

**PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO QUÍMICA Y FISICAMENTE A
ESCALA LABORATORIO A PARTIR DE CARBÓN MINERAL Y SU
APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE ORO DE SOLUCIONES
CIANURADAS SINTÉTICAS**



**JENNIFER JIMÉNEZ PAZ
DIEGO FERNANDO GONZÁLEZ**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI - COLOMBIA
2013-2014**

**PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO QUÍMICA Y FÍSICAMENTE A
ESCALA LABORATORIO A PARTIR DE CARBÓN MINERAL Y SU
APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE ORO DE SOLUCIONES
CIANURADAS SINTÉTICAS**

**JENNIFER JIMÉNEZ PAZ
DIEGO FERNANDO GONZÁLEZ**

**Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director:

Edward García, Ing. Químico

Codirector:

Juan Manuel Barraza Burgos, Ph.D

Asesor:

Diego A. Montenegro Apraez, Ing. Químico

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI - COLOMBIA
2013-2014**

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Santiago de Cali, 2013-2014

*"Dedicado a Dios quien supo guiarme
y darme fuerza para seguir adelante.*

*A mis padres y mi hermano por todo su amor
y sacrificio, por brindarme apoyo incondicional
y confianza en cada momento de mi vida."*

Jennifer

*"La dicha de la vida consiste en tener siempre algo que hacer,
alguien a quien amar y alguna cosa que esperar".*

Thomas Chalmers

"A Dios por darme fuerzas para seguir adelante.

*A mis padres y mi hermano,
que hicieron todo para que yo pudiera lograr mis sueños.*

A Karina, a tu paciencia, comprensión y tu gran amor.

A mis maestros por sus lecciones y enseñanzas."

Diego

AGRADECIMIENTOS

Le agradecemos a Dios por habernos acompañado y guiado a lo largo de nuestra carrera, por ser nuestra fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarnos una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo su infinito amor.

Le damos gracias a nuestros padres, por apoyarnos en todo momento, por los valores que nos han inculcado, por su apoyo incondicional y confianza. Sobre todo por ser nuestro ejemplo a seguir.

A nuestros hermanos por ser parte importante de nuestra vida y representar la unidad familiar. Por llenar nuestra vida de alegrías y cuando más los hemos necesitado.

Le agradecemos la confianza, el apoyo, la dedicación y las enseñanzas de nuestro director: Edward García. Por haber compartido con nosotros sus conocimientos y sobre todo su amistad.

Gracias al profesor Juan Manuel Barraza por creer en nosotros, y habernos brindado la oportunidad de desarrollar nuestra tesis profesional en el Grupo Ciencia y Tecnología del Carbón y por todo el apoyo que nos otorgó. Por darnos la oportunidad de crecer profesionalmente y aprender cada día.

Agradecemos a Diego Montenegro por su constancia, apoyo tanto económico como académico, a Innovactiva Ingeniería S.A.S por creer en nosotros y en la Universidad del Valle, a Gustavo Rojas y Julio Muñoz por orientarnos en su especialidad, la Ingeniería Mecánica y la Adsorción, respectivamente.

A Gloria Lasso y a todo el equipo de soporte del Laboratorio de Docencia e Investigación, quienes entregaron en nuestras manos las herramientas necesarias para llevar a cabo este hermoso proyecto.

A Michel Montilla por haber sido un excelente compañero de carrera y un amigo excepcional, por habernos tenido la paciencia necesaria y por motivarnos a seguir adelante en los momentos difíciles y sobre todo por hacernos parte de su familia.

A nuestros compañeros y amigos de la carrera, que entregaron día a día sus consejos y llegaron a entrar en nuestro corazón. A los profesores: gracias, muchas gracias por que nos guiaron como buenos maestros por este camino de la Ingeniería Química.

RESUMEN

Se prepararon carbones activados por métodos físicos y químicos a partir carbones de dos regiones del país, carbón bituminoso del Cerrejón y carbón sub-bituminoso del Valle. Se realizó en cuatro etapas principales, caracterización del carbón mineral, activación, adsorción de oro y caracterización del carbón activado.

Para la activación se diseñó y construyó un sistema de 4 reactores de lecho fijo en paralelo, con entrada y salida de gases en acero inoxidable resistente a altas temperaturas. La activación física se realizó a 3 niveles de temperatura: 750, 800 y 850 °C, con flujo constante de CO₂ de 2.000 cm³/min. La activación química se realizó a 3 niveles de concentración de KOH: 1, 3 y 5 %(p/p), con agitación constante a 650 rpm. Para ambas activaciones se realizó el proceso de carbonización a 3 niveles de temperatura: 800, 850 y 900 °C; con flujo constante de N₂ de 1000 cm³/min.

La adsorción de oro se realizó con agitación constante a 260 rpm en una solución cianurada al 0,1 %(p/p), con una concentración inicial de oro de 36 ppm. La caracterización de los carbones activados se realizó en el equipo ASAP 2020 por adsorción de N₂ y mediante la aplicación de la teoría BET.

El carbón del Cerrejón presentó mejores características físicas de carbono fijo (49,75%), cenizas (12,28%) y materia volátil (37,97%) con respecto al carbón del Valle, el cual presentó menor carbono fijo (35,09%), menor materia volátil (28,87%) y mayores cenizas (36,05%).

El Cerrejón presentó el mejor rendimiento de adsorción de oro (25,24%) con área superficial de 20,58 m²/g, obtenido por el método de activación química a una temperatura de carbonización de 800 °C y concentración de KOH de 5% p/p.

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1.1. Caracterización de carbones según Norma ASTM D388-12.....	2
Tabla 1.2 Diferencias entre adsorción física y química	11
Tabla 2.1 Referencias de los equipos utilizados	18
Tabla 3.1 Análisis Próximo: Valle y Cerrejón, base seca (bs).	34
Tabla 3.2. Contenido de Cenizas y Humedad Residual para los carbones activados.	45
Tabla 3.3 Área superficial de los carbones activados con mayor rendimiento	46
Tabla 4.1 Equipos para la producción de carbón activado.....	49
Tabla 4.2. Efecto del tamaño de la planta en el análisis económico.	51
Tabla 4.3. Efecto del precio de venta en el análisis económico.....	52
Tabla 4.4. Escenarios pesimista, más probable y optimista en el análisis económico.	54

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1.1. Proyección de demanda global de energía, TeraJoules.	4
Figura 1.2. Estructura cristalina. a) Diamante (cúbica). b) Grafito (hexagonal). c) Carbón Activado (no cristalina).	5
Figura 1.3 Términos básicos de adsorción	10
Figura 1.4 Tipos de isotermas de adsorción	12
Figura 1.5 Especiación de cianuro y cianuro de hidrógeno en soluciones acuosas como función del pH	15
Figura 2.1 Diseño de experimentos utilizado para la activación de los carbones del Valle y Cerrejón	17
Figura 2.2 Equipo ASAP 2020	18
Figura 2.3 Equipo de Absorción atómica	19
Figura 2.4 Montaje para filtración al vacío	19
Figura 2.5 Horno de secado	20
Figura 2.6 Molino de bolas. a) Cuerpos moledores. b) Cilindro. c) Sistema rotatorio.	20
Figura 2.7 Mufla	21
Figura 2.8 Plancha de agitación magnética con calefacción	21
Figura 2.9 Tamizador eléctrico	22
Figura 2.10 Pruebas Preliminares - Carbón Valle.	24
Figura 2.11 Sistema de reactores para la Producción de Carbón Activado.	26
Figura 2.12 Malla - Reactor.	26
Figura 2.13 Distribución de Flujo en el Reactor.	26
Figura 2.14 Sistema de Alimentación de Gas.	27
Figura 2.15 Montaje de activación	28
Figura 2.16 Montaje experimental de activación química	29
Figura 3.1. Análisis Diferencial. a) Carbón Cerrejón. b) Carbón Valle.	33
Figura 3.2. Análisis Acumulativo: Cerrejón y Valle.	34

Figura 3.3. Deterioro del reactor de pirólisis.	36
Figura 3.4 Carbón activado Valle después de molienda.	37
Figura 3.5 Aspecto físico en carbón del Cerrejón activado químicamente. (a) Inmediato a la activación, (b) Transcurridos 1 semana después de la activación.	37
Figura 3.6 Permanganato de potasio.	38
Figura 3.7. Efecto de la temperatura de carbonización, temperatura de activación y tipo de carbón sobre el Factor R. a) Carbón del Cerrejón; b) Carbón del Valle.	39
Figura 3.8 Eficiencias del proceso de activación física y química para los carbones del Valle y Cerrejón	41
Figura 3.9 Efecto de la temperatura de carbonización, temperatura de activación y tipo de carbón sobre la adsorción de oro con activación física. (a) Cerrejón, (b) Valle.	42
Figura 3.10. Efecto de la temperatura de carbonización, temperatura de activación y tipo de carbón sobre la adsorción de oro con activación química. (a) Cerrejón, (b) Valle.	44
Figura 3.11 Isoterma de adsorción para un carbón de Cerrejón activado físicamente.	47
Figura 4.1 Diagrama de bloques de la activación química	49

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	VII
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
INTRODUCCIÓN	0
1. MARCO TEÓRICO	1
1.1 ANTECEDENTES	1
1.2 CARBÓN	2
1.2.1 Usos del Carbón Mineral	3
1.3 CARBÓN ACTIVADO	4
1.3.1 Materias primas utilizadas en la producción del carbón activado	6
1.3.2 Obtención del Carbón Activado	6
1.4 LIBERACIÓN DE VOLÁTILES Y FACTOR R PARA LA ACTIVACIÓN FÍSICA	9
1.5 ADSORCIÓN	10
1.5.1 Tipos de adsorción	11
1.5.2 Isotermas de adsorción	11
1.5.3 Histéresis	13
1.6 TEORÍA BET	13

1.7 EXTRACCIÓN DE ORO	14
1.7.1 Lixiviación cianurada	14
1.7.2 Adsorción de oro	16
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
2.1 LISTA DE EQUIPOS Y REACTIVOS	18
2.1.1 Equipos	18
2.1.2 Reactivos	22
2.2 SELECCIÓN, PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS CARBONES	23
2.2.1 Muestreo y Cuarteo	23
2.2.2 Análisis Próximo	23
2.2.3 Adecuación de la Materia Prima	24
2.3 SISTEMA DE REACTORES DE LECHO FIJO EN PARALELO	24
2.3.1 Pruebas Preliminares	24
2.3.2 Diseño del sistema de reactores de lecho fijo	25
2.4 CARBONIZACIÓN DE LOS CARBONES MINERALES	27
2.5 ACTIVACIÓN DE LOS CARBONIZADOS	28
2.5.1 Activación Física	28
2.5.2 Activación Química	29
2.5.3 Eficiencia del proceso de activación	29
2.6 ADSORCIÓN DE ORO	30
2.6.1 Preparación de carbones activados	30
2.6.2 Preparación solución auro-cianurada	30
2.6.3 Prueba preliminar con carbón activado de referencia	30
2.6.4 Pruebas de adsorción de oro	31
2.7 CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS	32

2.7.1	Análisis de cenizas y humedad	32
2.7.2	Medición de área superficial	32
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1	CARACTERIZACIÓN DE CARBONES	33
3.1.1	Análisis granulométrico	33
3.1.2	Análisis próximo	34
3.2	EXPERIENCIAS DE ACTIVACIÓN	35
3.2.1	Sistema de reactores	35
3.2.2	Plasticidad en carbón Valle	36
3.2.3	Coloración en carbón Cerrejón	37
3.3	LIBERACIÓN DE VOLÁTILES Y FACTOR R PARA LA ACTIVACIÓN FÍSICA	38
3.4	EFICIENCIA DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN	40
3.5	EFFECTO DE LOS PARÁMETROS EN LA ADSORCIÓN DE ORO	41
3.5.1	Efecto del método de activación	42
3.6	CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS	45
3.6.1	Cenizas y Humedad Residual	45
3.6.2	Área superficial	45
4.	ESTIMACIÓN ECONÓMICA	48
4.1	CONSIDERACIONES GENERALES	48
4.2	ESCENARIOS ECONÓMICOS	50
4.2.1	Escenario 1. Efecto del tamaño de la planta	51
4.2.2	Escenario 2. Efecto del precio de venta.	52
4.2.3	Escenarios Pesimista, Más Probable y Optimista	52

CONCLUSIONES	55
RECOMENDACIONES	56
REFERENCIAS	57

INTRODUCCIÓN

La industria minera de oro produce soluciones cianuradas con 10 - 15 ppm de oro, el cual no se recupera. Estos vertimientos además de los costos de pérdidas de oro no recuperado producen problemas ambientales por su disposición en fuentes hídricas.

A nivel internacional se aplican los procesos de adsorción de oro en soluciones cianuradas en carbón activado para aumentar la eficiencia en la extracción del mineral, presentando ventajas frente a otros métodos, como extracción L-L que genera mayores costos de operación y efluentes adicionales, o precipitación directa que es poco eficiente y requiere altos tiempos de operación, sin embargo en nuestro país debido a la poca tecnificación de la explotación de oro, prácticamente no se usa el carbón activado para la adsorción de oro.

En el primer trimestre de 2013, la producción de oro fue de 14,9 toneladas, con un incremento de 10,34%, en relación con el mismo período de 2012 (SIMCO, 2013) y tomando en cuenta las grandes reservas de carbón disponibles en Colombia se encontró la oportunidad de desarrollar la tecnología de obtención de carbón activado para el beneficio de soluciones cianuradas, mediante la activación por medio físico y químico de carbón mineral proveniente de La Guajira y Valle. Con lo anterior que se busca obtener el conocimiento que potencialice la producción de oro a nivel nacional, y a su vez se genere un impacto positivo en el medio ambiente.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

El estudio del carbón activado obtenido a partir de carbones minerales ha presentado interés en la industria química, debido a su bajo costo de producción y abundantes fuentes de carbón (Schobert & Song, 1996), también por sus propiedades específicas como área superficial, alta resistencia mecánica y química, facilidad de degradación del material usado y buenas propiedades de intercambio iónico que en muchos casos son mejores que otras sustancias sintéticas y minerales (Kopac & Toprak, 2007).

El proceso de activación y la naturaleza del precursor afectan las propiedades más importantes en el carbón activado, tales como área superficial, porosidad y capacidad de adsorción (Jasieńko-Hałat & Kędzior, 2005). Kopp estudió la influencia de las propiedades físicas de diferentes carbones minerales en la activación física y logró obtener una área superficial máxima de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, a partir de carbones bituminosos. Otros estudios reportan que altas concentraciones de vitrinita incrementa el área superficial generada mientras que grandes cantidades de liptinita y ceniza la disminuyen (Kopp, 1997; Linares-Solano, 2000).

En Colombia estudios recientes muestran el uso de distintos precursores en la preparación de carbón activado, como la cáscara de coco, el bagazo de caña de azúcar, residuos de café. Zapata et al., 2005 produjeron carbón activado en reactores de lecho fluidizado a partir de carbón sub-bituminoso. Bastidas, Buelvas, & Márquez en 2010 obtuvieron carbones activados a partir de carbones bituminosos del departamento del Cesar, con áreas superficiales entre 44 y $218 \text{ m}^2/\text{g}$, y de cáscara de coco con un área superficial superior a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Además concluyeron que el área superficial del material adsorbente no es el factor determinante en la adsorción sino que la presencia de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno en forma de grupos funcionales también ejercen un gran efecto en las propiedades adsorbentes. Estupiñán et al., 2006 obtuvo carbón activado a partir de antracita proveniente del departamento de Santander y obtuvo una capacidad de adsorción de oro de 6,6

kg/toneladas de carbón activado. La producción de carbón activado a escala piloto y nivel industrial también ha sido de gran interés en los últimos años, Montenegro et al, 2010 lograron obtener carbón activado eficiente para su uso en la adsorción de oro de soluciones cianuradas e implementar su producción a escala piloto. Mejía & Rendón, 2006 estudiaron la factibilidad económica para fabricar carbón activado a nivel industrial a partir de residuos de Pino Pátula dándole un valor agregado a este residuo generado en plantaciones forestales.

1.2 CARBÓN

El carbón es un combustible fósil, compuesto principalmente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre, se origina en transformaciones físicas y químicas de grandes acumulaciones vegetales depositadas en ambientes palustres como pantanos, lagunares o deltaicos (Carbunión, 2004).

Una de las clasificaciones más aceptadas para el carbón corresponde a la *American Society for Testing and Materials*, ASTM D388-12, mostrada en la Tabla 1.1, la cual clasifica el carbón en cuatro clases según las propiedades referidas a la composición de los vegetales y las condiciones de presión y temperatura, que dependen principalmente del grado de metamorfismo al que se sometió el carbón durante su formación (ASTM, 2012).

Tabla 1.1. Caracterización de carbones según Norma ASTM D388-12.

TIPO	CARBONO FIJO (%)	MATERIAL VOLÁTIL (%)	CONTENIDO HUMEDAD (%)	PODER CALORÍFICO (BTU/Lb)
Antracita	86 – 98	2 – 14	< 15	>14.000
Bituminoso	45 – 86	14 - 31	15 – 20	10.500-14.000
Sub bituminoso	35 – 45	31 - 50	20 – 30	8.300 - 10.500
Lignito y Turba	25 - 35	50 - 96	> 30	4.000 - 8300

Fuente: *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D388-12.

De acuerdo al grado de carbonización que presente el carbón se puede clasificar como antracita, bituminoso, sub-bituminoso y lignito. El carbón antracita es el más duro y tiene más carbono,

lo que le da mayor contenido energético, luego le sigue el bituminoso y sub-bituminoso que se utilizan como generador de electricidad por vapor y para la síntesis química en la industria, y finalmente el lignito con menores contenidos de carbono y menor valor comercial. Con suficiente presión y calor, el carbón se puede convertir en grafito que es carbón casi puro (Speight, 2013).

