

Impacto de la utilización del gas shale como combustible de reemplazo del gas natural en la fusión de escorias de oro y plata utilizando un horno híbrido

SANCHEZ-VALDES, Esteban†, PARGA-TORRES, José, VALENZUELA-GARCIA, Leonardo' & VALENZUELA-SOTO, Alejandro''

Instituto Tecnológico de Saltillo, Depto. de Graduados, Saltillo, Coahuila. Blvd. V. Carranza 2400, Saltillo, Coahuila México, C.P. 25000

'Universidad de Sonora, Depto. Ing. Química y Metalurgia, Hermosillo, Sonora, México .C.P. 83000.

Recibido 23 de Abril, 2015; Aceptado 3 de Junio, 2015

Resumen

Impacto de la utilización del gas shale como combustible de reemplazo del gas natural en la fusión de escorias de oro y plata utilizando un horno híbrido. El objetivo de este trabajo fue analizar las ventajas que presenta el gas shale respecto al gas natural para utilizarse dentro de procesos metalúrgicos en México. Se realizó la caracterización microestructural, se usó el análisis de espectroscopía de energía dispersiva, de lutitas y escoria de plata con la finalidad de conocer los elementos presentes para justificar esta investigación. Además, se realizó la determinación de los calores de combustión de reacción específicos de los principales hidrocarburos con el software HSC, el gas natural y el gas shale con el propósito de determinar la importancia del uso del gas shale. Asimismo, se diseñó un horno híbrido mediante el software SolidWorks Premium para utilizarse en el tratamiento de fusión de escorias de Au y Ag. La contribución de esta investigación radica en los impactos tecnológicos y ahorro económico dentro del sector minero metalúrgico de México, además del posible impacto ambiental al tratar un desecho sólido industrial considerado como resisuo peligroso.

Gas shale, escorias de oro y plata, horno híbrido.

Abstract

Impact of the use of shale gas as a replacement fuel for natural gas in the slag melting gold and silver using a hybrid furnace. The aim of this study was to analyze the advantages of shale gas for natural gas for use in metallurgical processes in Mexico. Microstructural characterization was carried out, the analysis of energy dispersive spectroscopy, shale and slag of silver in order to know the elements present to justify this research. Furthermore, the determination of specific heats of combustion reaction of the main hydrocarbons with HSC software, natural gas and shale gas in order to determine the importance of using shale gas. Also, was design a hybrid furnace by SolidWorks Premium software for use in the treatment of slag melting Au and Ag. The contribution of this research resides in technological impacts and cost savings in the metallurgical mining sector in Mexico, and the possible environmental impact in treating industrial solid waste considered as hazardous waste.

Shale gas, gold and silver slag, hybrid furnace.

Citación: SANCHEZ-VALDES, Esteban, PARGA-TORRES, José, VALENZUELA-GARCIA, Leonardo & VALENZUELA-SOTO, Alejandro. Impacto de la utilización del gas shale como combustible de reemplazo del gas natural en la fusión de escorias de oro y plata utilizando un horno híbrido. Revista de Tecnología e Innovación 2015, 2-3:487-496

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

La creciente demanda referente a la volatilidad del costo y consumo de recursos no renovables, petróleo y gas natural, ha generado la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía más económicas. En este sentido, la producción de gas shale ha tomado un auge considerable en la última década y representa una buena alternativa ante esta problemática [1]. Países como Estados Unidos, Canadá y Rusia han utilizado el gas shale para la generación de electricidad existiendo una reducción de los costos de generación de 3 a 4 veces en comparación a la utilización de gas natural [2].

El gas shale en México

En las entidades del norte de México, Coahuila, Nuevo León y Tamaulipas la exploración y extracción de hidrocarburos no convencionales tienen un estimado de extracción, económicamente viable cercano a 20 años [3] y se puede considerar como una estrategia tendiente al reemplazo del uso del gas natural en diversos procesos como el metalúrgico dentro de la fusión de escorias de oro y plata del sector minero del país. Además, la generación de electricidad puede resultar favorecida en el norte de México asociado a que en las ciudades de Piedras Negras, Nueva Rosita y Sabinas ubicadas en el norte del estado de Coahuila se encuentran empresas termoelectricas que emplean carbón mineral como materia prima para la generación de electricidad.

