



**Universidad Popular Autónoma
del Estado de Puebla**

Escuela de Ingeniería Química

Tesis para obtener el título de
Ingeniero Químico

“Decobrizado de plomo usando azufre y piritita”

Presenta:

Fernando Vicente Benítez Merino

Diciembre del 2001



UPAEP – Secretaría General

Dirección General de Apoyos Académicos

Dirección del Centro de Recursos para el Aprendizaje y la Investigación.

Biblioteca Central - **Karol Wojtyla**

Tesis Digitales Restricciones de uso:

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de textos, imágenes, gráficas, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente de donde la obtuvo mencionando el autor o autores involucrados en el documento.

Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Universidad Popular Autónoma
del Estado de Puebla**

Escuela de Ingeniería Química

Tesis para obtener el título de
Ingeniero Químico

“Decobrizado de plomo usando azufre y pirita”

Presenta:

Fernando Vicente Benítez Merino

Diciembre del 2001

A Dios:

Por permitirme lograr una más de mis metas y por dejarme seguir viviendo y disfrutando de ésta vida que me dio.

A mi madre: Juanita Merino Torrentera

Por que tu esfuerzo y visión no fueron en vano.

A mi esposa Guadalupe:

Porque me has enseñado que con fe y dedicación se logra lo que se pretende, y porque sin ti no hubiese escrito esto.

A mis hijos, Fernando Jesús y Lizzete Karina

Los adoro y porque quiero que cada vez que piensen en justicia, respeto y admiración se acuerden de mí.

A mis abuelos, Elisa y Alberto QEPD

Porque su cariño me formo como ser humano; donde quiera que estén se que estarán orgullosos.

A mi hermano Juan Carlos:

Con mucho cariño y admiración.

A mis compadres: Salvador y María Luisa

Con mucho respeto y admiración.

A mis tíos: Rosy, Lucy, Elisa y Alberto:

Gracias por ayudarme.

AGRADECIMIENTOS

Al Ingeniero Francisco J. Aguirre Silva:

Por ser un ejemplo a seguir en mi vida profesional y personal, y por creer en mí.

Al Ingeniero Andrés Aguilar Espinosa:

Por el tiempo y ayuda que dedicaste a la realización de éste trabajo.

Al Ingeniero Alejandro Narváez:

Gracias por sus regaños motivacionales.

A Judith Aguila Mendoza:

Por tu ayuda incondicional.

A la Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla:

Por mi formación profesional

INDICE

Introducción.	3
1. ANTECEDENTES	5
1.1 Proceso convencional de refinación de plomo	
1.2 Eliminación de cobre con aluminio	
1.3 Eliminación de cobre con azufre	
1.3.1 Fisico-Química del proceso	
2. OBJETIVO DEL PROYECTO	18
2.1 Hipótesis de decobrizado con azufre y pirita	
2.2 Fundamentos teóricos	
2.2.1 Energía libre	
2.2.2 Diagramas de Ellingham	
3. EXPERIMENTACIÓN	23
3.1 Planeación del diseño de experimentos (DOE)	
3.2 Desarrollo de pruebas	
3.2.1 Conclusiones de las primeras pruebas	
3.2.2 Diseño de experimentos de Optimización	
4. RESULTADOS	31
4.1 Análisis de Resultados	

5.	CONCLUSIONES	31
5.1	Beneficios económicos	
5.2	Beneficios Adicionales	
5.3	Recomendaciones y controles de proceso	
6.	BIBLIOGRAFIA	35

INTRODUCCION

La obtención de plomo primario y plomo reciclado requiere de varias etapas o procesos de refinación, entre las impurezas presentes en el plomo se encuentra el cobre (Cu), el cuál es removido tradicionalmente haciéndolo reaccionar con azufre para formar un dross rico en sulfuros, sin embargo éste método presenta problemas operativos en la remoción de impurezas y de tiempos altos de proceso.

Considerando que en el campo de la metalurgia no ferrosa se tiene poca información de desarrollos, investigaciones y literatura técnica en cuanto a plomo se refiere, las grandes empresas dedicadas a la recuperación de chatarra de plomo o reciclado, y aún las que producen plomo a partir de minerales o menas, tienen que desarrollar y aplicar sus propias tecnologías y mejoras a sus procesos, es por eso que, Enertec México, empresa dedicada a la fabricación de baterías automotrices en su planta de recuperación de plomo a partir de baterías usadas (Lead smelter) ubicada en Ciénega de Flores Nuevo León impulsa la generación de éste proyecto, el cuál tuvo la misión de buscar beneficios económicos y prácticas más seguras durante el proceso de eliminación de cobre de plomo secundario en estado líquido.

En la primera parte de éste proyecto se presentan las alternativas de procesos de decobrizado que actualmente se tienen disponibles para la industria del plomo en los procesos de refinación pirometalúrgica, tanto para plomo primario como secundario, y las implicaciones que el utilizarlos conlleva, así como el método usado actualmente en Enertec México.

Posteriormente se plantea la hipótesis de desarrollar y aplicar un proceso de eliminación de cobre usando una mezcla de azufre y pirita (Fe_2S_3), así como la metodología y cálculos que soportan dicha hipótesis. Se muestra además el desarrollo de pruebas o corridas experimentales diseñadas para encontrar las condiciones óptimas de operación previo análisis de los resultados.

Se realiza además un análisis financiero en donde se muestran los beneficios económicos potenciales del proyecto; por otra parte se muestran los beneficios de seguridad industrial y protección al ambiente entre otros, mismos que son congruentes con la misión y valores de Enertec México.

Finalmente se mencionan las recomendaciones y controles de proceso a implementar para lograr obtener los beneficios que se mencionan anteriormente, y se presentan evidencias de la conservación de la mejora en el proceso de refinación con la implementación de éste nuevo proceso de decobrizado de plomo.

SINTESIS

Este trabajo práctico fue realizado con la finalidad de mejorar las condiciones de operación en el proceso de decobrizado, así como el de buscar obtener beneficios económicos en uno de los procesos de refinación de plomo más importantes y que consumen mayor tiempo en todo el proceso de refinación de plomo secundario.

Partiendo de poca información técnica, se recurrió al diseño de experimentos para encontrar la manera de mejorar el proceso operativa y económicamente, encontrándose que el usar pirita y azufre mezclados durante este proceso reducían el tiempo del mismo, y facilitaban la remoción de escorias de cobre o drosses, además de que se tiene una reducción en los costos de materiales, y por ende un beneficio en la productividad.

Cabe mencionar que la información de beneficios económicos y de tiempos de proceso es limitada para mantener la confidencialidad en el proceso de Enertec.

Fernando Vicente Benítez Merino

1. ANTECEDENTES

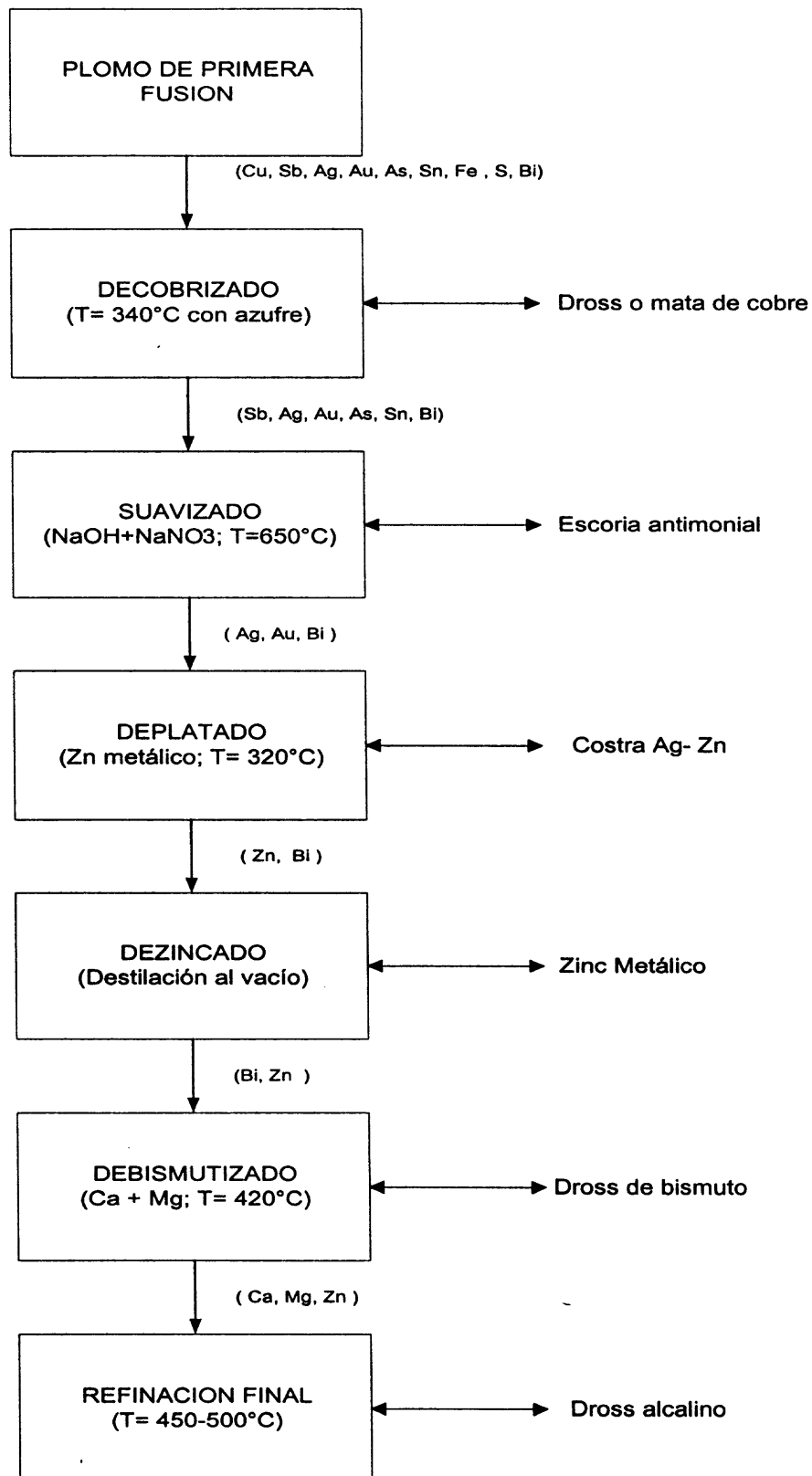
1.1 Proceso convencional de refinación de plomo

