

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS OPERACIONALES EN
LA ETAPA DE REDUCCIÓN DE HIERRO FÉRRICO EN UN
PROCESO DE GOETHITA MEDIANTE EL USO DE DISEÑO
DE EXPERIMENTOS”**

INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERA QUÍMICA

POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACIÓN DE CONOCIMIENTOS

PRESENTADO POR:

KARLA ALESSANDRA BARBA BEZZUBIKOFF

LIMA – PERÚ

2013

RESUMEN

El presente informe de suficiencia aplica el diseño de experimentos en la etapa de Reducción de Hierro Férrico en un proceso de Goethita para una Refinería de Zinc. Tiene por objetivo optimizar parámetros operacionales, a fin de lograr la máxima eficiencia de reducción.

En un proceso Goethita, la reducción del hierro férrico en la etapa de Reducción Ácida es de vital importancia para evitar la precipitación excesiva de hidróxido férrico en la etapa de Goethita con lo que la separación sólido-líquido no se llevaría a cabo eficientemente, impactando directamente a la recuperación de zinc. Dicha reducción también es importante, si en el circuito hidrometalúrgico se incluye la etapa de Precipitación de Indio, ya que una baja concentración de hierro férrico minimiza la carga de hierro que va para el circuito de recuperación de indio y maximiza la ley del residuo de precipitación de indio.

Los parámetros operacionales a optimizar en el presente trabajo, son parámetros que impactan en el resultado esperado como la temperatura, el tiempo de residencia y la granulometría del concentrado. Es por ello, la importancia de conocer cuáles son los valores óptimos para trabajar. Cabe mencionar que los rangos elegidos en el presente informe son valores obtenidos de manuales de operación, así como también valores mínimos y máximos que se tienen en planta como es el caso de la granulometría del concentrado.

El uso de herramientas estadísticas de la mano con pruebas experimentales nos permite llegar a resultados óptimos, mejorando procesos y conociendo el comportamiento del proceso bajo ciertas condiciones. Es de suma importancia que luego de haber llegado a una optimización, estos parámetros estén incluidos en un patrón de proceso y en un procedimiento operacional con el fin de estandarizar la operación y garantizar los resultados.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES	5
1.2. JUSTIFICACIÓN E IMPACTO	6
1.3. ÁREA DE INVESTIGACIÓN	7
1.4. COBERTURA Y/O EMPRESA	7

II. DESARROLLO DE CONCEPTOS Y TÉCNICAS

2.1. HIDROMETALURGIA DEL ZINC: PROCESOS GOETHITA.	
2.1.1. Etapas para obtención de zinc: Proceso Goethita	10
2.1.2. Comportamiento de Hierro en el Proceso	16
2.1.3. Variables que impactan en la Reducción del Hierro Férrico	18
2.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	
2.2.1. Diseños de experimentos factoriales	21
2.2.1.1. Experimentos factoriales 2^k	22

III. DISEÑO DE EXPERIMENTO PARA LA OPTIMIZACIÓN

3.1. DEFINICIÓN DEL DISEÑO	25
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	28

IV. RESULTADOS

4.1. INTERPRETACION DE RESULTADOS	29
4.2. MODELO DE OPTIMIZACIÓN	34

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
5.1. CONCLUSIONES	37
5.2. RECOMENDACIONES	38
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

La obtención de zinc metálico consta básicamente de tres etapas lixiviación, purificación y electrólisis.

Mediante la lixiviación se disuelve la calcina, el óxido de zinc, en una disolución diluida de ácido sulfúrico, la cual tiene una acidez que varía en un rango de 190 a 210 g/l. Esta concentración de ácido sólo permiten disolver el óxido de zinc (ZnO), quedando las ferritas formadas en la calcina producto de la tostación no atacadas ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

El proceso se lleva a cabo en una serie de reactores con tanques abiertos, recipientes cerrados y recipientes a presión, o una combinación de los mismos. Durante el proceso se disuelven otros metales, que se eliminan tras la lixiviación.