Sin embargo, la utilización del carbón mineral representa una importante problemática de contaminación en la frontera del México y Estados Unidos debido a las altas emisiones al medio ambiente de CO₂ y SO₂ altamente dañinas para los seres vivos [4], por lo cual, la utilización del gas shale puede representar un impacto ambiental positivo al remplazar el carbón asociado a que no tendrá emisiones de SO₂ por estar químicamente constituido por metano [5].

Esta hipótesis se justifica debido a que se conoce que el gas shale está constituido básicamente por el hidrocarburo metano, por tal razón, el poder calorífico y el calor de reacción de combustión específico es mayor en comparación al gas natural atribuido a que este último está constituido por una mezcla de hidrocarburos: metano, etano y propano, además de dióxido de carbono y nitrógeno.

El oro y la plata en México

En México la producción de oro y plata, obtenida del beneficio y tratamiento hidrometalurgico y pirometalurgico de minerales, se ha incrementado en la última década [6]. Este fenómeno está asociado a la incorporación de industrias privadas al país que han permitiendo optimizar la explotación de los yacimientos. Además, el precio en el mercado de estos metales ha presentado un incremento significativo, producto de su fortaleza como activos de inversión y elevada rentabilidad; durante el año 2012 el valor internacional de la onza de oro alcanzó el precio máximo registrado de 1851 dólares [6].

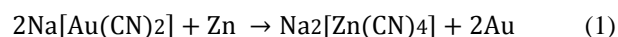
Existen tres fuentes para generar la oferta del Ag y Au; la producción minera, la venta de reservas de bancos centrales y el reciclaje de chatarra y desechos sólidos, escorias metalúrgicas. No obstante, la producción minera representa el 58% del total de la producción mundial.

Debido a esto, empresas mineras extranjeras como Goldcorp Inc., han concentrado inversiones en la exploración y extracción de minerales auríferos en México, solamente durante el año 2011 se ejerció un total de 6,124 millones de dólares, permitiendo al país ubicarse dentro los primeros 10 lugares en la producción mundial de oro y plata [6]; las entidades de Sonora, Chihuahua y Zacatecas, aportan el 70% de la extracción global en el país, el 30% restante está distribuido en Guerrero, Durango y San Luis Potosí [6]. En este contexto, se estima que para el año 2020 América Latina será líder en la producción de oro, plata y cobre, manteniendo la tendencia del proceso de minado a cielo abierto [6].

Recuperación de oro y plata mediante el proceso Merrill-Crowe

En México el proceso Merrill-Crowe (Figura 1) se utiliza comúnmente en la metalurgia extractiva del oro y plata. Este proceso está basado en la recuperación de metales preciosos por medio de su dilución en soluciones alcalinas de cianuro, en donde al adicionar polvo de zinc se favorece la cementación efectiva de los metales de Au y Ag que serán retenidos como precipitados en filtros prensa; la cianuración se lleva a cabo mediante las ecuaciones 1 y 2, para el Au y Ag, respectivamente [7, 8].

En el caso del oro la reacción es:



En el caso de la plata la reacción es:

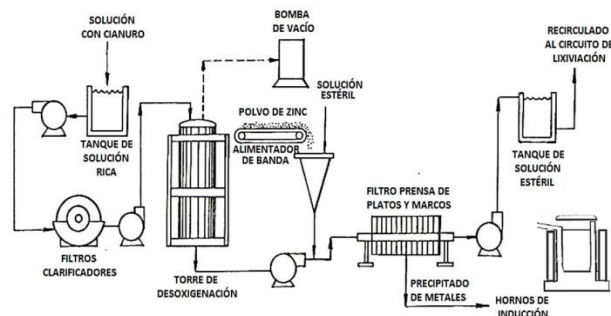
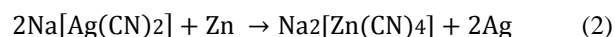


Figura 1 Proceso Merrill-Crowe [7].

