

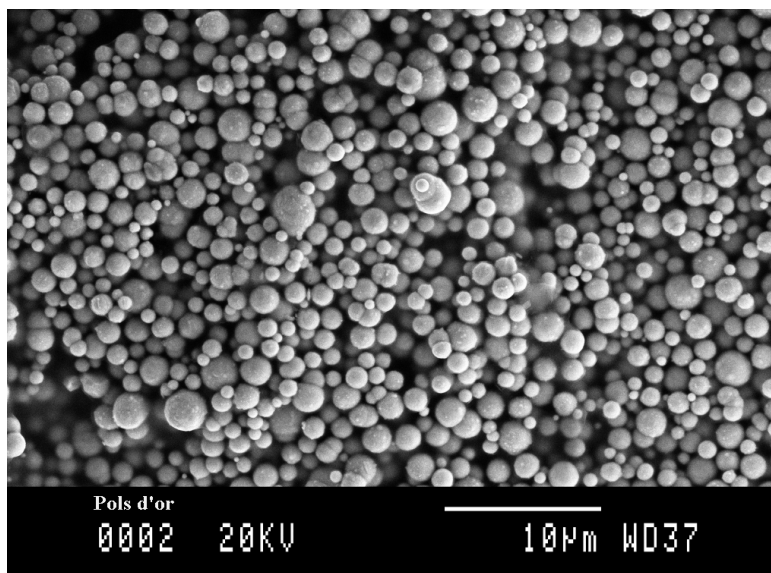
## III.2. LIXIVIACIÓN DEL ORO

### III.2.1. Caracterización del oro utilizado

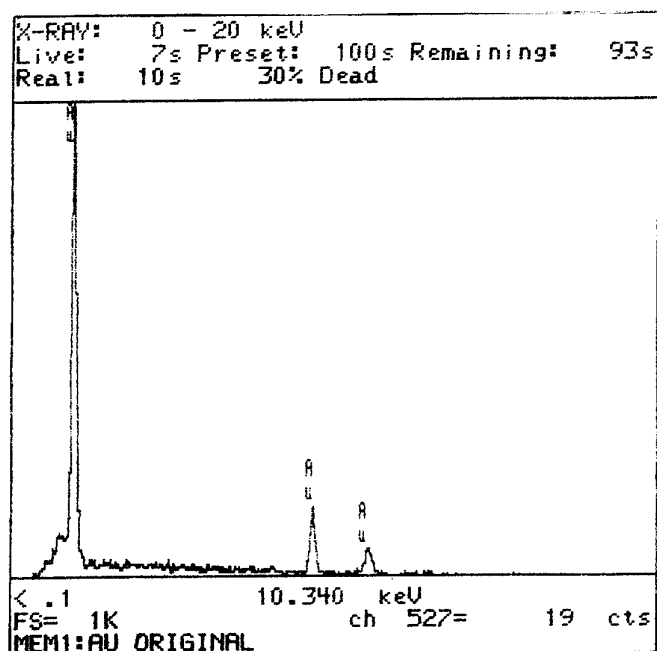
En el estudio de lixiviación del oro con ozono, se utilizaron dos tipos de muestra:

- A) Oro en polvo fino (0.4 -3  $\mu\text{m}$ ) de morfología esferoidal para la determinación de la estequiometría con el objetivo de conseguir altas velocidades de reacción.
- B) Lámina de oro de elevada pureza (99.9%) de 1mm de espesor y 21.1  $\text{cm}^2$  de superficie para la determinación de constantes cinéticas y velocidades específicas, donde es necesario conocer la superficie con exactitud (figura 28).

La muestra de oro en polvo se caracterizó por SEM, tal como se muestra en la figura 62, en conjunción con EDS (figura 63).



*Figura 62.* Oro en polvo esferoidal (SE)



*Figura 63.* EDS del oro original

### III.2.2. Estequiometría

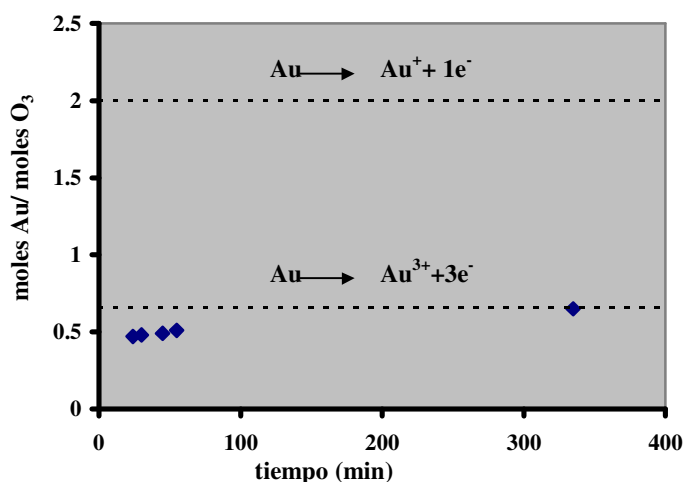
La estequiometría de la reacción del oro con ozono en medio de cloruros, se determinó por el método directo según la metodología descrita en el apartado II.2 del presente trabajo.

#### Método directo

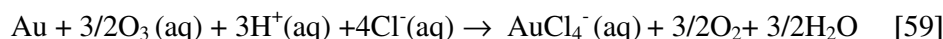
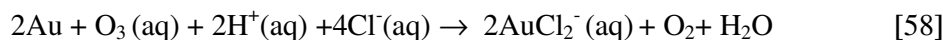
Para determinar la estequiometría del proceso de lixiviación con ozono mediante el medio indirecto, se saturaron 550 cm<sup>3</sup> de HCl 1M mediante la inyección de un caudal de 21.5 L/h de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> a presión atmosférica y 20°C, con una presión parcial de ozono de 0.049 atm. La concentración de ozono medida en dichas condiciones fue de 5.1\*10<sup>-4</sup> M, siendo 2.8 \* 10<sup>-4</sup> los moles de ozono presentes en el reactor. Saturada la solución se cerró la entrada del gas y se introdujeron 0.2 gramos de oro finamente dividido (figura 62) y se cerró herméticamente el reactor. El reactor se mantuvo en agitación magnética durante aproximadamente 6 horas y se tomaron muestras de líquido a tiempos largos para comparar los moles de oro atacados con los moles iniciales de ozono. Los resultados obtenidos se incluyen en la tabla 25. En la figura 64 se ha representado el cociente de los moles de ozono iniciales y los de oro lixiviados respecto el tiempo.

**Tabla 25.** Resultados de la estequiometría del oro.

Moles de O <sub>3</sub> iniciales en el reactor: 2.8*10 <sup>-4</sup>			
tiempo (min)	Au (mg/L)	moles Au	Moles Au /moles O <sub>3</sub>
24	47	1.31 *10 <sup>-4</sup>	0.47
30	48	1.34 *10 <sup>-4</sup>	0.48
45	50	1.40*10 <sup>-4</sup>	0.50
55	52	1.45*10 <sup>-4</sup>	0.52
335	67	1.87 *10 <sup>-4</sup>	0.67

**Figura 64.** Estequiometría observada en el ataque del oro con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl 1M

A priori para el oro existen dos estequiometrías posibles (representadas mediante líneas discontinuas en la figura 64): la correspondiente a la oxidación a Au<sup>+</sup> (moles Au/moles O<sub>3</sub>= 2) [58] y la de oxidación a Au<sup>3+</sup> (moles Au/moles O<sub>3</sub>= 2/3) [59]:



Los datos experimentales son consistentes con una oxidación del oro a Au<sup>3+</sup> y por tanto el proceso global es el de la reacción [59]. Ello implica un consumo estequiométrico de 0.365 kg de O<sub>3</sub> por kg de oro solubilizado, lo que puede considerarse muy favorable.

### III.2.3. Cinética de la lixiviación del oro con ozono

El estudio de la cinética de la lixiviación del oro con ozono comprendió la identificación de las especies oxidantes presentes en el medio, el seguimiento de cinco efectos: agitación, presión parcial de ozono ( $P_{O_3}$ ), temperatura, acidez y concentración de cloruro y la propuesta de un modelo de lixiviación para el oro. Igualmente se realizó un estudio comparativo de la lixiviación del oro con la lixiviación de la plata y el paladio<sup>(39)</sup>.

#### 1. Efecto de la velocidad de agitación

Se realizaron diversos experimentos de lixiviación del oro con ozono en las mismas condiciones variando únicamente la velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ). Para ello se trabajó en el intervalo de 100 a  $1000 \text{ min}^{-1}$ . Las condiciones de trabajo se muestran a continuación:

Lámina de oro de  $21.1 \text{ cm}^2$  de superficie

Volumen de solución:  $500 \text{ cm}^3$

Temperatura:  $24 \pm 1^\circ\text{C}$

$[\text{H}^+]$ :  $0.01\text{M}$

$[\text{Cl}^-]$ :  $0.05\text{M}$

Caudal de gases:  $21.5 \text{ L/h}$

$P_{O_3}$ :  $0.049 \text{ atm}$ ;  $P_{O_2}$ :  $0.95 \text{ atm}$

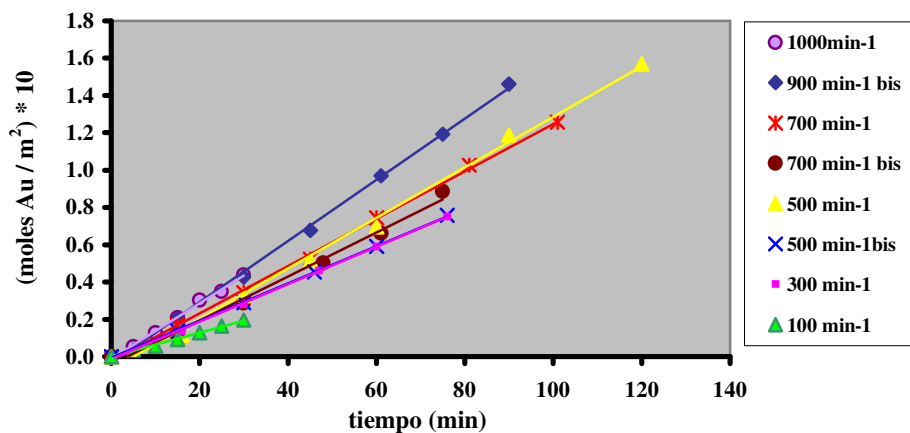
Velocidad de agitación:  $100 \text{ min}^{-1}$ ,  $300 \text{ min}^{-1}$ ,  $500 \text{ min}^{-1}$ ,  $700 \text{ min}^{-1}$ ,  $900 \text{ min}^{-1}$  y  $1000 \text{ min}^{-1}$

Los resultados obtenidos para las diferentes velocidades de agitación ensayadas se muestran en la tabla 26 y en la figura 65, en esta última se han representado los moles de oro lixiviados por unidad de superficie de la lámina frente al tiempo de ataque para las diferentes condiciones de agitación magnética.

La velocidad de lixiviación del oro, expresada en  $\text{moles}/(\text{m}^2 \text{ s})$ , se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos para las diferentes velocidades de agitación, las correspondientes rectas se muestran en la misma figura 65.

