{-1}) \times 10^{-4}$
10	3.89	9.22
15	6.04	9.12
30	11.99	9.20
45	18.28	9.35
60	24.07	9.21

En el gráfico N°14 se ha dibujado el $\log (C_s / C_s - C)$ contra el tiempo en el cual se viene a ratificar la ecuación N°56, para la disolución del Tungstato de sodio en agua. Se observa que la cinética de la disolución se va incrementando en forma constante.

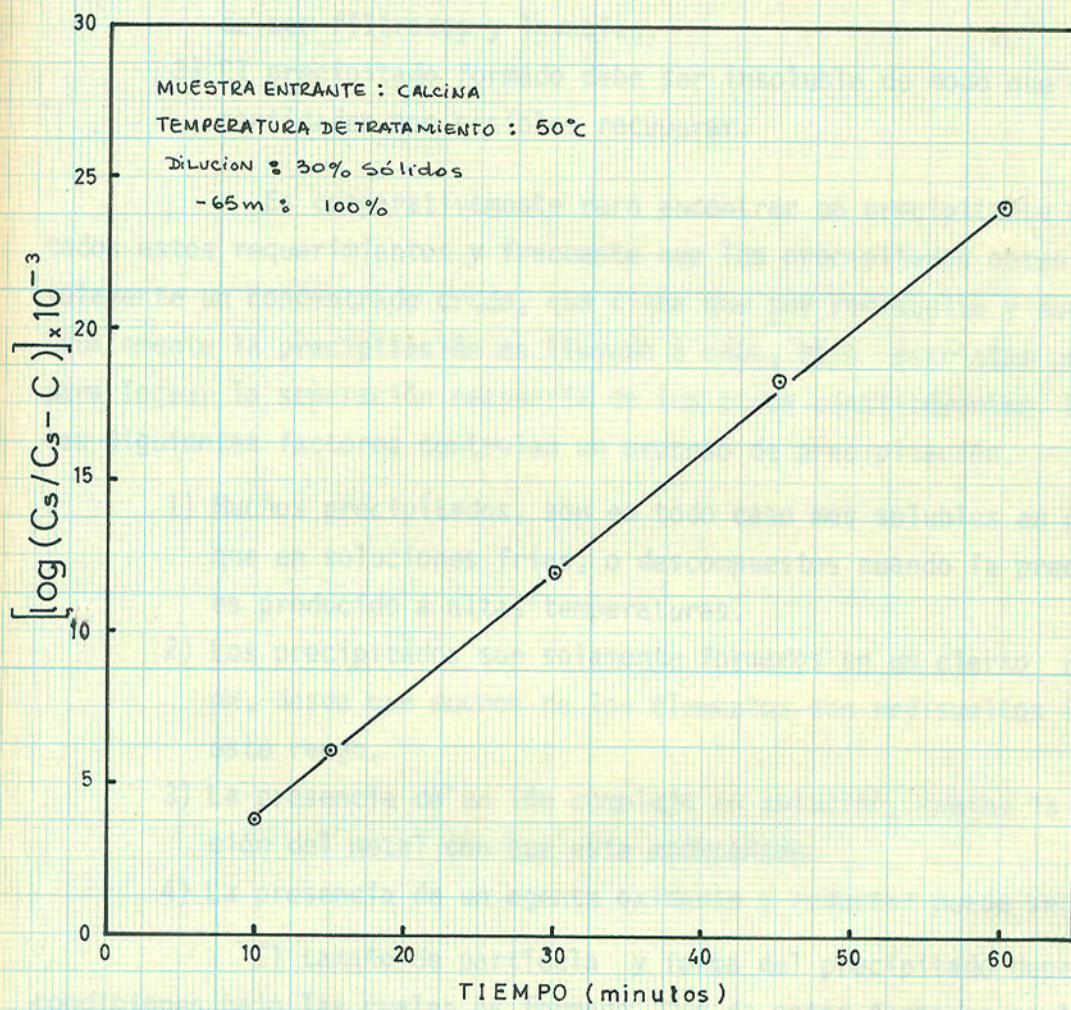


Fig N°14 VARIACION DEL $\log(C_s/C_s - C)$ CON RESPECTO AL TIEMPO EN LA DISOLUCION DE WNa_2 EN AGUA.

- Precipitación de la Scheelita Sintetica .-

a) Principios Teóricos .-

La elección de un precipitante para un cierto metal al estado iónico depende del factor económico de los siguientes factores:

- 1) El precipitante debe ser puro de tal manera que se pueda obtener precipitados puros.
- 2) El precipitado debe consistir de cristales grandes, fáciles de ser filtrados y lavables.
- 3) El precipitado formado debe ser insoluble de modo que mayores cantidades son posibles recuperar.

Es comparativamente raro encontrar un precipitante que tenga todos estos requerimientos y frecuente que los precipitados obtenidos es solamente un concentrado crudo, que tiene que ser redisuelto y purificado. Usualmente la precipitación es llevado a cabo, bajo estrictas condiciones para lograr la separación necesaria de los otros constituyentes. En general los siguientes factores controlan un proceso de precipitación.

- 1) Muchos precipitados, son en todo caso mas solubles en caliente que en soluciones frías, o descompuestos cuando la precipitación es producido a altas temperaturas.
- 2) Los precipitados son solamente formados en un cierto rango de pH, desde que muchos de los elementos son redisueltos fuera de este rango.
- 3) La presencia de un ión complejo en solución, enhibe la precipitación del metal con que esta acompañado.
- 4) La presencia de un agente oxidante o reductor puede ser necesario

El tamaño de partícula y forma del precipitado depende de las condiciones bajo las cuales es formado. Uno de estos factores es la concentración de la solución reactante.

En el caso específico de la precipitación de la Scheelita sintetica a partir de las soluciones ricas se puede considerar dos sustancias como precipitantes:

1) Lechada de cal: $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2) Cloruro de cal: Cl_2Ca

desechamos la lechada de cal, por que se corre el riesgo de que contamine el precipitado de Scheelita sintetica; lo que no sucede con el cloruro de calcio, que permanece en solución.

b) Consideraciones Termodinamicas. -

La reacción principal en el proceso de precipitación de la --- Scheelita Sintetica a partir de las soluciones ricas de lixiviación es la siguiente:



Como se puede apreciar en esta reacción la precipitación del $\text{WO}_4^{=}$ como Scheelita sintetica es ionica. La constante de equilibrio de esta reacción es como sigue:

$$K = \frac{a_{\text{WO}_4\text{Ca}}}{[\text{WO}_4^{=}] [\text{Ca}^{++}]} \quad (59)$$

Considerando que el tungstato de calcio es un sólido y esta al estado puro la actividad de esta sustancia es la unidad y tomando logaritmos en (59) - tenemos:

$$\log K = - \log [\text{WO}_4^{=}] - \log [\text{Ca}^{++}] \quad (60)$$

En logaritmo de la constante de equilibrio se puede calcular mediante la siguiente formula:

$$\log K = -\Delta G^\circ / 1364 \quad (61)$$

reemplazando los datos termodinamicos de tablas de acuerdo a la reacción (58) , determinamos que:

$$\Delta G_{298}^\circ = - 16,520 \text{ cal}$$

de acuerdo a este cálculo, determinamos que la reacción (58) es altamente posible en el sentido que se indica y a temperatura ambiental, reemplazando este dato en (61) obtenemos:

$$\log K = - (- 16,520) / 1364 = 12.11$$

por lo tanto:

$$\log [WO_4^{=}] = - 12.11 - \log [Ca^{++}] \quad (62)$$

en donde dándole valores a $[Ca^{++}]$ en g/l, se puede obtener el valor de $\log [WO_4^{=}]$, los cuales se dan en el cuadro N°22 y gráficos en la fig. N°15.

Se puede apreciar en la fig. N°15, que para la precipitación del $WO_4^{=}$ en forma total, hay que trabajar a pH_5 menores de 7.