El proceso de recuperación de oro y plata del precipitado obtenido en el filtro prensa, involucra dos etapas de tratamiento metalúrgico previo a la fundición, el cual, normalmente se realiza en un horno de inducción con la finalidad de obtener el Doré; lingote con alto contenido de Au y Ag. El precipitado, por lo general, tiene un porcentaje alto en contenido de oro y plata (70-90%) y normalmente la calidad depende del contenido de tierra diatomácea que se utiliza como material silicoso filtrante y también del contenido de cianidas que al igual que el oro y la plata se cementaron debido a una reacción electroquímica sobre la superficie de las partículas de zinc, que se emplearon como metal reductor de los iones de cianuro. Sin embargo, la fusión en el horno de fusión genera escoria como subproducto que contienen valores metálicos recuperables de Au o Ag [7]. La justificación de esta investigación está orientada a la resolución de la problemática en la generación de residuos peligrosos, escorias metalúrgicas con oro y plata asociado a que en la actualidad en México existen numerosos lugares que tienen este tipo de escorias, por lo cual, se propone el uso de un horno híbrido altamente eficiente que empleará gas shale para fundir las escorias con la finalidad de recuperar el Au y Ag que se encuentran ocluidos en el material silicoso que es la matriz que se ha encontrado en las escorias y mata, en diferentes minas en México.

También, se ha determinado que las escorias procesadas contienen una apreciable cantidad de fundentes, por lo que al volverse a tratar, por tratamiento pirometalúrgicos, dentro del horno híbrido solamente se utilizará una temperatura de 1200°C, por lo cual, se estima que este tratamiento será muy económico en comparación a la utilización de otro tipo de horno. Asimismo, el valor agregado de esta investigación está orientado al impacto tecnológico dentro del sector minero debido a que no existe un horno similar en operación.

Metodología experimental

Materia prima

Lutitas del periodo Terciario extraídas por la empresa Diversy Fall Well Login en el estado de Tabasco, México fue utilizada; 100 kg se proporcionó y se sometió a una etapa de homogenización y acondicionamiento. En el primer caso, se llevó a cabo el cuarteo convencional de la materia prima; 5 kg se seleccionaron y se sometieron a calentamiento a 60°C por 24h como acondicionamiento para eliminar la humedad remanente, para este fin se empleó una estufa de secado marca lab-line modelo 3628.

Escoria de plata (Figura 2) del proceso de cementación, Merrill-Crowe, se donó por la empresa Grupo Minero Basis S. A de C. V del estado de Durango, México; 200 kg de escoria se sometió a un cuarteo convencional con la finalidad de obtener muestras homogéneas de 5 kg con tamaño promedio de una pulgada.



Figura 2 Escoria de plata proporcionada por la empresa Grupo Minero Basis S. A de C. V.

Determinación de la densidad

Diez muestras representativas de lutitas y escoria de plata (Figura 2 y Figura 3) se seleccionaron y se procedió a determinar la densidad utilizando el método del picnómetro, para este caso se empleó tolueno como líquido auxiliar a temperatura ambiente. Un picnómetro de cristal y una balanza analítica marca Ohaus Explorer modelo EX623 se utilizaron, los resultados se obtuvieron mediante la incorporación de los datos de las masas y las densidades a la ecuación 3.

$$d = \frac{(m_1 - m)(d_1 - d_a)}{m_3 + m_1 - m - m_2} + d_a \quad (3)$$

Donde **d** es la densidad del cuerpo a medir, **d₁** es la densidad del líquido auxiliar, **d_a** es la densidad del aire, **m** es la masa del picnómetro, **m₁** es la masa del picnómetro con muestra, **m₂** es la masa del picnómetro con muestra y líquido, y **m₃** es la masa del picnómetro con líquido.



Figura 3 Lutitas proporcionadas por la empresa Diversey Fall Well Login en el estado de Tabasco.