El plomo se produce normalmente por procesos de fusión-reducción a una temperatura aproximada de 1150 °C, a esta temperatura el plomo que se encuentra ya en estado líquido, es un buen solvente, por lo que es capaz de retener numerosas impurezas derivadas de la mena original o concentrado del que inicia su procesamiento, por reacciones reversibles de los fundentes utilizados para su reducción o bien del refractario de los hornos donde se procese; estas impurezas son comúnmente: Cu, Fe, Ni, Zn, Co, As, Sb, Sn, Ag, Au, Bi, y Te.

Las impurezas se retiran invariablemente en grupos metálicos, como se indica en la figura 1: los elementos Cu, Fe, Ni, Co y Zn salen del baño metálico en la primera etapa de refinación(dross de Cu), éste procedimiento se lleva a cabo mediante el enfriamiento del plomo hasta casi su punto de solidificación (350 °C), con la finalidad de reducir la solubilidad de ésta impurezas en el plomo. En la segunda etapa(suavizado) los metales más afines por el oxígeno se retiran vía oxidación con sales de sodio principalmente, estos elementos son Sn, As y Sb. Después de esto, sólo permanecen en el baño los elementos más nobles que el plomo(Ag, Au y Bi), los cuáles pueden retirarse del metal fundido mediante la cristalización parcial o precipitación de estos en forma de compuestos intermetálicos después de la adición de reactivos específicos, por ejemplo, para la remoción de Au y Ag se emplea Zinc metálico(Proceso Parkes), y para el Bi se emplea una mezcla de Ca y Mg.

Finalmente, los elementos residuales o impurezas pueden depurarse del plomo por cloración u oxidación(refino final).

Fig. 1 PROCESO CONVENCIONAL DE REFINACION DE PLOMO



2.1 Eliminación de cobre con aluminio.

El decobrizado de plomo con aluminio se fundamenta en la relativamente fácil formación de una aleación rica en aluminio y poco cobre AlCu, la cuál basada en la Ley de distribución o de reparto[1] aprovecha la gran solubilidad del cobre en aluminio y plomo a altas temperaturas(Fig. 2).

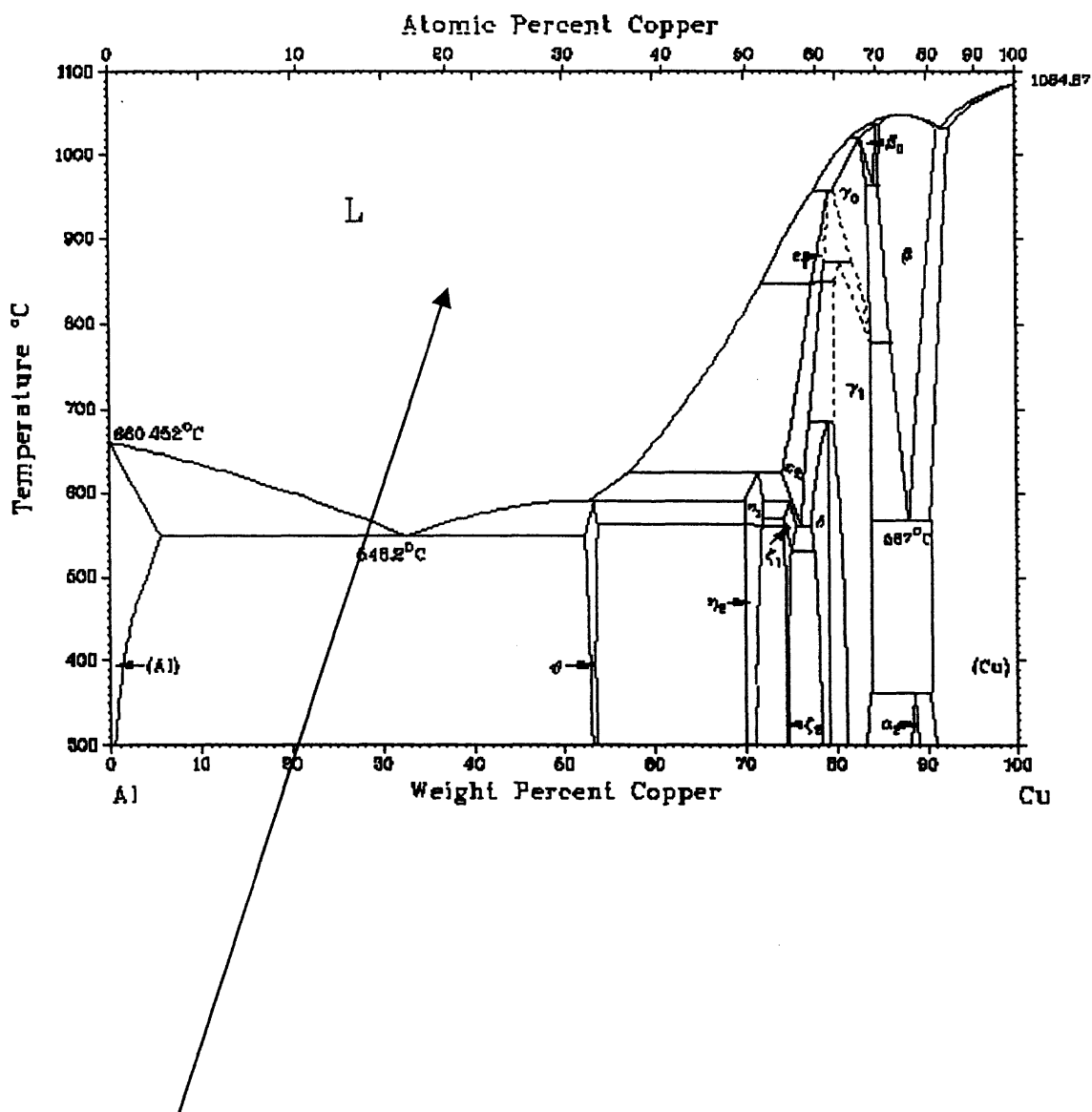
El proceso de eliminación de cobre con aluminio se lleva a cabo, contrariamente al proceso convencional de refinación de plomo, posterior a la suavización; aprovechando las altas temperaturas a las que se lleva el proceso de suavización (600°C), la temperatura es elevada por encima de los 660°C(punto de fusión del aluminio), y es entonces cuando se agrega aluminio puro al baño metálico de plomo en aproximadamente un 5% en exceso, agitando por medios mecánicos para disolver el aluminio y favorecer la formación de la aleación aluminio-cobre.

A partir de éste momento, se deja enfriar el baño metálico hasta aproximadamente 450°C, momento en el que se agrega sosa cáustica(NaOH) al baño de plomo usando nuevamente la agitación mecánica, con la intención de oxidar la aleación AlCu, retirando por rastrilleo el dross formado, el cuál flota a la superficie del metal.

El contenido de Cu en el plomo usando éste proceso es reducido por abajo de 10 PPM. Cabe notar que en éste proceso además de remover cobre, se remueve también el níquel presente en el baño metálico, debido a la similitud de propiedades químicas de ambos metales. Este proceso es el que actualmente se utiliza en Enertec México para la depuración de cobre, sin embargo, tiene 2 inconvenientes; por una parte el costo de refinación es alto debido al uso del aluminio, y tomando en cuenta que éste tiene que ser agregado en exceso el costo se ve aún más afectado, por otra parte, si por alguna razón se tuviese la formación de polvo de aluminio u óxido férrico, se tendría un proceso semejante al de aluminotermia, lo cuál es indeseable para nuestros requerimientos de seguridad y salud ocupacional.

Fig. 2 Diagrama de fases Al-Cu

Assessed Al-Cu phase diagram.

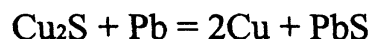


Región de líquido, en donde el cobre tiene una alta solubilidad en aluminio.