1.2.1 Usos del Carbón Mineral

El carbón constituye la segunda fuente de energía más importante en el mundo, suministrando el 25% de la energía primaria consumida y el primero en utilizarse en el mundo moderno a nivel industrial para proporcionar calor y generar energía eléctrica. Su principal uso está en la generación eléctrica en centrales térmicas, seguido de la industria metalúrgica que utiliza el coque de carbón junto con minerales de hierro y fundentes para la elaboración de acero en los altos hornos, así como en aleaciones entre hierro y carbón para proporcionar más resistencia y elasticidad a los materiales (Carbuni3n, 2004).

El carb3n se encuentra en m3s de 100 pa3ses y se extrae a trav3s de diferentes m3todos desde tiros subterr3neos profundos hasta excavaciones a cielo abierto. Los principales productores de carb3n en el mundo son China con 3 mil millones de toneladas por a3o, Estados Unidos (1 mil millones), India (500 millones), Australia (400 millones), Indonesia (300 millones). Colombia se encuentra entre los diez primeros productores con 70 millones de toneladas. Se calcula que a la fecha quedan reservas de carb3n para 133 a3os (SIMEC, 2012).

El mundo consume anualmente alrededor de 7 mil millones de toneladas de carb3n al a3o y se espera que el consumo llegue hasta los 10 mil millones para el 2030, se estiman alrededor de 860 mil millones de toneladas en reservas de carb3n en todo el mundo, principalmente ubicadas en Estados Unidos (23%), Rusia (14%), China (13%) y Australia (9%) (Schobert & Song, 2002; UPME, 2005). En la Figura 1.1 se muestra la proyecci3n de demanda del carb3n y las diferentes fuentes de energ3a.

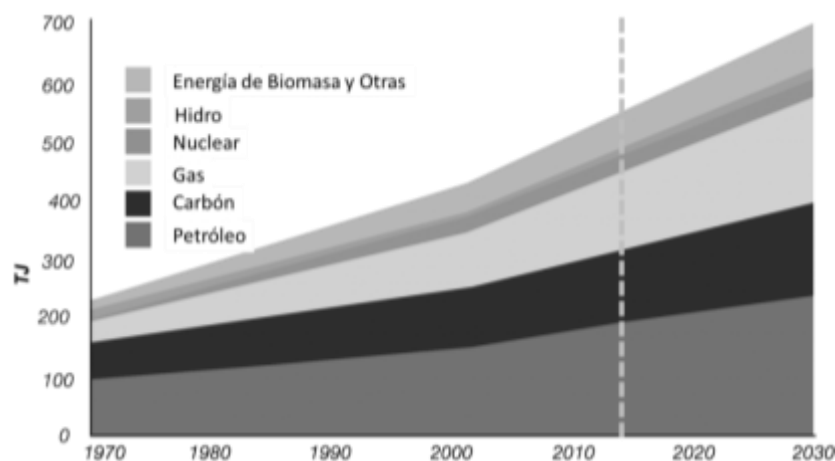


Figura 1.1. Proyección de demanda global de energía, TeraJoules.
Fuente: Unidad de Planeación Minero Energética, 2012.

1.3 CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un material manufacturado que posee un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. Se prepara a partir de gran variedad de materias primas por métodos físicos y químicos; tiene múltiples aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica, purificación de agua, tratamiento de aire, gases, catálisis y procesos metalúrgicos, como la recuperación de oro de soluciones cianuradas. (Deiana & Petkovic, 1998; Menéndez & Gullón, 2006).

Es probable que en los últimos años el carbono haya sido el elemento químico que ha tenido un mayor protagonismo a nivel científico. Ello se debe no sólo al descubrimiento primero de los Fullerenos, la forma más estable del carbono tras el diamante y el grafito y recientemente del Grafeno, el hidrocarburo aromático policíclico formado por un número infinito de anillos exclusivamente de seis átomos de carbono. Adicionalmente numerosas investigaciones acerca del diamante, el grafito, formas artificiales como las fibras, nanotubos y materiales carbonosos como el carbón activado (Bah, 2012).

El carbón activado se ha definido como un material amorfo de carbono, que se prepara para que presente un elevado grado de porosidad y una superficie específica del orden de 500 a

1500 m²/g, o más. Posee una superficie interna y volumen de poros estrechos conocidos como microporos y que, debido a estas propiedades, es capaz de adsorber grandes cantidades de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en fase gaseosa o en fase líquida (Yagsi, 2004).

La formación de la estructura cristalina del carbón activo comienza en los primeros estados de la etapa de carbonización del material precursor, mediante la condensación de anillos aromáticos. A pesar que esta estructura se asemeja bastante a la de un cristal de grafito, se producen varias desviaciones respecto de dicha estructura cristalina grafitica. La distancia entre los planos cristalinos del grafito es de 3.76 Å. Sin embargo, el carbón activado presenta una estructura más desordenada denominada estructura turbostrática, con distancias entre planos superiores, que permiten el acceso a los microporos de moléculas de mayor tamaño como lo muestra la Figura 1.2. Estos micro cristales pueden tener tamaños entre 1-10 nm, presentando los átomos de carbono terminales de esta estructura una gran reactividad (Ovín Ania, 2003).

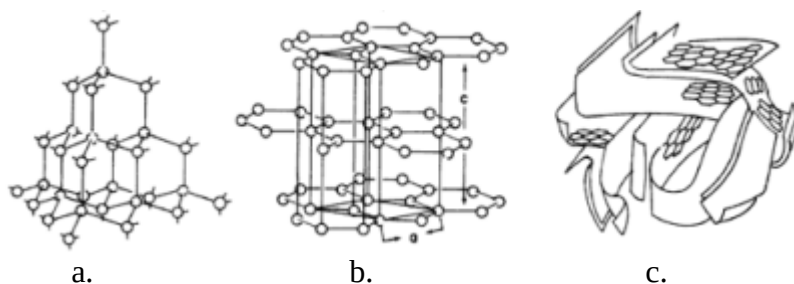


Figura 1.2. Estructura cristalina. a) Diamante (cúbica). b) Grafito (hexagonal). c) Carbón Activado (no cristalina).

Fuente: (Ovín Ania, 2003)

Las propiedades del carbón activado condicionan su comportamiento como adsorbente y determinan en gran medida sus aplicaciones. Para la adsorción de solutos en disolución acuosa conviene que el adsorbente contenga microporos y también un volumen relativamente elevado de mesoporos. Los solutos son frecuentemente especies químicas de

tamaño relativamente grandes y que pueden encontrarse disueltas en la solución. (Bah, 2012).

1.3.1 Materias primas utilizadas en la producción del carbón activado

La calidad del carbón activado como la superficie específica, distribución de tamaño de poros, y por lo tanto las propiedades de adsorción están directamente relacionadas con la naturaleza de la materia prima, el tipo de método de producción y las condiciones de preparación. De forma general, cualquier material que presente un alto contenido de carbono es susceptible de utilizarse como materia prima en la preparación de carbón activado. Así pueden emplearse lignito, madera, melazas, aserrín, cáscara de coco, cáscaras de maíz, algas, huesos de fruta, cereales, granos de café, coque de petróleo, carbón mineral, residuos de pasta de papel, lodos ácidos del petróleo, entre muchos otros materiales (Deiana & Petkovic, 1998; Hayashi, 2002; Li & Zhang, 2008; Lua & Guo, 2001; Thajeel, Raheem, & Al-faize, 2013).

Dentro de las características de las materias primas para la preparación del carbón activado, tienen un efecto positivo propiedades como un bajo contenido de materia inorgánica, también los que tienen una vida de almacenamiento prolongada, resistentes como para mantener sus propiedades en condiciones de uso, se pueden obtener a un bajo costo, y, obviamente, capaces de generar un producto activado de alta calidad (Bah, 2012).

1.3.2 Obtención del Carbón Activado

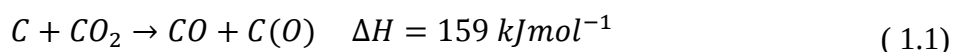
La obtención del carbón activado consiste básicamente en gasificar átomos de carbono para multiplicar y agrandar la cantidad de poros, dando como resultado una estructura porosa desarrollada de alta área superficial disponible para llevar a cabo el proceso de adsorción selectiva de sustancias. Este proceso está basado en dos etapas, la carbonización de la materia prima a una temperatura alrededor de 800°C en ausencia de aire, y activación del producto carbonizado (Thajeel et al., 2013).

Durante la **carbonización**, por pirólisis de la materia prima, se desarrolla una estructura porosa básica. En este proceso, la mayoría de los elementos no carbonosos, el hidrógeno y el oxígeno, son eliminados en forma gaseosa por descomposición pirolítica del material mediante calentamiento controlado a temperaturas entre 500 y 800°C, mientras que los átomos de carbono elemental liberados se reagrupan en formaciones cristalográficas con cierto ordenamiento (Ovín Ania, 2003).

La activación se puede llevar a cabo tanto por métodos físicos o químicos.

- **Activación Térmica o Física:** Es un proceso que tiene lugar en dos etapas: carbonización y activación del carbonizado mediante la acción de gases oxidantes como el vapor de agua, dióxido de carbono, aire o mezclas de los mismos. La oxidación controlada del carbonizado tiene lugar a temperaturas entre 800°C y 1100°C. El oxígeno activo del agente oxida de forma selectiva las partes más reactivas del esqueleto carbonoso formando óxidos de carbono y la extensión de la reacción dependerá de la naturaleza del gas empleado, la estructura porosa inicial, la presencia de compuestos inorgánicos y de la temperatura de activación. Debido a una gasificación parcial del sólido inicial, se desarrolla una estructura porosa en el interior de las partículas.

Activación con dióxido de carbono. La reacción heterogénea entre el carbono y el dióxido de carbono presenta comportamiento endotérmico y se representa por:



La reacción con dióxido de carbón además de gasificar los átomos de carbono también forma complejos de oxígeno en la superficie carbonosa los cuales son productos intermedios que favorecen la adsorción (Marsh & Rodriguez, 2006).

- **Activación Química:** Se trata de un proceso en el que la carbonización y la activación tienen lugar en una sola etapa, llevada a cabo por descomposición térmica de la materia

prima impregnada con ciertos agentes químicos. La activación química se realiza casi exclusivamente cuando la materia prima es madera, o un producto de origen vegetal. El agente activante influye en el proceso de pirólisis, de tal forma que se restringe a un mínimo la formación de alquitrán y la cantidad de fase acuosa en el destilado (ácido acético, metanol y otros) generando un producto con las propiedades de un carbón activo. Los agentes más utilizados son ácido fosfórico, cloruro de cinc, hidróxido de potasio o tiocianato potásico (Cazetta et al. 2011).

Activación con hidróxido de potasio. Los precursores más utilizados son el coque de petróleo y los carbones minerales. Inicialmente se mezclan tanto el precursor como el hidróxido, luego se somete al tratamiento térmico. Las reacciones que tienen lugar son:



Por encima de 700°C las siguientes reacciones se suman a las anteriores, en las que se forma K metálico:



Los carbones activados obtenidos con hidróxido de potasio tienen elevadas capacidades de adsorción comparados con los obtenidos con otros métodos (Gullón, 1995).

1.4 LIBERACIÓN DE VOLÁTILES Y FACTOR R PARA LA ACTIVACIÓN FÍSICA

Una de las variables presentes durante la activación de los carbones es la pérdida de peso ocasionada por la liberación de volátiles en la carbonización, la cual ocurre mediante el calentamiento progresivo del carbón en ausencia de oxígeno. La cantidad de volátiles liberados durante la desvolatilización en el reactor, se puede determinar idealmente conociendo el peso del carbón alimentado al reactor y el peso del carbonizado producido. Sin embargo, durante el proceso de desvolatilización hay volátiles que se condensan en las paredes del reactor y atrapan partículas de carbonizado, reduciendo en forma considerable la cantidad de carbonizado producido colectado (Rojas & Barraza, 2008).

Esta dificultad se puede superar empleando un método indirecto para calcular el porcentaje de volátiles liberados, donde se utiliza la ceniza presente en el carbón como un trazador. Este método asume que la ceniza presente en el carbón es inerte durante el proceso de desvolatilización y considera además que la masa de ceniza que hay en el carbón es igual a la masa de ceniza en el carbonizado producido. Por lo tanto, el porcentaje en peso de volátiles liberados en base seca libre de cenizas (V_L) será función del contenido de ceniza del carbón ($Cz_{carbón}$) y del carbonizado (Cz_{char}), y se determina por medio de la siguiente ecuación (Barranco, Cloke, & Lester, 2000):

$$V_L = \frac{100 * (Cz_{char} - Cz_{carbón})}{Cz_{char} * (100 - Cz_{carbón})} \quad (1.8)$$

Otra manera práctica de analizar los resultados de liberación de volátiles se puede hacer por medio del cálculo del Factor R, definido como la relación entre el porcentaje en peso de los volátiles liberados (V_L) y el contenido de materia volátil presente en el carbón medido en el análisis próximo (MV), ambos en base seca libre de ceniza. Esto significa que por medio del Factor R se compara la pérdida de volátiles ocurrida realmente con la pérdida de volátiles que debería suceder teóricamente, por lo tanto este parámetro puede tener valores

mayores o menores que la unidad (Lester, 1994). Este parámetro se calcula por la siguiente ecuación (Barranco et al., 2000):

$$\text{Factor } R = \frac{V_L}{MV} \quad (1.9)$$

1.5 ADSORCIÓN

Cuando la superficie de un sólido se encuentra en contacto con un fluido, líquido o gas, hay una interacción entre los campos de fuerzas de la superficie del sólido y los de dicho fluido. Cuando las moléculas del fluido contactan la superficie de un sólido, algunas de estas moléculas se adhieren a la superficie, mientras otras escapan de ella. El fenómeno que resulta de este desbalance de fuerzas moleculares presentes en la superficie sólida se llama **adsorción**, siendo el sólido el **adsorbente** y el fluido (gas o líquido), el **adsorbato** (Paredes et al, 2011). En la Figura 1.3 se muestran los términos básicos que se usan en la teoría de adsorción.

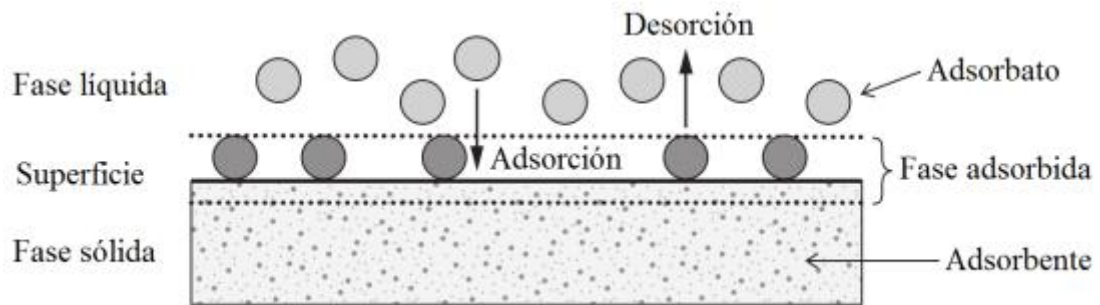


Figura 1.3 Términos básicos de adsorción

Fuente: (Woeh, 2012)

Como la adsorción es un proceso que ocurre en la superficie, el área superficial del adsorbente es un parámetro clave. Los adsorbentes altamente porosos tienen un área superficial en el rango de 10^2 y 10^3 m²/g (Woeh, 2012).

1.5.1 Tipos de adsorción

Existen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. La diferencia fundamental entre ambas es, que en el caso de la fisisorción, la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta. Como consecuencia existen otras diferencias como las que se muestra en la Tabla 1.2 (Martínez, 2003).

Tabla 1.2 Diferencias entre adsorción física y química

FISISORCIÓN	QUIMISORCIÓN
El adsorbato se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción multicapa)	La adsorción queda restringida a una monocapa debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el adsorbato
Las fuerzas que intervienen son de tipo físico, lo que permite a las moléculas moverse en la superficie del sólido de un lugar a otro, <i>adsorción deslocalizada</i>	Fuerzas de tipo químico, la probabilidad de movimiento de las moléculas en la superficie es mínima, <i>adsorción localizada</i>
Enlaces débiles. Interacciones de Van de Waals	Enlaces fuertes de corto alcance, enlaces químicos
Es más débil y siempre exotérmica, por lo que la temperatura de desorción es generalmente menor	Al ocurrir una transformación química la energía de adsorción alcanza valores similares a las energías de reacción
Al incrementar la temperatura, se reduce la adsorción. Es un proceso reversible.	Un incremento en la temperatura puede favorecer la adsorción. Es un proceso irreversible.
El adsorbato mantiene su identidad.	El adsorbato cambia su estructura química respecto al precursor

Fuente:(Martínez, 2003; Sanz & Sánchez, 2006)

1.5.2 Isotermas de adsorción

La cantidad de fluido adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de fluido se conoce como **isoterma de adsorción**. Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en un sistema sólido-gas, la isoterma ayuda a caracterizar el adsorbente, ya que la forma de las isotermas son función de la forma, el tamaño y la polaridad de este. Existen seis tipos de isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas reconocidos por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), en la Figura 1.4. se observan las

diferentes formas que puede adoptar una isoterma. El punto B indica la presión relativa a la cual se forma una monocapa.

