



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**DISEÑO DE UN PROCESO DE
PRECIPITACIÓN FRACCIONADA, Y LA
IMPLEMENTACIÓN DE SU SISTEMA DE
CONTROL DE pH, PARA LA
RECUPERACIÓN DE METALES EN UN
EFLUENTE MINERO**

AUTOR: JOSE LUIS NÁCHER CIVERA

TUTORA: Dr. MONTSERRAT GARCÍA GABALDÓN

COTUTOR: Dr. JUAN JOSÉ GINER SANZ

Curso Académico: 2019-20

AGRADECIMIENTOS

“Quiero aprovechar la ocasión para agradecer el apoyo de mis familiares y de mis amigos, por el apoyo que me han brindado durante mis estudios universitarios.

Asimismo, me gustaría agradecer a mis tutores de TFG, Juanjo y Montse, por su ayuda constante y disponibilidad que han mostrado siempre que han surgido problemas.

RESUMEN

En este trabajo, se ha diseñado un sistema de recuperación que separa los principales metales de un efluente minero. En este caso, se ha considerado la técnica de precipitación fraccionada, con el objeto de poder separar y recuperar los metales de interés de dicho efluente.

En primer lugar, se ha elaborado un modelo dinámico del sistema de precipitación completo, que se ha implementado con la herramienta MATLAB® y su aplicación gráfica Simulink®. Una vez validado, dicho modelo se ha empleado para el diseño del proceso de precipitación fraccionada empleando como criterios de diseño la fracción recuperada de cada uno de los metales considerados y la pureza de cada metal en los lodos generados. Posteriormente, se ha diseñado el sistema de control de pH, un elemento clave del proceso de precipitación fraccionada.

Por último, se ha estimado el presupuesto requerido para la realización del diseño propuesto para el proceso de precipitación fraccionada.

Palabras Clave: Diseño, Matlab® y Simulink®, Modelado y simulación, pH, Precipitación fraccionada, Sistema de control.

RESUM

En aquest treball, s'ha dissenyat un sistema de recuperació que separa els principals metalls d'un efluente miner. En aquest cas, s'ha considerat la tècnica de precipitació fraccionada, amb l'objecte de poder separar i recuperar els metalls d'interès d'aquest efluente.

Primerament, s'ha elaborat un model dinàmic de sistema de precipitació complet, que s'ha implementat amb l'eina Matlab® i la seva aplicació gràfica Simulink®. Una vegada validat, aquest model s'ha emprat per al disseny del procés de precipitació fraccionada emprant com a criteris de disseny la fracció recuperada de cada un dels metalls considerats i la puresa de cada metall en els fangs generats. Posteriorment, s'ha dissenyat el sistema de control de pH, un element clau del procés de precipitació fraccionada.

Finalment, s'ha estimat el pressupost requerit per a la realització del disseny proposat per al procés de precipitació fraccionada.

Paraules clau: Diseño, Matlab® i Simulink®, Model y simulació, pH, precipitació fraccionada, Sistema de control.

ABSTRACT

In this work, it is designed a recovery system that separates the main metals from a mining effluent. In this case, the fractional precipitation technique has been considered, in order to be able to separate and recover the interesting metals from the effluent.

Firstly, a dynamic model of the complete precipitation system has been developed, which has been implemented with the MATLAB® tool and its Simulink® graphic application. Once validated, this model has been used for the design of the fractional precipitation process using as design criteria the fraction recovered from each of the metals considered and the purity of each metal in the generated sludge. Subsequently, the pH control system, which is a key element in the fractional precipitation process, was designed.

Finally, the budget required to carry out the proposed design for the fractional precipitation process has been estimated.

Keywords: Design, Matlab® and Simulink®, Modelling and simulation, pH, Fractional precipitation, control system.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. Introducción	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Objetivo	4
1.3 Estructura	4
2. Descripción del sistema de diseño.....	5
2.1. Especificaciones de diseño	5
2.2. Separación fraccionada	6
2.3 Sistema de precipitación fraccionada.....	8
3. Modelo del sistema	9
3.1. Diseño mediante modelo Vs. Diseño mediante experimentación	9
3.2. Modelado del sistema de precipitación	9
3.3 Implementación del sistema en Simulink®	26
3.4 Validación del modelo del reactor de Simulink®	29
4. Diseño del proceso de precipitación fraccionada	34
4.1. Selección del pH de operación	34
4.2. Selección de la concentración de base	36
4.3. Selección del caudal de base	41
4.4. Resumen del proceso diseñado.....	43
5. Diseño control del proceso	44
5.1. Arquitectura de control	44
5.2. Metodología empleada en el diseño de los controladores	45
5.3. Control del primer reactor.....	46

Diseño de un proceso de precipitación fraccionada, y la implementación de su sistema de control de pH, para la recuperación de metales en un efluente minero.

5.4. Control del segundo reactor	52
5.5. Verificación de los controladores frente a todas las perturbaciones.....	57
6. Conclusiones	59

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. Cuadro de precios mano de obra	62
2. Cuadro de precios maquinaria	63
3. Presupuesto de ejecución de material y precio base de licitación	64

NOMENCLATURA

[Me]	Concentración de metal (mol/litro)
[Me _{TOT}]	Concentración de metal total (mol/litro)
Q	Caudal volumétrico (litro/minuto)
i	Valencia
pH _{OP}	pH en el punto de operación
pH _e	pH del caudal del efluente
pH _s	pH de salida del sistema
pH _{ee}	pH estacionario
Rec _{Me}	Recuperación del metal Me
Pur _{Me}	Pureza del metal en el lodo
Q _{maxBomba}	Caudal máximo de la bomba (litros/minuto)
Q _{rb}	Caudal relativo respecto al máximo de la bomba.
k _{op}	Ganancia estacionaria del proceso en el punto de operación
X	Concentración másica ppm (mg/litro)
C	Molaridad, concentración (mol/litro)
INT _{PUR} /INT _{REC}	Variable que representa la diferencia entre la gráfica de pureza/recuperación respecto a un salto escalón que llegue al mismo estacionario (minutos)
DIF	Variable que representa la diferencia del máximo y mínimo de los últimos valores de una función para ver si alcanza un estacionario estable.
k _{CL}	K _c límite

Diseño de un proceso de precipitación fraccionada, y la implementación de su sistema de control de pH, para la recuperación de metales en un efluente minero.

MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

1.1.1. Minería

La minería se define como la actividad industrial que consiste en la extracción selectiva de sustancias y minerales existentes en la corteza terrestre, así como el acondicionamiento de los mismos para su venta [1]. La importancia de este sector radica en que, al ser una actividad económica primaria, abastece de materias primas básicas a la sociedad.

Concretamente, en el caso de España, la producción minera tiene gran importancia. En 2017, produjo minerales por un valor de 3280 M€, incrementándose un 13% respecto al ejercicio anterior [1]. Este sector, está especialmente desarrollado en Andalucía, que representa el 40% del valor de producción del país, como muestra la Figura 1.

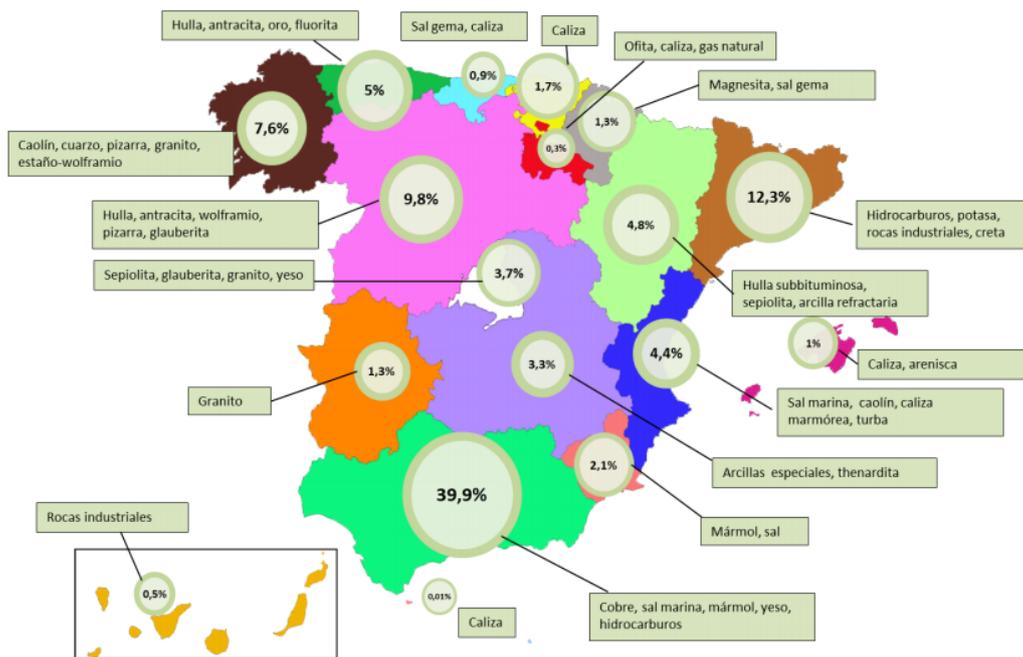


Figura 1. Distribución porcentual del valor de la producción minera por CC. AA. Y principales minerales obtenidos [1].

Se distinguen dos tipos de explotaciones mineras, la minería subterránea y las perforaciones a cielo abierto.

- La minería a cielo abierto se realiza sobre la superficie del terreno y se aplica cuando los depósitos se encuentran a poca profundidad. Se emplean medios mecánicos o explosivos para remover los terrenos que recubren el mineral, que será posteriormente, extraído.
- La minería subterránea es realizada bajo tierra y solo se realiza si la minería a cielo abierto no es posible por motivos económicos, sociales o ambientales. Para realizar este proceso es necesaria la excavación de túneles y pozos, a través de los cuales se realizará la extracción de los minerales.

El proceso minero, se puede dividir, por norma general, en las siguientes etapas [2]:

- Explotación: Se extrae el mineral de la mina.
- Carga: El mineral es cargado en camiones.
- Transporte. Se desplaza el mineral hasta el lugar donde será procesado.
- Machaque y procesado. Se realizan procesos variados en centros especializados en los que se suele machacar la roca y someter a un procesado para obtener los minerales deseados.
- Refinado: Se transforma y purifica los minerales mediante diferentes técnicas como la fundición.
- Comercialización: Se distribuye el producto.
- Reciclaje: Finalizada la vida útil de los minerales, estos pueden ser procesados y fundidos de nuevo para darles un nuevo uso.

1.1.2. Efluentes mineros

En la actualidad, el sector minero presenta graves problemas medioambientales debido al uso del agua en el procesado de minerales. En estos procesos el agua facilita la oxidación natural de minerales sulfurosos contaminándola con metales, sulfatos e hidronios.

Por ello, las industrias mineras generan efluentes caracterizados por un pH ácido con gran contenido (~100 miligramos/litro) de metales como hierro, aluminio o manganeso [3]. Dependiendo de las características exactas del efluente, resultan tóxicos en diverso grado para la fauna y flora. Los efluentes mineros tienen un gran impacto medioambiental, siendo una de las principales fuentes de contaminación de aguas superficiales y subterráneas en el mundo [4]. Existen diferentes legislaciones que regulan la calidad del agua residual, tanto industrial como urbana, exigiendo, de esta manera unos efluentes debidamente tratados.

1.1.3. Tratamiento de efluentes mineros

Por tanto, es necesario la eliminación de los metales presentes y neutralizar el pH para cumplir las legislaciones pertinentes y reducir el impacto ambiental de estas instalaciones. Existen diferentes métodos para su tratamiento, que se pueden clasificar en pasivos y activos [5]:

- Métodos pasivos: La intervención del hombre es mínima. Estos métodos se basan en los procesos físicos, químicos y biológicos de los humedales naturales. Tienen la finalidad de usar especies biológicas y microorganismos para la eliminación, de forma natural, de las impurezas del agua residual [6]. Estos se caracterizan por su bajo coste, pero no consiguen una recuperación de los metales.
- Métodos activos: Presentan una operación continuada, que requiere control y mantenimiento de las instalaciones. Adiciona sustancias alcalinas para la suspensión de la acidez y la precipitación de los metales pesados, neutralizando el efluente [7]. Se tiene un gran control del proceso y permite la separación de los metales, que pueden ser reutilizados posteriormente.

En este trabajo, se va a centrar la atención en estos últimos ya que se desea estudiar la posibilidad de la precipitación de los diferentes metales presentes en el efluente, con el fin de obtener un mayor beneficio económico al poder reciclarlos.

1.1.4. Precipitación

La precipitación es un equilibrio químico caracterizado por la aparición de una fase sólida en el seno de un líquido, bien debida a la adición de un reactivo (o precipitante) que forma un producto insoluble en la disolución, o bien porque la concentración de este sobrepasa la saturación. El sólido formado se denomina precipitado. Esta técnica es muy utilizada como método de separación.

En la precipitación de una sustancia intervienen los equilibrios químicos de esta y de la fase líquida que la contiene. En estos equilibrios, se definen los conceptos de solubilidad y producto de solubilidad. Se considera el equilibrio de precipitación siguiente:



- Solubilidad: Corresponde con la máxima cantidad del precipitado que puede ser disuelto en la disolución.
- El producto de solubilidad: Es el producto de las concentraciones molares de equilibrio de los iones que constituyen la reacción, elevados a la potencia del coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio. En la reacción (1), el producto de solubilidad es “[A⁺] · [B⁻]”.

El producto de solubilidad rige el equilibrio. Si el producto de solubilidad es mayor que la constante de equilibrio (K_s), precipitará la parte disuelta hasta alcanzar el equilibrio de saturación, que ocurre cuando la constante de equilibrio y el producto de solubilidad son iguales. En caso contrario, se disolverá el sólido no disuelto hasta recuperar el equilibrio, es decir, no habrá precipitación.

Es decir:

$$[A^+] \cdot [B^-] > K_s \rightarrow \text{Hay precipitación} \quad (2)$$

$$[A^+] \cdot [B^-] < K_s \rightarrow \text{No hay precipitación} \quad (3)$$

Considerándose la precipitación de la reacción (1), si se añadiese progresivamente el precipitante B^- a la disolución, se obtiene que la concentración de A^+ disminuirá de forma indefinida, podría considerarse pues, que la precipitación no tiene final. Por ello, se considera el final de la precipitación cuando la concentración inicial de A^+ ha sido reducida considerablemente.

El criterio más común y el que se empleará en este trabajo, es considerar el final de la precipitación cuando la disminución del precipitado llega a una milésima parte de la inicial.

1.1.5 Precipitación fraccionada

Concretamente, en este trabajo se va a estudiar la precipitación fraccionada para realizar la separación de los metales pesados presentes en los efluentes mineros anteriormente mencionados.

Esta técnica se caracteriza en el separado de los diferentes iones presentes en una misma disolución mediante la adición de un mismo reactivo precipitante. Para ello, es necesario que los iones presenten diferencias de solubilidad significativas, ya que se debe llevar cada precipitado hasta su final de precipitación antes de que el siguiente precipitado comience a precipitar, obteniéndose, de esta forma, una separación cuantitativa de estos precipitados.

Para este trabajo se considera como precipitante la sosa cáustica (NaOH) debido a que los hidróxidos metálicos suelen ser poco solubles en agua.

1.2. OBJETIVO

El objetivo principal de este Trabajo Final de Grado es el del diseño de un proceso de precipitación fraccionada y su sistema de control para lograr la separación de metales pesados en una planta piloto de una depuradora de aguas residuales para el tratamiento de un efluente minero.

1.3. ESTRUCTURA DEL DOCUMENTO

El desarrollo de este TFG se ha dividido en cuatro capítulos. En el capítulo 2, se define y se detallan las especificaciones de diseño. En el capítulo 3, se presentó el modelo del sistema, que luego se implementa en "Simulink®". Tras la validación del modelo, se procedió en el capítulo 4 al diseño del proceso de precipitación fraccionada que permita recuperar los metales. En el capítulo 5, se diseña el sistema de control.

CAPÍTULO 2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA A DISEÑAR

2.1. ESPECIFICACIONES DE DISEÑO

Se tiene un efluente contaminado por actividades mineras. La composición de este viene dada en la Tabla 1 [3]:

Tabla 1. Características del agua residual entrante al proceso

Parámetro	Concentración (mg/l)
Fe	550
Al	140
Cu	92
Mn	76
Zn	60
Co	4
Ni	2
pH	2.0

Antes del proceso de precipitación fraccionada, se tiene un acumulador que consigue mantener constante tanto el caudal como el pH de entrada al proceso de precipitación fraccionada. Este caudal es de 36 litros/hora, empleándose reactores de 2 litros y bombas de caudal máximo de 80 litros/hora para adicionar sosa en el proceso, ya presentes en la planta piloto.

A pesar de que el efluente contiene una gran cantidad de metales, solo interesa separar el Fe, Al y Cu, puesto que el resto de los metales presentan concentraciones excesivamente bajas para una recuperación rentable. Se considera que el separado ha sido efectivo si solo queda un metal de los tres principales en el efluente.

Se desea obtener unos lodos que recuperen más del 99% de cada uno de los metales entrantes al proceso con una pureza superior al 99%.

El histórico del proceso indica que las concentraciones de metales en el efluente varían desde la mitad hasta el doble de las condiciones marcadas en la Tabla 1, considerándose, por tanto, seis perturbaciones de diseño:

Perturbación 1: Cambio escalón de la concentración de hierro de 550 ppm a 1100 ppm.

Perturbación 2: Cambio escalón de la concentración de hierro de 550 ppm a 1100 ppm.

Perturbación 3: Cambio escalón de la concentración de aluminio de 140 ppm a 280 ppm.

Perturbación 4: Cambio escalón de la concentración de aluminio de 140 ppm a 70 ppm.

Perturbación 5: Cambio escalón de la concentración de cobre de 92 ppm a 184 ppm.

Perturbación 6: Cambio escalón de la concentración de cobre de 92 ppm a 46 ppm.

2.2. SEPARACIÓN FRACCIONADA

Como se ha comentado anteriormente, se va a emplear una separación fraccionada empleando sosa para lograr la recuperación del hierro, aluminio y cobre.

Por tanto, es necesario, para una separación cuantitativa, que exista una gran diferencia de solubilidades entre los iones a separar. Para ello, como primer paso, se debe corroborar si el sistema planteado presenta estas diferencias realizando un estudio del diagrama logarítmico del efluente.

2.2.1. Diagrama logarítmico del efluente

Los equilibrios de solubilidad relevantes en este caso y sus constantes [8] son:

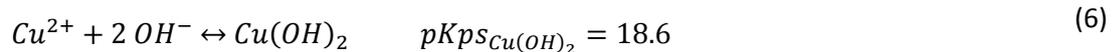
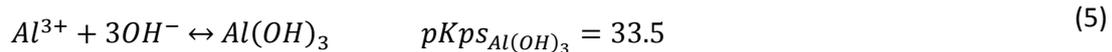
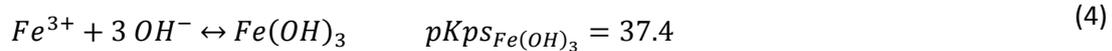


Tabla 2. Concentración y constantes solubilidad de los diferentes metales del efluente.

	pKps	X (ppm)	C (mol/l)
Fe	37,4	550	0,00985
Al	33,5	140	0,00519
Cu	18,6	92	0,00145

Con los datos mostrados en la Tabla 2 se genera el diagrama logarítmico empleando ChemGraph® [9], obteniéndose la Figura 2:

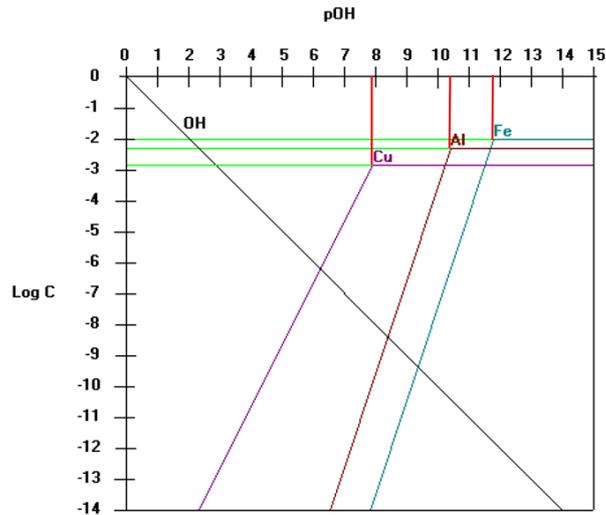


Figura 2. Diagrama logarítmico del efluente definido por los parámetros de la Tabla 1.

2.2.1.1. pH de inicio de precipitación de cada metal

Se ha marcado en rojo los pOH de inicio de precipitación obtenidos a partir de la Figura 2. Estos pOH son de 11.8, 10.41 y 7.88, que se traduce en un pH de 2.2, 3.59 y 6.12 respectivamente para el Fe, Al y Cu. El orden de precipitación en este caso será, por tanto, Fe, Al y Cu.

2.2.1.2. Grado de separación entre metales

El grado de separación entre metales se define como el cociente entre las concentraciones de metal libre en el final e inicio de este proceso, es decir, desde el inicio de precipitación del metal hasta el inicio de precipitación del siguiente metal. Para que una separación sea cuantitativa, y, por tanto, viable, se debe reducir mil veces la concentración libre de un metal, por lo que el cociente anteriormente mencionado debe ser inferior a 0.001.

Como se quiere separar 3 metales, habrá dos separaciones que estudiar.

- Separación entre el hierro y el aluminio.

A un pH de 3.59, pH al que comienza la precipitación de Al, la concentración de Fe es de $6.76 \cdot 10^{-8} \text{M}$.

Esto supone un $\frac{[Fe]_{fin}}{[Fe]_{inicio}} = \frac{6.76 \cdot 10^{-8}}{9.85 \cdot 10^{-3}} = 6.86 \cdot 10^{-6} \equiv 6.86 \cdot 10^{-9} \%$. En consecuencia, la separación del hierro y aluminio es cuantitativa.

- Separación entre el Aluminio y el Cobre.

A un pH de 6.12, pH al que comienza a precipitar el Cu, la concentración de Al es de $1.45 \cdot 10^{-9} \text{M}$.

Esto supone un $\frac{[Al]_{fin}}{[Al]_{inicio}} = \frac{1.45 \cdot 10^{-9}}{5.19 \cdot 10^{-3}} = 2.79 \cdot 10^{-7} \equiv 2.79 \cdot 10^{-10} \%$. En consecuencia, la separación del aluminio y cobre es cuantitativa.

Tras el estudio, se ha comprobado que la diferencia de solubilidad entre los tres metales considerados es lo suficientemente amplia como para realizar una separación cuantitativa de los tres metales. Por lo tanto, la recuperación y separado de estos metales mediante precipitación fraccionada es viable.

2.3. SISTEMA DE PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

Una vez conocido que el sistema de precipitación fraccionada es viable y con grados de separación aceptables, se va a presentar dicho sistema. Para ello, se consideran dos reactores de neutralización en serie, que presentarán un sistema de separación en su salida para la recuperación de los hidróxidos metálicos formados, tal y como se describe en la Figura 3. De esta forma se consigue realizar las dos separaciones, del hierro y del aluminio.

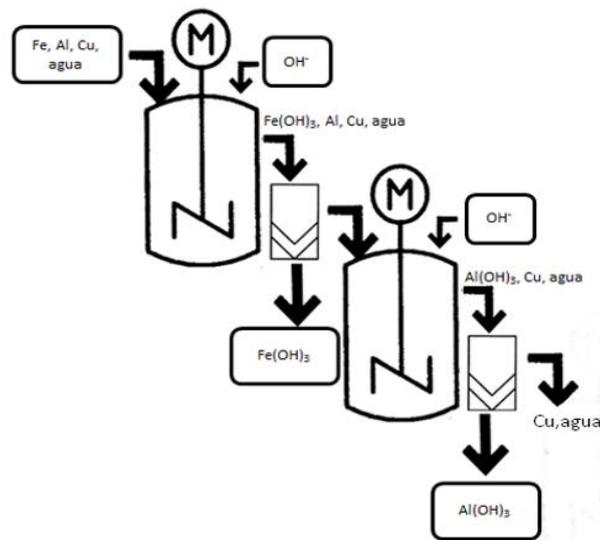


Figura 3. Esquema del proceso de precipitación fraccionada propuesto.