Caracterización microestructural

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Joel JSM modelo 6610LV con detector de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para determinar semicuantitativamente la composición química, en porcentaje en peso elemental para las lutitas y la escoria de plata. El equipo trabajó con un voltaje de 20 kV y una distancia focal de trabajo de 10 a 11 mm. Además, se observó la morfología utilizando la técnica de electrones secundarios en las lutitas.

Determinación termodinámica

Se llevo a cabo la determinación de los calores de reacción de combustión específicos para el gas shale, gas natural y los principales hidrocarburos con la finalidad de analizar la viabilidad de sustituir el gas natural como combustible por el gas shale dentro de los procesos metalúrgicos de la fusión de escorias con alto contenido oro y plata provenientes del sector minero. Para éste fin, se empleó el software HSC versión 7.1 utilizando una temperatura de 25°C para la obtención de los resultados.

Diseño del horno híbrido de gas shale

Se utilizó el software SolidWorks Premium versión 2012 con el propósito de crear el diseño de un horno híbrido prototipo, de alta eficiencia, para la fusión de escorias de oro y plata, en el cual se utilice gas shale como combustible de reemplazo del gas natural.

Resultados

Densidad

Los promedios de densidad para las lutitas y la escoria son de 2.1 y 3.2 g/cm³ respectivamente, siendo adecuado para ambos casos. Las lutitas pueden presentar variación de densidad asociado a diversos factores como los son:

- a) El porcentaje en peso de diversos elementos químicos como el Si, Al, Mg, S entre otros que pueden estar presentes, y que, presentan variaciones en función de la región de formación de las rocas de lutitas.
- b) La porosidad de las rocas de lutitas presenta variación en función de la diagénesis; está asociada a las condiciones de formación y a la localización de la escala estratigráfica [9].

En el caso de la escoria puede existir variación de la densidad debido a las condiciones de formación durante el proceso de fusión de los concentrados de oro y plata, así como la porosidad, la cual está fuertemente influenciada por las condiciones de enfriamiento [9].

Caracterización microestructural

En la Figura 4 se muestra la microestructura de la lutita obtenida por MEB utilizando la técnica de electrones retrodispersados apreciándose el contraste composicional así como cristales de forma irregular con tamaño inferior a 40 µm.

Además, se presentan los espectros de EDS donde se detectó la presencia del C, O, S y Ba mayoritariamente en el área analizada del cristal blanco, se estima que la presencia de Ba y S puede ser atribuida a que se trata de una partícula atípica perteneciente a algún estrato ajeno a la lutita, el cual, se incorporó a la muestra durante el proceso de extracción. En el área perteneciente a los cristales oscuros se detectó la presencia de C, O, Mg, Al, Si y Fe en un contenido superior al 97% en peso (Tabla 1). Además, se detectó Na, S, K y Ca en cantidades no mayores al 3% en peso. Es importante hacer mención que el contenido de C del 10.78 % en peso es adecuado atribuido a que se considera que un porcentaje alrededor del 10% en peso de C es idóneo en las lutitas que serán estimuladas para la generación y obtención del gas shale [9].

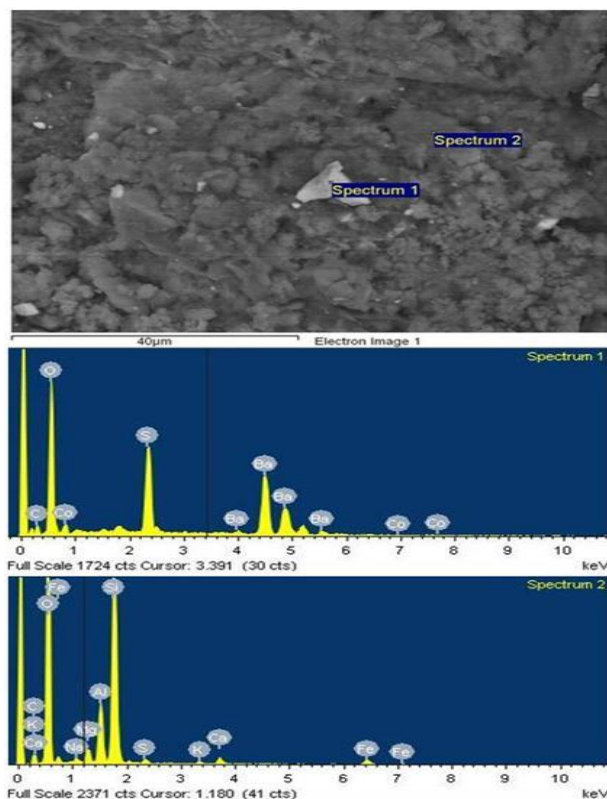


Figura 4 Micrografía y espectros de EDS de la lutita.