**Tabla 26.** Moles de Au lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y para las distintas velocidades de agitación estudiadas.

tiempo (min)	(moles Au/ m <sup>2</sup> ) *10							
	100 min <sup>-1</sup>	300 min <sup>-1</sup>	500 min <sup>-1</sup>	500 min <sup>-1</sup> bis	700 min <sup>-1</sup>	700 min <sup>-1</sup> bis	900 min <sup>-1</sup>	1000 min <sup>-1</sup>
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.038							0.054
10	0.058							0.13
15	0.091	0.13	0.12	0.14	0.17	0.12	0.20	0.21
20	0.13							0.30
25	0.16							0.35
30	0.20	0.28	0.33	0.29	0.34	0.29	0.43	0.44
45			0.52	0.45	0.52		0.68	
48		0.46				0.50		
60		0.59	0.70	0.59	0.74	0.66	0.97	
75		0.75		0.76		0.89	1.19	
81					1.03			
90			1.19				1.46	
101					1.26			
120			1.57		0			



**Figura 65.** Moles de oro lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos para las distintas velocidades de agitación.

En la tabla 27 se recogen las velocidades de disolución del oro para las distintas velocidades de agitación ( $W$ ) y los valores de las constantes cinéticas calculadas según la ecuación [62] (véase apartado 2. Determinación de las constantes cinéticas).

**Tabla 27.** Valores de las constantes cinéticas y velocidades de lixiviación del oro a diferentes velocidades de agitación.

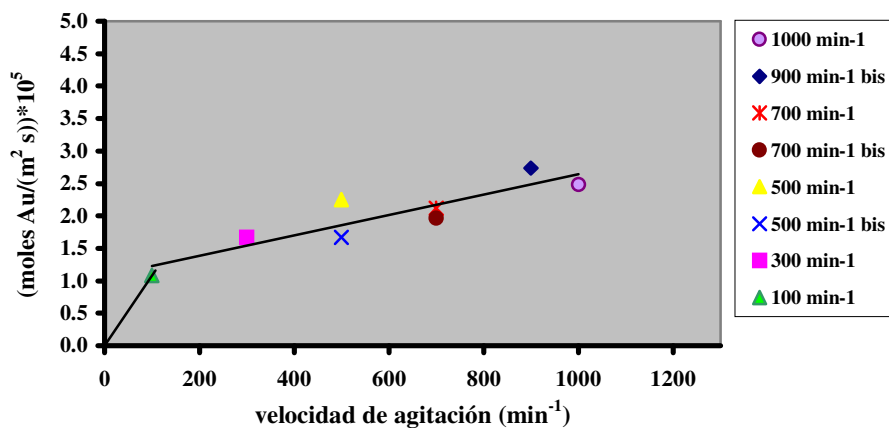
W (velocidad de agitación)( $\text{min}^{-1}$ )	(moles Au/( $\text{m}^2 \text{s}$ )) * $10^5$	k (m/s)* $10^5$
0	0	0
100	1.08	3.07
300	1.67	4.72
500	2.25	6.37
500 bis	1.67	4.72
700	2.12	5.99
700 bis	1.97	5.57
900	2.73	7.74
1000	2.48	7.03

---

Concentración de ozono  $[\text{O}_3] = 5.3 * 10^{-4} \text{ M}$

---

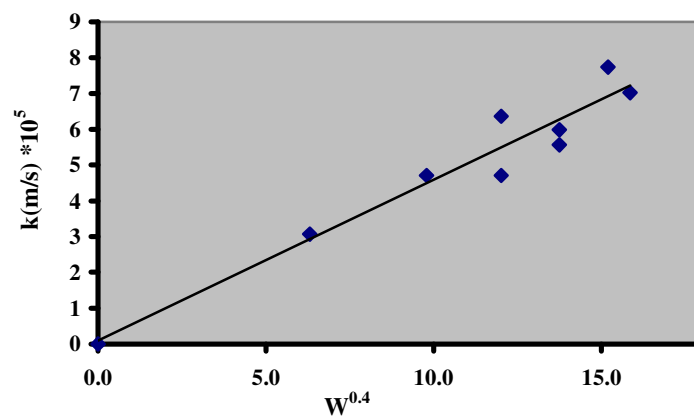
La velocidad de extracción del oro se incrementa ligeramente al aumentar la agitación del fluido, tal y como se pone de manifiesto en la figura 66, donde se han representado las velocidades específicas para las distintas velocidades de agitación ensayadas.



**Figura 66.** Efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de lixiviación del oro

Sin embargo, a diferencia de la plata, este comportamiento parece más consistente con un control mixto transporte-químico de la reacción, puesto que la dependencia de la velocidad de lixiviación con la agitación según la ecuación [41], aún y ser lineal es de orden inferior al obtenido para la plata, resultando un factor de potencia (n) de tan sólo ~0.4.

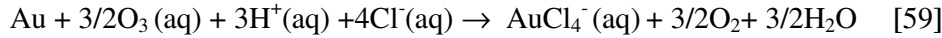
En la figura 67 se ha representado la dependencia lineal de la constante cinética con la velocidad de agitación elevada al exponente 0.4.



**Figura 67.** Relación entre las constantes cinéticas y la velocidad de agitación

## 2. Determinación de las constantes cinéticas

La reacción heterogénea del oro (sólido) con ozono (acuoso) producida en la interfase sólido-líquido, presenta la siguiente estequiometría:



La reacción del oro parece tener un control mixto dada la relativa baja dependencia de las velocidades de lixiviación con la agitación. Sin embargo, los valores de las constantes de velocidad ( $k$ ) calculadas mediante la ecuación [62], sobre la base de un control por transporte, se ajustan considerablemente bien al modelo lineal. Por lo tanto, bajo las condiciones estudiadas, la reacción del oro con ozono parece presentar un control mixto, en el cual el componente transporte tiene un peso mayoritario.

En condiciones estacionarias (flujo constante), la velocidad de difusión del ozono en la interfase gas-líquido a la interfase líquido-sólido, resultante de la ley de Fick, es:

$$-\frac{1}{A} \frac{dN_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{D_{\text{O}_3}}{\Delta x} [ [\text{O}_3]_{\text{sat}} - [\text{O}_3]_i ] \quad [42]$$

Suponiendo un control mayoritariamente por transporte

$$[\text{O}_3]_i = 0 \quad [43]$$

$$3/2 N_{\text{Au}} = N_{\text{O}_3} \quad [60]$$

Donde  $N_{\text{Au}}$  es el número de moles de oro que desaparecen del sólido

La velocidad de reacción resultante es:

$$v = -\frac{1}{A} \frac{dN_{\text{Au}}}{dt} = \frac{2}{3} \frac{D_{\text{O}_3}}{\Delta x} [\text{O}_3]_{\text{sat}} \quad [61]$$

En condiciones de régimen hidrodinámico estacionario, el término  $D_{\text{O}_3}/\Delta x$  es la constante de transporte  $k_t$  (o coeficiente de transferencia de ozono  $k_{\text{O}_3}$ ). Sustituyendo en la ecuación [61], y asumiendo un control mayoritariamente por transporte  $k \approx k_t$ , la relación entre la constante de velocidad ( $k$ ) y la velocidad específica resulta:

$$\boxed{k = \frac{3}{2} \frac{v}{[\text{O}_3]_{\text{sat}}}} \quad [62]$$



### 3. Efecto de la presión parcial de ozono y de la concentración de ozono

Para estudiar el efecto de la concentración de ozono en el medio de reacción se operó con mezclas O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (a presión atmosférica), de distinta composición de ozono, determinándose para cada una de ellas la concentración de ozono alcanzada en el medio. Las condiciones experimentales fueron:

Lámina de oro de 21.1 cm<sup>2</sup> de superficie

Volumen de solución: 500 cm<sup>3</sup>

Temperatura: 24±1°C

[H<sup>+</sup>]:0.01M

[Cl<sup>-</sup>]:0.05M

Caudal de gases: 21.5 L/h

P<sub>O<sub>3</sub></sub>: 0.018 atm, 0.024 atm, 0.040 atm y 0.049 atm

P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 0.098 atm, 0.098 atm, 0.096 atm y 0.95 atm

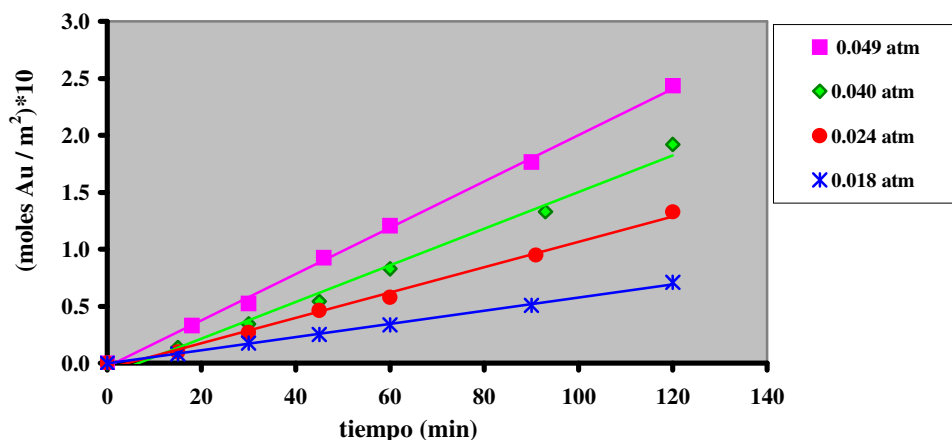
Velocidad de agitación: 900 min<sup>-1</sup>

La tabla 28, recoge los resultados obtenidos para las cuatro presiones parciales de ozono ensayadas. En figura 68, se han representado los moles de oro lixiviados por unidad de superficie de la lámina frente el tiempo de ataque, para las diferentes condiciones de presión.

La velocidad de lixiviación del oro, expresada en moles/(m<sup>2</sup> s), se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos a las diferentes presiones parciales de ozono, las rectas se muestran en la figura 68.

**Tabla 28.** Moles de Au lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y para las distintas presiones parciales de ozono.

tiempo (min)	(moles Au/ m <sup>2</sup> )*10			
	0.018 atm	0.024 atm	0.040 atm	0.049 atm
0	0	0	0	0
15	0.081	0.10	0.14	
18				0.33
30	0.18	0.27	0.34	0.53
45	0.25	0.46	0.54	0.93
60	0.34	0.58	0.83	1.21
90	0.50	0.95		1.77
93			1.33	
120	0.71	1.32	1.92	2.44



**Figura 68.** Efecto de la presión parcial de ozono en la velocidad de lixiviación del oro

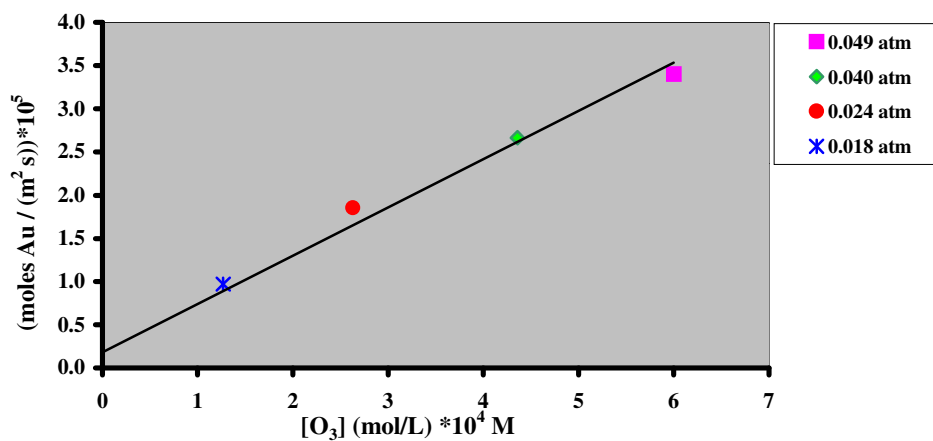
Al igual que sucedía en la lixiviación de la plata con ozono, la velocidad de extracción del oro aumenta considerablemente con la presión parcial de ozono.