1.3 Eliminación de cobre con azufre

En casi todos los procesos de refinación de plomo, la formación de un dross o segregación de impurezas es la primera etapa de refinación, la cuál se efectúa en pailas o crisoles de acero abiertas en su parte superior. La operación consiste en mantener el plomo fundido a una temperatura baja para que las impurezas disueltas disminuyan su solubilidad, se separen y floten hacia la superficie del baño metálico. En ésta etapa se elimina un poco de cobre, normalmente hasta niveles de 0.05 % solamente, el cuál es removido del baño metálico por rastrilleo, mientras que la temperatura se mantiene constante, aproximadamente a 350°C.

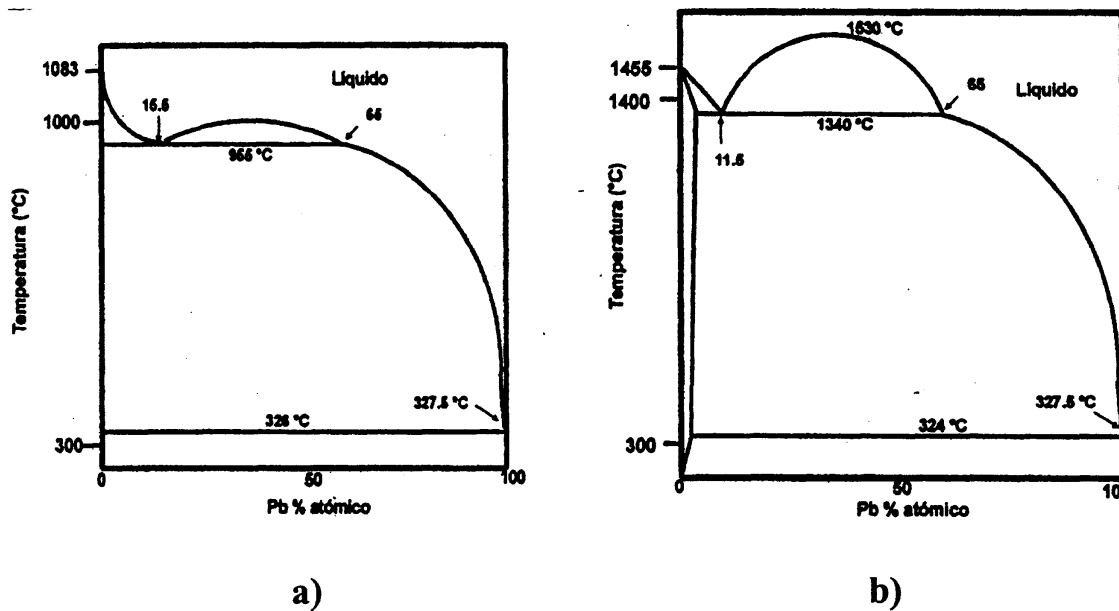
En 1948, Mr. G. M. Willis Metalúrgico de la Universidad de Melbourne, usando las publicaciones hechas por Kleppa(2) y el diagrama del sistema Pb-Cu-S, confirmó que sólo es posible disminuir el porcentaje de cobre en un baño metálico de Pb en el punto eutéctico del sistema alrededor del 0.05 %, resultando en un equilibrio entre el Pb líquido conteniendo cobre y el sólido PbS y sólido Cu₂S, de acuerdo a la ecuación:



Si aún se tiene cobre por remover, se realiza una agitación mecánica o con aire, junto con la adición de azufre elemental granulado o en lascas, lo cuál provoca que el cobre se eleve a la superficie del baño metálico en agitación como un polvo negro de sulfuro de cobre o dross cobrizo, el cuál se separa también por rastrilleo. En éste proceso, al igual que en el de eliminación de cobre con aluminio, también el níquel presente es removido.

Este proceso, requiere de mucha habilidad del operador, ya que el azufre debe ser agregado al vórtice producido por el agitador en el baño metálico, ya que el azufre tiende a incinerarse sin reaccionar debido a su bajo punto de ignición (100 grados centígrados); por otra parte, al momento de retirarse el dross de cobre se debe escurrir lo más posible para evitar el arrastre de plomo líquido.

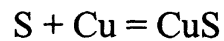
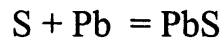
En la figura 3a se muestra el diagrama de equilibrio Cu-Pb, el cuál muestra como se limita la solubilidad del cobre en el plomo a medida que la temperatura se aproxima a la de solidificación del plomo, esto se observa en la región del liquido. En la figura 3b, se muestra el diagrama de equilibrio Ni-Pb, el cuál presenta las mismas características que el sistema anterior.



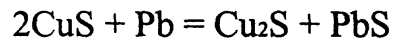
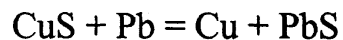
**Figura 3. a) Diagrama de fases Cu-Pb
b) Diagrama de fases Ni-Pb**

1.3.1 Físico-Química del proceso

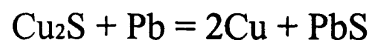
El proceso de reacciones químicas entre el azufre y el plomo y/o con el cobre disuelto en el plomo lo podemos ver en las siguientes reacciones:



Por otra parte, el CuS puede reaccionar con el plomo o bien con el cobre disuelto remanente de acuerdo a lo siguiente:



Finalmente, el Cu₂S puede reaccionar con el plomo, regresando el cobre al baño, de acuerdo a:



Esta reversión del cobre hacia al baño metálico puede ocurrir si la agitación se realiza durante un período largo de tiempo, o bien si la temperatura se eleva demasiado, por lo que el factor de duración de la agitación debe ser estrictamente controlado.

En cuanto a la eliminación de níquel, se considera que es posible tratarlo como el cobre, debido a que su equilibrio con el plomo es bastante similar al equilibrio Cu-Pb. Esta última consideración es válida, ya que ambos metales (Cu y Ni) cristalizan en el mismo sistema, sus radios atómicos son muy cercanos y presentan el mismo número de valencia, tal y como se muestra en la Tabla I.

TABLA I SIMILITUDES ENTRE EL COBRE Y NIQUEL [5]

CARACTERISTICA	COBRE	NIQUEL
No. atómico	29	28
Radio atómico (Å)	1.57	1.62
Peso atómico (1/gmol)	63.546	58.71
Densidad (g/cm ³)	8.96	8.90
Electronegatividad	1.90	1.91

Además, estos metales se encuentran muy cercanos en la tabla periódica, por lo cuál tienden a la formación de soluciones ideales, tal y como se puede ver en la Figura 4.

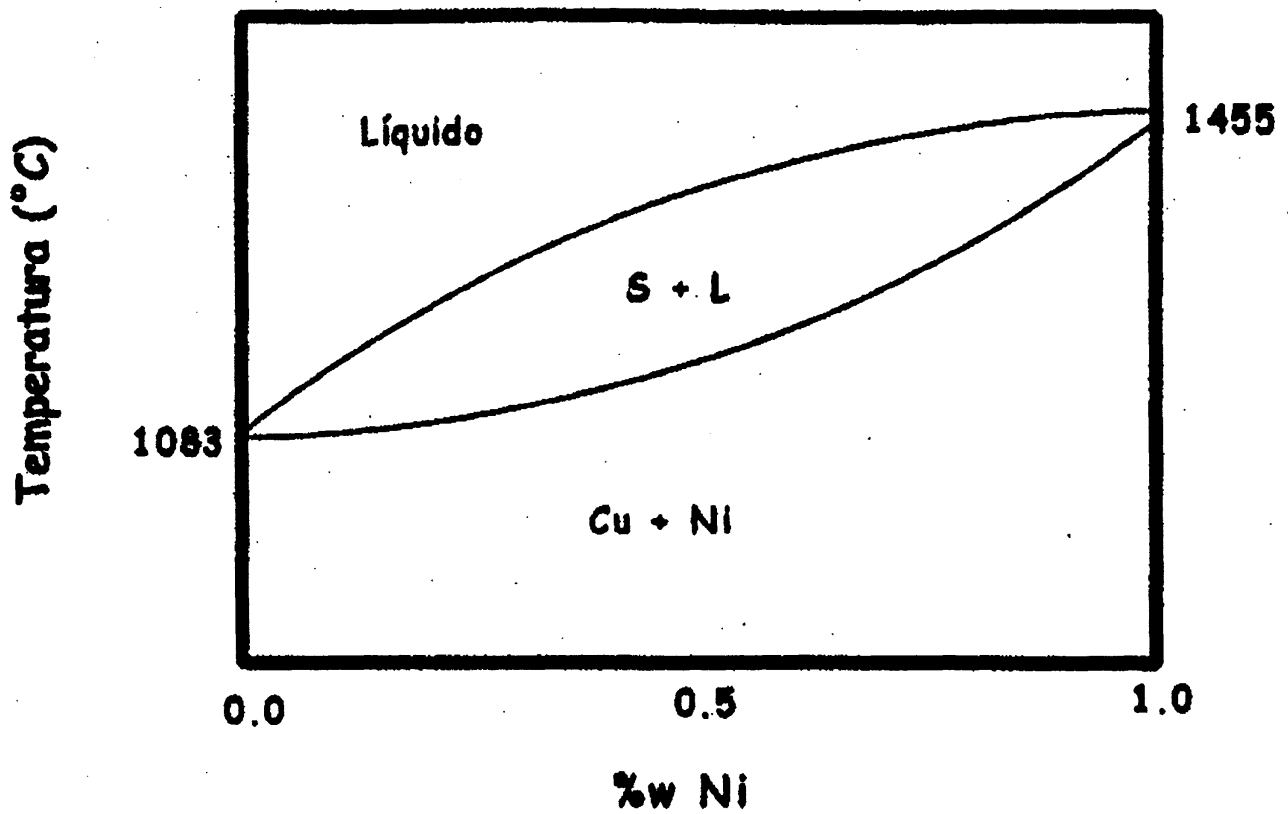


Figura 4. Equilibrio Ni-Cu.