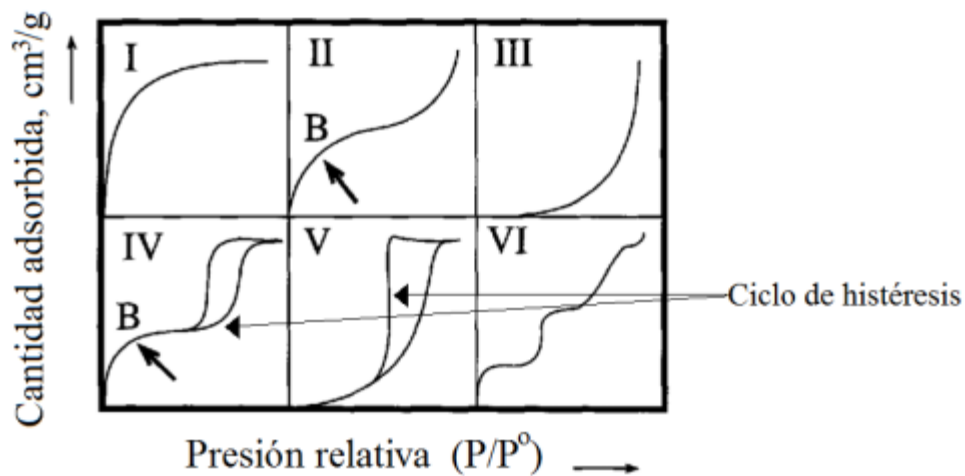


Figura 1.4 Tipos de isothermas de adsorción

Fuente: (H Marsh & Rodriguez, 2000)

La isoterma **tipo I** se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos en los que hay una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. La isoterma **tipo II** es característica de sólidos meso y macroporosos, en este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones son relativamente bajas. A medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa.

La isoterma **tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, y no se puede definir el punto B. La isoterma **tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos, presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma **tipo V**, a presiones relativamente bajas las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Sin embargo, mientras va aumentando la presión relativa, la afinidad adsorbato-adsorbente se incrementa. La isoterma **tipo VI** es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma

se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado (Martínez, 2003; Paredes, 2011).

Para explicar las diversas formas que puede adoptar la isoterma existen varios modelos matemáticos, entre estos los más importantes son los de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin y Elovich, Brunauer-Emmet- Teller (BET) (Paredes, 2011).

1.5.3 Histéresis

Es un fenómeno que se produce en una adsorción física, cuando la curva de adsorción sigue un comportamiento diferente que la curva de desorción. El origen de la histéresis se atribuye a la condensación capilar del adsorbato en los poros del sólido, por lo que las velocidades de adsorción y desorción no coinciden en un determinado rango de presiones relativas. Las causas más comunes de histéresis son:

- Modificación de la curvatura y de los ángulos de mojado por presencia de impurezas hidrofóbicas.
- Asimetría en la formación y rompimiento del menisco capilar.
- Presencia de poros irregulares en el adsorbente.
- Expansión del adsorbente durante el mojado.

En la Figura 1.4 se observa que las isothermas tipo IV y V presentan ciclo de histéresis.

1.6 TEORÍA BET

El propósito es explicar la adsorción física de moléculas gaseosas en superficies sólidas. Esta proporciona la base para una importante técnica analítica para la medición del área superficial específica de materiales.

La teoría BET se considerada una extensión de la teoría de Langmuir, la cual predice la adsorción molecular de gases en sólidos por medio de una teoría de monocapa, mientras que la teoría BET considera la formación de multicapas en la que se tienen como hipótesis que las moléculas de gas se adsorben físicamente en el sólido por medio de la formación de

infinitas capas, las cuales no interactúan entre ellas, y que cada una puede modelarse por la teoría de Langmuir.

1.7 EXTRACCIÓN DE ORO

El oro se conoce y se aprecia desde tiempos remotos, debido a su resistencia a la corrosión, alta maleabilidad y ductilidad, además, es un buen conductor del calor y de la electricidad, y no le afecta el aire ni la mayoría de los agentes químicos. Este metal, se suele encontrar en pequeñas inclusiones de algunos minerales y depósitos aluviales. Hoy en día el método de lixiviación cianurada es el más utilizado para la extracción de oro. Este proceso produce desechos, muchos de los cuales son tóxicos y constituyen fuentes de riesgos para las sociedades y los ecosistemas (Estrada, 2002) (Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001).

1.7.1 Lixiviación cianurada

La lixiviación es la disolución selectiva de un metal o mineral en un líquido. En el caso del oro el cianuro se prefiere por su bajo costo, eficiencia de extracción de oro y su mayor selectividad hacia el oro sobre otros metales. El cianuro se encuentra como sales de sodio, potasio o calcio y son disueltas e ionizadas en agua para obtener el ion de cianuro libre (CN^-) como sigue:



Posteriormente el ion cianuro se hidroliza en agua para formar hidrógeno de cianuro (HCN), con un correspondiente incremento de pH:



El HCN es un ácido débil y se disocia completamente en agua como sigue:



La concentración del ión cianuro y cianuro de hidrógeno depende fuertemente del pH. En la Figura 1.5 se observa que aproximadamente a un pH de 9,3, solo la mitad del cianuro total existe como ión cianuro (CN^-). Para un pH superior a 10,2 más del 90% está presente como ión cianuro, lo cual permite la disolución de oro y evita pérdidas de cianuro en forma de HCN debido a que éste compuesto se volatiliza fácilmente a condiciones ambientales (Marsden & House, 2006a).

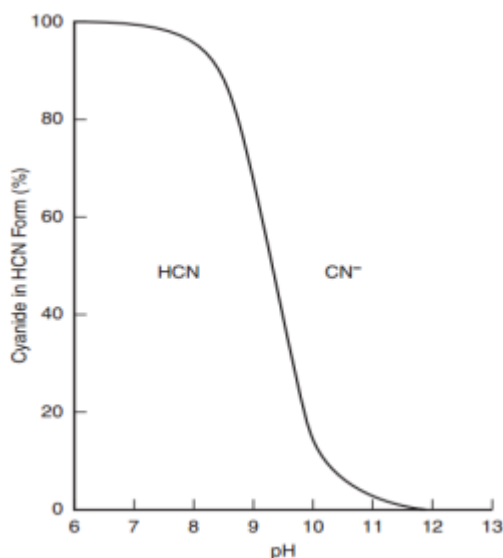
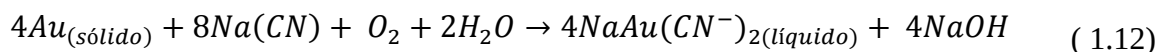


Figura 1.5 Especiación de cianuro y cianuro de hidrógeno en soluciones acuosas como función del pH

El método para la lixiviación cianurada de oro más importante comercialmente es lixiviación por agitación, aunque en países con bajas restricciones legales se utilizan abundantes procesos de lixiviación. La disolución de oro en el ion cianuro puede describirse mediante una reacción de oxido-reducción propuesta por Elsner en 1846 (Geominero, 1991):



Según (Marsden & House, 2006b) la concentración de cianuro para la lixiviación de oro en la práctica está en el rango de 0,005-0,50 g/L NaCN.

1.7.2 Adsorción de oro

Luego de que el oro se disuelve con el ion cianuro, el metal se puede recuperar más adelante, por medio de una adsorción con carbón activado. La tasa de adsorción de oro típica es de 5 a 10kg Au/t de carbón activado, es decir de 5 a 10g Au/kg de carbón activado para procesos de lixiviación cianurada estándar (Marsden & House, 2006b).

- **Mecanismo de adsorción:** La estructura física y química compleja del carbón activado permite la adsorción de diferentes especies por varios mecanismos. En contraste el mecanismo exacto de adsorción es difícil de determinar. Sin embargo, diversos autores han publicado que el dicianuro de oro $Au(CN^-)_2$ se adsorbe, sin ningún cambio químico, desde soluciones alcalinas dentro del carbón activado. El mecanismo tiene una etapa inicial de adsorción, que involucra la adsorción de un par iónico $Mn^+[Au(CN^-)_2]$, donde $Mn^+(Na^+, K^+ \text{ o } Ca^{+2})$ es un ión metálico que tiene una solubilidad más baja que el $Au(CN^-)_2$ en el medio de adsorción, seguida por una etapa de reducción, en la cual se forman especies del tipo $Au(CN^-)$ en la superficie del carbón (Navarro & Vargas, 2010a).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la secuencia experimental que involucró el muestreo, la caracterización y adecuación de las materias primas, luego el diseño y construcción de un reactor de pirólisis, la activación de los carbones, el posterior proceso de adsorción de oro y las caracterizaciones finales. La etapa de activación consistió en el diseño de experimentos que se muestra en la Figura 2.1. Para la activación física se inició con una carbonización con N_2 a tres niveles de temperatura y una posterior activación con CO_2 , por otro lado en la activación química se realizó una activación con KOH a tres niveles de concentración y una posterior carbonización con N_2 . Se realizó una réplica a cada una de las activaciones tanto físicas como químicas. Estas etapas se explican con mayor profundidad en las secciones 2.4 y 2.5.

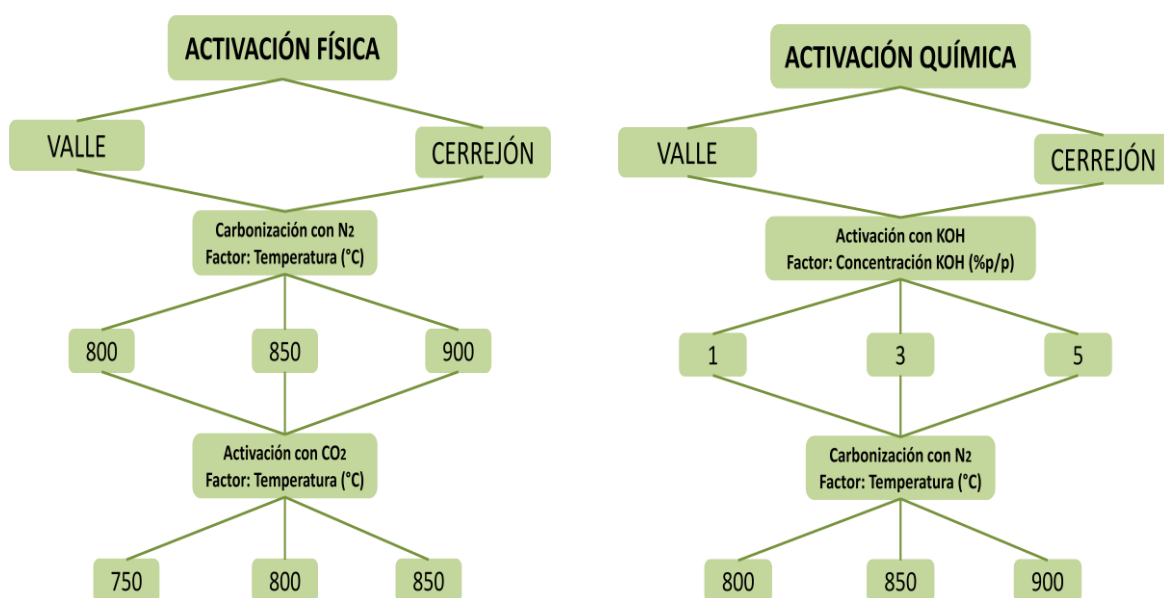


Figura 2.1 Diseño de experimentos utilizado para la activación de los carbones del Valle y Cerrejón

Además de las anteriores operaciones, se incluyen las especificaciones de los reactivos y los equipos e instrumentación utilizada. Igualmente se muestran las determinaciones analíticas realizadas.

2.1 LISTA DE EQUIPOS Y REACTIVOS

A continuación se detallan los equipos y reactivos que se requirieron en las operaciones unitarias:

2.1.1 Equipos

Tabla 2.1 Referencias de los equipos utilizados

EQUIPO	MARCA	REFERENCIA	CARACTERÍSTICAS
ASAP 2020	Micromeritics	ASAP 2020	Realiza medidas de área superficial integrando múltiples técnicas de adsorción de gases.
AA Spectrometer	Thermo Scientific	iCE 3300 Series	Espectrómetro de absorción atómica, cuenta con atomizador individual, caja de gases automático, quemador estándar, etc.
Bomba de vacío	Gast	DOA-P704-AA	Compresor/Bomba de vacío, 1/8HP, Voltaje 115VAC, 60 Hz, vacío máximo: 25,50 inHg
Horno de secado	Memmert	BE300	Voltaje: 230V, Rango de temperatura: 30-250 °C
Molino de bolas	Paul O. Abbé	Sin referencia	Material: cerámico, tres tamaños distintos de cuerpos molidores
Mufla	Industrias Terrigeno	D-8	Temperatura máxima: 1200 °C, termocupla tipo K situada en el centro del equipo, control automático programable con funciones PID, potencia: 2600 W
Plancha agitación magnética	Corning	PC-420D	Rango de temperatura: 5 - 550 °C, Velocidad de agitación: 60-1150 RPM
Motor Ro-Tap	Siemens	1RF3 092-4YB90	Motor monofásico Semiabierto: 1800 RPM - 4 Polos, 1/3 HP, Voltaje 115/230 V

- **ASAP 2020:** Este equipo mide el área superficial y porosidad de diferentes tipos de partículas, mediante adsorción de N₂. En la Figura 2.2 se puede observar el medidor de área superficial utilizado para la caracterización de los carbones activados.



Figura 2.2 Equipo ASAP 2020

Posee dos sistemas de vacío independientes, uno para la degasificación de la muestra, y otro para el análisis. Además cuenta con un software con el que es posible estandarizar condiciones de análisis y generar reportes en diferentes formatos. Los modelos que utiliza el equipo son la teoría BET y de Langmuir para la medida del área superficial.

- **AA Spectrometer:** Utilizado para medir la concentración de oro en las diferentes soluciones mediante absorción atómica y así obtener el rendimiento de cada uno de los carbones activados. En la Figura 2.3 se muestra el AA Spectrometer usado.



Figura 2.3 Equipo de Absorción atómica

- **Filtro al vacío:** El equipo se utilizó para separar la mezcla de carbón activado y la solución auro-cianurada, se utilizó el montaje que aparece en la Figura 2.4 para la separación.



Figura 2.4 Montaje para filtración al vacío

La mezcla se introduce en un embudo plano con el papel de filtro acoplado al fondo. Desde el fondo del embudo se aplica con una bomba un vacío que succiona la mezcla, quedando

el sólido carbón activado cargado de oro. El resto de la solución auro-cianurada atraviesa el filtro y queda depositada en el fondo del Erlenmeyer.

- **Horno de secado:** Transcurrida la activación química y la filtración al vacío, el carbón activado se lavó y se secó en el horno que aparece en la Figura 2.5 durante 2 horas a 105°C.



Figura 2.5 Horno de secado

- **Molino de bolas:** El tamaño deseado para el carbón activado se obtuvo mediante una molienda utilizando el molino de bolas que aparece en la Figura 2.6

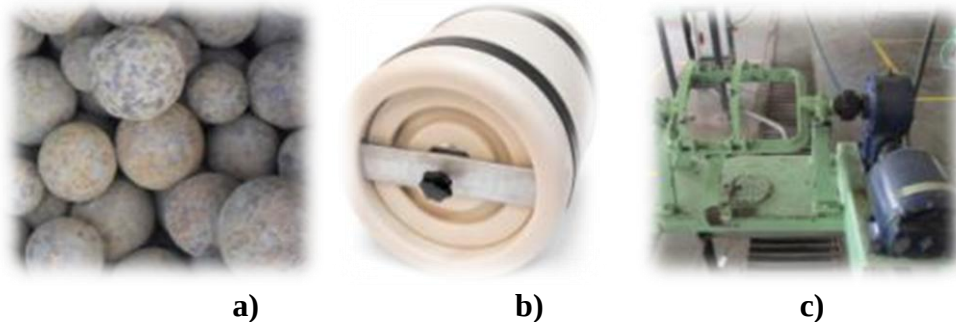


Figura 2.6 Molino de bolas. a) Cuerpos molidores. b) Cilindro. c) Sistema rotatorio.

El equipo cuenta con tres tamaños de cuerpos molidores diferentes (Figura 2.6a) para alcanzar distintos tamaños de partículas, las cuales se ingresan al cilindro (Figura 2.6b) junto con el carbón a moler y se montan en el sistema rotatorio (Figura 2.6c) para efectuar la molienda.

- **Mufla:** Horno eléctrico con una temperatura máxima de 1200°C, la cual posee resistencias tipo espiral ubicadas en las paredes del equipo, aislamiento en ladrillo, termocupla tipo K situada en el centro de la mufla y controles de temperatura que permiten rampas de calentamiento. Además posee una abertura en la parte superior que permite la evacuación de gases corrosivos. Este equipo se utilizó junto con el reactor de pirólisis descrito en el capítulo 2.3 en los procesos térmicos como activación física y carbonización. En la Figura 2.7 se muestra la mufla utilizada.



Figura 2.7 Mufla

- **Planchas de agitación magnética:** Este agitador magnético cuenta con una pantalla LED doble que es controlada por perillas, permitiendo visualizar la velocidad de agitación y la temperatura de la placa calefactora de Pyroceram. El equipo se utilizó para agitar las soluciones en la activación química y durante la adsorción de oro. En la Figura 2.8 se muestra la plancha de agitación magnética.



Figura 2.8 Plancha de agitación magnética con calefacción

- **Ro-Tap:** Junto con los tamices Estándar el equipo permite separar el carbón activado en diferentes tamaños de partículas. En la Figura 2.9 se muestra el tamizador eléctrico.



Figura 2.9 Tamizador eléctrico

2.1.2 Reactivos

A continuación se enlistan los reactivos utilizados para el desarrollo experimental del presente proyecto, en el capítulo Anexos se pueden encontrar las hojas de seguridad de los reactivos con los que se debe tener especial precaución.