En primer lugar, el efluente entrará a un primer reactor diseñado para conseguir la precipitación del hierro, convirtiéndolo en hidróxido de hierro (III). A continuación, un separador recuperará todo el hidróxido de hierro formado separándolo del efluente, que alimentará a un segundo reactor. Este proceso será repetido para la precipitación del aluminio formando hidróxido de aluminio (III), dejando, de esta manera, únicamente el cobre en la corriente de salida. De esta forma, se logra la recuperación y separado de los metales considerados.

CAPÍTULO 3. MODELADO DEL SISTEMA

3.1. DISEÑO MEDIANTE MODELO VS. DISEÑO MEDIANTE EXPERIMENTACIÓN

Existen dos estrategias principales para el diseño de procesos: el modelado y posterior simulación de un proceso, y la experimentación en laboratorio.

Por un lado, la simulación obtiene unos resultados igual de concluyentes que un ensayo en el laboratorio, siempre que el modelo que se esté estudiando represente fielmente la realidad, ya que simular un sistema es equivalente a la realización de experimentos “pulsando un botón”. Adicionalmente, al no trabajar con reactivos ni requerir un espacio controlado para realizar los ensayos, este proceso no presenta riesgos y tiene unos costes de trabajo muy inferiores.

Por otro lado, la simulación presenta también limitaciones. Principalmente, la elevada dificultad de crear un modelo que represente fielmente la realidad, ya que cualquier pequeño error en el modelo hace que los resultados no sean representativos del comportamiento real. Adicionalmente, el hecho de trabajar con ordenadores puede presentar otro tipo de problemas que no se presentarían en la experimentación como por ejemplo problemas computacionales o numéricos.

En este trabajo se ha considerado que las ventajas superaban a los inconvenientes y por ello se ha seleccionado el modelado y simulación frente a la realización de los experimentos para el diseño del sistema. La simulación de estos se realizará con el programa MATLAB® (versión R2019b).

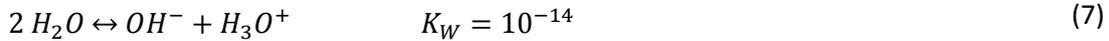
3.2. MODELADO DEL SISTEMA DE PRECIPITACIÓN

3.2.1. Hipótesis consideradas

Se ha considerado que el sistema de precipitación presenta las siguientes características:

- Todos los ácidos y bases presentes son fuertes.
- Debido a que los reactores de la planta piloto son de pequeño volumen, serán considerados como reactores ideales mezcla perfecta.
- Debido a que las disoluciones son diluidas, tal y como indica la Tabla 1, se va a considerar que la densidad de todas las corrientes es constante e igual a la densidad del agua.
- El sistema es isoterma y trabaja a una temperatura de 25 °C.
- El volumen del reactor es constante debido a que se no se considera el llenado o el vaciado del reactor.

Por tanto, el sistema logra la separación de los metales mediante la precipitación de estos por los equilibrios de solubilidad-precipitación descritos en las reacciones (4), (5) y (6) con sus correspondientes constantes de solubilidad [8]. Adicionalmente, por haber solamente ácidos y bases fuertes, habrá únicamente un equilibrio ácido-base; la auto protólisis del agua (7).



Una vez formado el precipitado de un determinado hidróxido metálico, éste se elimina del efluente mediante un sistema de separación. Por tanto, los componentes principales del sistema de precipitación son: los reactores, los separadores, las bombas y los sensores. Estos van a ser modelados en los apartados siguientes.

3.2.2. Modelo del reactor de neutralización

En primer lugar, se va a definir las siguientes variables presentes en el reactor:

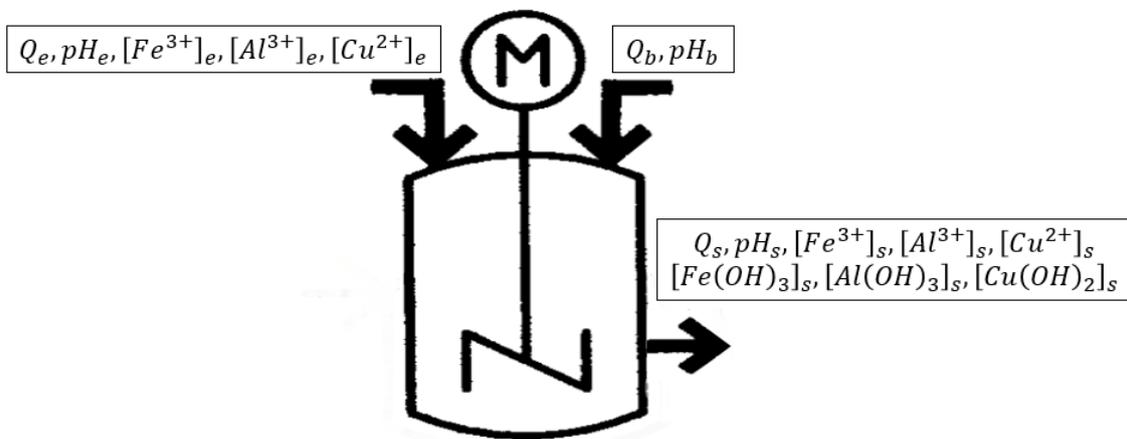


Figura 4. Definición de las variables del sistema.

En la Figura 4 se ha mostrado la nomenclatura de las variables que serán usadas en los posteriores balances. Estas variables son el caudal, el pH y las concentraciones de las diversas especies presentes en la entrada, la base adicionada y la salida del reactor.

Cabe mencionar que la base no contiene metales y la entrada del reactor no contiene hidróxidos metálicos porque estos han sido recuperados previamente por los sistemas de separación, tal y como se observa en la Figura 3, o bien no se encuentran presentes en el efluente inicial.

3.2.2.1 Estrategia seleccionada para modelar el reactor de neutralización.

En la bibliografía existen diversas estrategias para modelar las reacciones de neutralización ácido-base acopladas a reacciones de precipitación.

Por un lado, es posible modelar mediante balances de materia con sus constantes cinéticas acopladas a estos, calculando de forma simultánea la cinética de mezclado y el equilibrio del sistema [10]. Sin embargo, debido a que las constantes cinéticas son muy grandes, el sistema de EDOS es demasiado rígido para poder ser resuelto de forma robusta, por lo que se ha descartado.

Por otro lado, se pueden realizar balances de materia de las especies alcalinas [11] o básicas, estudiando la variación de estas especies.

Adicionalmente, debido a que los equilibrios ácido-base y precipitación de metales tienen unos tiempos de reacción que rondan los 10^{-11} segundos [10], se va a considerar que se alcanza el equilibrio instantáneamente. Por tanto, se va a separar la cinética de mezclado de los equilibrios instantáneos mediante la obtención de las concentraciones de las especies entre estos, denominándolas concentraciones virtuales. Estas concentraciones virtuales, que representan únicamente la cinética de mezclado sin reacción para los hidronios e hidroxilos, son obtenidas mediante la aplicación de balances de materia, calculándose únicamente una proporción de estas especies en el reactor. Para los metales, la cinética de mezclado será calculada mediante balances de materia de metal total.

Posteriormente, se procede al cálculo del equilibrio químico a partir de las concentraciones virtuales y de metales totales, con el uso de las reacciones definidas en (4), (5), (6), (7); obteniendo la concentración de hidronios a la salida y, mediante la ecuación (8), se obtiene el pH del reactor.

$$pH \equiv -\log ([H_3O^+]) \quad (8)$$

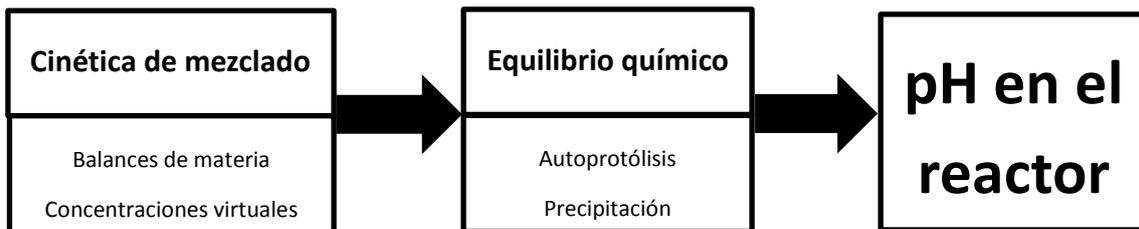


Figura 5. Esquema de la estrategia seleccionada

3.2.2.2 Balances de materia

A partir de la ecuación del balance global:

$$Acumulación = Entrada - Salida + Generación \quad (9)$$

Utilizando la ecuación (9) para realizar un balance de masa total (kg) en el reactor. La generación de masa es nula dado que no hay reacción nuclear, por lo que la ecuación (9) queda como:

$$\frac{dm}{dt} = m_e - m_s \quad (10)$$

Introduciendo la definición de densidad:

$$\frac{d(\rho \cdot V)}{dt} = \rho_e \cdot Q_e + Q_b \cdot \rho_b - Q_s \cdot \rho_s \quad (11)$$

Suponemos $\rho \approx cte$, tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.1.

$$\rho \cdot \frac{d(V)}{dt} = \rho_e \cdot Q_e + Q_b \cdot \rho_b - Q_s \cdot \rho_s \quad (12)$$

Como se ha explicado en el apartado 3.2.1. $\rho \approx \rho_e \approx \rho_b \approx \rho_s \approx \rho_{H_2O}$:

$$\frac{d(V)}{dt} = Q_e + Q_b - Q_s \quad (13)$$

Como el reactor tiene un volumen constante porque estamos considerando que el reactor ya ha arrancado, tal y como se ha reflejado en el apartado 3.2.1.:

$$Q_e + Q_b = Q_s \quad (14)$$

Partiendo nuevamente de la ecuación general del balance, la ecuación (8), se realiza un balance (molar) de componente de concentraciones virtuales y concentraciones totales de metal:

$$\frac{dn}{dt} = n_e - n_s \quad (15)$$

En el caso de concentraciones virtuales y de metales totales no hay término de generación. De esta manera, se consigue separar la cinética de mezclado del equilibrio químico.

Introduciendo la concentración molar y sustituyendo la ecuación (14):

$$\frac{d(C \cdot V)}{dt} = Q_e \cdot C_e + Q_b \cdot C_b - (Q_e + Q_b) \cdot C_s \quad (16)$$

Puesto que el reactor es un reactor ideal de mezcla completa, la concentración del reactor es idéntica a la de salida:

$$\frac{d(C_s \cdot V)}{dt} = Q_e \cdot C_e + Q_b \cdot C_b - (Q_e + Q_b) \cdot C_s \quad (17)$$

Puesto que el volumen es constante, la ecuación (17) puede expresarse como:

$$V \frac{dC_s}{dt} = Q_e \cdot C_e + Q_b \cdot C_b - Q_e \cdot C_s - Q_s \cdot C_s \quad (18)$$

Finalmente, particularizando para hidronios e hidroxilos virtuales se obtiene:

$$V \frac{d[OH^-]_{vir}}{dt} = Q_e[OH^-]_e + Q_b[OH^-]_b - Q_e[OH^-]_{vir} - Q_b[OH^-]_{vir} \quad (19)$$

$$V \frac{d[H_3O^+]_{vir}}{dt} = Q_e[H_3O^+]_e + Q_b[H_3O^+]_b - Q_e[H_3O^+]_{vir} - Q_b[H_3O^+]_{vir} \quad (20)$$

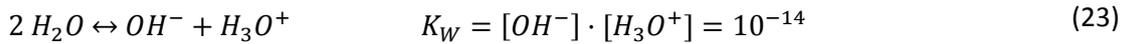
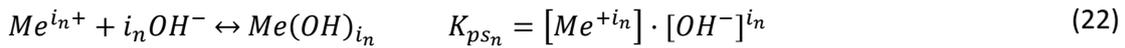
Como se ha comentado previamente, estas concentraciones de salida de ambos iones calculadas en las ecuaciones (19) y (20) se denominan concentraciones virtuales ya que no se ha considerado el equilibrio químico, obteniéndose simplemente una proporción de ambas especies. Posteriormente, se tendrá que calcular el equilibrio resultante de esta proporción de especies.

Por otro lado, se particulariza la ecuación (18) a la concentración total de un metal "Me", dónde se ha supuesto que la concentración de metales en la corriente de base es nula:

$$V \frac{d[Me_{Tot}]_s}{dt} = Q_e[Me_{Tot}]_e - Q_e[Me_{Tot}]_s - Q_b[Me_{Tot}]_s \quad (21)$$

3.2.2.3. Equilibrios químicos

En este apartado, se busca calcular las concentraciones en el equilibrio a partir de las concentraciones virtuales y de metales totales obtenidas con los balances en el apartado anterior. Para poder realizar estos cálculos es necesario utilizar la definición de las constantes que definen los equilibrios de auto protólisis del agua, definido en la ecuación (23), y la ecuación que define la solubilidad-precipitación de los metales presentes, ecuación (22).



Se puede observar que tanto la auto protólisis del agua como la precipitación de los metales dependen de la concentración del ion hidroxilo, es decir, el hidroxilo es el nexo que conecta todas las reacciones. Por tanto, se va a realizar un balance de materia de estos:

$$[OH^-]_{vir} = [OH^-] + [OH^-]_{KW} + \sum [OH^-]_{PS_n} \quad (24)$$

Dónde:

$[OH^-]_{vir}$ es la concentración de hidroxilos virtuales obtenidos mediante los balances de materia.

$[OH^-]$ es la concentración de hidroxilos en el equilibrio.

$[OH^-]_{KW}$ representa la cantidad de hidroxilos reaccionados en la auto protólisis del agua.

$[OH^-]_{PS_n}$ representa los hidroxilos reaccionados en la precipitación del metal n.

La cantidad de hidroxilos que reaccionan en la auto protólisis del agua pueden ser obtenidos de un balance de materia de los iones hidronios:

$$[OH^-]_{KW} = [H_3O^+]_{vir} - [H_3O^+] \quad (25)$$

La cantidad reaccionada en las precipitaciones de un metal "Me" con una valencia "i_n" se puede obtener realizando un balance de masa a los equilibrios de solubilidad-precipitación, de la ecuación (22).

$$[OH^-]_{PS_n} = i_n \cdot ([Me(OH)_{i_n}] - [Me(OH)_i]_e) \quad (26)$$

Puesto que se considera que la entrada del reactor no contiene hidróxidos metálicos:

$$[OH^-]_{PS_n} = i_n \cdot [Me(OH)_{i_n}] \quad (27)$$

Realizando un balance de materia molar de iones de metal entrante se obtiene:

$$[Me^{i_n+}]_e = [Me^{i_n+}] + [Me(OH)_{i_n}] \quad (28)$$

Esta ecuación se puede combinar con la definición de K_{ps_n} presente en la ecuación (22) obteniendo:

$$[Me^{i_n+}]_e = \frac{K_{ps_n}}{[OH^-]_{ps_n}^{i_n}} + [Me(OH)_{i_n}] \quad (29)$$

Sustituyendo la ecuación (29) en la (27):

$$[OH^-]_{PS_n} = i_n \cdot \left([Me^{i_n+}]_e - \frac{K_{ps_n}}{[OH^-]_{ps_n}^{i_n}} \right) \quad (30)$$

Aunque la ecuación (30) debe ser matizada, debido a que la igualdad definida en la ecuación de (22) únicamente es correcta cuando se da el equilibrio de precipitación, es decir, en la zona de saturación. La disolución puede no ser saturada en ese metal y no cumplir dicha igualdad. En tal caso, como el metal no precipita, la concentración de hidroxilos reaccionados en la precipitación del dicho metal será cero:

$$[OH^-]_{PS_n} = 0 \quad (31)$$

Para combinar las dos posibilidades descritas en las ecuaciones (30) y (31), se recurre a la creación de una variable booleana (p_n) que indique mediante valores de lógica binaria, si el metal precipita.

Esta variable indicará con la cifra 1 que un metal precipita y con la cifra 0 que no precipita. De esta forma, si se multiplica esta variable booleana y la ecuación (30) se cumplirá la ecuación (31) en caso de que el metal no precipite. Transformándose la ecuación (30):

$$[OH^-]_{pS_n} = p_n \cdot i_n \cdot \left([Me^{i_n+}]_e - \frac{K_{ps_n}}{[OH^-]_{pS_n}^{i_n}} \right) \quad (32)$$

Sustituyendo en el balance de hidroxilos, ecuación(32), en la ecuación (24) se obtiene:

$$[OH^-]_{vir} = [OH^-] + [OH^-]_{KW} + \sum p_n \cdot i_n \cdot \left([Me^{i_n+}]_e - \frac{K_{ps_n}}{[OH^-]_{pS_n}^{i_n}} \right) \quad (33)$$

Sustituyendo la ecuación (23) en la ecuación (25) y, esta última modificada, se sustituye en la ecuación (33), obteniéndose:

$$[OH^-]_{vir} = [OH^-] + [H_3O^+]_{vir} - \frac{K_W}{[OH^-]} + \sum p_n \cdot i_n \cdot \left([Me^{i_n+}]_e - \frac{K_{ps_n}}{[OH^-]_{pS_n}^{i_n}} \right) \quad (34)$$

Se observa que la ecuación (34) tiene únicamente una incógnita, por tanto, es posible resolverla. Se puede convertir en una ecuación polinómica, puesto que $[OH^-] \neq 0$:

El grado de este polinomio, dependerá, por tanto, de las valencias de los metales presentes. Una vez resuelta esta ecuación, es posible obtener la concentración de hidronios en el equilibrio, a través de la ecuación (23), la concentración de metales sin precipitar, a través de la ecuación (22) y las concentraciones de los hidróxidos metálicos, a través de la ecuación (28).

3.2.2.4 Particularización a nuestro sistema.

Se particulariza, en primer lugar, las ecuaciones (21) y (34) a nuestro sistema de interés, con tres metales.

$$V \cdot \frac{d[Fe_{Tot}]_s}{dt} = Q_e [Fe_{Tot}]_e - Q_e [Fe_{Tot}]_s - Q_b [Fe_{Tot}]_s \quad (35)$$

$$V \cdot \frac{d[Al_{Tot}]_s}{dt} = Q_e [Al_{Tot}]_e - Q_e [Al_{Tot}]_s - Q_b [Al_{Tot}]_s \quad (36)$$

$$V \cdot \frac{d[Cu_{Tot}]_s}{dt} = Q_e [Cu_{Tot}]_e - Q_e [Cu_{Tot}]_s - Q_b [Cu_{Tot}]_s \quad (37)$$

$$\begin{aligned} [OH^-]_{vir} = [OH^-] + [H_3O^+]_{vir} - \frac{K_W}{[OH^-]} + p_{Fe} \cdot i_{Fe} \cdot \left([Fe^{+i_{Fe}}]_e^0 - \frac{K_{ps_{Fe}}}{[OH^-]_{pS_{Fe}}^{i_{Fe}}} \right) \\ + p_{Al} \cdot i_{Al} \cdot \left([Al^{+i_{Al}}]_e^0 - \frac{K_{ps_{Al}}}{[OH^-]_{pS_{Al}}^{i_{Al}}} \right) + p_{Cu} \cdot i_{Cu} \\ \cdot \left([Cu^{+i_{Cu}}]_e^0 - \frac{K_{ps_{Cu}}}{[OH^-]_{pS_{Cu}}^{i_{Cu}}} \right) \end{aligned} \quad (38)$$

Cabe mencionar que, para la ecuación (38), la concentración de hidroxilos e hidronios virtuales ha sido obtenida mediante los balances de materia definidos en (19) y (20). La concentración de metales ha sido obtenida de los balances de metal total (35), (36) y (37).

Sustituyendo la definición " $pK_{ps} \equiv 10^{-pK_{ps}}$ " y el valor de las valencias del Fe, Al y Cu en la ecuación (38), se obtiene la función característica del sistema:

$$[OH^-]_{vir} = [OH^-] + [H_3O^+]_{vir} - \frac{K_w}{[OH^-]} + 3 \cdot p_{Fe} \left([Fe^{+3}] - \frac{10^{-pK_{psFe}}}{[OH^-]^3} \right) + 3 \cdot p_{Al} \left([Al^{+3}] - \frac{10^{-pK_{psAl}}}{[OH^-]^3} \right) + 2 \cdot p_{Cu} \left([Cu^{+2}] - \frac{10^{-pK_{psCu}}}{[OH^-]^2} \right) \quad (39)$$

La ecuación (39) es una ecuación de cuarto grado, de la que se pueden obtener sus coeficientes despejando:

$$0 = [OH^-]^4 + (-[OH^-]_{vir} + [H_3O^+]_{vir} + 3p_{Fe}[Fe^{+3}] + 3p_{Al}[Al^{+3}] + 2p_{Cu}[Cu^{+2}]) \cdot [OH^-]^3 - K_w \cdot [OH^-]^2 - 2 \cdot p_{Cu} \cdot 10^{-pK_{psCu}} \cdot [OH^-] - 3 \cdot (p_{Fe} \cdot 10^{-pK_{psFe}} + p_{Al} 10^{-pK_{psAl}}) \quad (40)$$

Esta ecuación de cuarto grado se podrá resolver. Por el teorema fundamental del álgebra, presentará 4 raíces. Se ha comprobado, mediante un estudio de sensibilidad de las raíces (apartado 3.2.2.4.2.), como este polinomio presenta una solución única, real y positiva.

Una vez resuelta la ecuación es posible la obtención de la concentración de hidronios, metales disueltos e hidróxidos metálicos usando las mismas ecuaciones que el apartado anterior.

Se resume el apartado en el siguiente esquema:

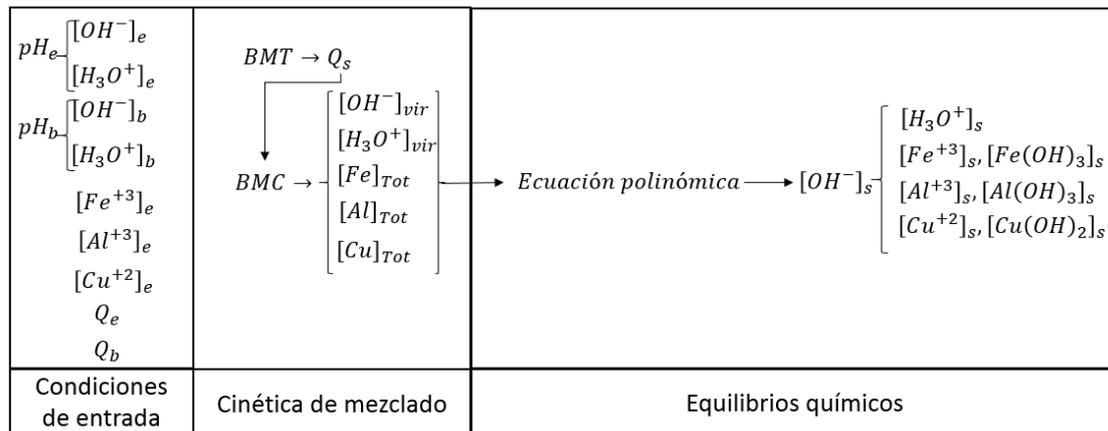


Figura 6. Flujo de información en el modelo del reactor.

3.2.2.4.1 Cálculo de variables booleanas

Como se ha comentado, es necesaria la creación de variables booleanas para modelar el sistema. Estas variables deben indicar si un metal precipita o no. Para obtener este valor se ha llevado al equilibrio las concentraciones virtuales obtenidas de los balances de materia de las ecuaciones (19) y (20).