CUADRO N°22

VARIACION DEL ION $WO_4^{=}$ EN LA PRECIPITACION CON RESPECTO AL ION Ca^{++} , A TEMPERATURA AMBIENTE

$WO_4^{=}$ (g/l)	$\log WO_4^{=}$	$\log Ca^{++}$	Ca^{++} (g/l)
10^{-4}	- 4	- 8.11	1.28×10^{-8}
10^{-2}	- 2	-10.11	1.28×10^{-10}
10^{-1}	- 1	-11.11	1.28×10^{-11}
10^0	0	-12.11	1.28×10^{-12}
10^1	1	-13.11	1.28×10^{-13}
10^2	2	-14.11	1.28×10^{-14}
10^4	4	-16.11	1.28×10^{-16}

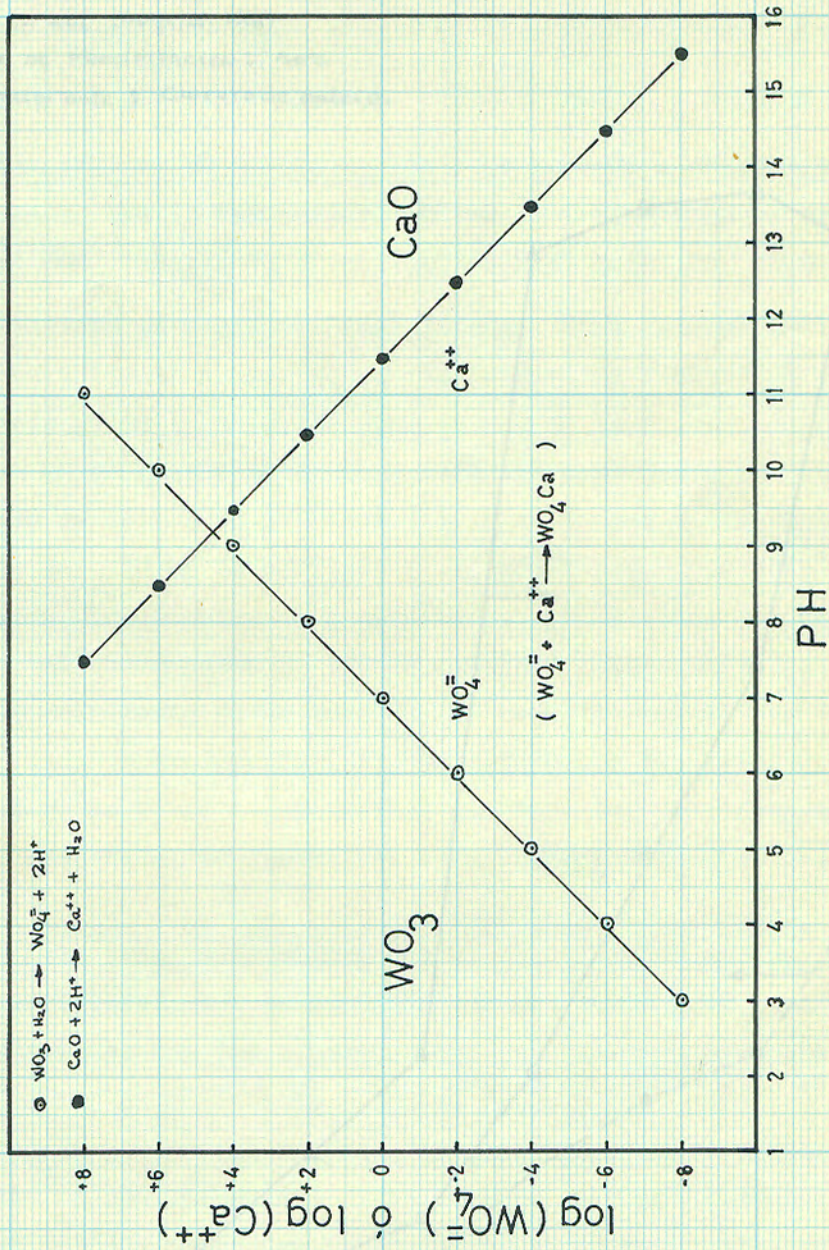


Fig No 15 INFLUENCIA DEL ION Ca^{++} Y EL PH EN LA PRECIPITACION DE WO_4^{2-} COMO WO_4Ca

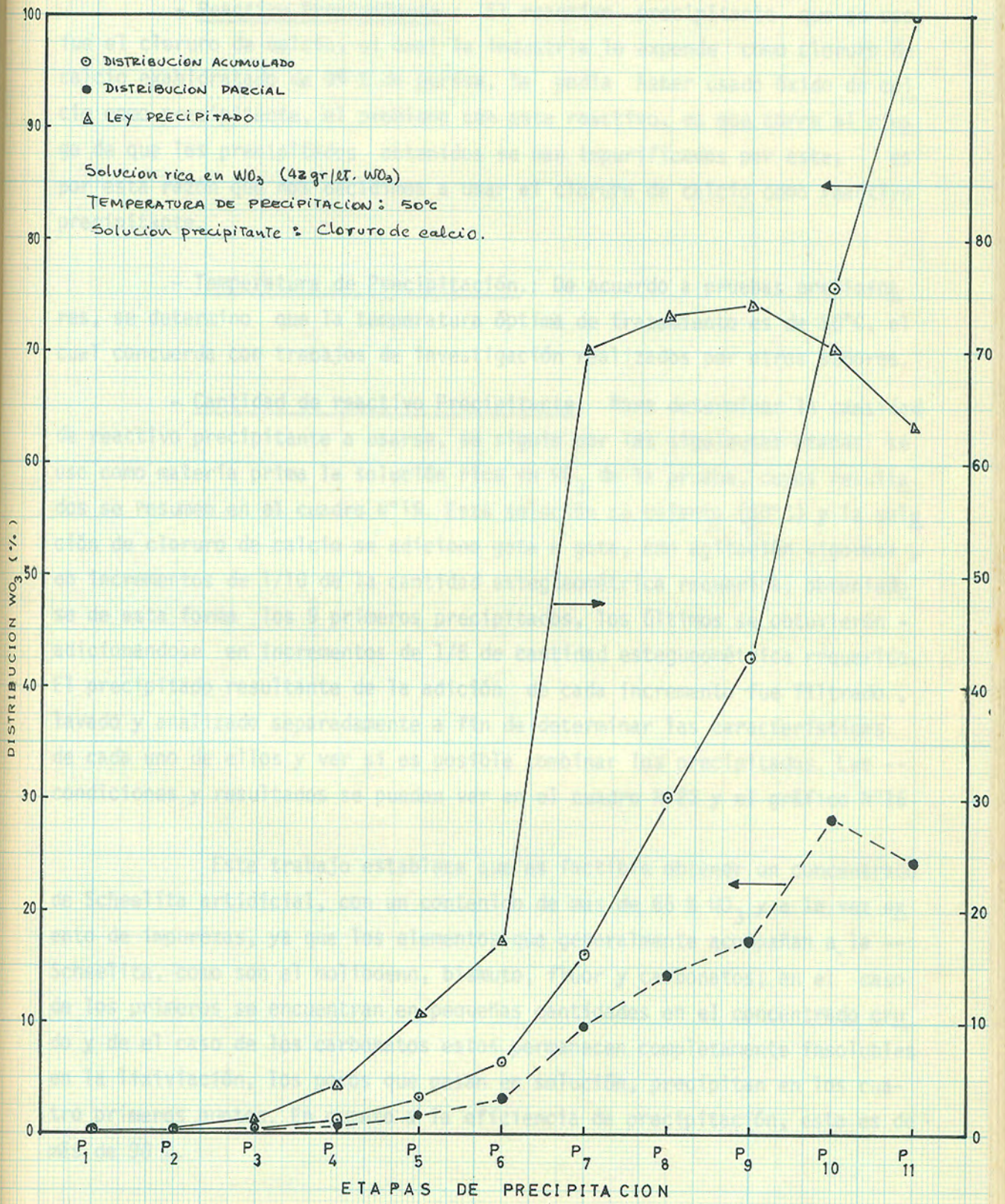


Fig N°16 PRECIPITACION DE WO_4^{2-} CON CLORURO DE CALCIO

C) Determinación de Variables Operativas.

- Reactivo Precipitante : El reactivo precipitante que se uso, fue el cloruro de calcio, el cual la industria lo expende como cloruro de calcio exahidratado de 99 % de pureza. Se podía haber usado óxido de calcio como precipitante, el problema con este reactivo, es que corre el riesgo de que los precipitados obtenidos se han impurificados por este; es por esta razón que nos decidimos a usar el cloruro de calcio como reactivo precipitante.

- Temperatura de Precipitación.: De acuerdo a pruebas preliminares, se determino que la temperatura óptima de tratamiento es de 50°C, el cual concuerda con trabajos de investigación realizados por otros señores.

- Cantidad de reactivo Precipitante: Para determinar la cantidad de reactivo precipitante a usarse, se siguió por las siguientes etapas: se uso como materia prima la solución rica en WO_3 de la prueba, cuyos resultados se resumen en el cuadro N°19. Esta solución se calento (50°C) y la solución de cloruro de calcio se adiciono gota a gota, con agitación vigorosa, en incrementos de 1/10 de la cantidad estequiométrica requerida; obteniendo se de esta forma los 9 primeros precipitados, los últimos se obtuvieron - adicionandose en incrementos de 1/5 de cantidad estequiométrica requerida. El precipitado resultante de la adición de cada incremento fue filtrado, lavado y analizado separadamente a fin de determinar las características de cada uno de ellos y ver si es posible combinar los precipitados. Las -- condiciones y resultados se pueden ver en el cuadro N°23 y el gráfico N°16

Este trabajo establece que es factible obtener un concentrado de Scheelita artificial, con un contenido de mas de 65 % WO_3 y a la vez exento de impurezas, ya que los elementos que generalmente acompañan a la -- Scheelita, como son el molibdeno, bismuto, fluor y carbonatos; en el caso de los primeros se encuentran en pequeñas cantidades en el concentrado crudo y de el caso de los carbonatos estos permanecen completamente insolubles en la lixiviación, los pocos que pasan en solución, precipitan en los cuatro primeros puntos. En cuanto a la eficiencia de precipitación, esta es de más de 90 %.