- Nitrógeno: Insumo utilizado para crear un ambiente inerte y realizar la carbonización en los dos métodos de activación. Concentración: 99,995-99,999%.
- CO₂: Agente activante en el método físico, preferido por que la reacción de dióxido de carbono con la superficie carbonosa es endotérmica, haciendo sencillo controlar la temperatura, como lo explica (Karaman, Yagmur, Banford, & Aktas, 2014). %Volumen: 99,8-99,999.
- KOH: Agente activante para la activación química de los dos carbones minerales provenientes del Valle y Cerrejón. (Ver Anexo A. Hoja de Seguridad del Hidróxido de Potasio). Composición: 85-100%.
- Cianuro: Químico altamente tóxico utilizado para la extracción de oro de rocas finas, se utilizó para preparar la solución auro-cianurada bajo condiciones industriales (Ver Anexo B. Hoja de Seguridad del Cianuro). Pureza: 98,11%wt.

- Solución de oro: Se utilizó un patrón de oro disuelto en HCl con una concentración de 1000 ppm del mineral para preparar la solución auro-cianurada y determinar el rendimiento de los carbones activados producidos.

2.2 SELECCIÓN, PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS CARBONES

Para este estudio se seleccionaron dos carbones, un carbón bituminoso de la mina El Cerrejón (Guajira) y el otro sub-bituminoso proveniente de diversas minas del Valle del Cauca, los cuales se caracterizaron respecto a su análisis próximo.

2.2.1 Muestreo y Cuarteo

Se realizó el muestreo de acuerdo a la Norma ASTM D2013 con el fin de obtener las muestras representativas de cada carbón. Seguido a esto, se realizó el cuarteo para obtener muestras más pequeñas, esta técnica consistió en dividir la muestra de carbón en cuatro, mezclar dos opuestas y dividir las nuevamente en cuatro. Este procedimiento se realizó hasta obtener la cantidad requerida para cada análisis. Las partes sobrantes se juntaron y se guardaron, con el objetivo de dejar una muestra testigo y conservarla para futuros análisis.

Además se realizó el análisis granulométrico para cada una de las muestras de carbón (Valle del Cauca y El Cerrejón). Se utilizaron 100 gramos de carbón, los cuales se depositaron en una serie de tamices Estándar y con la ayuda de un tamizador vibratorio tipo Ro-Tap las partículas se separaron por tamaños. El procedimiento y análisis de resultados se realizaron de acuerdo con la Norma ASTM D4749-87 (ASTM, 2007).

2.2.2 Análisis Próximo

El análisis próximo consistió en determinar la humedad, materia volátil, cenizas, carbono fijo, azufre y poder calorífico, según la norma ASTM D3172 (ASTM, 2010a). Con esta información se realizó la clasificación del rango de cada carbón según la norma ASTM D388 (ASTM, 2012).

2.2.3 Adecuación de la Materia Prima

Las muestras se redujeron de tamaño en un molino de bolas y se seleccionaron en tamaños de 500 μm a 2 mm , debido a que para fines de producción de carbón activado en la industria minera el tamaño debe estar en este rango(W. Montenegro, 2010). Además el tamaño de partícula influye en la longitud promedio del poro y la tasa de adsorción de oro como lo muestra Arias (1998).

2.3 SISTEMA DE REACTORES DE LECHO FIJO EN PARALELO

2.3.1 Pruebas Preliminares

El proceso de activación del carbón mineral requiere una fase de carbonización térmica, donde toma lugar la desvolatilización. Este proceso se llevó a cabo a temperaturas entre 750 y 900°C al interior de una mufla. Inicialmente se llevaron a cabo dos pruebas preliminares para la desvolatilización. La primera se realizó a una temperatura de carbonización de 850°C con un flujo de N_2 de 10.000 cm^3/min y durante 2 horas.

La muestra de carbón Valle de 15g se ingresó a la mufla en un recipiente cerámico. Aproximadamente a los 400°C se observaron gases que se liberaron por la mufla y a los 750°C cesaron dichos gases. Transcurridas las 2,5 horas de desvolatilización se dejó enfriar la mufla y se suspendió el flujo de nitrógeno. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios ya que se oxido el carbón debido a la presencia de oxígeno en la mufla, la falta de hermeticidad y bajo contacto del N_2 con la muestra (ver Figura 2.10). Se concluyó que era necesario aumentar el flujo de nitrógeno y purgar el oxígeno antes de iniciar la prueba.



Figura 2.10 Pruebas Preliminares - Carbón Valle.

Para la segunda prueba se purgó el oxígeno presente en el sistema dejando circular N_2 por 5 minutos. Se realizó tratamiento similar a la primera prueba, a una temperatura de carbonización de $850^{\circ}C$ con un flujo de nitrógeno de $10.000\text{ cm}^3/\text{min}$ y durante 2 horas de desvolatilización.

Bajo estas condiciones se obtuvieron los mismos resultados de la primera prueba: presencia de cenizas y una disminución de 400 psi en la presión interna del cilindro de nitrógeno, lo que implica gasto excesivo de nitrógeno. Con la muestra de carbón quemada no fue posible continuar la activación con CO_2 .

Con las pruebas preliminares se demostró que el montaje experimental implementado para la desvolatilización y activación física no fue eficiente, principalmente debido al alto consumo de gases, las muestras de carbón oxidadas y la dificultad de realizar activaciones simultáneas.

2.3.2 Diseño del sistema de reactores de lecho fijo

Se diseñó y construyó un sistema de 4 reactores de lecho fijo en paralelo para la pirólisis y activación física con entrada y salida de gases a través de tubería en acero inoxidable resistente a altas temperaturas, como se muestra en la Figura 2.11. Fue diseñado para operación exclusiva en la mufla con las medidas para su montaje. Esta configuración permitió reducir la entrada de oxígeno del ambiente al sistema economizando nitrógeno y dióxido de carbono. Cada reactor tenía una capacidad aproximada de 20 gramos por muestra e incluye un sistema de desacople que permite total acceso a las muestras activadas (máx. 4 muestras), además de fácil limpieza.



Figura 2.11 Sistema de reactores para la Producción de Carbón Activado.

El sistema demostró mayor control sobre la atmósfera inerte a través de la distribución uniforme del nitrógeno a los reactores, que fueron diseñados para sostener el carbón en mallas de acero inoxidable y permitir el flujo de nitrógeno por el lecho carbonoso (ver Figura 2.12). Este hecho se evidenció en la disminución de las cenizas resultantes en la activación del carbón. En la Figura 2.13 se muestra la distribución de flujo en el sistema de reactores.

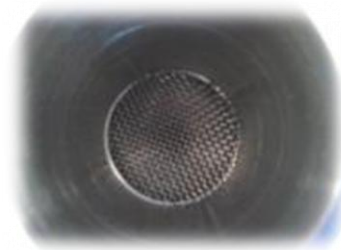


Figura 2.12 Malla - Reactor.

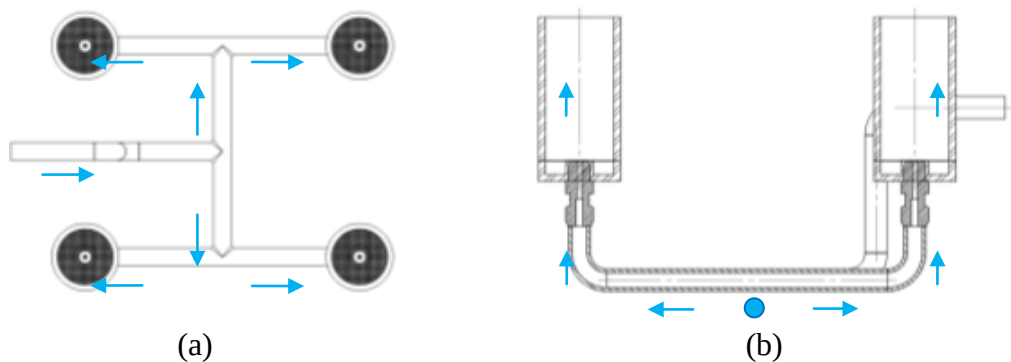


Figura 2.13 Distribución de Flujo en el Reactor.
(a) Vista superior. (b) Vista Corte Lateral.

En cada tratamiento el grupo de reactores se introdujo en la mufla, los gases se inyectaron constantemente por un tubo de vidrio conectado mediante mangueras a un regulador de presión de un cilindro de gas, como lo muestra la Figura 2.14.



Figura 2.14 Sistema de Alimentación de Gas.

Los planos del sistema de reactores, soportes y tuberías se encuentran consignados en el Anexo C. Planos del sistema de reactores.

2.4 CARBONIZACIÓN DE LOS CARBONES MINERALES

La carbonización es una etapa fundamental para la activación física y química. Es aquí donde se consigue la deshidratación y desvolatilización controlada del carbón, el cual sufre un aumento porcentual de carbono fijo obteniéndose un carbón con una estructura porosa básica.

Para esta operación se alimentaron 20 gramos de carbón con una granulometría de pasante 10 retenido 35 por ensayo, luego se suministró el flujo de nitrógeno a razón de $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ con el fin de mantener un ambiente inerte. Se inició el proceso de carbonización a temperaturas de 800, 850 y 900 °C durante 1 hora con una tasa de calentamiento de 22°C/min. El proceso de carbonización se encuentra en el Anexo D. Procedimiento Estandarizado de Carbonización.

2.5 ACTIVACIÓN DE LOS CARBONIZADOS

2.5.1 Activación Física

El proceso de activación física también se conoce como activación térmica, a pesar que la activación se produce debido a una reacción química del agente activante. Esta activación se realiza posterior a la carbonización donde se obtuvo un carbonizado. Este material se caracteriza por tener un alto contenido de carbono fijo y baja materia volátil, respecto a un carbón mineral. La activación física se realizó en el sistema de reactores descrito en la sección 2.3 y se utilizó como agente activante CO_2 . En la Figura 2.15 se muestra el montaje de activación.



Figura 2.15 Montaje de activación

Los carbonizados se activaron durante 1 hora a 3 niveles de temperatura: 750, 800 y 850 °C utilizando una velocidad de calentamiento de 22 °C/min. Además el sistema se mantuvo bajo un flujo constante de 2.000 cm^3/min de CO_2 desde el inicio del calentamiento, durante la activación y hasta que el sistema disminuyera su temperatura a 350 °C. Las pruebas de carbonización y activación se realizaron por duplicado. Los resultados mostraron que la máxima desviación relativa respecto al factor R fue de $\pm 14\%$ para ambos carbones. El procedimiento del proceso de activación física se encuentra en el Anexo E. Procedimiento Estandarizado de Activación Física.

2.5.2 Activación Química

La activación química involucra el mezclado del carbón con un agente activante (KOH), formando una pasta que luego se seca en el horno y se carboniza en el sistema de reactores descrito al inicio de esta sección. Se realizaron tratamientos a 3 niveles de concentración de KOH (1, 3 y 5 % p/p). La activación se llevó a cabo durante 2 horas (Cazetta et al., 2011), a temperatura ambiente, en vasos de precipitado sometidos a agitación constante de 650 rpm en una plancha de agitación magnética. Se contó con tres planchas magnéticas iguales, razón por la cual se realizaron tres pruebas simultáneas. El montaje se presenta en la Figura 2.16.



Figura 2.16 Montaje experimental de activación química

Posterior a la activación se realizó un lavado con agua obteniendo una pasta húmeda la cual se secó durante 4 horas a 110 °C y se carbonizó tal cual se describe en la sección 2.4. Dado que hubo pérdida de material durante el lavado no fue posible calcular una desviación relativa respecto al factor R. El procedimiento del proceso de activación química se encuentra en el Anexo F. Procedimiento Estandarizado de Activación Química.

2.5.3 Eficiencia del proceso de activación

La eficiencia del proceso de activación se determinó como la razón de las masas finales de cada uno de los carbones activados respecto a la masa inicial de los carbones minerales (20 g) como se indica en la siguiente fórmula:

$$Eficiencia(\%) = \frac{masa\ final}{masa\ inicial\ (20\ g)} * 100 \quad (2.1)$$

2.6 ADSORCIÓN DE ORO

2.6.1 Preparación de carbones activados

Durante el proceso de activación, el carbón del Valle presentó aglomeraciones que cambiaron significativamente el tamaño de partícula inicial, por lo que fue necesario realizar un proceso de molienda. El proceso se llevó a cabo en un molino de bolas y el tiempo de molienda se determinó mediante pruebas experimentales preliminares, en las cuales se estableció un tiempo de 4 minutos para los carbones activados químicamente y 1,5 minutos para carbones provenientes de la activación física.

Posteriormente las muestras de carbón activado se depositaron en una serie de tamices Estándar y con la ayuda de un tamizador vibratorio tipo Ro-Tap se separaron los carbones activados con un tamaño de partícula entre 600 μm y 1.00 mm, esto con el objetivo de que el tamaño de partícula fuera lo más homogénea posible y se mantuviese como una variable fija durante la adsorción; finalmente se almacenaron en bolsas herméticas para su posterior uso.

2.6.2 Preparación solución auro-cianurada

La solución auro-cianurada se preparó en el laboratorio con características similares a una solución proveniente de una mina de oro. Inicialmente se preparó la solución cianurada con agua destilada y cianuro con una concentración de 0,1 %p/p y pH igual a 12, luego se añadió oro utilizando un patrón disuelto en ácido clorhídrico que contenía 1000 ppm de oro, para obtener una concentración final de oro de 36 ppm en la solución.

2.6.3 Prueba preliminar con carbón activado de referencia

La adsorción se realizó en vasos de precipitado de 150mL con una agitación constante de 260rpm en planchas de agitación magnética. Se agregaron 50mL de la disolución acuosa de oro al vaso de precipitado y se ajustó la velocidad de agitación, posterior a esto se añadió 0,1g de un carbón activado de referencia, el cual es utilizado por el Servicio Geológico Colombiano para la adsorción de oro. Se manejaron cuatro tiempos de adsorción: 30, 60, 90

y 120 minutos, se tomó un 1mL de cada muestra al finalizar la adsorción, se diluyeron en diez proporciones volumétricas con agua destilada y se almacenaron en recipientes de ámbar para evaluar el rendimiento. El rendimiento de la adsorción se obtuvo dada la diferencia de concentraciones de la solución final e inicial con respecto a la solución inicial mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Adsorción Au(\%)} = \frac{\text{masa inicial de Au} - \text{masa final de Au}}{\text{masa inicial de Au}(20 \text{ g})} * 100 \quad (2.2)$$

Las concentraciones de oro se determinaron en el equipo de absorción atómica (AA Spectrometer).

2.6.4 Pruebas de adsorción de oro

La adsorción se realizó durante 1 hora siguiendo el procedimiento descrito en 2.6.3, además se midió el pH de la solución antes, después de agregar el carbón activado y durante toda la adsorción cada 15 minutos para asegurar que el pH se mantenga por encima de 10,5 y evitar la formación de HCN. Por otra parte el carbón activado obtenido produjo partículas residuales en la solución, por lo que fue necesario separar la solución del carbón activado por medio de una filtración al vacío utilizando el equipo descrito en la sección 2.1.1.

- **Pruebas fallidas**

Las primeras pruebas de adsorción para el carbón de Valle reportaron una concentración de oro final mayor a la inicial reflejando que la muestra presentaba ruidos que no permitieron una correcta lectura del equipo de Absorción Atómica. Para solucionar este hecho las soluciones se diluyeron 20, 30, 40 y 50 veces en proporciones volumétricas con agua destilada, obteniendo como resultado que con la primera dilución la lectura daba un resultado coherente, además en posteriores pruebas de adsorción para separar la solución cianurada del carbón activado fue necesario dos ciclos de filtración al vacío.

2.7 CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

2.7.1 Análisis de cenizas y humedad

El contenido de humedad y cenizas de los carbones activados se obtuvieron mediante la aplicación de las normas ASTM D3173 y ASTM D3174 respectivamente (ASTM, 2010b, 2010c).

2.7.2 Medición de área superficial

Se determinó el área superficial para los carbones activados que reportaron los mayores porcentajes de adsorción. Para la activación química se escogió el carbón proveniente del Cerrejón y para la activación física se escogieron dos carbones, uno proveniente del Valle y otro del Cerrejón. La adsorción de gases es el método más extendido y utilizado para caracterizar la estructura microporosa de los carbones activados, por lo que la caracterización se realizó en el equipo ASAP 2020 por adsorción de N_2 y mediante la aplicación de la teoría BET explicada en el capítulo 1.6. Antes del análisis, cada muestra se desgasificó a 300°C utilizando vacío durante 12 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE CARBONES

3.1.1 Análisis granulométrico

El análisis granulométrico de los carbones originales mostró que el tamaño del material se distribuye en un amplio rango de las mallas Estándar para las dos muestras, tal como se observa en la

Figura 3.1. Para el carbón Cerrejón la mayor cantidad de material quedó retenido en la malla 4, el cual corresponde a un 49% del material total lo que implica la necesidad de un proceso de molienda para lograr la cantidad de material y el tamaño de partícula deseado. En cambio para el carbón Valle se observa mayor cantidad de carbón distribuido en tamaños inferiores al rango comercial de carbón activado.