En primer lugar, este cálculo del equilibrio se ha realizado mediante la simplificación de la ecuación (34) sin presencia de metales, que resultaría en:

$$[OH^-]_{vir} = [OH^-] + [H_3O^+]_{vir} - \frac{K_W}{[OH^-]} \quad (41)$$

Esto resulta en una ecuación de segundo grado, cuyos coeficientes serían:

$$0 = [OH^-]^2 + ([H_3O^+]_{vir} - [OH^-]_{vir}) \cdot [OH^-] - K_W \quad (42)$$

Su resolución analítica sería la siguiente:

$$[OH^-] = \frac{-([H_3O^+]_{vir} - [OH^-]_{vir}) \pm \sqrt{([H_3O^+]_{vir} - [OH^-]_{vir})^2 + 4 \cdot 1 \cdot K_W}}{2 \cdot 1} \quad (43)$$

Esta ecuación se resolverá y presentará dos raíces. Se ha comprobado mediante el estudio de sensibilidad que solo existe una única solución, real y positiva (apartado 3.2.2.4.2.). De esta forma, se obtiene la concentración de hidroxilos en el equilibrio en caso de no precipitar ningún metal. Con esta suposición, se obtiene la concentración máxima de hidroxilos. Ya que, si se diese la precipitación de algún metal, la concentración de hidroxilos disueltos en el equilibrio de la mezcla sería menor.

Este valor máximo de hidroxilos se usará para determinar una primera aproximación de los metales que precipitan, comprobando si los metales están saturando o no.

$$si K_{ps_{Me}} \leq [Me^{+i_n}] \cdot [OH^-]_{max}^{i_n} \quad \rightarrow \quad p_n = 1 \quad (44)$$

$$otro caso \quad \rightarrow \quad p_n = 0 \quad (45)$$

En caso de cumplirse la primera condición (44), se devolverá una variable booleana de valor 1 indicando que el metal precipita. En cualquier otro caso, devolverá un 0.

Este cálculo se está realizando con la concentración de hidroxilos máxima, por tanto, si para un metal no se cumpliera inicialmente la condición (44) tampoco se cumplirá para cualquier otro valor menor de hidroxilos en el equilibrio. Por ello, todo metal que, mediante la ecuación (45), le sea asignada una variable booleana de valor 0, no precipitará en ningún caso.

Sin embargo, el caso opuesto es posible. Un metal que en este cálculo se ha determinado que precipita, puede no precipitar debido a que la concentración de hidroxilos no sea la máxima por la precipitación de un tercer metal que tenga mayor tendencia a precipitar. Por realizar esta suposición erróneamente, al resolver la ecuación polinómica (40) y realizar los balances de materia del metal definidos en (28) para obtener los hidróxidos metálicos formados, se obtienen concentraciones negativas. Gracias a esto, es sencillo identificar si una variable booleana ha sido asignada incorrectamente.

Para solucionar este problema, es necesaria una revisión iterativa del valor de las variables booleanas. Para ello, se obtiene en primer lugar el orden de precipitación de los metales ordenando, de menor a mayor, la concentración de hidroxilo necesaria para su precipitación, a partir de la ecuación (22). Posteriormente, se resuelve la ecuación polinómica (40) usando las variables booleanas obtenidas mediante la primera aproximación para la que se han empleado

Diseño de un proceso de precipitación fraccionada, y la implementación de su sistema de control de pH, para la recuperación de metales en un efluente minero.

las ecuaciones (44) y (45). A continuación, se realizan los balances correspondientes para obtener las concentraciones de salida de hidroxilos, hidronios, metales e hidróxidos metálicos. Si se obtienen concentraciones negativas, se revisan las variables booleanas de los metales siguiendo el orden de menor a mayor tendencia a precipitar y se modifica únicamente el valor del primer metal del que se haya supuesto su precipitación en el cálculo iterativo anterior. Se corrige su valor a 0, ya que no precipita porque es el metal con menor afinidad a precipitar de los que se presupone su precipitación y se conoce que se ha supuesto erróneamente la precipitación de un metal (porque hay concentraciones negativas). Finalmente se resuelve de nuevo la ecuación polinómica (40) con los nuevos valores de las variables booleanas, obteniendo nuevas concentraciones de hidroxilos, hidronios, metales e hidróxidos metálicos. Este proceso se realiza de forma iterativa hasta que no se dan concentraciones de metales negativas.

Se puede resumir en la siguiente figura:

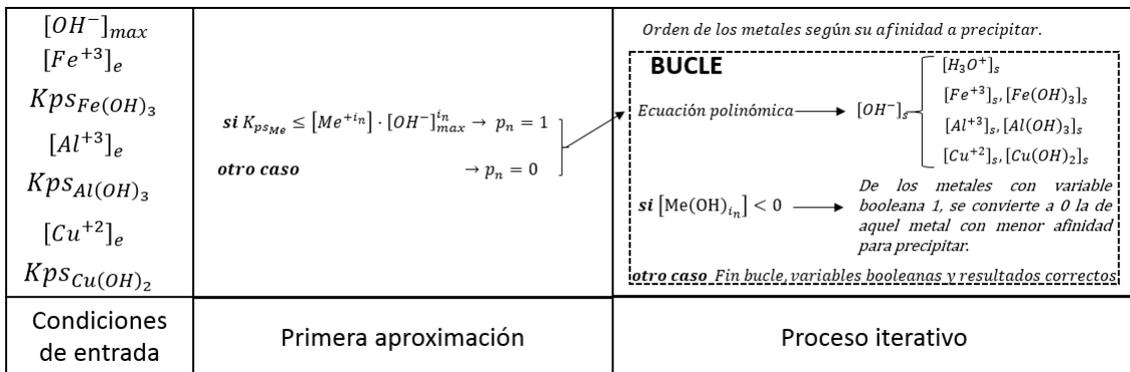


Figura 7. Cálculo de las variables booleanas.

3.2.2.4.2 Estudio sensibilidad de las raíces respecto a los diferentes parámetros

La Tabla 3 define el caso base respecto al que se va a realizar el estudio de sensibilidad.

Tabla 3. Caso base para el estudio sensibilidad

Parámetro	Valor (M)
$[\text{OH}^-]_{\text{vir}}$	0.01
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{vir}}$	0.01
$[\text{Fe}^{3+}]$	0.0098
$[\text{Al}^{3+}]$	0.0052
$[\text{Cu}^{2+}]$	0.0015

Se va a estudiar la evolución de las raíces con el cambio de cada uno de los parámetros del sistema. Para ello, se parte de la ecuación (40), que será la base para este estudio.

Sin precipitación

En primer lugar, se va a estudiar el caso en el que no precipita ningún metal. Es decir, la ecuación cuadrática (40) puede ser simplificada en una de segundo grado:

$$0 = [\text{OH}^-]^2 + ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{vir}} - [\text{OH}^-]_{\text{vir}}) \cdot [\text{OH}^-] - K_w \quad (46)$$

Una vez simplificada la ecuación, se procede a la resolución de esta y se observarán sus soluciones variando tanto las concentraciones de los hidronios como los hidroxilos virtuales, modificando dichas variables desde un valor cien veces menor hasta un valor 100 veces mayor al base. Para cada estudio se mantendrán el resto de los valores fijos conforme a la Tabla 3. Los resultados obtenidos fueron representados en la Figura 8 y Figura 9. En estas figuras se ha marcado, en algunos puntos, el valor de la concentración (en mol/litro) de la variable sobre la que se está trabajando, así como ampliaciones de algunas raíces.

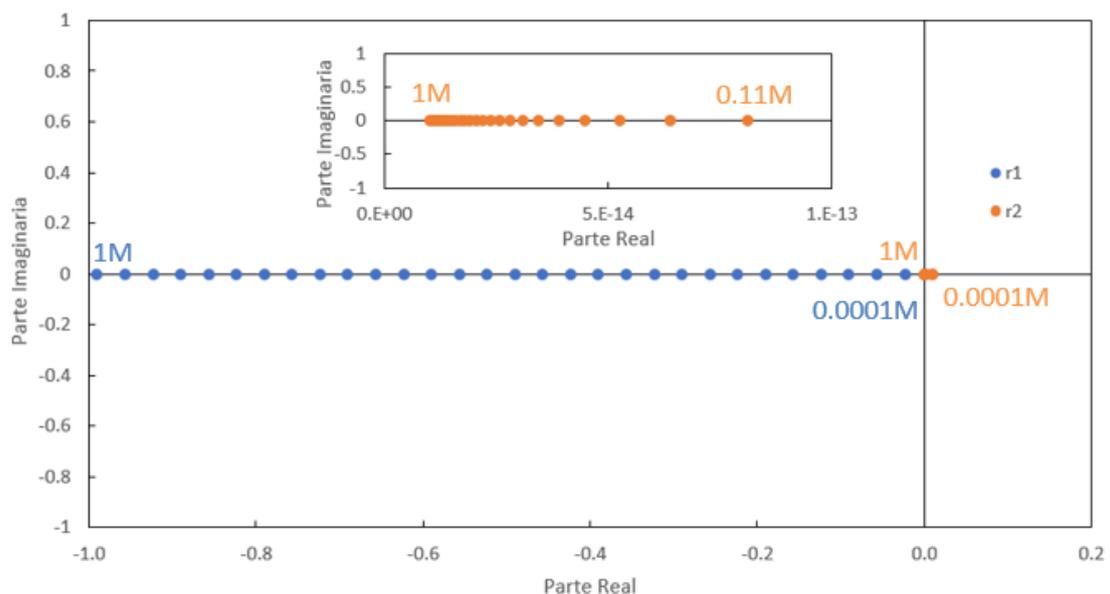


Figura 8. Raíces de la ecuación característica (46) sin metales en función de la concentración de hidronios virtuales en el plano complejo.

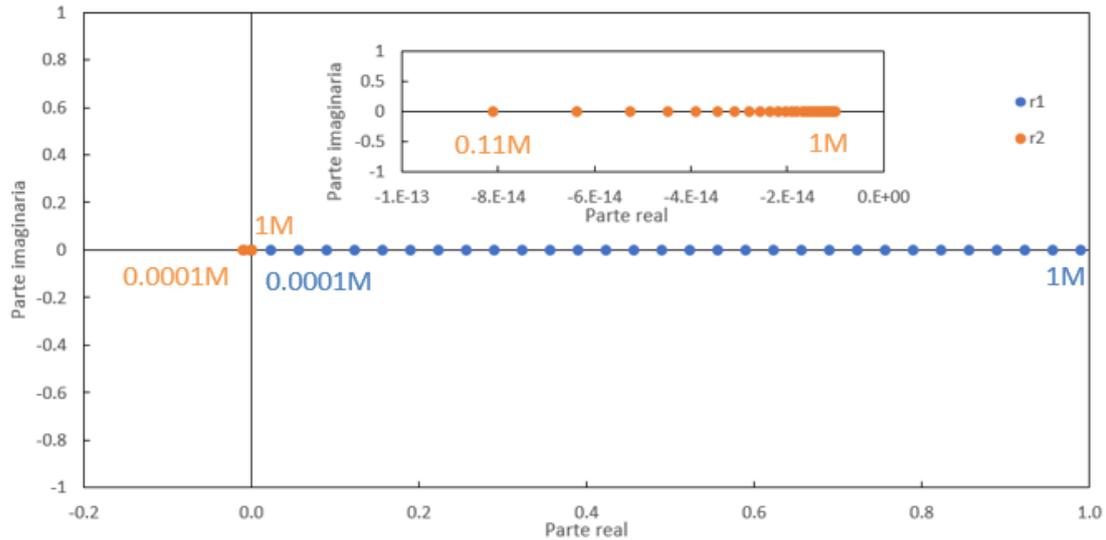


Figura 9 . Raíces de la ecuación (46) en función de la concentración de hidroxilos virtual en el plano complejo

En primer lugar, se comprueba la existencia de una única raíz positiva y real en el espectro de soluciones para todos los valores considerados de concentraciones tanto de hidroxilos como de hidronios. Lo que justifica, para el caso de no metales, la selección de la solución dejando únicamente la real y positiva.

Adicionalmente, se obtiene que ambos gráficos son un espejo el uno del otro. Se obtiene adicionalmente, mediante la Figura 8, que la concentración de hidroxilos en el equilibrio es menor conforme se aumentan los hidronios virtuales iniciales, ya que el equilibrio será más ácido. Se observa el efecto opuesto en la Figura 9, observándose que el equilibrio será más básico con concentraciones de hidroxilos en el equilibrio mayores, según se aumentan los hidroxilos virtuales en el equilibrio.

Con precipitación

Se quiso también estudiar esta sensibilidad en la precipitación del primer metal, el hierro. Con solo la presencia de un metal, la ecuación (40) puede ser simplificada como la ecuación (47).

$$0 = [OH^-]^4 + (-[OH^-]_{vir} + [H_3O^+]_{vir} + 3p_{Fe}[Fe^{+3}]) \cdot [OH^-]^3 - K_W \cdot [OH^-]^2 - 3 \cdot (p_{Fe} \cdot 10^{-pK_{ps1}}) \quad (47)$$

Al igual que en el apartado anterior, se desea estudiar la evolución de las raíces para comprobar la existencia de una única raíz real y positiva.

Como se ha comprobado que el comportamiento de hidroxilos e hidronios son simétricos, se va a realizar únicamente un estudio de sensibilidad respecto a los hidroxilos y respecto al metal inicial (Fe).

Los rangos de estudio de los hidroxilos serán idénticos a los anteriores y, para el caso del metal, se estudiará su variación desde la mitad hasta el doble de las concentraciones base definidas en la Tabla 3. Es decir, en el rango de [0.00492M, 0.0197M].

El resto de los valores se mantendrán fijos conforme a la Tabla 3. Las raíces obtenidas se representan en la Figura 10 y Figura 11. En estas figuras se ha marcado el valor de la concentración (en mol/litro) de la variable sobre la que se está realizando ese estudio, así como ampliaciones de algunas raíces.

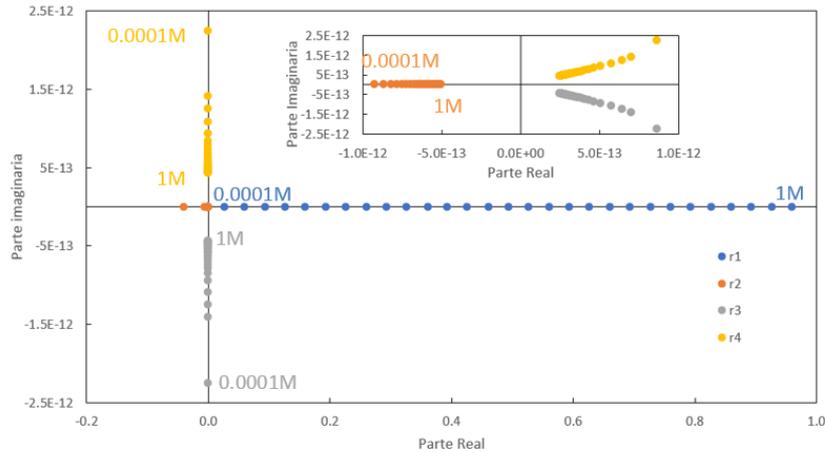


Figura 10. Raíces de la ecuación característica (47) con hierro en función de la concentración de hidroxilos virtuales en el plano complejo.

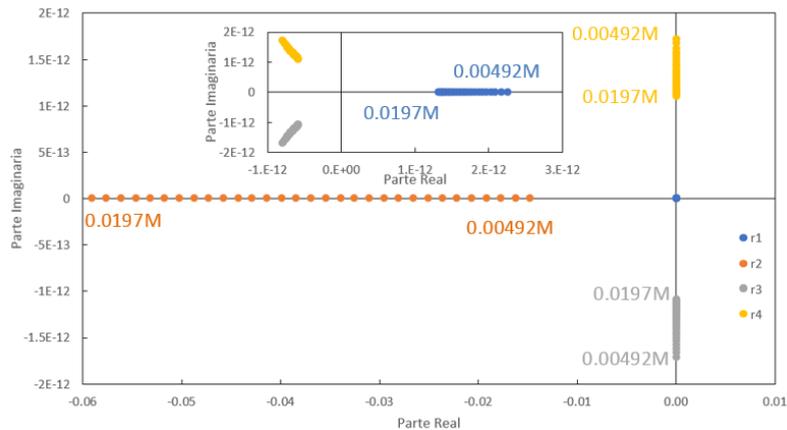


Figura 11. Raíces de la ecuación característica (47) con hierro en función de la concentración de hierro inicial en el plano complejo.

De nuevo, se puede comprobar la existencia de una raíz positiva y real que es única para ambos rangos estudiados.

El comportamiento de las raíces en función de la cantidad de hidroxilos virtuales es idéntico para el caso con hierro (Figura 10) y sin metales (Figura 9), resultando en una mayor concentración de hidroxilos en el equilibrio según aumentan los hidroxilos virtuales iniciales. De esta forma, se comprueba que el comportamiento de las raíces es idéntico tras la adición de metales, por lo que no se realizará este estudio para posteriores metales.

Por otro lado, la Figura 11 muestra que, a una mayor concentración de hierro inicial, el equilibrio tiene menor concentración de hidroxilos, debido a la precipitación de estos al formar hidróxido de hierro (III).

Para finalizar el estudio de sensibilidad, se estudiará la variación de aluminio y cobre cuando se añaden estos metales en la ecuación (47). Es decir, una precipitación de hierro y aluminio y otra precipitación de hierro, aluminio y cobre. Los rangos de estudio serán, al igual que en el apartado anterior, desde la mitad hasta el doble de la concentración base que esta descrita en la Tabla 3, resultando un rango de [0.0026M, 0.0104M] para el caso del aluminio y de [0.0007M, 0.0029M] para el caso del cobre.

Para el primer caso, la adición de aluminio al sistema de precipitación de la ecuación (47) se transforma en:

$$0 = [OH^-]^4 + (-[OH^-]_{vir} + [H_3O^+]_{vir} + 3p_{Fe}[Fe^{+3}] + 2p_{Cu}[Cu^{+2}]) \cdot [OH^-]^3 - K_W \cdot [OH^-]^2 \cdot [OH^-] - 3 \cdot (p_{Fe} \cdot 10^{-pK_{ps1}} + p_{Al}10^{-pK_{ps2}}) \quad (48)$$

Para el segundo caso, la ecuación con la que se trabaja es directamente la ecuación (40). La resolución de las raíces de ambas ecuaciones permite graficar la Figura 12 y Figura 13. En estas figuras se ha marcado el valor de la concentración (en mol/litro) de la variable sobre la que se está realizando ese estudio, así como ampliaciones de algunas raíces.

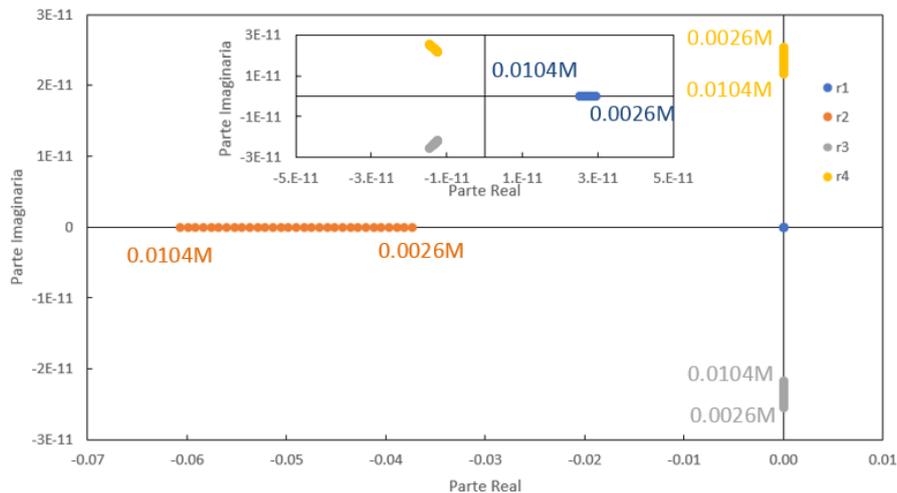


Figura 12. Raíces de la ecuación característica (48) en función de la concentración de aluminio inicial en el plano complejo.

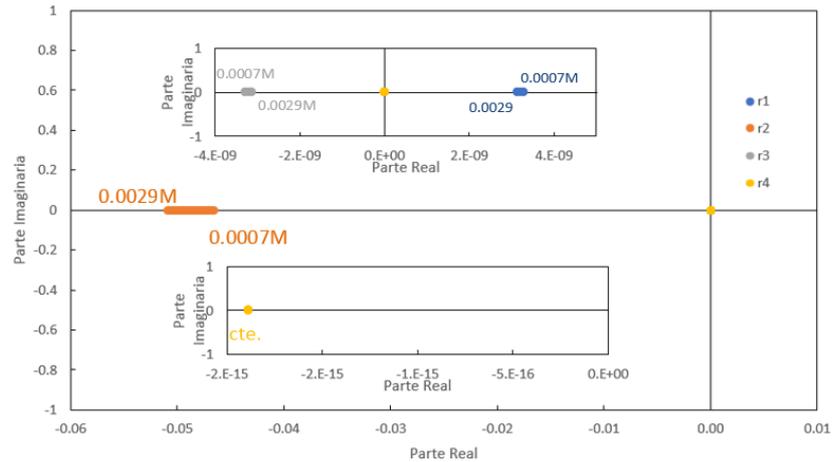


Figura 13. Raíces de la ecuación característica (40) en función de la concentración de cobre inicial en el plano complejo.

Se puede observar, como en los casos anteriores, la existencia de una única solución real y positiva. Se observa adicionalmente un diferente comportamiento de las raíces, diferenciándose el aluminio del cobre, debido a la diferente valencia de las especies. Esta diferencia es muy notoria ya que este cambio hace que, en el caso del cobre, no existan raíces imaginarias, siendo todas reales.

Sin embargo, tanto el cobre como el aluminio presentan un comportamiento similar en la raíz real y positiva, en el que la concentración de hidroxilos en el equilibrio es menor según se aumenta la concentración del metal estudiado (aluminio o cobre), comportamiento idéntico a la Figura 11, debido al uso de estos iones hidróxidos para la precipitación de los metales.

Como conclusión de este apartado, se ha comprobado que, para los rangos de variables relevantes para el sistema, es posible afirmar que existe una única solución real y positiva. Por ello, es posible despreciar cualquier raíz de la ecuación (40) que no sea real y positiva, quedándose únicamente con esta última.

3.2.3. Modelo del separador

El separador será un elemento que tendrá como objetivo recuperar el hidróxido de metal formado en el reactor anterior. Éste se va a modelar como un elemento que separa perfectamente todo el hidróxido metálico formado del efluente líquido. Es decir, todo hidróxido metálico formado en cada reactor será posteriormente recuperado en el separador.

En este sistema de separación, se definen dos variables que definirán la calidad del proceso, la pureza del lodo y la recuperación de los hidróxidos metálicos precipitados. La pureza del lodo representa el porcentaje de moles de un metal en el lodo respecto del total. La recuperación indica la cantidad del metal precipitada respecto del inicial. Estos serán definidos en las ecuaciones (49) y (50) para un metal "Me", de valencia "i_n".

$$Pureza_{Me} = \frac{[Me(OH)_{i_n}]}{[Fe(OH)_3] + [Al(OH)_3] + [Cu(OH)_2]} \quad (49)$$

$$Recuperación_{Me} = \frac{[Me^{+i_n}]_{salida}}{[Me^{+i_n}]_{entrada}} \quad (50)$$

Adicionalmente, se ha considerado que el caudal de salida de la torta del separador es despreciable respecto al caudal del efluente, ya que las concentraciones de metales son bajas (como indica Tabla 1) y se desprecia el arrastre de efluente por el lodo.

3.2.4. Modelo de la bomba dosificadora

El modelo de la bomba puede ser esquematizado como una función que tendrá como input un caudal requerido y devolverá un caudal surtido por la bomba teniendo en cuenta la dinámica y la saturación que presenta ésta, como indica la Figura 14.



Figura 14 Esquema del modelado de las bombas

Según las especificaciones de la bomba, el tiempo de respuesta es del orden del milisegundo.