CUADRO N°23

PRECIPITACION DE SCHEELITA SINTETICA CON
CLORURO DE CALCIO.

Solución entrante : Solución rica en WO_3
 Volumen entrante (cc) : 175
 Ley WO_3 (g/l) : 42
 Temperatura de precipitación (°C) : 50
 Solución precipitante ($Cl_2Ca.6H_2O$): 34.5 gr Cl_2Ca /lt.

Productos	Peso (grs)	Ley WO_3 (%)	Distribución WO_3 (%)	
			Parcial	Acumulado
Precipitado N°1	1.60	0.56	0.12	0.12
Precipitado N°2	1.40	0.92	0.18	0.30
Precipitado N°3	1.30	1.24	0.22	0.52
Precipitado N°4	1.44	4.32	0.86	1.38
Precipitado N°5	1.20	10.80	1.79	3.17
Precipitado N°6	1.40	17.36	3.35	6.52
Precipitado N°7	1.00	70.07	9.65	16.17
Precipitado N°8	1.40	73.10	14.09	30.26
Precipitado N°9	1.70	74.00	17.33	47.59
Precipitado N°10	2.90	70.16	28.03	75.62
Precipitado N°11	2.80	63.20	24.38	100.00
Solución Pobre	300x	00.00	00.00	100.00
Cabeza Calculada	(175) ^x	41.48 ^{xx}	100.00	

Combinación final
de productos:

Precipitado del 5 al 11	12.4	57.73	98.62
Precipitado del 6 al 11.	11.2	62.76	96.83
Precipitado del 7 al 11	9.8	69.25	93.48

(x) cm^3

(xx) en gr/lt.

INGENIERIA

Esta parte tiene por finalidad la determinación de la capacidad del equipo, de la energía que se necesita y de las dimensiones básicas.

A) CAPACIDAD DE LA PLANTA.

Se ha considerado para fines de diseño, que la capacidad de la planta sera para tratar 1000 kpd (1Ton) de concentrado de baja ley. Si consideramos que la planta operar 330 días hábiles durante el año, su capacidad sera de 330,000 kgs anuales (330 ton).

B) FLUJO DE MATERIALES.

Los materiales que entrarán y saldrán de las diferentes secciones de la planta, se encuentran indicadas en forma resumida en el cuadro N°24 y el diagrama de flujo que se indica en la fig. N°17, para lo cual se ha tomado como base 1000 kpd de tratamiento de concentrados de tungsteno de baja ley, conteniendo 10.88 % WO_3 , para producir 144 kpd de scheelita sintética de alta pureza (69.24 % WO_3).

C) DISEÑO Y ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO BASICO.

Determinado el procedimiento industrial, los procesos y operaciones y el balance de materiales, vamos a seleccionar los respectivos equipos básicos que serán necesarios en cada una de las secciones de la planta:

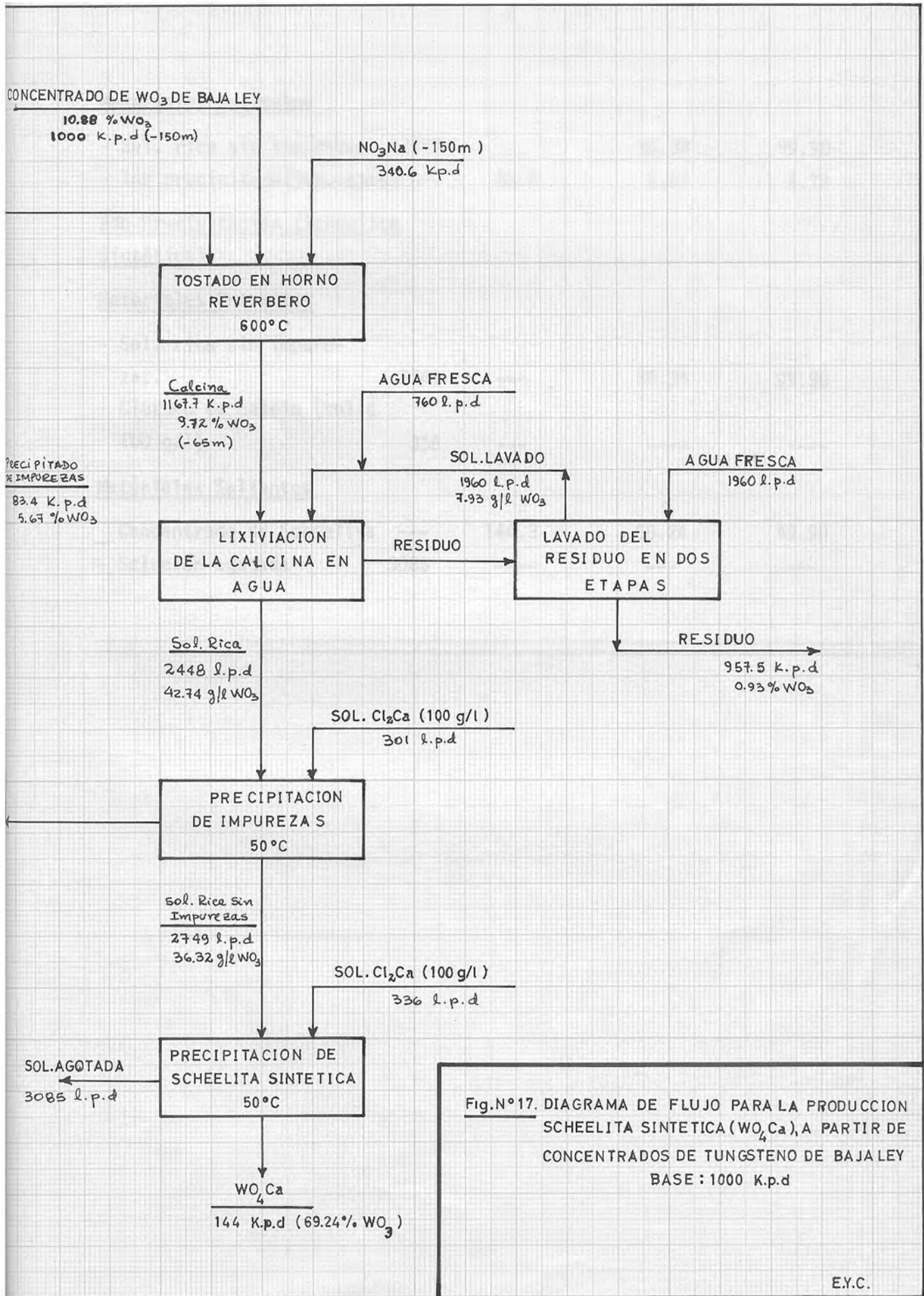
1) Sección Tostado

- Almacenamiento de Materiales: En esta sección se instalarán 2 tolvas: Una para el concentrado de baja ley, con capacidad de 3 TM, de sección cuadrada con fondo piramidal y otra para nitrato de sodio, con capacidad de 1,1 TM, de las mismas características de la anterior. Las gravedades específicas de estos materiales son respectivamente 3.04 y 2.03; para ambas tolvas se ha considerado que la relación altura a ancho es 2. De acuerdo a los datos dados, las dimensiones de las tolvas deben

CUADRO N° 24

BALANCE DE MATERIA PARA WO_3 , BASE: 1000 Kg.p.d. DE CONCENTRADO DE BAJA LEY.

SECCIONES	l/día	Kg/día	WO_3 (% ó g/l)	WO_3 (kg/día)
<u>Tostado:</u>				
<u>Materiales Entrantes</u>				
- Concentrado de baja ley	---	1000.0	10.88	108.80
- Concentrado de primera precipitación.	---	83.4	5.67	4.73
- Nitrato de Sodio	---	340.6	----	----
<u>Materiales Salientes</u>				
- Calcina	---	1167.7	9.72	113.53
<u>Lixiviación de Calcina:</u>				
<u>Materiales Entrantes</u>				
- Calcina	---	1167.7	9.72	113.53
- Agua Fresca	760	---	---	----
- Agua de Lavado de residuo	1960	---	7.93	15.54
<u>Materiales Salientes</u>				
- Sol. rica en WO_3	2448	---	42.74	104.63
- Agua de lavado de residuo.	1960	----	7.93	15.54
- Residuo de lixiviación	---	957.5	0.93	8.90
<u>1er Precipitado (Impurezas):</u>				
<u>Materiales Entrantes</u>				
- Sol. rica en WO_3	2448	----	42.74	104.63
- Cloruro de calcio (Sol. a 100 g/l)	301	----	----	----



Materiales Salientes

- Sol. rica sin impurezas	2749		36.34	99.90
- 1er precipitado (impurezas)	--	83.4	5.67	4.73

2do Precipitación (Scheelita Sintética):

Materiales Entrantes

- Sol. rica sin impurezas.	2749	---	36.34	99.90
- Cloruro de calcio (sol a 100 g/l)	336	---	----	----

Materiales Salientes

_ Concentrado de Scheelita	---	144.3	69.24	99.90
- Solución agotada	3085	----	---	---

ser los siguientes:

Tolva concentrado de Tungsteno de baja ley: 0.9x 1.8 mts
Tolva de Nitrato de sodio : 0.7x 1.4 mts

- Transporte de Materiales: El material de las tolvas sera trasladado mediante una faja transportadora de 3 metros de longitud a la molienda a razón de 950 kg/hora. De acuerdo a las características del material a transportar, la faja debe tener un ancho de 12" y una velocidad de 100 pies/minuto; accionado por un motor de 1 HP.

