

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**Optimización de un horno rotatorio corto de producción de plomo secundario mediante un balance de materia y energía y caracterización de las escorias.**

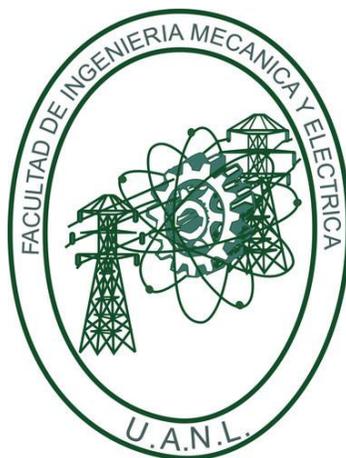
**POR**

**JOHANNA ELIZABETH VEGA RODRÍGUEZ**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**JULIO 2016**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**Optimización de un horno rotatorio corto de producción de plomo secundario mediante un balance de materia y energía y caracterización de las escorias.**

**POR**

**JOHANNA ELIZABETH VEGA RODRÍGUEZ**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN,**

**JULIO 2016**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Optimización de un horno rotatorio corto de producción de plomo secundario mediante un balance de materia y energía y caracterización de las escorias” realizada por la estudiante Johanna Elizabeth Vega Rodríguez, con matrícula 1420505, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.



San Nicolás de los Garza, Nuevo León,

Julio, 2016

# INDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	6
<b>1.1 Plomo</b> .....	7
<b>1.2 Producción mundial de plomo al año</b> .....	8
<b>1.3 Tipos de producción de plomo</b> .....	9
<b>1.4 Importancia del reciclaje del plomo</b> .....	10
<b>1.5 Baterías ácidas de plomo</b> .....	10
<b>1.6 Proceso de reciclaje de baterías</b> .....	12
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES</b> .....	15
<b>2.1 Proceso de producción de plomo secundario en un horno rotatorio corto</b> .....	15
<i>2.1.1 Descripción del proceso</i> .....	15
<b>2.2 Caracterización de escorias</b> .....	26
<b>CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO</b> .....	30
<b>3.1 Balance de materia y energía en procesamiento de minerales.</b> .....	30
<b>3.2 Modelado de equilibrio de fases mediante análisis de la energía libre de Gibbs</b> .....	32
<b>4.1 Caracterización de escorias.</b> .....	34
<i>4.1.1 Toma de muestras:</i> .....	35
<i>4.1.2 Análisis Químico</i> .....	36
<i>4.1.3 Difracción de Rayos X.</i> .....	36
<i>4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</i> .....	37
<b>4.2 Balance de materia y energía</b> .....	38
<i>4.2.1 Software utilizado.</i> .....	38
<i>4.2.2 Fases consideradas</i> .....	39

4.2.3 <i>Compuestos considerados</i> .....	39
4.2.4 <i>Coladas simuladas</i> .....	40
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	<b>41</b>
<b>5.1 Datos de operación del horno</b> .....	<b>42</b>
5.1.1 <i>Composiciones de las materias primas</i> .....	42
5.1.2 <i>Condiciones operacionales y composiciones de las materias primas</i>	44
<b>5.2 Caracterización de escorias.</b> .....	<b>47</b>
<b>5.3 Balance de materia y energía</b> .....	<b>67</b>
<b>5.4 Optimización de la operación.</b> .....	<b>76</b>
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES</b> .....	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>91</b>

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la producción total de plomo proviene del reciclaje, actualmente en Europa y en Estados Unidos más del 99% de las baterías ácidas de plomo son recicladas y cerca del 70% de otros productos de plomo se reciclan a nivel mundial [1]. El reciclaje de baterías usadas es un proceso de mucha importancia tanto desde el punto de vista ecológico como económico debido a su toxicidad lo cual ha generado cada vez regulaciones más estrictas y al mismo tiempo por el incremento de la producción automotriz a nivel mundial.

El principal proceso para el reciclaje de baterías usadas es el horno rotatorio corto [1] este proceso genera una escoria que requiere confinamiento como residuo tóxico [2] y no existe una tecnología completamente desarrollada para reducir su grado de toxicidad.

El objetivo de este trabajo es optimizar la operación del horno rotatorio corto para mejorar la recuperación de plomo minimizando su contenido en la escoria, para esto es necesario tener un mejor entendimiento del proceso, esto se logra mediante la caracterización de las escorias generadas y los datos de la operación del horno como primer paso para reducir la huella ambiental del proceso.

## 1.1 Plomo

El nombre de Plomo y su abreviación Pb vienen del latín “Plumbum” que significa “Plata líquida”, como propiedades destacan que es dúctil, denso, suave, maleable, de color blanco azulado y brillante cuando está pulido, tiene mala conductividad eléctrica y es resistente a la corrosión.

Este metal es poco abundante en la corteza terrestre, su Clark (concentración de un elemento en un mineral o roca con respecto a su abundancia en la corteza) es de 0.0016% [3]

El plomo es imprescindible en muchas aplicaciones por lo que un gran rango de industrias explotan sus propiedades, esto hace que sea de gran importancia para la economía global. Su principal uso es para las baterías ácidas de plomo las cuales utilizan más de 5 millones de toneladas al año para su fabricación. Otros usos son sistemas de potencia de acceso remoto y sistemas de nivelación de carga, así como en los compuestos en la industria del vidrio y del plástico y para la protección contra la radiación.

En la figura 1.1 se muestra una gráfica que representa los porcentajes de los usos actuales del plomo, en la cual se puede observar que su principal uso es para las baterías representando un total de 80% de su consumo total.

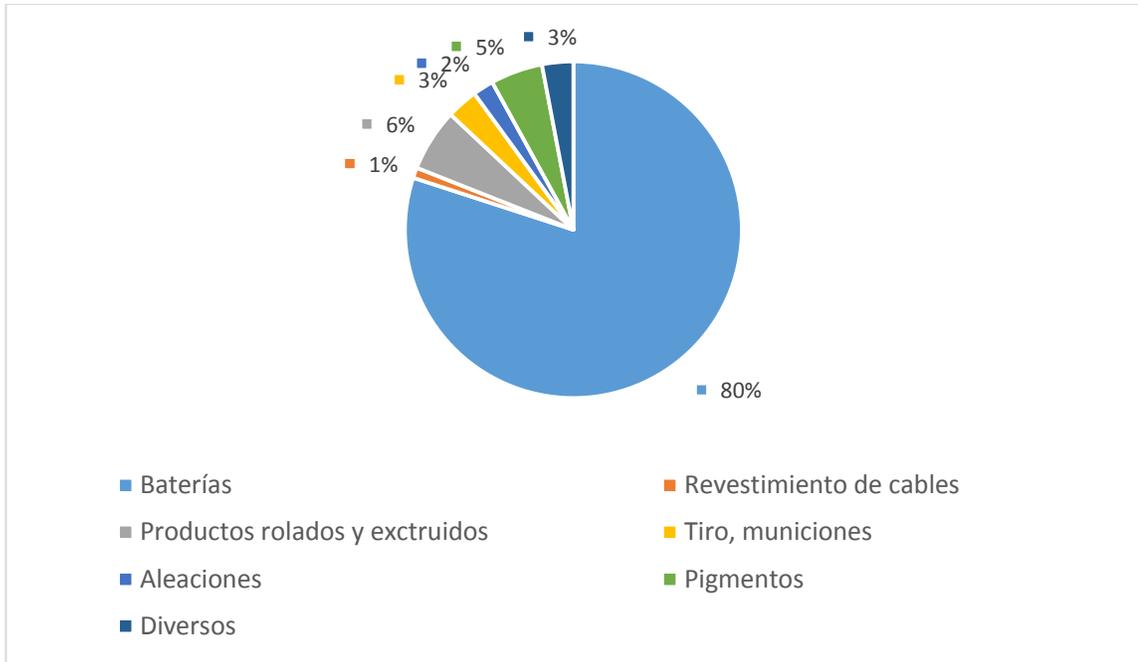


Figura 1. 1 Gráfico de porcentajes actuales de usos de plomo [1]

## 1.2 Producción mundial de plomo al año

El plomo últimamente ha tenido un importante descredito por su carácter contaminante, por ello algunos de sus usos se han sustituido, por ejemplo los conductos de agua hechos de este material se cambiaron por conductos de materiales poliméricos, también se ha disminuido el uso de plomo en las gasolinas el cual mejora el índice de octano.

No obstante, la curva de consumo sigue creciendo debido a su uso en acumuladores o baterías, que hasta el momento es insustituible en la industria de la automoción, mostrando un rápido incremento en los mediados de los años 90 y actualmente sigue creciendo. [3] En la figura 1.2 se muestra el incremento de las toneladas de plomo producidas y su uso total del año 2010-2014.

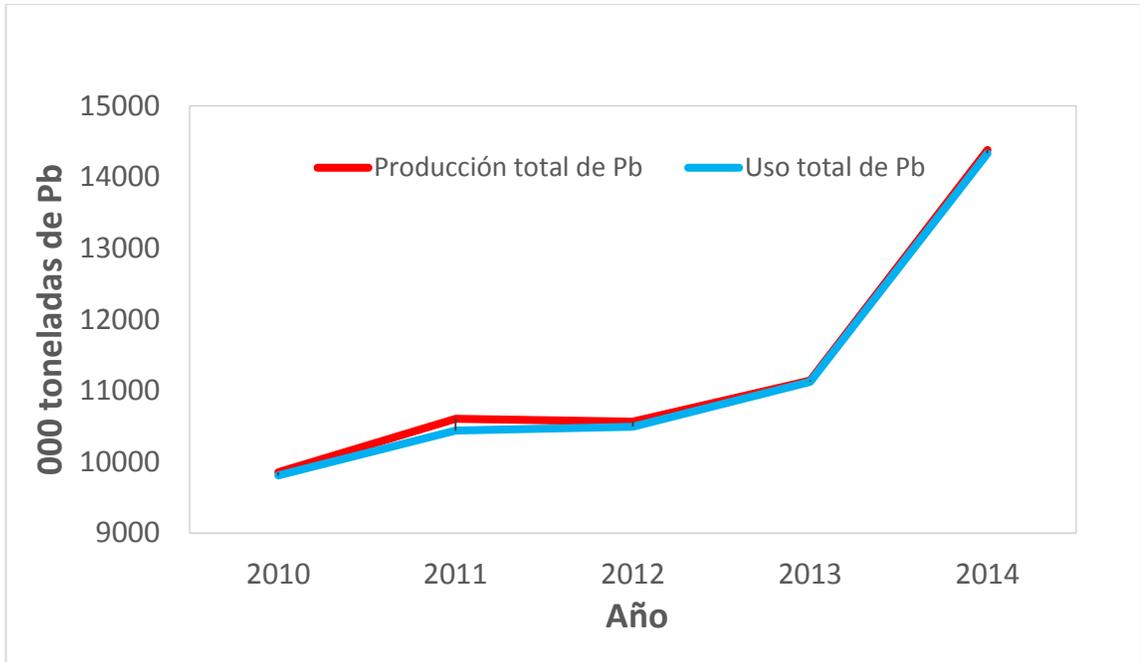


Figura 1. 2 Gráfico de la producción y uso del Plomo del año 2010 al 2014, mostrando el constante incremento de la producción y uso de este metal [1]

### 1.3 Tipos de producción de plomo

Las fuentes de metales ocurren en la naturaleza como minerales, no como metal.

Como todos los metales hay dos tipos de métodos de producción de plomo. La producción primaria en la cual se obtiene el metal a partir del mineral, para esto como primer paso se tiene que remover el oxígeno o el azufre con los que está ligado el metal, el segundo paso es separarlo de los materiales ganga (Materiales de desecho). El azufre contenido en el mineral se libera en forma de  $SO_2$ .

En la producción secundaria se recupera el metal a partir del reciclado de sus productos o de residuos (baterías acidas de plomo, planchas de plomo, tiras tuberías, drosses, polvos etc.) en este caso el azufre es recolectado en una fase separada antes o durante la fusión. En la producción de plomo

secundario la cantidad de SO<sub>2</sub> liberada es mucho menor que la producida en la producción primaria.

La producción de plomo secundario superó la producción de plomo primario a partir de 1989, lo que hizo que el plomo fuera considerado como el metal con mayor reciclabilidad porcentualmente.

La producción de plomo secundario actualmente representa más de la mitad de toda la producción del plomo. En Estados Unidos más del 80% del plomo producido es por producción secundaria y en Europa más del 60% es por este mismo método. [1]

## **1.4 Importancia del reciclaje del plomo**

El reciclaje de plomo tiene beneficios a la industria y a la sociedad en aspectos de economía, consumo de energía y conservación de recursos. Es una importante contribución al desarrollo sustentable, no utilizando los recursos no renovables y reduciendo las emisiones de carbón mediante un proceso más simple de recuperación comparándolo con la producción de plomo primaria. Otro aspecto importante a resaltar es que previene la liberación del plomo en el medio ambiente.

## **1.5 Baterías ácidas de plomo**

Las baterías ácidas de plomo tienen un valor económico positivo debido a que la mayoría de las baterías descargadas se recolectan para ser recicladas.

Las baterías ácidas de plomo se utilizan en vehículos eléctricos, en carretillas elevadoras, carros de golf y son vitales como respaldo de seguridad

de suministro de energía de emergencia en hospitales, servicios de emergencia, centrales telefónicas, edificios públicos etc.

Una batería es un aparato electroquímico que provee energía eléctrica mediante el uso controlado de reacciones químicas reversibles, pudiendo ser recargadas. Las placas de una batería están constituidas de estructuras de plomo metálico cubiertas de una pasta de dióxido de plomo (Placas negativas) y por una pasta de plomo metálico poroso (Placas positivas). Estas placas están intercaladas y entre ellas está un separador de polietileno el cual impide su contacto. El plomo en ambas placas contiene una serie de otros elementos químicos como antimonio, arsénico, bismuto, cadmio, cobre, calcio, plata y estaño. El electrolito es una solución acuosa de ácido sulfúrico.

En la figura 1.3 se muestran las partes de las baterías ácidas de plomo con sus componentes.

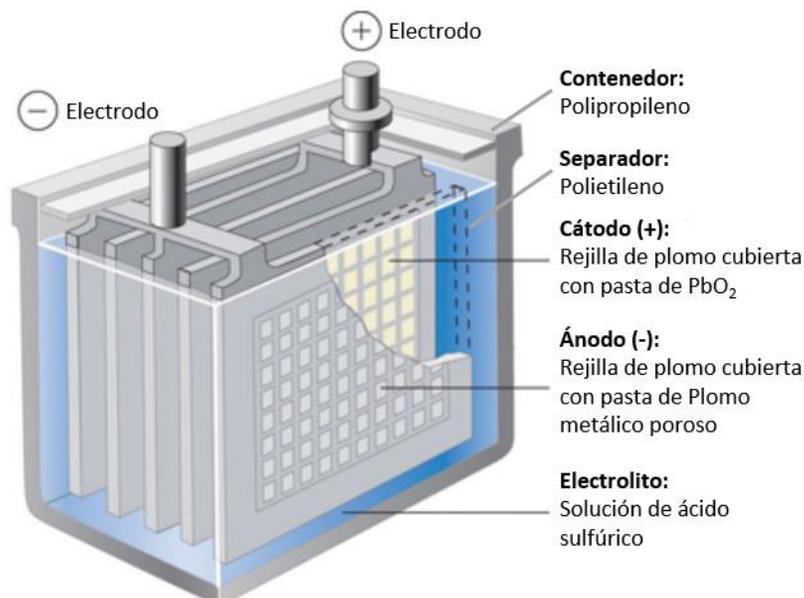
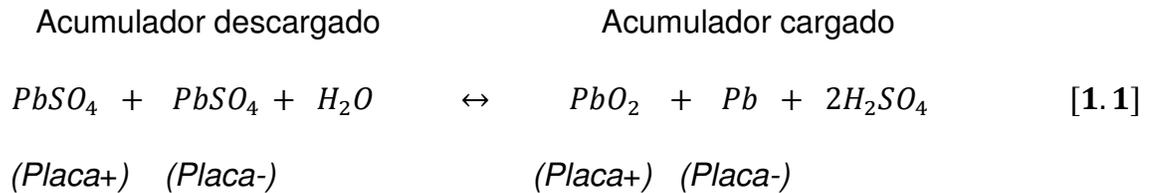


Figura 1. 3 Componentes de una batería ácida de plomo [4]

Dentro de la batería ocurren una reacción reversible de carga y descarga la cual se describe en la reacción 1.1.



Este proceso no se puede repetir indefinidamente debido a que cuando el sulfato de plomo forma cristales muy grandes éstos ya no reaccionan, es aquí cuando la batería ya no puede ser cargada. [5]

Un acumulador usado típico está compuesto de plomo en un 76%, plásticos (polipropileno y polietileno) 7-8% y agua con ácido sulfúrico (electrolito) 16-17%.

Entre los compuestos de plomo más relevantes presentes están:

- ✓ Plomo metálico (Pb): 6-10%
- ✓ Sulfato de plomo (PbSO<sub>4</sub>): 45-55%
- ✓ Sulfuro de plomo (PbS): 5-10%
- ✓ Óxido de plomo II (PbO): 20-25%
- ✓ Óxido de plomo IV (PbO<sub>2</sub>): 10-15%

## 1.6 Proceso de reciclaje de baterías

Las baterías ácidas de plomo son altamente reciclables y están cerca del 100% de reciclabilidad siendo el producto que más se recicla a nivel mundial [1].

Al obtenerse el plomo a partir del reciclado de baterías éste no pierde propiedades debido a que se puede reciclar indefinidamente sin tener una reducción en su calidad. [1]

El primer paso para el reciclaje de baterías es la recolección y el envío de éstas a compañías especializadas que operan bajo regulaciones ambientales estrictas.

Hay dos rutas principales que se pueden seguir para obtener el plomo a partir de las baterías, uno es el alto horno y otro es el horno rotatorio corto.

En el alto horno se procesa la batería entera drenada, incluyendo los plásticos, se utiliza coque (calentar y reducir los compuestos) junto con hierro para capturar el azufre.

El mayor volumen de baterías son tratadas con la segunda ruta, aquí las baterías son quebradas y después mediante diferencia de densidades los compuestos de plomo, pasta, plásticos y el electrolito son separados. Los componentes de plomo se van a hornos de fusión y el metal producido (Bullion) es posteriormente refinado para obtener la concentración de aleantes que sea requerido por el cliente ya sea para usarlo para hacer nuevas baterías o para hacer otros productos de plomo. Los plásticos se reciclan para producir pellets que se usan para hacer nuevas cajas de baterías u otras formas plásticas. El electrolito tiene dos opciones de posterior reciclado, la opción uno es formar cristales de sulfato de sodio para usarse en textiles, vidrio y detergentes; en la segunda opción algunas recicladoras recuperan el electrolito y lo reutilizan en la fabricación de nuevas baterías o lo neutralizan y se envía a una planta de tratamiento de aguas. En la figura 1.4 se muestra un diagrama del proceso de reciclaje de baterías antes descrito. [1]

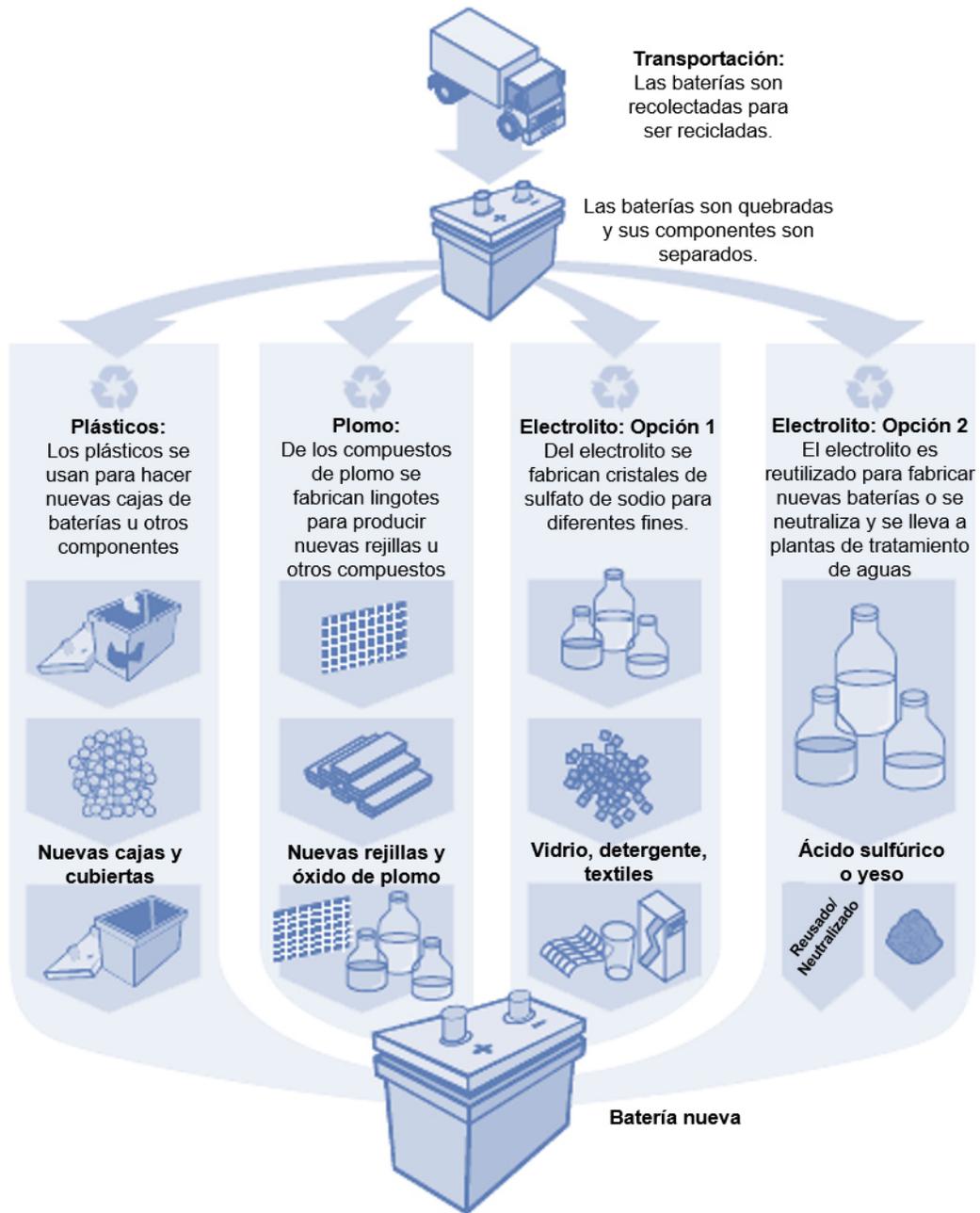


Figura 1. 4 Proceso de reciclaje de baterías [6]

# CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

## 2.1 Proceso de producción de plomo secundario en un horno rotatorio corto

Actualmente el reciclaje de plomo se hace por medio de piro metalurgia en el cual se aplican altas temperaturas con el objetivo de promover reacciones químicas las cuales transforman el metal de su forma original como óxidos, sulfuros o sulfatos a su forma metálica. Para alcanzar las altas temperaturas se utiliza un combustible, el más común es el gas natural el cual se quema con oxígeno o aire.