La Tabla 1 enlista la composición química, en por ciento en peso, de los elementos presentes en las zonas correspondientes al análisis de EDS del cristal blanco y oscuro, respectivamente, sobre la microestructura de la lutita.

Elemento	% en peso	
	Spectrum 1	Spectrum 2
C	8.69	10.78
O	41.14	62.07
Na	-----	0.50
Mg	-----	1.31
Al	-----	4.85
Si	-----	17.13
S	11.03	0.44
K	-----	0.30
Ca	-----	0.83
Ba	39.15	-----
Fe	-----	1.79
Co	0.01	-----

Tabla 1 Composición química de los análisis de EDS en la muestra de lutita.

La Figura 5 muestra la micrografía obtenida por MEB así como los espectros de los análisis de EDS de la escoria de plata. Se apreció que el cristal blanco está constituido por C, Mo, Ag, Fe y Mo, mientras que, en el cristal oscuro está presente el C, O, Si, S, Ag, Fe y Pb. Los contenidos metálicos de Fe y Pb y principalmente el Ag son recuperables y es conveniente el procesamiento de la escoria con la finalidad de obtener estos metales. Se estima que una alternativa viable es la incorporación del horno híbrido que utilice gas shale como combustible asociado al calor de reacción específico de éste gas en comparación al gas natural. El análisis morfológico de la lutita realizado por MEB utilizando la técnica de electrones secundarios se muestra en la Figura 6 a 100X y 1500X. A 100X (A) se apreció una morfología con una superficie densa.

No obstante, a 1500X (B) se observan partículas conglomeradas con tamaño heterogéneo así como porosidad. A 1500X (C) se presenta una morfología más homogénea en forma de hojuelas relativo al área (B), además de observarse porosidad inferior a 10 µm. La porosidad es un factor importante en las lutitas atribuido a que durante la estimulación dentro de la operación de la fracturación hidráulica, el gas generado tiende a trasportarse a través de los poros permitiendo su posterior captación [9].