- Molienda : La reducción de tamaño se realizara en una sola etapa; desde 65 m a 150 m.
Esta sección opera en un turno de 3 horas, luego se moleran $1304.6/3 = 435$ kg/hora. El work index del material es 10.1 (determinado en el laboratorio mediante pruebas comparativas)

El gasto energetico, de acuerdo a la formula de Free. C. Bond es :

$$10.1 \sqrt{\frac{100}{104}} \left(\frac{1.41 - 1}{1.41} \right) = 2.89 \text{ kw-h/Ton.}$$

ya que F80 = 208 mieras ; P80 = 104 mieras y R = 2

Luego la potencia a instalarse (con un rango de seguridad de 50 %) es :

$$2.89 \times 1.341 \times 3 \times 0.435 \times 1.5 = 7.59 \text{ HP}$$

De acuerdo a catalogos, el molino a instalarse es el siguiente:

Molino de bolas de 30" x 36" ; para realizar molienda en seco con un flujo de 0.435 Ton/hora; accionado por un motor de 7.5 HP.

- Horno de Tostado : De acuerdo a datos extraidos de plantas, podemos considerar las siguientes relaciones para el diseño del horno de reverbero.

$$L/A = 4 \quad , \quad h/h_c = 4.3$$

y rate de tratamiento del concentrado de $3.38 \text{ kg/dm}^2 \times \text{hora}$ donde :

L : Longitud de la solera

A : Ancho de la solera

h ; Altura de las partes laterales del horno

h_c: Altura de la cama

Como el tiempo de tratamiento en el proceso de tostado es de 1,5 horas, luego la capacidad horaria es de $1424/1.5 : 949.3$ kg/hora.

El área de la solera sera de : $949.3/3.28 : 290$ dm²
como $L = 4A$, luego $A : \sqrt{290/4} : 85.1$ cm ó 0.851 mts y
 $L : 4 \times 0.851 : 3.404$ mts.

La altura de las partes laterales del horno es igual (densidad aparente de la mezcla : 2.82) :

$$h = hc \times 4.3 = 1424 \times 4.3/2.82 \times 290 = 7.5 \text{ dm ó } 0.75 \text{ mts}$$

Por lo tanto el horno de reverbero debe tener las siguientes dimensiones: 0.851 x 3.404 x 0.75 mts., para una capacidad de 949.3 kg/hora, hecho de ladrillos refractarios de magnesita y como fondo de cama una plancha de hierro de 1" de espesor.

2) Seccion Lixiviada:

La calcina se va a tratar en tres etapas, de una hora cada etapa y de acuerdo a los siguientes parametros pre-establecidos;

- % sólidos : 30
- gr - esp de la calcina : 3.5
- h/D : 1 (altura a diametro)
- D/De: 1.26 (diametro del tanque a impulsor)
- Velocidad de impeller : 1.25 RPM
- Viscosidad absoluta de la pulpa : 10 cps

- Volumen a tratar:

Volumen de la calcina : $1200/3.5 : 0.343$ m³
Volumen de agua : $1200 \times 2.33 : 2.796$ m³
Volumen total : 3.139 m³
Volumen total con 10 %
de seguridad : 3.500 m³

Como este volumen de material, lo vamos a tratar en 3 etapas, luego el volumen del tanque de lixiviación es: $3500/3 = 1.17 = 1.2 \text{ m}^3$

- Cálculo de las Dimensiones:

Cálculo del diametro del tanque:

$$D = \sqrt[3]{1.2 \times 4/\pi} = 1.15 \text{ mts}$$

luego : $D = 1.15 \text{ mts}$

cálculo de la altura del tanque:

$$h = D = 1.15 \text{ mts}$$

luego: $h = 1.15 \text{ mts}$

Cálculo del diametro del impulsor :

$$D_i = D/1.26 = 1.15/1.26 = 0.9 \text{ mts}$$

luego: $D_i = 0.9 \text{ mts.}$

- Cálculo de la Potencia: Para el cálculo de la potencia de los agitadores se hizo uso de las siguientes formulas:

$$N_{Re} = 10.75 (\text{sp} - \text{gr}) (\text{RPM}) (D_i)^2 / \mu \quad (1)$$

y

$$\text{HP} = (3.25 \times 10^{-3}) (N_p) (\text{Sp} - \text{gr})(\text{RPM}/60)^3 (D_i/12)^5 \quad (2)$$

en donde:

D_i = Diametro del impeller (pulg)

(Sp -gr)= gravedad especifica de la pulpa

RPM = velocidad del impeller

μ = Viscosidad del fluido (centipoise)

N_p = Número de potencia, el cual esta en función del número de Reynolds,

N_{Re} = Número de Reynolds

HP = Potencia

de acuerdo a los datos que tenemos y realizando cálculos, obtenemos el siguiente número de Reynolds.

$$NR_e = 2.21 \times 10^5$$

de acuerdo a tablas le corresponde un número de potencia de 0.53 (Np = 0.53). Luego reemplazando datos en la fórmula (2) y realizando cálculos, obtenemos que la potencia calculada es:

Potencia calculada : 5.2 HP

dándole un rango de seguridad de 25 %, la potencia a instalarse es :

Potencia a instalarse : 6.5 HP

por lo tanto, se necesita un tanque de madera de 1.15 x 1.15 mts, con implelter tipo turbina de 36" de diametro y 125 PRM; para una capacidad de 1200 lts y accionado por un motor de 6.5 H.P.

3) SEccion Separacion Solución rica del residuo y lavado:

Considerando que la dilución de pulpa en la alimentación a los espesadores es de 30 % y el tonelaje a tratar de material es 0.319 ton/hora.

De pruebas en el laboratorio, se encontro que la razón de sedimentación, con separación, de los sólidos para producir un overflow claro es de 9.65 pies/hora.

El rate de operación es igual a 0.6 veces la razón de sedimentación de los sólidos determinado en el laboratorio. Por lo tanto el rate de diseño es $0.6 \times 9.65 = 5.79$ pies/hora.

De las pruebas de laboratorio, se encontro que el porcentaje de sólidos en el underflow es $35/65 = 0.54$

- Determinación del area de espesamiento: Para calcular el area de espesamiento, aplicamos la fórmula de Coe and Clevenger.

$$A = 1.33 (F - D) / R \quad (3)$$

A = área de sedimentación en $\text{pie}^2/\text{Ton}/24$ horas

F = Dilución alimentación

D = Dilución underflow

R = Velocidad de sedimentación (pies/hora)

Luego reemplazando datos y calculando, obtenemos lo siguiente :

$A = 1.33 (2.33 - 0.54)/5.79 = 0.0411 \text{ pie}^2/\text{Ton}/24 \text{ horas}$
osea $9.864 \text{ pie}^2/\text{Ton}/\text{hora.}$, luego el área del espesor es:

$$9.864 \times 0.319 = 3.15 \text{ pie}^2$$

de donde el diámetro del espesor es :

$$D = 3.15/0.785 = 2.0 \text{ pies}$$

De acuerdo a catálogos, el espesor a usar es de 30" x 24", accionado por un motor de 1/4 HP.

4) Sección Precipitación.

- Precipitación de Impurezas: Para el diseño del tanque de precipitación de impurezas, se ha considerado los siguientes datos:

- $h/D = 1$
- $D/D_e = 3.54$
- Velocidad del impeller : 212 PRM
- Sp-gr de la solución : 1.066
- Viscosidad de la solución : 2 cps
- Capacidad del tanque con rango de seguridad: 1000 lts

- Cálculo de las dimensiones:

Cálculo del diámetro del tanque:

$$D = \sqrt[3]{1 \times 4/\pi} = 1.08 \text{ mts}$$

luego: $D = 1.08 \text{ mts}$

Cálculo de la altura del tanque:

$$h = D = 1.08 \text{ mts}$$

luego : $h = 1.08 \text{ mts}$

cálculo del diámetro del impulsor:

$$D_e = D/3.54 = 1.08/3.54 = 0.31 \text{ mts}$$

luego: $D_e : 0.31 \text{ mts}$

- Cálculo de la potencia: reemplazando datos en (1) y realizando cálculos obtenemos el número de Reynolds.

$$N_{Re} = 1.75 \times 10^5$$

de acuerdo a tablas, le corresponde a este número de Reynolds un número de potencia igual a 5.5 ($N_p = 5.5$)

Luego reemplazando datos en (2) y realizando cálculos, obtenemos la potencia calculada:

Potencia Calculada : 0.91 HP

dándole un rango de seguridad, la potencia a instalarse es:

Potencia a instalarse: 1.5 HP

Por lo tanto se necesita un tanque de acero inoxidable con calentamiento - (50°C) y agitación, para la precipitación de impurezas de 1.08 x 1.08 mts, con impeller tipo turbina de 12" de diámetro y 212 RPM; para una capacidad de 1,000 lts y accionado por un motor de 1.5 HP.