En la figura 5 podemos ver la solubilidad del cobre en el plomo líquido como función de la temperatura[3], además se aprecia como las demás impurezas(Sb, Sn, S, As) presentes en el plomo modifican el comportamiento de ésta propiedad.

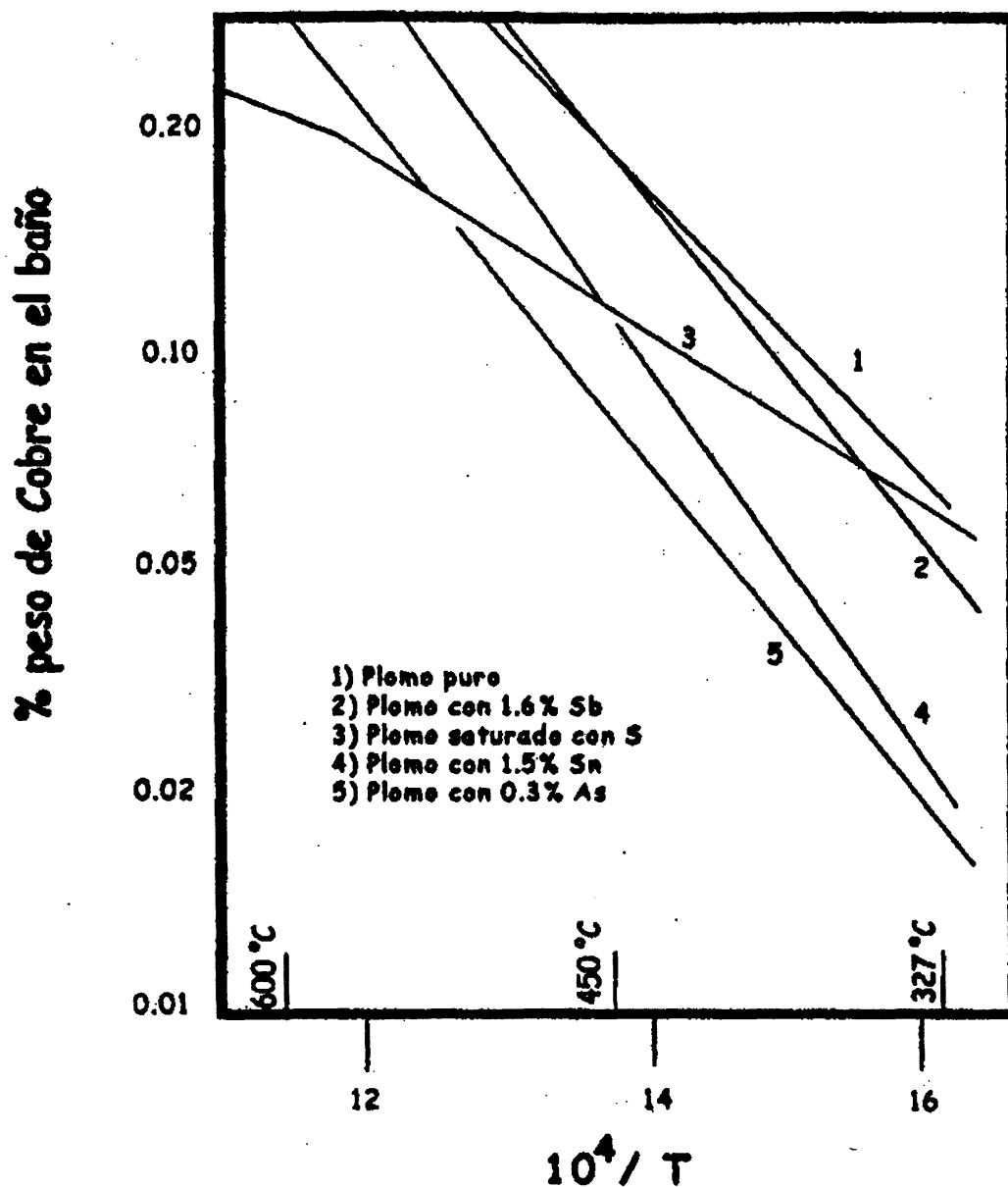


Figura 5. Solubilidad de cobre en plomo.

La Figura 6 nos presenta un ejemplo de cómo influye en el decobrizado la presencia de otros elementos o impurezas[3].

La curva 1 representa el tratamiento de Cu en un baño libre de plata como función del tiempo, mientras se agita el 0.1 % de azufre a una temperatura de 335°C. En la curva 4 se mantienen las mismas condiciones, pero en éste caso, el contenido de plata es de 0.04%. La curva 2 se obtiene cuando se adiciona el 0.05% de S al baño, y la curva 3 se obtiene cuando se adiciona el 0.1% de azufre en diez adiciones de 0.01% en intervalos de un minuto.

Por otra parte, las figuras 7 y 8 muestran el efecto de la plata y el estaño respectivamente sobre el contenido final de cobre en el baño metálico.

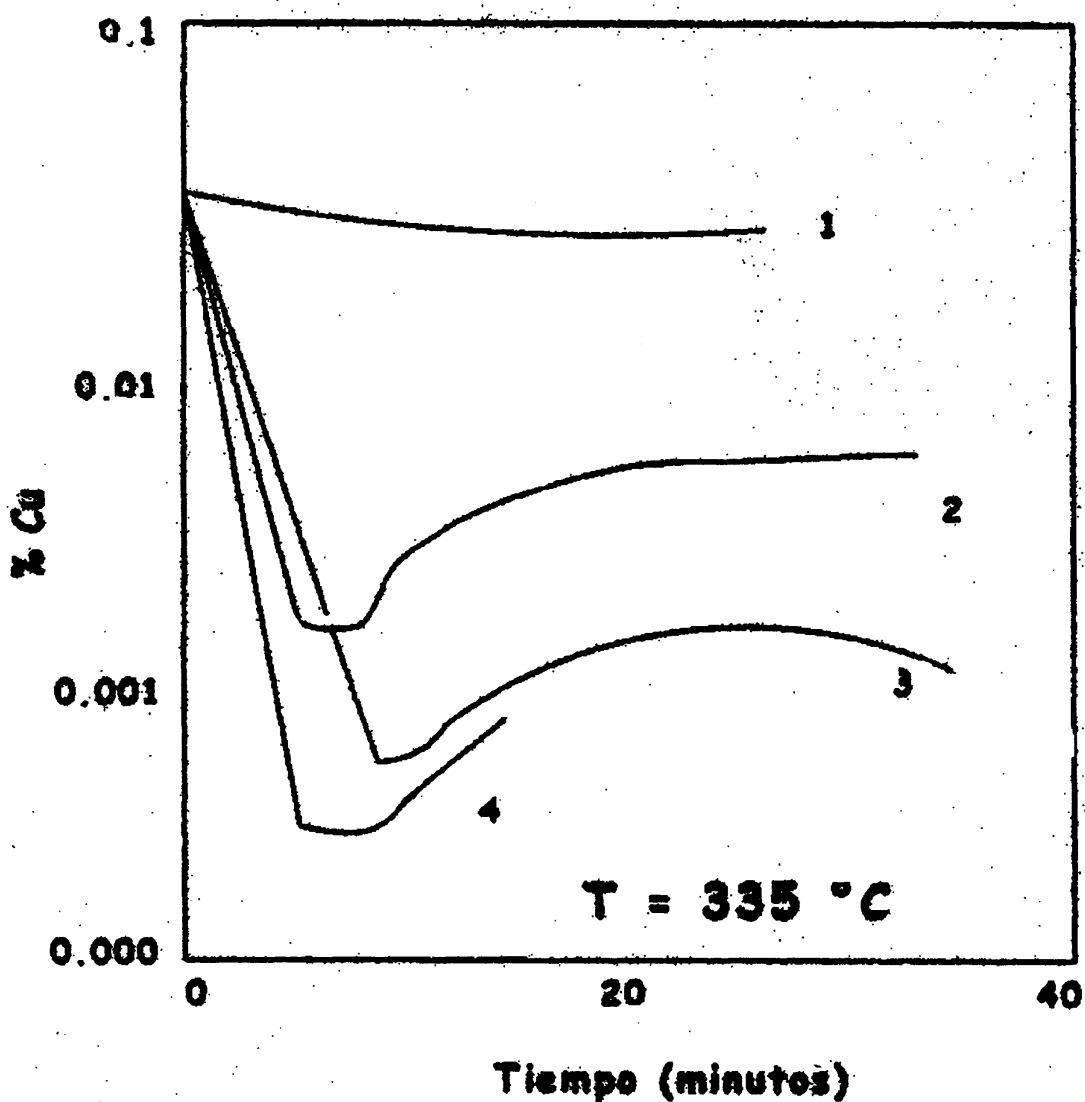


Figura 6. Efecto de impurezas en el decobrizado con azufre.