Se procede, a continuación, a aproximar la constante de tiempo del reactor para un caudal de base del 20% respecto al del efluente:

$$\tau_{reactor} = \frac{V}{Q_e + Q_b} \approx \frac{2 \text{ litros}}{\frac{0.6 \cdot \text{litros}}{\text{minuto}} + \frac{0.6 \cdot \text{litros}}{\text{minuto}} \cdot 0.2} = 2.7 \text{ minutos} \quad (51)$$

Por tanto, como la dinámica de la bomba es muy rápida en comparación con la dinámica de mezclado en el reactor y las bombas serán precisas, se va a suponer que su comportamiento dinámico es despreciable y la bomba se va a modelar como un elemento de ganancia pura. Es decir, su función de transferencia será:

$$G_{bomba}(s) = 1 \quad (52)$$

Por otro lado, la bomba dosificadora presenta un rango de saturación, de [0-80] litros/hora. Es decir, no puede surtir un caudal superior a 80 litros/hora, ni un caudal inferior a 0 litros/hora. Por lo tanto, si se le requiere a la bomba un caudal fuera de este rango, el caudal surtido presentaría una saturación en el máximo o en el mínimo. Este fenómeno, en conjunto con el modelado de ganancia pura, se puede observar en la Figura 15.

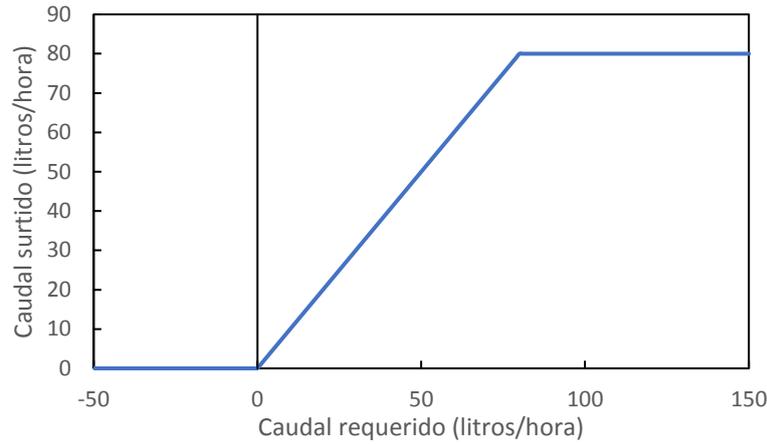


Figura 15. Caudal surtido en función del caudal requerido a la bomba.

3.2.5. Modelo del sensor de pH

El modelado del sensor puede ser esquematizado de la siguiente manera, dónde la función que modela el sensor recibe un pH y devuelve el pH medido teniendo en cuenta la dinámica del sensor.



Figura 16. Esquematización del modelo de los sensores.

El estudio de C. G. Frankær y T. J. Sørensen [12], muestra que se puede modelar los sensores de medición de pH con una dinámica de primer orden sin retraso de transporte y con un tiempo de respuesta del orden del segundo. Como se ha mostrado anteriormente, ecuación (51), el tiempo del respuesta del sistema ronda en torno a los 2.7 minutos, por lo que 1 segundo es despreciable. Adicionalmente se conoce que el sistema de medida es preciso, luego la ganancia estacionaria del sensor es 1 y, por tanto, se va a modelar el sistema de medición como un sistema de ganancia pura, con la siguiente dinámica:

$$G_{sensor}(s) = 1 \quad (53)$$

El modelado descrito, puede ser representado de la siguiente forma, representado en la Figura 17. De esta forma, se observa que la medición es instantánea y sin errores.

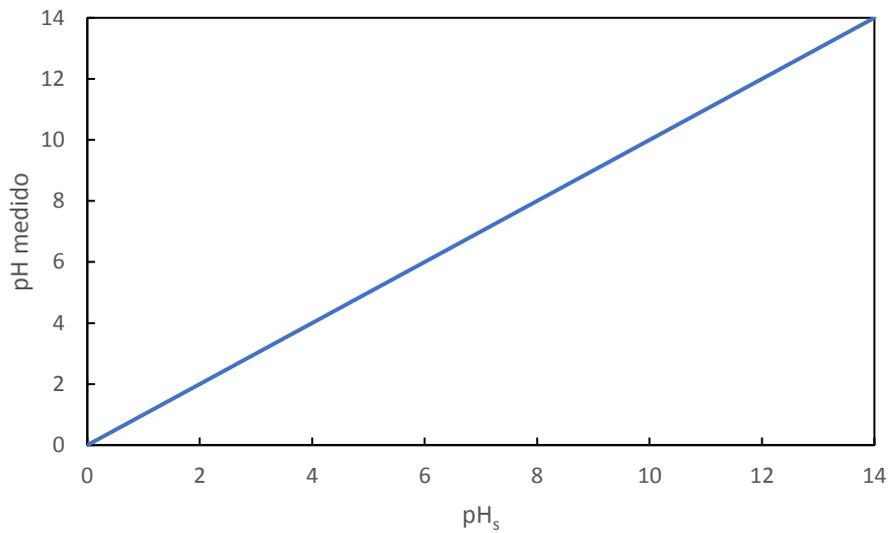


Figura 17. pH medido en función del pH de salida del reactor.

3.3. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA EN SIMULINK

En este apartado del TFG, el modelo descrito en el apartado anterior se implementa en Simulink®.

En caso de que se necesite, la implementación en Simulink® se encuentra en el siguiente enlace:

https://drive.google.com/drive/folders/1Y1kGAt50wMikFvLI3zA5tYxH_aeZHu2A?usp=sharing.

En caso de que el enlace fallara, pueden contactar con jonacci@etsii.upv.es para que les sea enviada toda la documentación por correo.

3.3.1. Implementación del modelo del reactor de neutralización

La Figura 18 muestra el diagrama de bloques de Simulink® del modelo del reactor de neutralización.

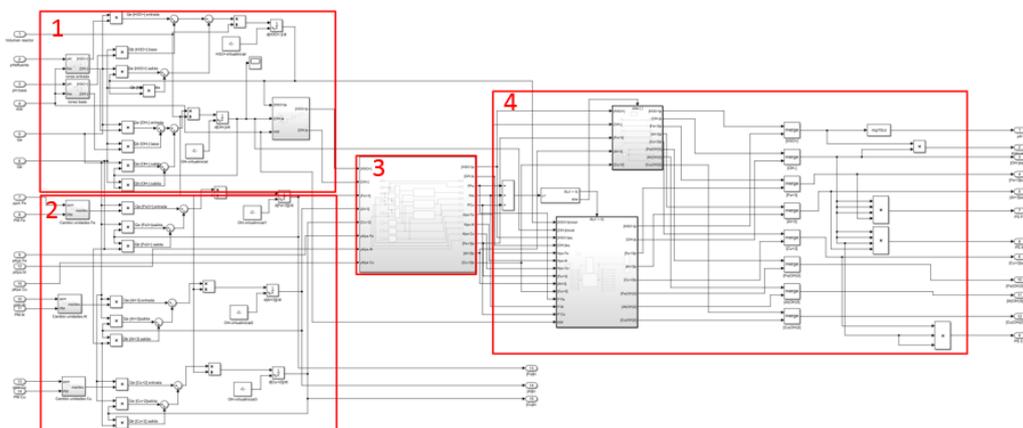


Figura 18. Diagrama de bloques de Simulink® del modelado del reactor de neutralización.

El bloque 1 tiene como parámetros de entrada el pH y el caudal del efluente y de la base añadida, así como el volumen del reactor y K_w . Con estos valores calcula la concentración de hidronios e hidróxidos virtuales de la mezcla, al resolver sus balances de materia definidos en (19) y (20) y lleva al equilibrio estas concentraciones para el caso de no precipitación de metales, al resolver la ecuación (43).

El bloque 2 tiene como parámetros de entrada el volumen del reactor, la concentración y peso molecular de los metales y los caudales de efluente y base añadida. Con estos valores se resuelven los balances de metales totales definidos en (35), (36) y (37).

El bloque 3 tiene como parámetros de entrada las concentraciones virtuales y del equilibrio sin precipitación de metales calculada en el bloque 1, las concentraciones de metales totales calculadas en el bloque 2 y las constantes de solubilidad de los metales. Con ellos, inicia el cálculo de las variables booleanas, realizando la primera aproximación de los metales que precipitan. Este primer cálculo se encuentra detallado en el apartado 3.2.2.4.1. y esquematizado en la parte izquierda de la Figura 7. Este recuadro fundamentalmente añade los valores de la primera aproximación de las variables booleanas a los datos anteriores, que, como se ha comentado anteriormente, permite definir los metales que no precipitan.

El bloque 4, presenta una divergencia if-else según si la suma de todas las variables booleanas son 0 o no.

- Si son 0, ningún metal precipita y las concentraciones de hidroxilos e hidronios en el equilibrio serán las obtenidas en el bloque 1, las concentraciones de hidróxidos metálicos serán 0 y la concentración de metales disueltos será idéntica a la entrante (tras la dilución por el proceso de mezcla).
- Si algún metal precipita, como se ha comentado antes, no es posible afirmar que todos los valores de las variables booleanas son correctos, por lo que se procede al cálculo iterativo de estas tal y como está definido en el apartado 3.2.2.4.1. y representado en la parte derecha de la Figura 7, obteniendo, de esta manera, todas las concentraciones de salida (hidronios, hidroxilos, hidróxidos metálicos y metales disueltos).

Diseño de un proceso de precipitación fraccionada, y la implementación de su sistema de control de pH, para la recuperación de metales en un efluente minero.

3.3.2. Implementación del modelo del sistema completo

Una vez implementado el modelo del reactor de neutralización, se procede a implementar el sistema en su conjunto (Figura 3). Esta implementación completa se encuentra representada en la Figura 19.

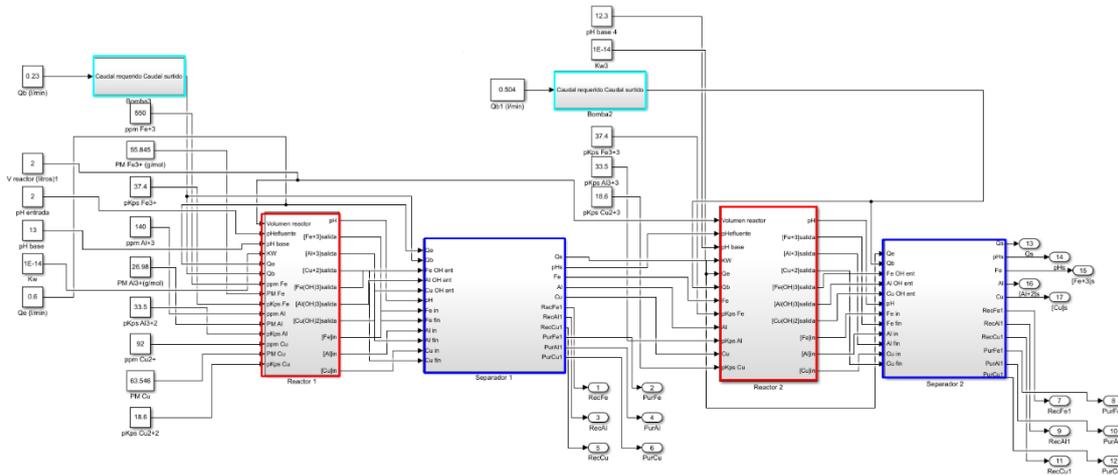


Figura 19. Diagrama de bloques de Simulink® del modelo del sistema completo.

En primer lugar, el bloque rojo representa el sistema de neutralización de cada reactor, ya detallado en el apartado anterior.

Éste ha sido ampliado con el modelo de las bombas, que se encuentra descrito en el apartado 3.2.4., y han sido marcadas con un recuadro cian. En este bloque se calcula, teniendo en cuenta la dinámica y saturación de la bomba, el caudal suministrado respecto al caudal requerido.

Finalmente, se ha implementado el modelo del separador, marcado en azul oscuro, cuyo comportamiento está definido en el apartado 3.2.3., que calcula los parámetros de pureza y recuperación de cada uno de los tres metales considerados tras separar los hidróxidos metálicos de la corriente.

El modelo del sensor no se encuentra representado porque el sistema está no representa ni perturbaciones ni controladores.

3.4. VALIDACIÓN DEL MODELO DEL REACTOR DE SIMULINK®

Para validar el modelo del reactor de neutralización (apartado 3.2.1.), se va a realizar un estudio de sensibilidad de la curva de neutralización respecto a los parámetros del sistema.

Una curva de neutralización es una gráfica que representa el pH de una solución frente a volúmenes de reactivo (ácido o base) añadido.

Para obtener dicha curva en nuestro sistema, se va a representar el pH estacionario (pH_{ee}) a la salida del reactor, respecto al volumen de base añadido, medido en caudal volumétrico.

Para obtener esta curva, se ejecuta el modelo del apartado 3.3.1. con los parámetros definidos en la Tabla 4 para un caudal de base determinado. El programa devuelve la evolución temporal del pH. La Figura 20 muestra esta evolución para el caso base, con un caudal de base de 0.1 litros/minuto.

Tabla 4. Caso base simulación.

Parámetro(unidades)	Medida
Fe (mg/l)	550
Al mg/l)	140
Cu (mg/l)	92
pH _b	14
pH _e	2
V (litros)	2
Q _e (l/min)	0.6

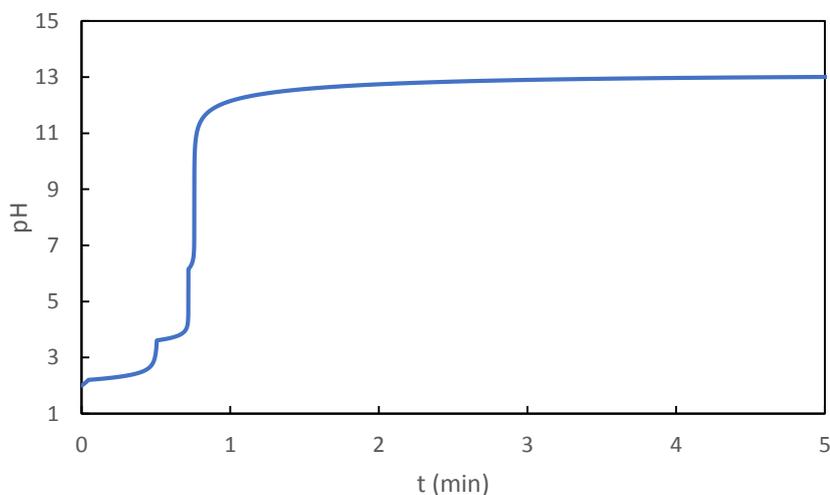


Figura 20. Evolución del pH del reactor en el caso base, con $Q_b=0.1$ litros/minuto

De la Figura 20 se obtiene que el pH_{ee} correspondiente a un Q_b de 0.1 litros/minuto es igual a 13.05. Realizando este proceso para múltiples caudales de base se obtiene la curva de neutralización, presente en la Figura 21.

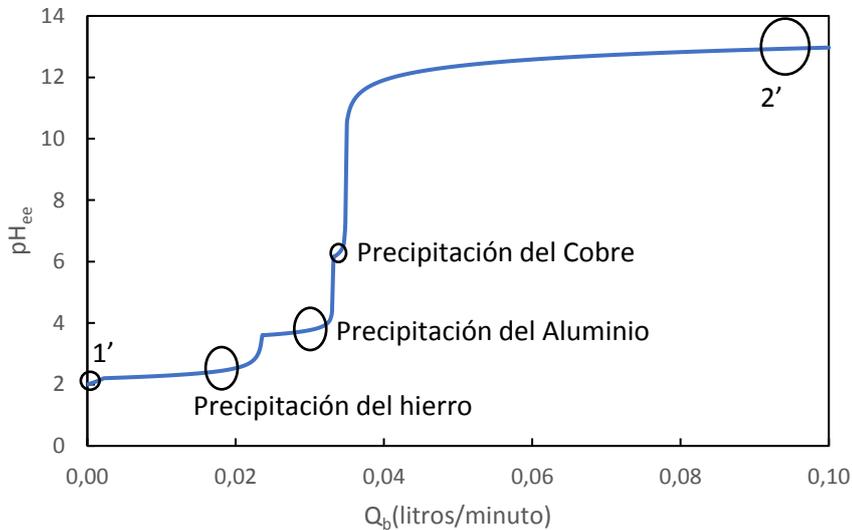


Figura 21. Curva de neutralización para el caso base.

En la Figura 21 se puede distinguir, en primer lugar, que el pH estacionario (pH_{ee}) inicial (1') y el final (2') se corresponden a los esperables. Siendo el primero de pH 2, debido a que es el pH del efluente y se observa que la tendencia del pH es asintótica a pH 14, pH de la disolución básica.

Finalmente, se observan tres saltos de pH correspondientes a la precipitación de los 3 metales en el efluente. Estos saltos, se dan a los pH esperados y calculados previamente mediante ChemGraph en el punto 2.2.1.1.

3.4.1 Efecto de pH_b sobre la curva de neutralización

Para realizar un estudio del efecto de pH_b respecto a la curva de neutralización se procede a calcular la misma, siguiendo los pasos comentados anteriormente, pero modificando pH_b y manteniendo el resto de los parámetros como el caso base reflejado en la Tabla 4. De esta forma se obtiene la Figura 22.

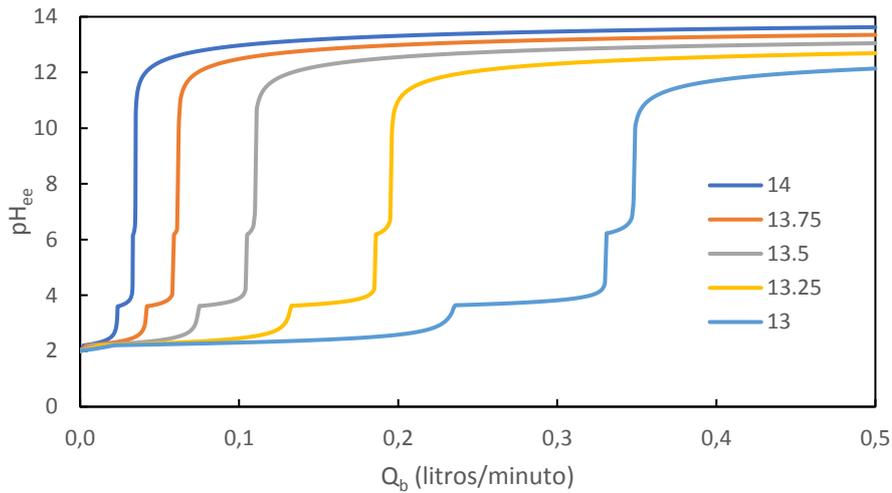


Figura 22. Efecto del pH_b en la curva de neutralización.

En la Figura 22 se observa que el efecto de reducir pH_b hace que la precipitación de los metales sea realizada a un rango mayor de caudales, debido a que es necesario un mayor caudal de base para añadir la misma cantidad de hidroxilos. Por otro lado, se observa que el valor asintótico al que tiende pH_{ee} es inferior, debido a que tiende al pH_b .

3.4.2 Efecto de las concentraciones de metales sobre la curva de neutralización

La concentración de los diferentes metales en el efluente es, igualmente, una variable que modifica la forma de la curva de neutralización. Se obtendrán los datos simulando el sistema variando la concentración de los metales y dejando el resto de las variables (incluso los metales no estudiados) según las proporciones de la Tabla 4. De esta forma, se obtienen la Figura 23, Figura 24 y Figura 25.

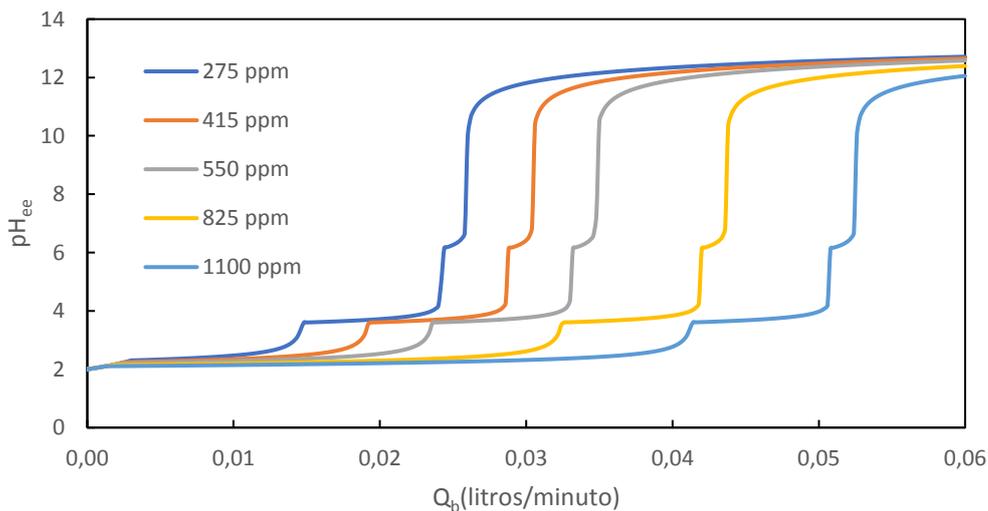


Figura 23. Efecto de la concentración de Fe sobre la curva de neutralización.

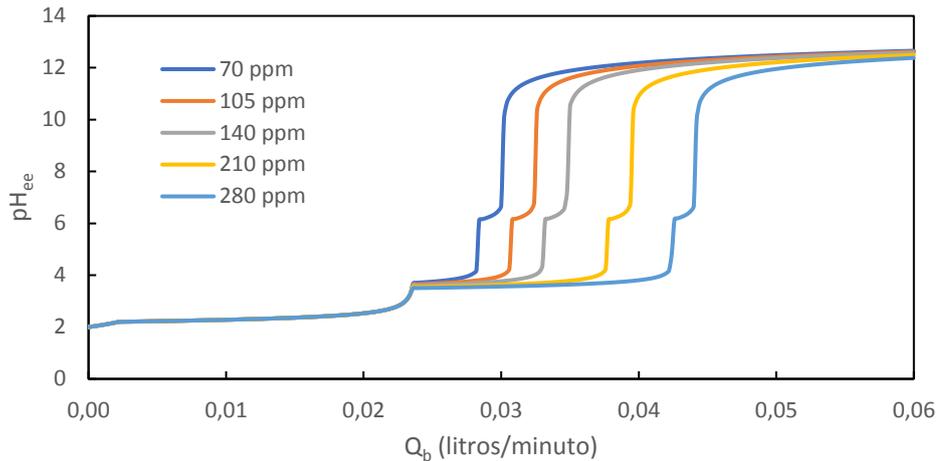


Figura 24. Efecto de la concentración de Al sobre la curva de neutralización.

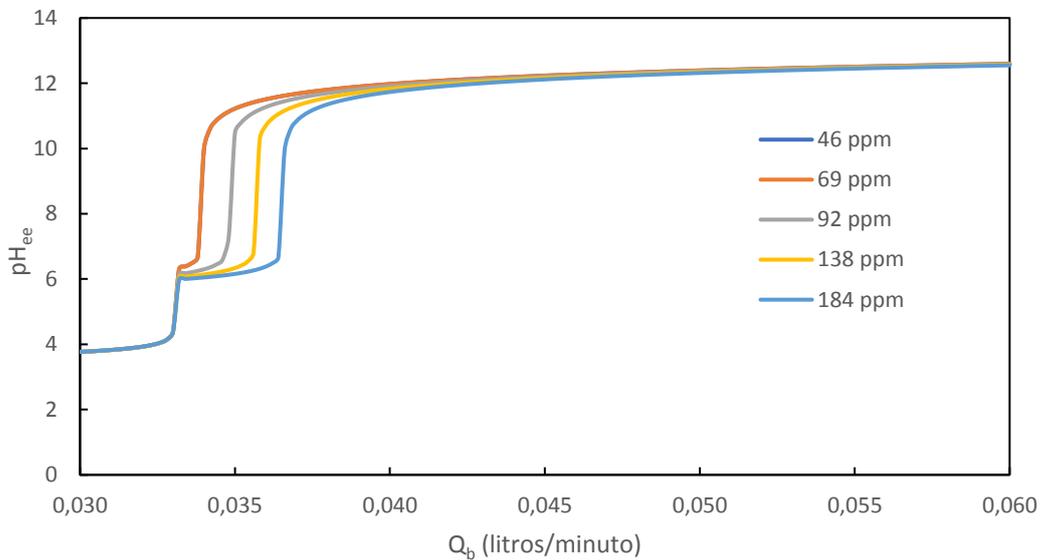


Figura 25. Efecto de la concentración de Cu sobre la curva de neutralización.