- Precipitación de Scheelita Sintética: Para el diseño de este tanque de precipitación, se tomo en cuenta los mismos datos del tanque de precipitación de impurezas, pero para una capacidad de 1200 lts.

- Cálculo de dimensiones:

Cálculo del diámetro del tanque:

$$D = \sqrt[3]{1.2 \times \frac{4}{\pi}} = 1.15 \text{ mts}$$

luego: $D = 1.15 \text{ mts}$

cálculo de la altura del tanque:

$$h = D = 1.15 \text{ mts}$$

luego : $h = 1.15 \text{ mts}$

cálculo del diámetro del impulsor:

$$D_e = D/3.54 = 1.15/3.54 = 0.32 \text{ mts}$$

- Cálculo de la potencia: reemplazando datos en (1) y realizando cálculos, se obtiene el siguiente número de Reynolds.

$$N_{Re} = 1.93 \times 10^5$$

correspondiéndole un número de potencia de 5.5 ($N_p = 5.5$); luego reemplazando datos en (R) y realizando cálculos, determinamos la potencia calculada:

Potencia calculada: 1.17 HP

dándole un rango de seguridad, la potencia a instalarse es :

Potencia a instalarse : 1.50 HP

Por lo tanto se necesita un tanque de acero inoxidable con calentamiento (50°C) y agitación, para la precipitación de la scheelita sintética de 1.15×1.15 mts, con impeller tipo turbina de 12.6" de diametro y 212 RPM para una capacidad de 1200 lts y accionado por un motor de 1.5 HP.

5) Sección Separación Precipitado de Soluciones:

- Precipitado de Impurezas: Para el diseño del espesador del precipitado de impurezas, se considero los siguientes parámetros:

- Dilucion alimentación (3 % sólidos) = 323
- Dilución underflow (65 % sólidos) = 0.54
- Rate de sedimentación(pies/hora) = 9.65
- Tonelaje a tratar por hora = 0.028

- Determinación del área de espesamiento: Aplicando la formula (3) y reemplazando datos, obtenemos lo siguiente:

$A = 1.33 (32.30 - 0.54) / 0.6 \times 9.65 = 7.295 \text{ pie}^2\text{Ton}/24 \text{ hora}$
luego tenemos que $175.08 \text{ pie}^2/\text{Ton}/\text{hora}$, o sea que el área del espesadores es:

$$175.08 \times 0.028 = 4.9 \text{ pie}^2$$

de donde el diametro del espesador es:

$$D = \sqrt{4.9/0.785} = 2.5' = 30''$$

De acuerdo a catálogos, el espesador a usarse debe tener las siguientes dimen

siones: 30" x 24"., accionado por un motor de 1/4 HP.

- -Precipitado de WO_3 ($CaWO_4$): Para el diseño del espesador de la scheelita sintética, se considero los siguientes datos:

- Dilución alimentación (5 % sólidos) ; 19
- Dilución underflow (65 % sólidos) : 0.54
- Rate de sedimentación (pies/hora) : 9.65
- Tonelaje a tratar por hora : 0.048

- Determinación del área de espesamiento: aplicando la formula (3) y reemplazando datos, obtenemos lo siguiente:

$$A = 1.33 (19 - 0.54)/0.6 \times 9.65 = 4.24 \text{ pie}^2/\text{Ton}/24 \text{ horas}$$

osea que: 101.76 $\text{pie}^2/\text{Ton}/\text{hora}$, luego el área del espesadores es:

$$101.76 \times 0.048 = 4.9 \text{ pie}^2$$

de donde el diametro del espesador es:

$$D = \sqrt{4.9/0.785} = 2.5' = 30''$$

de acuerdo a catálogos, el espesadora usar debe tener las siguientes dimensiones: 30" x 24", accionado por un motor de 1/4 HP.

6) Almacenamiento de Solución de Cloruro de calcio:

Para el diseño del tanque de almacenamiento, se ha considerado una capacidad de 2 m^3 y de sección circular.

De acuerdo a estas consideraciones, se determino que las dimensiones del tanque deben ser de 1.4 x 1.4 mts y hechos de planchas de hierro.

De acuerdo a los cálculos de diseño que se han realizado, el equipo básico a instalarse en la planta de tratamiento de concentrados de baja ley, en forma resumida es la siguiente:

- 1 Tolva de madera de sección cuadrada con fondo conico, para el almacenamiento del concentrado de tungsteno de baja ley, para una capacidad de 3 TM., de las siguientes dimensiones :
0.9 x 1.8 mts.

- 1 Tolva de madera de sección cuadrada con fondo conico, para el almacenamiento de nitrato de sodio, para una capacidad de 1.1 toneladas, de las siguientes dimensiones: 0.7 x 1.4 mts.
- 1 Faja transportadora, para trasladar el material de las tolvas a razón de 950 kg/hora., de las siguientes características : 12" de ancho, velocidad de 100 ppm y accionado por un motor de 1 HP.
- 1 Molino de bolas, para moler en seco de 65 m a 150 m., a razón de 0.435 Ton/hora, de las siguientes dimensiones: 30" x 36" y -- accionado por un motor de 7.5 HP.
- 1 Horno reverbero, para el tostado del concentrado de tungsteno de baja ley a razón de 949.3 kg/hora; hecho de ladrillos refractarios de magnesita y como base para la cama de la solera una - plancha de hierro de 1" de espesor. De las siguientes dimensiones : 0.851 x 3.404 x 0.75 mts.
- 1 Tanque de madera con agitación, para la lixiviación de la calcina en agua, para una capacidad de 1200 lts con impeller tipo - turbina de 36" de diametro y 125 RPM de las siguientes dimensiones: 1.15 x 1.15 mts y accionado por un motor de 6.5 HP.
- 3 espesadores, para la separación de la solución rica en WO_3 del residuo y lavado del residuo, para una capacidad de 0.319 TOn/hora de las siguientes dimensiones: 30" x 24" y accionado por un motor de 1/4 HP.
- 1 Tanque de acero inoxidable con agitación y calentamiento (50°C), para la precipitación de impurezas de la solución rica; para una capacidad de 1000lts con impeller tipo turbina de las siguientes dimensiones: 1.08 x 1,08 mts y accionado por un motor de 1.5 HP.
- 1 Tanque de acero inoxidable con agitación y calentamiento (50°C) para la precipitación de la scheelita sintética; para una capacidad de 1200 lts, con impeller tipo turbina de 12.6" de diametro y 212 RPM de las siguientes dimensiones: 1.15 x 1.15 mts y accionado por un motor de 1.5 HP.
- 2 Espesadores, para la separación de la solución rica de las impurezas y la solución de desecho de scheelita sintética para las capacidades de 0.028 y 0.048 Ton/hora respectivamente; de las si

güentes dimensiones: 30" x 24" y accionado por un motor de 1/4 HP.

- 1 Tanque de planchas de hierro de sección circular, para el almacenamiento de la solución de cloruro de calcio, para una capacidad de 2000 lts de las siguientes dimensiones: 1.4 x 1.4 mts.

D) Consumo Energético.

- En transporte de los materiales de las tolvas al molino:

$$1.5 \text{ horas} \times 1. \text{HP} = 1.5 \text{ HP-hor}$$

- En molienda del material:

$$3 \text{ horas} \times 7.5 \text{ HP} = 22.5 \text{ HP-hor}$$

- En la lixiviación de la calcina:

$$3 \times 1 \text{ hora} \times 6.5 \text{ HP} = 19.5 \text{ HP-hor}$$

- En precipitación de impurezas:

$$3 \times 0.25 \text{ hor} \times 1.5 \text{ HP} = 1.125 \text{ HP-hor}$$

- En precipitación de Scheelita sintética:

$$3 \times 0.25 \text{ hor} \times 1.5 \text{ HP} = 1.125 \text{ HP-hor}$$

- En separación de sólido/líquido y lavado del residuo de lixiviación:

$$5 \times 3 \times 1 \text{ hora} \times 0.25 \text{ HP} = 3.75 \text{ HP-hor}$$

El consumo energético total del equipo básico a instalarse es 49.5 HP-hor por 1000 kg de concentrado de tungsteno de baja ley.

Considerando un 25 % más del consumo energético total, para operaciones complementarias de bombeo, flotadores, muestreadores y otros accesorios se puede alcanzar la cifra de 62 HP-hora que viene a representar 46.2 kw-hora por 1000 kg de concentrado de tungsteno de baja ley.