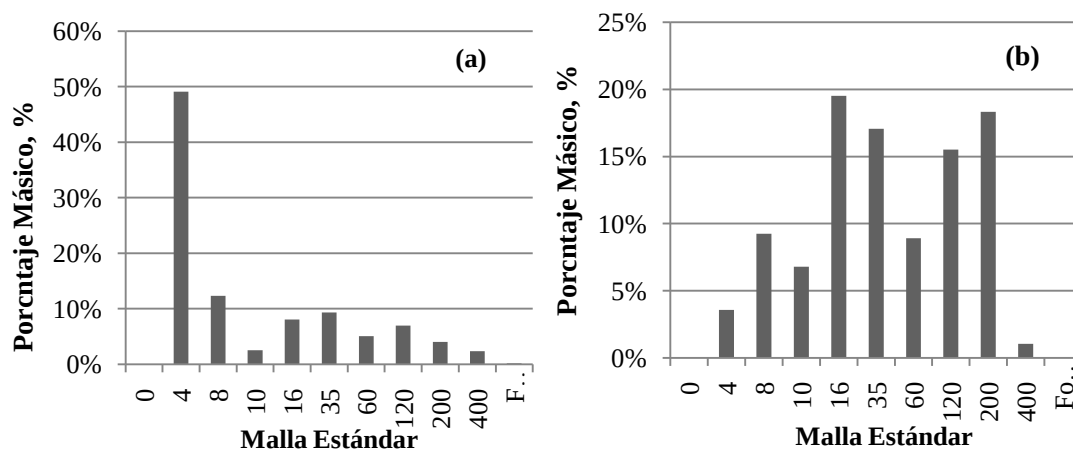


Figura 3.1. Análisis Diferencial. a) Carbón Cerrejón. b) Carbón Valle.

La Figura 3.2 presenta el análisis acumulativo de ambos carbones. El análisis muestra un acumulado pasante 10 retenido 35 de 37% para el carbón Valle y 17% para el carbón Cerrejón del total de material, por lo que fue necesario realizar molienda a lo retenido malla 10 para obtener la cantidad necesaria para los tratamientos de cada materia prima. Además cerca del 40% del carbón Valle se desperdicia debido a que presenta un tamaño de partícula inferior al comercial.

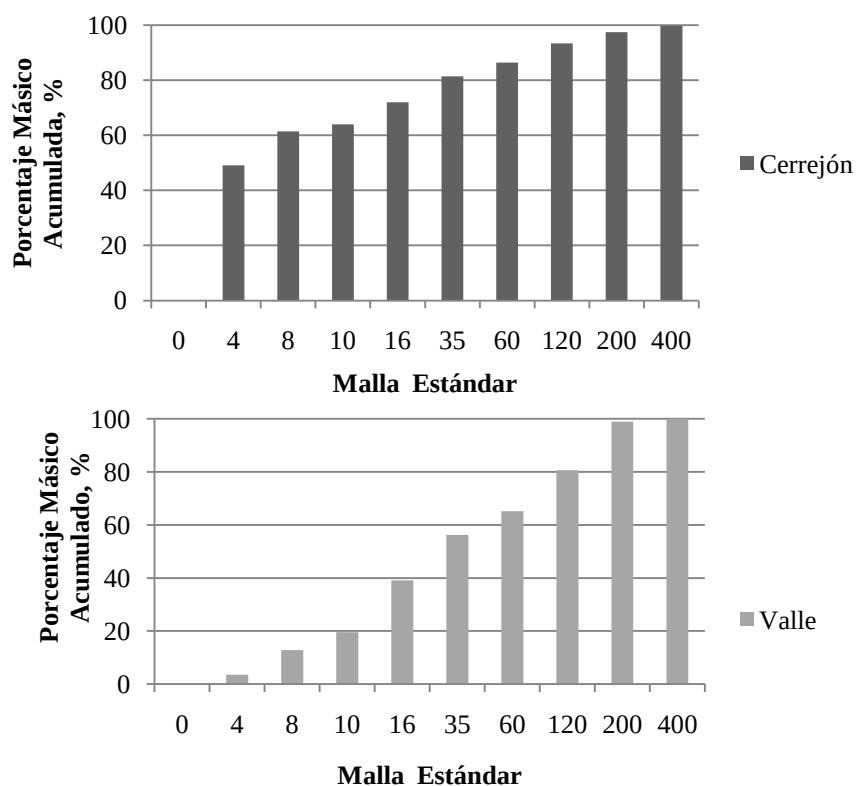


Figura 3.2. Análisis Acumulativo: Cerrejón y Valle.

3.1.2 Análisis próximo

La caracterización por análisis próximo de los carbones originales, mostró un contenido de cenizas en base seca (bs) del 12,28% para carbón del Cerrejón y 36,05% para carbón del Valle del Cauca; además muestra un poder calorífico de 12.219 Btu/lb y 8.362 Btu/lb para Cerrejón y Valle, respectivamente. Otras características evaluadas en este análisis se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Análisis Próximo: Valle y Cerrejón, base seca (bs).

CARACTERÍSTICA	VALLE	CERREJÓN
Materia volátil, %	28,86	37,97
Cenizas, %	36,05	12,28
Carbono fijo, %	35,09	49,75
Poder calorífico, Btu/lb	8.362	12.219
Azufre total, %	3,11	0,77
ASTM 388-12	Sub-bituminoso	Bituminoso

El carbón del Cerrejón tiene mayor cantidad de materia volátil respecto al carbón del Valle, lo anterior podría predisponer al carbón del Cerrejón a tener mayor área superficial que el carbón del Valle. Lo anterior debido a que el propósito de la carbonización es liberar la materia volátil presente en el carbón y de esta manera permitir una formación de poros preliminar a la activación. En investigaciones realizadas por Kopp(1997), concluyó que a mayor contenido de materia volátil, se puede obtener una mayor área superficial.

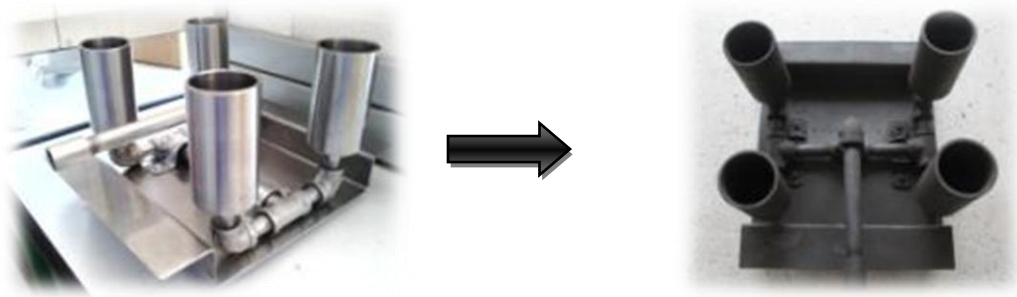
Es de resaltar el contenido de carbono fijo y el poder calorífico del carbón del Cerrejón, usado comúnmente en la generación de energía eléctrica porque no produce escoria considerable. Para el carbón del Valle se resalta el contenido de cenizas y azufre total, lo cual disminuye su contenido de carbono y contenido energético. Además el contenido de azufre del carbón está relacionado con distintos problemas medioambientales y de operación en las calderas; el azufre se oxida a SO_2 provocando concentraciones tóxicas en los gases de escape; una parte del SO_2 , normalmente menos del 2%, se convierte a SO_3 transformándose en sulfatos tras reabsorberse con los metales alcalinos de las cenizas, lo que incrementa la corrosión de las superficies de transferencia de calor (Cortés, 2009).

3.2 EXPERIENCIAS DE ACTIVACIÓN

A través de la activación se presentaron hechos experimentales relevantes, como el deterioro del reactor de pirólisis, la aglomeración del carbonizado del Valle, coloración temporal del carbón del Cerrejón activado químicamente y liberación de volátiles. Dichos fenómenos afectan indirectamente el carbón activado producido.

3.2.1 Sistema de reactores

El sistemas de reactores se sometió a más de 40 tratamientos térmicos durante la activación de los carbones, entre carbonizaciones y activaciones físicas. Durante este proceso presentó deterioro y oxidación de sus componentes como lo muestra la Figura 3.3.



Nuevo

Después de procesamiento

Figura 3.3. Deterioro del reactor de pirólisis.

Las principales causas del deterioro del reactor fueron:

- Presencia de oxígeno dentro de la mufla durante la primera prueba de activación lo que ocasionó la corrosión del acero en un periodo de tiempo de aproximadamente 2 horas.
- La fatiga térmica ocasionada por el enfriamiento súbito del reactor al retirarlo de la mufla a temperaturas iguales a 300°C repetidas veces. Técnicamente se restringió la dilatación y/o contracción normal que ocurre en piezas estructurales sometidas a variaciones de temperatura, lo que debilitó su matriz estructural.
- La presencia de azufre en los carbones lo que incrementó la corrosión de las superficies de transferencia de calor.

3.2.2 Plasticidad en carbón Valle

Después de la carbonización del carbón del Valle, tanto en la activación física como química, se observó una aglomeración de las partículas. Este hecho se atribuyó a la termoplasticidad del carbón del Valle. La literatura menciona que cuando un carbón es termoplástico, durante la carbonización, sufre un ablandamiento, hinchamiento y pre-solidificación que ocasiona una pérdida en el área superficial y porosidad del carbón activado (Karaman et al., 2014), (Jibril, Al-Maamari, Hegde, Al-Mandhary, & Houache, 2007).

Una pre-oxidación con aire a bajas temperaturas disminuye, incluso elimina, las propiedades termoplásticas de los carbones. El oxígeno presente en el aire se introduce en las cadenas alifáticas y actúa produciendo un entrecruzamiento rígido entre los bloques no

oxidados e hidroaromáticos, haciendo que los carbones pierdan sus propiedades termoplásticas y sean termoestables (Gullón, 1995).

El aspecto físico final del carbón activado del Valle se puede observar en la Figura 3.4, donde se aprecia que después de una molienda y tamización el carbón activado del Valle se asemeja al carbón activado del Cerrejón.



Figura 3.4 Carbón activado Valle después de molienda.

3.2.3 Coloración en carbón Cerrejón

Al finalizar la activación química del carbón del Cerrejón se presentó una coloración temporal de azul con toques metalizados, 1 semana posterior el color azul se desvaneció y el carbón tomó nuevamente su color negro característico, este suceso se puede observar en la Figura 3.5



Figura 3.5 Aspecto físico en carbón del Cerrejón activado químicamente. (a) Inmediato a la activación, (b) Transcurridos 1 semana después de la activación.

Los compuestos formados en la reacción de activación como K_2CO_3 y la presencia de magnesio en el carbón del Cerrejón pueden ser los responsables de la coloración, ya que estos dos compuestos reaccionan formando permanganato de potasio ($KMnO_4$), para esta reacción la literatura no reporta condiciones de operación (Roudnick, 1929). El $KMnO_4$ presenta un aspecto físico semejante a lo observado en el carbón del Cerrejón. En la Figura 3.6 se muestra el permanganato de potasio.



Figura 3.6 Permanganato de potasio.

Otras activaciones de carbones bituminosos con KOH como la realizada por Hsu & Teng(2000) no reportan este comportamiento y no se tiene conocimiento de que efecto podría tener sobre la adsorción de oro.

3.3 LIBERACIÓN DE VOLÁTILES Y FACTOR R PARA LA ACTIVACIÓN FÍSICA

El Factor R se utilizó como indicador cuantitativo del comportamiento y grado de desvolatilización de los carbones activados físicamente, considerando inerte y constante la ceniza durante la reacción de activación. No se realizó el estudio del Factor R en las activaciones químicas debido a que durante el proceso el KOH en solución acuosa arrastra parte de la ceniza que es retirada durante el lavado, por lo que no es posible utilizar la ceniza como trazador en la activación.

En la Figura 3.7 se observa el efecto de la temperatura de carbonización, temperatura de activación y tipo de carbón sobre el factor R de activación física.

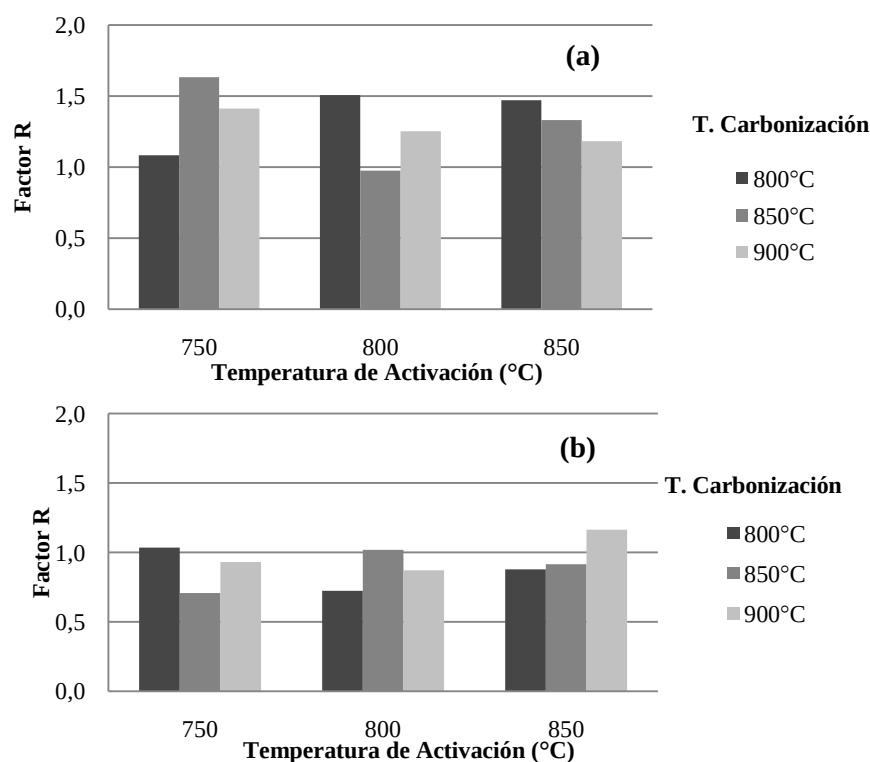


Figura 3.7. Efecto de la temperatura de carbonización, temperatura de activación y tipo de carbón sobre el Factor R. a) Carbón del Cerrejón; b) Carbón del Valle.

En general para todas las temperaturas de carbonización y activación en el carbón Cerrejón los valores del Factor R fueron mayores que la unidad, esto podría explicarse debido a que este carbón presenta mayor contenido de materia volátil. Por el contrario en el carbón Valle, los valores del Factor R fueron menores a la unidad, esto podría deberse al bajo contenido de materia volátil y la baja reactividad durante la desvolatilización.

Para el carbón del Cerrejón el máximo valor de R (1,7) se presentó a la temperatura de carbonización de 850°C y temperatura de activación igual a 750°C, mientras que para el carbón del Valle la máxima liberación de volátiles se presentó a la temperatura de carbonización de 900°C y temperatura de activación de 850°C.

Analizando el efecto del incremento de la temperatura de carbonización, en el carbón del Cerrejón, se observa que existe un decrecimiento del Factor R para las temperaturas de activación de 800 y 850°C, mientras que a la temperatura de 750 °C ocurrió un efecto contrario. Lo anterior podría deberse a que a altas temperaturas carbonización posiblemente ocurrió sinterización y por lo tanto decrece la liberación de la materia volátil.

En el caso del carbón del Valle se presentó un comportamiento inverso al del carbón del Cerrejón para todas las temperaturas de carbonización, es decir, a 750°C el comportamiento del cerrejón es cóncavo hacia abajo mientras las muestras del Valle presenta comportamiento cóncavo hacia arriba, resultados análogos se observan a 800 y 850°C. Visualmente se observó que a estas condiciones de operación el carbón del Valle sufrió un hinchamiento lo cual podría corroborar este efecto.

El factor R no es concluyente respecto a los parámetros importantes de la activación tales como área superficial y porcentaje de adsorción de oro, ya que en las corridas no se observó una correlación entre estas variables. Sin embargo el factor R puede servir como un criterio de eficiencia para el proceso de carbonización.

3.4 EFICIENCIA DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN

Las eficiencias se calcularon utilizando la ecuación 2.1 para cada uno de los carbones activados obtenidos. En la Figura 3.8 se puede observar como la carbonización afecta la eficiencia del proceso de activación, para todos los carbones activados se presenta un mínimo valor de la eficiencia para una temperatura de carbonización de 850 °C. Lo anterior podría deberse a que a esta temperatura se presenta la mayor liberación de volátiles, pero a 900 °C, los poros se funden lo que obstruye la liberación de material volátil afectando directamente en la eficiencia.

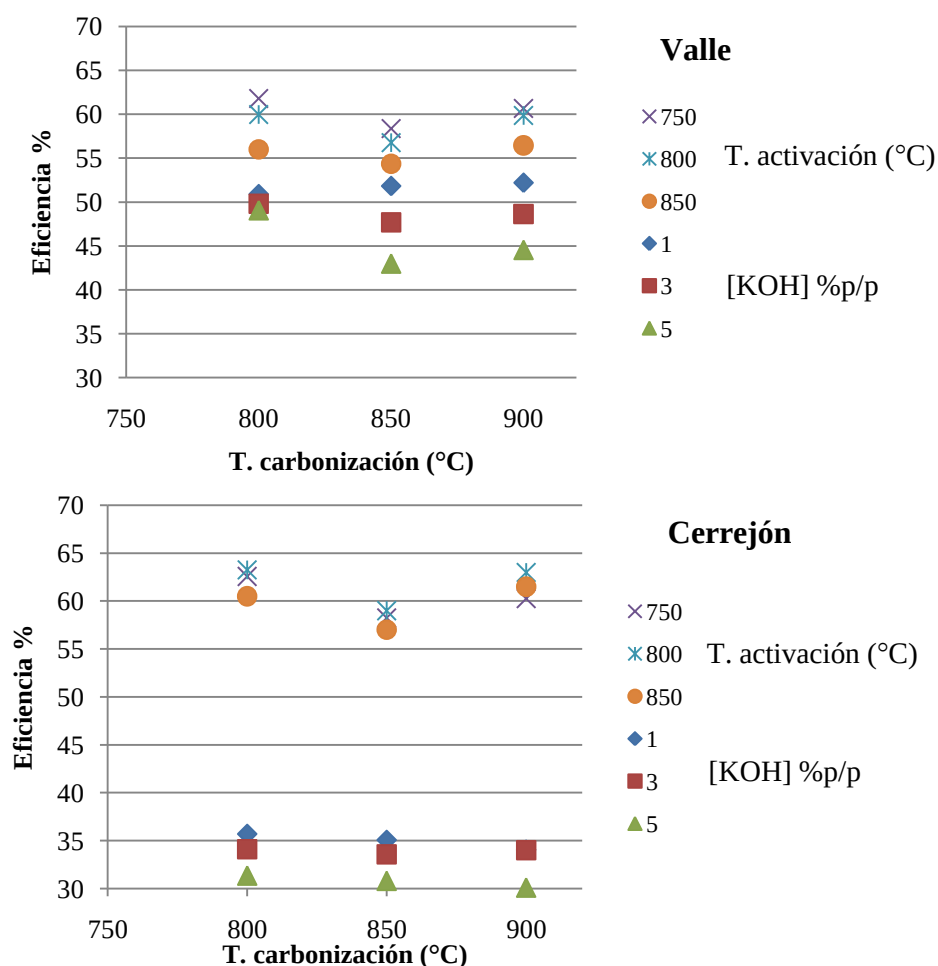


Figura 3.8 Eficiencias del proceso de activación física y química para los carbones del Valle y Cerrejón

Adicionalmente se observa que para el carbón Cerrejón activado químicamente se presentó en general la menor eficiencia másica debido a que durante el proceso de activación, el KOH en solución acuosa arrastra parte de la ceniza que es retirada durante el lavado.