Como se pone de manifiesto en la figura 69, las velocidades específicas aumentan de forma prácticamente lineal con la concentración de ozono en el medio, obteniéndose la máxima velocidad de lixiviación del oro con la mayor concentración de ozono en la solución ( $6 \cdot 10^{-4}$  mol/L); dicha concentración se alcanza cuando se opera con una mezcla de  $O_3/O_2$  de 4.9% en volumen de ozono.

Las velocidades de extracción del oro obtenidas para las distintas presiones parciales de ozono y por lo tanto para las diferentes concentraciones de ozono en el medio, se muestran en la tabla 29.

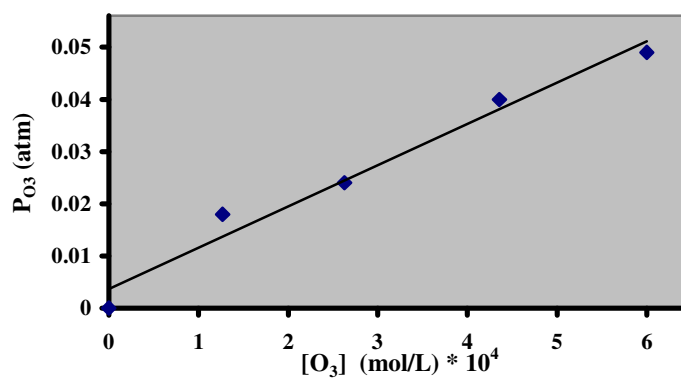
**Tabla 29.** Velocidades de lixiviación del oro y concentraciones medidas para las presiones parciales de ozono de trabajo.

$P_{O_3}$ (atm)	$[O_3]$ (mol/L) * $10^4$	(moles Au/(m <sup>2</sup> s)) * $10^5$
0.049	6.0	3.40
0.040	4.4	2.67
0.024	2.6	1.85
0.018	1.3	0.97



**Figura 69.** Dependencia de la velocidad de extracción del oro con la presión parcial de ozono

En la figura 70 se muestra la dependencia prácticamente lineal de presión parcial de ozono de la mezcla  $O_3/O_2$  con la concentración de ozono alcanzada en la solución, de acuerdo con la ley de Henry:

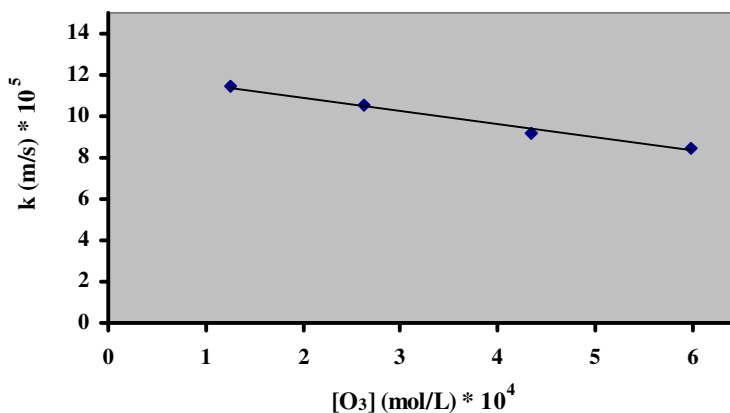


**Figura 70.** Relación entre la presión parcial de ozono del gas de entrada al sistema de reacción y la concentración de ozono en el medio.

No obstante, las constantes de velocidad calculadas a partir de la ecuación [62], disminuyen ligeramente al aumentar la concentración de ozono en el medio como muestra la figura 71. Este hecho es opuesto a un control puramente por transporte y nuevamente parece indicar un control mixto de la reacción del oro con ozono. Dicho de otra manera, el orden de la reacción es ligeramente inferior a uno por la presencia de una componente química de velocidad, que probablemente es del tipo electroquímico y de orden 1/2.

**Tabla 30.** Valores de las constantes cinéticas para distintas concentraciones de ozono.

$[\text{O}_3] \text{ (mol/L)} * 10^4$	$k \text{ (m/s)} * 10^5$
6.0	8.50
4.4	9.17
2.6	10.55
1.3	11.42



**Figura 71** Dependencia de las constantes cinéticas con la concentración de  $\text{O}_3$

#### 4. Efecto de la temperatura

El estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de lixiviación del oro con ozono se efectuó en el rango de temperaturas de 13°C - 80°C. Las condiciones en las que se operó se indican a continuación:

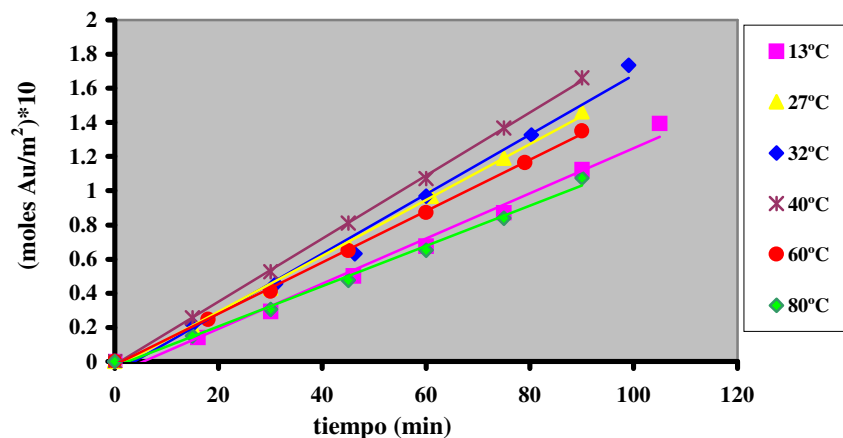
Lámina de oro de 21.1 cm<sup>2</sup> de superficie  
 Volumen de solución: 500 cm<sup>3</sup>  
 Temperatura: 13°C, 27°C, 32°C, 40°C, 60°C y 80°C  
 [H<sup>+</sup>]:0.01M  
 [Cl<sup>-</sup>]:0.05M  
 Caudal de gases: 21.5 L/h  
 P<sub>O<sub>3</sub></sub>: 0.049 atm; P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 0.95 atm  
 Velocidad de agitación: 900 min<sup>-1</sup>

Los resultados obtenidos en los experimentos para las distintas temperaturas ensayadas se muestran en la tabla 31. En la figura 72 se han representado estos valores, moles de oro por unidad de superficie de la lámina frente al tiempo de ataque.

**Tabla 31.** Moles de Au lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y para las distintas temperaturas.

tiempo (min)	(moles Au/ m <sup>2</sup> )*10					
	13°C	27°C	32°C	40°C	60°C	80°C
0	0	0	0	0	0	0
15	0.14	0.20	0.22	0.26		0.15
18					0.25	
30	0.29	0.43	0.45	0.53	0.41	0.30
45	0.50	0.68	0.63	0.81	0.65	0.48
60	0.68	0.97	0.97	1.07	0.87	0.65
75	0.87	1.19		1.37		0.84
80			1.33		1.17	
90	1.12	1.46		1.66	1.35	1.07
99			1.73			
105	1.40					

La velocidad de lixiviación del oro, expresada en moles/(m<sup>2</sup> s), se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos a las diferentes temperaturas. Las correspondientes rectas se muestran en la figura 72.



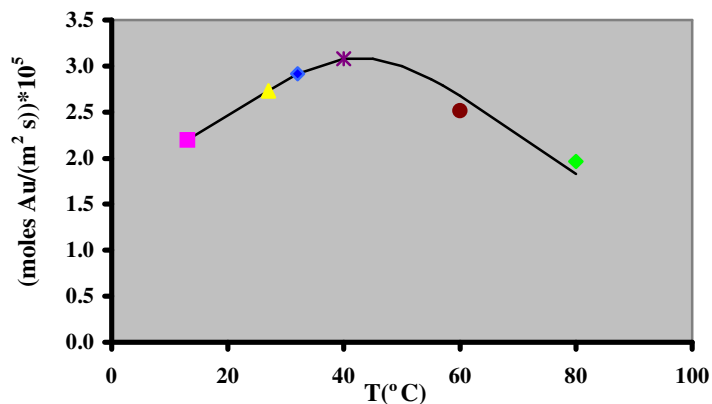
**Figura 72.** Moles de oro lixiviados por unidad de superficie con el tiempo a distintas temperaturas

En la tabla 32 se recogen las velocidades de disolución del oro para las diversas temperaturas, las concentraciones de ozono medidas en dichas condiciones y las constantes de velocidad calculadas según la ecuación [62].

**Tabla 32.** Valores de las constantes cinéticas, concentraciones de ozono y velocidades de lixiviación del oro a diferentes temperaturas.

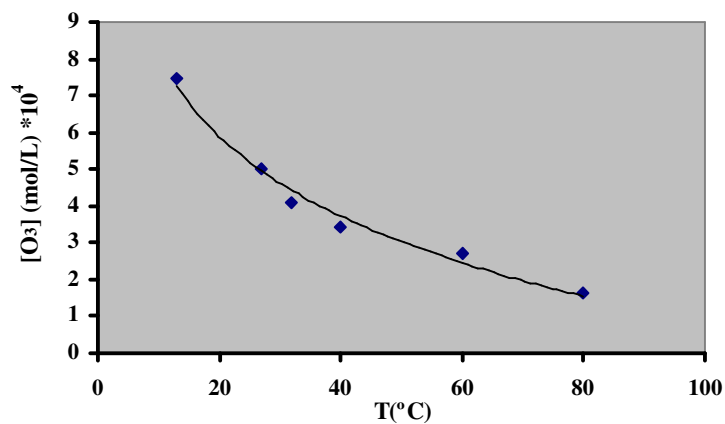
Temperatura (°C)	(moles Au/(m <sup>2</sup> s)) * 10 <sup>5</sup>	k (m/s) * 10 <sup>5</sup>	[O <sub>3</sub> ] (mol/L) * 10 <sup>4</sup>
13	2.20	4.43	7.45
27	2.73	8.20	5.00
32	2.92	10.7	4.09
40	3.08	13.4	3.45
60	2.52	13.9	2.72
80	1.97	18.0	1.64

En la figura 73, se representan las velocidades de lixiviación del oro frente a la temperatura, puede observarse como las velocidades aumentan con la temperatura hasta alcanzarse un máximo a 40°C, a partir del cual empiezan a disminuir.