E) Calor Requerido.-

- En tostado de concentrado de tungsteno de baja ley:

La variación de entalpia a la temperatura de 600°C (900°K) es de 122.801 Kcal/kmol de CaWO_4 ó 427 Kcal/kg de CaWO_4 , como la cantidad de tungstato de calcio entrante al horno es de 141.0 kg y considerando un 50 % de seguridad, tenemos que el calor necesario en BTU es el siguiente:

$$427 \times 141 \times 3.97 \times 1.5 = 358,533 \text{ BTU}$$

- En el calentamiento de la solución para precipitación de impurezas

Considerando que cada carga es de 976.5 kg/hora de solución , que debe ser calentado de 20°C a 50°C y que disponemos de vapor de agua a 121°C y 1516/pulg² ; luego se requiere aproximadamente 116,135 BTU/hora; pero como se va a trabajar en 3 cargas; por lo tanto se requiere:

$$116,135 \times 3 = 348,405 \text{ BTU}$$

- En el calentamiento de la solución, para precipitar la scheelita sintética :

Teniendo en cuenta que en esta etapa, se va a calentar 1096 kg/hora en cada carga y tomando en cuenta las consideraciones de la etapa de precipitación de impurezas; se requiere aproximadamente 130,355 BTU/hora; pero como se va a trabajar en 3 cargas, por lo tanto se requiere:

$$130,355 \times 3 = 391,065 \text{ BTU}$$

El calor requerido en la planta es de 1' 098,003 BTU por 1000 kg de concentrado de tungsteno de baja ley, distribuido de la siguiente manera:

Sección Tostado	: 358,533 BTU
Precipitación de Impurezas	: 346,405 BTU
Precipitación de Scheelita sintética:	391,065 BTU

F) Consumos Unitarios .

Los datos anteriores nos permiten estimar los consumos unitarios,

en base al tratamiento de 1000 kg (1TM) de concentrados de tungsteno de baja ley de 10.88 % WO_3

- Concentrado de Tungsteno de baja ley (10.88 % WO_3) :

1000 kg (1TM)

- Nitrato de Sodio: De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas realizadas se necesitan:

$$3 \times 1000 \times 10.88/100 : 326.4 \text{ kg}$$

- Cloruro de Calcio: En precipitar impurezas y la scheelita sintética y relacionandola al concentrado de tungsteno de baja ley se necesitan:

$$0.48 (0.6 \times 104.63 + 0.7 \times 99.9) = 63.7 \text{ kg}$$

- Necesidades del Agua: Después de haberse iniciado las operaciones la mayor parte del agua del proceso, se recircula; adicionandose agua fresca (nueva) para reajustar la dilución en la lixiviación de la calcina y en el lavado del residuo de lixiviación. Luego el consumo neto de agua es :2720 lts ó 720 galones.

- Fuerza Electrica: Los cálculos se han realizado anteriormente , siendo el consumo de 46.2 kw - hora.

- Combustible para el Tostado:En el tostado de la scheelita, se va a hacer uso de gas natural, considerando que el poder calorífico del gas natural es de 21,573 BTU/lb; luego el consumo de gas natural es:

$$358,533/21,573 = 16.6 \text{ lb.}$$

- Vapor: Los unicos sitios donde se usa este tipo de Energía es en las celdas de precipitación, luego el consumo de vapor es:

$$739,470 \times 2.2/3.97 \times 646.7 = 634 \text{ lb.}$$

CUESTIONES ECONOMICAS

Para la estimación del costo de los equipos básicos requeridos de la planta en cuestión, se colecciono datos de varias fuentes siguiendo la forma, $\text{costo} = a(x)^b$, en donde X es un parametro apropiado tal como la potencia de un motor, a y b son constantes, tales datos sobre costos son necesarios para una estimación preliminar del costo total de las inversiones de una planta.

Para actualizar los costos de los equipos básicos, se uso los índices económicos de Marshall and Steves.

Para la estimación del capital fijo de inversión se uso el método de fábrica (desarrollado por Chilton). En la determinación del capital de trabajo se considero un porcentaje del capital fijo de inversión.

El capital total de inversión en una planta de procesamiento de minerales, consiste de un capital fijo y un capital de trabajo. El capital fijo es la cantidad total de dinero necesario para la compra en la implementación de la planta; el capital de trabajo representa el capital necesario utilizable para comenzar una operación. Otro punto importante es el costo de producción por unidad el cual incluye costos de operación, cargas fijas gastos generales depreciación etc.

A) Estimación del Costo del Equipo Básico.

a) Molino:

$$\text{Costo en dolares} = 3410 (X)^{0.54}$$

en donde X es la potencia en HP., luego:

$$\text{Costo (dolares)} = 3410 (7.5)^{0.54} \times \frac{543.7}{300} = 18,345$$

En esta estimación se encuentran incluidos los costos de los forros y sistema de lubricación.

El costo del motor se estima con la siguiente formula:

$$\text{Costo motor (dolares)} = 120 (X)^{0.51}$$

en donde X es la potencia en HP., luego:

$$\text{Costo motor (dolares)} = 120 (7.5)^{0.51} \times \frac{543.7}{300} = 608$$

Costo total del molino con motor en dolares:

$$608 + 18345 = \underline{18,953 \text{ dolares}}$$

b) Horno de reverbero:

Para estimar el costo del horno de reverbero, se busco datos reales sobre sus costos de construcción.

El costo del horno se puede determinar en función de su capacidad o del calor necesario a usarse en el proceso. Los datos conseguidos sobre los hornos reverberos son los siguientes:

- 53,000 dolares, para un consumo de combustible de 10×10^6 BTU/ hora.
- 160,000 dolares, para un consumo de combustible de 45×10^6 BTU/hora.

En función de estos datos se ha deducido una formula general para la estimación de costos de hornos de tipo reverbero, el cual es:

$$\text{costo en dolares: } 0.3793 (X)^{0.735}$$

en donde X es el consumo de combustible BTU/hora.

Aplicando esta formula para nuestro caso, en el cual el consumo de combustible por hora es: $358,533/1.5 = 239,022$ BTU/hora., luego el costo del horno es:

$$\text{costo (dolares)} = 0.3793 (239,022)^{0.735} \times 530.5/5219 = \$/ 3461$$

costo del horno de reverbero: 3461 dolares

c) Tanque de Lixiviación:

- Costo del tanque: para una capacidad de 320 galones y hecho de madera eypress de 2" de espesor el costo de acuerdo a la formula siguiente es:

$$\text{costo del tanque (dolares)} : 9.9(X)^{0.58}$$

en donde X es la capacidad en galones, por lo tanto:

$$\text{costo (dolares)} = 9.9(320)^{0.58} \times 521.9/300 = 488.8$$

- Costo agitador: de acero al carbono

$$\text{costo (dolares)} = 560 (X)^{0.3}$$

en donde X es la potencia en HP., luego el costo es:

$$\text{Costo (dolares)} = 560 (7.5)^{0.51} \times 521.9/300 = 1783$$

- Costo del motor:

$$\text{costo (dolares)} = 120 (7.5)^{0.51} \times 521.9/300 = 583.4$$

por lo tanto costo total del tanque de lixiviación con todos sus accesorios (dolares) :

$$488.8 + 1783 + 583.4 = \underline{2855.2 \text{ dolares}}$$

d) Espesadores:

- Costo del tanque: para un diametro de 2.5' y de acuerdo a la siguiente formula:

$$\text{Costo (dolares)} : 147(x)^{0.38}$$

en donde X es el diametro del espesador, luego el costo del tanque del espesador es:

$$\text{Costo (dolares)} : 147 (2.5)^{1.38} \times 521.9/300 = 906$$

En este costo estimado, estan incluidos el tanque y el mecanismo

- Costo del motor:

$$\text{Costo (dolares)} : 146(0.25)^{0.26} \times 521.9/300 = 177$$

costo total por espesador en dolares:

$$177 + 906 = 1083 \text{ dolares}$$

como se va a hacer uso de 5 espesadores de las mismas dimensiones luego el costo total es:

$$\text{costo de 5 espesadores: } 5 \times 1083 = \underline{5415 \text{ dolares}}$$

e) Tanques de Precipitación:

1) Tanque de precipitación de impurezas:

- costo del tanque: para unacapacidad de 265 galones y acero al carbono.

$$\text{costo (dolares)} : 126(265)^{0.5} \times 521.9 \times 1.25/300 = 4460$$

En este costo estimado se encuentra incluido el sistema de calentamiento y el impeller

- Costo del motor:

$$\text{costo (dolares)} : 146(1.5)^{0.26} \times 521.9/300 = 282$$

costo total del tanque de precipitación con todos sus implementos

$$4460 + 282 = \underline{4742 \text{ dolares}}$$

2) Tanque de Precipitación de Scheelita Sintética:

- Costo del tanque: para una capacidad de 320 galones y de acero al carbono.

$$\text{Costo (dolares)} : 126(320)^{0.5} \times 521.9 \times 1.25/300 : 4901$$

En este costo estimado se encuentra incluido el sistema de calentamiento y el impeller.