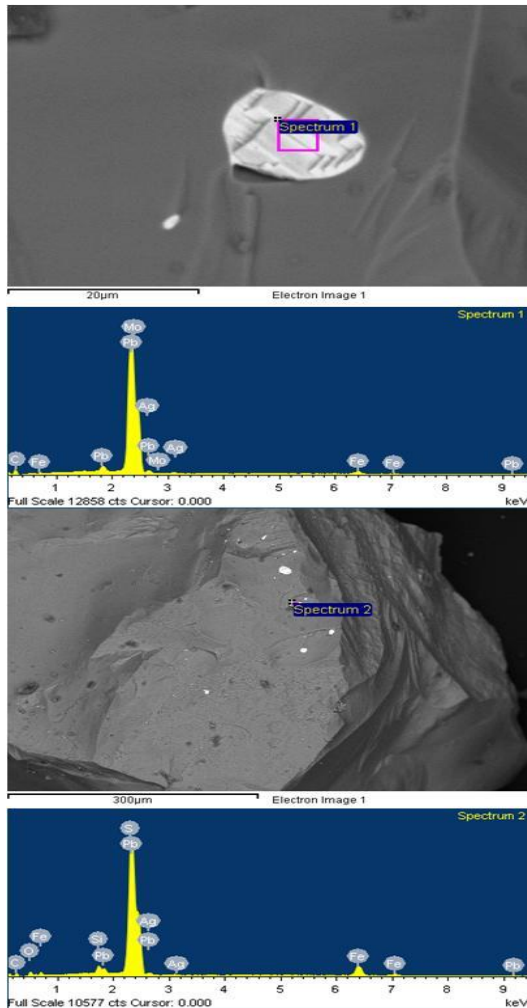


Figura 5 Micrografías y espectos de EDS de la escoria de plata

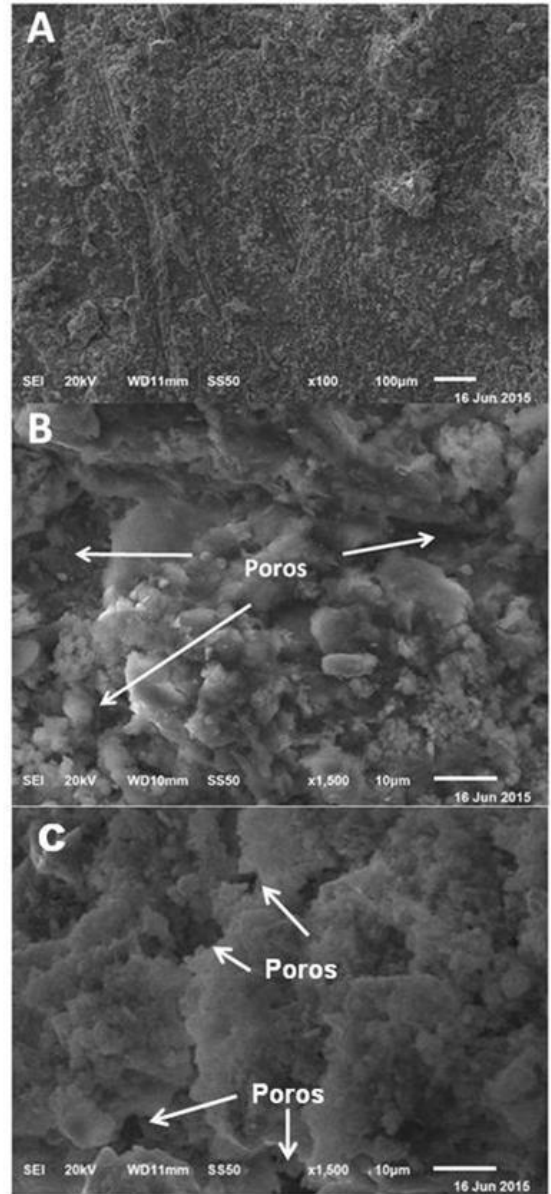


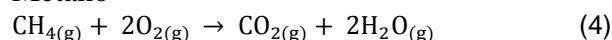
Figura 6 Micrografías de la morfologías de la lutita a 100 X (A) y 1500 X (B y C).

Calores de reacción específicos

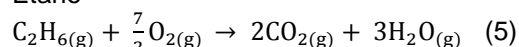
Las reacciones de combustión para los principales hidrocarburos se indican en las ecuaciones 4-8 y la Tabla 2 muestra los calores de reacción de combustión específicos.

Se observa que los cálculos del software HSC demuestran que el metano presenta el mejor valor en kJ/kg. Esto es importante debido a que el gas shale está constituido básicamente por este hidrocarburo [5].

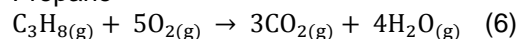
Metano



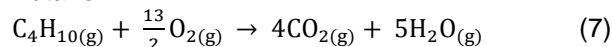
Etano



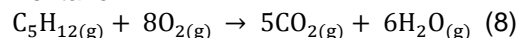
Propano



Butano



Pentano



Hidrocarburo	$\Delta H_r(25^\circ\text{C})$ (kJ/mol HC)	$\Delta H_r(25^\circ\text{C})$ (kJ/kg HC)
Metano	- 802.55	- 50 159.375
Etano	- 1 427.804	- 47 593.467
Propano	- 2 043.973	- 46 453.930
Butano	- 2 657.003	- 45 810.397
Pentano	- 3 272.042	- 45 445.027

Tabla 2 Calores de reacción de combustión específicos de los principales hidrocarburos.