*Figura 73.* Efecto de la temperatura en la velocidad de lixiviación del oro

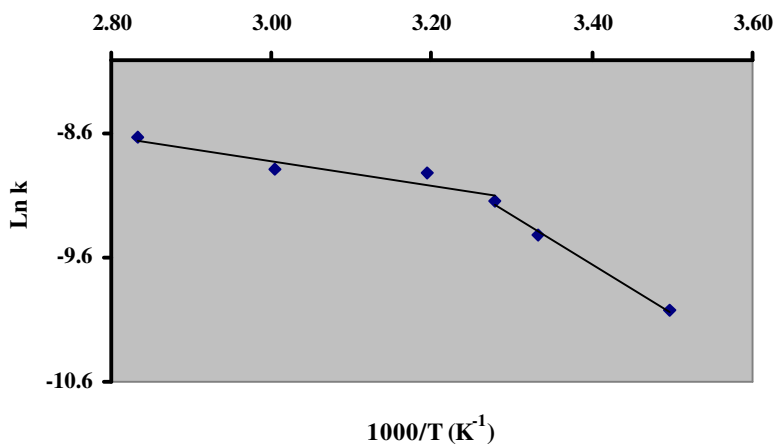
Igual que en el estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de lixiviación de la plata (figura 45), se constata la disminución progresiva de la concentración de ozono en el medio con la temperatura, tal y como muestra la figura 74.



*Figura 74.* Evolución de la concentración de ozono en solución con la temperatura (en ausencia de Au)

La representación de Arrhenius [35] en la figura 75, parece indicar la existencia de dos comportamientos diferenciados, uno a temperaturas altas (aproximadamente por encima de los 30°C), en el cual el aumento de las constantes de velocidad con la temperatura es muy pequeño, y otro a bajas temperaturas en el que el aumento con la temperatura es más significativo. Este comportamiento vuelve a confirmar un control mixto transporte-químico de la reacción del oro con ozono a bajas temperaturas y un control por transporte a altas temperaturas.

La energía de activación aparente para el control mixto (intervalo de 13°C -32°C) es de 33 kJ/mol (7.9 kcal/mol) mientras que para el control por transporte (intervalo de 32°C-80°C) es de 8.3kJ/mol (2 kcal/mol).



*Figura 75.* Representación de Arrhenius para la lixiviación del oro

De manera que, a bajas temperaturas, bajo un control mixto transporte-químico, el incremento de la velocidad específica del oro con la temperatura será principalmente debido al aumento considerable de la constante de la velocidad. Sin embargo, a temperaturas superiores, en condiciones de control por transporte, la variable concentración de ozono tendrá mayor efecto que la constante de velocidad, con la consecuente disminución de la velocidad de extracción del oro.



### 5. Efecto de la concentración de ácido

Se estudió el efecto de la concentración de protón, sobre la velocidad de lixiviación del oro en un rango amplio de acidez:  $2.14 \cdot 10^{-6} \text{M}$  (pH=5.67)-1M. En los experimentos realizados a  $\text{pH} \geq 3.1$ , el control de la acidez se realizó mediante un pH-metro, añadiéndose pequeñas cantidades de ácido para asegurar un nivel constante de acidez (parámetro crítico cuando se opera a tan bajas concentraciones de ácido). Las condiciones en las que se operó se indican a continuación:

Lámina de oro de  $21.1 \text{ cm}^2$  de superficie

Volumen de solución:  $500 \text{ cm}^3$

Temperatura:  $24 \pm 1^\circ \text{C}$

$[\text{H}^+]$ : 1M, 0.5M, 0.1M, 0.05M, 0.01M, pH=3.1, pH=4 y pH=5.67

$[\text{Cl}^-]$ : 0.1M

Caudal de gases: 21.5 L/h

$\text{P}_{\text{O}_3}$ : 0.049 atm;  $\text{P}_{\text{O}_2}$ : 0.95 atm

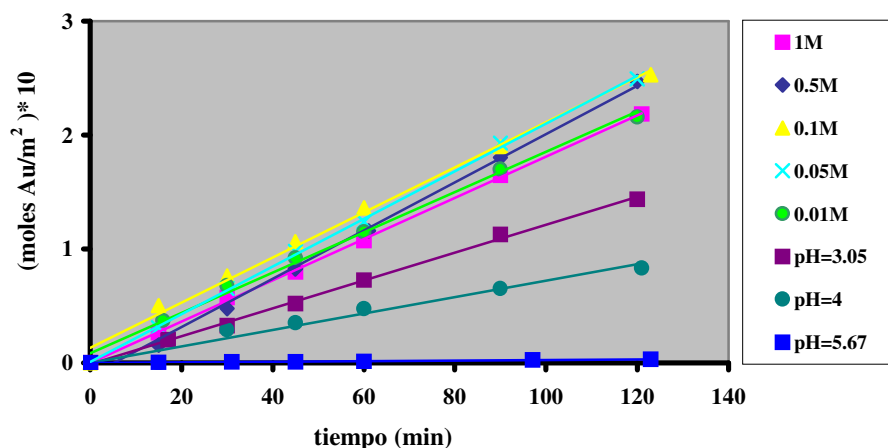
Velocidad de agitación:  $900 \text{ min}^{-1}$

La tabla 33 recoge los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de ácido ensayadas, en la figura 76 se han representado estos valores frente el tiempo de lixiviación.

**Tabla 33.** Moles de Au lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y a diferentes condiciones de acidez.

tiempo (min)	(moles Au/ $\text{m}^2$ ) *10							
	pH=5.67	pH=4	pH=3.1	0.01 M	0.05 M	0.1 M	0.5 M	1 M
0	0		0	0	0	0	0	0
15	0.0034	0		0.37	0.31	0.50	0.16	0.26
17			0.20					
30	0.0087	0.29	0.32	0.68	0.65	0.76	0.48	0.57
45	0.0103	0.35	0.52	0.92	0.98	1.06	0.82	0.80
60	0.0145	0.48	0.73	1.15	1.24	1.36	1.16	1.07
90		0.65	1.13	1.70	1.93	1.90	1.80	1.65
97	0.0247							
120		0.83	1.44	2.16	2.50		2.47	2.18
123	0.0321					2.53		

La velocidad de lixiviación del oro, expresada en moles/(m<sup>2</sup> s), se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos a las diferentes concentraciones de ácido, las rectas se muestran en la figura 76.



**Figura 76.** Moles de oro lixiviados por unidad de superficie con el tiempo a distintas concentraciones de ácido

Las concentraciones de ozono determinadas para todo el rango de concentraciones estudiado, presentan valores similares, como puede verse en la tabla 34.

**Tabla 34.** Valores de las velocidades de lixiviación del oro, concentraciones de ozono y constantes cinéticas a diferentes concentraciones de protones.

[H <sup>+</sup> ] (mol/L)	(moles Au/(m <sup>2</sup> s)) * 10 <sup>5</sup>	[O <sub>3</sub> ] (mol/L) * 10 <sup>4</sup>	k (m/s) * 10 <sup>5</sup>
pH=5.67	0.04	6.09	
pH=4	1.20	5.32	
pH=3.1	2.05	4.91	
0.01	2.95	5.45	8.12
0.05	3.48	5.64	9.26
0.1	3.30	6.00	8.25
0.5	3.53	5.14	10.31
1	3.02	4.95	9.14

No se calcularon las constantes cinéticas para los experimentos realizados a muy baja concentración de H<sup>+</sup>, puesto que al disminuir la acidez, la constante cinética se ve cada vez más afectada por la concentración de H<sup>+</sup> y menos por la de O<sub>3</sub>.

Como muestra la figura 77, en condiciones de muy baja acidez ( $[H^+] \ll 0.01M$ ), la velocidad de lixiviación del oro disminuye drásticamente con la concentración del protón en el medio. En estas condiciones, el protón deja de estar en exceso (con un orden de concentración similar o inferior al del ozono) y la reacción del oro con ozono -que requiere del consumo de protones [59]-, se ve muy dificultada.

Contrariamente, en concentraciones superiores de ácido (0.05-0.5M), no se observan grandes diferencias entre las velocidades de lixiviación obtenidas, aunque parece existir una tendencia de las velocidades a disminuir a concentraciones muy superiores (1M), este efecto estaría relacionado con la disminución de la solubilidad de ozono y el probable aumento de la viscosidad de la solución. De acuerdo con la figura 78, en este intervalo de acidez la constante de velocidad tampoco se ve significativamente afectada por la  $[H^+]$  en el medio.

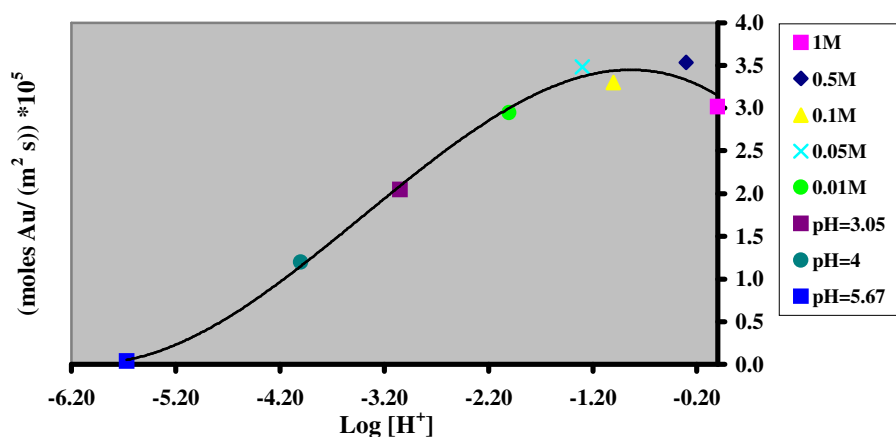


Figura 77. Efecto de la acidez en la velocidad de lixiviación del oro

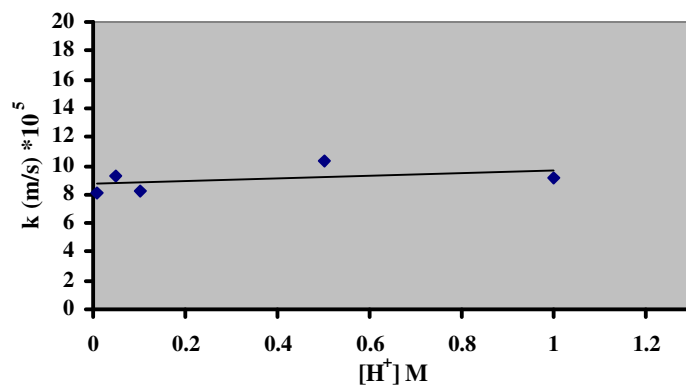


Figura 78. Dependencia de las constantes de velocidad con la concentración de ácido (intervalo de altas concentraciones)

### 6. Efecto de la concentración de cloruro

Se estudió igualmente el efecto de la concentración del complejante en la velocidad de lixiviación del oro con ozono. Las condiciones experimentales fueron:

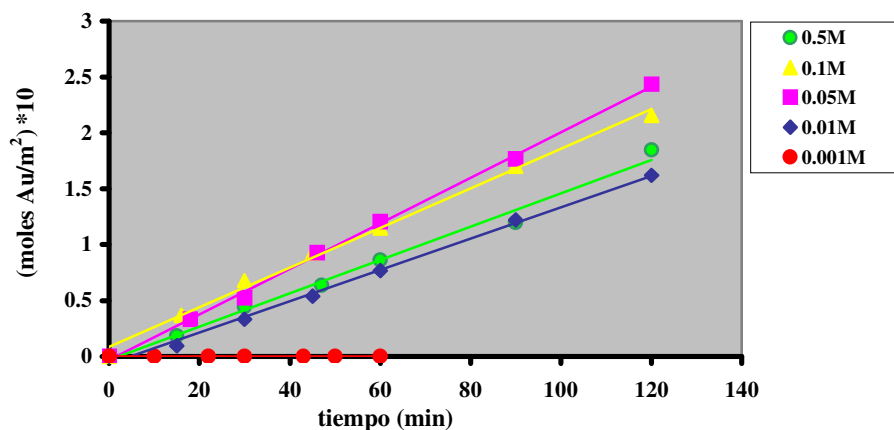
Lámina de oro de 21.1 cm<sup>2</sup> de superficie  
 Volumen de solución: 500 cm<sup>3</sup>  
 Temperatura: 24±1°C  
 [H<sup>+</sup>]:0.01M  
 [Cl<sup>-</sup>]:0.001M, 0.01M, 0.05M, 0.1M y 0.5M  
 Caudal de gases: 21.5 L/h  
 P<sub>O<sub>3</sub></sub>: 0.049 atm; P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 0.95 atm  
 Velocidad de agitación: 900 min<sup>-1</sup>

Los resultados del estudio del efecto concentración de cloruro se recogen en la tabla 35 y en la figura 79, en la que se representan los moles de oro lixiviados por unidad de superficie para las diversas concentraciones de cloruro ensayadas.

**Tabla 35.** Moles de Au lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y a diferentes concentraciones de cloruros.

tiempo (min)	(moles Au/ m <sup>2</sup> ) *10				
	0.001M	0.01M	0.05M	0.1M	0.5M
0	0	0	0	0	0
10	5.2*10 <sup>-4</sup>				
15		0.10		0.37	0.19
18			0.33		
22	6.3*10 <sup>-4</sup>				
30		0.33	0.53	0.68	0.45
43	1.98 *10 <sup>-3</sup>				
45		0.54	0.93	0.92	
47					0.64
50	1.42 *10 <sup>-3</sup>				
60	2.19 *10 <sup>-3</sup>	0.77	1.21	1.15	0.86
90		1.22	1.77	1.70	1.20
120		1.62	2.44	2.16	1.85

La velocidad de lixiviación del oro, expresada en moles/(m<sup>2</sup> s), se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos para las diferentes concentraciones de cloruro. Las rectas se muestran en la misma figura 79.



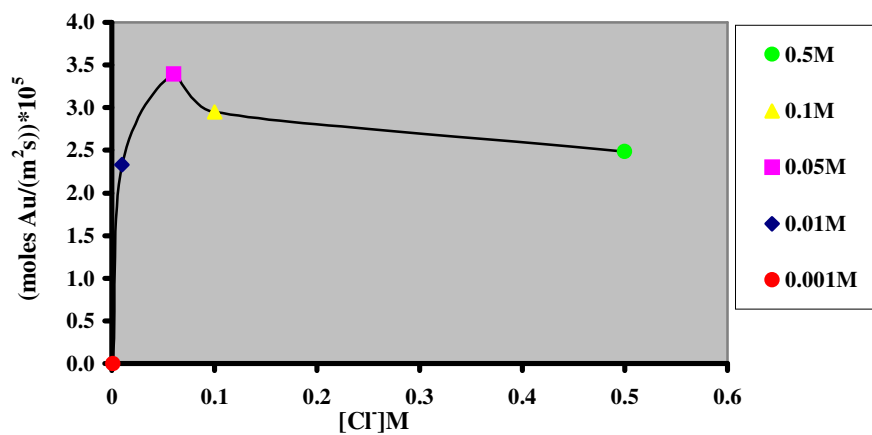
**Figura 79.** Moles de oro lixiviados por unidad de superficie con el tiempo a distintas concentraciones de cloruros

Como se muestra en la figura 80, la velocidad de lixiviación del oro con ozono se ve poco afectada en el intervalo de concentración de cloruro de 0.01-0.5M, alcanzándose la máxima velocidad de 3.39 moles/(m<sup>2</sup> s) para una concentración de 0.05M. No obstante, a una concentración de cloruro de 10<sup>-3</sup>M, la velocidad de lixiviación del oro experimenta una reducción drástica. Este hecho parece indicar que el ión cloruro actúa de agente despasivante, de manera que en su ausencia o a muy bajas concentraciones, se produce la pasivación de la lámina de oro y en consecuencia la reacción de lixiviación con ozono queda inhibida.

La concentración de ozono en el medio, presenta valores similares para todas las concentraciones de cloruro ensayadas y por lo tanto ésta no tiene efecto sobre la velocidad de extracción del oro, en la tabla 36 se muestran los respectivos valores, junto con las velocidades obtenidas.

**Tabla 36.** Valores de las velocidades de lixiviación del oro y concentraciones de ozono para diferentes concentraciones de cloruros.

[Cl <sup>-</sup> ] (mol/L)	(moles Au/(m <sup>2</sup> s)) *10 <sup>5</sup>	[O <sub>3</sub> ] (mol/L) *10 <sup>4</sup>
0.001	0.0001	-
0.01	2.33	6.2
0.05	3.39	6.0
0.1	2.95	5.5
0.5	2.48	6.6



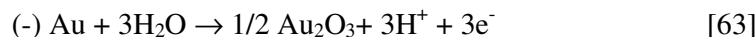
**Figura 80.** Efecto de la concentración de cloruro sobre la velocidad de lixiviación del oro

### 7. Modelo de lixiviación del oro

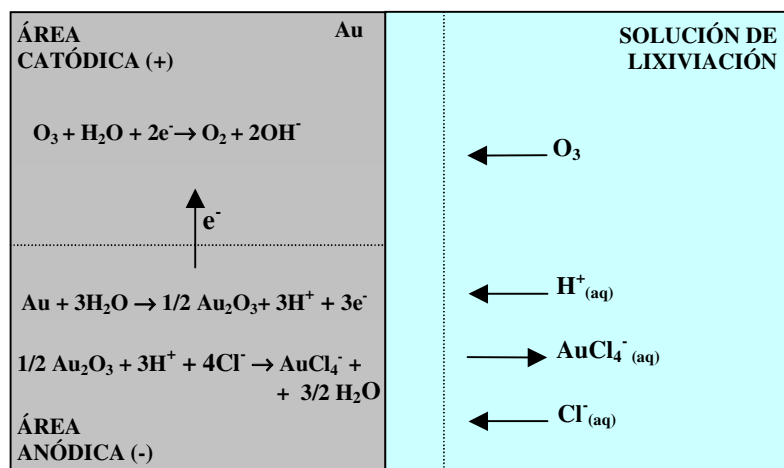
Se parte de un mecanismo electroquímico del tipo esquematizado en la figura 81. En el área catódica se produce la reducción del ozono según:



Mientras que en el área anódica, se produce la oxidación del oro<sup>(40)</sup>:



El proceso anódico formaría una capa pasiva de óxido cuya disolución requeriría la acción del  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ :



**Figura 81.** Esquema del proceso electroquímico de la lixiviación del oro con ozono

De acuerdo con los resultados experimentales, existe una concentración mínima, umbral de ión  $\text{Cl}^-$ , situada entre  $10^{-3}$ - $10^{-2}$ M, por debajo de la cual no se produce despasivación y la lixiviación queda inhibida.

Para concentraciones de cloruro  $\geq 10^{-2}\text{M}$ , la lixiviación de la capa sería rápida y al ser mucho más elevada la concentración de cloruro que la concentración máxima posible de ozono ( $\sim 10^{-4}\text{M}$ ), el transporte del ión cloruro no sería en ningún caso etapa controlante. En estas condiciones, el proceso podría estar básicamente controlado por el transporte de ozono o del ión hidronio.

Si:

La velocidad de transporte de  $\text{O}_3$  es:

$$v_+ = k_{\text{O}_3} [\text{O}_3] A_+ \quad [50]$$

Y la velocidad de transporte del ión  $\text{H}^+$  es:

$$v_- = k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] A_- \quad [51]$$

En estado estacionario, para  $[\text{Cl}^-] \geq 10^{-2}\text{M}$  tenemos:

Velocidad de lixiviación del oro =  $2/3$  velocidad de transporte de  $\text{O}_3$  =  $1/3$  velocidad de transporte del  $\text{H}^+$ .

$$2/3 k_{\text{O}_3} [\text{O}_3] A_+ = 1/3 k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] A_- \quad [65]$$

Como el área total es:

$$A = A_+ + A_-$$

$$A_- = \frac{2/3 A k_{\text{O}_3} [\text{O}_3]}{1/3 k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + 2/3 k_{\text{O}_3} [\text{O}_3]} \quad [66]$$



Resultando una velocidad de lixiviación del oro de:

$$\text{Velocidad} = \frac{2 A k_{O_3} k_{H^+} [O_3] [H^+]}{3 k_{H^+} [H^+] + 6 k_{O_3} [O_3]} \quad [67]$$

- ♣ Si  $[H^+] \gg [O_3]$ , como es el caso de la mayoría de los experimentos realizados para el estudio cinético del oro:

$$\text{Velocidad de lixiviación del oro} = 2/3 k_{O_3} [O_3] A \quad [68]$$

Tal como se observa experimentalmente en la figura 76 para  $[H^+] > 10^{-3}$ , esto es cuando  $[H^+] > 10 [O_3]$ . Bajo un control por transporte, dicha ecuación [68] se corresponde totalmente con la ecuación [62] deducida en base un control por transporte, y empleada para el cálculo de las constantes cinéticas. No obstante, bajo un control mixto, deberá tenerse en cuenta que la constante de velocidad así calculada [62], no es una constante de transporte pura, sino que presenta un cierto componente químico, aunque eso sí minoritario.

- ♣ Cuando la  $[H^+] \sim [O_3]$ , esto es a pH=3 - 4, la velocidad de reacción depende de la concentración de protón, como se observa en la misma figura 76, llegando a ser de orden uno respecto al ión hidronio para pH > 4, ya que en estas condiciones  $[H^+] \ll [O_3]$ , y la ecuación de velocidad se transforma en:

$$\text{Velocidad de lixiviación del oro} = 1/3 k_{H^+} [H^+] A \quad [69]$$

Se ha comentado que para  $[Cl^-] \gg 10^{-2}$  M, la velocidad de reacción es poco sensible a la concentración de cloruro. Sin embargo, existe un pequeño máximo de velocidad de reacción a concentraciones entre  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  M, decreciendo ligeramente la velocidad de reacción a concentraciones superiores, como se observa en la figura 80. Para dilucidar si este máximo esta asociado a la presencia de otras especies en el sistema se ha realizado el estudio del siguiente apartado.

## 8. Especies oxidantes

Se realizó un estudio cualitativo para determinar las especies mayoritarias presentes en el medio de reacción utilizado para la lixiviación del oro y el paladio<sup>(39)</sup> y confirmar así la participación de las mismas en la lixiviación de dichos metales.