- Costo del motor:

$$\text{Costo (dolares)} : 146(1.5)^{0.26} \times 521.9/300 = 282$$

Costo total del tanque de precipitación con todos sus implementos:

$$4901 + 282 = \underline{5183 \text{ dolares}}$$

En resumen, el costo del equipo básico a comprar es el siguiente:

<u>Unidad</u>	<u>Equipo Básico</u>	<u>(dolares) Valor Unitario</u>	<u>(dolares) Valor Total</u>
1	Molino de bolas de 30" x 36" con sus accesorios y motor	18,953	18,953
1	Horno reverbero de 0.851 x 0.75 mts, hecho de ladrillo refractario de magnesita.	3,461	3,461
1	Tanque de madera cypress de 2" de espesor, con agitador de 1.15 x 1.15 mts .	2,855	2,855
5	Espesadores de 2.5 pies de diametro, con todos sus accesorios	1,083	5,415

1	Tanque con calentamiento y agitación para precipitar impurezas de 1.08 x 1.08 mts	4,742	4,742
1	Tanque con calentamiento y agitación para precipitar la scheelita de 1.15 x 1.15 mts	5,183	5,183
Total costo del equipo básico a comprar (dolares)			40,609

B) ESTIMACION DE INVERSIONES

a) Determinación del capital fijo (dolares):

- 1) Costo del equipo instalado: para determinar el costo del equipo instalado se multiplico por el factor 1.43 el costo del equipo básico a comprar 58,071
- 2) Tuberías: Para estimar el costo de las tuberías se va a considerar el 10% del equipo instalado, tal como corresponde a plantas de procesamiento de fluidos ... 5,807
- 3) Instrumentación: Se va a considerar el 3% del equipo instalado 1,742
- 4) Construcciones y desarrollo del sitio: Se va a considerar el 20 % del equipo instalado, ya que no requiere mayormente grandes instalaciones 11,614
- 5) Equipos auxiliares: Se va a considerar el 5 % del equipo instalado 2,904
- 6) Lineas exteriores: Se va a considerar el 8% del equipo instalado 4,646

- 7) Costo físico de la planta (dolares) : 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6 84,784
- 8) Costo de Ingeniería y construcción: Se puede considerar como el 15 % del costo físico de la planta 12,718
- 9) Imprevistos: Se va a considerar el 10 % del costo físico de la planta 8,478

Capital fijo de Inversion (dolares) 7 + 8 + 9105,980

b) Determinación del Capital de Trabajo (dolares) :

Para la determinación del capital de trabajo se va a considerar el 10 % del capital fijo de inversión (en esto esta considerado una cantidad equivalente a un mes de consumo de materias primas y el dinero para pagar sueldos y salarios y transporte de los productos) 10,598

c) Capital Total de Inversión

El capital total de inversión es la suma del capital fijo y capital de trabajo, luego:

Capital de inversión: 105,980 + 10,598 = 116,578 dolares

d) Estimación del costo de Producción (dolares)

Sobre la base de 1000kg de concentrado de tungsteno de baja ley:

a) Materias Primas

- Nitrato de Sodio: El consumo de Nitrato de sodio es de 326.4 kg., el precio del kilo de Nitrato de sodio es de \$/ 0.73 (costo de fabricación + 22% de impuesto), luego el costo es 238.27

- Cloruro de Calcio: El consumo de cloruro de calcio para la precipitación es de 63.7 kgs, el precio del kilo de cloruro de calcio es de \$/ 0.98 (costo de fabricación + 22 % de impuesto) luego el costo es 62.43

Total costo por materias primas : 300.70

b) Mano de Obra

- Obreros: se necesita 3 obreros a \$/ 6.0 por día de trabajo, luego :

$3 \times 6 \times 7 \times 52/330$: 19.85

- Supervisión: no se necesita, ya que basta con el supervisor de la planta de concentración -----

Costo Total de mano de obra: 19.85

c) Mantenimiento

- 6 % del equipo principal:	
40,690 x 0.06/330 :	7.38
- 5 % del edificio:	
11,614 x 0.05/330 :	1.76
- 25 % del costo de instrumentación:	
1742 x 0.25/330 :	1.32
<hr/>	
Costo total de mantenimiento:	10.46

d) Abastecimiento de Planta

Se considera el 15 % del costo de mantenimiento anual luego :

$$10.46 \times 330 \times 0.15 / 330 = 1.57$$

e) Servicios

- Agua: 2.72 m ³ a \$/ 0.12/m ³ :	0.33
- Fuerza Eléctrica: 46.2 kw-h a \$/ 0.03/kw-h :	1.41
- Combustible (gas) : 16.6 a \$/ 0.073 lb :	1.21
- Vapor : 634 lb a \$/ 3.76/1000 lb :	2.38

Costo total por servicios:	5.33
----------------------------	------

f) Costos Indirectos

- Leyes sociales:	
27 % sobre planillas de obreros :	5.36
- Laboratorio:	
3 % de mano de obra :	0.60
- Gastos generales de la planta :	
40 % del costo de mano de obra :	7.94

Total de costos indirectos:	13.90
-----------------------------	-------

g) Depreciación

Para el cálculo de la depreciación se empleo el método de la línea recta; considerando una vida útil de diez años, luego tenemos que es el 10 % del costo físico de la planta:

$$105,980 \times 0.10/330 : \quad 32.12$$

h) Seguros

Se considera el 1 % del costo físico de la planta

Luego: $105,980 \times 0.01/330 \quad 3.21$

Total costo de producción: 387.14

Luego el costo por tonelada de Scheelita Sintética (1000 kg) es:

$$387.14 \times 1000/144 : \quad 2688 \text{ dolares}$$

E) BREVE BALANCE ECONOMICO

Este balance se ha hecho sobre la base de 47.52 Ton/año de producción de scheelita sintética con una ley de 69.24 % WO_3 .

a) Valor de Ventas (dolares)

Son 47.52 toneladas al año de scheelita sintética y considerando la unidad de WO_3 a $\$/ 100$ en un -- concentrado que como mínimo tenga 65 % WO_3 , por lo tanto el valor de ventas es : $\$/ 329,028$

b) Capital Total requerido (dolares)

- Capital fijo 105,980
- Capital de trabajo . 10,598

Capital Total requerido : $\$/ 116,578$

c) Costo de Producción (dolares)

a $\$/ 2688$ el costo de producción por tonelada de scheelita sintética, luego tenemos: $\$/ 127,734$

d) Beneficio Bruto

Valor de ventas menos el costo de producción: $\$/ 201,294$

e) Descuento por impuesto

Reservas, Royalties, etc. Estimado en el 40 %
del beneficio bruto:

₡ 80,518

f) Beneficio Neto

Beneficio Bruto menos impuestos :

₡ 120,776

g) Retorno sobre inversión

$$\frac{\text{Beneficio Neto}}{\text{Capital total de inversión}} = \frac{120,776}{116,578} \times 100 = 104 \%$$

RSI = 104 %

h) Tiempo de Recuperación

$$\frac{\text{Inversión Total}}{\text{Beneficio neto}} = \frac{116,578}{120,776} = 0.97 \text{ años}$$

Lo cual nos viene a indicar que en un año aproximadamente es posible redimir el capital invertido.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados de este trabajo demuestran que a partir de concentrados de Scheelita de Baja Ley, es factible obtener un concentrado de Scheelita Sintética, con una ley de más de 65 % WO_3 , de acuerdo a las condiciones óptimas determinadas a nivel de laboratorio y al diagrama de flujo propuesto (fig. N°17).

1) Tostado del concentrado de tungsteno de baja ley, para la conversión de la Scheelita es un Tungstato de sodio soluble con $NaNO_3$, de acuerdo a las condiciones siguientes:

- Temperatura de Tostado ($^{\circ}C$) : 600
- $Na\ WO_3/WO_3$: 3.0
- Tiempo de tratamiento (horas): 1.5
- % - 150 m : 100.0

La fusión en la carga a esta temperatura esta limitada a una fusión incipiente y el sinter resultante es facilmente triturado para la posterior lixiviación acuosa.

2) Lixiviación de la calcina en agua, de acuerdo a las condiciones siguientes:

- Calcina triturada a - 65 m.
- Temperatura ambiental
- Tiempo (horas) : 1
- % Sólidos : 30

b) Lavado del residuo de lixiviación de acuerdo a las condiciones siguientes:

- N° de etapas de lavado : 2
- % Sólidos : 30

de acuerdo a estas condiciones, se llega a extraer más del 92% de WO_3 , no presentando ningún problema la separación sólido - líquido.

3) Precipitación de la Scheelita sintética con Cl_2Ca ., de acuerdo a las condiciones siguientes:

- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) : 50
- Precipitación de Impurezas con 6/10 de la cantidad - estequiométrica requerida.
- Precipitación de la Scheelita sintética con 7/10 de la cantidad estequiométrica requerida.

El precipitado resultante es de más de 65 % WO_3 ; siendo la eficiencia de precipitación de más de 93 %.

En el supuesto caso que el contenido de Mo se incremente, no representaría ningún problema, ya que este queda en solución, tendiendo a precipitar en pequeñas cantidades en la etapa final de la precipitación del WO_4Ca . El Molibdeno es factible recuperarlo de la solución después de la precipitación del WO_4Ca , con una solución de Sulfuro de Sodio.