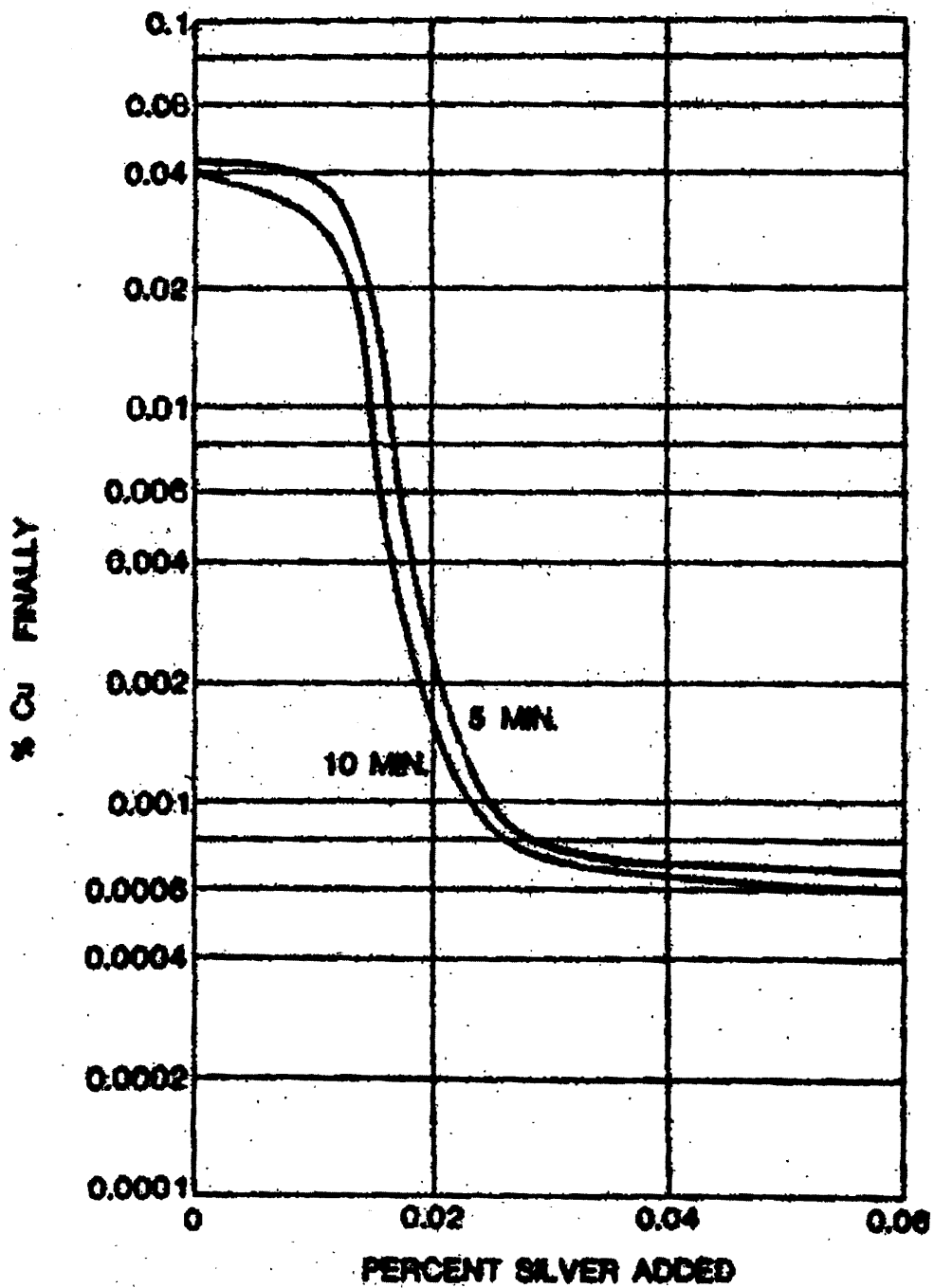


Figura 7. Efecto de la plata en el decolorizado con azufre

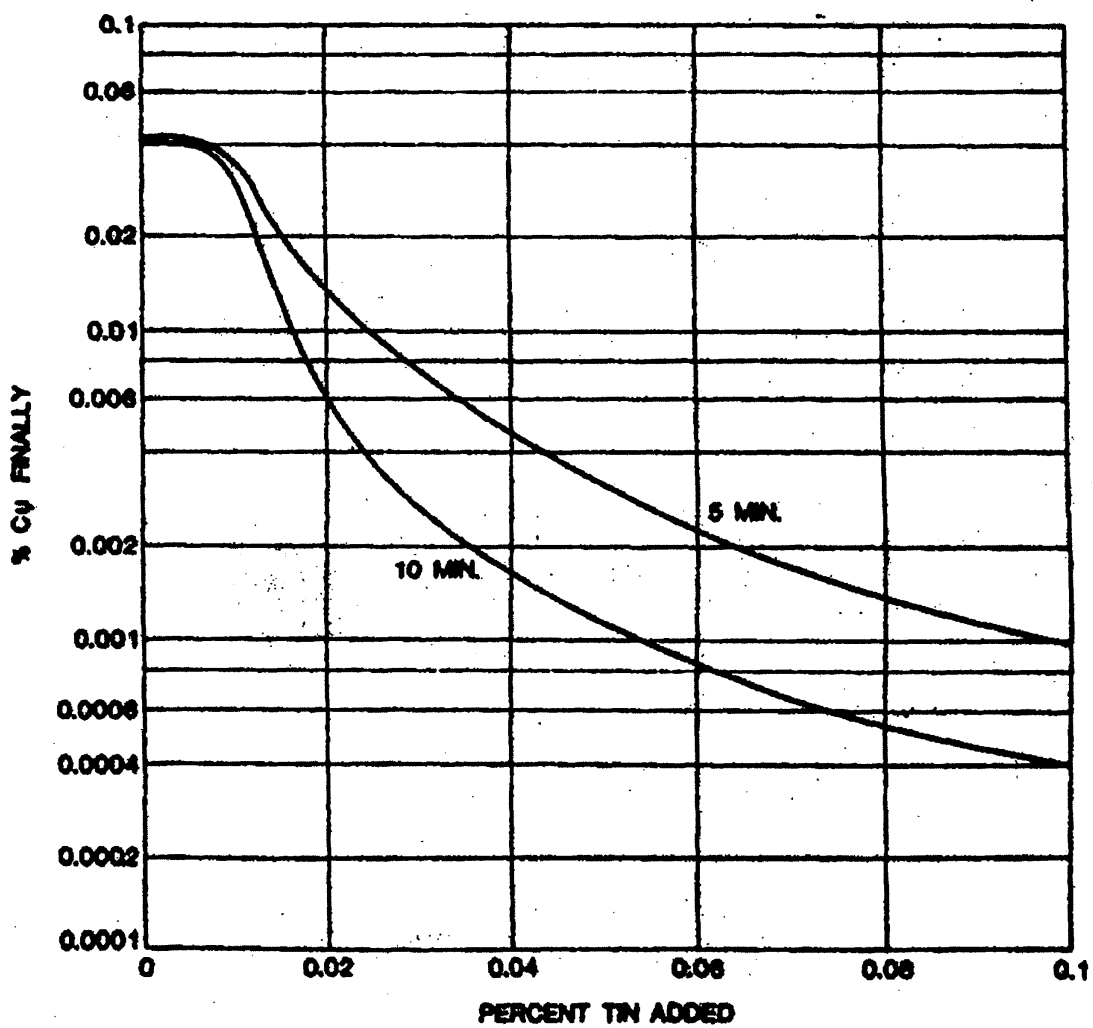


Figura 8. Efecto del estaño en el decobrizado con azufre

2. OBJETIVO DEL PROYECTO

Establecer de una manera teórica y práctica una tecnología de decobrizado de plomo que permita obtener beneficios económicos y operaciones o prácticas más seguras en el proceso, comparándola con las 2 alternativas existentes de decobrizado que se tienen disponibles.

2.1 Hipótesis de decobrizado con azufre y pirita.

Considerando que la velocidad de remoción de cobre, en presencia de algunos metales presentes como impurezas en el baño metálico de Pb se incrementa notablemente (Fig. 6, 7 y 8), y tomando en cuenta que en el sistema Pb-Cu-S (Fig. 9) se tendrá la formación de PbS al igual que la formación de Cu₂S trabajando a temperaturas cercanas al punto de fusión de plomo, se plantea la siguiente hipótesis:

“Decobrizar con azufre(S) y pirita(Fe₂S) mezclados de tal forma que la presencia de Fe en el sistema tenga el efecto que tienen otras impurezas, tales como Ag y Sn, de acelerar la velocidad de remoción de Cu del baño metálico de plomo.”