A priori el ozono parece ser la especie responsable de la lixiviación, sin embargo en un medio clorurado bien podría éste oxidar el cloruro a cloro, y ser éste el último responsable parcial o total de la lixiviación del oro y paladio. Con el propósito de determinar la posible formación de  $\text{Cl}_2$  o  $\text{HClO}$  cuando se disuelve ozono en un medio que contiene  $\text{H}^+/\text{Cl}^-$ , se emplearon dos tipos de métodos: yodometría y absorción ultravioleta.

A) Determinación de la concentración de  $\text{Cl}_2 + \text{HClO}$  en distintos medios  $\text{H}^+/\text{Cl}^-$  mediante el método de yodometría

Para medir la concentración de oxidante total en el medio, se tomó una muestra de solución, se añadió a una solución de yoduro en presencia de ácido y se valoró con una solución de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Para determinar que contenido de oxidante total correspondía a  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HClO}$  (o otros oxidantes distintos al ozono), se tomó otra muestra y se añadió a una solución que contenía  $\text{NaOH}$  (0.1M o 0.2M) para descomponer el ozono presente. Después de aproximadamente 5 minutos, se le añadió una solución de yoduro en ácido, este último para neutralizar la solución de  $\text{NaOH}$  y permitir la oxidación de yoduro (4 ml). La solución resultante se valoró con  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Los resultados obtenidos para los distintos medios clorurados se muestran en la tabla 37.

Para todos los medios clorurados estudiados la concentración de  $\text{Cl}_2 + \text{HClO}$ , no fue en ningún caso superior a  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

**Tabla 37.** Valores de concentración de oxidante total y de Cl<sub>2</sub>/HClO para distintos medios clorurados obtenidos mediante yodometría con S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (0.02M).

[Cl <sup>-</sup> ] (mol/L)	[oxidante] * 10 <sup>4</sup> (mol/L)	[Cl <sub>2</sub> +HClO]*10 <sup>5</sup> (mol/L)
0.5	6.6	< 2
0.05	6.0	< 3
0.01	6.2	< 2
0.001	4.9	< 1
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 0.01M		
[NaOH]= 0.1M		
Oxidante= O <sub>3</sub> +Cl <sub>2</sub> +HClO		

El mismo estudio se realizó para medios con distintos niveles de concentración de protón. En este caso, la concentración de Cl<sub>2</sub> + HClO fue < 3 \*10<sup>-5</sup> mol/L para [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] inferiores o iguales a 0.1 mol/L y < 9 \*10<sup>-5</sup> mol/L para medios de acidez superior, como se muestra en la tabla 38.

**Tabla 38.** Valores de concentración de oxidante total y de Cl<sub>2</sub>/HClO para medios de distinta acidez obtenidos mediante yodometría con S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (0.02M).

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[oxidante] * 10 <sup>4</sup> (mol/L)	[Cl <sub>2</sub> +HClO]*10 <sup>5</sup> (mol/L)
0.05	4.0	< 3
0.1	4.9	< 3
0.5	4.2	< 5
1	3.6	< 9
[Cl <sup>-</sup> ]= 0.1M		
[NaOH]= 0.2M		
Oxidante= O <sub>3</sub> +Cl <sub>2</sub> +HClO		

B) Determinación de las especies presentes en el medio de reacción mediante el método de absorción ultravioleta

Se aplicó la técnica UV, a varias muestras representativas de los medios empleados en el estudio cinético del oro/paladio con ozono, con el propósito de hallar picos de absorbancia característicos de las principales especies presentes en el medios y facilitar así su detección y seguimiento.

Se registró por UV una solución de ozono (26.6 ppm) disuelta en ácido sulfúrico 0.1M. El espectro obtenido para esta muestra presenta un pico de absorbancia característico del ozono en la región de 259-260 nm<sup>(37)</sup>. La figura 82 muestra el pico encontrado y su evolución a tiempos cortos, como se observa la absorbancia, disminuye paulatinamente con el tiempo. Este descenso se corresponde con una disminución de la concentración de ozono, puesto que de acuerdo con la ley de Lambert-Beer la intensidad de la absorción es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente (c) y a la longitud de paso óptico (l):

$$I_o = I_t 10^{\epsilon cl} \quad [70]$$

Aplicando logaritmos decimales, la absorbancia resulta:

$$A = \log I_o / I_t = \epsilon cl \quad [71]$$

Dónde:

A: absorbancia

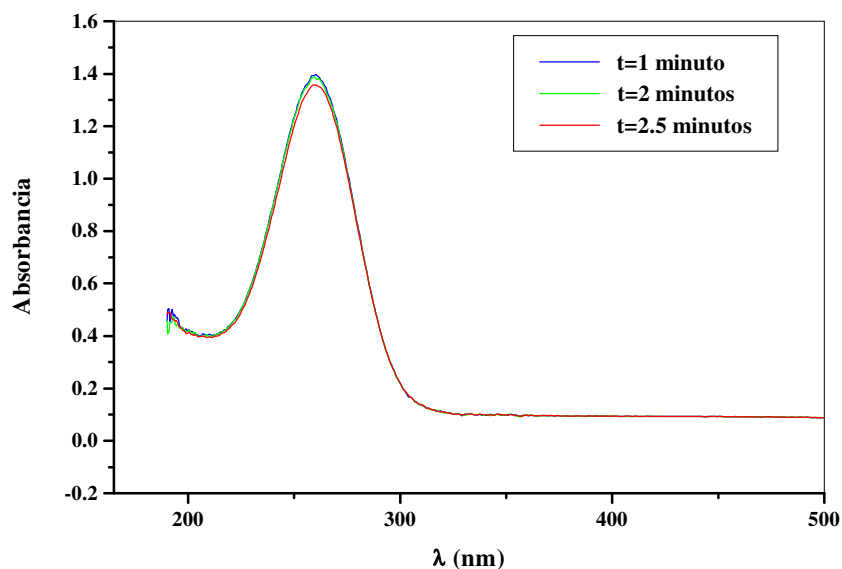
I<sub>t</sub>: intensidad que atraviesa la celda de absorción que contiene la muestra (transmitida)

I<sub>o</sub>: intensidad que atraviesa la celda de absorción que contiene la referencia

c: concentración de la especie absorbente(M)

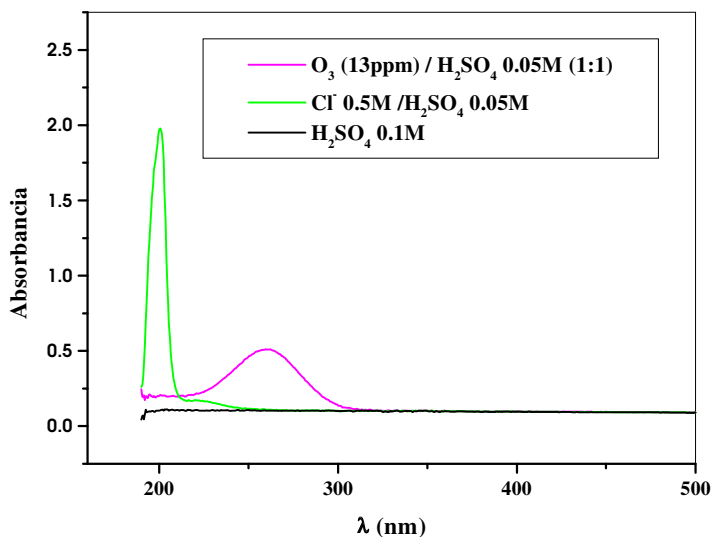
l: anchura interior de la celda de absorción (paso óptico) (cm)

ε: absortividad molar (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)



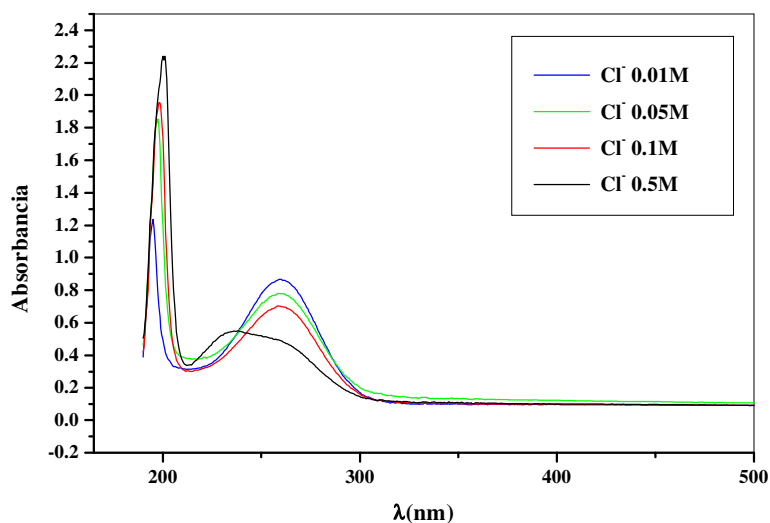
**Figura 82.** Espectro UV de una solución de ozono saturada (26.6 ppm) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M

La figura 83 muestra el espectro registrado para una solución clorurada ( $\text{NaCl}$  0.5M) en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M y el espectro de una solución de ozono (13ppm) en idénticas condiciones de ácido. El pico de absorbancia de  $\text{Cl}^-$  se encuentra localizado a  $\sim 200$  nm, es decir a  $\lambda$  inferiores al pico de ozono.



**Figura 83.** Espectro UV correspondiente a los picos de absorbancia de  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$  0.5M) y ozono (13ppm) en medio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.05M)

Para detectar la posible formación de cloro cuando se inyecta ozono gas a soluciones de  $\text{Cl}^-$ , se registraron varios espectros de la misma solución de ozono (26 ppm) a distinta concentración de cloruro, estos aparecen representados en la figura 84.



**Figure 84.** Espectro UV después de 1 minuto para varias soluciones de ozono saturadas (26 ppm) de diferente concentración de  $\text{Cl}^-$

Los resultados indican que a  $[\text{Cl}^-] < 0.1\text{M}$  no hay formación de cloro o de cualquier otro compuesto detectable por la técnica ultravioleta y los picos de absorbancia del ozono y  $\text{Cl}^-$  son claramente diferenciados. Sin embargo, a  $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{M}$  se detecta junto el pico de ozono, un pico nuevo a  $\sim 232\text{nm}$ .

Para confirmar que este pico se debe al ácido hipocloroso, se registraron por UV los espectros de varias soluciones de cloro a distinta concentración, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M. El espectro de  $\text{Cl}_2$  presenta dos picos diferenciados a  $\sim 232\text{ nm}$  y  $310\text{ nm}$ , tal como puede observarse en la figura 85. El pico de  $232\text{ nm}$  corresponde al ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) y es debido al equilibrio del  $\text{Cl}_2$  acuoso [72] y el de  $310\text{ nm}$  pertenece propiamente al  $\text{Cl}_2$ <sup>(38)</sup>.