La Tabla 3 presenta las composiciones, molar y en masa, aproximadas de hidrocarburos que constituyen el gas natural, siendo el metano el principal constituyente. No obstante, este gas está constituido por una mezcla de metano, etano propano, dióxido de carbono y nitrógeno que proporcionan un calor de reacción de combustión específico de - 47 788.115 kJ/kg (Tabla 4).

Si se considera que el gas shale está constituido únicamente por metano se obtiene un calor de reacción combustión específico con un valor de - 50159.375 kJ/kg (Tabla 5), lo cual es mejor en comparación al gas natural, y por ende, puede resultar en el menor consumo de combustible durante la sustitución del gas natural en diversos procesos industriales.

Hidrocarburo	Composición Molar	Composición Masa
Metano	0.92	0.84
Etano	0.04	0.07
Propano	0.02	0.05
Dióxido de Carbono	0.01	0.02
Nitrógeno	0.01	0.02

Tabla 3 Composiciones molares y en masa de los hidrocarburos presentes en el gas natural.

Hidrocarburo	$\Delta H_r(25^\circ\text{C})$ (kJ/kg HC)	$\Delta H_r(25^\circ\text{C})$ (kJ/kg gas)
Metano	- 50 159.375	- 42 133.875
Etano	- 47 593.467	- 3 331.543
Propano	- 46 453.93	- 2 322.697
Dióxido de Carbono	---	---
Nitrógeno	---	---
	Total	- 47 788.115

Tabla 4 Calor de reacción de combustión específico del gas natural.

Hidrocarburo	$\Delta H_r(25^\circ\text{C})$ (kJ/mol HC)	$\Delta H_r(25^\circ\text{C})$ (kJ/kg HC)
Metano	- 802.55	- 50 159.375

Tabla 5 Calor de reacción de combustión específico del gas shale.

Horno híbrido

La Figura 7 muestra el diseño del horno híbrido que representa una innovación tecnológica, en la cual, se tiene la combinación de un horno de cubilote que cumple la finalidad de fundir las escorias, con un tamaño de hasta 5 pulgadas de diámetro, de oro y plata. Este horno está estratégicamente diseñado para alimentar el fundido, rico en valores metálicos, a un segundo horno que es un reactor de reverbero el cual tiene por objetivo mantener el fundido a una temperatura homogénea para poder promover una adecuada recuperación del Au y Ag presentes. La Figura 8 muestra diseño del interior del horno híbrido, debido a las características de este equipo existe la tendencia de incorporar gas shale como combustible alternativo del gas natural promoviendo la utilización de una fuente alternativa de energía económicamente menor, y con mayor eficiencia respecto al uso del combustible convencional.

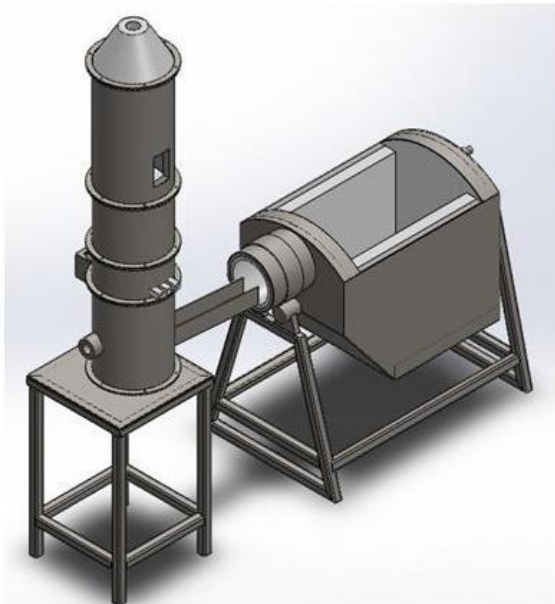


Figura 7 Diseño del horno híbrido.