En la Figura 23, la Figura 24 y la Figura 25, se puede observar como la concentración de Fe, Al y Cu modifican la curva de neutralización. En todos los casos, resulta en una variación proporcional en tamaño a la concentración del metal precipitado. Esto es debido a que, si un metal está presente en mayor medida, será necesaria una mayor cantidad de hidroxilos para su precipitación. Se observa, de forma adicional, que el resto de los saltos no se ven modificados, ya que solo se modifica una concentración de metal en cada uno de los gráficos.

3.4.3 Efecto de Q_e y pH_e sobre la curva de neutralización

Para estudiar la influencia de las condiciones del efluente se realizará, al igual que en los apartados anteriores, diversas simulaciones variando tanto el caudal como el pH de este. De esta forma se obtienen las gráficas presentes en la Figura 26 y Figura 27.

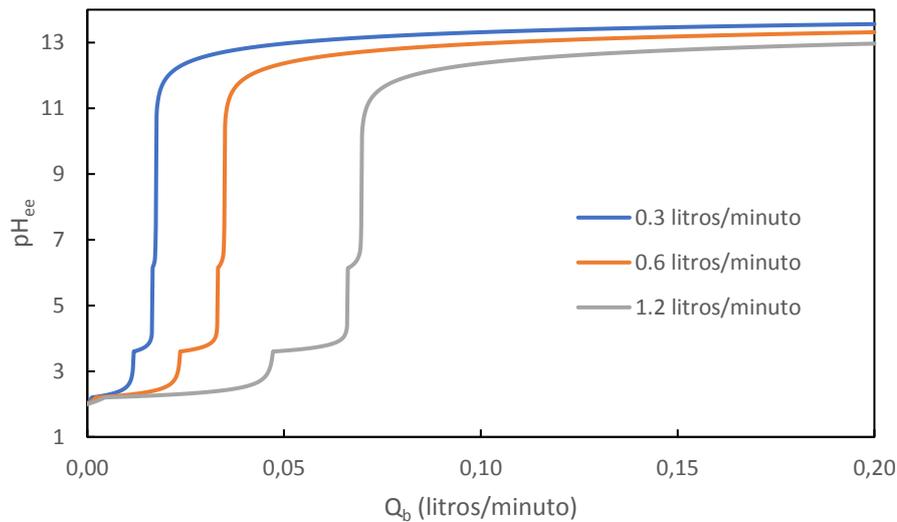


Figura 26. Efecto del caudal de efluente sobre la curva de neutralización.

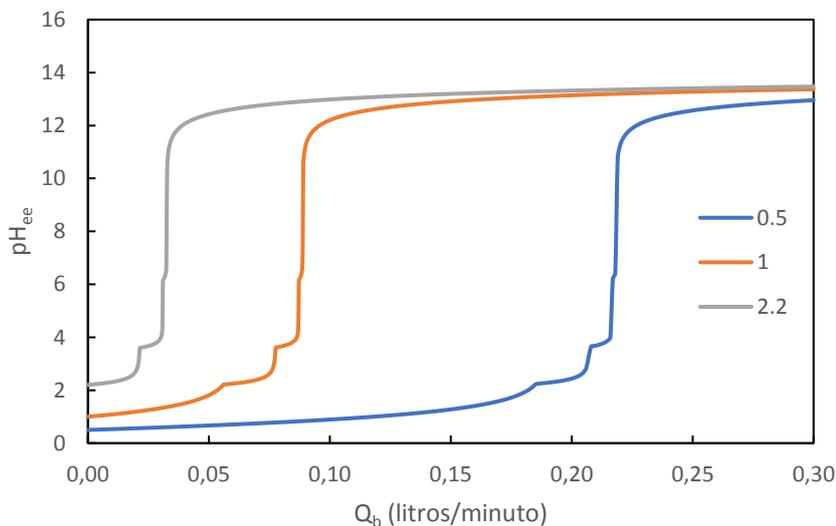


Figura 27. Efecto del pH de efluente sobre la curva de neutralización.

En la Figura 26 se observa un alargamiento horizontal de la gráfica según se aumenta el caudal del efluente. Esto es debido a que será necesario un mayor caudal de base para aumentar el pH o precipitar cada metal.

En la Figura 27 se observa que el pH inicial es diferente, tal y como cabe esperar si el pH del efluente varía. Conforme este pH es menor, será necesario un caudal de base mayor para llevar todo el efluente al pH donde comienza la primera precipitación (a pH 2.2). Una vez llegado a dicho pH, las 3 gráficas resultan con una forma idéntica, diferenciándose, de esta forma, de la Figura 26.

En el estudio de sensibilidad, se han obtenido unos datos congruentes y razonables. Se puede considerar que el modelo captura el comportamiento real del sistema, dando así por validado el modelo implementado.

CAPÍTULO 4. DISEÑO DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

4.1. SELECCIÓN DEL pH DE OPERACIÓN

Este apartado, tiene como objetivo obtener el valor de pH de operación (pH_{op}) que optimiza la separación los metales. Para poder seleccionar este óptimo, es necesario tener en cuenta las variables que determinen la bondad del proceso de separación. Tal y como se ha comentado anteriormente, estas variables son la pureza y la recuperación de los metales en el proceso de separación, que se encuentran definidas en las ecuaciones (49) y (50).

En este proceso de precipitación se pretende obtener una pureza y una recuperación del metal de al menos un 99%. Por tanto, para la selección de un pH de operación (pH_{op}), será necesaria la representación gráfica de ambas variables en función del pH_{op} del reactor correspondiente.

Para realizar este gráfico, es necesario el cálculo del metal precipitado en los equilibrios de solubilidad-precipitación definidos en las ecuaciones (4), (5), (6) y relacionarlos con el pH. Esto es posible ya que las tres reacciones dependen de la concentración de hidroxilos en el equilibrio, que depende del pH_{op} . Por tanto, para un pH_{op} , es posible calcular la concentración de hidroxilos en el equilibrio que determinará la solubilidad de los metales en el efluente. Conociendo las concentraciones iniciales de Fe, Al y Cu es posible determinar la precipitación y, por tanto, la recuperación y pureza de estos.

Según el caso de diseño, el contenido de metales inicial se encuentra definido en la Tabla 1.

4.1.1. Reactor 1

En este reactor, se estudia la separación del hierro. Por ello, se representará su pureza y su recuperación respecto al pH_{op} , obteniéndose la Figura 28.

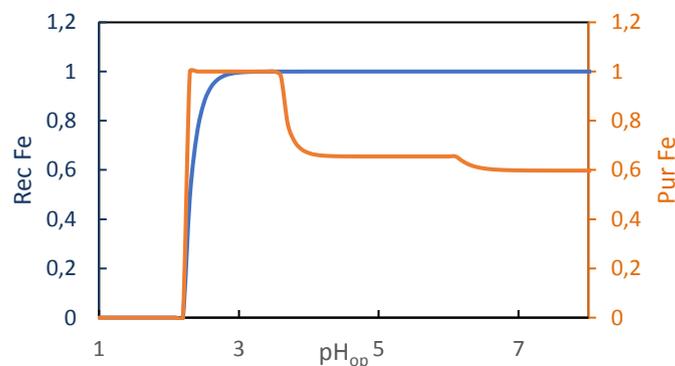


Figura 28. Recuperación y pureza del hierro en función del pH de operación del reactor 1.

Como se observa en la Figura 28, la pureza del metal es máxima para un rango de pH de [2.2-3.5]. Para cumplir una recuperación superior al 99%, se debe operar en un rango de pH de [2.9-14].

En la Figura 28 se observa que, en caso de haber una perturbación que aumente de manera significativa el pH_{op} , la pureza del precipitado decae en gran medida y, si esta perturbación baja el pH_{op} , no se cumpliría con los requisitos de recuperación diseñados. Por ello, como se esperan perturbaciones que variarán el pH del reactor, es más seguro desde el punto de control la selección de un pH de operación intermedio.

Para ello, se intersecciona ambos rangos para cumplir ambos criterios, obteniéndose un rango de [2.9-3.5]. El valor seleccionado es de 3.1.

4.1.2 Reactor 2

Para el segundo reactor, se realiza el mismo procedimiento que en el apartado anterior. En este caso, se va a estudiar la separación del aluminio, por lo que se estudiará tanto la pureza como la recuperación de este metal en función del pH. Se han modificado las concentraciones de entrada de los metales ya que se toman los valores de salida del reactor 1 operando al pH seleccionado en el apartado anterior. Se obtiene la Figura 29.

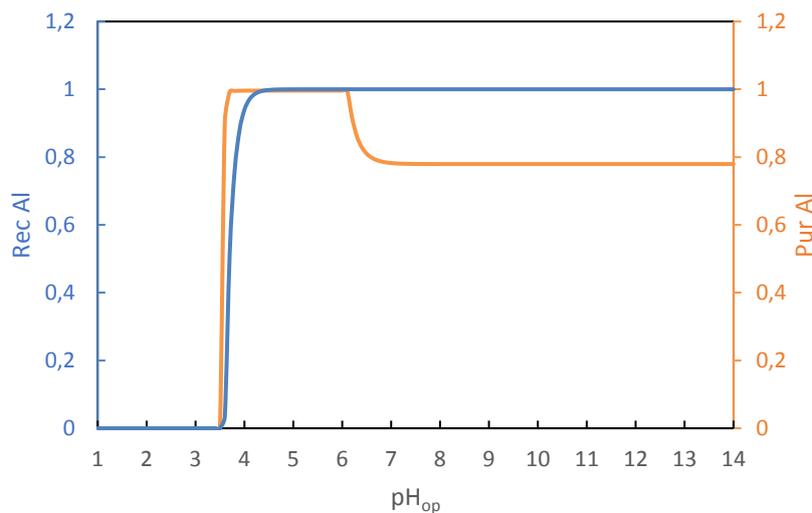


Figura 29. Recuperación y pureza del aluminio en función del pH de operación del reactor 2.

Como se observa en la Figura 29, la pureza del metal es máxima para un rango de pH de [3.7-6.1]. Para cumplir una recuperación superior al 99%, se debe operar en un rango de pH de [4.3-14]. Se intersecciona ambos rangos para cumplir ambos parámetros, obteniéndose un rango de [4.3-6.1]. Al igual que en el apartado anterior, se selecciona un valor intermedio. Este valor será de 5.1.

Por ello, se puede determinar que los pH de operación serán de 3.1 y de 5.1 respectivamente para los reactores de precipitación del Fe y del Al.

4.2. SELECCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE BASE

La selección del pH_b tiene gran importancia tanto en el control como en el coste económico de la planta. Por un lado, si se trabaja con un pH_b reducido, la operación de la planta tendrá un coste económico elevado debido, entre otros, al trabajo con caudales de base mucho mayores para alcanzar el punto de operación definido en el apartado anterior. En el caso opuesto, el trabajo con un pH_b muy elevado presenta problemas en el control del pH ya que un ligero cambio en el caudal de base provoca grandes cambios de pH, tal y como fue representado en la Figura 22.

Por tanto, en este diseño se han considerado dos criterios:

- Criterio 1: Económico. Para no forzar las bombas, se limita el caudal relativo de las mismas ($Q_{rb} = \frac{Q}{Q_{maxBomba}} \cdot 100$) a un valor máximo del 80%, que deberá ser cumplido para la perturbación más desfavorable de las bombas. Es decir, una concentración del metal que precipita en el reactor que duplique la definida en la Tabla 1.
- Criterio 2: Control. La ganancia del proceso en el punto de operación debe ser inferior a 3. Debido a que para la implementación de controladores se desean ganancias estacionarias inferiores a este valor [13].

4.2.1. REACTOR 1

Para determinar el pH de la base en el reactor 1, es necesario representar la curva de neutralización para diferentes pH_b . Para ello, se va a recurrir a la simulación mediante Simulink® del modelo descrito en el apartado 3.2.1, obteniendo la Figura 30.

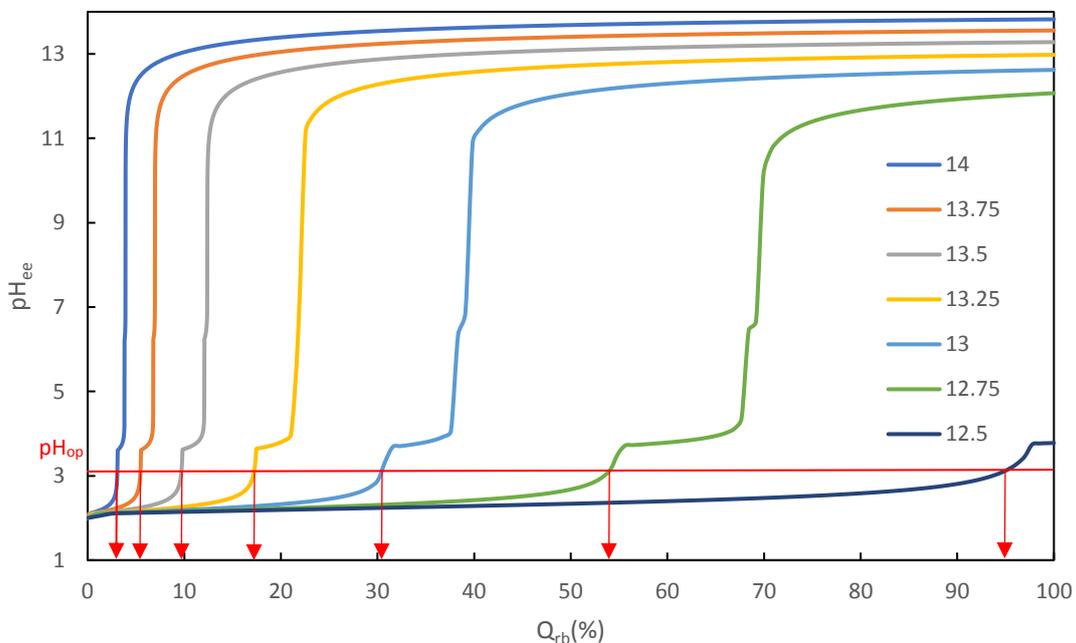


Figura 30. Curva de neutralización para diversos pH de base en el reactor 1.

Mediante la Figura 30, es posible la determinación del caudal relativo (marcado con flechas rojas) en el pH de operación para cada pH de base, obteniéndose la Figura 31.

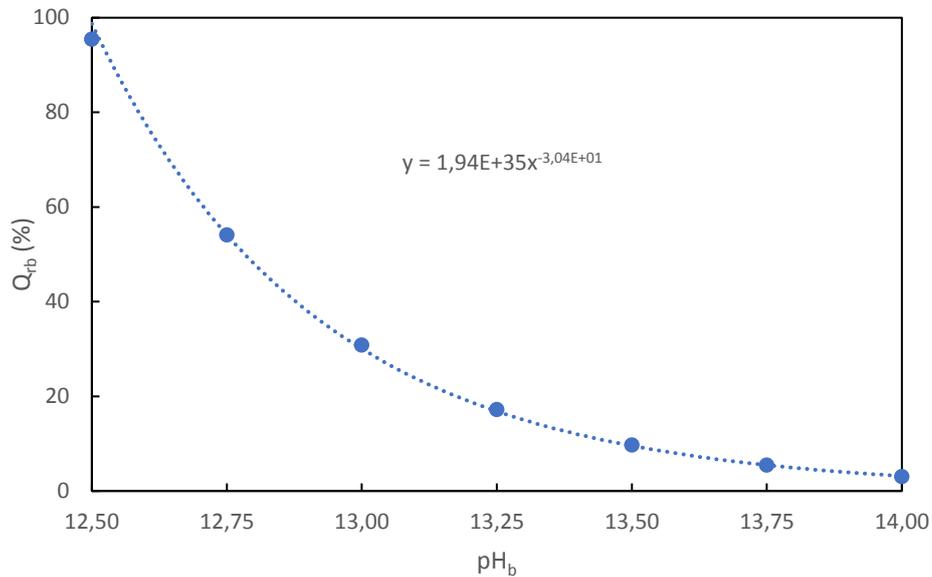


Figura 31. Caudal relativo de la base en función del pH de la base en el reactor 1.

Mediante el ajuste de la Figura 31, se obtiene que para cumplir el criterio 1, el pH_b del primer reactor debe ser mayor de 12.59.

Para poder aplicar el criterio 2, es necesaria la obtención de la ganancia estacionaria del proceso en el punto de operación (k_{op}). La ganancia estacionaria o ganancia de estado estacionario se define como el cociente entre la variación final de salida (pH_{ee}) y la variación de la variable manipulada (Q_{rb}). Es decir, esta ganancia se define como la derivada de las curvas del proceso estacionario o curva de neutralización, representados en la Figura 30.

En este caso, esta ganancia se ha aproximado mediante la derivada numérica “backwards” en el pH_{op} para los pH_b representados en la Figura 30.

La ganancia en función del Q_{rb} para el caso del $pH_b=12.5$, se obtendría como indica la Figura 32.

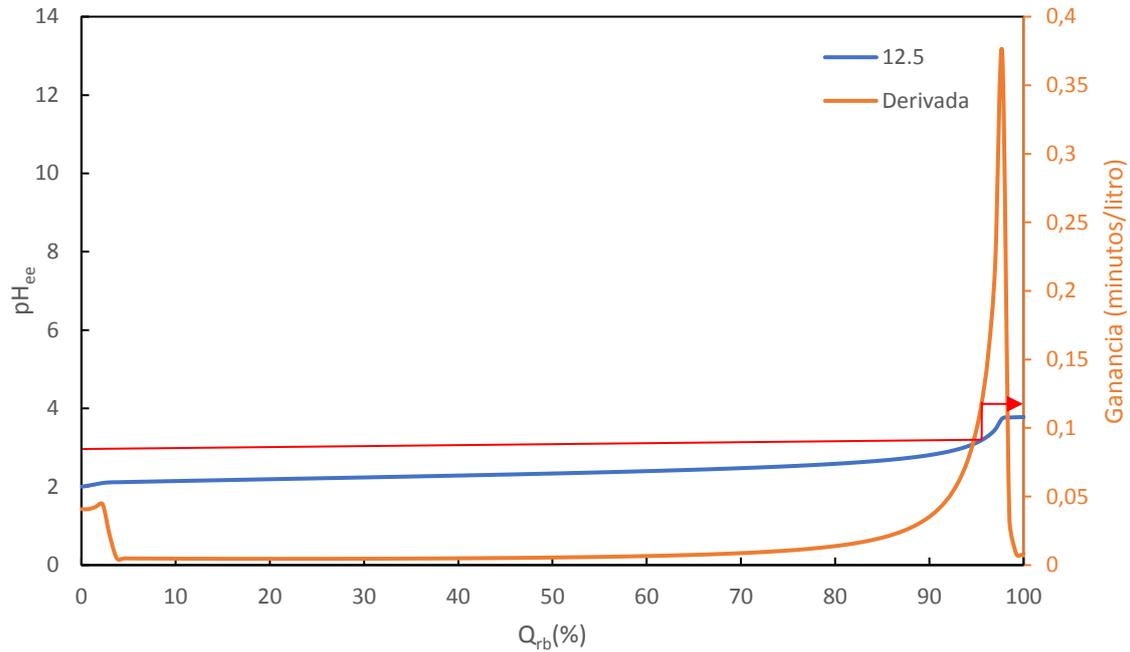


Figura 32. Representación de la ganancia(derivada) y la curva de neutralización para un pH_b de 12.5.

Esta derivada, que representa la ganancia, presenta un pequeño pico al inicio, debido a que aún no precipita hierro y, por tanto, la subida de pH es más pronunciada. Una vez el hierro comienza a precipitar esta subida es prácticamente nula hasta que el hierro escasea y existe un pico en esta derivada, que corresponde al rápido aumento de pH al acabarse el hierro. De la Figura 32 se obtiene que, para el pH_{op} del primer reactor, se tiene una ganancia de 0.12 minutos/litro si se emplea un pH_b de 12.5. Realizando este mismo desarrollo para el resto de pH_b se obtiene la Figura 33.

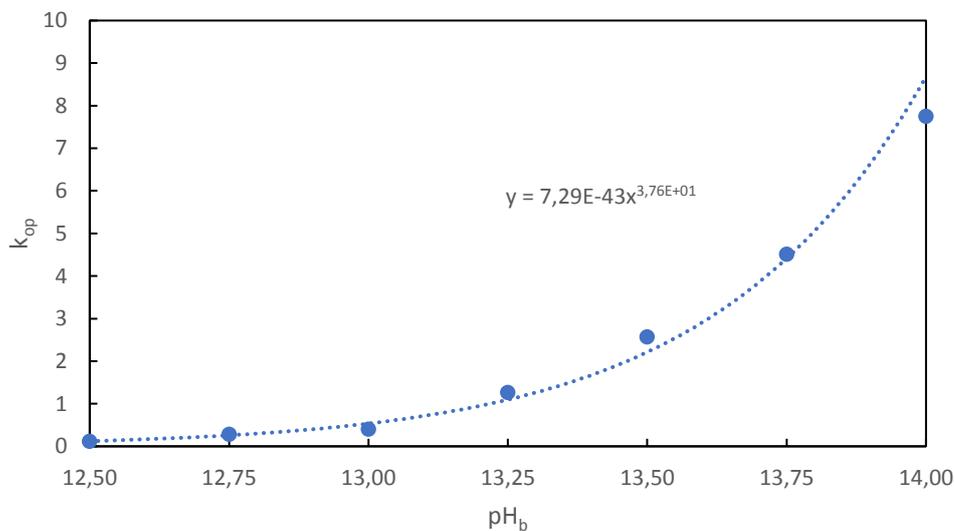


Figura 33. Ganancia en el punto de operación en función del pH de la base en el reactor 1.

Mediante el ajuste de la Figura 33, se obtiene que para cumplir el criterio 2, el pH_b del primer reactor debe ser menor a 13.61.

Finalmente, para cumplir simultáneamente ambos criterios, se intersectan ambos rangos obtenidos para cada criterio, obteniendo un rango de [12.59-13.61].

4.2.2. REACTOR 2

Para determinar el pH_b en el reactor 2 se van a realizar los mismos cálculos que en el apartado anterior, modificando las condiciones de pH_e y la concentración de hierro entrante, que tendrán los valores que de la salida del reactor 1.

Para obtener las representaciones de caudal relativo y ganancia estacionaria respecto al pH de la base, se siguen los mismos procedimientos que en caso anterior. Obteniendo la Figura 34, la Figura 35 y la Figura 36.

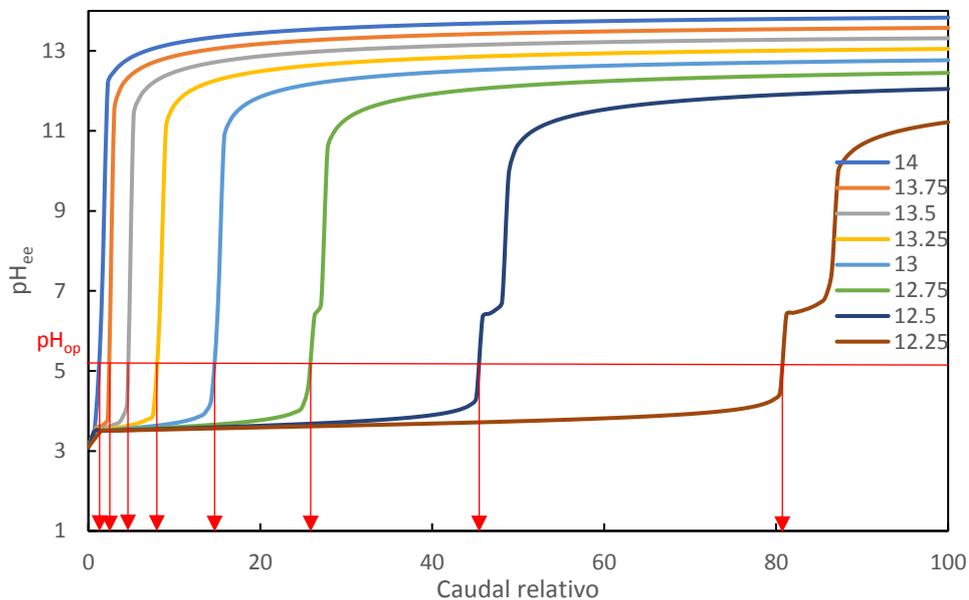


Figura 34. Curva de neutralización para diversos pH de base en el reactor 2.