### 2.1.1 Descripción del proceso

#### *2.1.1.1 Horno rotatorio corto*

El horno rotatorio es el más utilizado para la producción de plomo secundario, esto debido a:

- ✓ Tiene alta capacidad de producción

- ✓ Amplia gama de material para procesamiento debido a que se puede procesar cualquier material que contenga plomo.
- ✓ La recuperación de plomo es mayor comparado con el alto horno.
- ✓ El sistema es amigable con el medio ambiente
- ✓ Se necesita menos requerimiento de trabajo manual humano.

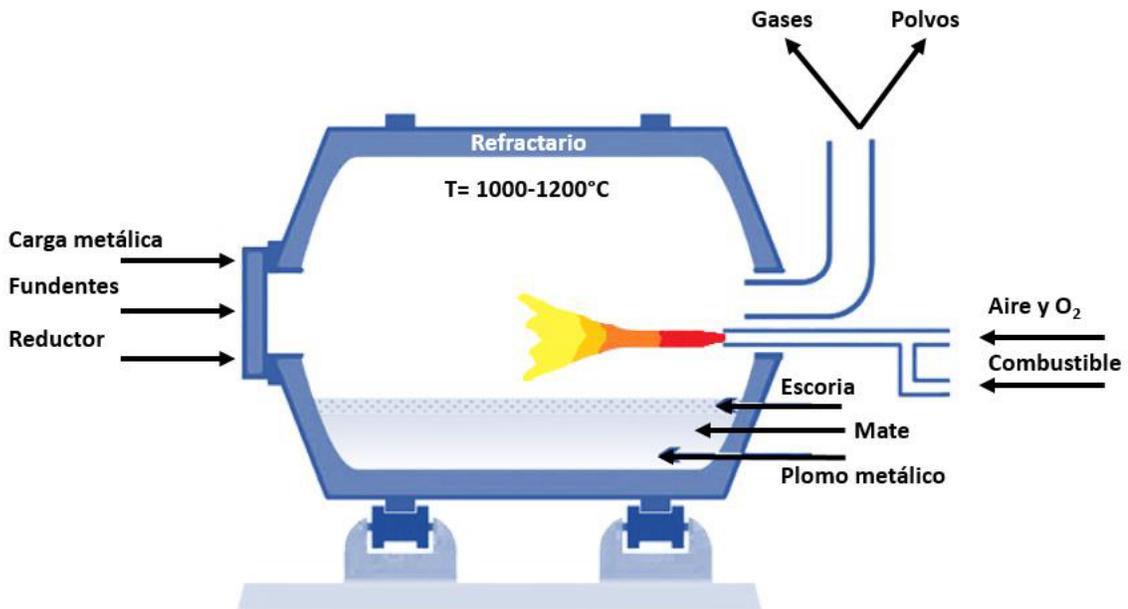


Figura 2. 1 Horno rotatorio corto de producción de plomo secundario [7]

En la figura 2.1 se tiene una representación del horno rotatorio corto el cuál es un tambor de hierro fundido y su interior está cubierto con refractario aislante con el fin de perder la mínima cantidad posible de calor a la atmosfera. El horno rotatorio está dispuesto sobre rodillos los cuales giran a velocidad ajustable. En la parte trasera del horno se encuentra el quemador oxígeno-gas que calienta la carga y las adiciones hasta una temperatura alrededor de los 1000-1200°C, esta combustión ocurre en la parte trasera del horno para que los gases que se produzcan recorran dos veces el largo del horno y con esto maximizar la transferencia de calor. En la parte delantera del horno es donde se realiza la entrada y salida de material. La carga y las adiciones al horno

comúnmente son mezcladas antes de ingresarlas al horno, éstas también pueden ser añadidas en 2 partes, inicialmente la mitad de la carga y cuando se funde baja su volumen y se puede agregar la otra mitad y facilitar una mejor transferencia de calor. Cuando la carga está fundida comienzan a ocurrir reacciones las cuales conllevan a la formación de 3 fases líquidas en el horno: plomo metálico, escoria (óxidos) y matte (sulfuros). Durante la fusión también se generan gases y polvos.

El tiempo de colada en el horno rotatorio puede durar entre 5 a 12 horas, esto es dependiendo de la capacidad del horno. [8]

### *2.1.1.2 Carga al horno*

Como carga al horno se tienen los productos de plomo provenientes del reciclaje de baterías.

Se tienen 3 tipos de materia prima:

- ✓ Pasta descargada, la cual está compuesta por  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$  y  $\text{Pb}$ . Se ha encontrado por medio de difracción de rayos X que la pasta tiene una composición de  $\text{PbSO}_4$  (96%),  $\text{PbO}_2$  y  $\text{PbO}$  (4%) [9]
- ✓ Rejillas de plomo las cuales son llamadas plomo metálico. Están compuestas principalmente por plomo metálico y puede contener óxidos y sulfatos de plomo, el plomo metálico puede estar aleado con otros elementos, principalmente antimonio. Otros compuestos como  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  y  $\text{S}$  están como impurezas. [10]
- ✓ Dross de paila, este proviene de la etapa de refinación del Bullion. El Dross está compuesto principalmente por óxidos de plomo, plomo metálico y compuestos de plomo con antimonio.

### 2.1.1.3 Adiciones

Adiciones se refiere a los materiales añadidos para proporcionar las condiciones necesarias para la obtención del Bullion

Se utiliza un reductor carbotérmico en este caso carbono, el cual reduce el plomo presente en forma de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$  y  $\text{PbO}$  a  $\text{Pb}$  metálico. Los agentes que se usan comúnmente son coque y antracita. El tamaño de partícula del agente reductor debe ser lo suficientemente fino para promover la reactividad pero sin embargo lo suficientemente gruesa para el resistir que salgan del horno por medio de los gases, un tamaño de partícula recomendado es de 5x12mm [11]

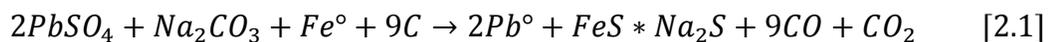
El material añadido para la formación de la escoria es el hierro el cual actúa como colector de azufre fijándolo y formando  $\text{FeS}$ , también fija las impurezas presentes en las materias primas. El hierro puede ser añadido como residuos de producción de hierro o de acero, en el cual contiene un porcentaje de carbono. Este carbono contribuye a la reducción y minimiza el punto de fusión del hierro de acuerdo al diagrama de fases de  $\text{Fe-C}$ . [11]

Algunos materiales llamados fundentes pueden ser añadidos con el fin de disminuir la temperatura de fusión y la viscosidad de la escoria para facilitar la separación escoria-metal, el material más común usado como fundente es el carbonato de sodio y puede actuar sobre las reacciones y contribuir a la reducción de los compuestos del metal y pasar a ser parte de la escoria. El uso de carbonato de sodio permite capturar al menos el 98% de todo el azufre en la carga y pasarlo a una fase mate con hierro y sodio.

#### 2.1.1.4 Termodinámica del proceso de producción de plomo secundario

Después de la fusión de la carga y las adiciones comienzan a ocurrir las reacciones de reducción de plomo.

Hay varias reacciones que comentan diferentes autores, Queneau et al [11] muestran en la reacción 2.1 que el contenido de azufre del compuesto de  $PbSO_4$  es el consumidor primario del  $Na_2CO_3$ ,  $Fe^\circ$  y Carbono, también comentan que el  $PbSO_4$  puede proveer azufre a la fase de mate por rutas diferentes a la mostrada en la reacción 2.1. Por ejemplo, durante el periodo de calentamiento el  $PbSO_4$  puede reaccionar con plomo para generar  $PbO$  y  $SO_2$ . Este  $SO_2$  puede convertirse en  $Na_2S$  en el horno o reaccionar con  $PbO$  en el conducto de gases para formar  $PbSO_4$  el cual se recolecta posteriormente en el sistema colector de polvos para después ser reciclado. También mencionan que el sulfato de plomo puede ser reducido con carbono a  $PbS$ , el cual puede reaccionar con  $Fe^\circ$  para formar  $Pb^\circ$  y  $FeS$ . Sea cual sea el mecanismo de reacción, la mayoría del azufre termina en una forma reducida asociada con hierro y sodio.

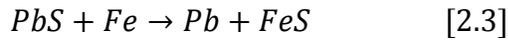


Mencionan de acuerdo a las reacciones propuestas que se debe de consumir 0.87 kg de hierro y 1.7 kg de  $Na_2CO_3$  por cada Kg de azufre en la carga al horno.

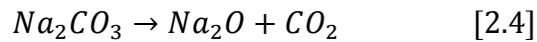
O'Connel et al [12] sugieren que la reacción preferencial cuando hay suficiente carbón en la carga es la siguiente:



El sulfuro de plomo producido reacciona posteriormente con hierro metálico para producir plomo metálico, tal como se muestra en la reacción 2.3.

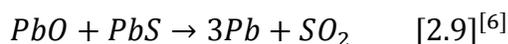
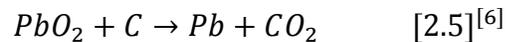


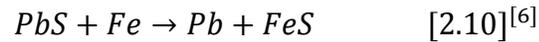
Mencionan que el carbonato de sodio se descompone en óxido de sodio y dióxido de carbono tal como se muestra en la reacción 2.4.



Este  $Na_2O$  formado puede ser posteriormente reducido a  $Na^\circ$ , este sodio al igual que el  $Na_2O$  reaccionan rápidamente con el  $CO_2$  para formar  $Na_2CO_3$ .

Forrest and Wilson [13] describen una serie de reacciones para describir el proceso de obtención de plomo metálico, muestran cómo reaccionan el  $PbO_2$ ,  $PbO$ ,  $PbSO_4$  y  $PbS$  (Reacciones 2.5 a la 2.10).

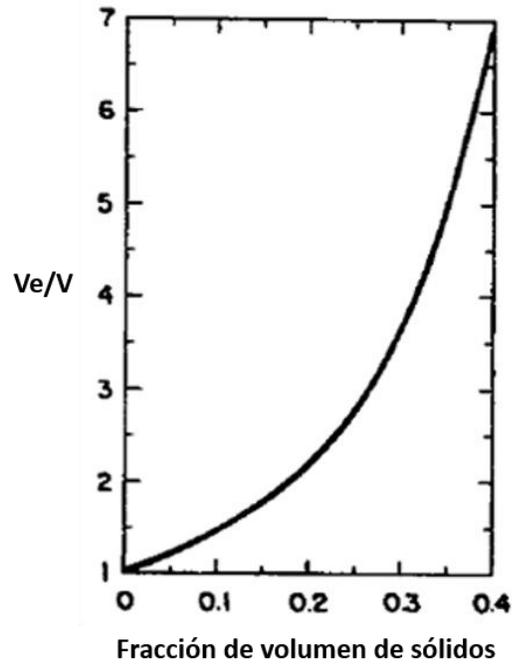




Los autores proponen reacciones distintas, el hierro y el carbono son ambos reductores sin embargo el carbono está presente al final en forma gaseosa como monóxido o dióxido de carbono, el hierro se queda en la fase matte como sulfuro de hierro, el carbonato de sodio también puede recolectar el azufre presente en la carga en conjunto con el hierro como se muestra en la reacción 2.2.

Si hay carbono en exceso en la carga, una porción del hierro que estaba en forma de FeS o de FeO es reducido carbotérmicamente a hierro metálico o Fe<sub>3</sub>C, los cuales son sólidos e incrementan la viscosidad de la escoria haciendo el proceso más deficiente en la recuperación del Bullion.

La viscosidad de un fluido se incrementa exponencialmente al incrementarse el volumen de partículas sólidas en el fluido. El exceso de carbono o de partículas no disueltas o sólidos precipitados aumenta al doble la viscosidad de la carga fundida. Cada partícula sólida adicional incrementa la viscosidad más que lo que la aumentó la partícula anterior, esto se ve en la figura 2.2. [14]



*Figura 2. 2: Influencia de contenido de sólidos en la escoria con respecto al cociente de viscosidad aparente ( $V_e$ ) con la viscosidad del líquido puro ( $V$ )*

Grandes cantidades de hierro necesitan altas temperaturas de fusión, esto se muestra en la figura 2.3 [15]

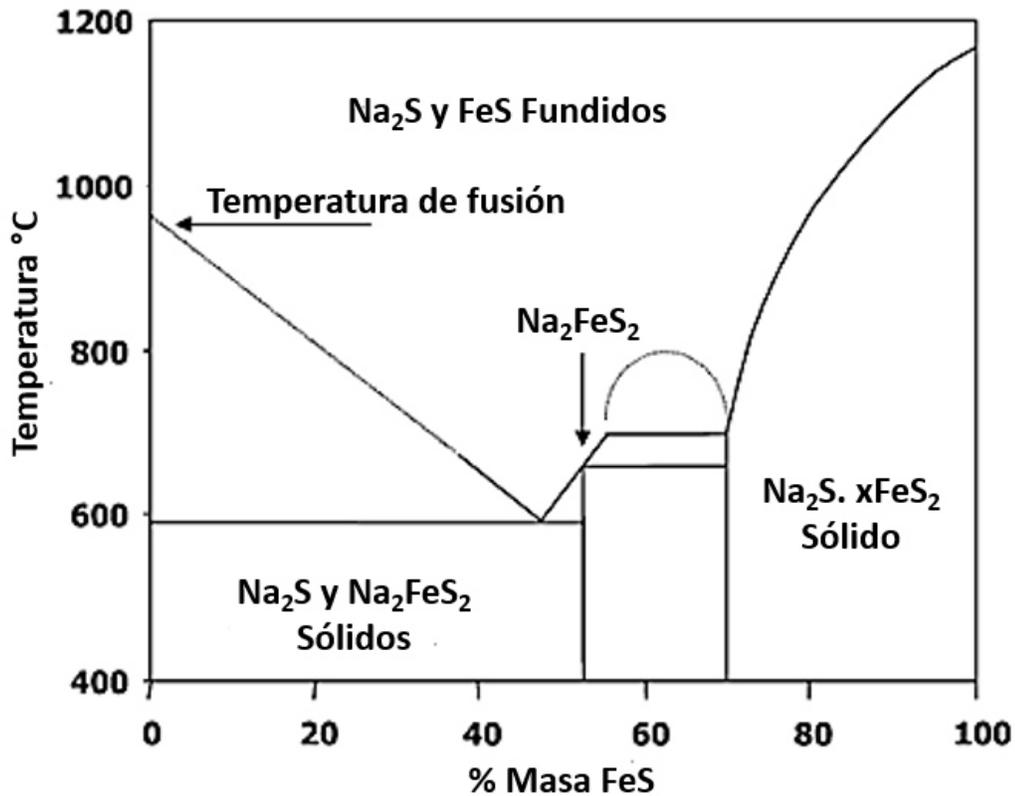


Figura 2. 2 Diagrama de fases Na<sub>2</sub>S-FeS

Si la temperatura del horno no es lo suficientemente alta que la temperatura de fusión, el complejo de Na-Fe-S empieza a solidificar, incrementando la viscosidad de la materia fundida. El punto donde se requiere la menor temperatura de fusión se encuentra al 53% en masa de Fe, el complejo Na<sub>2</sub>S.FeS se funde a solo 650°C, en este punto es la mejor región donde se puede operar debido a que en ese punto es posible operar el horno a menores temperaturas teniendo menos problemas con materia fundida viscosa, al tener una masa fundida con menos viscosidad el tiempo de colada disminuye y habrá menos pérdida de plomo en la escoria.

### 2.1.1.5 Fases

Cada una de las fases formadas durante la producción de plomo se explica a continuación:

#### *Bullion*

Es principalmente formado por plomo y en cargas con alto contenido de Dross también puede haber antimonio.

En el Bullion se pueden encontrar elementos disueltos como impurezas tales como cobre y plata.

#### *Matte*

Es una fase formada por hierro, sodio y plomo en forma de sulfuros. El mayor componente es el FeS.

El uso de carbonato de sodio en este proceso resulta en la formación de un mate con hierro y sodio por ejemplo FeS-Na<sub>2</sub>S.

#### *Escoria*

La escoria está compuesta principalmente por óxidos, como Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PbO, FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En estudios de caracterización de escorias se ha encontrado también Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En la escoria puede llegar a haber compuestos sólidos como Carbono, hierro metálico, Fe<sub>3</sub>C y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### *Gases*

La fase gas consiste en  $H_2O$  y  $CO_2$  los cuales se producen del quemado de combustible con oxígeno,  $CO$  y  $CO_2$  producidos de las reacciones de reducción con carbono y  $N_2$  y  $O_2$  provenientes del aire de infiltración en el horno.

### *Polvos*

Los polvos se generan por el arrastre de partículas por medio de los gases y por la formación de sulfuro de plomo en fase gas el cual posteriormente precipita y se recolecta en los polvos.

Los polvos están formados principalmente por sulfuro y óxido de plomo, puede contener óxidos de sodio, cloro, y alúmina (A.F. Lewis et al 2002)

## 2.2 Caracterización de escorias

La escoria en el horno es líquida, a la salida se vacía en charolas enfriadas por agua y al enfriarse se solidifica. Tiene una serie de funciones, hace un trabajo metalúrgico junto con el mate para obtener el plomo metálico mediante diferencia de densidades, aísla al metal del contacto con la atmósfera estando encima del plomo metálico y el matte, tiene una conductividad térmica menor que el metal, por lo que actúan como una barrera térmica que disminuye la pérdida de calor en la superficie del metal.

La caracterización de escorias es un proceso importante para la optimización de procesos con el objetivo de identificar deficiencias en el mismo. Con esto se puede llegar a comprender que es lo que pasa dentro del horno si hay deficiencias o exceso de reductor o fundentes.

Las escorias deben poseer ciertas propiedades fundamentales para desempeñar las funciones antes mencionadas:

- Menor punto de fusión que el metal líquido, para con esto tener alta fluidez cubriendo por completo la superficie metálica, permitiendo un buen contacto con el metal. El punto de fusión de la escoria es de aproximadamente de 600 a 1000°C esto con el diagrama de fases de la figura 2.3
- Menor densidad e inmiscibilidad en relación al metal líquido, fijándolas encima como una capa líquida distinta y así poder aceptar impurezas que son más ligeras que el metal
- Una composición correcta para poder aceptar las impurezas. Esta propiedad está directamente relacionada con la adición de agentes reductores y fundentes los cuales son formadores de escoria. [16]

Como residuo generado, la escoria junto con el mate representan una gran cantidad y su confinamiento es costoso, tanto económicamente como ambientalmente.

Grandes cantidades de escoria y mate se generan durante la producción de plomo secundario, los cuales en conjunto son un residuo sólido industrial que necesita tener una gestión adecuada, y es necesario una implementación de medidas que tengan como objetivo la reducción de peligrosidad de la escoria y mate y con esto hacerlo lo menos dañino posible para el medio ambiente y ver su posible uso en procesos de fabricación de otros materiales lo que disminuye grandemente el impacto ambiental.

Actualmente las escorias son confinadas y son dispuestas en vertederos especiales. En procesos de recuperación de plomo a partir de residuos de baterías acidas de plomo en hornos rotatorios genera una cantidad de escoria que puede variar entre el 15 y 30% en peso del total de la materia que entra al horno, dependiendo del tipo de carga utilizada. [10]

Las escorias de producción de plomo son categorizadas como residuos peligrosos de acuerdo con la norma oficial mexicana NOM-052-ECOL-93, en la cual el código de clasificación CRETIB menciona que se consideran residuos peligrosos aquellos que presenten una o más de las siguientes características: Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad, Inflamabilidad y/o Biológico infecciosas

Es recomendable que la caracterización de escorias se lleve a cabo mediante un análisis químico elemental, difracción de rayos X (DRX) y Microscopio electrónico de Barrido (MEB).

Hay varios autores que han caracterizado escorias, en este caso nos enfocaremos en las escorias producidas en hornos rotatorios cortos.

Estas escorias normalmente son ricas en hierro, la mayoría de las veces en forma de óxidos y su composición varía de acuerdo con el proceso, con el tipo de carga metálica y el reductor y los fundentes.

Lewis y Hugo [17] Encontraron la concentración de elementos mostrados en la tabla 2.1, ellos realizaron difracción de rayos X con el objetivo de ver la forma en la que se encontraba el Pb encontrándolo como  $PbSO_4$ , ellos mencionan

que por la extrema variabilidad de la escoria este análisis no puede ser considerado concluyente. Durante los análisis de difracción encontraron que hay cantidades significativas de fases amorfas en la escoria. En sus resultados por MEB encontraron cristales octaédricos identificados como espineles de óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), también encontraron sulfato de sodio presente como amorfo en áreas grises oscuras.

Elemento	Concentración en masa	Desviación estándar
Sn	0.7	0.3
Sb	0.4	0.5
Pb	9.2	11
Fe	22.2	8.7
S	7.6	2.2
Zn	1.6	1.3
As	0.15	0.2
Al	1.2	5.3
Ca	1.3	0.3
Na	16.1	5.4

Tabla 2. 1 Concentración elemental en escoria encontrada por Lewis y Hugo [17].