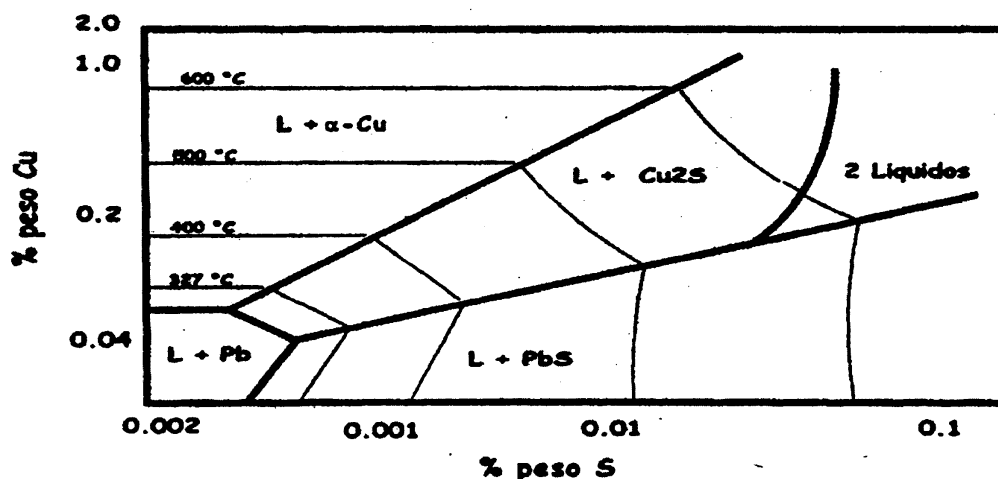


Figura 9. Sistema Pb -Cu-S (Esquina del Pb)

2.2 Fundamentos teóricos

Sabemos que un sistema se estudia siempre desde 2 puntos de vista principales: el termodinámico y el cinético, sin embargo, para el caso de nuestra hipótesis se utilizó sólo la información termodinámica disponible, dejando el aspecto cinético al diseño de experimentos.

2.2.1 Energía Libre.

Basados en el principio termodinámico de la energía libre, el cuál nos indica que un sistema será más estable mientras su energía libre AG° sea negativa de acuerdo a:

$$AG^\circ = AH - TAS$$

Entonces buscaremos determinar la estabilidad de los sulfuros de metales involucrados en el sistema, Fe, Cu y Pb.

Para determinar la factibilidad de que las reacciones necesarias entre el Cu disuelto en el baño metálico de Pb y el azufre, tanto puro, como el que está en la pirita en la forma de FeS, y además tratando de que la formación de PbS sea lo menor posible, utilizamos el diagrama de Ellingham para sulfuros (fig.10), el cuál nos permite determinar la estabilidad termodinámica de diversos sulfuros.

De el diagrama obtenemos que en el rango de temperaturas de 0 a 600° las energías libres de conversión de los metales involucrados en el estudio son las siguientes:

Fe	FeS	$AG = -58 \text{ kcal}$
----	-----	-------------------------

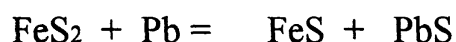
Cu	Cu ₂ S	$AG = -53 \text{ kcal}$
----	-------------------	-------------------------

Pb	PbS	$AG = -50 \text{ kcal}$
----	-----	-------------------------

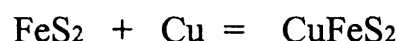
De la información anterior podemos concluir que en un sistema en equilibrio Pb-Fe-Cu, interactuando con azufre, el Sulfuro de Fe y el sulfuro de cobre serán más estables teóricamente que el sulfuro de Pb, por lo que consideramos válida nuestra hipótesis de que el cobre puede ser removido del baño metálico de Pb usando azufre y pirita.

Las reacciones que se llevarán al cabo son las siguientes:

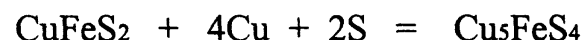
La pirita forma con el plomo del baño metálico sulfuro de hierro y sulfuro de plomo



También forma con el cobre un compuesto intermetálico cobre, hierro azufre



Posteriormente el compuesto reacciona con más cobre y el azufre agregado para formar un compuesto más saturado de cobre y azufre



Y también reacciona con el plomo formando sulfuros de plomo y cobre así como liberando cobre metálico



Finalmente el compuesto saturado reacciona con plomo también para formar sulfuro de plomo que arrastrado con el dross de cobre



Calculando los requerimientos estequiométricos de materiales para llevar a cabo el proceso tenemos que:

Peso atómico de Cu = 63
Peso atómico de Pb = 207
Peso atómico de S = 32
Peso atómico de Fe = 56

Por cada kg de cobre a remover se requerirían 2.79 kg de pirita y 0.2 kg de azufre.

Si proyectamos las cantidades anteriores, tenemos entonces que si queremos decobrizar un baño metálico de plomo con 0.05% de contenido de cobre disuelto, requeriremos estequiomètricamente: 167 kg de pirita y 12 kg de azufre.

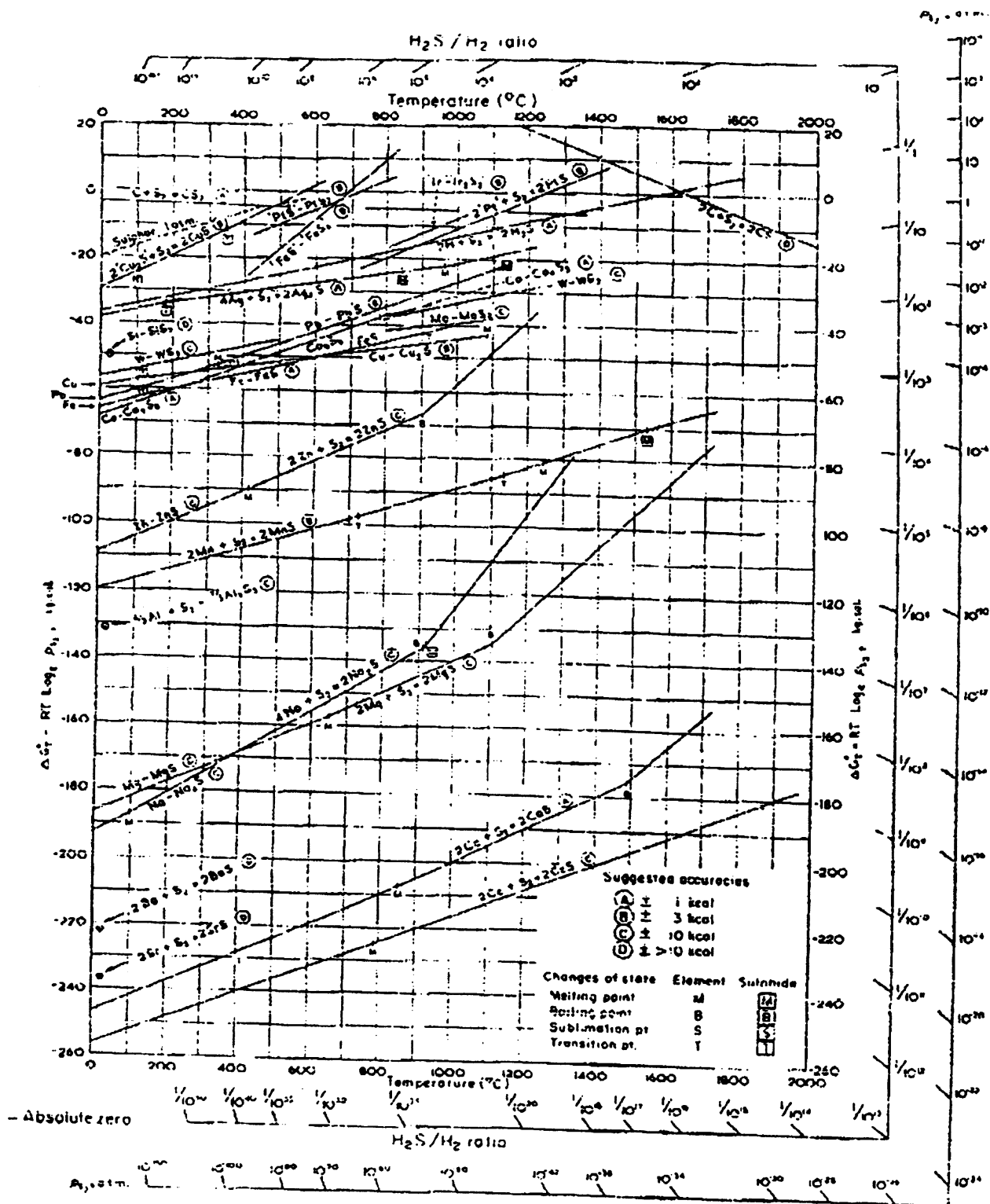


Figura 10. Diagrama de Ellingham para sulfuros

3. EXPERIMENTACION

3.1 Diseño de experimentos.

Para el diseño de los experimentos o pruebas se utilizó un diseño factorial fraccionado (ya que se intentó no afectar los niveles de producción en la planta), generando el orden y combinación de los factores en el software minitab, esto nos permitirá discriminar aquellos factores que no sean importantes o relevantes para lograr el objetivo de remoción de Cu, y posteriormente se realizará otro diseño para optimizar el proceso. Los factores o variables que se consideraron fueron:

1. Cantidad de pirita
2. Cantidad de azufre
3. Temperatura
4. Tiempo de agitación

Los cuatro factores se consideraron a 2 niveles, quedando los experimentos o series de la siguiente manera:

StdOrder (Orden std de la corrida o prueba)	RunOrder (Orden de la corrida o prueba)	Temperatura °C	Pirita (Bultos de 50 kgs)	Azufre (Bultos de 50 kgs)	Tiempo de agitación (minutos)
6	1	450	3	2	30
8	2	450	6	2	60
3	3	400	6	1	60
7	4	400	6	2	30
4	5	450	6	1	30
5	6	400	3	2	60
1	7	400	3	1	30
2	8	450	3	1	60

Nota: Partiendo de los valores estequiométricos y de la presentación de materiales se escogieron las cantidades a utilizar.