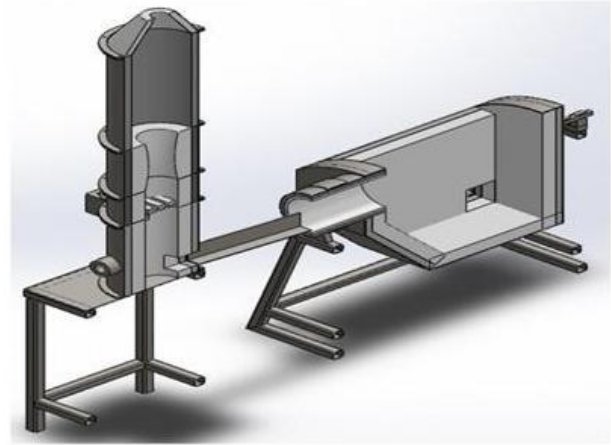


Figura 8 Diseño del interior del horno híbrido.

Conclusiones

El uso del gas shale en México representará, en años próximos, una importante alternativa como fuente de energía que podrá ser aplicado en diversos sectores como en la generación de electricidad y los procesos metalúrgicos asociado al mayor calor de reacción de combustión específico en comparación al gas natural. Además, respecto al carbón mineral, utilizado en la generación de electricidad, no presenta la problemática de la liberación de SO_2 al medio ambiente.

Los resultados de EDS de las lutitas revelaron un porcentaje superior al 10% en peso de carbono, por lo cual, se considera que este material es adecuado para la estimulación mediante el proceso de fracturación hidráulica con la finalidad de obtener el gas shale. Con respecto a los espectros de EDS en la escoria se observó la presencia de plata apremiando el tratamiento pirometalúrgico de este desecho para poder recuperar los valores metálicos.

La utilización del horno híbrido representa un impacto tecnológico asociado a que actualmente no existe un horno similar.

Además, existe la tendencia de un impacto ambiental positivo al poder aplicarse en el tratamiento de residuos sólidos, escorias de oro y plata, que se consideran como materiales peligrosos.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, al Tecnológico Nacional de México (Instituto Tecnológico de Saltillo) por el apoyo incondicional para la realización de este estudio. Así como al Grupo Minero Basis por la donación de la escoria de plata y a la empresa Diversey Fall Well Login por la donación de las lutitas.

Referencias

KHOJASTEY Yaser y ADAMS Thomas. Shale gas for the petrochemical industry: Incorporation of novel technologies. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2014. 34: 603-608.

PAPATULICA Mariana. Arguments pro and against shale gas exploitation worldwide and in Romania. *Procedia Economics and Finance*. 2014. 8: 529-534.

DE LA VEGA Angel, RAMÍREZ Julian y ORTÍZ Rosalba. El gas de lutitas (*shale gas*) en México. Recursos, explotación, usos e impactos. Mesa de Discusión "La Revolución del Shale Gas. Recursos, Explotación, Usos e Impactos". CIICH-UNAM. 2013. 1:1-21.

LIN Chen y PARGA José. Characterization of washability of some Mexican coals. *Coal Preparation*. 1999. 20: 227-245.

KHOJASTEY Yaser y ADAMS Thomas. A novel polygeneration process to co-produce ethylene and electricity from shale gas with zero CO₂ emissions via methane oxidative coupling. *Energy Conversion and Management*. 2015. 92: 406-420.

JUÁREZ Guillermo. Cinética de la recuperación de plata y oro en los sistemas Ag-CN-S₂O₄ y Au-S₂O₃-S₂O₄.O₂. Tesis doctoral. Doctorado en ciencia de los materiales. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo. 2007.

PARGA José y WAN Richard. Zinc-dust cementation of silver from alkaline cyanide solutions analysis of Merrill-Crowe plant data. *Minerals and Metallurgical Processing*. 1986. 1: 170-176.

VIRAMONTES Gonzalo, MEDINA Magdaleno y LÓPEZ Alejandro. Fundamental considerations on the mechanisms of silver cementation onto zinc particles in the Merrill-Crowe process. *Journal of colloid and interface science*. 2005. 282: 408-414.

DYNY Junior. Geology and Resources of some world oil-shale deposits, Reston Virginia, EUA: Investigaciones Científicas del Servicio Geológico de EUA. 2006. Informe 2005-5494.