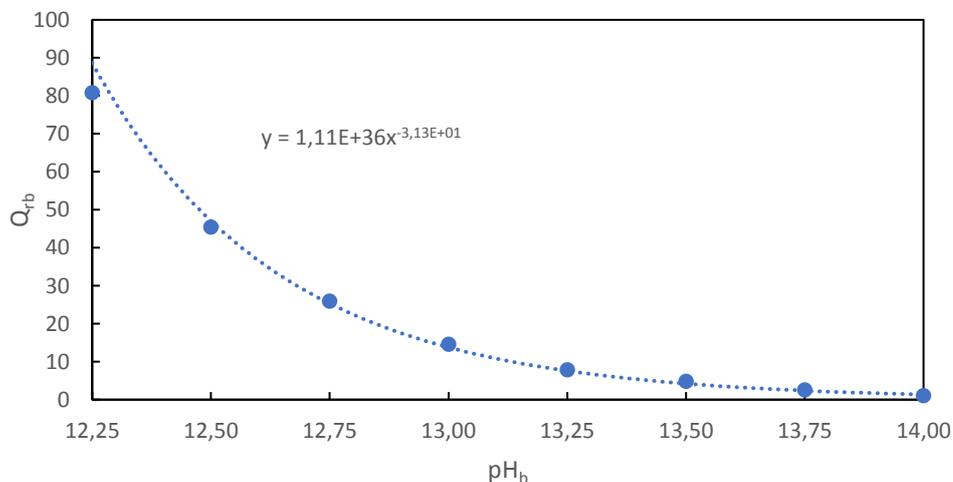


Figura 35. Caudal relativo de la base en función del pH de la base en el reactor 2

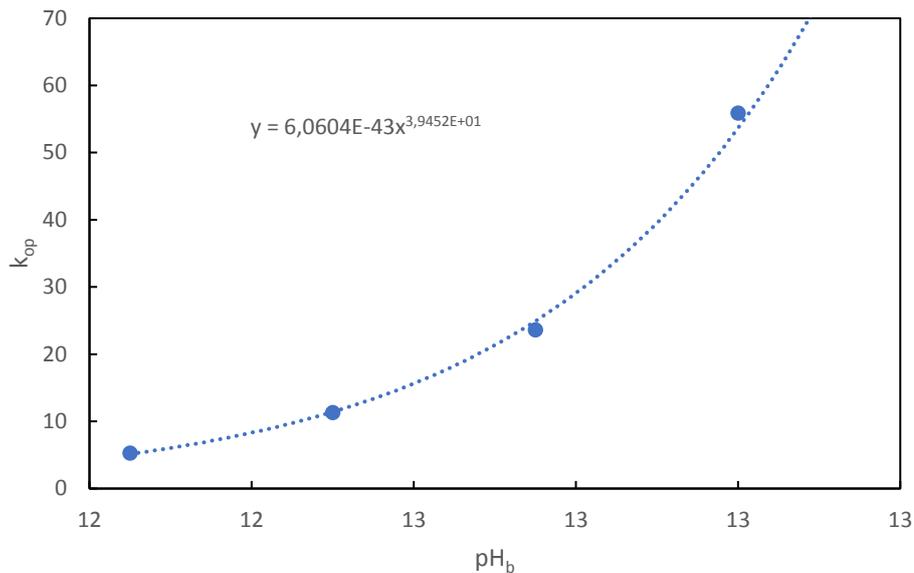


Figura 36. Ganancia en el punto de operación en función del pH de la base en el reactor 2

Mediante el ajuste de la Figura 35, se obtiene que para cumplir el criterio 1, el pH_b del segundo reactor debe ser mayor a 12.27.

Mediante los ajustes presentes en la Figura 36, se observa que ningún pH de base de los que permiten una precipitación total del metal en las peores condiciones presenta una ganancia inferior a 3. Por ello, es necesario relajar el criterio de la ganancia y, aunque esto empeore el control, se va a permitir una ganancia de valor máximo 6. Mediante el ajuste de la Figura 36, para este criterio de ganancia máxima 6, se obtiene que el pH_b del segundo reactor debe ser menor de 12.3.

Finalmente, para cumplir simultáneamente ambos criterios, se intersectan ambos rangos obtenidos para cada criterio, obteniendo un rango de [12.27-12.3].

4.2.3. Selección de las concentraciones de las bases

Mediante los apartados anteriores se ha obtenido unos rangos que debe cumplir el pH de la base en ambos reactores. Estos se encuentran representados en la Tabla 5.

Tabla 5. Resumen de los rangos obtenidos.

Reactor	pHmax	pHmin
1	13.69	12.59
2	12.3	12.27

La primera conclusión que se obtiene es que las concentraciones de las bases deben ser diferentes en ambos reactores, ya que no se presenta un rango que cumplan ambas.

Para el primer reactor se va a seleccionar un pH de la base de 13, debido a que es un valor intermedio del rango, con el que con los ajustes de la Figura 31 y la Figura 33 se obtienen unos valores en le estacionario de ganancia 0.54 y un caudal relativo (máximo) del 30.05%.

Para el segundo reactor se selecciona un pH de base de 12.3 debido a que el rango es muy limitado. Mediante los ajustes de las gráficas de la Figura 33 y Figura 34, con los que se obtienen unos valores en el estacionario de ganancia de 6 y un caudal relativo (máximo) de 77.89%.

De esta forma, se empleará como precipitante una solución de NaOH (sosa) de 0.1M y de 0.02M respectivamente, en cada uno de los reactores.

4.3. SELECCIÓN DEL CAUDAL DE BASE

Una vez se han seleccionado tanto los pH de operación como la concentración de las bases, se procede al cálculo del caudal de base (Q_b) que llevaría, en estado estacionario y sin perturbaciones, los reactores al pH_{op} .

En primer lugar, se debe obtener el caudal de base del primer reactor, que presenta como valores de entrada los del efluente marcados en la Tabla 1. Para ello, se representa la curva de neutralización para el pH_b seleccionado para dicho reactor (13). Obteniéndose la Figura 37.

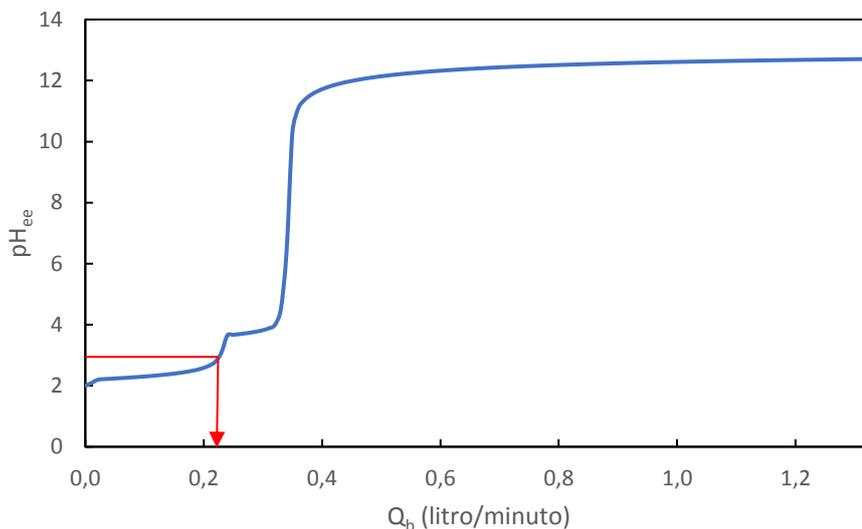


Figura 37. Curva de neutralización del reactor 1 con el pH base de 13.

Con el estudio de la Figura 37, se obtiene el caudal de base en el estacionario. Estos datos se encuentran descritos en la Tabla 6.

Tabla 6. Estado estacionario del reactor 1.

Q_b (l/min)	pH_{op}	$Re_{C_{Fe}}$	Pur_{Fe}
0.23	3.09	0.997	1

Se comprueba que tanto la recuperación de hierro como su pureza cumplen con los mínimos del diseño (>99%), comprobando que la selección de pH_{op} (apartado 4.1) fue adecuada.

Se realiza el mismo procedimiento para el reactor 2, en el que las condiciones de entrada son las de salida del reactor 1. La curva de neutralización obtenida está representada en la Figura 38.

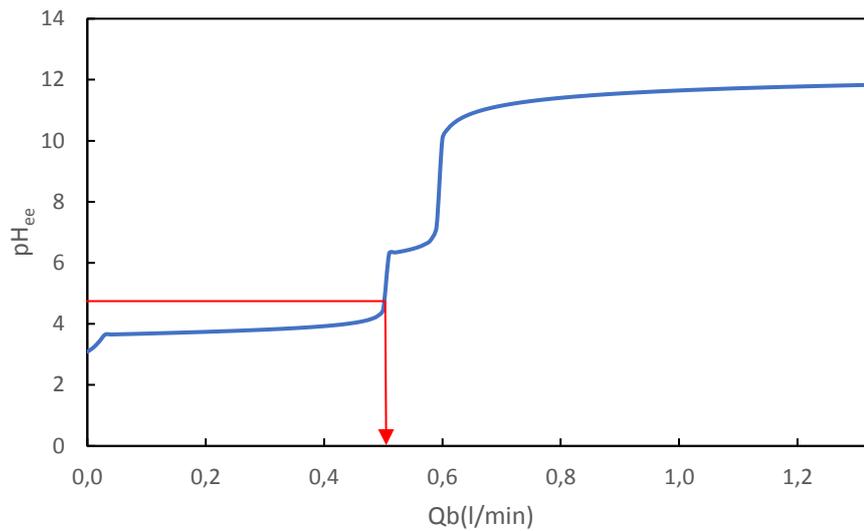


Figura 38. Curva de neutralización del reactor 2 con el pH base seleccionado.

Con el estudio de la Figura 38, se obtiene el caudal de base en el estacionario. Estos datos se encuentran descritos en la Tabla 7.

Tabla 7. Estado estacionario reactor 2

Q_b (l/min)	pH_{op}	rec_{Al}	pur_{Al}
0.504	5.082	0.999	0.994

Se comprueba que tanto la recuperación de hierro como su pureza cumplen con los mínimos del diseño (>99%). comprobando que la selección de pH_{op} (apartado 4.1) fue adecuada.

La corriente de salida de este reactor en el estado estacionario está compuesta por $1.26 \cdot 10^{-6}$ ppm de Fe, $4.85 \cdot 10^{-3}$ ppm de Al y 41.38 ppm de Cu, de esta forma, se ha conseguido separar los tres metales al dejar solo el Cu en el efluente. Cabe mencionar que el descenso en la concentración de Cu no es debido a que haya precipitado, es debido a la dilución del efluente por la adición de base.

Si se precipita totalmente esta salida se obtendría una recuperación del 100% de Cu y unos lodos con una pureza de Cu de 0.9997.

4.4 RESUMEN DEL PROCESO DISEÑADO

La Figura 39 muestra el estado estacionario en el que opera el sistema diseñado.

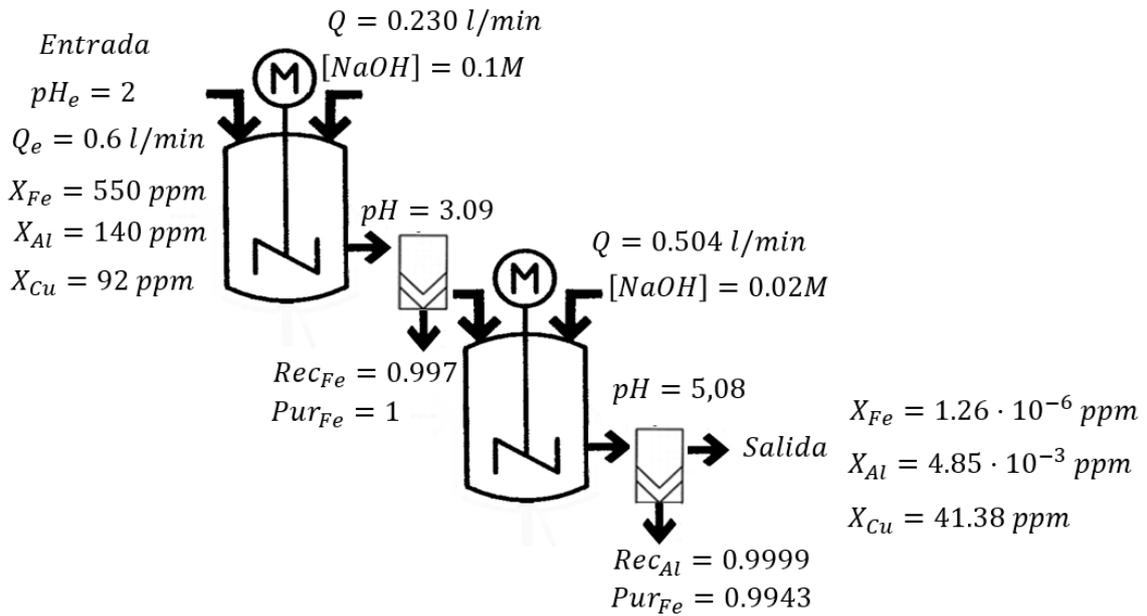


Figura 39. Proceso de precipitación fraccionada diseñado para el caso base sin perturbaciones.

CAPÍTULO 5. DISEÑO DEL CONTROL DEL PROCESO

5.1. ARQUITECTURA DE CONTROL

Una vez ya diseñado el proceso de precipitación fraccionada, se procede al diseño del sistema de control que regulará el proceso frente a cualquier perturbación de las comentadas en el apartado 2.1., que seguirán la siguiente numeración:

- Perturbación 1: Cambio escalón de la concentración de hierro de 550 ppm a 1100 ppm.
- Perturbación 2: Cambio escalón de la concentración de hierro de 550 ppm a 1100 ppm.
- Perturbación 3: Cambio escalón de la concentración de aluminio de 140 ppm a 280 ppm.
- Perturbación 4: Cambio escalón de la concentración de aluminio de 140 ppm a 70 ppm.
- Perturbación 5: Cambio escalón de la concentración de cobre de 92 ppm a 184 ppm.
- Perturbación 6: Cambio escalón de la concentración de cobre de 92 ppm a 46 ppm.

El sistema de control va a tener como objetivo el control del pH_s (variable controlada) de cada uno de los reactores y este control lo realizará empleando bombas que modifiquen el caudal de base de entrada al tanque de neutralización (variable manipulada).

Se elige trabajar con dos sistemas SISO (sistemas de una variable controlada y una variable manipulada) separados, empleándose uno de ellos por cada variable controlada (pH_s de cada reactor) que, será regulada mediante la variación de su respectiva variable manipulada (Q_b de cada reactor). Se selecciona trabajar con dos sistemas SISO individuales para tener dos bucles independientes, uno para cada reactor.

La arquitectura de control de cada sistema SISO se selecciona como un sistema de retroalimentación negativa y se encuentra representada en la Figura 40.

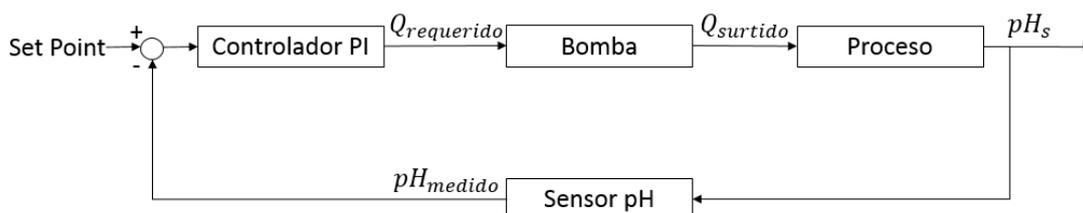


Figura 40. Arquitectura de control empleada en el control del proceso

En este sistema, el pH_s es medido por un sensor de pH, que, según su dinámica, devuelve una medición de éste (pH_{medido}). Esta medición es comparada con el set point, que es el valor de pH

al que se quiere regular el proceso. Esta diferencia es empleada por el controlador para ordenar un caudal de base a la bomba. Esta bomba, según su dinámica y saturación, surtirá un caudal de base que modificará el pH_s del proceso (tanque de neutralización).

Se selecciona un controlador PI porque no tiene off-set y no se trabaja con control derivativo debido a que puede presentar problemas originados por variaciones bruscas de pH o ruido.

Para el control del proceso, se necesitan dos controladores que regularán cada uno el pH_s de cada reactor. Éstos recibirán la señal de su respectivo sensor de pH y, regularán el caudal de la base para mantener el pH_{op} . La Figura 41 representa el diagrama de control del sistema, que estará presente en ambos reactores para controlar su pH en el sistema diseñado de precipitación fraccionada.

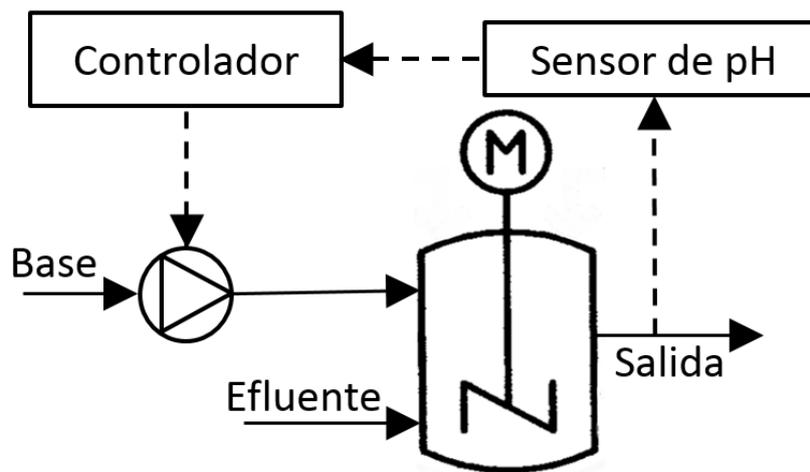


Figura 41. Diagrama de control de cada reactor.

Para el diseño de los controladores, se estudiará en primer lugar el comportamiento del pH_s del primer reactor frente a las perturbaciones de diseño, ignorando el comportamiento del segundo, debido a que este no influye en el comportamiento del primero.

Una vez diseñado este primer controlador, se pasa al estudio del segundo teniendo el primero ya fijado. Para ello, se estudiará de igual forma el comportamiento del pH_s de este segundo reactor frente a las perturbaciones de diseño, finalizando así su diseño.

5.2. METODOLOGÍA EMPLEADA EN EL DISEÑO DE LOS CONTROLADORES

Para el diseño de ambos controladores se recurre a las reglas de lazo cerrado del método de Zieger-Nichols[14]. Estas reglas son usadas en procesos lineales. Sin embargo, el control de pH no es lineal, por lo que únicamente se usarán para la aproximación de las variables que definen al controlador y serán posteriormente afinadas estudiando la presencia de un óptimo cercano. Para utilizar las reglas de Zieger-Nichols, es necesario la determinación de la K_c límite y P_{Lim} .

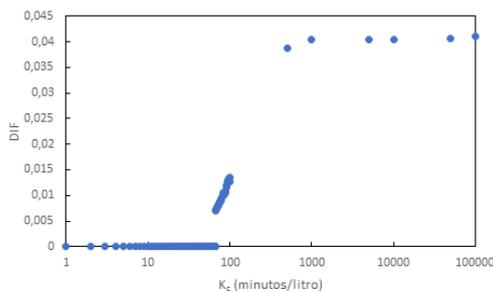
- La K_c límite representa el valor máximo de ganancia de un controlador que hace que el control del sistema pase a ser inestable para un cambio escalón en el set point.
- El P_{Lim} representa el periodo de las oscilaciones del sistema en el límite de estabilidad cuando se encuentra controlado con un controlador con K_c límite.

5.3. CONTROL DEL REACTOR 1

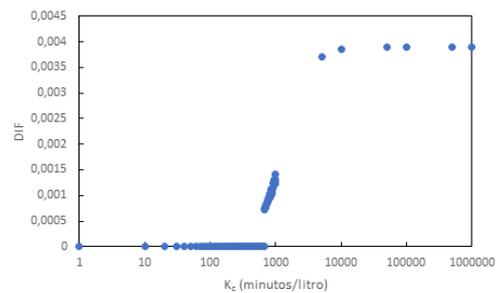
Para realizar este estudio, se ha ampliado el modelo del primer reactor incluyendo un controlador P que seguirá la estructura de la Figura 40. Una vez realizado, se simula el sistema para diversos valores de K_c con un salto de set point desde el pH de operación (Tabla 6) hasta pH 3.2.

Para determinar si el salto escalón de set point hace que el pH_s del reactor llegue a un estacionario estable, se han seleccionado los 50 últimos valores representados, y se ha estudiado la diferencia del valor máximo y mínimo, definiendo esta nueva variable como "DIF". En caso de llegar a un valor estacionario, los últimos puntos tendrán el mismo valor y, la variable DIF tendrá un valor de 0.

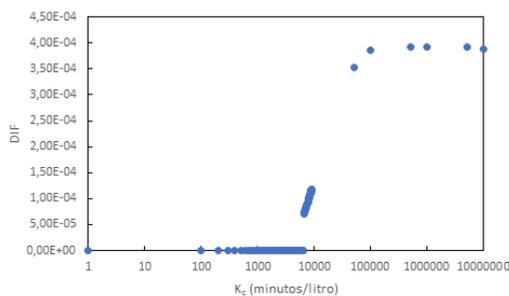
Tras las simulaciones pertinentes, se representó la variable DIF frente a K_c , obteniendo la Figura 42 a), para un paso fijo de integración de 0.001. Este paso representa la diferencia de valor para las que será evaluada la variable integrada para obtener una aproximación a la integral, por tanto, cuanto menor sea esta diferencia, más evaluaciones aproximarán la integral y, por tanto, ésta será más preciso.



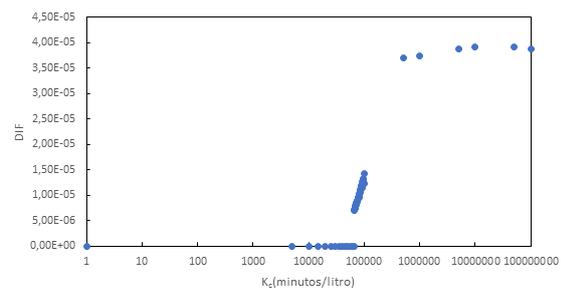
a) Paso de integración: 0.001



b) Paso de integración: 0.0001



c) Paso de integración: 0.00001



d) Paso de integración: 0.000001

Figura 42. Diferencia entre el máximo y mínimo de los últimos valores de la simulación del primer reactor en función de K_c , para varios pasos de integración

A partir de la Figura 42 a), se puede observar que a partir de $K_c=67$ el sistema deja de ser estable. Por tanto, se procede a la representación gráfica del mismo para obtener el periodo de las oscilaciones y, de esta forma, determinar P_{Lim} .

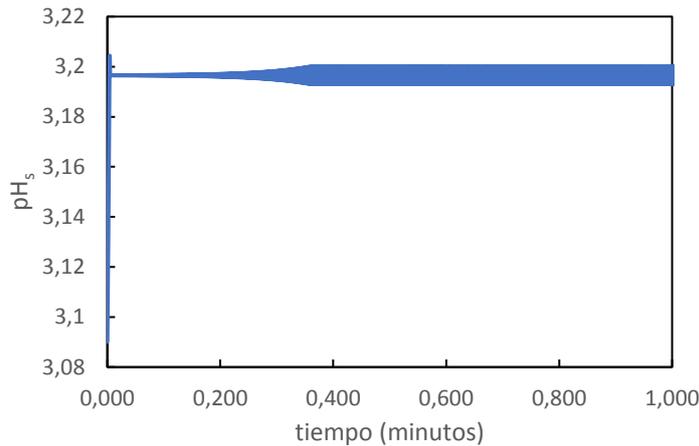


Figura 43. Representación del pH de salida del reactor 1 controlado por un controlador P con una $K_c=67$, con un paso fijo de integración de 0.001.

De la Figura 43 se observa una forma inesperada, que puede indicar que esta inestabilidad es debida a errores numéricos, ya que no hay presencia de ningún tipo de oscilación.