Lewis y Beautement [15] muestran los resultados de análisis químico y DRX obtenidos en el trabajo de Lewis y Hugo [17] sin embargo ellos mencionan que en su análisis de MEB las muestras no fueron pulidas con el objetivo de examinar la morfología de las diferentes fases y dado a la heterogeneidad de la escoria estos análisis solo pueden dar una posible vista de los compuestos que pueden estar presentes en la escoria, ellos encontraron partículas brillantes identificadas como plomo elemental de  $2\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente, estas partículas estaban distribuidas en la matriz de escoria, mencionan que este plomo puede venir del plomo elemental que es introducido en el horno por medio de las rejillas. También encontraron sulfuro de hierro y sodio lo cual es

consistente con la operación esperada en el horno. La presencia de óxidos de hierro y sodio sugieren que hay una reducción incompleta en el horno junto con la ausencia de carbón elemental y la presencia de sulfatos de sodio y sulfuros de plomo.

Lassin et al [18] Encontraron que la fase mayoritaria en la escoria es  $\text{NaFeS}_2$  en conjunto con su equivalente hidratado  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  conocido como erdita, también encontraron magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wustita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y fases probables de  $\text{PbS}$  y  $\text{FeS}$ .

Meneghetti y Mendes [19] Realizaron análisis a 3 tipos de escorias producidas por diferentes cargas metálicas: Rejillas, Pasta y rejillas, Pasta. En sus resultados muestran que el componente principal es el hierro variando de 40-60% en masa, azufre alrededor del 7%, Sodio de 5 a 10% y Plomo en las cargas de rejillas y rejillas con plomo metálico en 1.3 y 11.7 respectivamente, en la carga de pasta se encontró una cantidad de 9.3%. Estos elementos fueron encontrados estando en forma de  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , estos últimos 4 en cantidades menores.

## CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

### 3.1 Balance de materia y energía en procesamiento de minerales.

El balance de materia y energía es un ejercicio de rutina en diferentes industrias, se quiere saber cuáles son las entradas, cuáles son las salidas y donde están las pérdidas para ver cómo la energía está siendo utilizada y así evaluar la posibilidad de implementar medidas para ahorrarla o saber cómo utilizarla.

Basado en la ley de la conservación de la masa: en un sistema aislado ésta permanece constante, sin importar los cambios que ocurren en el sistema.

Para un sistema en estado estable no hay acumulación de masa en el sistema, las entradas son igual a las salidas, y se representa de esta manera:

$$\sum (\dot{m}_i)_{ent} = \sum (\dot{m}_i)_{sal}$$

Donde  $\dot{m}$  = flujo másico, ent= entrada y sal= salida

Para una operación en estado inestable, donde las entradas no son igual a las salidas, hay acumulación de masa en el sistema y se expresa así:

$$\frac{dm_i}{dt} = \sum_n (\dot{m}_i)_{ent} - \sum_n (\dot{m}_i)_{sal}$$

Donde  $i$  es el componente y  $n$  son las diferentes entradas al sistema. El punto representa la velocidad de cambio de la masa con respecto al tiempo.

Cuando se tiene un sistema donde hay reacciones químicas, además de la ley de la conservación de la masa las siguientes dos reglas debe de seguirse:

1. *Ley de proporciones definidas*: Un compuesto químico dado siempre contiene los mismos elementos constitucionales en las mismas proporciones en peso.
2. *Ley de proporciones múltiples*: Esta ley establece que si dos elementos pueden formar más de un compuesto, entonces los pesos respectivos de un elemento que se combina con otro están en la relación del número más pequeño.

Una cosa importante del balance de energía es que no se puede hacer sin el balance de materia el cuál se puede desarrollar tanto en Kg como en Kg mol.

El balance de energía se hace considerando una temperatura de referencia de 298 K, esto es una ventaja debido a que los datos termodinámicos como calor específico, calor de reacción, calor de formación están disponibles a ésta temperatura.

Lo más común es considerar el proceso en estado estable, por lo tanto el calor de entrada es igual al calor de salida.

Es importante calcular el calor de reacciones químicas si se tienen reacciones en el proceso, dichas reacciones pueden ser exotérmicas o endotérmicas.

Es necesario saber la temperatura a la que entran los reactivos y a la que salen los productos.

Otro factor a considerar son las pérdidas de calor debido a que si hay una gran cantidad de pérdidas entonces se tiene que ver el cómo minimizarla y poder conservar la energía en lo máximo posible. [20]

### **3.2 Modelado de equilibrio de fases mediante análisis de la energía libre de Gibbs**

Se requiere predecir cuales fases van a estar estables en un sistema cuando se de una temperatura dada, la presión y la composición y como estas relaciones de estabilidad varían cuando los parámetros dados cambian.

La primera y la segunda ley de la termodinámica nos permiten definir un criterio donde un sistema químico está o no está en equilibrio.

Un criterio para el equilibrio es:

$$dG \leq -SdT + VdP$$

Si  $dG \leq 0$  donde el signo menos que aplica para procesos irreversibles o espontáneos (esto es de la segunda ley de la termodinámica) y el signo igual aplica a procesos reversibles o en estados de equilibrio. En otras palabras si controlamos P y T, la dirección de aproximación al equilibrio es siempre una disminución de la energía libre de Gibbs, hasta que se alcanza el equilibrio que es cuando la energía libre de Gibbs alcanza un mínimo.

Si no hay valores más bajos de la energía libre de Gibbs accesible para el sistema (un mínimo global) el equilibrio es estable, si una perturbación podría volcar el sistema fuera de un mínimo local en G y permitir que evolucione a un mínimo más bajo, entonces estábamos en un estado meta estable.

Para una fase, la energía libre de Gibbs es una función de P, T y la composición.

Hay varios trabajos en los cuales se ha utilizado el modelado en base a la disminución de la energía libre de Gibbs para predecir el equilibrio de fases de sistemas bifásicos o de más fases multicomponentes. [21] [22] [23]

# CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

La metodología de la presente investigación se dividió en dos partes, la primera parte es la caracterización de las escorias y la segunda parte el balance de materia y energía.

## 4.1 Caracterización de escorias.

Las muestras analizadas provienen de dos tipos de coladas de hornos rotatorios cortos

- ✓ Horno rotatorio 2, carga: Dross y pasta, adiciones: antracita, viruta de fierro y carbonato de sodio. De este horno se tomaron las muestras C 39, C 40, C 41, C 42 y C43.
- ✓ Horno rotatorio 4, carga: Pasta y plomo metálico, adiciones: antracita, viruta de fierro y carbonato de sodio. De este horno se tomaron las muestras C 291, C292, C293, C294, C295, C 296, C 297, C 298, C299 y C 300.

A estas muestras se les realizaron Análisis Químico, Análisis por MEB y DRX.

#### 4.1.1 Toma de muestras:

La escoria es vaciada a 1100°C sobre una charola de acero enfriada por agua en su interior. Se tomaron 4 muestras de partes distintas de la charola para cada colada seleccionada, posteriormente se mezclaron para considerarlas como representativas. Para los análisis las muestras se rompieron con cincel para poder dividirla a la mitad y obtener muestra del centro de la misma y con esto asegurarse de no tomar parte de la escoria envejecida (Parte externa que esté en contacto con el medio ambiente).

En la figura 4.1 se tiene una muestra de escoria partida a la mitad, mostrando el centro de la misma, en la parte exterior se tiene la parte envejecida y en la parte interior se tiene la parte que no ha reaccionado con la atmósfera.



Figura 4. 1 Muestra de escoria partida a la mitad mostrando el centro de la misma.

### 4.1.2 Análisis Químico

El análisis químico se realizó por diferentes métodos. Dichos métodos y los elementos analizados se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 4. 1 Métodos utilizados para los diferentes elementos del análisis químico.

<b>Método</b>	<b>Elementos analizados</b>
<b>Espectrometría de Absorción Atómica</b>	Fe, Pb, Na, Sb
<b>Método gravimétrico</b>	Si
<b>LECO</b>	S, C

### 4.1.3 Difracción de Rayos X.

Se realizaron análisis de difracción de rayos X para conocer los compuestos presentes en la escoria.

El centro de la muestra se pulió para sacar polvos, los cuales fueron molidos en un mortero de ágata y mezclados en cantidades proporcionales.

Los polvos se colocaron en la porta muestras y se analizaron en un difractómetro DS Advance (Figura 4.2) con tubo de cobre por media hora en ángulos de 10 a 80 grados.



*Figura 4. 2 Difractómetro DS Advance*

#### 4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La caracterización por MEB) se hizo en conjunto con Energía Dispersiva (EDS)

Se preparó muestras rompiendo el centro de las escorias con el cincel y puliendo las caras contrarias al área a analizar con el objetivo de obtener una muestra plana. El tamaño de los cubos fue de 1 x 1 x 1 cm.

Las muestras se colocaron sobre una cinta de carbono de doble cara y fueron recubiertas con oro para hacerlas conductoras.

Los análisis se realizaron en el equipo SEM Vega 3 (Figura 4.3)

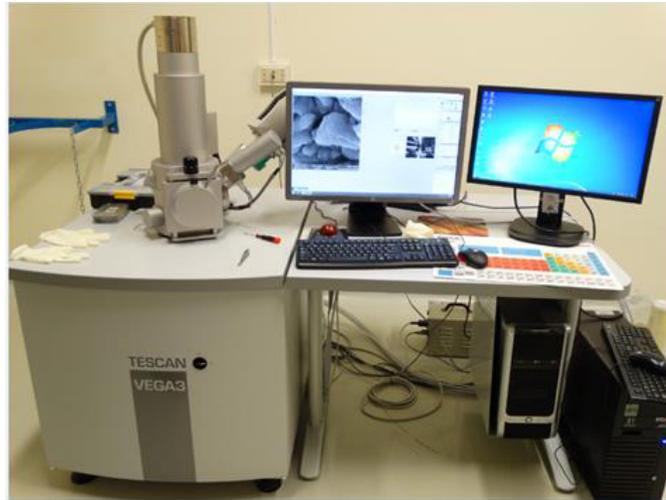


Figura 4. 3 Microscopio Electrónico de Barrido SEM Vega 3

## 4.2 Balance de materia y energía

### 4.2.1 Software utilizado.

Se simuló el proceso en el programa HSC Chemistry, la simulación se hizo en el módulo SIM 8 versión 8.0.8, como pasos para la simulación se necesita: dibujar la unidad del proceso, dibujar los flujos, especificar el modulo en el que se trabajará, en este caso, de equilibrio donde las composiciones de los flujos de salida son calculados, esto permite distribuir los elementos de entrada a especies en los flujos de salida basado en su estabilidad química a una temperatura de salida especificada. Se tiene que especificar en la hoja de entrada, las fases de entrada, su composición, cantidad, presión, temperatura y se tienen que especificar las fases de salida y los compuestos que se esperan en cada fase, la temperatura y la presión del sistema., si no hay un compuesto en específico en la base de datos, dicho compuesto se da de alta en una base de datos propia, en este caso se tuvo que dar de alta el compuesto  $\text{Na}_2\text{FeS}_2$ , la alta del compuesto se da con datos termodinámicos del mismo, estos datos

fueron estimados en el programa, se estimó la entalpia de formación a 298.15K, la entropía, el Cp. a 298.15K y el Cp. en función de la temperatura.

#### 4.2.2 Fases consideradas

Para la simulación del proceso se consideraron las 3 fases líquidas:

- Bullion
- Mate
- Escoria

También se consideró la generación de gases y polvos durante la colada.

#### 4.2.3 Compuestos considerados

En la **escoria** se consideraron los siguientes compuestos:

Compuestos de Plomo:  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{OSO}_4$ .

Compuestos de Hierro:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$

Compuestos de Sodio:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Otros compuestos:  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

En la fase **matte** se consideraron los siguientes compuestos:

Compuestos de Plomo:  $\text{PbS}$ , Compuestos de Fe:  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$

Compuestos de Sodio:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{FeS}_2$

Otros compuestos:  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

En el **Bullion** se consideraron los siguientes compuestos:

Pb,  $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{O}_8$ , Sb,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$

En la fase **gas** se consideraron los siguientes compuestos:

$\text{SO}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2$

En los **polvos** se consideraron los siguientes compuestos:

PbS, PbO, Pb

#### 4.2.4 Coladas simuladas

Se simuló la colada más representativa del horno que es la de Pasta-Plomo metálico. Esta representa el 90% de la producción en la empresa en colaboración.

# **CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

En este capítulo se muestran los resultados y discusiones obtenidas de la caracterización de las escorias, el balance de materia y energía del proceso piro metalúrgico y la optimización del mismo.

En la caracterización de escorias se da primero el análisis químico seguido de DRX y por último los resultados obtenidos en MEB.

En el balance de materia y energía se expone el modelado del proceso de producción de plomo, seguido de la comparación de datos con la simulación. En esta sección se dan los resultados solamente de la carga de Pasta-Plomo metálico.

## 5.1 Datos de operación del horno

Los datos de operación fueron brindados por la empresa. La temperatura del horno al final de la colada es de 1100°C, que es la temperatura de vaciado y la presión es de 1bar.

### 5.1.1 Composiciones de las materias primas

Los materiales de entrada del horno son:

- Carga: Pasta, Plomo metálico, Dross
- Compuestos de Fe: Viruta y Cascarilla de Fe.
- Compuestos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gris y denso
- Carbono: Antracita.

La carga de plomo metálico es denominada así porque está compuesto en su mayoría por plomo metálico.

La temperatura necesaria para la producción de las reacciones químicas se logra como ya se había mencionado por medio de un quemador Oxi-gas, durante la combustión se calienta la carga, las adiciones y el refractario.

El oxígeno y gas natural se toman como  $\text{O}_2$  y  $\text{CH}_4$  respectivamente.

A continuación se presentan las composiciones de cada uno de los materiales de entrada los cuales fueron tomados de una muestra de cada uno de los materiales.

## Carga Metálica:

Tabla 5. 1 Composición carga metálica

Plomo metálico		Pasta		Dross	
<b>Pb</b>	55 %	<b>Pb</b>	14 %	<b>Pb</b>	6 %
<b>PbSO<sub>4</sub></b>	25 %	<b>PbSO<sub>4</sub></b>	49 %	<b>PbO</b>	7 %
<b>Pb<sub>2</sub>OSO<sub>4</sub></b>	17 %	<b>PbO<sub>2</sub></b>	9 %	<b>Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	62 %
<b>PbO</b>	3 %	<b>Pb<sub>2</sub>OSO<sub>4</sub></b>	14 %	<b>Pb<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	15 %
		<b>PbO</b>	14 %	<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*5(H<sub>2</sub>O)</b>	2 %
				<b>PbAl<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)</b>	8 %

## Adiciones:

Tabla 5. 2 Composición adiciones

Viruta de hierro		Cascarilla de hierro	
<b>Fe</b>	62.9 %	<b>Fe</b>	70 %
<b>FeO</b>	3.5 %	<b>FeO</b>	20 %
<b>Fe<sub>3</sub>C</b>	32.2 %	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5 %
<b>Si</b>	1.4 %	<b>C</b>	3 %
		<b>Si</b>	2 %

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> denso		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> gris	
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	99 %	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	94 %
<b>NaCl</b>	1 %	<b>NaCl</b>	1 %
		<b>C</b>	5 %

Antracita		
C	75	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	%
SiO <sub>2</sub>	10	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	%
CaO	2	%
FeS <sub>2</sub>	1	%
H <sub>2</sub> O	3	%

Pérdidas de refractario:

Tabla 5. 3 Composición del refractario

Refractario		
MgO	57.9	%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	%
CaO	1.2	%
SiO <sub>2</sub>	1.4	%

El refractario no es un material de entrada, sin embargo durante la etapa de colada hay pérdida de éste debido a la adición de sodio por lo tanto es un factor a tomar en cuenta en la simulación del proceso. En base a la experiencia se estima que la pérdida de refractario por colada es del orden de 100Kg.

### 5.1.2 Condiciones operacionales y composiciones de las materias primas

Antes de realizar la caracterización de las escorias y el balance de materia y energía se recolectaron los datos de las cargas necesarias para conocer el proceso, los cuales son necesarios para la simulación y la optimización del mismo.

### 5.1.2.1 Condiciones operacionales cargas Pasta y Plomo metálico

Los datos de entrada y salida del horno con carga de Pasta y Plomo metálico se muestran en la tabla 5.4. Las entradas se expresan por Kg de Bullion para visualizar más fácilmente las variaciones en cada una de las cargas.

El tiempo de colada es de 8-9 hrs. La capacidad del horno es de 5 y 10m<sup>3</sup>.

La relación de oxígeno-gas da una relación reductora, sin embargo en el horno se muestra una flama rojiza debido a una atmósfera oxidante, esto se debe al aire de infiltración del horno, tomándose una relación O<sub>2</sub>/Gas natural con un valor de 2.1.

Tabla 5. 4 Entradas y salidas del horno, coladas de carga de pasta y plomo metálico.

Carga	Entradas									Salidas		
	Kg Plomo metálico/Kg Bullion	Kg Pasta/Kg Bullion	Kg Viruta/Kg Bullion	Kg Cascarilla /Kg Bullion	Kg Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Denso / Kg Bullion	Kg Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Gris /Kg Bullion	Kg Antracita / Kg Bullion	Kg Oxígeno/ Kg Bullion	Kg Gas Natural/ Kg Bullion	Kg Polvos/ Kg Bullion	Kg Dross / Kg Bullion	Kg Escoria + Matte/ Kg Bullion
294	0.44	1.15	0.10	0.03	0.07	0.07	0.07	0.18	0.07	0.05	0.08	0.25
295	0.43	1.13	0.08	0.03	0.07	0.07	0.07	0.18	0.07	0.05	0.06	0.25
296	0.44	1.15	0.09	0.03	0.07	0.07	0.07	0.19	0.07	0.05	0.16	0.25
297	0.38	1.03	0.07	0.02	0.07	0.06	0.06	0.16	0.06	0.06	0.07	0.25
298	0.44	1.11	0.09	0.03	0.08	0.08	0.08	0.16	0.06	0.06	0.09	0.25
300	0.47	1.21	0.10	0.03	0.08	0.07	0.07	0.19	0.07	0.07	0.08	0.25

En la tabla 5.4 se puede ver que no hay variación en la producción de escoria con respecto al Bullion debido a que es un valor estimado por la industria, en este caso la escoria ni los polvos fueron medidos, de acuerdo a esto la cantidad de escoria y mate producidos son el 25% del Bullion producido. En base a la experiencia se estima que la cantidad de polvos generados por colada es del orden del 4% del total de la carga. La cantidad de gases no son medidos.

### 5.1.2.2 Condiciones operacionales cargas Dross y Pasta

La temperatura, la presión, el tiempo de colada y la relación O<sub>2</sub>/Gas natural son los mismos que en la carga de Pasta y Plomo metálico.

Tabla 5. 5 Entradas y salidas del horno, coladas de carga Dross y Pasta.

Carga	Entradas								Salidas		
	Kg Dross/Kg Bullion	Kg Pasta/Kg Bullion	Kg Cascarilla / Kg Bullion	Kg Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Denso / Kg Bullion	Kg Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Gris /Kg Bullion	Kg Antracita / Kg Bullion	Kg Oxígeno/ Kg Bullion	Kg Gas Natural/ Kg Bullion	Kg Polvos/ Kg Bullion	Kg Dross / Kg Bullion	Kg Escoria + Matte/ Kg Bullion
39	1.08	0.26	0.07	0.04	0.05	0.08	0.18	0.05	0.06	0.06	0.25
40	0.99	0.24	0.06	0.04	0.04	0.07	0.17	0.05	0.05	0.05	0.25
41	0.99	0.24	0.06	0.04	0.04	0.07	0.18	0.05	0.03	0.03	0.25
42	0.91	0.22	0.06	0.04	0.04	0.07	0.16	0.04	0.03	0.02	0.25
43	1.12	0.28	0.07	0.04	0.04	0.07	0.17	0.04	0.05	0.04	0.25

## 5.2 Caracterización de escorias.

### 5.2.1 Análisis químico

#### *5.2.1.1 Carga metálica de Pasta y Plomo metálico*

De la carga de Pasta y Plomo metálico se caracterizaron 6 escorias de diferentes coladas.

Los elementos analizados fueron Fe, Pb, Na, Si, C y Sb.

Los resultados del análisis químico para esta carga y las diferentes coladas se encuentran en la tabla 5.6. Según datos en la literatura los elementos principales en la composición de escorias y mate provenientes de hornos rotatorios son hierro, azufre y sodio, sin embargo la composición es variable ya que depende de la carga y de las adiciones.

En la tabla 5.6 se puede observar que el principal elemento en la escoria de este tipo de carga es el Fe presentándose en un porcentaje en peso de 23 a 27%, seguido del sodio estando alrededor del 14 al 16%, Meneghetti et al encontraron una cantidad mayor en el contenido de hierro (50.8%) y alrededor de un tercio del contenido de sodio (5%) esto debido a que ellos trabajaron con una relación en peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  del 0.2-0.5, en este trabajo se tiene una relación de 1.

Se encontraron cantidades relativamente pequeñas de plomo (1.2-8.6%) pero al compararlo con el valor de 1.7% obtenido por los mismos autores nuestro contenido de plomo es mayor en algunas cargas, se esperaría que nuestro contenido de plomo sea menor en todas las cargas debido a que nuestra relación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  es mayor lo que hace que se tenga una escoria con mayor punto de fusión y con mayor fluidez disminuyendo las pérdidas de plomo en la escoria y el mate. En cuanto a la cantidad de antimonio esta es muy

pequeña debido a que en esta carga este elemento se encuentra en pequeñas cantidades.

Se obtuvieron porcentajes de hierro y sodio similares a los reportados por Lewis y Hugo [17] (33.3% y 16.1% respectivamente) porque ellos reportan una relación Fe/Na igual que en este trabajo, sin embargo ellos tienen un valor menor de S (7.6%) esto puede ser debido a que en su carga metálica tienen menor cantidad de sulfuros y sulfatos de plomo, pero presentan una cantidad mayor en plomo en sus escorias (9.2%), en otro trabajo Lewis y Beautement [15] mencionan que la cantidad de plomo en sus escorias es demasiado variable, mostrando la naturaleza errática e impredecible en la carga metálica.