3.5 EFECTO DE LOS PARÁMETROS EN LA ADSORCIÓN DE ORO

La adsorción de oro de la solución cianurada en carbón activado depende de factores físicos y químicos que se presentan durante la preparación del carbón activado, los cuales afectan tanto la cinética de adsorción como la capacidad de carga del carbón activado (Navarro & Vargas, 2010b). Por tal razón se analizó el rendimiento de la adsorción de oro en los

diferentes carbones activados obtenidos por diferentes métodos de activación, temperaturas de carbonización, y provenientes de las dos materias primas distintas.

Se realizaron pruebas con un carbón de referencia para comparar los rendimientos de los carbones activados obtenidos que arrojaron un resultado de adsorción aproximadamente de 80% del oro presente en la solución cianurada. Este rendimiento equivale a tres veces el máximo rendimiento obtenido (25,24%) en los carbones activados producidos en el presente proyecto.

3.5.1 Efecto del método de activación

- **Activación física**

En la Figura 3.9 se observa el efecto de la temperatura de carbonización, temperatura de activación y tipo de carbón sobre el porcentaje de adsorción de oro.

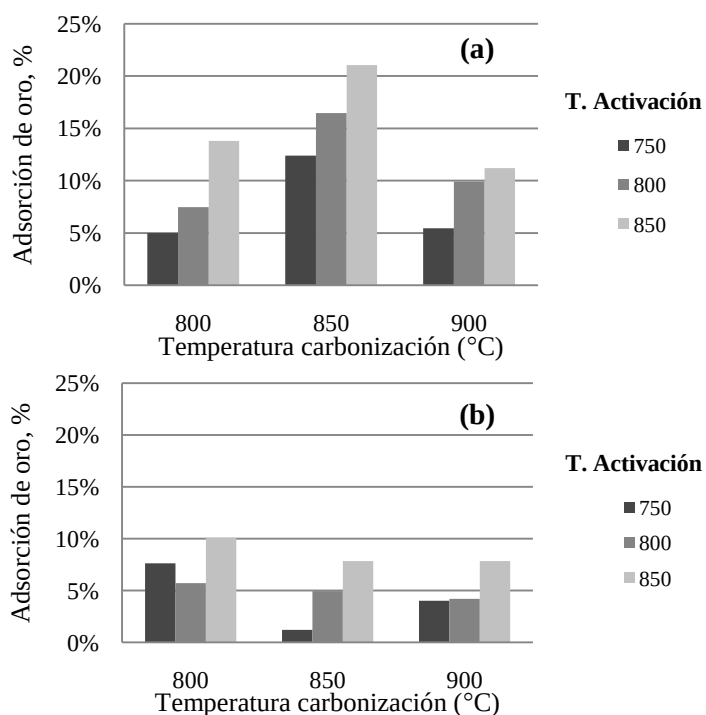


Figura 3.9 Efecto de la temperatura de carbonización, temperatura de activación y tipo de carbón sobre la adsorción de oro con activación física. (a) Cerrejón, (b) Valle.

En general para todas las temperaturas de carbonización y activación se encontró que el carbón del Cerrejón presentó mayores porcentajes de adsorción de oro en comparación con el carbón del Valle. Según las investigaciones de Linares-Solano y otros (2000), un parámetro importante para un carbón activado es el contenido de carbono fijo en el precursor, la cual debe ser lo más alta posible para permitir mayor formación de grupos funcionales de oxígeno e hidrógeno que favorecen la adsorción. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, ya que el carbón con el máximo rendimiento de adsorción de oro es el carbón de Cerrejón, contiene mayor cantidad de carbono fijo que el carbón del Valle.

Por otro lado, un aspecto importante que se presentó durante la activación fue la aglomeración del carbón Valle, por lo que fue necesario realizar una molienda para tener un tamaño de partícula uniforme y poder realizar la adsorción de oro, esto pudo causar ruptura de los poros disminuyendo el rendimiento durante la adsorción.

Los carbones activados obtenidos por activación física presentaron un rendimiento máximo de adsorción de oro de 21,05% para carbón del Cerrejón carbonizado a 850°C y activado con CO₂ a 850°C. En la Figura 3.9a se puede observar que para carbones activados de Cerrejón, el rendimiento en la adsorción de oro aumenta al incrementar la temperatura de activación, un comportamiento similar se presenta en el carbón del Valle (Figura 3.9b). Lo anterior puede atribuirse a una mayor liberación de compuestos volátiles, que dejan el espacio en la matriz del carbón y permite la formación de grupos funcionales los cuales causan un aumento en la capacidad de adsorción como lo señaló (Estupiñán et al., 2006; Kopac & Toprak, 2007).

- **Activación química**

La activación con KOH entre los carbones presenta significativos contrastes, ya que mientras para el carbón del Cerrejón se observan los mayores rendimientos, aproximadamente 25% de adsorción, para el carbón del Valle prácticamente no se evidencia adsorción de oro (Ver Figura 3.10 a y b). Además, para el carbón activado del

Carrejón se demuestra que a mayor concentración de agente activante (KOH) el rendimiento en la adsorción de oro aumenta para temperaturas de carbonización de 800 y 850°C, a 900°C se presenta un comportamiento opuesto.

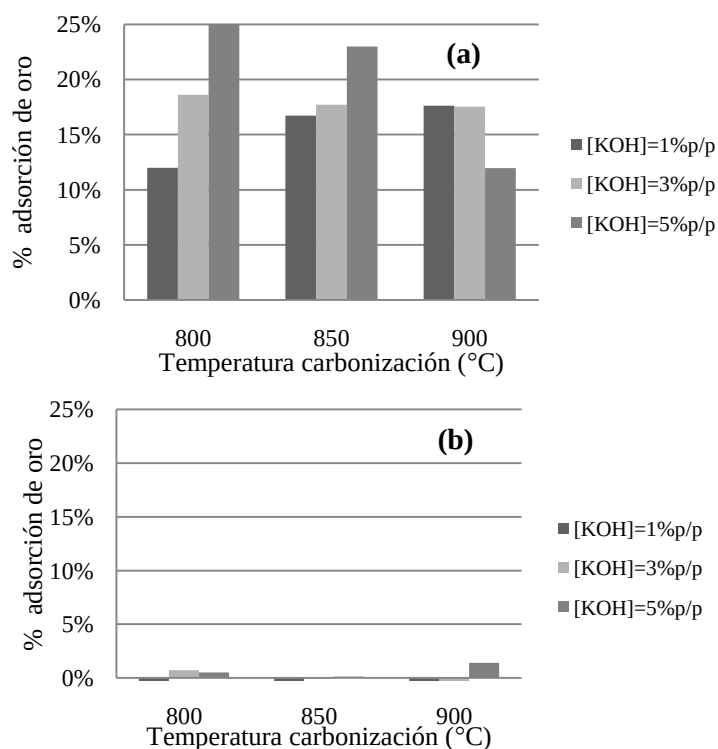


Figura 3.10. Efecto de la temperatura de carbonización, temperatura de activación y tipo de carbón sobre la adsorción de oro con activación química. (a) Carrejón, (b) Valle.

En la activación química, el carbón del Carrejón presentó un aumento del porcentaje de adsorción con el incremento de temperatura de carbonización a una concentración de KOH de 1% p/p, sin embargo a concentraciones de 3 y 5% p/p, el aumento de temperatura de carbonización no favorece la adsorción de oro. Para el carbón Valle la adsorción de oro es de menor rendimiento que en el Carrejón concluyendo que éste carbón no da resultados satisfactorios al activarse químicamente sin ningún beneficio previo, como la liberación de materia mineral, pre-oxidación, entre otros.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

Para este estudio se realizó inicialmente un análisis de cenizas y humedad, para conocer la calidad física del carbón activado, y posteriormente se realizó un análisis de área superficial y distribución de poros según la Teoría BET.

3.6.1 Cenizas y Humedad Residual

En la Tabla 3.2 se encuentran consolidados los promedios obtenidos de los análisis para cada carbón activado según su precursor y el método de activación.

Tabla 3.2. Contenido de Cenizas y Humedad Residual para los carbones activados.

PROPIEDAD	CARBÓN DEL VALLE		CARBÓN DEL CERREJÓN	
	Activación Física	Activación Química	Activación Física	Activación Química
% Cenizas (base seca)	49,5	45,3	24,0	10,7
% Humedad Residual	4,1	3,8	7,5	7,7

De estos resultados resalta el contenido de cenizas del carbón del Valle cercanos al 50%, lo que implica que la mitad del carbón activado puede carecer de puntos apropiados para la adsorción y que su calidad se encuentra por debajo de otros carbones activados comúnmente comercializados. El carbón activado químicamente del Cerrejón, presentó el mejor rendimiento de adsorción frente a los demás carbones activados resultado de las mejores características físicas, con un contenido de cenizas del 10,7%, y 4,6 veces menos con respecto al carbón Valle activado físicamente, que mostró las características menos favorables.

3.6.2 Área superficial

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de área superficial de los carbones activados que presentaron los mayores rendimientos de adsorción de oro de acuerdo a las condiciones de operación usadas.

Tabla 3.3 Área superficial de los carbones activados con mayor rendimiento

CARBÓN	CONDICIONES DE OPERACIÓN	ADSORCIÓN Au (%)	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)
Valle	Tcar*: 800°C, Tact**: 850°C	10,1	92.18
Cerrejón	Tcar: 850°C, Tact: 850°C	21,05	276.61
	Tcar: 800°C, [KOH]: 5% p/p	25,24	20.58

*Tcar: Temperatura de carbonización, **Tact: Temperatura de activación

Tal como se observa en la Tabla 3.3, el carbón de Cerrejón activado físicamente presenta la mayor área superficial (276 m²/g) y con este se obtuvo un porcentaje de adsorción de oro del 21,05%. Sin embargo, el carbón del Cerrejón activado químicamente a pesar de que presentó menor área superficial (20,58 m²/g) adsorbió la mayor cantidad de oro (25,24%)

Esto podría deberse dado que no necesariamente el carbón activado con mayor capacidad de adsorción ostenta la mayor área superficial, inclusive el carbón del Valle activado físicamente tiene una mayor área superficial que el carbón con mayor porcentaje de adsorción. Con respecto al carbón proveniente del Valle y activado químicamente se obtuvo un área superficial menor a la unidad y un porcentaje de adsorción muy inferior al resto de carbones activados. Este hecho puede deberse a que las propiedades termoplásticas del carbón del Valle se afectan en mayor proporción cuando la activación se realiza químicamente que cuando se realiza físicamente.

Las isothermas de adsorción obtenidas por la teoría BET para los carbones activados presentan un comportamiento similar entre ellas, y presentan una tendencia que refleja las isoterma tipo II y tipo IV explicadas en la sección 1.5.2. En la Figura 3.11 se muestra la isoterma del carbón activado de Cerrejón que arrojó la mayor área superficial.

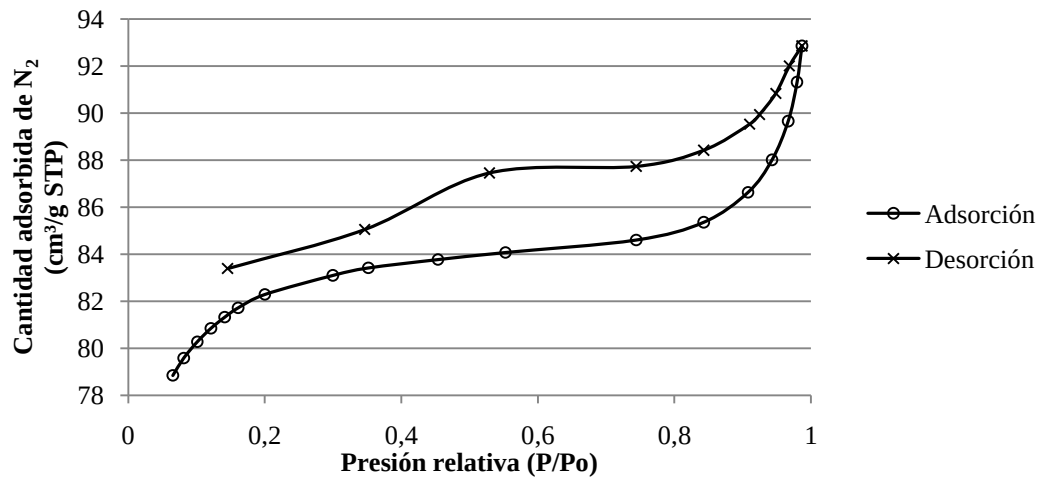


Figura 3.11 Isotherma de adsorción para un carbón de Cerrejón activado físicamente.
T. carbonización = 850°C y T. activación = 850°C

Se puede deducir por el comportamiento de la isoterma que los carbones activados presentan en su mayoría meso y macroporos. Por otro lado, se observa que a presiones relativas bajas existe un aumento casi lineal de la isoterma. Esto lo explica (Paredes, 2011) quien considera que existe la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie del carbón, aproximadamente con una presión relativa de 0,3. A medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. Cerca de la presión de saturación del gas, en este caso N₂, la cantidad adsorbida aumenta de 86 a 93 cm³/g alrededor de un 50% del total adsorbido.

La isoterma de desorción sigue un camino diferente a la de adsorción, por lo tanto se presenta el fenómeno de histéresis, relacionado con la forma irregular de los poros formados. Al disminuir la presión relativa la curva de desorción se aleja de la de adsorción.

4. ESTIMACIÓN ECONÓMICA

4.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Los parámetros de diseño y de operación de la planta a nivel comercial se basaron en los resultados obtenidos para el carbón del Cerrejón activado químicamente que obtuvo el máximo rendimiento de adsorción de oro (25,24%) descritos en este trabajo.

La estimación de los costos globales se realizó a partir del precio de venta del carbón activado, de la capacidad de la planta así como de la información reportada por Kerala State Industrial Development Corporation (2012), en donde se calculó el costo de producción e inversión inicial para una planta de producción de carbón activado. Los parámetros reportados se utilizaron como caso base y se listan a continuación:

- Capacidad de producción : 0,35 ton/h
- Horas/año: 2400
- Rendimiento de adsorción de oro: 80%
- Precio de venta: \$10.000.000/ton

Se tuvo en cuenta un turno de 8 horas, durante un tiempo de operación de la fábrica de 300 días/año equivalente a 2400 horas/año. Los costos se enfocaron en las operaciones unitarias principales para la producción de carbón activado, en la Tabla 4.1 se presentan los equipos necesarios para la producción de carbón activado, tomando como referencia el diagrama de bloques que aparece en la Figura 4.1 realizado para la activación química de los carbones minerales.

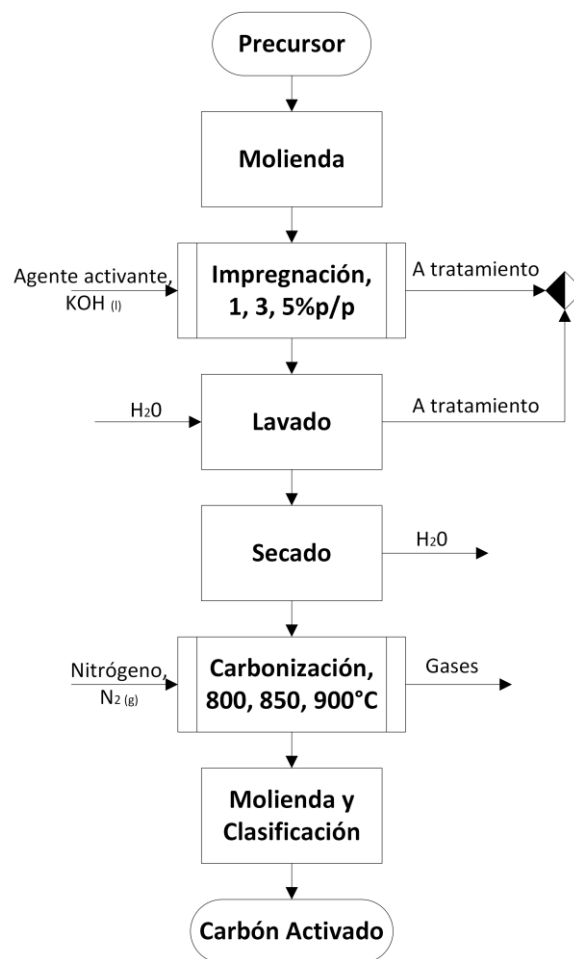


Figura 4.1 Diagrama de bloques de la activación química

Tabla 4.1 Equipos para la producción de carbón activado.