Para mejorar la recuperación del zinc y evitar así pérdidas de metal se efectúa la lixiviación ácida caliente. Bajo estas condiciones, no sólo se disuelve el zinc sino también el hierro asociado a la ferrita de zinc, obteniéndose una solución rica en zinc que contiene entre 15-30 g/l de hierro (principalmente en forma férrica) que debe ser eliminado de la misma.

El hierro es la principal impureza y se precipita en 3 formas principales por vía hidrometalúrgica: Jarosita, Goethita y Hematita. En un proceso Goetita que considere producción de Indio, la etapa de reducción del ión férrico, surge de la necesidad de obtener una baja concentración de hierro férrico para maximizar la ley del residuo de precipitación de indio y así minimizar la carga de hierro que va para el circuito de recuperación de indio. Además de ello, una baja concentración de hierro férrico es deseable para evitar la precipitación excesiva de de hidróxido

férrico en la etapa de Goetita, la cual origina características indeseables en la separación sólido-líquido en dicha etapa impactando directamente a la recuperación de Zinc.

La reacción química principal en esta etapa es



La reducción química del hierro férrico se logra mezclando la solución de la lixiviación caliente con pulpa de concentrado de zinc (sulfuro de zinc). Los parámetros a controlar en dicha etapa es la temperatura de la reacción, el tiempo de residencia y la granulometría de los concentrados.

1.2 Justificación e impacto

El objetivo de este trabajo es establecer los parámetros operacionales óptimos con los que se logre obtener una eficiente reducción del ión férrico en la etapa de Reducción Ácida del proceso Goethita a fin de alcanzar los niveles de recuperación de Indio y Zinc deseados. La herramienta a emplear es el Diseño de Experimentos empleando el software Minitab para ello.

Teniendo en cuenta el impacto que la Recuperación de Zinc (el incremento de 1% en la recuperación de zinc representa alrededor de 0.5 MMUS\$) y la producción de indio tiene en las ganancias de una Refinería de Zinc, el control de estos parámetros es de suma importancia.

1.3 Área de investigación

El área de investigación del presente trabajo es el área de producción (operaciones) y al área de procesos e investigación ya que se realizarán pruebas en planta piloto con el fin de optimizar los parámetros operacionales.

1.4 Cobertura y/o Empresa

Este trabajo de optimización de parámetros operacionales de la etapa de reducción de hierro férrico sirve de referencia no sólo a las refineries de obtención de zinc por proceso Goethita, sino también a cualquier empresa que requiera conocer la metodología de Diseño de Experimentos para la optimización de parámetros operacionales.

II. DESARROLLO DE CONCEPTOS Y TÉCNICAS

2.1 Hidrometalurgia del Zinc: Proceso Goethita

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que comprende la recuperación de metales valiosos desde los minerales que los contienen usando soluciones líquidas acuosas a temperaturas relativamente bajas. Se basa en lograr lixiviar, concentrar las soluciones en uno a varios de los elementos de interés presentes como iones y finalmente separarlos y aislarlos en forma de metales aprovechando sus propiedades físico-químicas (electroquímicas).

En una refinería de zinc, la lixiviación se refiere a la disolución del zinc desde la calcina donde se encuentra como óxido de zinc o ferrita de zinc, en fase sólida, para pasarla a la fase líquida convertida en sulfato de zinc. Técnicamente es el proceso donde un metal se extrae desde el material que lo contiene disolviéndolo en un solvente acuoso. Además, determina la recuperación de zinc y la separación de los diferentes elementos que vienen junto al zinc en los concentrados tales como Pb/Ag, cobre, cadmio y cobalto. Los óxidos de zinc que provienen de tostación como calcina se transforman en sulfato de zinc para su siguiente paso por la electrólisis hacia su estado final como zinc elemental.

Los objetivos principales del proceso de lixiviación incluyen disolver sustancialmente todo el zinc contenido en la calcina, en una solución de ácido sulfúrico reciclada de la etapa de electrodeposición de zinc. Separar el hierro desde la solución de lixiviación como un residuo sólido de goethita, y obtener una solución factible de someterse a una mayor purificación como etapa previa a la electrodeposición.