En la tabla 5.6 al sumar los porcentajes hay una diferencia para llegar al 100% esto es porqué el oxígeno y el hidrógeno no son medidos.

*Tabla 5. 6 Análisis químico de escorias carga Pasta y Plomo metálico (% en Peso)*

	<b>%P, Fe</b>	<b>%P, Pb</b>	<b>%P, Na</b>	<b>%P, Si</b>	<b>%P, S</b>	<b>%P, C</b>	<b>%P, Sb</b>
<b>C 294</b>	24.0	1.4	16.2	4.1	23.0	0.7	Menor a 0.02
<b>C 295</b>	26.9	5.6	14.5	3.0	8.6	0.5	Menor a 0.1
<b>C 296</b>	24.0	1.2	16.4	3.2	9.1	0.5	Menor a 0.1
<b>C 297</b>	24.1	8.6	13.8	3.6	5.6	0.8	Menor a 0.1
<b>C 298</b>	23.2	2.8	15.2	3.3	7.7	0.8	Menor a 0.1
<b>C 300</b>	22.8	4.9	16.3	3.8	21.3	1.0	0.12

Para ver la variabilidad de la concentración los elementos en la escoria se hizo un análisis de desviación estándar el cual se encuentra en la tabla 5.7. En esta tabla se tiene que el elemento con más variación en la escoria es el azufre presentando una desviación estándar de 7.53, esto puede ser debido a la no homogeneidad de las cargas metálicas ya que en el reciclaje de baterías los óxidos y los sulfatos de plomo son variables debido a que las baterías descargadas pueden tener diferente composición por el tipo de uso de la batería, por ejemplo hay diferencia en la generación de sulfatos cuando la batería proviene de un automóvil que usa el auto continuamente a alguien que lo usa de menos intensivamente. En cuanto a los demás elementos no parecen tener tanta variación.

*Tabla 5. 7 Promedio y desviación estándar de los compuestos en escorias cargas 294-300 Pasta y Plomo metálico.*

	%P, Fe	%P, Pb	%P, Na	%P,Si	%P, S	%P, C
<b>Promedio</b>	24.2	4.1	15.4	3.5	12.5	0.7
<b>Desviación estandar</b>	1.43	2.84	1.07	0.40	7.53	0.20

### *5.2.1.2 Carga metálica de Dross y Pasta.*

De la carga de Dross y Pasta se caracterizaron 5 escorias de diferentes coladas. Los elementos que se analizaron fueron Fe, Pb, Na, Si, S, C y Sb.

Los resultados se muestran en la tabla 5.8, donde el elemento mayoritario en la escoria es el sodio, seguido del hierro y azufre. Hay poca cantidad de plomo. No se encontraron trabajos con caracterizaciones de escorias con este tipo de carga en la literatura, sin embargo a comparación con la otra carga aquí se tiene cantidades mucho menores de Plomo (menor al 1%). La cantidad de

antimonio en esta carga es mayor, esto es de esperarse ya que el antimonio es uno de los elementos principales en la carga que proviene del Dross.

Tabla 5. 8 Análisis químico de escorias cargas 39-43 Dross y Pasta.

	%P, Fe	%P, Pb	%P, Na	%P, Si	%P, S	%P, C	%P, Sb
<b>C 39</b>	18.79	0.42	21.38	3.05	26.07	1.32	0.055
<b>C 40</b>	16.74	0.367	22.46	2.72	19.03	2.37	0.105
<b>C 41</b>	21.27	0.44	19.34	2.84	16.88	1.07	0.128
<b>C 42</b>	18.66	0.29	22.57	3.14	16.96	1.82	0.12
<b>C 43</b>	21.93	0.25	17.63	3.08	17.79	1.12	0.019

Se realizó el promedio y la desviación estándar de los compuestos en estas escorias mostrándose en la tabla 5.9 donde el elemento con mayor variabilidad es el azufre con una desviación estándar de 3.86. El plomo junto con el antimonio tiene la menor variabilidad. Ninguno de los otros elementos presenta una variación considerable.

Tabla 5. 9 Promedio y desviación estándar de los compuestos en escorias cargas 39-43 Dross y Pasta.

	%P, Fe	%P, Pb	%P, Na	%P, Si	%P, S	%P, C	%P, Sb
<b>Promedio</b>	19.48	0.35	20.68	2.97	19.35	1.54	0.09
<b>Desviación estandar</b>	2.11	0.08	2.14	0.18	3.86	0.55	0.05

## 4.2.2 Difracción de Rayos X

Se efectuaron análisis de DRX a las escorias de las cargas de Pasta y Plomo metálico y Dross y Pasta, esto con el objetivo de identificar los compuestos presentes y ver posibles diferencias en los dos tipos de carga.

### 5.2.2.1 Carga metálica de Pasta y Plomo metálico.

Para este tipo de carga se analizaron las mismas 6 coladas que en el análisis químico, en esta sección solo se presentan los resultados para las cargas 294 y 295, los resultados de las 4 cargas restantes se muestran en el anexo.

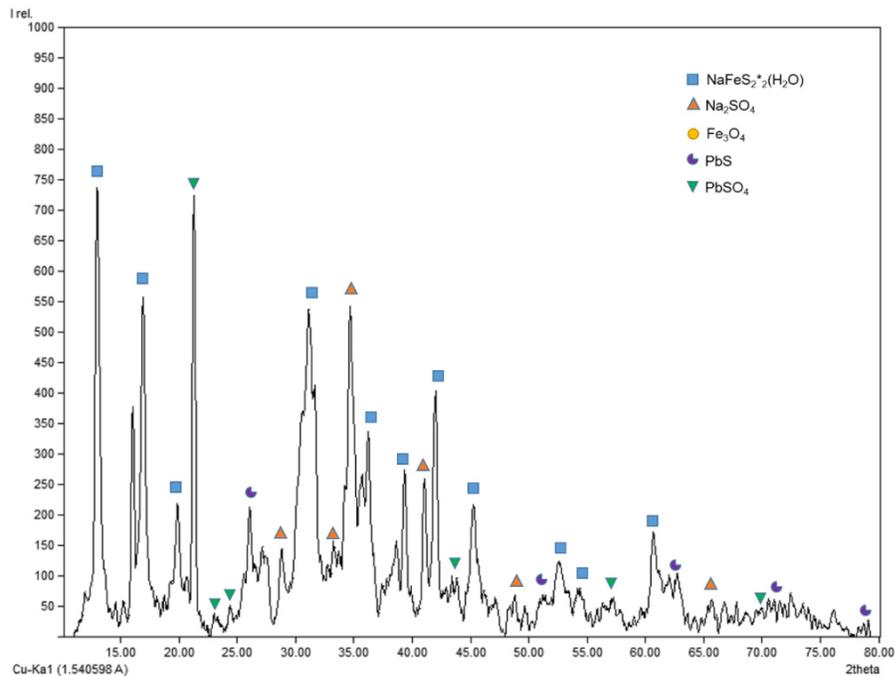
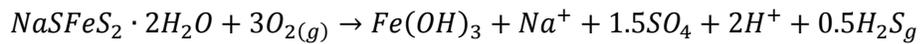
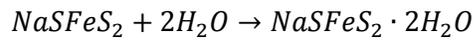


Figura 5. 1 Difractograma de la escoria de la colada 294 mostrando los compuestos encontrados:  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbS}$  y  $\text{PbSO}_4$ .

El sodio, hierro y azufre del análisis químico están ligados formando el compuesto  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , este compuesto es obtenido mediante la hidratación del  $\text{NaFeS}_2$ , el cual se forma durante la colada. La hidratación ocurre al momento en que la escoria entra en contacto con el medio ambiente reaccionando con la humedad formándose el compuesto anteriormente mencionado, comúnmente conocido como Erdita [19], Meneguetti y Mendes muestran un patrón de reacciones de formación y descomposición en la erdita:



De acuerdo a estas reacciones se tiene que la erdita se desestabiliza y reacciona con agua y oxígeno ambiental para formar otros compuestos, estos compuestos se pueden llegar a encontrar en escorias envejecidas (Cuando pasan de ser rocas sólidas color negro a polvo rojizo).

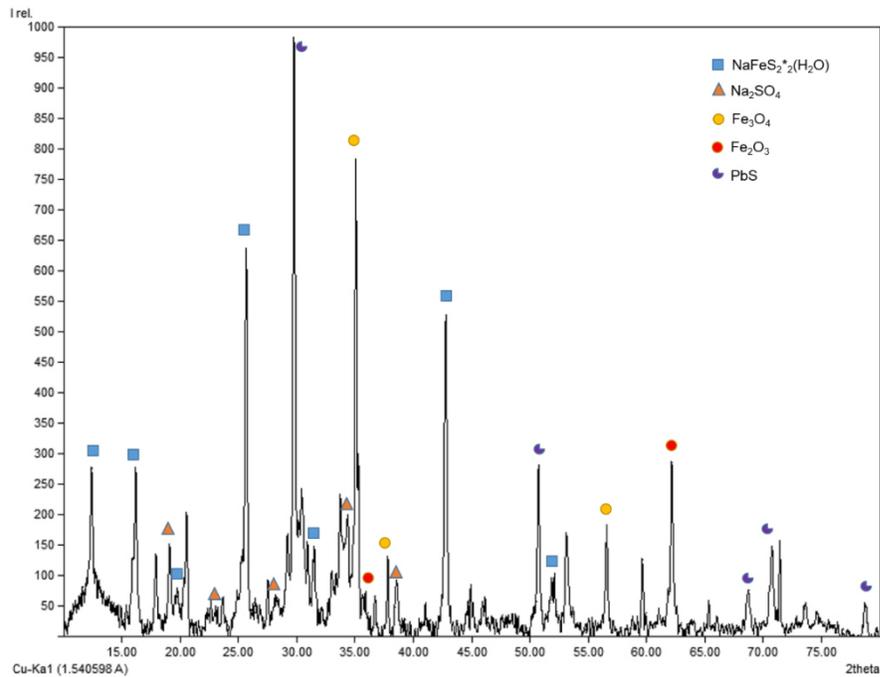


Figura 5. 2 Difractograma de la escoria de la colada 295 mostrando los compuestos encontrados:  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{PbS}$ .

El sodio también está como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en las dos cargas, el hierro se encuentra como magnetita en la carga 294 y como magnetita y hematita en la carga 295. El plomo está como  $\text{PbS}$  y  $\text{PbSO}_4$  en la colada 294 y como  $\text{PbS}$  en la colada 295.

En su trabajo Meneghetti y Mendes[19] no encontraron erdita en sus escorias, tienen como compuestos mayoritarios Wustita, magnetita y pirita, el plomo lo encontraron como  $\text{PbO}$  al contrario al de este trabajo ( $\text{PbS}$ ), esta diferencia puede ser debido a una probable diferencia de carbono en sus adiciones al horno, el  $\text{PbS}$  encontrado en este trabajo puede ser debido a una diferencia de Fe o de C en la carga.

A. Lassin et al [18] obtuvieron como resultados que las mayores fases identificadas corresponden a  $\text{NaFeS}_2$  y a su compuesto hidratado (Erdita) en escorias recién producidas, el plomo fue encontrado con  $\text{PbS}$ , también encontraron magnetita y Wustita. Sus resultados en base a los compuestos

encontrados en la escoria al obtener la erdita como compuesto mayoritario, magnetita, Wustita y PbS se asemeja mucho a nuestros resultados esto puede ser debido a que sus escorias fueron analizadas con escorias recién producidas al igual que en el caso del presente trabajo. En su otro trabajo A. Lassin et al [24] en los resultados en la caracterización de escorias recién producidas encontró los compuestos de erdita, anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ),  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ , PbO, FeO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Sin embargo ellos difieren en las reacciones propuestas por Meneghetti y Mendes [19] ellos mencionan que el  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  se descompone en  $\text{NaFeS}_2$  para después formarse  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  lo cual ocurre al envejecimiento de la escoria al estar en contacto con la atmósfera, también mencionan la gran inestabilidad de la erdita la cual se convierte en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se encontró en la escoria lo que puede ser debido a la formación de este compuesto en el horno o a la descomposición de la erdita.

Lewis y Hugo [17] También encontraron  $\text{PbSO}_4$  en sus escorias pero debido a que la escoria es demasiado variable ellos mencionan que estos resultados no pueden ser tomados como concluyentes.

#### *5.2.2.2 Carga metálica de Dross y Pasta.*

Se analizaron las mismas 5 cargas que en el análisis químico, en esta sección solo se muestra los difractogramas de las cargas 42 y 43 (figura 4.3 y 4.4 respectivamente), los difractogramas restantes se encuentran el anexo.

En estas escorias se encontró Erdita,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y PbS en ambas coladas. En la colada 42 también se encontró hematita y carbonato de sodio, en la colada 43 el hierro se encontró también como FeS.

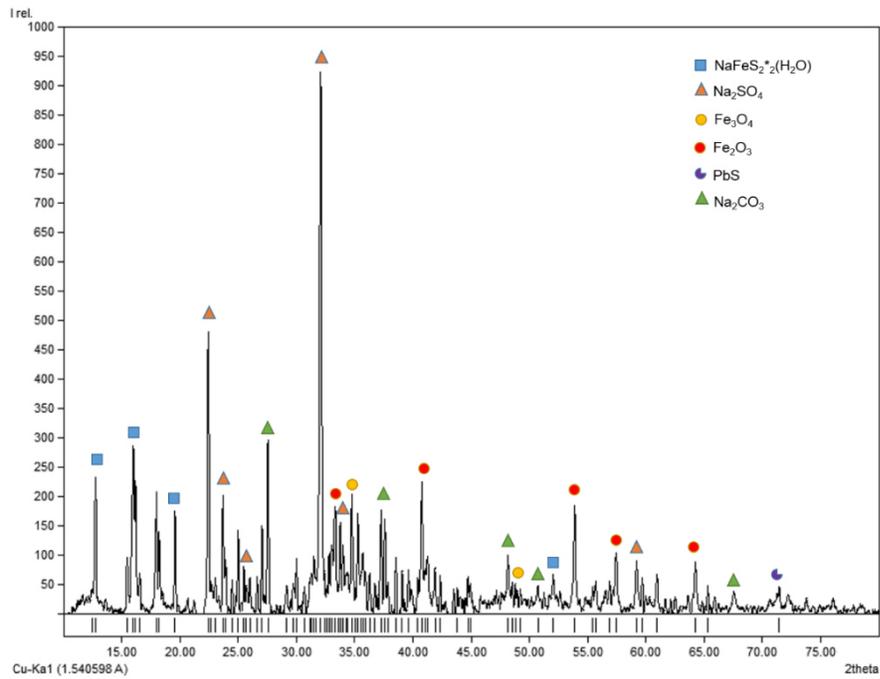


Figura 5. 3 Difractograma de la escoria de la colada 42 mostrando los compuestos encontrados:  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbS}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

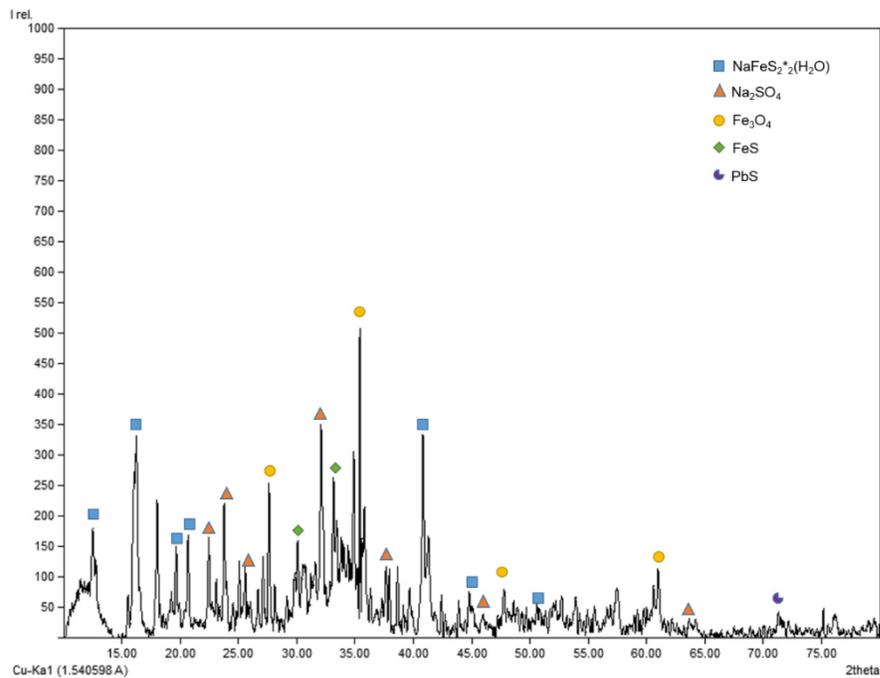


Figura 5. 4 Difractograma de la escoria de la colada 43 mostrando los compuestos encontrados:  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$  y  $\text{PbS}$ .

Se realizaron análisis semicuantitativos a estas cargas (Tabla 5.9), tomando como compuestos minoritarios a aquellos en los que su porcentaje en peso en la escoria sea menor a 15%.

*Tabla 5. 10 Análisis semicuantitativo de escorias de las coladas de pasta y plomo metálico y Dross y Pasta. Compuestos minoritarios tienen menos a 15% en peso en la escoria. N/E= No Encontrado.*

<b>Compuesto</b>	<b>C294</b>	<b>C295</b>	<b>C42</b>	<b>C43</b>
<b>NaFeS<sub>2</sub>*2(H<sub>2</sub>O)</b>	Mayoritario	Mayoritario	Mayoritario	Mayoritario
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Mayoritario	Mayoritario	Mayoritario	Mayoritario
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	N/E	N/E	Mayoritario	N/E
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Minoritario	Minoritario	Minoritario	Mayoritario
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	N/E	Minoritario	Minoritario	N/E
<b>FeS</b>	N/E	N/E	N/E	Minoritario
<b>PbSO<sub>4</sub></b>	Minoritario	N/E	N/E	N/E
<b>PbS</b>	Minoritario	Minoritario	Minoritario	Minoritario

En las 4 cargas la Erdita y el Sulfato de sodio son compuestos mayoritarios, El plomo está presente en la mayoría como sulfuro de plomo y en la carga 294 también se encuentra como sulfato de plomo. No fue encontrado plomo metálico en ninguna de las cargas.

Es posible que exista plomo metálico en la escoria pero debido a que se tienen muchos compuestos y tal vez esté en un porcentaje muy pequeño los picos de plomo no se detectan en el programa de identificación, también puede ser debido a que la escoria presenta un pico al principio característico por la presencia de fases amorfas.

### 5.2.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Se realizaron análisis de las escorias de los dos tipos de carga por medio de MEB en conjunto con EDS, esto con el objetivo de ver la morfología de la escoria y la dispersión de los elementos.

#### *5.2.3.1 Carga metálica de Pasta y Plomo metálico.*

En esta carga se presentan los resultados de las cargas 294 y 295.