3.2 Desarrollo de pruebas

Las pruebas se efectuaron en ollas de 120 tons, tal como se ilustra en la figura 11 , utilizando un agitador de 75 caballos a 900 RPM:

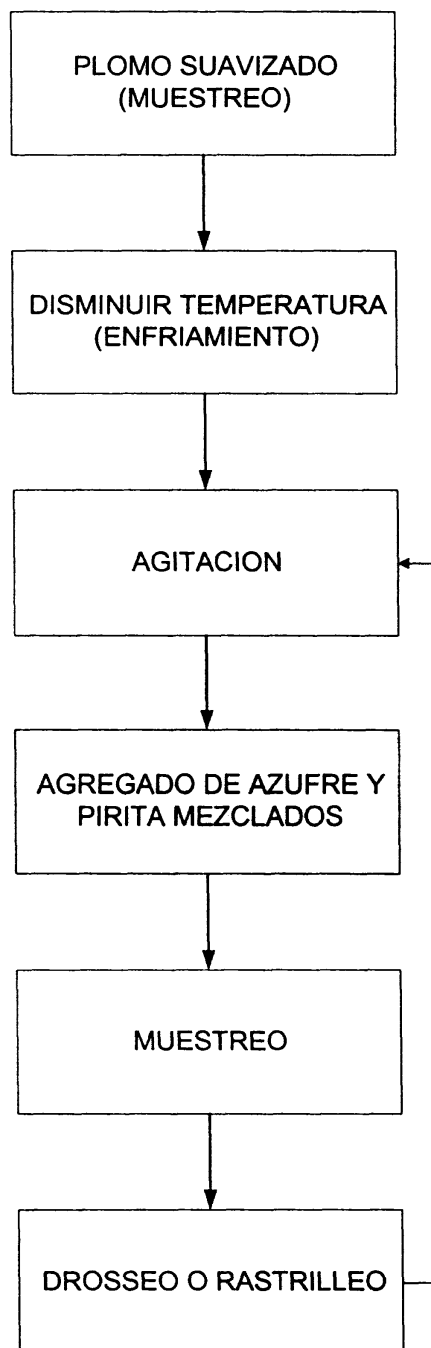


Figura 11. Secuencia de las corridas o experimentos

Resultados de las pruebas o corridas de experimentación.

RunOrder (Orden de la corrida o prueba)	Temperatura °C	Pirita (Bultos de 50 kgs)	Azufre (Bultos de 50 kgs)	Tiempo de agitación (minutos)	Kgs de Cu removidos
1	450	3	2	30	17.78
2	450	6	2	60	35.28
3	400	6	1	60	17.60
4	400	6	2	30	31.20
5	450	6	1	30	23.00
6	400	3	2	60	8.67
7	400	3	1	30	6.20
8	450	3	1	60	3.45

Los datos fueron cargados en minitab para determinar cuáles eran las variables críticas del proceso resultando lo siguiente.

Results for: deco2.MTW

Fractional Factorial Fit: kg de cobre versus temperatura, pirita, ...

Estimated Effects and Coefficients for kg (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		17.898	1.029	17.39	0.000
temperat	3.960	1.980	1.029	1.92	0.150
pirita	17.745	8.872	1.029	8.62	0.003
azufre	10.670	5.335	1.029	5.18	0.014
agitacio	-3.295	-1.648	1.029	-1.60	0.208

Analysis of Variance for kg (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	4	910.55	910.55	227.636	26.88	0.011
Residual Error	3	25.41	25.41	8.470		
Total	7	935.95				

De los resultados podemos decir que de acuerdo al valor de P, las variables pirita y azufre son las más críticas o que afectan al proceso en su mayor parte, y que la temperatura y el tiempo de agitación no son variables críticas del proceso.

Gráficamente tenemos que:

Main Effects Plot (data means) for kg de cobre

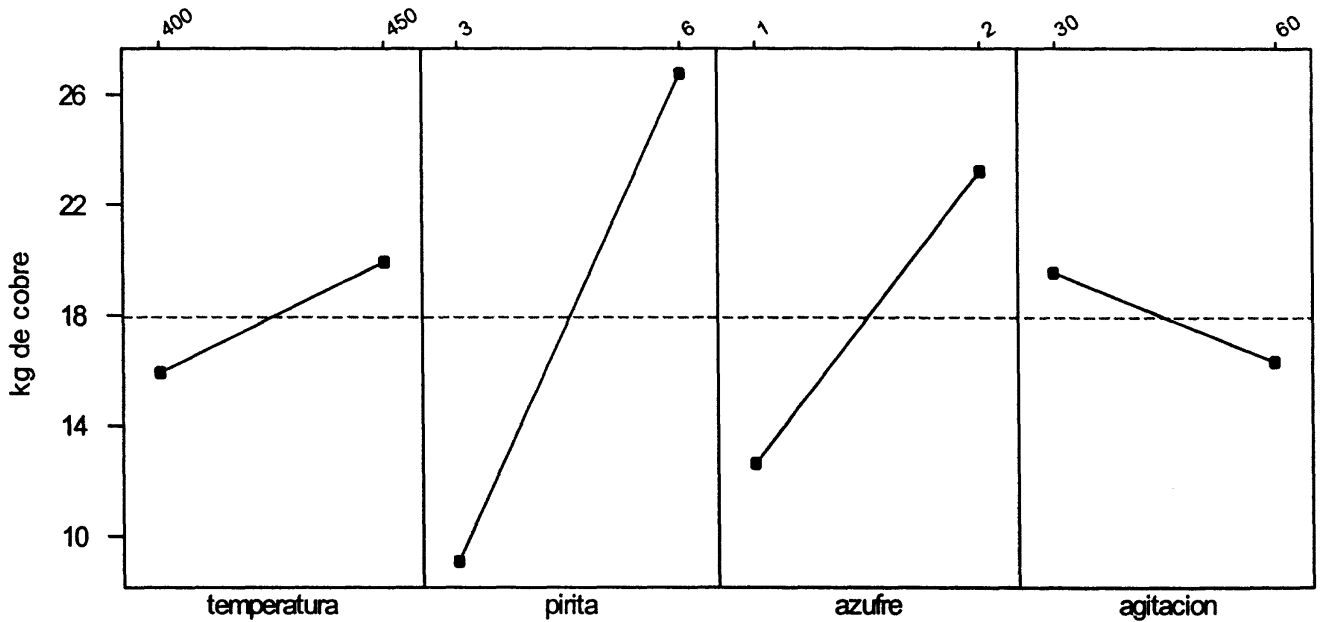


Figura 12. Gráfico de efectos principales en DOE.

3.2.1 Conclusiones de las primeras pruebas.

De acuerdo a los resultados en las primeras pruebas de decobrizado efectuadas, podemos concluir que :

- 1) Manteniendo la temperatura en una rango de 400 a 450 °C no se tiene afectaciones en el proceso, y que de acuerdo a la gráfica 12, preferentemente se debe mantener en 450°.
- 2) La agitación al igual que la temperatura no es una variable crítica del proceso, pero debe mantenerse en 30 min máximo, probablemente para evitar que el sulfuro de cobre se convierta nuevamente en sulfuro de Pb.
- 3) La cantidad de pirita y de azufre son críticas para el proceso, y se observa que las cantidades óptimas de pirita son 6 bultos o 300 kg, así como de azufre 2 bultos o 100 kg.

El siguiente paso consistió en validar que los datos obtenidos fueran los adecuados u óptimos, y de lo contrario encontrar la combinación óptima de los 2 factores identificados como críticos.

3.2.2 Diseño de experimentos de optimización

Para validar que los datos obtenidos en el primer diseño de experimentos es el adecuado, se aplicó un diseño de experimentos de superficie de respuesta, usando valores más altos de pirita y más bajos de azufre, basados en los resultados obtenidos en el DOE, y nuevamente se usó un diseño fraccionado para no afectar la productividad.