Respecto a los resultados obtenidos, hay algunos factores que no se han podido determinar en laboratorio y para el efecto se requiere pasar a la escala de planta semi-piloto, los cuales en una operación -- continua podrían dar un índice de la importancia de dichos factores.

En cuanto al diseño de la planta, el flujo de materiales y los equipos son sencillos, pudiendo realizarse la construcción de todo el equipo en el país.

Se puede realizar una modificación del diagrama de flujo pro - puesto el cual es la disolución de la caliza del concentrado de tungsteno de baja ley con ácido clorhídrico, de tal manera, que en el residuo queda todo el tungsteno como WO_4Ca e impurezas, como el granate y silicatos de calcio (wollastonita); este residuo analizaría 34.4 % WO_3 y representa en peso el 30 % de la muestra cruda, y en la solución se forma el cloruro de calcio, el cual se usaría en la precipitación de la Scheelita Sintética; luego del tostado y lixiviación.

De acuerdo a lo expuesto en el punto anterior se trabajaría con equipo más pequeño (30 % en peso del material crudo); con lo cual el costo de inversión decrecería notablemente, lo mismo sucedería con los --

costos de producción ya que se dejaría de comprar cloruro de calcio que es un compuesto demasiado caro.

El proceso en si es rentable, debido a los altos precios del tungsteno en la parte de cuestiones económicas se puede ver que es posible reducir el capital invertido en aproximadamente un año.

El procedimiento puede ser aplicado, para la recuperación de WO_3 , de los depositos minerales de baja ley, en los cuales mediante una concentración grosera (flotación, gravimetría, magnética etc), junto con el proceso de tostación, lixiviación y precipitación propuesto se puede llegar a obtener productos comercializables. Puede este procedimiento contribuir a la capitalización de depositos minerales de tungsteno de baja ley, los que hasta hoy no han recibido la atención que se merece, ya que el tungsteno es un elemento estratégico y puede jugar un rol importante en nuestra economía.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- F. STOHMANN, BRUNO KERL., "Gran Enciclopedia de Química Industrial". Tomo XI, pág. 750 - 786, editorial Francisco Seix - Barcelona.
- 2.- John L. Bray "Metalurgia Extractiva de los Metales no Ferreos" 2da Edición, editorial Interciencia, pág. 528 - 533.
- 3.- J.A. Babor y J. Ibarz., "Química General Moderna". 7ma edición, -- Editorial Marin, 1965 pág. 791 - 793.
- 4.- William O. Vanderburg, "Tungsten (Part I) "Información Circular N° 6821 - Bureau of Mines USA (1935).
- 5.- "El Tungsteno Causa de Inquietud", Mining Journal of London (18-2-77).
- 6.- Daniel Rodríguez Hoyle, "La Minería Metalica Peruana", pág 96-97.
- 7.- "Slowe growth proyected for mining" E/MJ, enero 1978, pág 63-68.
- 8.- Luis De Montrenil D., Informe Petrográfico de una muestra de la - Mina "Señor de la Soledad", N°207 LPC. Banco Minero del Perú,1973.
- 9'- Edwilde Yoplac Castromonte "Informe sobre separación magnética de granate Scheelita" N° 885 LMC, Banco Minero del Perú 1977.
- 10.- Carle R. Hayward., "An Outline of Metallurgical Practice", editorial D. Van Nostrand Company INC. 1929, pp 419 -426.
- 11.- William O. Vanderburg, "Methods and Costs of Concentrating . Tungstenores At Atolia, San Bernardino County, Calif" Información circular N°6532 - Bureau of Mines USA, 1931.
- 12.- P.H. Floyd and F.W. Wesswl. "Beneficiación os Scheelite ore from the Sangdong Mine, Korea". Reporte de Investigación 5088 - Bureau of Mines USA, 1954.
- 13.- " A new way to tungsten", E/MJ. (julio 1970) pág 81-86.
- 14.- "Extraction of Tungsten Values from Scheelite ore Concentrate". Patente asignada a GTE Sylvania Ine. Oct. 7,1975 USA. 3,911.077
- 15.- Gerald Parkinson, "New Technology Tries to tap Tungstan trove" - Chemical Engineering, pág 71-72 (Febrero 27,1978).
- 16.- G. Bjorling., "Tratamiento de Concentrados de Tungsteno".Cursillo auspiciado por la ONUDI, (Diciembre de 1975).

- 17.- J.M. Gómez, J.B. Zadra, and Don H. Baker Jr., "Electrolytic Extraction of Tungsten from Western Scheelite". Reporte de Investigación N°6512 - Bureau of Mines USA (1964).
- 18.- N.N Maslennitsky, P.M. Perlov. "Development of the Autoclave Soda Process for the treatment of tungsten concentrates" International Mineral Processing Congress (The Institution of Mining and Metallurgy) pág 839 - 862.
- 19.- Fathi Habashi., "Pressure Hydrometallurgy: Key to better and non Polluting process" E/MJ, Febrero, 1971, pág. 96-100.
- 20.- Edwilde Yoplac Castromonte., Informe Preliminar sobre el tratamiento a nivel de Laboratorio de un Concentrado de Scheelita de baja Ley" N°887 LMC, Banco Minero del Perú 1977.
- 21.- H.M. Wright, "Tungsten, Red Rose Mine" Deco trefoil, Bulletin N°M4 - 836 (Junio, 1945).
- 22.- Mary F. Koehler, L.B. Pankratz, and R. Barany., "Heats of Formation of Sodium Molybdates and Tungstates". Reporte de Investigación N° 5973 - Bureau of Mines USA, 1962.
- 23.- Wendell M. Latimer., "The Oxidation States of the Elements and ---- their potentials in Aqueous Solutions". Segunda Edición, editorial Prentice-Hall, INC 1953.
- 24.- H.P. Meissner. "Estimating Standard Entropy Changes" Industrial -- Engineering Chemistry", vol. 40, N°45, pág 904-908.
- 25.- K.K. Kelley., "Contributions To The Theoretical Metallurgical". Bulletin 584 - Bureau of Mines USA, 1960.
- 26.- D. Kubaschewski, E.L.L. Evans, and C.B. Alcock., "Metallurgical --- Thermochemistry". Cuarta edición Pergamon Press, 1967.
- 27.- Edwilde Yoplac Castromonte., "Informe final sobre el Tratamiento a nivel de Laboratorio de un concentrado de Scheelita de baja ley." N°888 LMC, Banco Minero del Perú 1977.
- 28.- Octave Levenspiel., "Chemical Reaction Engineering", editorial --- John Wiley and Sons, Inc. 1962.
- 29.- Fathi Habashi., "Principales of Extractive Metallurgy". Vol I. edit. Gordon and Breach. Science Publishers, 1969.
- 30'- John H; Perry., "Manual del Ingeniero Químico". Tomo II, ed ed, -- UTEHA.

- 31.- Fathi Habashi., "Principles of Extractive Metallurgy" Vol.II,edit. Gordon and Breach, Science Publishers, 1969.
- 32.- Franck C. Vilbrandt and Dryden., "Chemical Engineering Plant Design" edit. Mc Graw-Hill, N.Y., 1959.
- 33.- D.J.I. Evans and R.S. Schoemaker editors., "International Symposium on Hydrometallurgy", Chicago, 1973.
- 34.- Milton E. Wadsworth and Franklice T. Dawis. editors., "Unit Process in Hydrometallurgy", Dallas, 1963.
- 35.- Pourbaix M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions editorial, Pergamonn Press, pág. 280-285.
- 36.- N.H. Parker, G. Gutzeit and J.G. Papailias., "Turbine Mixers in ---- Metallurgical Applications". Mining Engineering, Marzo 1956.
- 37.- W. Roy Penny., "Recet Trends in Mixing Equipment". Chemical Engineering Marzo, 22,1971; pág. 87-98.
- 38.- A.P. Weber., "Selecting Propeller Mixers". Chemical Engineering ----- Setiembre 2, 1963; pág. 91-98.
- 39.- E.A. Parkinson and A.L. Mular., "Mineral Processing Equipment Costs - and Preliminary Capital Costs Estimations.
- 40.- Arkadie Pikulik and Hector E. Díaz., "Cost estimating for mayor process equipment". Chemical Engineering, October 10, 1977. pág 106-122.
- 41.- H.A. Quigley., "Economics of Multiple Units". Chemical Engineering --- Agosto 29, 1966; pág 97 - 100.
- 42.- Leslie C. Jenckes., " Wow to estimate operating Costs and.Depreciation" Chemical Engineering,Diciem.14,1970 pág 168-172.
- 43.- F.A. Holland, F.A. Watson and J.K. Wilkinson., "How to Estimate Capital Costs". Chemical Engineering, abril, 1974 pág. 71-76.
- 44.- J.W. Drew and A.F. Ginder. "How To Estimate the Cost of Pilot-Plant --- Equipment". Chemical Engineering, Febrero 9, 1970; pág. 100 - 110.
- 45.- Economie Indicators., Chemical Engineering, pág 7.