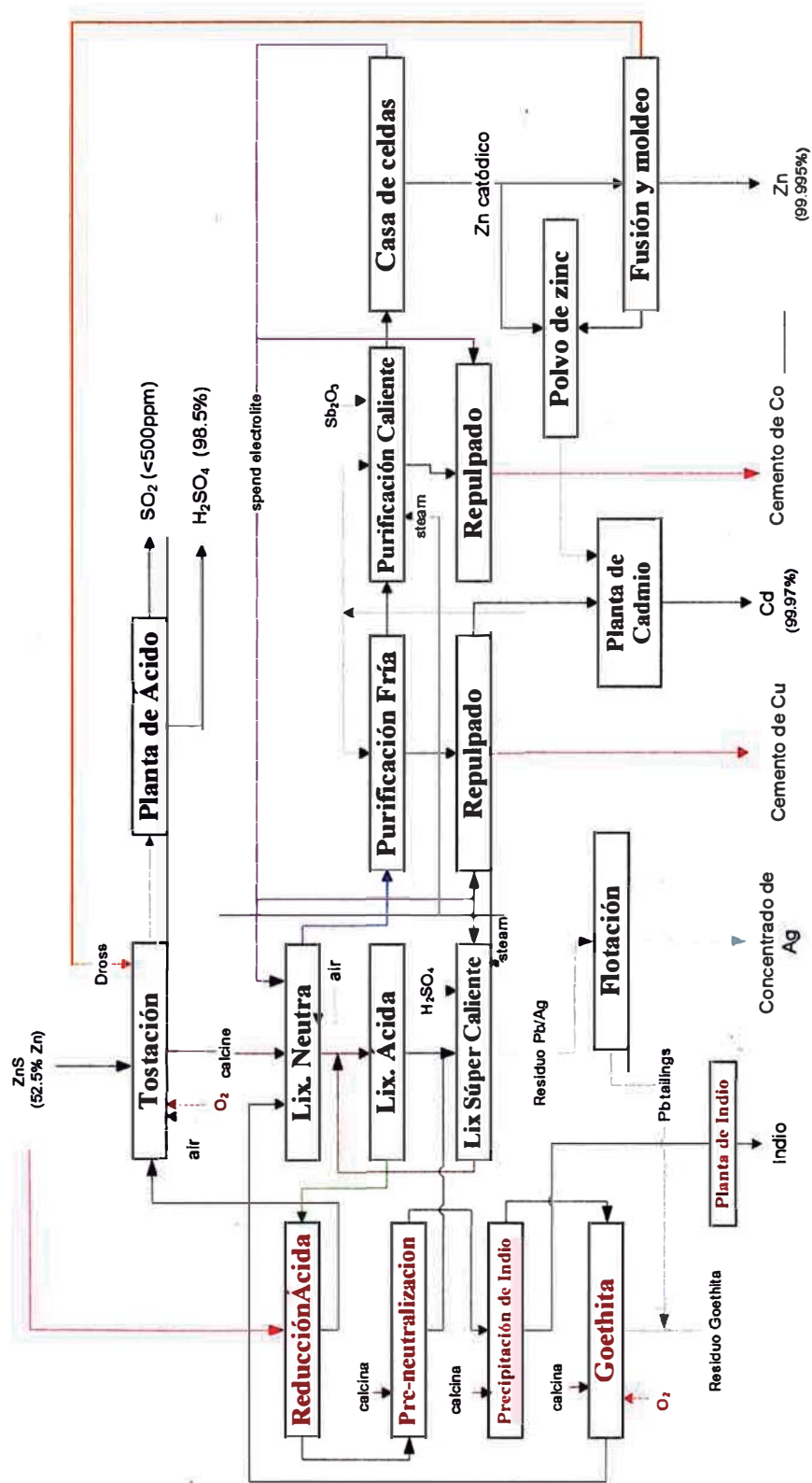


Figura 1. Diagrama de Proceso para la obtención de zinc metálico

2.1.1. Etapas para obtención del zinc: Proceso Goethita

Las etapas principales para la obtención de soluciones de sulfato de zinc, se indican a continuación:

- Lixiviación Neutra
- Lixiviación Ácida
- Lixiviación Súper Caliente
- Reducción Ácida
- Pre-neutralización
- Precipitación de Indio
- Precipitación de Goethita

Lixiviación Neutra

La calcina producida durante la tostación, se alimenta a los tanques de reacción en donde se hace un ataque en presencia de una mezcla de solución ácida de retorno de la electrólisis, conocida como *spent* cuya acidez varía de 190 a 210 g/l, con soluciones provenientes del proceso goethita y otras soluciones que contienen zinc.

Los objetivos de la etapa de lixiviación neutra son:

- Hacer una purificación férrica de elementos perjudiciales a electrólisis, tales como: arsénico, antimonio y germanio.
- Disolver la mayor parte del óxido de zinc desde las calcinas de tostación por acción de la solución ácida de retorno de electrólisis. El

óxido de zinc reacciona rápidamente con ácido sulfúrico contenido en la solución del tanque cabeza, para formar sulfato de zinc y agua.

Reacciones presentes en la lixiviación neutra:



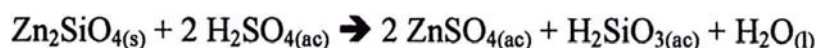
Lixiviación Ácida

Los objetivos de esta etapa son:

- Lixiviar los compuestos de zinc sin reaccionar como las ferritas que no se disolvieron en la Lixiviación Neutra.
- Generar una solución relativamente baja en ácido para posterior procesamiento en los circuitos de la Precipitación de Indio y Precipitación de Goethita.

Para disolver las ferritas de zinc se requiere acidez y temperatura altas. La concentración de ácido en la Lixiviación Súper Caliente es ajustada para mantener la concentración de ácido en Lixiviación Ácida a un mínimo de 30 g/L H₂SO₄. La descarga del espesador de Lixiviación Neutra también contiene pequeñas cantidades de sulfuros sin tostar, que se lixiviarán parcialmente en los circuitos de Lixiviación ácida y Lixiviación súper caliente.

Reacciones presentes en la lixiviación de silicatos y ferritas:



Reacciones presentes en la lixiviación de sulfuros:



Lixiviación Súper Caliente

Los objetivos de esta etapa son:

- Disolver cualquier compuesto de zinc remanente que no fue disuelto en la Lixiviación Ácida.
- Disolver la mayoría de las jarositas que pueden haber precipitado en la Lixiviación Ácida.
- Producir un residuo conteniendo el Plomo/Plata para su posterior tratamiento

Para maximizar la extracción del zinc remanente, se requiere una combinación de acidez alta (120 – 140 g/L H₂SO₄) suministrada por el

electrolito gastado (*spent*) y ácido sulfúrico concentrado. La temperatura requerida para esta etapa es de 95°C, por lo que es necesario la inyección de vapor vivo. La mayoría de las jarositas formadas durante la Lixiviación Ácida también se redisuelven.

Reacción presente en la lixiviación de sulfuros



Reacciones presentes en la lixiviación de ferritas:



Reducción Ácida

Los objetivos de esta etapa son:

- Reducción química de hierro férrico a ferroso en la solución del paso de Lixiviación Caliente. La concentración de objetivo de hierro férrico es menos de 1.0 g/L.
- Producir un residuo de lixiviación lavado y de baja humedad para reciclarlo en el tostador.

La reducción química del hierro férrico se logra mezclando la solución de Lixiviación Caliente con pulpa de concentrado de sulfuro de zinc. La temperatura de este paso se mantiene en un rango de 80°C a 90°C, el ácido libre concuerda con el ácido libre en la solución de Lixiviación Ácida Caliente. La adición de concentrado es en base al valor estequiométrico, llegando a ser 1.5 veces dicho valor a fin de garantizar el Fe^{3+} a la salida de esta etapa.