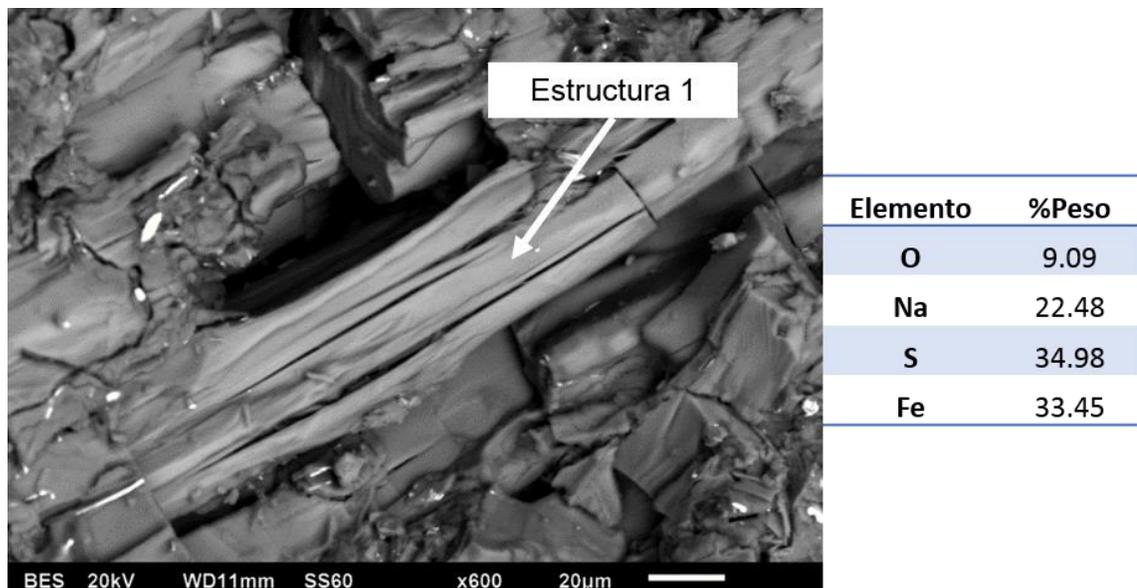
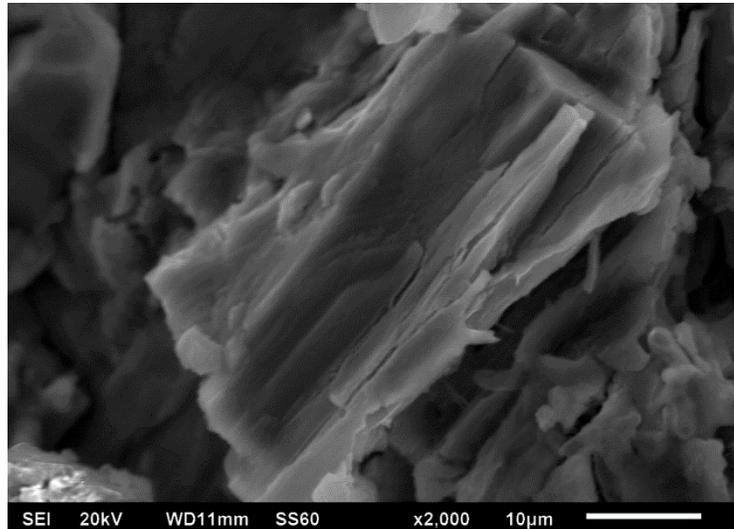


Figura 5. 5 Análisis de escoria por MEB Colada 294

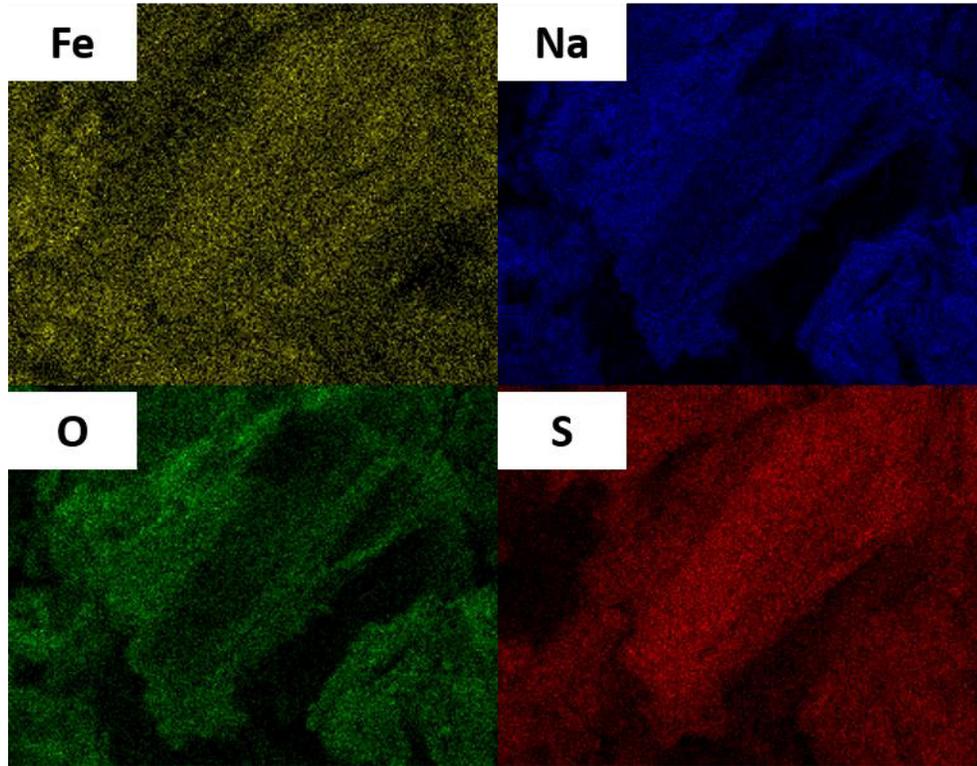
La estructura 1 de la figura 5.5 se encontró mayoritariamente y distribuida por toda la escoria de la carga 294, en esta figura se encuentra una tabla arrojada como resultado del análisis elemental puntual del EDS, la cual nos ayuda a determinar los elementos que están presentes y darnos una proporción

aproximada de éstos, con esto podemos asumir que dicha estructura pertenece al compuesto de Erdita.

Se analizó la estructura de la Erdita a más magnificación (2000x) que la figura anterior (600x) y se le realizó un análisis en forma de mapeo de elementos los cuales fueron Fe, Na, O y S para ver su distribución, estos resultados se encuentran en la figura 5.6 y 5.7.



*Figura 5. 6 Imagen de MEB de la escoria de la colada 294 mostrando el compuesto de la Erdita.*



*Figura 5. 7 Mapeo por elemento de la estructura de la Erdita de la colada 294 de la figura 4.6.*

El hierro está distribuido en toda el área analizada, en la parte de la estructura de la Erdita se encuentra Fe, Na, O y S. El Fe en la parte donde no está la erdita puede estar relacionado con S estando como FeS.

También se encontró magnetita en forma de pirámide, sulfuro de plomo, plomo metálico y Erdita (Figura 5.8).

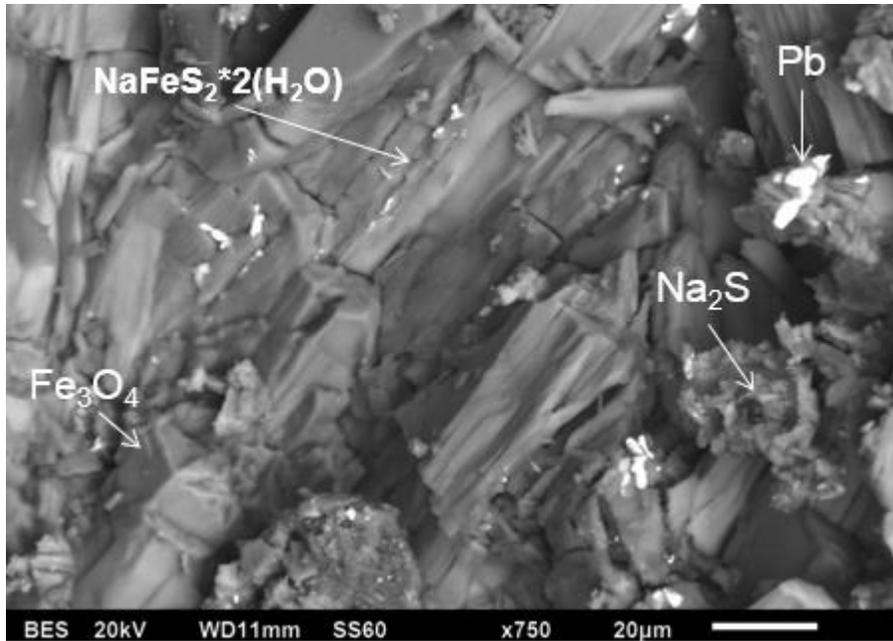


Figura 5. 8 Imagen de MEB de la escoria carga 294, mostrando los diferentes compuestos encontrados.

En la carga 295 se encontraron dos estructuras incrustadas en la Erdita las cuales se muestran en la figura 5.9 junto con los microanálisis donde se puede asumir que la estructura 1 corresponde a Wustita (FeO) y la estructura 2 corresponde a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) debido a la relación Fe:O. El sodio en estos microanálisis puede estar ligado con el azufre formando Na<sub>2</sub>S.

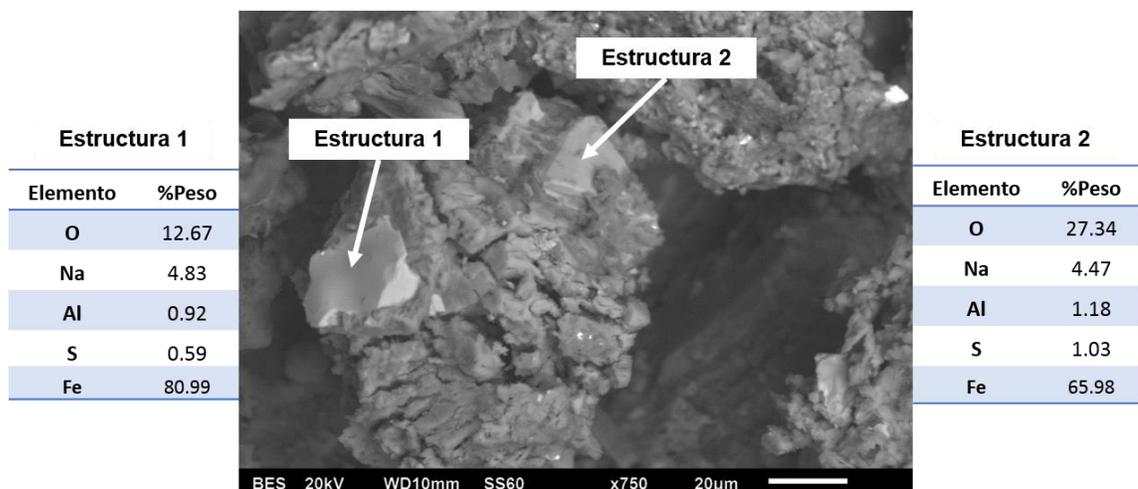


Figura 5. 9 Escoria de la carga 295 mostrando 2 tipos de estructuras incrustadas en la Erdita correspondientes a hematita y Wustita según los microanálisis de las estructuras en las tablas. Imagen a 700x

En otro análisis se encontró Erdita, Hematita, magnetita y Pb metálico. (Figura 5.10) El Pb se encontró incrustado a la estructura de la Erdita.

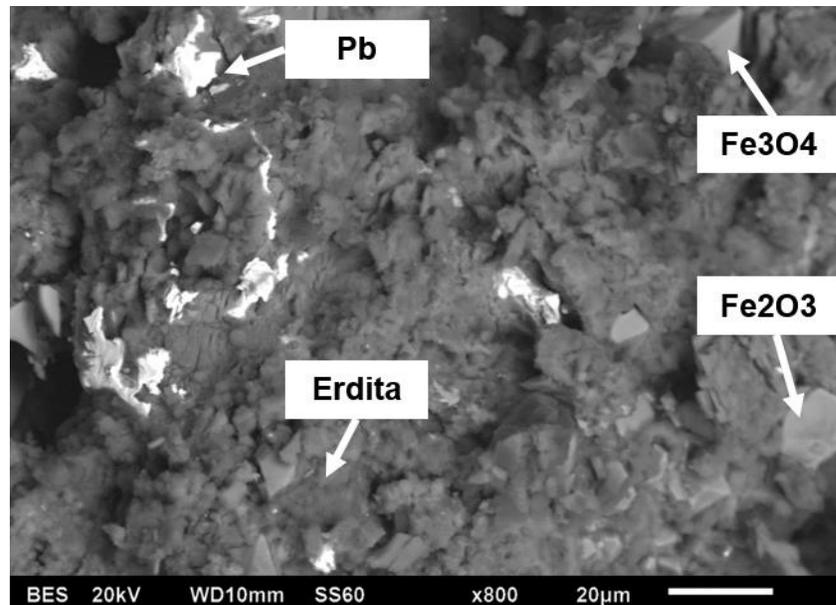


Figura 5. 10 Escoria carga 295 a 800x. Estructuras encontradas: Erdita, Hematita, Pb y PbO

Para ver la distribución de elementos se realizó un mapeo (Figura 5.11)

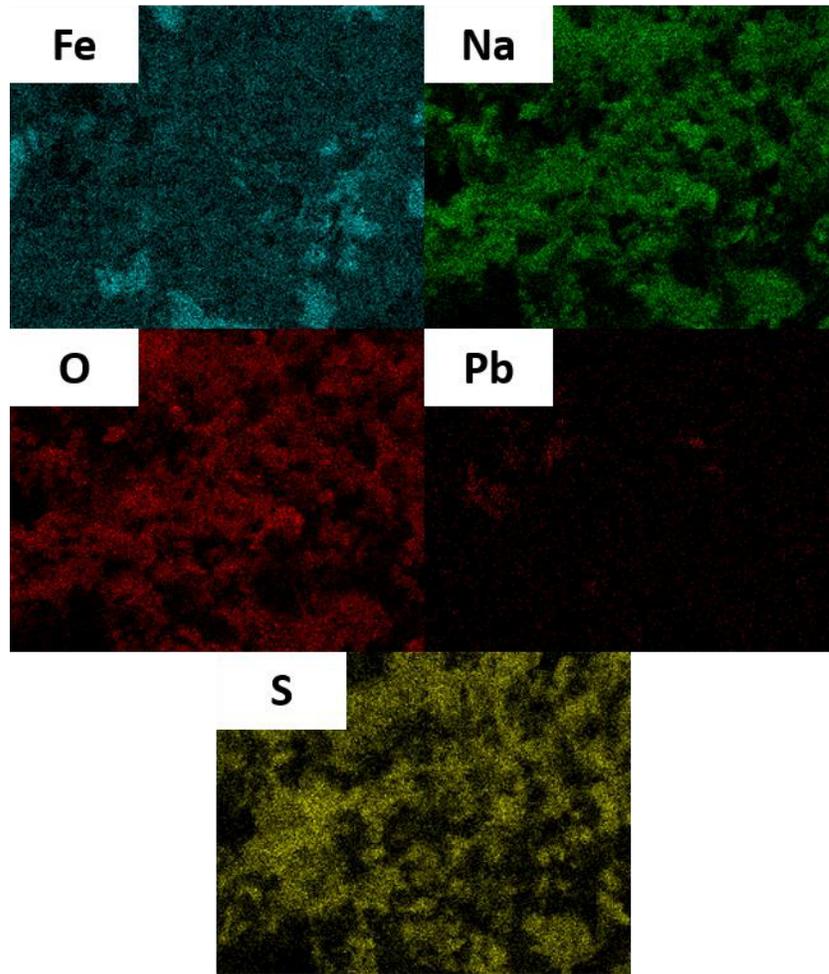
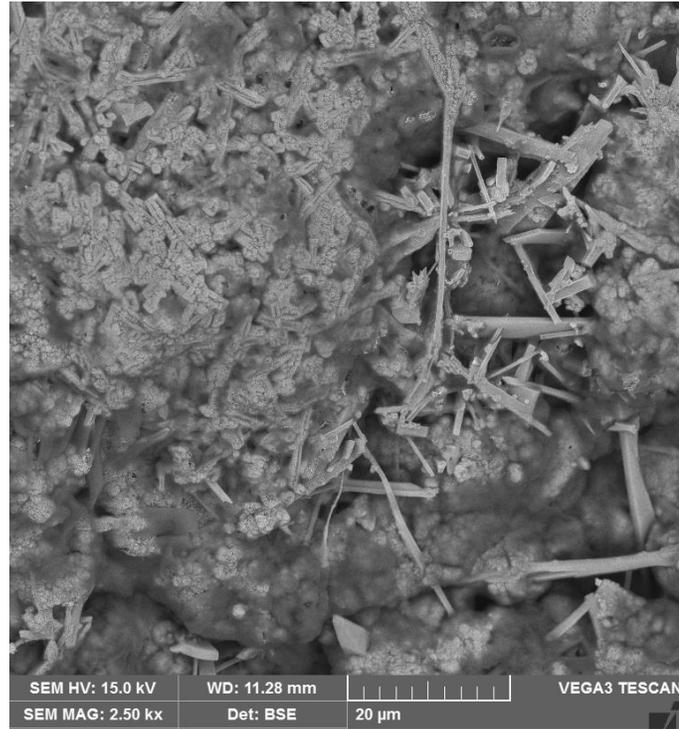


Figura 5. 11 Mapeo por elemento de la figura 4.10

El hierro, el sodio y el azufre se encuentran bien distribuidos por toda la escoria, la mayor parte de ésta se encuentra como Erdita, los puntos brillantes son plomo metálico y óxidos de plomo.

### 5.2.3.1 Carga metálica de Dross y Pasta.

La figura 5.12 es una imagen de MEB de la escoria de la colada 42 a 2.5kX. En esta carga se tienen este tipo de microestructuras en forma de agujas las cuales fueron identificadas como  $\text{NaFeS}_2$ , el precursor de la Erdita. Estas estructuras cambian de forma al hidratarse y formar la Erdita.



*Figura 5. 12 Imagen de MEB de escoria de carga 42 a 2.5kx mostrando estructuras tipo agujas identificadas como  $\text{NaFeS}_2$*

En la figura 5.13 se ve en una misma aguja dos tipos de estructuras, aquí se tiene como es que pasa a formarse la estructura de la erdita a partir de  $\text{NaFeS}_2$ .

En la parte inferior y superior se tiene el  $\text{NaFeS}_2$  y en la parte intermedia se tiene la Erdita, en base a esto se tiene que el  $\text{NaFeS}_2$  antes de reaccionar con el medio ambiente está en forma de agujas completamente lisas y conforme va reaccionando con el medio ambiente se va formando la erdita en la parte central de estas agujas formando el tipo de estructura que se muestra en la imagen, esto se pudo ver debido a que las muestras fueron analizadas después de ser preparadas sin dejar pasar mucho tiempo (1hr), esto nos permitió ver como es la escoria antes de interactuar con el medio ambiente.

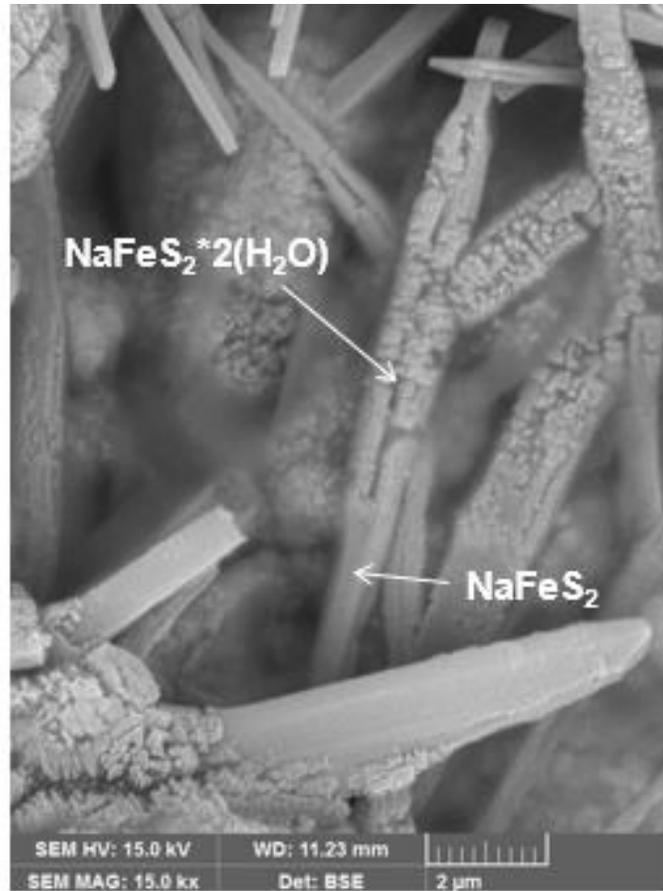


Figura 5. 13 Imagen de MEB de escoria de la colada 42 mostrando el  $\text{NaFeS}_2$  y la Erdita.

En la escoria de la carga 43 se encontraron dos tipos de estructuras las cuales se pueden ver en la figura 5.14. Para identificarlas se realizaron microanálisis dando como resultado en base a la relación Na, C y O que estas estructuras corresponden a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

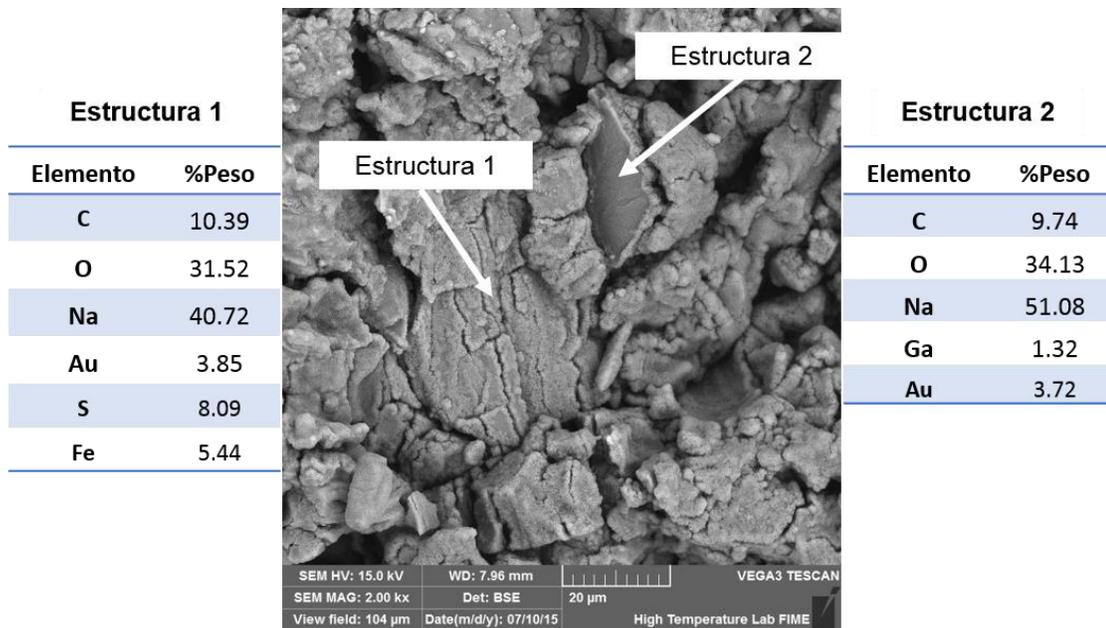


Figura 5. 14 Imagen de MEB de la carga 43 a 2kx, mostrando dos tipos de estructuras junto con su microanálisis.

El oro que se tiene en los microanálisis proviene del recubrimiento utilizado en la preparación de la muestra.

En la figura 5.15 se tienen dos estructuras, la estructura 1 contiene Pb, Na y O, el cual en base al porcentaje en peso y a otros análisis el sodio está como óxido y el plomo como plomo metálico. La estructura 2 corresponde a la Erdita.