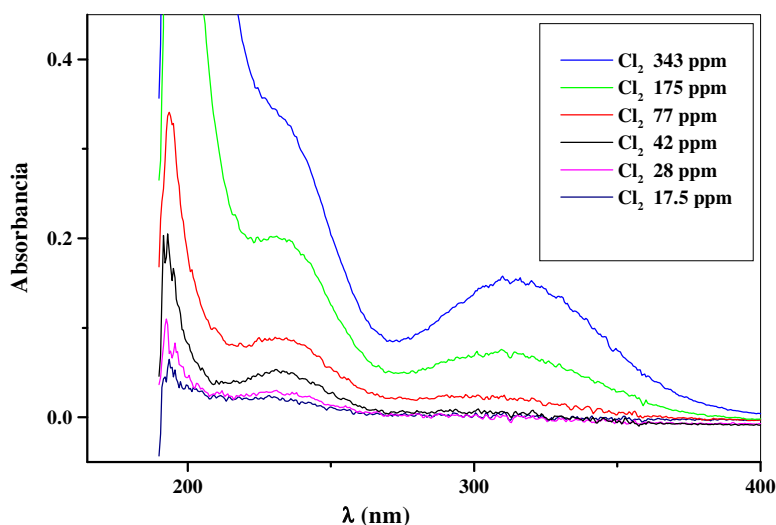
Las concentraciones aproximadas de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HClO}$  para las diversas soluciones estudiadas se dan en la tabla 39.

A altas concentraciones de  $\text{Cl}_2$ , el pico correspondiente al cloro es fácilmente detectable por UV, no obstante, a bajas concentraciones el único pico observado es el correspondiente al  $\text{HClO}$ . Por lo tanto, el pico observado en la anterior figura 84 para  $[\text{Cl}^-]=0.5\text{M}$  podría bien ser debido a la presencia en el medio de  $\text{HClO}$ . Será por tanto, aconsejable trabajar a bajas concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y evitar la posible formación de  $\text{HClO}$  y el consecuente consumo de ozono. Por otra parte, el hecho que la velocidad de reacción disminuya ligeramente a alta concentración de cloruro, podría atribuirse a la destrucción parcial del ozono y formación de ácido hipocloroso.

**Tabla 39.** Concentraciones de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HClO}$  para distintas soluciones de cloro en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M.

$[\text{Cl}_2]_{\text{tot}} * 10^4$ (mol/L)	$[\text{Cl}_2]$ ppm	$[\text{HClO}]$ ppm
48.3	143	147.9
24.6	53.1	90.13
10.8	14.1	46.49
5.9	4.92	27.42
3.9	2.35	18.97
2.5	0.98	12.22

$[\text{H}_2\text{SO}_4]= 0.1\text{M}$   
Considerando una constante de acidez de  $(K_a)= 3.94 * 10^{-4}$



**Figura 85.** Espectro UV de distintas soluciones de cloro

### 9. Comparación de la lixiviación del oro con la de lixiviación de la plata y el paladio

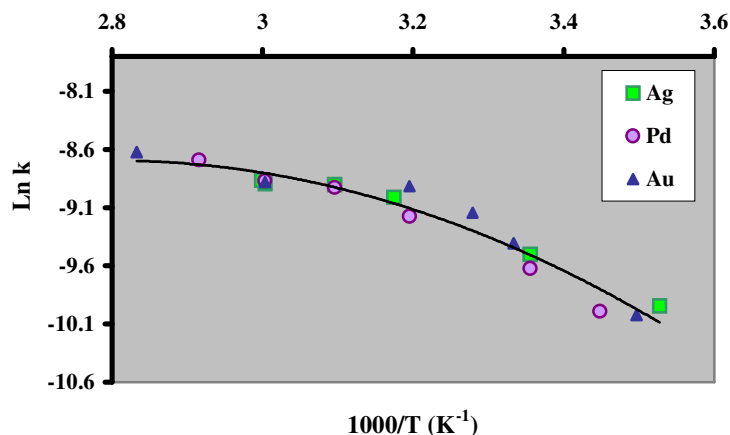
Se comparó la lixiviación del oro con la lixiviación también con ozono de otros dos metales nobles: la plata y el paladio. De acuerdo con los resultados obtenidos, todos ellos parecen estar básicamente controlados por transferencia de ozono acuoso.

La gráfica de Arrhenius de la figura 86 muestra un comportamiento muy similar en la lixiviación de los metales tratados a distintas temperaturas. A temperaturas superiores a 30°C, se obtienen energías de activación < 20 kJ/mol, lo que confirma un control general por transporte. Sin embargo, es evidente también una tendencia general de los tres metales, y especialmente en caso del oro, a un control de tipo mixto transporte-químico a bajas temperaturas. La tabla 40 muestra las constantes cinéticas obtenidas para los tres metales a las distintas temperaturas de estudio.

**Tabla 40.** Valores de las constantes cinéticas obtenidas en la lixiviación de la plata, del paladio y oro a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$k_{Ag}(m/s)*10^5$	$k_{Pd}(m/s)*10^5$	$k_{Au}(m/s)*10^5$
11	4.80		
13			4.43
17		4.58	
25	7.46	6.63	
27			8.20
32			10.7
40		10.4	13.4
42	12.2		
50	13.6	13.3	
60	13.7	14.1	13.9
61	14.2		
70		16.8	
80			18.0





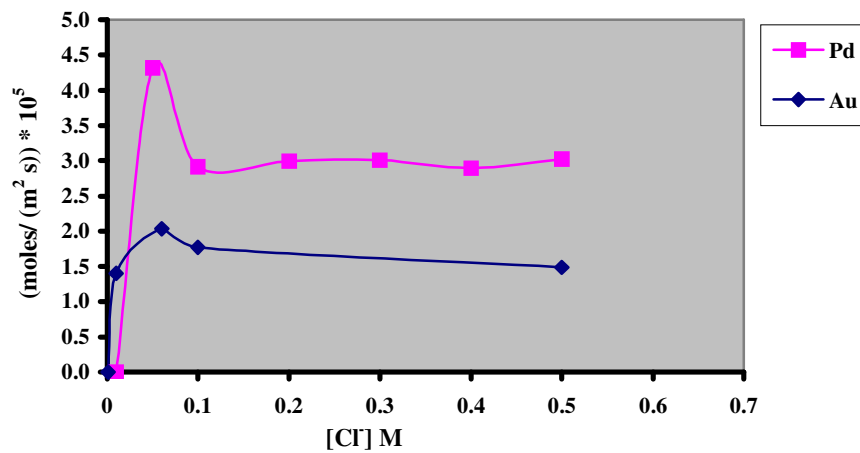
**Figura 86.** Representación de Arrhenius para la lixiviación de la plata, el paladio y el oro con ozono (Au y Pd en medio de 0.05M y 0.1 M de Cl<sup>-</sup> respectivamente)

Otro factor que merece la pena comparar, es el papel del ión cloruro en la lixiviación del oro y el paladio, donde la presencia de este ión es indispensable para que la reacción tenga lugar. Los resultados de la tabla 41 parecen indicar que en ambos casos el ión cloruro actúa como agente despasivante y a altas concentraciones de cloruros, no existe prácticamente efecto en la velocidad de lixiviación del oro y el paladio. Dichas velocidades presentan valores muy similares en el rango de concentraciones estudiado, con un valor máximo para ambos correspondiente a una concentración de cloruro de ~0.05M, tal como muestra la figura 87.

Una diferencia, sin embargo, en la lixiviación del oro y el paladio es la concentración umbral de cloruro para despasivar. En el oro, ésta se sitúa entre  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M, mientras que en el paladio se sitúa entre  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  M. Ello es consistente con fenómenos de despasivación específicos de cada metal y que dependerían únicamente de la naturaleza de la capa pasiva en cada caso.

**Tabla 41.** Velocidades de lixiviación del oro y paladio obtenidas para diferentes concentraciones de cloruros.

[Cl <sup>-</sup> ] (mol/L)	(moles Au/(m <sup>2</sup> s)) *10 <sup>5</sup>	(moles Pd/(m <sup>2</sup> s)) *10 <sup>5</sup>
0.001	0	
0.01	2.33	0
0.05	3.39	4.31
0.1	2.95	2.92
0.2		3.00
0.3		3.01
0.4		2.89
0.5	2.48	3.02



**Figura 87.** Comparación del efecto de la concentración de cloruro sobre la velocidad de lixiviación del paladio y oro

### III.3. ESTUDIO DE PRODUCTIVIDAD

A partir de los resultados obtenidos en el estudio cinético del oro y la plata con ozono, juntamente con los datos conocidos de la lixiviación del paladio<sup>(39)</sup>, se realizó un estudio orientativo de la productividad de dichos metales cuando se lixivian con ozono, valorándose así el coste energético y su precio de mercado.

#### III.3.1. Determinación del consumo eléctrico

Para la determinación del consumo eléctrico a las distintas presiones parciales de ozono de trabajo, se procedió según la metodología descrita en el apartado II.4. La determinación del caudal másico para cada una de las presiones, se llevó a cabo en las siguientes condiciones experimentales:

Medio: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25

Volumen de solución: 500 cm<sup>3</sup>

Temperatura: 24±1°C

Caudal de gases: 21.5 L/h

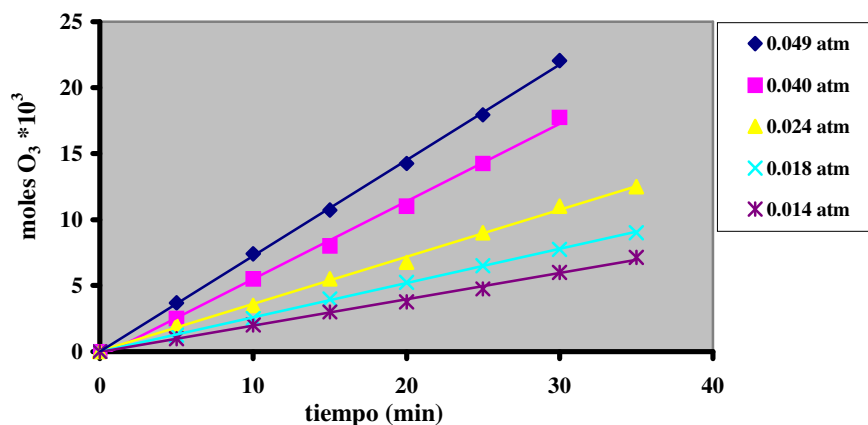
P<sub>O<sub>3</sub></sub>: 0.014 atm, 0.018 atm, 0.024 atm, 0.040 atm y 0.049 atm

P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 0.99 atm, 0.98 atm, 0.98 atm, 0.96 atm y 0.95 atm

Velocidad de agitación: 700 min<sup>-1</sup>

La figura 88 muestra los moles de ozono producidos a distintos tiempos para las diversas presiones, los caudales másicos correspondientes se obtuvieron de las regresiones respectivas. La productividad de ozono se incrementa notablemente con la presión parcial de ozono, y la máxima de  $7.25 \cdot 10^{-4}$  moles O<sub>3</sub>/min se obtiene con una mezcla O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> de 4.9% molar de ozono.

La tabla 42 muestra los caudales másicos obtenidos y las concentraciones de ozono alcanzadas en el medio de medida, para las distintas presiones parciales de ozono, estos valores de productividad están corregidos para un caudal total de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> de 60 L/h.



**Figura 88.** Producción de ozono a las distintas presiones parciales de ozono

**Tabla 42.** Productividad de ozono y concentración de ozono en el medio a las distintas presiones parciales de trabajo.