Reacción presente en la lixiviación de Sulfuros



Pre Neutralización

Los objetivos de esta etapa son:

- Reducir la acidez de la solución para minimizar la cantidad de calcina necesaria para Precipitación de Indio, maximizando así la ley del precipitado de indio.
- En caso que el circuito de Recuperación de Indio esté fuera de línea, el objetivo es reducir la acidez del Rebose de Reducción Ácida para minimizar la cantidad de calcina necesaria para Precipitación de Goethita, minimizando así las pérdidas de zinc sin lixiviar en el residuo de Goethita.

Reacción presente en la lixiviación de óxidos:



Precipitación de Indio

El objetivo de esta etapa es:

- Precipitar el indio soluble proveniente de la etapa de Pre-Neutralización para obtener así un sólido con el mayor contenido de indio posible. Para ello, se debe agregar un agente neutralizante como la calcina para obtener un pH mayor a 3.5, pH en el cual el indio hidroliza y precipita como hidróxido de indio.

Reacción presente en la precipitación de indio:



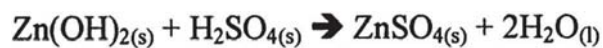
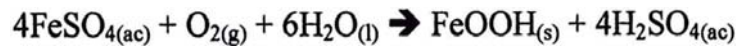
Precipitación de Goethita

El objetivo de esta etapa es:

- Precipitar un residuo de hierro estable para su eliminación. La solución que se alimenta a la Precipitación de Goethita es normalmente el rebose del paso de Precipitación de Indio; en caso de que el circuito de Recuperación de Indio esté fuera de línea, la alimentación para la precipitación de Goethita será el rebose del paso de Pre-neutralización. En ambos casos el hierro soluble en la alimentación estará

sustancialmente en forma de hierro ferroso (Fe^{2+}). Se agrega caliza a los tanques de Precipitación de Goethita con el objetivo de incrementar el pH para mantener el medio requerido ya que en la reacción de precipitación de goethita se forma ácido sulfúrico, además se inyecta oxígeno en los tanques para oxidar el hierro ferroso (Fe^{2+}) a hierro férrico (Fe^{3+}). La oxidación del hierro ferroso en un ambiente de pH alto, promueve la precipitación del hierro como goethita, una forma de residuo de hierro que se asienta, filtra fácilmente y es estable para la eliminación.

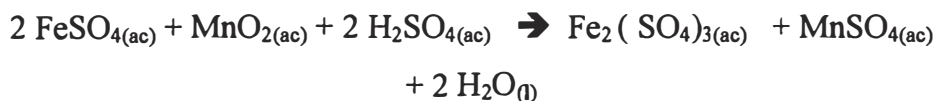
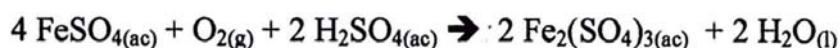
Reacciones presentes en la precipitación de hierro y lixiviación de óxido de zinc:



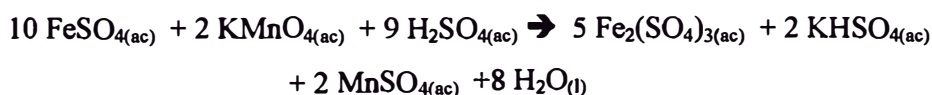
2.1.2. Comportamiento de Hierro en el Proceso

En la Lixiviación Neutra, una parte del hierro se encuentra en estado reducido, sin embargo debe haber suficiente hierro férrico para precipitar adecuadamente: arsénico, antimonio y germanio.