Para corroborarlo, se procede a repetir el estudio de la Figura 42 a), pero con pasos de integración menores, reduciendo, de esta manera, el error numérico.

Analizando la Figura 42, se confirma que la K_c que limita la estabilidad del sistema es debida a errores numéricos, ya que esta variable no es constante según se reduce el paso de integración, como pasaría si la inestabilidad fuese intrínseca al sistema controlado.

Por tanto, parece que el sistema no presenta inestabilidades, ya que cuando se trabaja con un paso fijo de integración de 10^{-6} los valores que vuelven el sistema inestable rondan $K_c=65000$ (valores muy elevados) y solo se vuelve inestable por error numérico, como ya se ha comprobado. Se puede considerar, entonces, que la K_c límite es infinita. Por tanto, desde el punto de vista de la estabilidad, cualquier controlador es adecuado.

Sin embargo, no se desea únicamente que el control sea estable. Para cuantificar la bondad de un controlador y poder seleccionar uno frente a otro se debe cuantificar tanto la rapidez de respuesta, como la variación de la pureza y recuperación debido a la perturbación considerada. Esto se cuantificará midiendo la diferencia entre la variación de estas variables y un cambio escalón que alcance el mismo estacionario.

Por ejemplo, la bondad de un controlador PI con $K_c=1$ y $\tau_i=1$ para la perturbación 1, será medida como el área marcada en rojo de la Figura 44. Dicha área en rojo se cuantificará como la variable "INT", siendo mejor, por tanto, aquel controlador con menor "INT". Se definirá INT_{PUR} si se trabaja con pureza e INT_{REC} si se trabaja con recuperaciones.

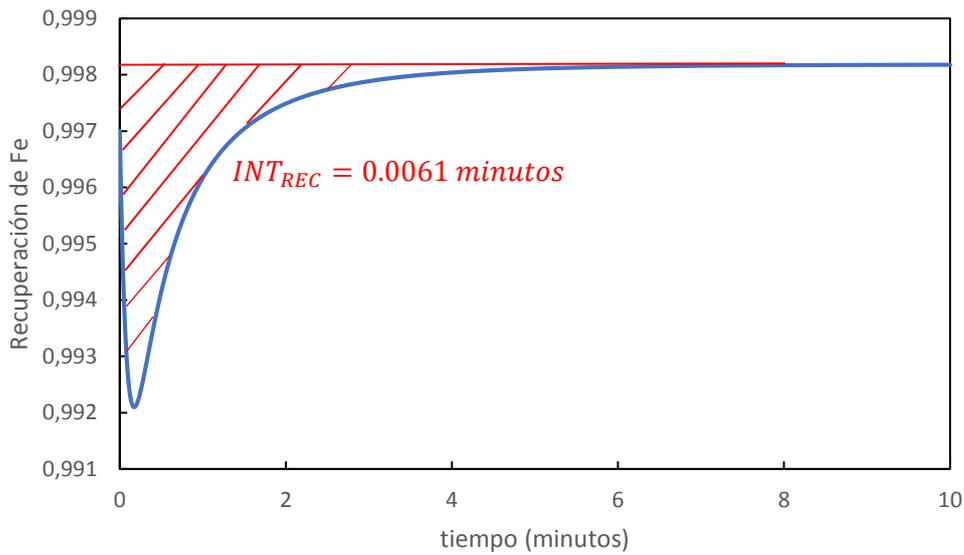
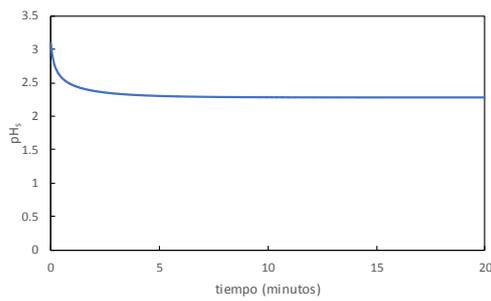


Figura 44. Respuesta del sistema controlado por un PI de valores de K_c y τ_i de valor 1, en función del tiempo para la perturbación 1.

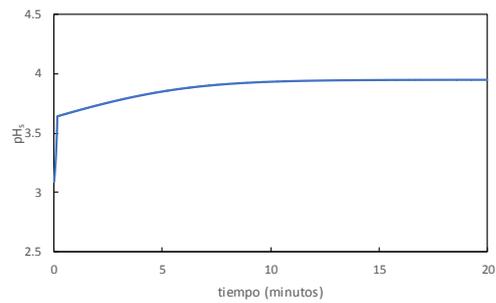
Se van a considerar diversos controladores que contengan un rango de K_c de [0.5-30] y un rango de τ_i de 0.001 a 100 siguiendo una escala logarítmica. Consideraremos la interconexión de ambos rangos y se procederá a la simulación y posterior cálculo de la variable INT para todos los controladores.

Los controladores deben de ser estudiados frente a todas las perturbaciones de diseño del sistema. Para determinar que perturbaciones repercuten en el pH_s del reactor 1, se simulará, mediante el modelo completo sin controladores (apartado 3.2.2.), las perturbaciones que modifican dicho pH_s . Los resultados se encuentran graficados en la Figura 45. De esta figura se obtiene que la única perturbación que modifica el pH_s del reactor y, por tanto, la única perturbación que afecta a este reactor es la concentración de hierro, siendo a su vez el único metal que precipitará en el reactor.

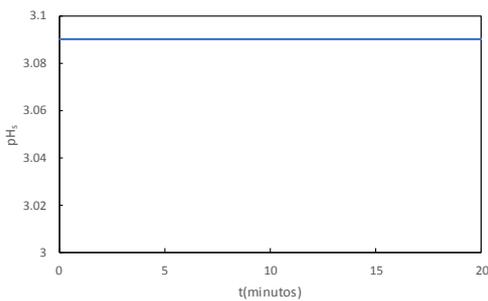
Diseño de un proceso de precipitación fraccionada, y la implementación de su sistema de control de pH, para la recuperación de metales en un efluente minero.



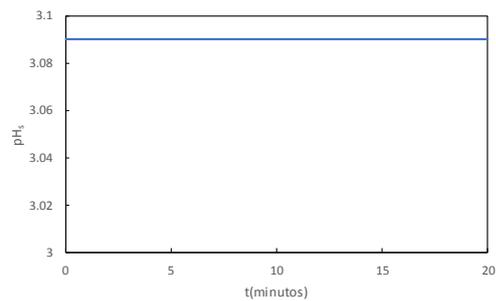
a) Perturbación 1



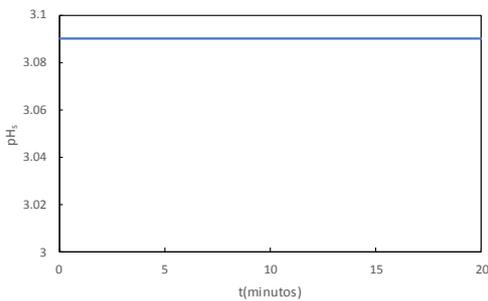
b) Perturbación 2



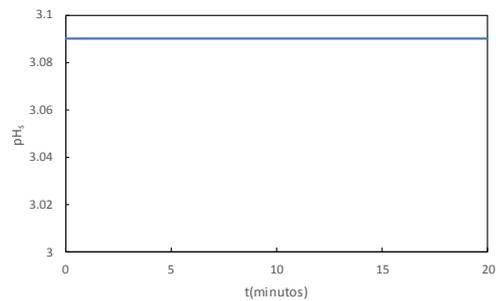
c) Perturbación 3



d) Perturbación 4



e) Perturbación 5



f) Perturbación 6

Figura 45. Evolución temporal del pH_s del reactor 1, en ausencia de controlador, para las diferentes perturbaciones de diseño.

Se determina, gracias a la Figura 45, que la única perturbación que se debe tener en cuenta para determinar la bondad de los diferentes controladores PI mencionados es la concentración de hierro (perturbaciones 1 y 2). Es más, no será necesaria la representación de la variable "INT_{PUR}" ya que se ha comprobado a su vez que, para toda perturbación, únicamente precipitará el hierro y, por lo tanto, todos los controladores serán igual de buenos en este aspecto, con una pureza de 1.

Se procede, entonces, a la simulación, cálculo y representación de la variable "INT_{REC}" para los valores de K_C , τ_i y perturbaciones ya mencionadas, obteniéndose la Figura 46 y Figura 47.

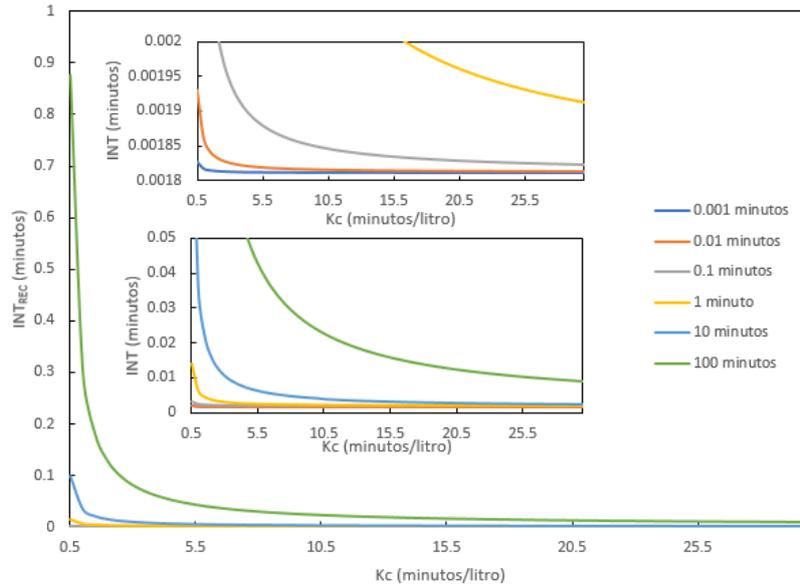


Figura 46. Efecto de K_C y τ_i sobre INT_{REC} para la perturbación de diseño 1.

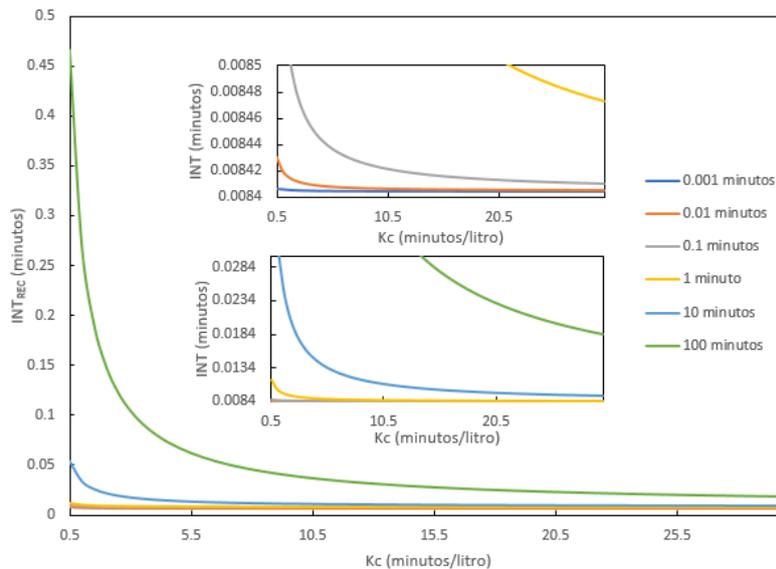


Figura 47. Efecto de K_C y τ_i sobre INT_{REC} para la perturbación de diseño 2.

Se puede observar que el valor de la variable INT_{REC} disminuye conforme se aumenta K_C . Se observa, adicionalmente, que esta disminución es prácticamente despreciable a partir de una K_C de 15 para los valores de τ_i menores.

Por tanto, como para la estabilidad del sistema se desea una K_C lo más pequeña posible para evitar posibles problemas de estabilidad futuros, se ha seleccionado una K_C de 15.

Para determinar el valor de τ_i , se va a realizar una nueva representación que muestre la variable INT_{REC} respecto al valor de τ_i , para una K_C de 15 para las perturbaciones anteriormente mencionadas. Tras la simulación pertinente, se obtienen la Figura 48 y Figura 49.

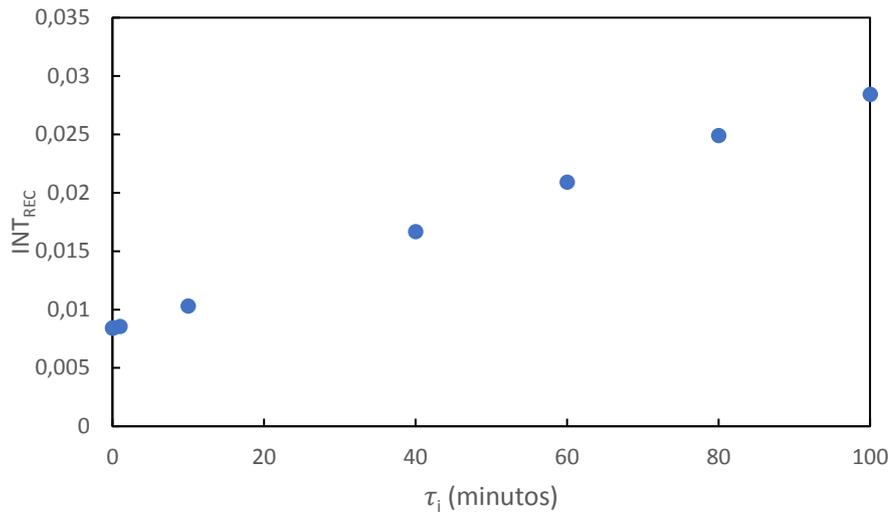


Figura 48. Efecto de τ_i sobre INT_{REC} para la perturbación de diseño 1, para $K_c=15$.

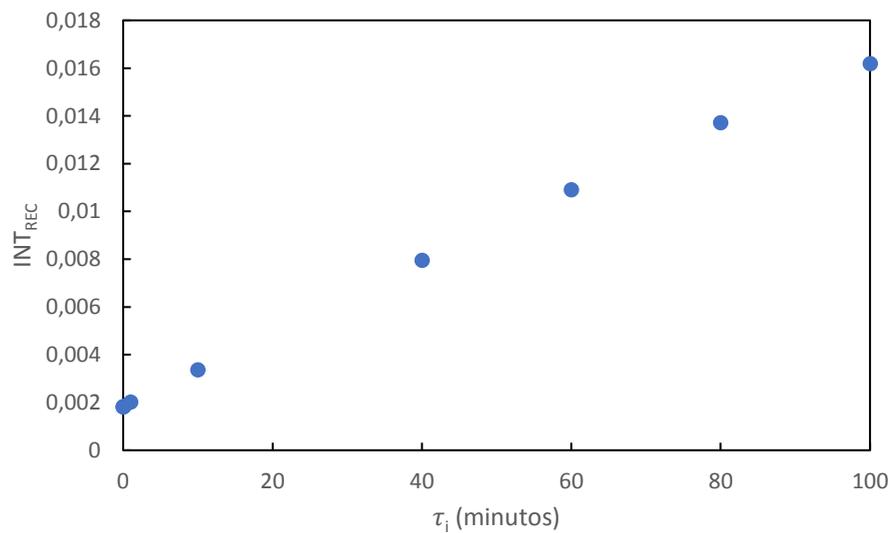


Figura 49. Efecto de τ_i sobre INT_{REC} para la perturbación de diseño 2, para $K_c=15$.

Se observa en la Figura 48 y Figura 49 que la dependencia entre la variable INT_{REC} y el valor τ_i para una $K_c=15$ es proporcional. Por tanto, el óptimo será el valor mínimo.

Por tanto, para el controlador del primer reactor se ha seleccionado un controlador PI de parámetros $K_c=15$ minutos/litro y $\tau_i=0.001$ minutos.

5.4. CONTROL DEL REACTOR 2

Para el diseño del controlador del segundo reactor, se realizan los mismos cálculos que en el apartado anterior. El principal cambio será que, para las simulaciones, se habrá definido ya el controlador del primer reactor y se extraerán los valores de pH_s que determinarán el pH de entrada del segundo reactor.

En primer lugar, se desea corroborar si, al igual que en el caso anterior, la K_c que limita la estabilidad del sistema es debida a errores numéricos. Para ello, se representará la variable DIF, anteriormente definida, en función de K_c para diversos pasos de integración. Esto se ve representado en la Figura 50.

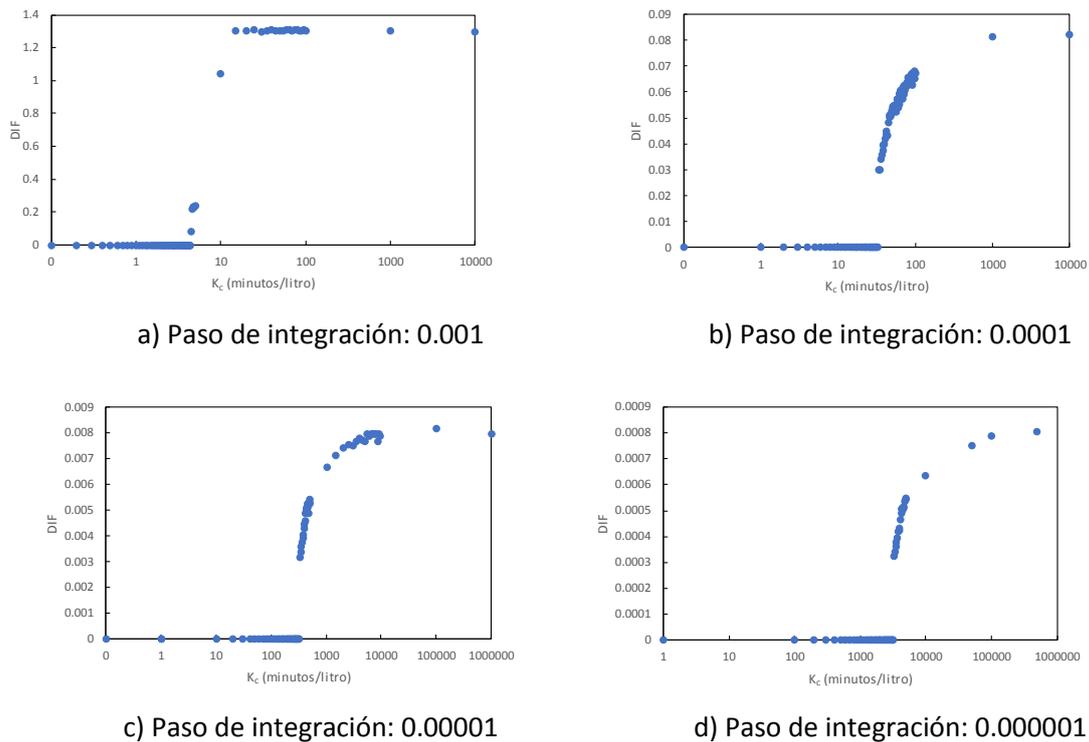
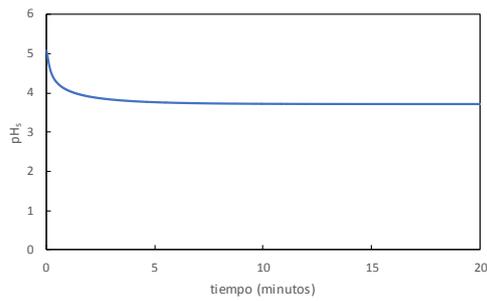


Figura 50. Diferencia entre el máximo y mínimo de los últimos valores de la simulación del segundo reactor en función de K_c , para varios pasos de integración

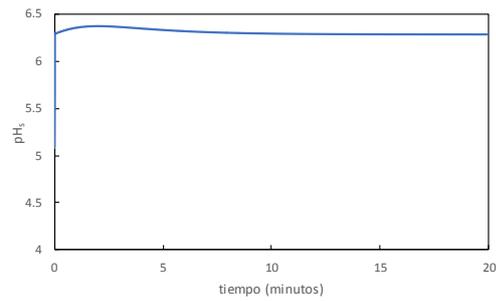
De la Figura 50, se deduce, al igual que para el caso anterior, que la K_c límite es infinita y, por tanto, cualquier controlador será estable.

Al igual que en el apartado anterior, interesa estudiar que perturbaciones afectan al segundo reactor de neutralización. Esto se realizará simulando el pH_s del segundo reactor sin controlar, para todas las perturbaciones del efluente entrante ya definidas. En este caso, el reactor 1 estará controlado con un controlador PI que ya ha sido definido. Tras las simulaciones pertinentes, se obtiene la Figura 51.

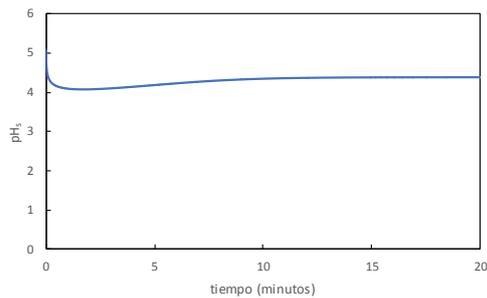
Diseño de un proceso de precipitación fraccionada, y la implementación de su sistema de control de pH, para la recuperación de metales en un efluente minero.



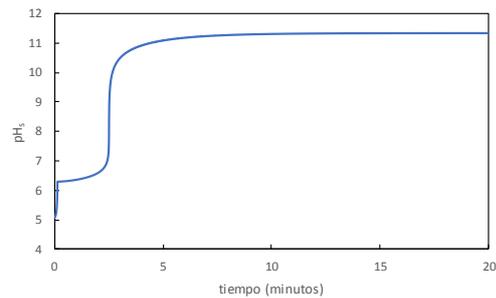
a) Perturbación 1



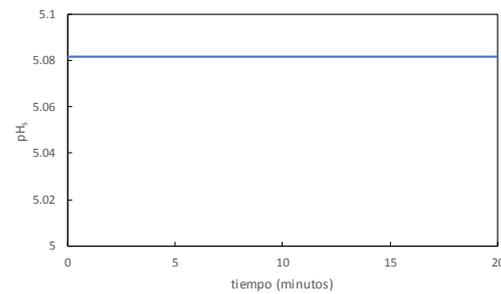
b) Perturbación 2



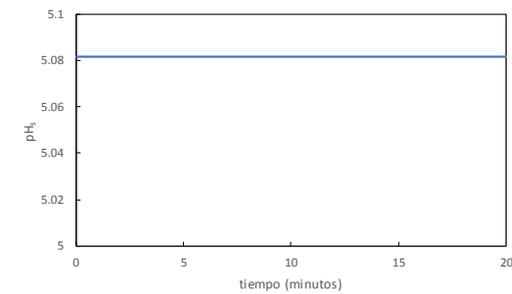
c) Perturbación 3



d) Perturbación 4



e) Perturbación 5



f) Perturbación 6

Figura 51. Representación del pH_s del reactor 2, en ausencia de controlador, para las diferentes perturbaciones posibles.

De la Figura 51 se obtiene que tanto las perturbaciones de hierro como las de aluminio modifican el pH_s del reactor 2.

Sin embargo, se omitirá el estudio de la bondad de los diferentes controladores PI para la perturbación de hierro, debido a que cualquier conclusión obtenida por estas perturbaciones será sobrescrita por las conclusiones derivadas de las variaciones de aluminio, que es el metal que precipita en este reactor. Por tanto, este controlador se diseñará únicamente respecto a ambas perturbaciones del aluminio.

Se determina, entonces, las simulaciones necesarias para estudiar el valor de la variable INT_{REC} e INT_{PUR} para controladores determinados por un rango de K_c de [0.1-2] y un rango de τ_i de 0.001 a 100 siguiendo una escala logarítmica. Se representan los resultados en las siguientes figuras:

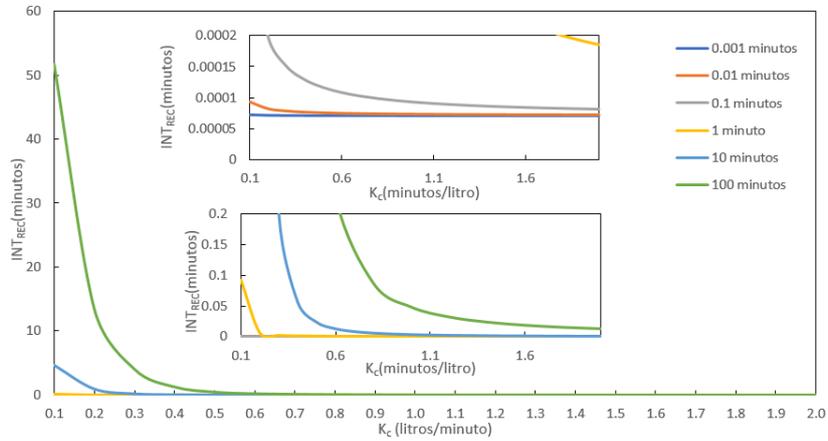


Figura 52. Efecto de K_c y τ_i sobre INT_{REC} para la perturbación de diseño 3.