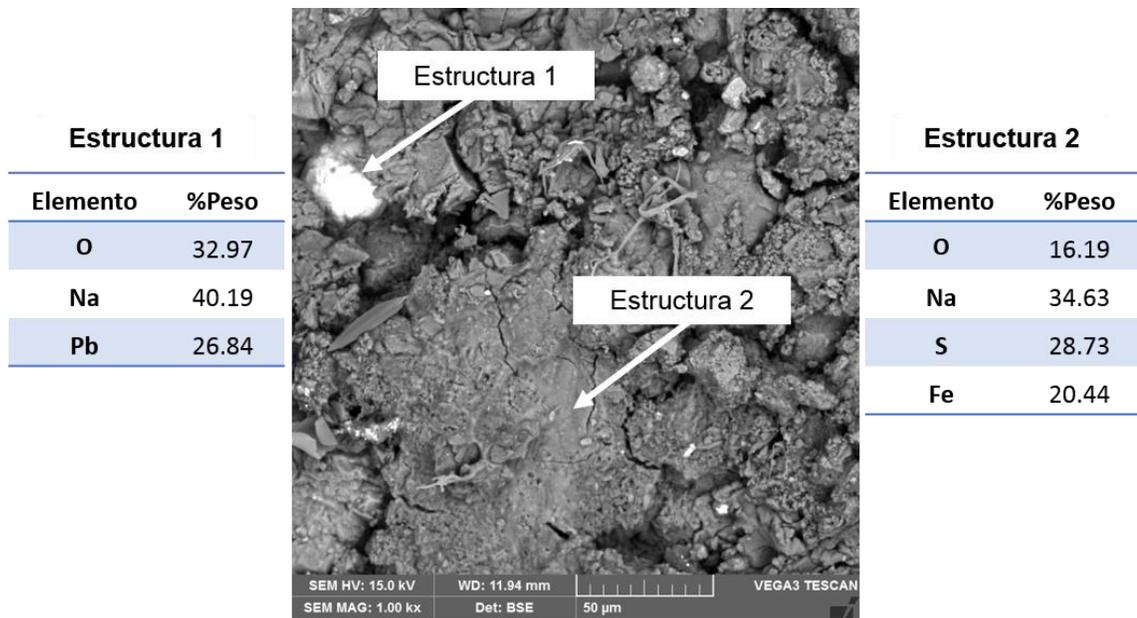


Figura 5. 15 Imagen de MEB de la escoria de la carga 43 a 1kx con dos estructuras y sus microanálisis.

## 5.3 Balance de materia y energía

### 5.3.1 Modelado de proceso de producción de plomo secundario

Se modeló el horno en base al procedimiento descrito en la metodología. En la figura 5.16 se tiene al horno rotatorio simulado en el programa HSC Chemistry.

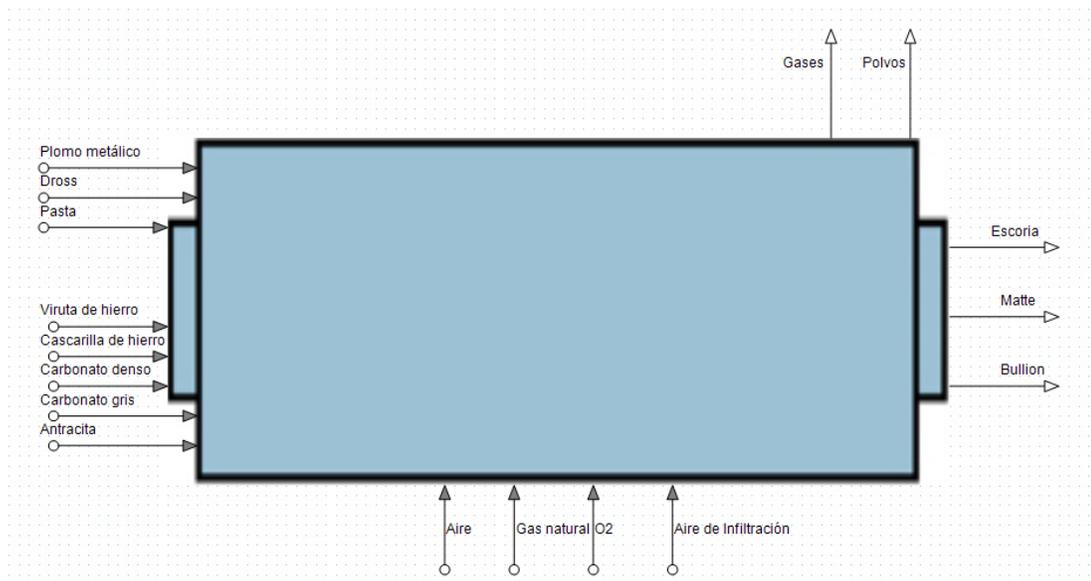


Figura 5. 16 Horno rotatorio simulado con las entradas y salidas de los componentes en la simulación con HSC Chemistry.

Al dar los datos de entrada y las condiciones de operación el programa calcula los porcentajes de materiales de entrada y hace una relación de la cantidad de cada uno de los flujos con respecto a la cantidad de plomo en la entrada.

<b>Carga metálica</b>			<b>%</b>	<b>Kg/KgPb entrada</b>
Pb metálico	8016	Kg	<b>19.05</b>	0.34
Pasta	20995	Kg	<b>49.90</b>	0.88
Dross	0	Kg	<b>0.00</b>	0.00
<b>Adiciones</b>		Kg	<b>0.00</b>	0.00
Viruta	1906	Kg	<b>4.53</b>	0.08
Cascarilla	531	Kg	<b>1.26</b>	0.02
Na2CO3 denso	1363	Kg	<b>3.24</b>	0.06
Na2CO3 gris	1344	Kg	<b>3.19</b>	0.06
Antracita	1284	Kg	<b>3.05</b>	0.05
<b>Quemador</b>			<b>0.00</b>	
Oxígeno	3300	Kg	<b>7.84</b>	0.14
Gas Natural	1301	Kg	<b>3.09</b>	0.05
Aire	0	Kg	<b>0.00</b>	0.00
<b>Aire de infiltración</b>	1937	Kg	<b>4.60</b>	0.08
<b>Pérdidas de refractario</b>	100	Kg	<b>0.24</b>	0.00
	<b>42076.2</b>			

Figura 5. 17 Datos de entrada a la simulación.

Posterior a los datos de entrada el programa prosigue con el cálculo de las composiciones en equilibrio de las fases formadas, esto se hace buscando la energía libre de Gibbs menor a la temperatura dada para estas fases asegurando su equilibrio.

Al final de la simulación el programa da las cantidades de las fases a la salida junto con su composición.

En la figura 5.18 se dan las entradas, salidas, sus cantidades y una suma de materia total a la entrada y a la salida, esto con el fin de asegurarse que exista un balance de materia en la simulación.

Entradas					Salidas				
			%	Kg/KgPb entrada			%	Kg/KgPb entrada	
<b>Carga metálica</b>									
Pb metálico	8016	Kg	<b>19.05</b>	0.34	<b>Bullion</b>	18298	Kg	<b>0.43</b>	0.77
Pasta	20995	Kg	<b>49.90</b>	0.88	<b>Matte</b>	4935	Kg	<b>0.12</b>	0.21
Dross	0	Kg	<b>0.00</b>	0.00	<b>Escoria</b>	4215	Kg	<b>0.10</b>	0.18
<b>Adiciones</b>		Kg	<b>0.00</b>	0.00	<b>Gases</b>	11029	Kg	<b>0.26</b>	0.46
Viruta	1906	Kg	<b>4.53</b>	0.08	<b>Polvos</b>	3599	Kg	<b>0.09</b>	0.15
Cascarilla	531	Kg	<b>1.26</b>	0.02		<b>42076</b>	<b>Kg</b>		
Na2CO3 denso	1344	Kg	<b>3.19</b>	0.06					
Na2CO3 gris	1363	Kg	<b>3.24</b>	0.06					
Antracita	1284	Kg	<b>3.05</b>	0.05					
<b>Quemador</b>			<b>0.00</b>						
Oxígeno	3300	Kg	<b>7.84</b>	0.14					
Gas Natural	1301	Kg	<b>3.09</b>	0.05					
Aire	0	Kg	<b>0.00</b>	0.00					
<b>Aire de infiltración</b>	1937	Kg	<b>4.60</b>	0.08					
<b>Pérdidas de refractario</b>	100	Kg	<b>0.24</b>	0.00					
	<b>42076</b>	<b>Kg</b>							

Figura 5. 18 Datos de entrada y de salida de materia en el horno posterior a su simulación. Las composiciones de cada una de las fases se encuentran en las tablas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.23.

El programa también hace un cálculo de energía a la salida, esto con el fin de ver en donde se está yendo la energía proporcionada en la entrada y ver posibles sugerencias para optimizar el proceso.

Entradas					Salidas				
<b>Quemador</b>	-20049.06	KWh			<b>Bullion</b>	886.51	KWh	<b>4.4</b>	%
<b>Total</b>	<b>-20049.06</b>	<b>KWh</b>	<b>100</b>	%	<b>Matte</b>	697.07	KWh	<b>3.5</b>	%
					<b>Escoria</b>	1828.41	KWh	<b>9.1</b>	%
					<b>Gases</b>	4803.21	KWh	<b>24.0</b>	%
					<b>Polvos</b>	96.90	KWh	<b>0.5</b>	%
					<b>Reacciones químicas</b>	8280.79	KWh	<b>41.3</b>	%
					<b>Pérdidas</b>	3456.155	KWh	<b>17.2</b>	%
					<b>Total</b>	<b>20049.06</b>	<b>KWh</b>		

Figura 5. 19 Entradas y salidas de energía en el horno rotatorio.

Las salidas de energía en el Bullion, matte, escoria, gases y polvos las calcula mediante cálculos de contenido de calor de los compuestos a la salida en cada una de las fases, ese calor es la suma del calor debido a la temperatura de los compuestos más el calor requerido o liberado mediante un cambio de fase ocurrido de la temperatura de entrada a la temperatura de salida.

El calor debido a las reacciones químicas ocurridas durante el proceso las calcula mediante una resta de los calores de formación de los compuestos a la salida con el calor de formación de los compuestos a la entrada. Esta resta nos da el calor debido a las reacciones químicas, no es necesario conocer con certeza las reacciones ocurridas durante el proceso, esto debido a que la entalpía es una función de estado, no depende de la trayectoria de las reacciones químicas ocurridas durante el proceso. Debido a que el calor de las reacciones químicas están en la salida quiere decir que la mayoría de estas reacciones son endotérmicas.

Los datos de Cp. tomados para cada uno de los compuestos se dan en el apéndice.

Las pérdidas de calor es la resta al calor total de entrada por la quema de combustible menos el calor de las fases y el calor de las reacciones químicas. Este porcentaje de pérdida de calor es aproximado a las estimaciones de pérdidas de calor en base a la experiencia de la operación del horno.

### 5.3.2 Comparación de datos de operación con el balance en el horno

Posterior a la simulación del proceso se procedió a realizar corridas con datos experimentales y posteriormente a validar estos resultados.

#### *5.3.2.1 Corridas con datos de operación.*

Se realizaron corridas para 4 cargas de pasta y plomo metálico, las cargas simuladas fueron la 294, 295, 296 y 298.

A continuación se muestra los balances de materia y de energía de cada una de las 4 cargas.

En el balance de materia las cantidades de entrada y de salida están expresadas en kg, se muestran sus porcentajes con respecto a la cantidad total de entrada y de salida, y se presenta una relación de la cantidad con respecto a los kilogramos totales de entrada de Plomo.

En el balance de energía la energía es expresada en Kwh, el calor total de entrada es dado por el quemador, también se presenta los porcentajes de calor que lleva cada una de las fases a la salida.

También se presentan cada una de las fases a la salida del horno, los compuestos que la componen y sus composiciones.

### Carga 294

Entradas				Salidas					
Carga metálica			%	Kg/KgPb entrada			%	Kg/KgPb entrada	
Pb metálico	8016	Kg	<b>19.05</b>	0.34	<b>Bullion</b>	18298	Kg	<b>0.43</b>	0.77
Pasta	20995	Kg	<b>49.90</b>	0.88	<b>Matte</b>	4935	Kg	<b>0.12</b>	0.21
Dross	0	Kg	<b>0.00</b>	0.00	<b>Escoria</b>	4215	Kg	<b>0.10</b>	0.18
<b>Adiciones</b>		Kg	<b>0.00</b>	0.00	<b>Gases</b>	11029	Kg	<b>0.26</b>	0.46
Viruta	1906	Kg	<b>4.53</b>	0.08	<b>Polvos</b>	3599	Kg	<b>0.09</b>	0.15
Cascarilla	531	Kg	<b>1.26</b>	0.02		<b>42076</b>	Kg		
Na2CO3 denso	1344	Kg	<b>3.19</b>	0.06					
Na2CO3 gris	1363	Kg	<b>3.24</b>	0.06					
Antracita	1284	Kg	<b>3.05</b>	0.05					
<b>Quemador</b>			<b>0.00</b>						
Oxígeno	3300	Kg	<b>7.84</b>	0.14					
Gas Natural	1301	Kg	<b>3.09</b>	0.05					
Aire	0	Kg	<b>0.00</b>	0.00					
<b>Aire de infiltración</b>	1937	Kg	<b>4.60</b>	0.08					
<b>Pérdidas de refractario</b>	100	Kg	<b>0.24</b>	0.00					
	<b>42076</b>	Kg							

Figura 5. 20 Resultados balance de materia Carga 294

Entradas				Salidas			
Quemador	-20049.06	KWh		Bullion	886.51	KWh	4.4 %
Total	-20049.06	KWh	100 %	Matte	697.07	KWh	3.5 %
				Escoria	1828.41	KWh	9.1 %
				Gases	4803.21	KWh	24.0 %
				Polvos	96.90	KWh	0.5 %
				Reacciones químicas	8280.79	KWh	41.3 %
				Pérdidas	3456.155	KWh	17.2 %
				Total	20049.06	KWh	

Figura 5. 21 Balance de energía carga 294

Bullion	%	Matte	%	Escoria	%	Gases	%	Polvos	%
Pb	100	PbS	55.2	PbO	0.6	CO	18.1	Pb	16.1
		FeS	44.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	CO <sub>2</sub>	27.5	PbO	16.1
		Na <sub>2</sub> S	0.6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.4	N <sub>2</sub>	13.3	PbS	67.8
				Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60.1	H <sub>2</sub> O	41.1		
				FeO	21.2				
				Fe	3.3				
				NaCl	0.6				
				SiO <sub>2</sub>	4.9				
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0				
				CaO	0.6				
				MgO	1.4				
				Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5				
				Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.9				

Figura 5. 22 Composición de las fases a la salida, carga 294

También se realizó el cálculo del balance de materia, balance de energía y composición de las fases a las cargas 295, 296 y 298, estos resultados se encuentran en el anexo.

Las 4 coladas muestran resultados similares en base a la cantidad de fases a la salida del horno, a la distribución de la energía y la composición de las fases.

El Bullion representa de un 42-44% de material a la salida del horno. También se puede ver que una gran cantidad de gases son producidos durante la colada siendo alrededor del 26-27% del material a la salida del horno.

La cantidad de escoria, mate y polvos rondan alrededor del 10% cada uno en los materiales a la salida. La cantidad de polvos producidos difiere de la cantidad estimada en la industria (4%), sin embargo la cantidad de polvos producidos según la simulación se acepta como correcta debido a que si se tuviera solo un 4% de polvos la cantidad de plomo en escoria y matte sería muy por encima de la encontrada en la caracterización.

En el balance de energía se puede ver que las reacciones químicas son las que se llevan la mayor cantidad de energía, requiriendo alrededor del 41-44% y los gases alrededor del 23-25%.

Las pérdidas de calor en el horno rondan alrededor del 14 al 17% de la energía total, este valor coincide razonablemente con el valor estimado de pérdidas de calor en el horno en base a la experiencia de operación.

De las fases líquidas la escoria es la que se lleva la cantidad mayor de calor rondando alrededor del 8 al 9%. El Bullion y el mate se llevan una cantidad de energía menor rondando alrededor de los 3-4% de la energía de entrada, esto es debido a que el plomo y el sulfuro de plomo (principal compuesto en la fase de matte) tienen un  $C_p$  muy pequeño.

El PbS en el matte representa entre el 54-60%, el sulfuro de plomo entre el 37-44%, también se encontró poca cantidad de  $Na_2S$  estando de 0.6-0.7%.

El cloruro de sodio presente en la escoria proviene del carbonato de sodio gris y denso. La presencia de sulfuro de plomo en el matte y óxido de plomo en la escoria es debido a la falta de carbón y de hierro en la carga para reducir los compuestos de plomo a plomo metálico.

El principal compuesto en los gases es el vapor de agua, la cual se produce por la combustión de gas natural y oxígeno, el nitrógeno es debido al aire de infiltración, la producción de monóxido y dióxido de carbono es debido a las reacciones de reducción para producir plomo metálico.

El compuesto mayoritario en los polvos es el sulfuro de plomo, seguido por plomo metálico y óxido de plomo. Esto se comprueba mediante un análisis químico realizado a una muestra de polvos (Tabla 5.10)

Tabla 5. 11 Análisis elemental de los polvos.

Elemento	% Peso
Pb	65.5
S	3.8
Na	4.2
Fe	1.3
Ca	0.19
Sb	0.14
Sn	0.63
Cl	0.5
C	0.7

Lewis y Beautement [15] en su trabajo muestran la composición de polvos generados los cuales están compuestos principalmente por PbS y PbO estando en porcentajes de 47.7 y 42.32 respectivamente.

Los resultados del análisis químico de los polvos no pueden ser considerados como representativo debido a que solo se realizó el análisis a una sola muestra, sin embargo nos da una idea de los componentes presentes.

#### 5.2.2.2 Validación con datos de operación.

Se hizo una corrida con los datos de operación del horno para comparar las predicciones del modelo con los datos reales de la operación del horno, esta validación se hizo en base a la producción de plomo en el horno industrial (H.I) comparando a la recuperación de plomo calculada con la reportada en la operación para cada una de las cargas.

En la tabla 5.10 se muestran la recuperación del Bullion reportado por la operación y el calculado en el balance de materia y energía del horno, también

se tiene un porcentaje de recuperación de plomo en base al plomo total de entrada, los resultados obtenidos en la simulación son muy parecidos a los reportados por la operación.

*Tabla 5. 12 Comparación del Bullion y porcentaje de recuperación entre el H.I y la simulación.*

Carga	Bullion H. I	% Recuperación, H. I	Bullion Simulación	% Recuperación Simulada
294	18250	76	18296	77
295	18750	75	18056	72
296	18250	73	17673	71
298	19000	75	18602	74

Para ver la desviación de los resultados obtenidos en la simulación se calcularon porcentajes de error de los datos dados en la simulación con respecto al HI presentando un error del -4.17 a 1.30%, estos resultados se encuentran en la tabla 5.11.

*Tabla 5. 13 Porcentajes de error obtenidos en la simulación para cada una de las cargas*

Carga	%Error
294	1.30
295	-4.17
296	-2.82
298	-1.35

Se tienen porcentajes de error muy bajos, el mayor porcentaje de error es el de la carga 296 con un porcentaje de error del -2.82%, el menor porcentaje de error se tuvo con la carga 294 con un 1.30% de error.

Se graficó el porcentaje de recuperación en el horno industrial con respecto a la simulación (Figura 5.23)

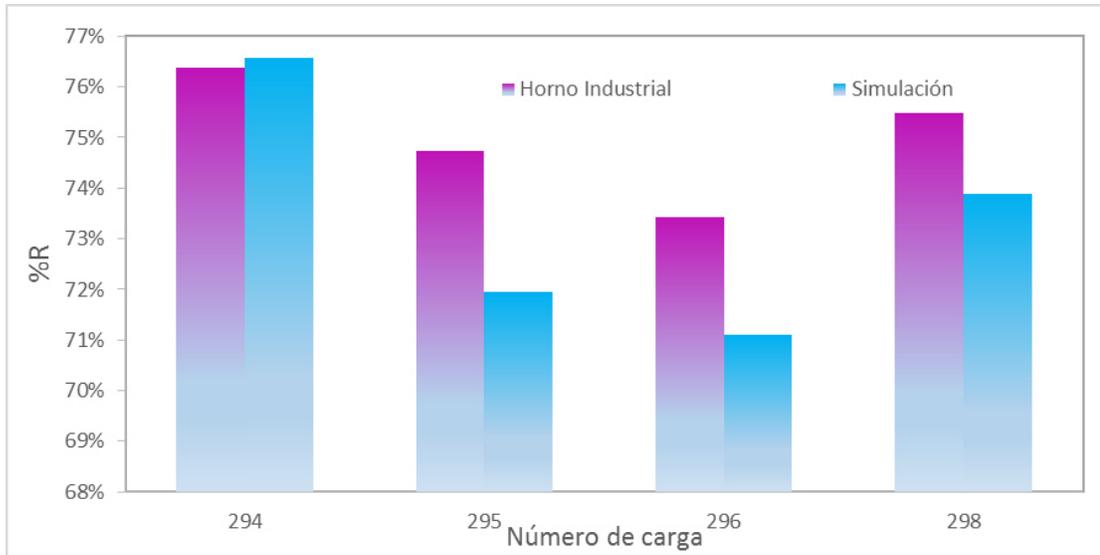


Figura 5. 23 Gráfico de comparación de porcentaje de recuperación en el horno industrial con la simulación.

## 5.4 Optimización de la operación.

### 5.4.1 Adición de carbono en la carga.

La cantidad de plomo metálico y la composición final de la fase matte y escoria depende directamente en el contenido de carbono en las adiciones esto debido a que el carbono reduce los compuestos de plomo a Pb metálico, para ver esto se realizó un gráfico del efecto del carbono en la recuperación de plomo metálico.

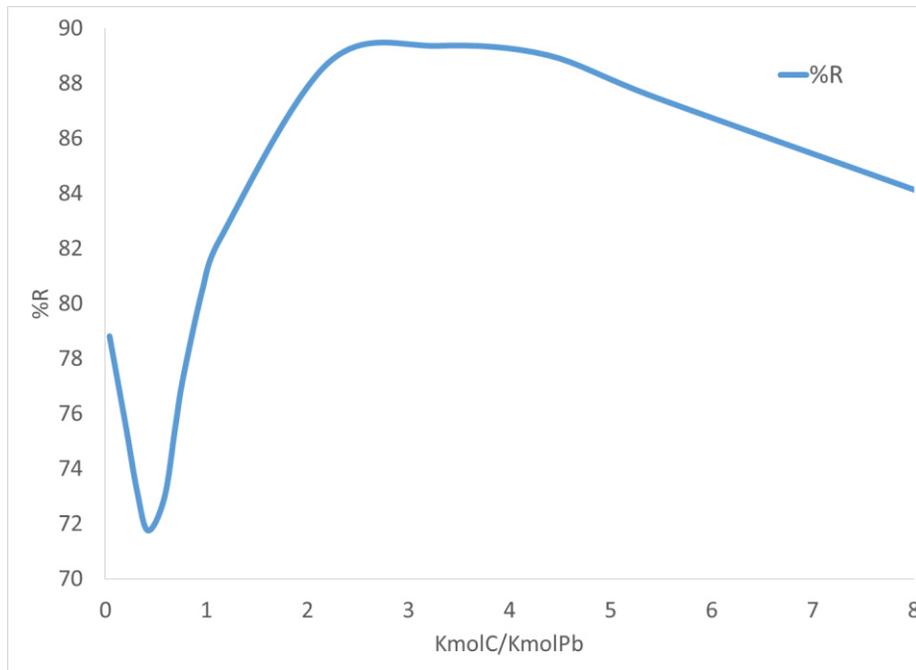


Figura 5. 24 Efecto del carbono en la recuperación de plomo metálico.