MAQUINARIA Y EQUIPO	MATERIAL
Reactor	Acero Inox. 304
Tanque de recepción o Lavado	Acero Inox. 304
Filtro prensa	Acero al carbono
Secador y horno rotatorio	Acero al carbono
Equipo de Cribado	Acero al carbono
Molino martillos	Acero al carbono
Bandas transportadoras	Acero al carbono
Caldera de vapor - tuberías de vapor	Acero Inox. 304
Bombas y tuberías	Acero al carbono
Compresor	Acero al carbono
Tanque de agua	Acero al carbono
Tolvas	Acero al carbono
Cosedora de sacos	Acero al carbono
Controles	PID

El presente análisis se encuentra dentro del tipo “**2. Estudio de estimación (factored estimate)**”, de la Asociación Americana de Ingenieros de Costo (R. Perry & Green, 1999) y requiere del conocimiento de costos de los principales equipos del proceso, para estudiar la viabilidad con un error probable hasta del 30%.

En este estudio se consideró además como margen de contingencia un porcentaje del 60% para los costos de capital y de 30% para los costos de operación, tal como lo recomiendan algunos autores expertos en análisis económico (Branan, 2000; H. Perry, Green, & Maloney, 1992).

Desde el punto de vista de otras ganancias que se pueden obtener, el estudio económico no consideró lo relacionado con ahorros económicos por costos de agua de proceso, costos por recirculación de materiales, costos ambientales asociados no cuantificables, costos de mantenimiento y de diseño.

El rendimiento operacional de la activación química fue del 33%, lo que implica que por cada tonelada de carbón activado es necesario 3 veces más carbón mineral y por ende mayor consumo de N_2 . Se pueden obtener mejores resultados a partir de operaciones tecnificadas para disminuir el consumo de N_2 , mejorar eficiencia de consumo energético, disminuir el consumo de agua, disminuir el uso de materias primas y de reactivos.

4.2 ESCENARIOS ECONÓMICOS

En este estudio se tomó como caso base el proyecto presentado por la compañía KERALA STATE INDUSTRIAL DEVELOPMENT CORPORATION. Los costos de producción se tomaron de los reportes presentados los cuales están en el rango de US 2750 – 3600/ton. Por su parte, los precios de venta del carbón activado con un porcentaje de adsorción de oro del 80% están en el orden de US 5210/ton (Kerala State Industrial Development Corporation, 2012). *El cálculo detallado de los diferentes escenarios se muestran en el archivo de Excel "Hoja de Cálculos - Estimación Económica" adjunto a este documento.*

4.2.1 Escenario 1. Efecto del tamaño de la planta

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados del análisis económico en función de la variación de la capacidad de la planta de carbón activado. El escenario medio representa el caso de la planta a considerar en la producción de carbón activado del Cerrejón que tiene una producción de 0,17 ton/h con un rendimiento de adsorción de oro del 80%, mientras que los escenarios altos y bajos corresponden a plantas de capacidades de 0,28 y 0,10 ton/h respectivamente.

Los costos de inversión de capital para las diferentes capacidades de las plantas se obtuvieron a través de factores de escalamiento tipo “0.6” (Branan, 2000). Este escenario se realizó tomando un valor de 2400 horas/año de producción.

En la Tabla 4.2, el mejor valor de recuperación de capital de las 3 plantas propuestas se obtuvo con la planta de mayor capacidad (0,28 ton/h), la cual produjo la mayor ganancia. En general los resultados obtenidos siguen los factores de escalamiento, es decir plantas más grandes producen relaciones costo/capacidad más bajas.

Tabla 4.2. Efecto del tamaño de la planta en el análisis económico.

Análisis de factibilidad económica: Efecto de Capacidad de Planta	CASO BASE	Planta de Carbón Activado Cerrejón		
		Escenario		
		Bajo	Medio	Alto (\$)
Carbón Activado, ton/h	0,35	0,10	0,17	0,28
Horas/año	2.400	2.400,0	2.400,0	2.400,0
Costos de producción incluido 30% de contingencia, Us/ton	3.929	3.536,0	3.143,1	2.750,2
Precio de venta, US/ton	5.210	5.210,0	5.210,0	5.210,0
Inversión de capital, US	733.326	356.098,2	472.108,5	641.432,7
Inversión de capital, contingencia 60%, US	1.173.322	569.757,2	755.373,6	1.026.292,3
Ganancia, US/año	1.067.616	418.506,0	826.763,6	1.639.862,6
Recuperación capital, años	0,69	1,36	0,91	0,63
Costo/Capacidad US/ton/h	3.379.166	5.469.669	4.532.242	3.694.652

4.2.2 Escenario 2. Efecto del precio de venta.

En la

Tabla 4.3 se presentan los resultados del análisis económico en función de la variación del precio de venta, US/ton, donde se consideró que los escenarios bajo, medio y alto son 2.345, 3.777 y 5210 US/ton respectivamente.

Los valores de precios de venta del carbón activado (5210 US/ton), se tomaron de Innovactiva Ingeniería S.A.S (D. Montenegro, 2013). Como se observa en la Tabla 4.3, el escenario más alto en términos de precio de venta, produjo la mayor ganancia con el menor periodo de recuperación. Por otro lado, la planta más pequeña produjo pérdidas y no presenta un tiempo de recuperación de capital, finalmente la planta de capacidad media presenta ganancias intermedias en tiempo de recuperación de capital de 2.98 años.

Tabla 4.3. Efecto del precio de venta en el análisis económico

Análisis de factibilidad económica: Efecto del Precio de Venta	CASO BASE	Planta de Carbón Activado Cerrejón		
	Escenario	Escenario		
		Bajo	Medio	Alto (\$)
Carbón Activado, ton/h	0,35	0,10	0,17	0,28
Horas/año	2.400	2.400,0	2.400,0	2.400,0
Costos de producción incluido 30% de contingencia, Us/ton	3.929	3.536,0	3.143,1	2.750,2
Precio de venta, US/ton	5.210	2.344,5	3.777,2	5.210,0
Inversión de capital con control y sistema de separación, US	733.326	356.098,2	472.108,5	641.432,7
Inversión de capital con margen de contingencia de 60%	1.173.322	569.757,2	755.373,6	1.026.292,3
Ganancia, US/año	1.067.616	(297.867,4)	253.664,8	1.639.862,6
Recuperación capital, años	0,69	(1,91)	2,98	0,63

4.2.3 Escenarios Pesimista, Más Probable y Optimista

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente se hizo un análisis económico en dos escenarios (López & Cruz, 2009) caracterizados por lo siguiente:

- Escenario Pesimista: baja producción de carbón activado, mayor costo de operación, y menor precio de venta.
- Escenario Optimista: alta producción de carbón activado, menor costo de operación y mayor precio de venta.
- Escenario Más Probable: valores intermedios de producción de carbón activado, de costo de operación y del precio de venta.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados del análisis económico en función de los dos escenarios descritos anteriormente, en adición se consideró un incremento de las horas por año de producción equivalentes a aumentar un turno laboral de 8 horas.

Tal como se observa en la Tabla 4.4 el escenario pesimista presenta pérdidas económicas debido a que el precio de venta es menor al costo de operación, mientras que el escenario optimista presenta amplias ganancias con una recuperación de capital muy baja. El escenario más probable, el cual es más cercano a la situación real, presenta una ganancia importante de 507.329,6 US/año, con una inversión de 755.373,6 de US, lo cual produce una recuperación de capital de aproximadamente 1,49 años.

Tabla 4.4. Escenarios pesimista, más probable y optimista en el análisis económico.

Análisis de factibilidad económica Escenarios	CASO BASE	Planta de Carbón Activado		
	Escenario	Escenario		
		Pesimista	Más Probable	Optimista
Carbón Activado, ton/h	0,35	0,10	0,17	0,28
Horas/año	2.400	2.400,0	4.800,0	7.200,0
Costos de producción incluido 30% de contingencia, Us/ton	3.929	3.536,0	3.143,1	2.750,2
Precio de venta, US/ton	5.210	2.344,5	3.777,2	5.210,0
Inversión de capital con control y sistema de separación, US	733.326	356.098,2	472.108,5	641.432,7
Inversión de capital con margen de contingencia de 60%	1.173.322	569.757,2	755.373,6	1.026.292,3
Ganancia, US/año	1.067.616	(297.867,4)	507.329,6	4.919.587,7
Recuperación capital, años	0,69	(1,91)	1,49	0,21

Por lo anterior, una planta que produzca alrededor de 0,17 ton/h (1469 ton/año) de carbón activado podría ser factible técnicamente como ha sido demostrado con los datos reportados en el presente estudio, así como económicamente, de acuerdo a lo sugerido por el análisis económico tipo *Estudio de estimación (factored estimate)*.

CONCLUSIONES

El carbón Cerrejón presentó mejores características físicas y químicas como precursor del carbón activado, mayor desarrollo de área superficial y adsorción de oro, superior al carbón del Valle. Este resultado se debe a factores tales como mayor contenido de carbono fijo, mayor contenido de materia volátil y menor contenido de cenizas en la material precursor lo que potencializó las propiedades del carbón activado.

El carbón del Cerrejón presentó mejores resultados de adsorción de oro con respecto al carbón del Valle. Si bien el carbón del Cerrejón activado químicamente obtuvo el máximo rendimiento de adsorción, igual a 25,04%, no desarrolló la mayor área superficial. Lo anterior podría deberse a que en la adsorción, además del área superficial y el desarrollo de porosidad, intervienen factores relacionados a los grupos funcionales que habilitan al carbón activado para adsorber minerales selectivamente.

La activación física con CO_2 y la activación química con KOH permitieron el desarrollo de meso y macro porosidad en los carbones minerales, para las condiciones de operación propuestas permitiendo la adsorción de oro.

Las propiedades termoplásticas del carbón del Valle afectan considerablemente el rendimiento de adsorción de oro, de tal manera que los rendimientos variaron entre 0 y 10% de adsorción, que equivale a la mitad de lo adsorbido por el carbón del Cerrejón.

Los resultados de la estimación económica mostraron que una planta que de producción de carbón activado que produzca alrededor de 0,17 ton/h (1469 ton/año) podría ser factible técnicamente, así como económicamente, para un carbón activado de alta calidad con rendimiento de adsorción de oro igual a 80% de acuerdo a lo sugerido por el ***Estudio de estimación (Factored Estimate)***.

RECOMENDACIONES

- Durante la carbonización y la activación se experimentó con ciertos parámetros fijos los cuales influyen directamente en el carbón activado obtenido, por lo tanto se recomienda estudiar el comportamiento del carbón mineral durante el proceso de activación variando:
 - El flujo volumétrico de nitrógeno.
 - La tasa de calentamiento en °C/min.
 - El flujo de dióxido de carbono.
- Estudiar el rendimiento de carbones activados con un previo beneficio como liberación de materia mineral, técnicas de pre oxidación y de esta forma mejorar las características físicas, retirar cenizas, disminuir azufre, aumentar el porcentaje de carbono fijo inicial y eliminar las propiedades termoplásticas de los carbones.
- Estudiar la adsorción de oro variando la proporción carbón activado - solución cianurada así como también los tiempos de adsorción.
- Estudiar los grupos funcionales de los carbones activados.
- Medir la eficiencia de adsorción con soluciones cianuradas de una mina existente.
- Realizar pruebas de adsorción en un proceso continuo en columnas con los carbones activados.
- Evaluar nuevos precursores de carbón activado, como residuos de combustión con alto contenido de inquemados.
- Caracterizar los carbones en las etapas intermedias de activación.

REFERENCIAS

- Arias, M. (1998). *Diseño de un sistema de adsorción de oro de una solución cianurada de lixiviación sobre carbón activado*. Escuela de ingeniería química, Universidad del Valle.
- ASTM. (2007). Standard Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size. *ASTM International*, D4749-87, 1–10. doi:10.1520/D4749-87R07.2.
- ASTM. (2010a). Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. *ASTM International*, (D3172). doi:10.1520/D3172-07A.2
- ASTM. (2010b). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke 1. *ASTM*, D3173-03. doi:10.1520/Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke-03R08.matter
- ASTM. (2010c). Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. *ASTM International*, D3174, 1–5. doi:10.1520/D3174-04.2
- ASTM. (2012). Standard Classification of Coals by Rank. *ASTM International*, D388, 1–7. doi:10.1520/D0388-12.2
- Bah, A. I. (2012). *Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de biomasa y su utilización en tratamientos de descontaminación del agua*. Universidad de Extremadura.
- Barranco, R., Cloke, M., & Lester, E. (2000). The effect of operating conditions and coal type on char reactivity and morphology during combustion in a drop tube furnace. *School of Chemical Environmental and Mining Engineering, University of Nottingham*.
- Bastidas, M., Buelvas, L. M., & Márquez, M. I. (2010). Producción de Carbón Activado a partir de precursores carbonosos del departamento del Cesar, Colombia. *Información tecnológica*, 21(3), 87–96. doi:10.1612/inf.tecnol.4289it.09
- Branan, C. (2000). *Soluciones prácticas para el ingeniero químico* (McGraw Hil.). México.
- Carbunión. (2004). *¿Qué es el carbón?, ¿Cómo se extrae?, usos del carbón y el mercado internacional del Carbón*. Madrid.

- Cazetta, A. L., Vargas, A. M. M., & Nogami, E. M. (2011). NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 174(1), 117–125. doi:10.1016/j.cej.2011.08.058
- Cortés, V. J. (2009). *Carbón* (Universidad de Sevilla., pp. 1–47). Departamento de Ing. Química. Cataluña, España.
- Deiana, A., & Petkovic, L. (1998). Carbones activados a partir de materias primas regionales. *Información tecnológica*, 9(5), 89–93.
- Estrada, A. (2002). *Minería y Comunidades: Investigaciones sobre el impacto de la inversión minera en México* (Fundar Cen.). Mexico.
- Estupiñán, H. A., Quintero, C. V., & Pulido, J. E. (2006). Obtención de un material carbonáceo activado de antracita para posibles aplicaciones en hidrometalurgia. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (37), 31–40.
- Geominero, I. T. (1991). *Minería Química* (IGME., p. 652). España.
- Gullón, I. (1995). *Diseño, construcción y operación de una planta piloto para la obtención de carbones activados*. Universidad de Alicante.
- Hayashi, J. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃. *Carbon*, 40, 2381–2386.
- Hsu, L.-Y., & Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 64(1-3), 155–166. doi:10.1016/S0378-3820(00)00071-0
- Jasieńko-Hałat, M., & Kędzior, K. (2005). Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide. *Carbon*, 43(5), 944–953. doi:10.1016/j.carbon.2004.11.024
- Jibril, B. Y., Al-Maamari, R. S., Hegde, G., Al-Mandhary, N., & Houache, O. (2007). Effects of feedstock pre-drying on carbonization of KOH-mixed bituminous coal in preparation of activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 277–282. doi:10.1016/j.jaap.2007.03.003
- Karaman, I., Yagmur, E., Banford, A., & Aktas, Z. (2014). The effect of process parameters on the carbon dioxide based production of activated carbon from lignite in a rotary reactor. *Fuel Processing Technology*, 118, 34–41. doi:10.1016/j.fuproc.2013.07.021

- Kerala State Industrial Development Corporation. (2012). *Project Profile on Activated Carbon Plant in Kerala*. Kochi, India: Emerging Kerala - Global Connect.
- Kopac, T., & Toprak, A. (2007). Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 5005–5014. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.08.002
- Kopp, O. C. (1997). Coal properties and their influence on air activation. *Carbon*, 35(12), 1765–1779.
- Lester, E. (1994). *The characterization of coals for combustion*. University of Nottingham.
- Li, W., & Zhang, L. (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation.
- Linares-Solano, A. (2000). Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content. *Fuel*, 79(6), 635–643. doi:10.1016/S0016-2361(99)00184-2
- Logsdon, M. J., Hagelstein, K., & Mudder, T. I. (2001). El manejo del cianuro en la extracción de oro. *ICME*, 1–39.
- Lopéz, L., & Cruz, R. (2009). Estudio de diferentes capacidades productivas de ácido cítrico en la Región Central del Cuba. *Univesidad Eafit*, 45(153), 62–69.
- Lua, A. C., & Guo, J. (2001). Microporous Oil-Palm-Shell Activated Carbon Prepared by Physical Activation for Gas-Phase Adsorption. *Langmuir*, 17(22), 7112–7117. doi:10.1021/la010290c
- Marsden, J., & House, I. (2006a). Leaching. In *Chemistry of Gold Extraction* (SME., pp. 233–265). Littleton.
- Marsden, J., & House, I. (2006b). Solution Purification and Concentration. In *Chemistry of Gold Extraction* (SME., pp. 297–264). Littleton.
- Marsh, H., & Rodriguez, F. (2000). Physical Adsorption and Porosity in Carbons. In *Sciences of carbon materials* (Universidad de Alicante., pp. 353–377).
- Marsh, Harry, & Rodriguez, F. (2006). *Activated Carbon* (Elsevier.). Amsterdam.
- Martínez, J. (2003). Adsorción e intercambio iónico en zeolitas. In *Materiales Zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones* (pp. 67–96).
- Mejía, J., & Rendón, J. (2006). *Estudio de factibilidad para la creación de una empresa productora de carbón activado a partir de residuos de pino Pátula*. Universidad Eafit.