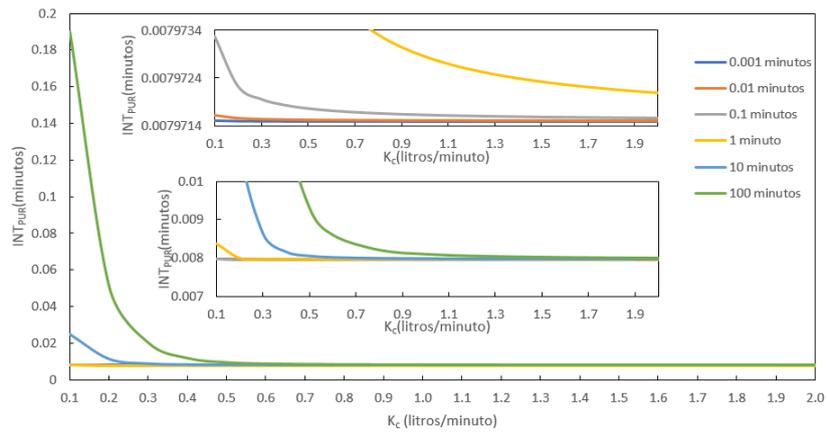


Figura 53. Efecto de K_c y τ_i sobre INT_{PUR} para la perturbación de diseño 3.

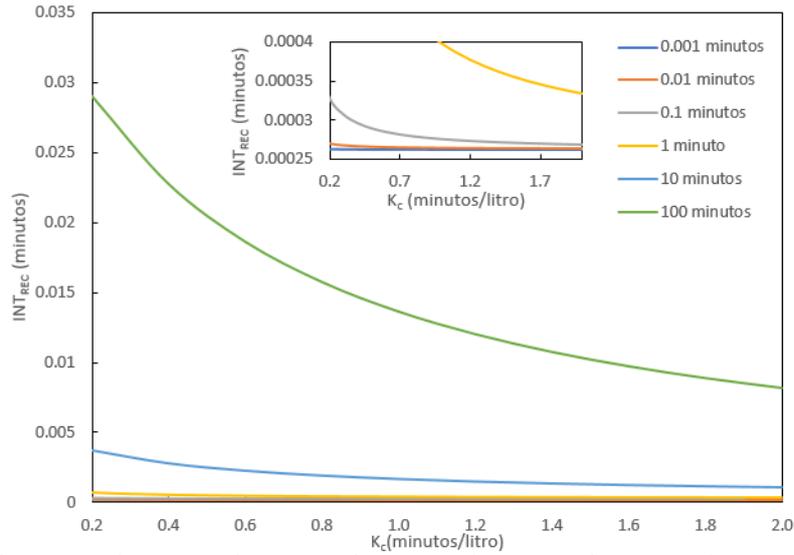


Figura 54. Efecto de K_c y τ_i sobre INT_{REC} para la perturbación de diseño 4.

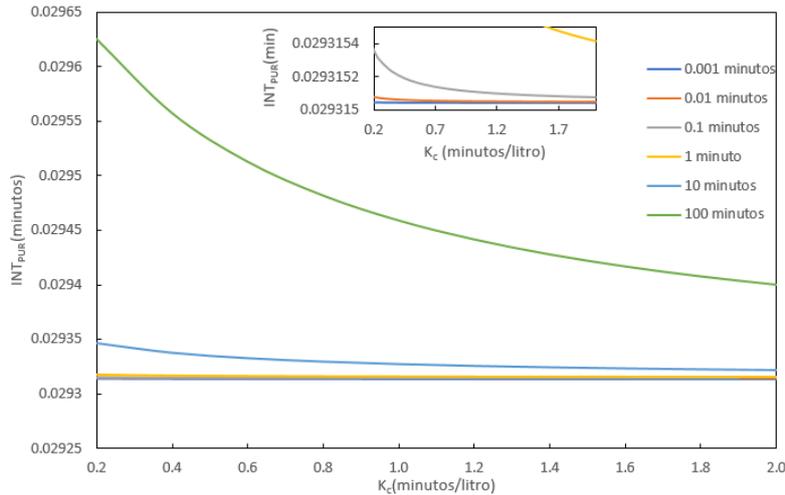


Figura 55. Efecto de K_c y τ_i sobre INT_{PUR} para la perturbación de diseño 4.

Se observa, al igual que en el apartado anterior, que el valor de las variables INT_{REC} e INT_{PUR} disminuyen conforme aumenta K_c , siendo este decremento despreciable a partir de valores de K_c de 1.2 para los valores de τ_i menores. Siguiendo el razonamiento del apartado anterior se ha seleccionado este valor de K_c ya que se desea una K_c lo más pequeña posible para evitar problemas de estabilidad futuros.

Para determinar el valor de τ_i , se va a realizar, al igual que en el apartado anterior, una representación de la variable INT respecto al valor de τ_i , para una K_c de 1.2, para las perturbaciones ya mencionadas.

Tras la simulación pertinente, se obtienen las siguientes figuras:

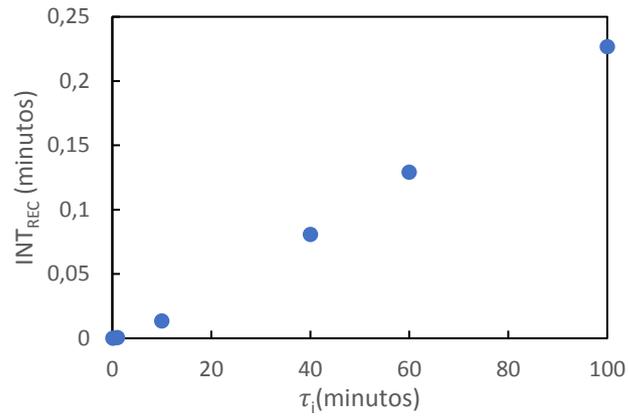


Figura 56. Efecto de τ_i sobre INT_{REC} para la perturbación de diseño 3, para $K_c=1.2$.

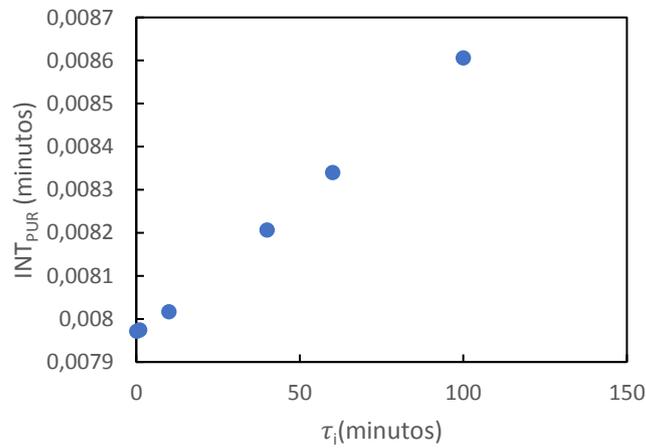


Figura 57. Efecto de τ_i sobre INT_{PUR} para la perturbación de diseño 3, para $K_c=1.2$.

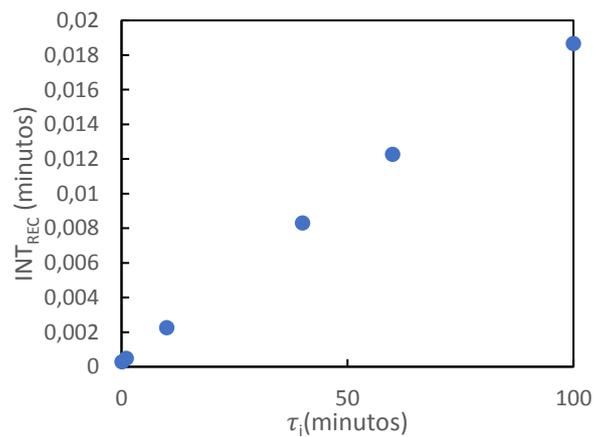


Figura 58. Efecto de τ_i sobre INT_{REC} para la perturbación de diseño 4, para $K_c=1.2$.

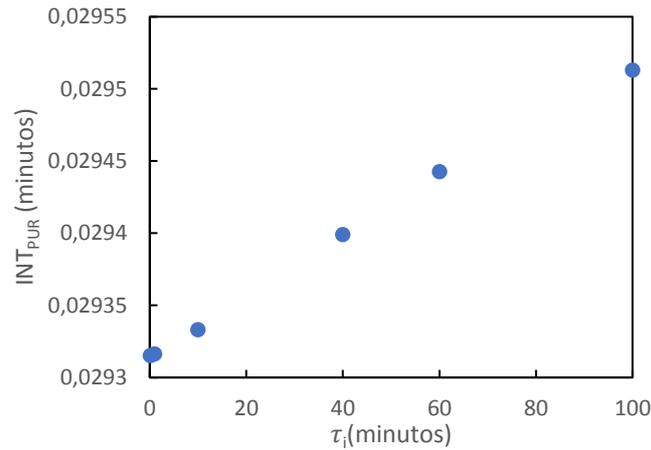


Figura 59. Efecto de τ_i sobre INT_{PUR} para la perturbación de diseño 4, para $K_c=1.2$.

Al igual que en el apartado anterior se observa que la dependencia entre la variable INT (tanto para pureza como para recuperación) y el valor τ_i para una $K_c=1.2$ es proporcional. Por tanto, el óptimo será el valor mínimo.

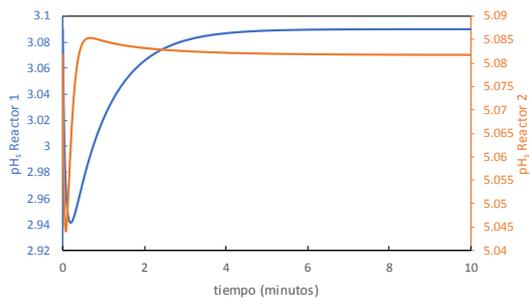
Por tanto, para segundo reactor se ha seleccionado un controlador PI con $K_c=1.2$ minutos/litro y $\tau_i=0.1$ minutos.

5.5. VERIFICACIÓN DE LOS CONTROLADORES FRENTE AL CONJUNTO DE PERTURBACIONES DE DISEÑO

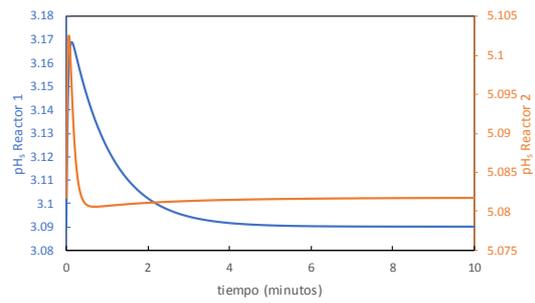
Para comprobar que ambos controladores mantienen el pH de ambos reactores, se va a simular la respuesta del pH de salida de ambos reactores para las seis perturbaciones. Se han representado estos resultados en la Figura 60.

Se comprueba, mediante esta figura, que se logra el control del pH frente a todas las perturbaciones de diseño, logrando alcanzar para todos los casos el pH_{op} de cada reactor en un tiempo inferior a los 10 minutos, cumpliendo de esta manera, el objetivo del sistema de control.

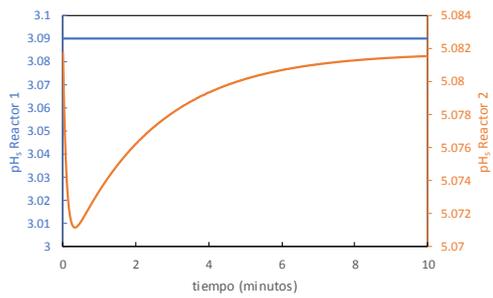
Diseño de un proceso de precipitación fraccionada, y la implementación de su sistema de control de pH, para la recuperación de metales en un efluente minero.



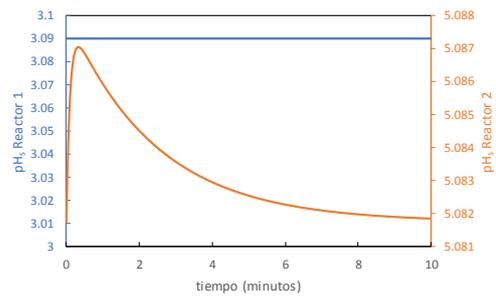
a) Perturbación 1



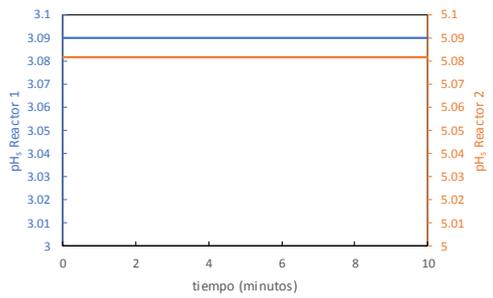
b) Perturbación 2



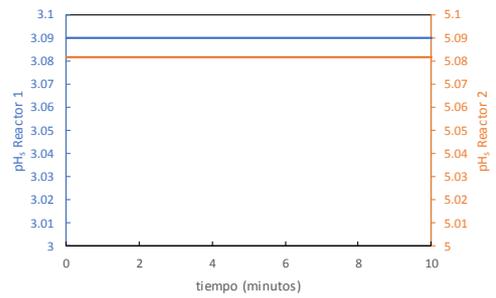
c) Perturbación 3



d) Perturbación 4



e) Perturbación 5



f) Perturbación 6

Figura 60. Representación del sistema controlado frente a las perturbaciones diseño.

6. CONCLUSIONES

La principales conclusiones extraídas de este TFG son las siguientes:

- Mediante el uso de balances de materia y de cada componente empleando concentraciones virtuales y una rutina de cálculo se logra obtener un modelo dinámico del sistema de precipitación fraccionada.
- Empleando dos reactores de neutralización en serie es posible lograr obtener las purzas y recuperaciones de diseño requeridas. Para ello, se emplea en el primer reactor una concentración de base fuerte 0.1M con caudal de 0.23 litros/minuto y para el segundo reactor 0.02M con caudal de 0.5 litros/minuto.
- Se consigue recuperaciones casi totales para ambos metales, siendo de un 99.7% para el caso del hierro, un 99.99% para el aluminio y del 100% para el caso del Cu.
- Se consigue una separación muy buena de los metales, es decir, se obtiene una pureza de 100% para el hierro en el primer lodo, de 99.43% para el aluminio en el segundo lodo y de un 99.97% para el Cu en el tercer lodo.
- Mediante el empleo de dos controladores PI convencionales con una arquitectura de retroalimentación negativa se puede controlar el pH de salida de los dos reactores en serie ante las seis perturbaciones de diseño consideradas.
- De los tres metales considerados, las perturbaciones de cobre no afectan a ningún reactor.
- Las perturbaciones de aluminio no afectan al primer reactor.
- Se obtienen controladores estables.
- Como los controladores siempre son estables, se ha seleccionado el más apropiado mediante el uso de la variable INT que refleja la diferencia de la pureza y recuperación frente a un salto escalón que llegue al mismo estacionario.
- El controlador diseñado para el primer reactor es un controlador PI de parámetros $K_c=15$ minutos/litro y $\tau_i=0.001$ minutos y para el segundo reactor es un controlador PI de parámetros $K_c=1.2$ minutos/litro y $\tau_i=0.1$ minutos.
- Con los controladores anteriores se consigue mantener el pH_{op} en ambos reactores independientemente de la perturbación introducida y, por tanto, se ha cumplido el objetivo de este TFG.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico - Consulta de estadísticas mineras.” <https://energia.gob.es/mineria/Estadistica/Paginas/Consulta.aspx> (accessed Jun. 11, 2020).
- [2] “Equipos y Maquinaria para Minería y explotaciones | Sotecma.” <https://www.sotecma.es/equipos-y-maquinaria-para-mineria/> (accessed Jun. 12, 2020).
- [3] R. W. Hammack, D. H. Dvorak, and H. M. Edenborn, “Bench-Scale Test to Selectively Recover Metals from Metal Mine Drainage Using Biogenic H₂S,” *J. Am. Soc. Min. Reclam.*, vol. 1994, no. 1, pp. 214–222, 1994, doi: 10.21000/jasmr94010214.
- [4] O. Aduvire, “Drenaje Ácido de Mina. Generación y Tratamiento.,” *Inst. Geológico y Min. España*, p. 51, 1991.
- [5] “Tratamiento de Aguas Residuales en Minería - SPENA GROUP Tratamiento de Aguas Residuales.” <http://spenagroup.com/tratamiento-aguas-residuales-mineria/#1480302918051-3507bec4-a1c9> (accessed Jun. 11, 2020).
- [6] E. López Pamo, O. Aduvire, and D. Baretino, “Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: Estado actual y perspectivas de futuro,” *Bol. Geol. y Min.*, vol. 113, no. 1, pp. 3–21, 2002.
- [7] O. V. S. TEÓDULO, “Recuperación De Los Metales Pesados Presentes En El Drenaje Ácido De Mina Mediante La Precipitación Selectiva Para Su Posterior Utilización,” p. 129, 2015.
- [8] J. F. Blais, Z. Djedidi, R. B. Cheikh, R. D. Tyagi, and G. Mercier, “Metals precipitation from effluents: Review,” *Pract. Period. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste Manag.*, vol. 12, no. 3, pp. 135–149, 2008, doi: 10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12:3(135).
- [9] “ChemGraph: ‘V. Pérez-Herranz, J. García Antón, J. L. Guiñón, T. Nachiondo. ChemGraph(R). Estudio de equilibrios químicos: Tratamiento gráfico por ordenador. Editorial Universitat Politècnica de València 2001. ISBN 84-7721-974-5.’”
- [10] M. M. Kreevoy and C. A. Mead, “Measurement of very Fast Reaction Rates by Raman Line Broadening,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 84, no. 23, pp. 4596–4597, 1962, doi: 10.1021/ja00882a048.
- [11] E. J. Sherlock, R. W. Lawrence, and R. Poulin, “On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals,” *Environ. Geol.*, vol. 25, no. 1, pp. 43–54, 1995, doi: 10.1007/BF01061829.
- [12] C. G. Frankær and T. J. Sørensen, “A unified approach for investigating chemosensor properties-dynamic characteristics,” *Analyst*, vol. 144, no. 7, pp. 2208–2225, 2019, doi: 10.1039/c9an00268e.
- [13] T. Report, “PART III : AN INSIDER ’ S GUIDE to INSTALLED GAIN as a Control Valve Sizing Criterion,” vol. XXI, no. 5, pp. 21–25, 2015.
- [14] F. M. García, “Ajuste empírico de controladores PID,” 2006.
- [15] “Prácticas para alumnos/as: Prácticas, empleo y emprendimiento: UPV.” <http://www.upv.es/contenidos/EMEPSA/info/886039normalc.html> (accessed Jun. 07, 2020).

PRESUPUESTO

PRESUPUESTO

El presupuesto es el documento que refleja el coste del proyecto, es decir, la inversión necesaria para poder llevar a cabo este Trabajo Final de Grado y reflejar su viabilidad económica.

Para elaborar este documento es necesario realizar la medición y determinar el precio unitario de todos los elementos presupuestados, que serán divididos en un cuadro de mano de obra, que contendrá los precios parciales de la mano de obra (MO) y otro cuadro de maquinaria que contendrá los precios parciales de la maquinaria (MQ).

Para la obtención del presupuesto se han considerado los siguientes factores:

- Los precios unitarios no incluyen IVA (21%)
- Los precios unitarios de los equipos han sido obtenidos mediante la amortización del precio de compra durante una vida útil de 10 años, con 250 días laborables y una jornada de 8 horas/día.
- El precio unitario del software se ha obtenido interpolando linealmente el precio de la suscripción anual transformándola de año a horas.
- El precio unitario del graduado en ingeniería química será de 3.75 €/hora, ya que se ha supuesto que cobra el salario mínimo que establece la ETSII para contratos en prácticas en el campus de Alcoy [15].
- El precio unitario del tutor y cotutor se ha estipulado en 40 €/hora.
- Los gastos generales que permiten el pago de gas, luz etc. es considerado del 13% respecto al precio ejecución material (PEM).
- El beneficio industrial de la realización del proyecto es del 0% del PEM, debido a que es un trabajo con fines académicos sin ánimo de lucro.

1. CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA

En la Tabla 8 se describen los precios de la mano de obra para la realización del Trabajo Final de Grado. Para medición de horas empleadas se han considerado aspectos como: Redacción del proyecto, simulaciones, reuniones, análisis de resultados, seguimiento, correcciones de tutor y cotutor, entre otros.

Diseño de un proceso de precipitación fraccionada, y la implementación de su sistema de control de pH, para la recuperación de metales en un efluente minero.

Tabla 8. Presupuesto de la mano de obra del proyecto.

Código	Unidad(u)	Descripción	Coste (€/u)	Medición (u)	Subtotal (€)	Importe (€)
MO01	h	Graduado en ingeniería química	3.75	300	1125	
MO02	h	Tutor del TFG	40	50	2000	
MO03	h	Cotutor del TFG	40	25	1250	
						4375

Total Partida: 4375.00 €

El presupuesto de la mano de obra del proyecto asciende a la cantidad de: **CUATRO MIL TRESCIENTOS SETENTA Y CINCO EUROS.**

2. CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA

En la Tabla 9 se describen los precios de maquinaria utilizada para la realización del Trabajo Final de Grado. La medición refleja el tiempo de uso de dicha maquinaria o programa, ya sea para la simulación o redacción del proyecto.

Tabla 9. Presupuesto de la maquinaria del proyecto.

Código	Unidad(u)	Descripción	Coste (€/u)	Medición (u)	Subtotal (€)	Importe (€)
MQ01	h	Ordenador "ACER X541U"	0.025	300	7.5	
MO02	h	Paquete de Office	0.011	200	2.2	
MO03	h	Software Matlab	0.091	250	22.75	
						32.45

Total Partida: 32.45 €

El presupuesto de la maquinaria del proyecto asciende a la cantidad de: **TRENTA Y DOS EUROS Y CUARENTA Y CINCO CÉNTIMOS.**

3. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN DE MATERIAL Y PRECIO BASE DE LICITACIÓN

El presupuesto de ejecución de material (PEC) es la suma de los presupuestos parciales calculados anteriormente.

Tabla 10. Cálculo presupuesto ejecución material.

Precio Partida Mano de obra (€)	4375
Precio Partida Maquinaria (€)	32.45
Presupuesto de ejecución de material (€)	4407.45

El presupuesto de ejecución material (PEM) asciende a la cantidad de: **CUATRO MIL CUATROCIENTOS SIETE EUROS Y CUARENTA Y CINCO CÉNTIMOS.**

Posteriormente, se calculan los gastos generales (GG), que son un porcentaje del PEC. Como este proyecto no presenta beneficio industrial, la suma del PEC y GG resulta en el presupuesto de ejecución por contrata (PEC).

Finalmente, se obtiene el presupuesto base licitación al incluir el IVA (21%) al PEC.

Estos cálculos se encuentran descritos en la Tabla 11.

Tabla 11 Cálculos presupuesto.

Presupuesto de ejecución de material (€)	4407.45
13% Gastos Generales (€)	572.97
Presupuesto ejecución por contrata (€)	4980.42
21% IVA (€)	1045.89
PRESUPUESTO BASE LICITACIÓN (€)	6026.31

Total del Presupuesto Base Licitación: 6026.31 €.

El Presupuesto Base Licitación asciende a la cantidad de: **SEIS MIL VEINTISEIS EUROS Y TRENTA Y UN CÉNTIMOS.**