En esta figura 5.24 se ve que se tiene alta recuperación de plomo al no tener contenido de carbono en las adiciones del horno, conforme se va aumentando ligeramente el contenido de carbono se disminuye la recuperación de plomo y se tiene un mínimo en la recuperación al 0.5 Kmol de C con respecto al Kmol de Pb en la entrada. Posteriormente al aumentar el contenido de carbono aumenta la recuperación de plomo hasta llegar a un máximo y obtener 89% de recuperación al tener 2.5 Kmol de C con respecto al Kmol de Pb en la entrada. Si se sigue aumentando el contenido de carbono se comienza a tener de nuevo una disminución en la recuperación de plomo.

Esta grafica es parecida a la obtenida por A. Guerrero et al [14] (Figura 5.25). Ellos mencionan que sin carbono hay relativamente un alto porcentaje de recuperación de plomo y que al incrementar el contenido de carbono se puede llegar al 100% en la recuperación.

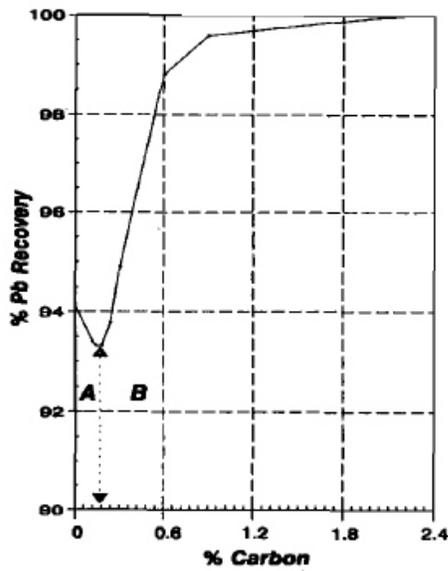


Figura 5. 25 Efecto del carbón en la recuperación del plomo

Su estimado de un 100% de recuperación no es factible debido a que el plomo tiene que estar en equilibrio con la fase Bullion, matte, escoria y gas, y para estar en equilibrio se requiere una cantidad de plomo en cada una de las fases, esto con respecto a la disminución de la energía libre de Gibbs.

Para comprender el efecto de la adición de carbono se graficaron la variación de compuestos de sodio, hierro y de plomo para entender el porqué del mínimo y el máximo en la recuperación y la posterior disminución de recuperación al tener un exceso de carbono.

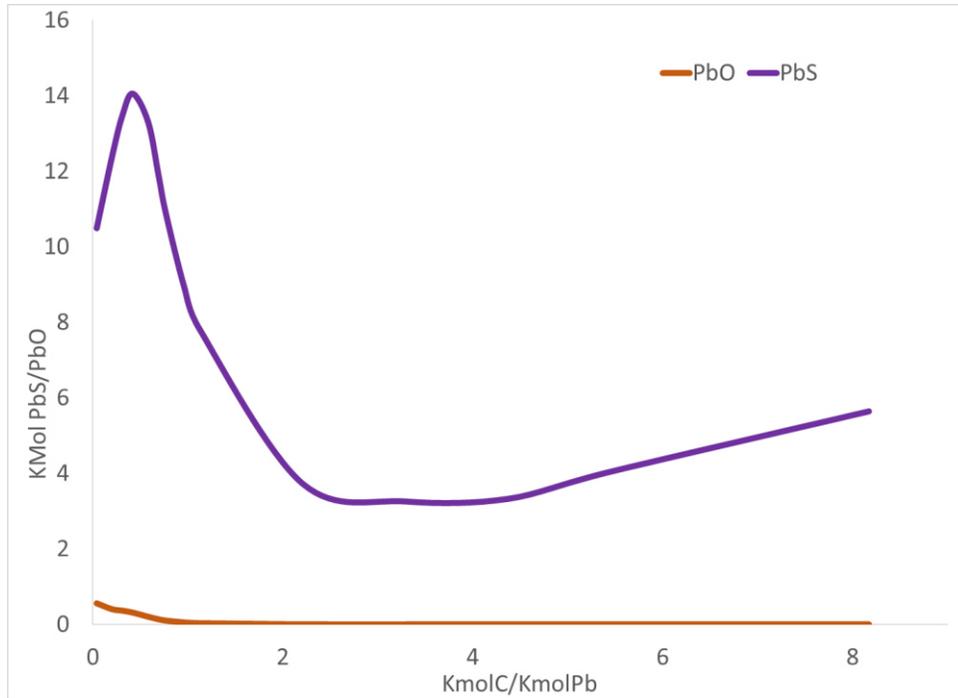


Figura 5. 26 Efecto del carbono en el PbS y PbO en la fase matte y escoria.

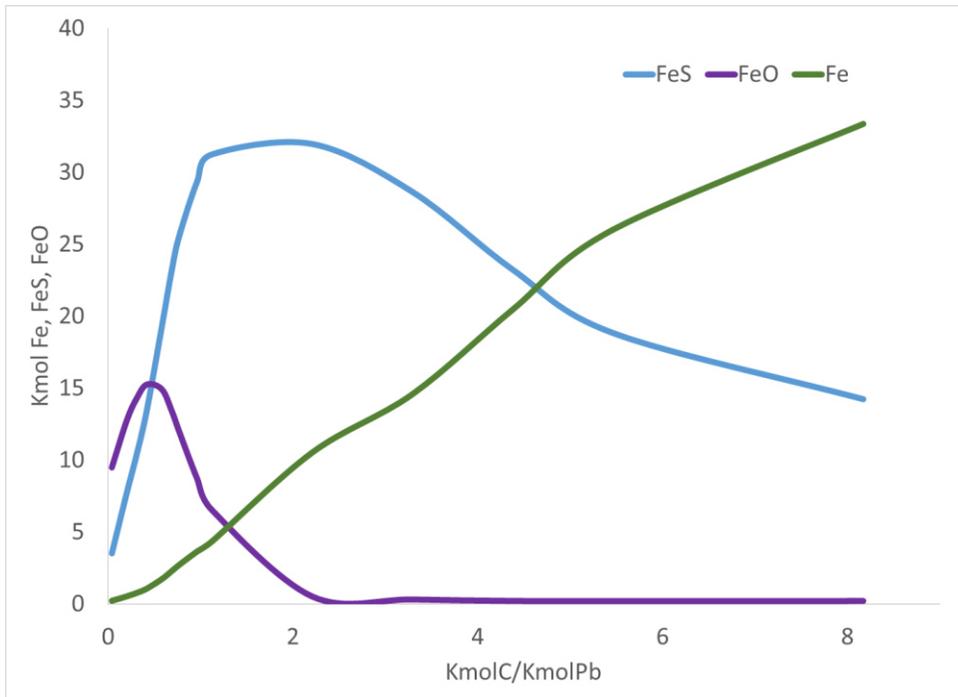


Figura 5. 27 Efecto del carbono en los compuestos de Fe, FeS y FeO de la fase matte y escoria.

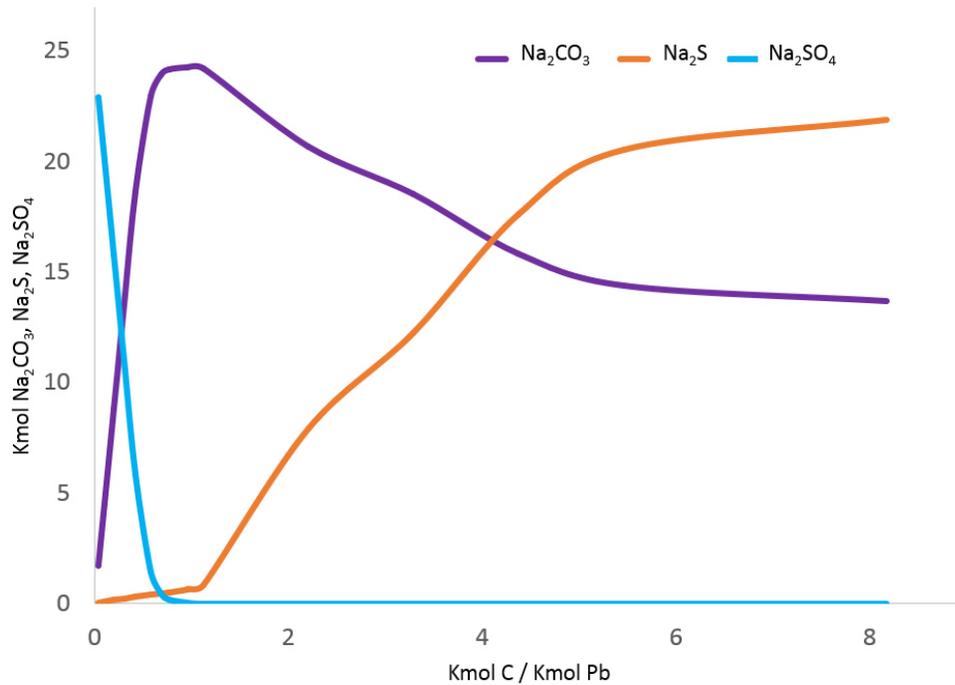
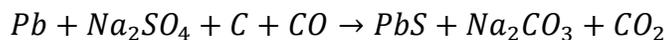


Figura 5. 28 Efecto del carbono en los compuestos  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2S$  y  $Na_2SO_4$  de la fase matte y escoria.

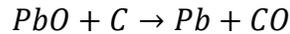
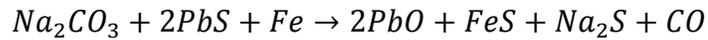
En la figura 5.26 se tiene un máximo en el contenido de PbS en el matte, este punto coincide con el mínimo de recuperación de plomo.

A. Guerrero et al [14] explican que la recuperación de plomo se puede dividir en dos zonas diferenciadas por el máximo en el contenido de PbS. La primera región se puede representar por medio de la siguiente reacción donde el Pb metálico reacciona con el  $Na_2SO_4$ , Carbono y CO para producir  $Na_2CO_3$ , PbS y  $CO_2$ .



En el punto mínimo de recuperación de plomo se tiene un máximo en el PbS. Con un contenido mayor de C el proceso se puede explicar en dos reacciones, en la primera el  $Na_2CO_3$  y el Fe reacciona con el PbS para producir  $Na_2S$ , FeS,

CO y óxido de Plomo el cuál se reduce fácilmente con carbono para producir plomo metálico y CO.



Se debe tener mucho cuidado con el contenido de carbón en las adiciones debido a que si se agrega mucho carbón, una porción del hierro que fue añadido para dar FeS y FeO pueden ser carbotérmicamente reducidos a hierro metálico. Aunque en la figura 5.24 se tiene que el máximo en la recuperación de plomo está entre 2.5 y 4 de la relación de Carbono con respecto al Plomo de entrada, al tener un exceso de carbono se aumentaría el contenido de hierro metálico y se llegaría a tener carbono sin consumir, los cuales aumentarían la viscosidad de la escoria [14].

#### 5.4.2 Relación Fe: S

Como ya se mencionó el Hierro actúa como recolector de azufre, por lo tanto es importante conocer la relación correcta de Fe:S para que el hierro recolecte el azufre que está como sulfato o sulfuro de plomo y aumentar la recuperación de plomo metálico.

La reacción 2.3 propuesta por O'Connell requiere una razón molar de 1, sin embargo la reacción 2.1 propuesta por Queneau requiere una razón molar de Fe:S de 0.5.

La razón Fe:S actual de la industria es de 0.89, este dato sale de los datos de las coladas del horno, el cual está entre el rango de relación de Fe:S propuesto por Queneau y O'Connell.

Por lo tanto se simuló la variación de la razón de Fe:S a la entrada del horno para obtener la razón óptima que de un porcentaje de recuperación mayor, esta simulación se realizó con el contenido de C y de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reportados en la operación del horno.

En la figura 5.29 se tiene que es posible aumentar la razón Fe/S debido a que con esto hay un incremento considerable en el porcentaje de recuperación del plomo, este aumento en la recuperación del plomo es debido a que disminuye la cantidad de PbS en el matte y PbS en los polvos, al aumentar la razón Fe/S además de aumentar la recuperación de plomo se disminuye la cantidad de polvos generados. A partir de una razón de Fe/S de 2.5 se tiene un comportamiento asintótico por lo cual se considera que a esta razón es la razón óptima para trabajar esto con el objetivo de no aumentar el contenido de Fe en la entrada del horno teniendo el mayor porcentaje de recuperación.

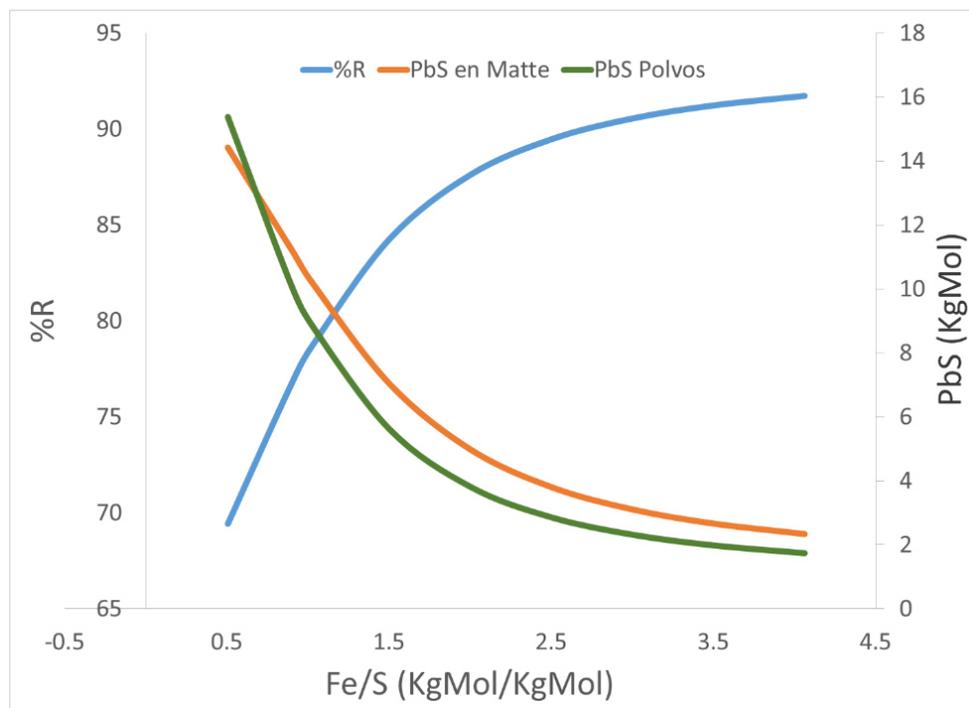


Figura 5. 29 Efecto de la razón Fe/S a la entrada del horno con respecto al porcentaje de recuperación y al contenido de PbS tanto en el matte como en la escoria.

#### 4.4.3 Relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$

Como ya se mencionó anteriormente el carbonato de sodio disminuye el punto de fusión de los compuestos de Fe y puede llegar a actuar como recolector de azufre de la carga cuando hay escases de hierro, es por esto que se estudió la relación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  para obtener una relación para operar el horno.

Queneau et al [11] Muestran en la reacción 2.1 que la razón molar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  es 1 en el caso en el que el carbonato de sodio actuara como recolector de azufre.

La razón de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  actual es de 1.04 la cuál es la razón propuesta por Queneau et al [11]. Se simuló la variación de la razón  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  y se graficó con respecto al porcentaje de recuperación para ver el efecto que se tiene al añadir el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en la carga.

En la figura 5.30 se tiene que la adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no tiene un efecto considerable en la recuperación de plomo debido a que este solo disminuye el punto de fusión de los compuestos de Fe en la zona de carbono en la que se tiene actualmente como se ve en la figura 5.24.

El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en este caso a esa relación de C/Pb el Na solo está como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y solo el Fe actúa como recolector de S, es por eso que al aumentar el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no se tiene un efecto con respecto al % de recuperación.

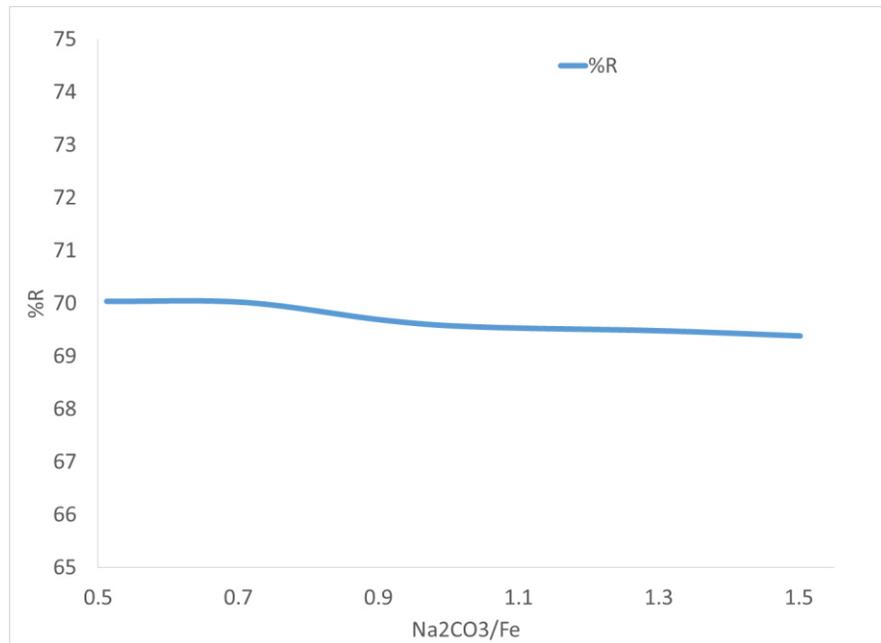


Figura 5. 30 Efecto de la razón de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe con respecto al porcentaje de recuperación de plomo.

A. Lewis and Beutement [15] muestran el diagrama de fases Na<sub>2</sub>S-FeS (Figura 2.3) en el cual tiene que si se trabaja en un radio Na:Fe en la región correcta del diagrama de fases (Menor punto de fusión) puede llegar a ocurrir un enfriamiento en el horno sin que la solidificación de ciertos compuestos comience a ocurrir, y que es necesario ver la razón a la cual se va a trabajar para disminuir el desperdicio de los materiales de entrada, en este caso el carbonato de sodio, el cual se debe de buscar que esté en una relación correcta con el Fe para disminuir el punto de fusión y conseguir una escoria fluida con un contenido menor de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en la carga.

Según el diagrama la región con bajas temperaturas de fusión está entre el 40 y 70% de Fe, por lo tanto el punto para el consumo mínimo de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> asegurando un punto de fusión bajo está a 70% en masa de Fe donde el punto de fusión de los sólidos es aproximadamente 700°C, lo cual es una temperatura baja comparándolo con la temperatura del horno de 1100°C. Se vacía el horno a 1100°C para asegurarse que no haya componentes sólidos y que las reacciones puedan ocurrir.

Por lo tanto la relación  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  óptima es de 0.5mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{molFe}$

Con esto se ve la posibilidad de disminuir el contenido de carbonato de sodio en la carga, asegurando una escoria fluida, no afectando el rendimiento, disminuyendo el desperdicio del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### 4.4.3 Selección de condiciones y adiciones para la optimización del proceso

Mediante los cálculos realizados en las adiciones actuales del proceso se tiene 2 formas de aumentar la recuperación de plomo: aumentando el contenido de Carbono o de Hierro en la carga, debido a esto se quiere ver el efecto de estas dos variables simultáneamente con la recuperación, para así encontrar un punto en la cantidad de C y de Fe donde sea mejor trabajar.

Para esto se realizó un gráfico en 3D (Figura 5.31) donde se tiene la variación de C y de Fe y su efecto en la cantidad de Pb. Los datos están en Kg mol.

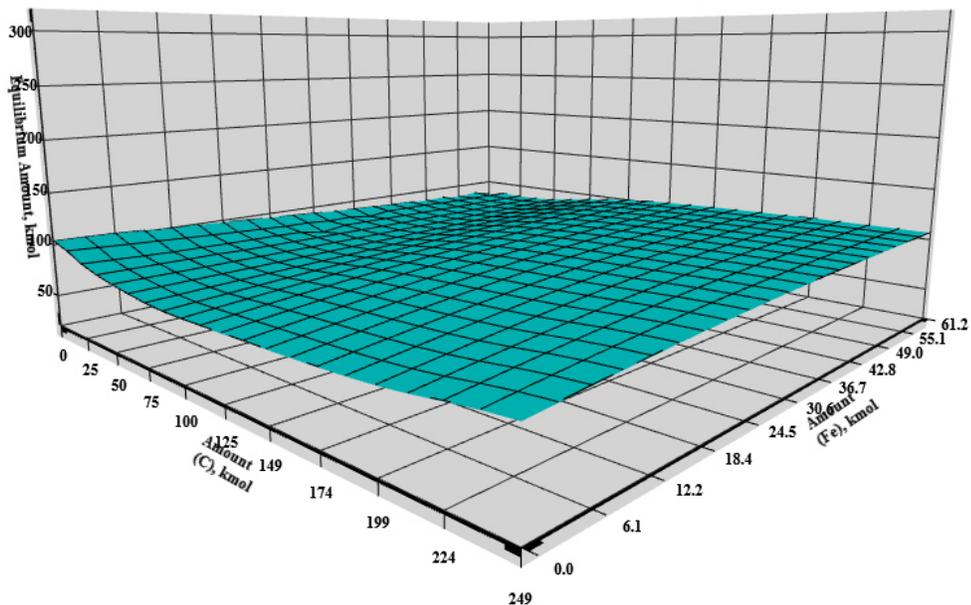


Figura 5. 31 Gráfico en 3D, efecto simultaneo de variación de C y Fe con respecto a la cantidad de Pb en equilibrio. (Kmol)

Con este gráfico se encontró un punto de C y Fe con 190 y 30 Kmol respectivamente para poder tener 105.48kmol de Bullion, los cuales representan un 92.14% de recuperación del total de plomo en la entrada. Con esto se tiene que en este punto se puede aumentar la recuperación actual (76.93%) en un 15.21%. Este aumento en recuperación es posible debido a que se está trabajando en la zona correcta del carbono en donde el hierro y el sodio recolectan la mayor parte de azufre. En la siguiente tabla se muestran la comparación de las relaciones de C y Fe actuales y las sugeridas en la optimización.