La siguiente tabla nos muestra los valores utilizados en el diseño:

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Block s	pirita	azufre
3	1	1	1	6	2
4	2	1	1	8	2
1	3	1	1	6	1
2	4	1	1	8	1

Durante las cuatro pruebas se mantuvo la temperatura constante en 450 °C y la agitación duró 30 min, los resultados del cobre removido se muestran a continuación en la tabla siguiente. Estos datos fueron cargados a minitab para obtener las cantidades óptimas y ver si el modelo se ajustaba a los resultados.

StdOrder	RunOrder	CenterP t	Blocks	pirita	azufre	%Cu remo
3	1	1	1	6	2	30.80
4	2	1	1	8	2	11.45
1	3	1	1	6	1	21.00
2	4	1	1	8	1	3.45

Resultados del modelo:

Response Surface Regression: %Cu remo versus pirita, azufre

The following terms cannot be estimated and were removed
pirita*pirita
azufre*azufre
pirita*azufre
The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for %Cu remo

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	16.675	0.4500	37.056	0.017
pirita	-9.225	0.4500	-20.500	0.031
azufre	4.450	0.4500	9.889	0.064

S = 0.9000 R-Sq = 99.8% R-Sq(adj) = 99.4%

Analysis of Variance for %Cu remo

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	2	419.612	419.612	209.806	259.02	0.044
Linear	2	419.612	419.612	209.806	259.02	0.044
Residual Error	1	0.810	0.810	0.810		
Total	3	420.422				

Estimated Regression Coefficients for %Cu remo using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	67.9000
pirita	-9.22500
azufre	8.90000

Lo anterior nos indica que el modelo se ajusta a nuestros resultados, y de acuerdo a la gráfica 13 podemos ver las cantidades óptimas son las que se obtuvo desde el primer diseño.

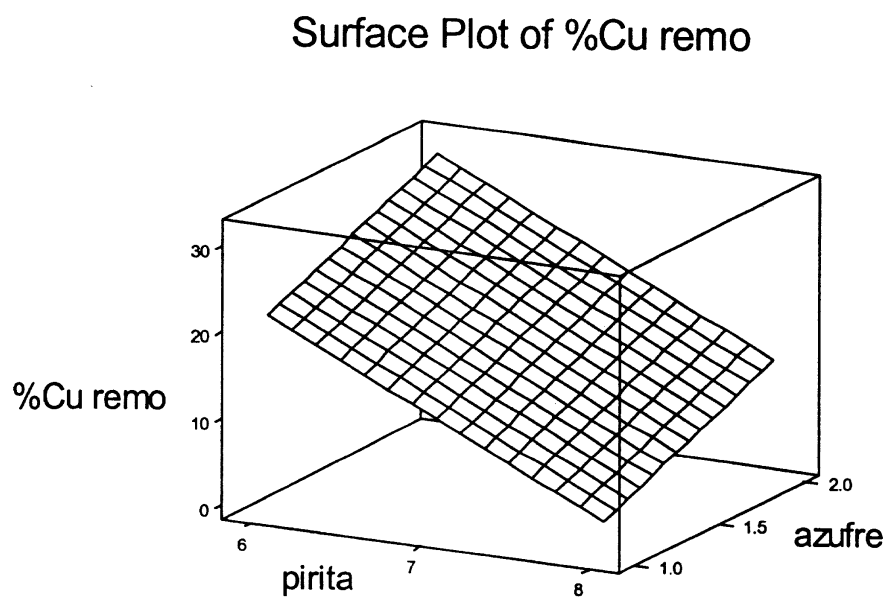


Figura 13. Superficie de respuesta del diseño de optimización

4) RESULTADOS

4.1) Análisis de resultados

Con los resultados obtenidos en las corridas de prueba anteriores anteriores podemos inferir lo siguiente:

La cantidad de azufre y pirita ideal para remover la mayor cantidad de cobre presente en el baño metálico de Pb son 100 y 300 kg respectivamente, esto siempre y cuando se parta de una concentración inicial de cobre de 0.05% promedio.

Si se mantiene la temperatura en un rango de entre 400 y 450 °C se obtiene la mejor remoción de cobre, y finalmente, el tiempo de agitación debe ser de 30 minutos como máximo.

5) CONCLUSIONES.

Con los resultados obtenidos en las pruebas desarrolladas en proceso, podemos concluir que:

La pirita mezclada con azufre en proporciones adecuadas puede remover el cobre presente en el baño metálico de plomo sin alterar el proceso de refinación de plomo secundario, con lo cuál queda demostrada la validez de nuestra hipótesis.

El tiempo de proceso es menor a los procesos conocidos basándonos en lo siguiente:

Tiempo promedio de decobrizado con aluminio = 10 hrs

Tiempo promedio de decobrizado con azufre = 12 hrs

Tiempo promedio con azufre y pirita = 5 hrs.

Al ser más baratos el azufre y la pirita, y al reducir los tiempos y cantidades de proceso, el costo es menor a los 2 procesos conocidos.

Comparando los resultados obtenidos de uso por kg de de cobre a remover en el baño metálico de azufre y de pirita contra los valores estequimétricos calculados, se nota que aunque se tienen excelentes resultados, todavía se tiene un área de oportunidad en la reducción de estos materiales. Este exceso de materiales probablemente esté favoreciendo la formación de sulfuro de plomo.

Estequiometría:

Pirita: 2.79 kg/ kg de cobre a remover

Azufre: 0.2 kg / kg de cobre a remover

Proceso:

Pirita: 5 kg/ kg de cobre a remover

Azufre: 1.66 kg / kg de cobre a remover

5.1) Beneficios económicos.

Para el cálculo del beneficio económico se realizó un comparativo del costo de decobrizar con aluminio y el costo de decobrizar con el nuevo método, tomando como base que se tendrían que remover 24 kg de cobre del baño metálico de Pb en 120 tons, lo cuál es equivalente a 0.02% de cobre en el plomo.

Decobrizado con aluminio:

Cantidad de aluminio para el decobrizado = 100 kg

Costo unitario de alminio = 19.28 pesos/kg

Costo total = 1928 pesos

Decobrizado con azufre y pirita:

Cantidad de azufre requerida =	100 kg
Cantidad de pirita requerida =	300 kg
Costo unitario del azufre =	0.7 pesos/kg
Costo unitario de la pirita =	1.41 pesos/kg
Costo total del proceso =	493 pesos

Si diferenciamos ambos costos, podemos ver que el beneficio es:

Costo de decobrizar con aluminio – costo de decobrizar con pirita

Beneficio = $1928 - 493 = 1435$ pesos.

De aquí concluimos que el cambio de proceso nos aporta un beneficio del 50 % de reducción en costo por tonelada de Pb decobrizada.

5.2) Beneficios adicionales

Dentro de los beneficios adicionales, podemos mencionar que acuerdo a los tiempos promedio del decobrizado con aluminio, se tiene una reducción de aproximadamente 5 hrs en el tiempo de proceso de decobrizado con azufre pirita, lo cuál impacta directamente en la productividad del proceso de refinación de plomo.

Otro beneficio es en el aspecto seguridad, el cuál se ve reflejado en que se trabajará en un rango menor de temperaturas, es decir, de 660 a 700 °C para el decobrizado con aluminio, a 400 a 450 °C para el decobrizado con azufre y pirita.

5.3 Recomendaciones y controles de proceso.

Una vez realizadas las pruebas en campo y después del éxito obtenido en el proceso de decobrizado con azufre y pirita, se sugiere implementar éste método como parte de la operación diaria en el proceso de refinación de plomo, considerando las siguientes recomendaciones y controles del proceso:

- 1) La relación óptima de refinadores para el proceso, azufre y pirita, debe ser en proporción 3 a 1, es decir por cada 150 kg de pirita, agregar 50 kg de azufre.
- 2) Se recomienda empezar el proceso con 300 kg de pirita y 100 kg de azufre
- 3) La pirita y el azufre deben mezclarse previamente antes de agregarse al baño metálico de Pb.
- 4) La temperatura de agregado de materiales debe estar en un rango de 400 a 450 °C, preferentemente a 450 °C.
- 5) El tiempo de agitación de ambos materiales debe ser máximo de 30 minutos, ya que de lo contrario se corre el riesgo de que el cobre vuelva a incorporarse al baño metálico de plomo.
- 6) Es recomendable continuar investigando este proceso para optimizar lo más cercano a valores estequiométricos la cantidad de azufre y pirita agregados, con la finalidad de tener más beneficios económicos, tanto en la reducción del gasto de materiales como en la disminución de pérdidas de Pb en forma de sulfuro removido en el dross.

Bibliografía

1. David R. Gaskell, "Introduction to metallurgical thermodynamics. 1940
2. O.J.Kleppa. "Approximate Thermodynamic data from the systems Copper-bismuth, Copper-Lead and Copper-Thalium", J.Am.Chem.Soc. Vol.74,1952,6047-6051.
3. T.R.A. Davey, G. Jensen and E.R. Segnet, "Deccopering of lead and hard lead by stirring with sulfphur", in Australia-Japan Extractive Metallurgy Symposium, Sydney, Australia, 1980, 301, -312.
4. Perry, Manual del Ingeniero Químico 6a Edición
5. C.B. Hill, Metalurgia extractiva no ferrosa.
6. CINVESTAV. "Diplomado en metalurgia del plomo y sus aleaciones. Monterrey Nuevo León 2000.