$P_{O_3}$ (atm)	$q$ (moles $O_3$ /min) $\cdot 10^3$	$q$ (kg $O_3$ /h) $\cdot 10^3$	$[O_3]$ (moles/L) $\cdot 10^4$
0.049	2.02	5.83	5.45
0.040	1.64	4.73	3.91
0.024	1.00	2.87	2.46
0.018	0.72	2.08	1.77
0.014	0.56	1.61	1.41

El consumo eléctrico del aparato por unidad de tiempo a las distintas presiones parciales se calculó mediante la ecuación [31], considerando un voltaje de 220 V. Las intensidades empleadas para el cálculo fueron las indicadas por el aparato de ozonización en la generación de las distintas presiones parciales de ozono (0.01-0.45A).

A partir de la relación entre el consumo eléctrico por unidad de tiempo y la productividad de ozono total se determinó el consumo eléctrico en función de la cantidad de ozono generada, éste se recogen en la tabla 43. El consumo eléctrico por kilogramo de ozono producido presenta valores muy similares para las distintas presiones parciales, este valor oscila entre 9-17.

**Tabla 43.** Consumo eléctrico para cada presión parcial de ozono generada en un ozonizador a escala de laboratorio

$P_{O_3}$ (atm)	Consumo eléctrico unidad de tiempo (kW *10 <sup>3</sup> )	Productividad de O <sub>3</sub> q (Kg O <sub>3</sub> /h)*10 <sup>3</sup>	Consumo eléctrico (kW h/kgO <sub>3</sub> )
0.049	99	5.83	17
0.040	66	4.73	14
0.024	44	2.87	15
0.018	18	2.08	9
0.014	15	1.61	10

Para ozonizadores a escala industrial el consumo eléctrico se sitúa en <sup>(33)</sup>:  
12-18 kW h/kgO<sub>3</sub> para  $P_{O_3}$ : 0.051-0.092 atm

### III.3.2. Productividad de la plata, el paladio y el oro

De la comparación del consumo eléctrico por kilogramo de ozono, y las velocidades obtenidas en los estudios cinéticos de lixiviación de la plata, el paladio y oro a distintas presiones parciales, se concluye que las mayores productividades se alcanzan cuando se opera con gases de mayor porcentaje volumétrico de ozono.

Al trabajar con presiones parciales elevadas, la productividad de los tres metales se incrementa considerablemente, mientras que el consumo eléctrico por kilogramo de ozono producido aumenta menos, como así lo muestran los datos de la tabla 44.

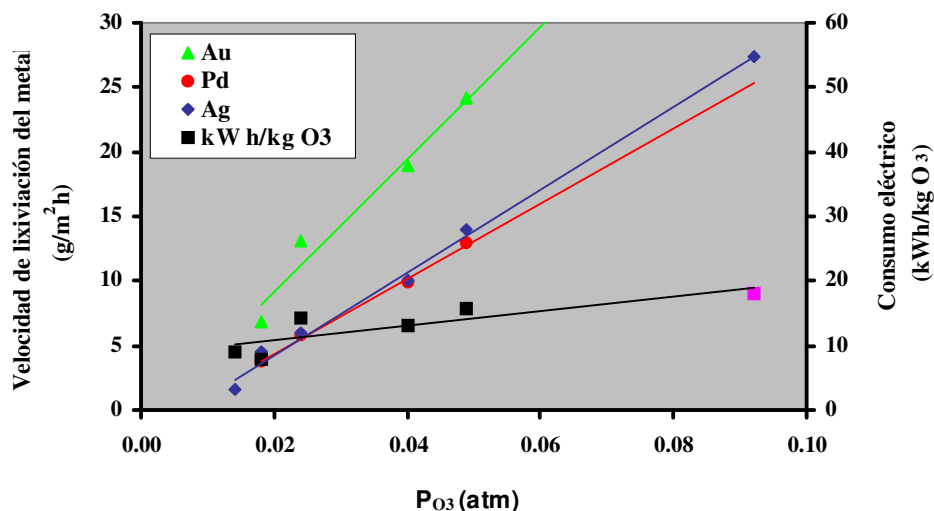
En la figura 89 se ha representado mediante un gráfico de doble eje, la evolución de las velocidades de lixiviación y del consumo eléctrico (eje de ordenadas) frente la presión parcial de ozono (eje de abcisas). Por lo tanto a escala de laboratorio ( $P_{O_3}$  de 0.01-0.05 atm), la presión parcial óptima se situará entorno a 0.05 atm, a escala industrial ( $P_{O_3}$  de 0.05-0.09 atm) probablemente se situará en 0.09 atm.

**Tabla 44.** Velocidades de lixiviación de la plata, el paladio y el oro, y consumo eléctrico a las distintas presiones parciales de ozono.

$P_{O_3}$ (atm)	g Ag/(m <sup>2</sup> h)	g Pd/(m <sup>2</sup> h)	g Au/(m <sup>2</sup> h)	Consumo eléctrico(kW h/(kgO <sub>3</sub> ))
0.092	27 <sup>1</sup>	25 <sup>1</sup>	46 <sup>1</sup>	18 <sup>2</sup>
0.049	14	13	24	17
0.040	10	9.9	19	14
0.024	5.9	5.8	13	15
0.018	4.5	3.7	6.9	9
0.014	1.6			10

<sup>1</sup>Valores extrapolados (escala industrial)

<sup>2</sup>Dato bibliográfico para ozonizador industrial (0.092 atm)



**Figura 89.** Comparación de las velocidades de lixiviación de la plata, el paladio y el oro y consumo eléctrico para las distintas presiones parciales de ozono (el consumo eléctrico a 0.092 atm corresponde a un valor bibliográfico de ozonizadores a escala industrial)

A partir de las velocidades de lixiviación de los tres metales con ozono y de su respectivas estequiometrías se determinó el consumo de ozono (kg) por unidad de superficie del metal (m<sup>2</sup>) y hora, y considerando el consumo eléctrico por kilogramo de ozono, se obtuvo el consumo energético por unidad de superficie de metal y hora (kW h/(m<sup>2</sup> h)).

Considerando el coste del consumo energético y el precio de metal en el mercado, se calculó la productividad en  $\bullet$  por unidad de superficie de metal y hora. Los valores de productividad de la plata, el paladio y el oro se recogen en las tablas 45, 46 y 47 respectivamente y se han representado en la figura 90. Como puede apreciarse, los precios de mercado de estos metales compensan sobradamente los costes de generación de ozono y permiten importantes beneficios económicos.

**Tabla 45.** Velocidad de producción de Ag, consumo O<sub>3</sub> estequiométrico, consumo energético y productividad de la plata a las diferentes presiones parciales de ozono.

P <sub>O<sub>3</sub></sub> (atm)	Productividad Ag (g Ag/(m <sup>2</sup> h))	Consumo O <sub>3</sub> estequiométrico (g O <sub>3</sub> /(m <sup>2</sup> h))	Consumo energético (kWh/(m <sup>2</sup> h))	Productividad <sup>2</sup> ( $\bullet$ /(m <sup>2</sup> h))
0.092	27 <sup>1</sup>	12	0.219	4.4
0.049	14	6.2	0.106	2.2
0.040	10	4.4	0.062	1.6
0.024	5.9	2.6	0.039	0.9
0.018	4.5	2.0	0.018	0.7
0.014	1.6	0.7	0.007	0.3

<sup>1</sup>Valor extrapolado (escala industrial)

<sup>2</sup>Considerando un valor de 0.16 $\bullet$ /gAg y 0.06 $\bullet$ /kWh

**Tabla 46.** Velocidad de producción del Pd, consumo O<sub>3</sub> estequiométrico, consumo energético y productividad del paladio a las diferentes presiones parciales de ozono.

P <sub>O<sub>3</sub></sub> (atm)	Productividad Pd (g Pd/(m <sup>2</sup> h))	Consumo O <sub>3</sub> estequiométrico (g O <sub>3</sub> /(m <sup>2</sup> h))	Consumo energético (kWh/(m <sup>2</sup> h))	Productividad <sup>2</sup> ( $\bullet$ /(m <sup>2</sup> h))
0.092	25 <sup>1</sup>	11	0.205	253
0.049	13	5.9	0.100	130
0.040	9.9	4.5	0.062	99
0.024	5.8	2.6	0.039	58
0.018	3.7	1.7	0.015	37

<sup>1</sup>Valor extrapolado (escala industrial)

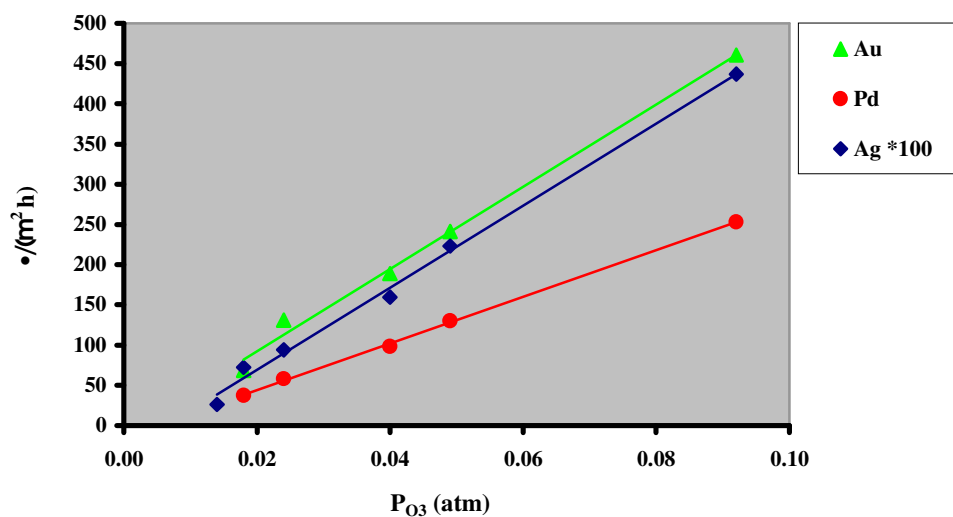
<sup>2</sup>Considerando un valor de 10 $\bullet$ /gPd y 0.06 $\bullet$ /kWh

**Tabla 47.** Velocidad de producción del Au, consumo, consumo O<sub>3</sub> estequiométrico, consumo energético y productividad del oro a las diferentes presiones parciales de ozono.

P <sub>O<sub>3</sub></sub> (atm)	Productividad Au (g Au/(m <sup>2</sup> h))	Consumo O <sub>3</sub> estequiométrico (g O <sub>3</sub> /(m <sup>2</sup> h))	Consumo energético (kWh/(m <sup>2</sup> h))	Productividad <sup>2</sup> (g/(m <sup>2</sup> h))
0.092	46 <sup>1</sup>	17	0.303	461
0.049	24	8.8	0.150	241
0.040	19	6.9	0.097	189
0.024	13	4.8	0.072	131
0.018	6.9	2.5	0.023	69

<sup>1</sup>Valor extrapolado (escala industrial)

<sup>2</sup>Considerando un valor de 10 g Au y 0.06 kWh



**Figura 90.** Productividad de la plata, el oro y el paladio para distintas presiones parciales de ozono.