- Menéndez, J. ., & Gullón, M. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. In *Interface Science and Technology*.
- Montenegro, D. (2013). *Innoactiva Ingeniería S.pdf*. Cali, Colombia.
- Montenegro, D., & Muñoz, J. (2010). *Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco a nivel piloto para la adsorción de oro*. Escuela de ingeniería química, Universidad del Valle.
- Montenegro, W. (2010). *Diseño de una planta a escala piloto para la recuperación con carbón activado de oro lixiviado en soluciones cianuradas*. Universidad del Valle.
- Navarro, P., & Vargas, C. (2010a). Efecto de las propiedades físicas del carbón activado en la adsorción de oro desde medio cianuro. *Revista de Metalurgia*, 46(3), 227–239. doi:10.3989/revmetalm.0929
- Navarro, P., & Vargas, C. (2010b). Efecto de las propiedades físicas del carbón activado en la adsorción de oro desde medio cianuro. In *Revista de Metalurgia* (Vol. 46, pp. 227–239). doi:10.3989/revmetalm.0929
- Ovín Ania, M. C. O. (2003). *Depuración de efluentes industriales con carbón activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente*. Universidad de Oviedo.
- Paredes, A. (2011). *Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña*. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Perry, H., Green, D., & Maloney, J. (1992). *Manual del Ingeniero Químico* (Mc Graw-Hi., Vol. 9).
- Perry, R., & Green, D. (1999). *Perry's Chemical Engineers' ' Handbook* (McGraw-Hil.). New York.
- Rojas, A. F., & Barraza, J. M. (2008). Pulverized coal devolatilisation prediction. *Dyna*, 154, 113–122.
- Roudnick, J. (1929). . *Bulletin des Societes Chimiques Belgues*, 38, 147–159.
- Sanz, M., & Sánchez, A. (2006). Adsorción. In *Química del suelo y medio ambiente*.
- Schobert, H., & Song, C. (2002). Chemicals and materials from coal in the 21st century. *Fuel*, 81(1), 15–32. doi:10.1016/S0016-2361(00)00203-9

- Schobert, Harold, & Song, C. (1996). Non-fuel uses of coals and synthesis of chemicals and materials. *Fuel*, 75(6), 724–736. doi:10.1016/0016-2361(95)00295-2
- SIMCO. (2013). Comportamiento de la producción minera y exportaciones de Colombia Primer Trimestre de 2013. *Ministerio de minas y energía*.
- SIMEC. (2012). Comportamiento Explotación Minera. *Sistema de Información Minero Energético Colombiano*, 2012.
- Speight, J. G. (2013). *The Chemistry and Technology of Coal* (Taylor & F.). Florida.
- Thajeel, A. S., Raheem, A. Z., & Al-faize, M. M. (2013). Research Article Production of activated carbon from local raw materials using physical and chemical preparation methods. *J. Chem. Pharm. Res.*, 5(4), 251–259.
- UPME. (2005). *La Cadena del Carbón: El Carbón Colombiano fuente de energía para el mundo* (Digitos y .). Bogotá.
- Woeh, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling* (De Gruyter.). Berlin.
- Yagsi, N. U. (2004). *Production and characteization of activated carbon from apricot stones*. The Middle East Technical University of Turkey.
- Zapata, B., Rojas, D., Arenas, E., Chejne, F., Londoño, C., & Perez, J. (2005). Producción de carbón activado a partir de carbón sub-bituminoso en reactores de lecho fluidizado por proceso autotérmico. *Dyna*, 72(147), 47–56.

ANEXO A. HOJA DE SEGURIDAD DEL HIDRÓXIDO DE POTASIO.

Sinónimos: Hidrato de potasio, Hidróxido de Potasio, Legía. **Fórmula:** KOH

Composición: 85 -100% de pureza. **Número CAS:** 1310-58-3 **Número UN:** 1813

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: Sólido en fragmentos, terrones, barras, lentejas o escamas con fractura cristalina o romboédrica, sin olor, de color blanco.

Gravedad Específica (Agua=1): 2.044 **Punto de Ebullición** (°C): 1370

Punto de Fusión (°C): 360 **Presión de Vapor** (mmHg): 1 mmHg/719°C **pH:** 13.5 (0.1 M).

EFFECTOS PARA LA SALUD

Ingestión: Quemaduras severas en los labios, lengua, boca, garganta, esófago y estómago, puede producir vómito con sangre y mucosa, severo dolor abdominal. La caída rápida de la presión sanguínea indica efecto gástrico y perforación del esófago. La muerte puede ocurrir por peritonitis después de un mes de la ingestión.

Piel: El contacto directo con solución al 4% puede causar sensación irritación severa en horas siguientes al contacto. La extensión del daño depende de la duración del contacto. Si no es removido de la piel puede causar ulceración.

Ojos: El contacto directo con el sólido o soluciones pueden causar dolor, quemaduras posiblemente severas. El grado de daño depende de la concentración y duración del contacto, puede causar edema, destrucción y o pacificación del epitelio corneal e iritis.

PRIMEROS AUXILIOS

Ingestión: Lavar la boca con agua. Si está consciente, suministrar abundante agua. No Inducir el vómito, si éste se presenta inclinar la víctima hacia adelante. Si está inconsciente no dar a beber nada. Buscar atención médica inmediatamente

Piel: Retirar la ropa y calzado contaminados. Lavar la zona afectada con abundante agua y jabón, mínimo durante 15 minutos. Si la irritación persiste repetir el lavado. Buscar atención médica inmediatamente.

Ojos: Lavar con abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Levantar y separar los párpados para asegurar la remoción del químico. Si la irritación persiste repetir el lavado. Buscar atención médica.

MANIPULACIÓN

Usar siempre protección personal así sea corta la exposición o la actividad que realice con el producto. Mantener estrictas normas de higiene, no fumar, ni comer en el sitio de trabajo. Usar las menores cantidades posibles. Leer las instrucciones de la etiqueta antes de usar el producto. Rotular los recipientes adecuadamente. No usar agua en el área de trabajo

ANEXO B. HOJA DE SEGURIDAD DEL CIANURO.

Fórmula: CN

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: Se describe con un olor fuerte a castañas o almendras amargas, pero no siempre emana olor y no todas las personas pueden detectarlo, está comprobado que la capacidad de detectarlo está en un gen recesivo asociado al cromosoma X femenino. Además el límite de detección del olor es muy cercano a la concentración donde comienza a ser tóxico.

EFECTOS NOCIVOS

Peligros para las personas: Muy tóxico por inhalación, en contacto con la piel y por ingestión. Causa quemaduras en la piel y ojos.

Peligros para el medio ambiente: En contacto con ácidos libera cianuro de hidrógeno, gas muy tóxico.

PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación: Si se producen síntomas por inhalación, trasladar a la víctima a un lugar ventilado. Mantener en reposo y abrigado. Aplicar respiración artificial en caso de insuficiencia respiratoria. Requerir asistencia médica. No hacer respiración boca a boca. Si no se produce recuperación administrar cápsulas de nitrito de amilo.

Contacto con la piel: Quitar las ropas contaminadas. Lavar con agua abundante el área afectada. Requerir asistencia médica en caso de irritación persistente.

Contacto con los ojos: Lavar con abundante agua durante 15 minutos, manteniendo los párpados abiertos. Acudir inmediatamente al oftalmólogo.

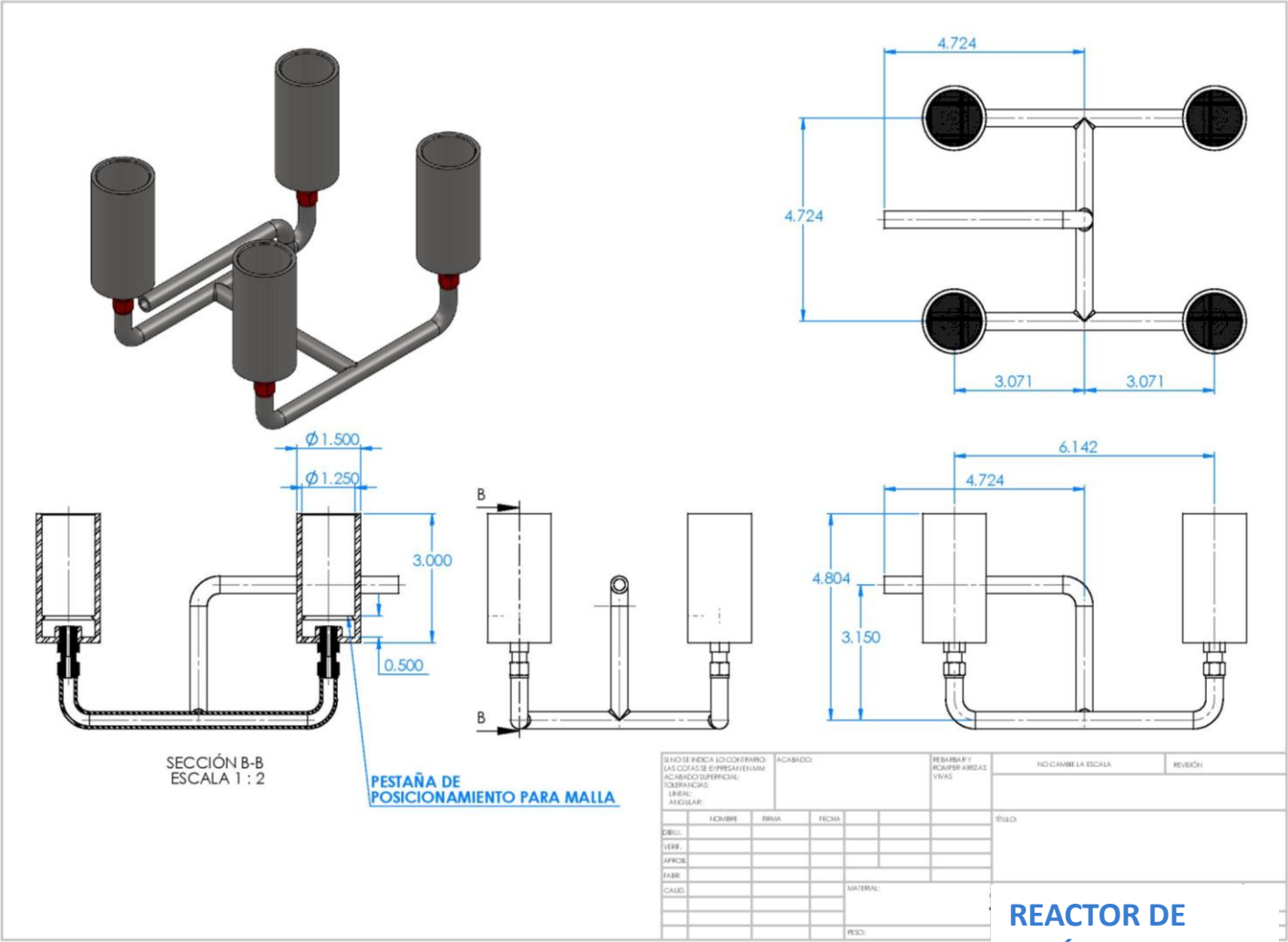
Ingestión: Tratar al paciente como en el caso de inhalación, provocar vómito y evitar ingerir alimentos.

MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

Medios de extinción adecuados: Polvo químico seco.

Equipo de protección especial para lucha contra incendios: Utilizar equipo habitual de lucha contra incendios de tipo químico. Llevar equipo de respiración autónoma.

ANEXO C. PLANOS DEL SISTEMA DE REACTORES.



ANEXO D. PROCEDIMIENTO ESTANDARIZADO DE CARBONIZACIÓN.

La carbonización es una etapa fundamental para la activación física y química del carbón mineral. Por esto es necesario tener un procedimiento estandarizado de este proceso, por medio de pruebas experimentales y la literatura se ha logrado este objetivo.

Para el proceso de carbonización se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Depositar 15g de carbón (Valle o Cerrejón) en cada una de los 4 reactores de lecho fijo.
2. Ingresar el reactor a la mufla y cerrarla.
3. Fijar el flujo de N_2 en $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ y acoplar al sistema la alimentación del gas, adicionalmente sellar la abertura con fibra de vidrio.
4. Permitir que el N_2 fluya por 10 min a través del reactor (sin encender la mufla) para desplazar la mayor cantidad de oxígeno presente en el reactor.
5. Encender la mufla y ajustar las siguientes condiciones: rampa = 1; tiempo de rampa = 1 hora; tasa de calentamiento= $22^\circ\text{C}/\text{min}$ (la tasa de calentamiento se mantendrá constante, de esta forma para 800°C T rampa = 35 min, 850°C T.rampa = 37 min y 900°C T.rampa = 40 min).
6. Transcurridas 3 horas y 15 minutos aproximadamente (dependiendo del nivel de temperatura) se alcanzará una temperatura de 450°C , en este momento se debe retirar el flujo de N_2 .
7. Cuando se alcance una temperatura de 300°C se debe abrir la mufla totalmente.
8. Entre los $100 - 130^\circ\text{C}$ se saca el reactor de la mufla y se deja enfriar hasta que se pueda manipular fácilmente.
9. Se inicia el análisis de peso, se registran todos los pesos de los carbonizados y se almacenan en bolsas debidamente rotulados y sellados.

Al iniciar y finalizar la práctica, se deja limpio el sitio de trabajo y los implementos utilizados; se debe limpiar la mufla, el reactor (incluyendo mallas y contenedores) y el área de trabajo, para que el montaje quede listo para las activaciones.

ANEXO E. PROCEDIMIENTO ESTANDARIZADO DE ACTIVACIÓN FÍSICA.

Con el objetivo de obtener resultados confiables y evitar que se generen desviaciones en la elaboración de los carbones activados físicamente se elaboró el procedimiento estandarizado para todas las activaciones físicas, tanto para el carbón del Valle como el carbón del Cerrejón.

El procedimiento realizado es:

1. Dividir en 3 partes iguales el total de carbonizado obtenido de cada tratamiento, con el objetivo de obtener por separado las muestras para la activación con CO₂.
2. Depositar aproximadamente 12g de carbonizado (Valle o Cerrejón), proveniente de diferentes tratamientos, en los reactores de lecho fijo.
3. Ingresar el reactor a la mufla y cerrarla.
4. Fijar el flujo de CO₂ en 2000 cm³/min y acoplar al sistema la alimentación del gas, adicionalmente sellar la abertura con fibra de vidrio.
5. Permitir que el CO₂ fluya por 10 min a través del reactor (sin encender la mufla) para desplazar la mayor cantidad de oxígeno presente en el reactor.
6. Encender la mufla y ajustar las siguientes condiciones: rampa = 1; tiempo de rampa = 1 hora; tasa de calentamiento=22°C/min (la tasa de calentamiento se mantendrá constante, de esta forma para 750°C T.rampa = 33 min, 800°C T.rampa = 35 min y 850°C T.rampa = 37 min).
7. Transcurridas 3 horas y 15 minutos aproximadamente (dependiendo del nivel de temperatura) se alcanzará una temperatura de 310°C, en este momento se debe retirar el flujo de CO₂.
8. Cuando se alcance una temperatura de 300°C se debe abrir la mufla totalmente.
9. Entre los 150 – 200°C se saca el reactor de la mufla y se deja enfriar hasta que se pueda manipular fácilmente.
10. Se inicia el análisis de peso, se registran todos los pesos de los carbones activados y se almacenan en bolsas debidamente rotulados y sellados.

Al finalizar la práctica se deja limpio el sitio de trabajo y los implementos utilizados; se debe limpiar la mufla, el reactor (incluyendo mallas y contenedores) y el área de trabajo, para que el montaje quede listo para una siguiente activación.

ANEXO F. PROCEDIMIENTO ESTANDARIZADO DE ACTIVACIÓN QUÍMICA.

1. Pesar 60 gramos de solución de KOH al 1, 3 y 5% en 3 Beakers de 150 mL.
2. Pesar 20 gramos de carbón (Valle o Cerrejón) en 3 vidrios reloj o crisoles.
3. Ubicar y conectar 3 planchas de agitación en un lugar limpio, preferiblemente distanciadas la una de la otra, para evitar interferencia magnética
4. Colocar un magneto en cada Beaker y colocar cada Beaker en una plancha.
5. Aumentar lentamente la velocidad de agitación de la primera plancha hasta alcanzar 650 rpm. Es importante asegurar que el magneto se encuentre centrado en el Beaker.
6. Cuando la velocidad sea constante se agrega cuidadosamente la muestra de carbón.
7. Repetir los pasos 5 y 6 para las demás muestras de carbón. Se debe tener en cuenta el tiempo en que se añade el carbón, ya que este se contará como el tiempo cero.
8. Al transcurrir 1 hora se retira la agitación en el mismo orden en que se añadió el carbón. Es importante tener en cuenta la diferencia de tiempo entre soluciones, esto con el objetivo de asegurar que todas las soluciones se activan el mismo tiempo.
9. Debido a que el carbón se sedimenta, la solución puede retirarse fácilmente vertiéndola en un recipiente de vidrio para su posterior tratamiento.
10. Agregar 100 ml de agua al Beaker y agitar por 1 minuto.
11. Filtrar la mezcla carbón/agua con un tamiz malla 40 y lavar con 100 ml de agua.
12. Pasar las muestras de carbón activado a crisoles e ingresarlas a un horno de secado a 110°C durante 4 horas.
13. Sacar las muestras del horno y pesarlas.
14. Ingresar las muestras en el reactor para su carbonización. La cantidad de muestra debe ser igual para todos los reactores.
15. Realizar la carbonización siguiendo el ***Procedimiento Estandarizado de Carbonización***, teniendo en cuenta que el reactor se sacará de la mufla a los 250°C y se realizará un enfriamiento súbito.

Nota: se debe cambiar siempre el orden de las soluciones (no ubicarlas siempre en una misma plancha y no iniciar siempre con la misma solución).