*Tabla 5. 14 Comparación de las relaciones de C y Fe actuales y las sugeridas en la optimización.*

	<b>C/Pb (kmol/kmol)</b>		<b>Fe/Pb (kmol/kmol)</b>
<b>Actual</b>	0.23	<b>Actual</b>	0.245
<b>Sugerida</b>	1.65	<b>Sugerida</b>	0.262

Con esto además de subir el 15.21% la recuperación de Pb, se tiene que hay una disminución de Pb en la escoria en un 65.81% y un 45.53% de disminución de polvos generados.

La adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es de 0.5mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /mol Fe, esto de acuerdo al diagrama de Lewis y Beatument mencionado anteriormente. La relación actual es de 0.58  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /Fe.

#### 5.4.4 Diagrama de Yasawa

Clásicamente, la metalurgia del plomo ha sido explicada con la ayuda de diagramas de potencial de  $\log p\text{O}_2$ -  $\log p\text{S}_2$ , el cuál es comúnmente llamado como diagrama de Yasawa. Este diagrama está en función de la presión parcial de azufre y de oxígeno y representa las fases en equilibrio que se esperan.

Se elaboró el diagrama de Yasawa del sistema Pb-Fe-Na-O-S a una temperatura de 1100°C.

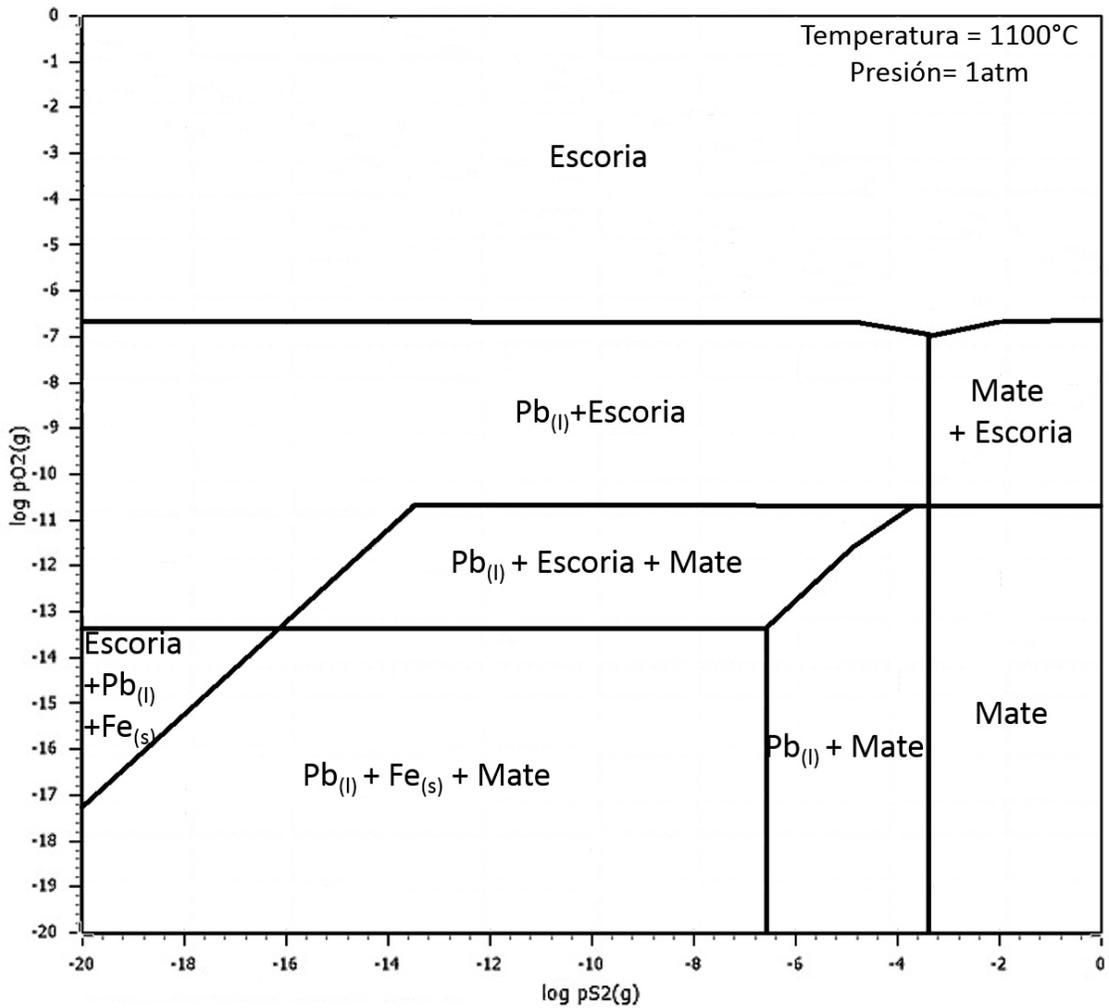


Figura 4. 32 Diagrama de Yasawa para el sistema Pb-Fe-Na-O-S a 1100°C

En la figura 4.40 se ve que hay solo un área donde el plomo líquido, mate y escoria coexisten, esta es el área en donde el horno puede operar. Arnout et al [25] realizaron un diagrama similar a 1200°C para el mismo sistema, ellos comentan que las relaciones y composiciones del plomo, mate y escoria no son constantes en los diferentes lugares del área donde coexiste el Plomo la escoria y el mate.

- En la parte izquierda (bajo  $pS_2$  y  $pO_2$ ), la cantidad de mate y escoria es baja así también como PbS y PbO. Hay poco contenido de S en el plomo líquido y poca presión de  $SO_2$ .
- En la parte derecha (alta  $pS_2$  y  $pO_2$ ) hay solo una cantidad pequeña de plomo líquido el cual tiene un alto contenido de azufre. Aquí hay más cantidad de mate y escoria, el cual contiene una alta fracción de PbS y PbO respectivamente.

Las variables como PbO en la escoria y PbS en el mate pueden ser utilizadas industrialmente para monitorear en donde la situación del proceso se localiza.

## CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten llegar a las siguientes conclusiones generales.

Las escorias de producción de plomo secundario en un horno rotatorio corto están compuestas principalmente por Fe, Na y S, rondando alrededor del 15-20%, hay poca cantidad de carbono en las escorias lo que sugiere deficiencia de este en las adiciones. La cantidad de plomo varía en las escorias de carga de pasta y plomo metálico (4.1% promedio) y las escorias de Dross y Pasta (0.35%)

Por medio de DRX se pudo encontrar que el compuesto mayoritario en las escorias es la Erdita, también se encontró FeS, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (el cuál se forma adentro del horno, no es el mismo de las adiciones), como compuestos de plomo se encontró PbS y PbSO<sub>4</sub>.

En SEM se pudieron apreciar estructuras tipo agujas las cuales en los extremos de dichas agujas pertenecen al compuesto NaFeS<sub>2</sub> el cual al interactuar con el medio ambiente pasa a formar la erdita desde el centro de estas agujas formando el tipo de estructuras señaladas.

En base al balance de materia el mate y la escoria representa un total del 22% de la materia de salida. Con el balance de energía se tiene que la mayoría de

las reacciones que ocurren en el horno son endotérmicas, requiriendo un 41.3% del calor producido en el quemador, hay unas pérdidas de calor alrededor del 17.2% las cuales son consistentes en base a la experiencia del operador. Los gases se llevan una gran cantidad de calor, alrededor del 24%.

En la simulación del horno se obtuvo porcentajes de errores muy bajos (1-4%) comparándolo con la producción de plomo en el horno industrial.

Se encontró que existen dos zonas en el gráfico al variar el carbono, en la primera zona baja la recuperación de plomo debido a la formación de PbS, en la segunda zona aumenta la recuperación de plomo debido a que el Fe y el Na actúan como recolectores de azufre. Actualmente el horno industrial se encuentra en la primera zona con un C/Pb de 0.23.

Es posible aumentar la recuperación de Pb aumentando el contenido de C o de Fe en la carga, se vió este efecto en un diagrama en 3D el cual se encontró la cantidad de C y de Fe correcta para aumentar la recuperación de plomo actual un 15.21%. La relación C/Pb sugerida es de 1.65, la relación C/Fe actual es de 0.245 y la relación sugerida es de 0.262 lo cual hace que se obtenga una recuperación de plomo de 92.14%, disminuyendo con esto un 65.81% del plomo en la escoria y mate y reduciendo un 45.43% la cantidad de polvos generados.

Con la obtención del diagrama de Yasawa (Presiones parciales de  $O_2$  y  $S_2$ ) se tienen una zona donde coexiste la fase Bullion, mate y escoria, es esta área donde se debe operar el horno. Dentro de esta área varía la cantidad de Bullion y la concentración de PbO y PbS en la escoria y el mate respectivamente.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] "International Lead and Zinc study group," [Online]. Available: <http://www.ilzsg.org>.
- [2] P. F. d. P. a. Ambiente, "Norma oficial mexicana NOM-052-ECOL-93, que establece las características de los residuos peligrosos, el estado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.," Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 1993.
- [3] A. Ballester and J. V. L. F. Sancho, METALURGIA EXTRACTIVA: PROCESOS DE OBTENCION (VOL. II), Sintesis, 2000.
- [4] P. D. Larsen, "Uc Davis Chemwiki," [Online]. Available: <http://chemwiki.ucdavis.edu/>. [Accessed 29 05 2016].
- [5] M. Paoliello and A. Chasin, "Exotoxicología do chumbo e seus compostos," *Cadernos de Referencia Ambiental*, 2001.
- [6] Daisa, "Daisa Baterías," [Online]. Available: <http://daisabaterias.es/>. [Accessed 29 05 2016].

- [7] Alibaba, "Shenzhen San Lan Technologies Co. Ltd," [Online]. Available: <http://www.alibaba.com>. [Accessed 29 05 2016].
- [8] S. L. International, "San Lan International," 19 Abril 2016. [Online]. Available: <http://http://www.san-lan.com/>.
- [9] R. Mbaya, K. Premlall and K. Lonji, "Leaching of spent batteries powder with sodium carbonate and carbon dioxide," *International conference on chemical processes and enviromental issues*, 2012.
- [10] G. Meneguetti, Reducao do impacto ambiental da escória de obtencao de chumbo por via secundária, Porto Alegre, Brasil, 2006.
- [11] P. Queneau, D. Cregar and D. Mickey, "Optimizing matte and composition in rotary furnace smelting of leady residues," *Primary and secondary lead procesing*, 1989.
- [12] L. O'Connel and E. al, "The distribution of impurities during soda ash smelting of battery residue.," *Primary and secondary lead processing*, pp. 195-208, 1989.
- [13] H. Forrrest and J. Wilson, "Lead recycling utilizing short rotary furnaces.," *Minerals, Metals and Materials*, 1990.
- [14] A. Guerrero, A. Romero, R. Morales and F. Chavez, "Thermodynamic analysis of the soda ash smelting of lead acid battery residue in a rotary

furnace," *Canadian Metallurgical Quarterly*, pp. 121-130, 1996.

- [15] A. E. Lewis and C. Beautement, "Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining," *Waste management*, 2001.
- [16] J. Moore, "Chemical Metallurgy," *London Butterworths*, p. 435, 1981.
- [17] A. Lewis and A. Hugo, "Characterization and batch testing of a secondary lead slag," *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 365-370, 2000.
- [18] a. Lassin, P. Piantone, A. Burnol, F. Bódenan, L. Chateae, C. Lerouge, C. Crouzet, D. Guyonnet and L. Bailly, "Reactivity of waste generated during lead recycling; an integrated study," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 430-437, 2006.
- [19] G. Meneghetti and T. W. K. Mendes, "Reduction in toxicity and generation of slag in secondary lead process," *Journal of cleaner production*, pp. 1096-1103, 2011.
- [20] S. Korla, "Materials and energy balance in metallurgical processes".
- [21] L. Baker, A. Pierce and K. Luks, "Gibbs energy analysis of phase equilibria," *Society of petroleum engineers of AIME* , 1982.

- [22] H. Zhang, A. Bonilla-Petriciolet and G. Rangaiah, "A review on global optimization methods for phase equilibrium modeling and calculations," *The Open Thermodynamics*, pp. 71-92, 2011.
- [23] S. Shabbar and I. Janajreh, "Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method," *Energy conversion and management*, pp. 755-763, 2013.
- [24] A. Lassin, P. Piantone, C. Crouzet, F. Bodénan and P. Blanc, "Estimated thermodynamic properties of NaFeS<sub>2</sub> and erdite," *Elsevier*, pp. 14-24, 2014.
- [25] S. Arnaut, E. Nagels and B. Blanpain, "Thermodynamics of lead recycling," *Thermodynamics of lead recycling*, 2011.

# ANEXOS

## Carga 295

Entradas				Salidas					
Carga metálica		%	Kg/KgPb entrada		%	Kg/KgPb entrada			
Pb metálico	8054	Kg	19.02	0.33	Bullion	18056	Kg	0.43	0.75
Pasta	21272	Kg	50.24	0.88	Matte	5002	Kg	0.12	0.21
Dross	0	Kg	0.00	0.00	Escoria	4023	Kg	0.10	0.17
<b>Adiciones</b>		Kg	0.00	0.00	Gases	11309	Kg	0.27	0.47
Viruta	1568	Kg	3.70	0.06	Polvos	3949	Kg	0.09	0.16
Cascarilla	575	Kg	1.36	0.02		42338	Kg		
Na2CO3 denso	1377	Kg	3.25	0.06					
Na2CO3 gris	1374	Kg	3.25	0.06					
Antracita	1314	Kg	3.10	0.05					
<b>Quemador</b>			0.00						
Oxígeno	3384	Kg	7.99	0.14					
Gas Natural	1334	Kg	3.15	0.06					
Aire	0	Kg	0.00	0.00					
Aire de infiltración	1987	Kg	4.69	0.08					
<b>Pérdidas de refractario</b>	100	Kg	0.24	0.00					
	42338	Kg							

Figura 5. 23 Resultados balance de materia carga 295.

Entradas				Salidas			
Quemador	-20049.06	KWh		Bullion	874.76	KWh	4.4 %
Total	-20049.06	KWh	100 %	Matte	680.32	KWh	3.4 %
				Escoria	1791.84	KWh	8.9 %
				Gases	4937.80	KWh	24.6 %
				Polvos	97.96	KWh	0.5 %
				Reacciones químicas	8722.19	KWh	43.5 %
				Pérdidas	2944.185	KWh	14.7 %
				Total	20049.06	KWh	

Figura 5. 24 Resultados balance de energía carga 295

Bullion	%	Matte	%	Escoria	%	Gases	%	Polvos	%
Pb	100	PbS	59.1	PbO	0.6	CO	17.9	Pb	14.9
		FeS	40.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	CO <sub>2</sub>	27.8	PbO	14.9
		Na <sub>2</sub> S	0.6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.5	N <sub>2</sub>	13.3	PbS	70.3
				Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	63.5	H <sub>2</sub> O	41.1		
				FeO	18.7				
				Fe	2.8				
				NaCl	0.7				
				SiO <sub>2</sub>	5.0				
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1				
				CaO	0.7				
				MgO	1.4				
				Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5				
				Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.2				

Figura 5. 25 Composición de las fases a la salida, carga 295

## Carga 296

Entradas					Salidas				
Carga metálica			%	Kg/KgPb entrada			%	Kg/KgPb entrada	
Pb metálico	8015	Kg	19.12	0.34	Bullion	17673	Kg	0.42	0.74
Pasta	21019	Kg	50.14	0.88	Matte	4953	Kg	0.12	0.21
Dross	0	Kg	0.00	0.00	Escoria	3978	Kg	0.09	0.17
<b>Adiciones</b>		Kg	0.00	0.00	Gases	11254	Kg	0.27	0.47
Viruta	1568	Kg	3.74	0.07	Polvos	4062	Kg	0.10	0.17
Cascarilla	515	Kg	1.23	0.02		41920	Kg		
Na2CO3 denso	1345	Kg	3.21	0.06					
Na2CO3 gris	1357	Kg	3.24	0.06					
Antracita	1224	Kg	2.92	0.05					
<b>Quemador</b>			0.00						
Oxígeno	3409	Kg	8.13	0.14					
Gas Natural	1349	Kg	3.22	0.06					
Aire	0	Kg	0.00	0.00					
<b>Aire de infiltración</b>	2019	Kg	4.82	0.08					
<b>Pérdidas de refractario</b>	100	Kg	0.24	0.00					
	41920	Kg							

Figura 5. 26 Resultados balance de materia carga 296

Entradas				Salidas			
Quemador	-20049.06	KWh		Bullion	856.23	KWh	4.3 %
<b>Total</b>	-20049.06	KWh	100 %	Matte	665.77	KWh	3.3 %
				Escoria	1760.89	KWh	8.8 %
				Gases	4934.56	KWh	24.6 %
				Polvos	96.98	KWh	0.5 %
				Reacciones químicas	8692.58	KWh	43.4 %
				Pérdidas	3042.045	KWh	15.2 %
				<b>Total</b>	<b>20049.06</b>	<b>KWh</b>	

Figura 5. 27 Resultados balance de energía carga 296

Bullion	%	Matte	%	Escoria	%	Gases	%	Polvos	%
Pb	100	PbS	61.0	PbO	0.7	CO	16.6	Pb	14.3
		FeS	38.4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	CO <sub>2</sub>	28.2	PbO	14.3
		Na <sub>2</sub> S	0.6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.0	N <sub>2</sub>	13.5	PbS	71.4
				Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62.3	H <sub>2</sub> O	41.6		
				FeO	19.1				
				Fe	2.6				
				NaCl	0.7				
				SiO <sub>2</sub>	4.7				
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0				
				CaO	0.6				
				MgO	1.5				
				Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5				
				Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.8				

Figura 5. 28 Composición de las fases a la salida, carga 296

## Carga 298

Entradas					Salidas				
Carga metálica			%	Kg/KgPb entrada			%	Kg/KgPb entrada	
Pb metálico	8356	Kg	<b>19.78</b>	0.34	<b>Bullion</b>	18602	Kg	<b>0.44</b>	0.77
Pasta	21038	Kg	<b>49.80</b>	0.87	<b>Matte</b>	5013	Kg	<b>0.12</b>	0.21
Dross	0	Kg	<b>0.00</b>	0.00	<b>Escoria</b>	4151	Kg	<b>0.10</b>	0.17
<b>Adiciones</b>			<b>0.00</b>	0.00	<b>Gases</b>	10896	Kg	<b>0.26</b>	0.45
Viruta	1703	Kg	<b>4.03</b>	0.07	<b>Polvos</b>	3586	Kg	<b>0.08</b>	0.15
Cascarilla	536	Kg	<b>1.27</b>	0.02		<b>42248</b>	<b>Kg</b>		
Na2CO3 denso	1455	Kg	<b>3.44</b>	0.06					
Na2CO3 gris	1437	Kg	<b>3.40</b>	0.06					
Antracita	1464	Kg	<b>3.47</b>	0.06					
<b>Quemador</b>			<b>0.00</b>						
Oxígeno	3103	Kg	<b>7.35</b>	0.13					
Gas Natural	1226	Kg	<b>2.90</b>	0.05					
Aire	0	Kg	<b>0.00</b>	0.00					
<b>Aire de infiltración</b>	1830	Kg	<b>4.33</b>	0.08					
<b>Pérdidas de refractario</b>	100	Kg	<b>0.24</b>	0.00					
	<b>42248</b>	<b>Kg</b>							

Figura 5. 29 Resultados balance de materia carga 298

Entradas					Salidas				
<b>Quemador</b>	-20049.06	KWh			<b>Bullion</b>	901.23	KWh	<b>4.5</b>	%
<b>Total</b>	<b>-20049.06</b>	<b>KWh</b>	<b>100</b>	%	<b>Matte</b>	703.61	KWh	<b>3.5</b>	%
					<b>Escoria</b>	1871.24	KWh	<b>9.3</b>	%
					<b>Gases</b>	4705.26	KWh	<b>23.5</b>	%
					<b>Polvos</b>	98.18	KWh	<b>0.5</b>	%
					<b>Reacciones químicas</b>	8447.38	KWh	<b>42.1</b>	%
					<b>Pérdidas</b>	3322.161	KWh	<b>16.6</b>	%
					<b>Total</b>	<b>20049.06</b>	<b>KWh</b>		

Figura 5. 30 Resultados balance de energía carga 298

Bullion	%	Matte	%	Escoria	%	Gases	%	Polvos	%
<b>Pb</b>	100	<b>PbS</b>	55.2	<b>PbO</b>	0.5	<b>CO</b>	21.1	<b>Pb</b>	16.4
		<b>FeS</b>	44.1	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.2	<b>CO<sub>2</sub></b>	26.8	<b>PbO</b>	16.4
		<b>Na<sub>2</sub>S</b>	0.7	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	1.5	<b>N<sub>2</sub></b>	12.7	<b>PbS</b>	67.2
				<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	65.6	<b>H<sub>2</sub>O</b>	39.4		
				<b>FeO</b>	17.3				
				<b>Fe</b>	3.3				
				<b>NaCl</b>	0.7				
				<b>SiO<sub>2</sub></b>	5.3				
				<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.3				
				<b>CaO</b>	0.7				
				<b>MgO</b>	1.4				
				<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.5				
				<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0.6				

Figura 5. 31 Composición de las fases a la salida, carga 298