El hierro ferroso que se encuentra en solución tiene que ser oxidado por inyección de aire comprimido o por reacción con MnO_2 (bióxido de Manganeso) conforme a las siguientes reacciones:



Cuando la concentración de hierro ferroso está por encima de 10 ppm, a la salida de lixiviación neutra, excepcionalmente se adiciona solución de KMnO_4 (permanganato de potasio) y la reacción que ocurre es la siguiente:



En el circuito ácido, tanto en la lixiviación ácida como en la lixiviación ácida caliente, el hierro es lixiviado junto a las ferritas y jarositas, obteniendo hierro férrico en la solución, el cual será reducido en la etapa de reducción ácida. El hierro que se encuentra sustancialmente como ferroso a la entrada de la etapa de Goethita, el cual será oxidado a hierro férrico para posteriormente ser precipitado como Goethita.

2.1.3. Variables que impactan en la Reducción del Hierro Férrico

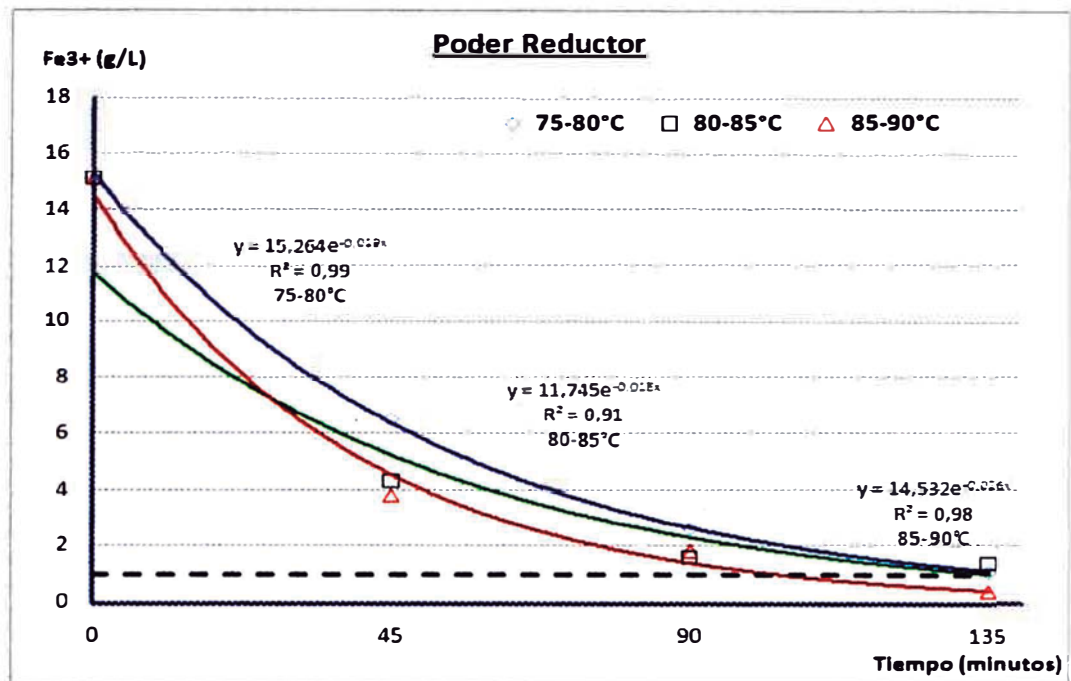
Para proceder a realizar una optimización de parámetros, se debe elegir cuales son las variables a optimizar. Para la etapa de Reducción Ácida, las variables que impactan en la reducción del hierro férrico son las siguientes:

- Temperatura de reacción
- Tiempo de residencia
- Granulometría del concentrado

Estas variables fueron elegidas en base a correlaciones realizadas, mostradas en la gráfica 1 y por conceptos teóricos:

La gráfica 1 muestra el impacto de la temperatura y el tiempo de residencia en el contenido de hierro férrico en la solución. Según el gráfico, se observa una tendencia marcada que a mayor tiempo de residencia se obtiene menor contenido de férrico en la solución, resultado deseable para la operación; de igual modo, al trabajar con mayor temperatura, se obtiene mejores resultados. El impacto de ambas variables en la eficiencia de reducción es directo.

La granulometría ha sido considerada como variable que impacta ya que a una menor granulometría, es decir al tener un concentrado más fino, el área de contacto es mayor y se tendría una reacción más eficiente.



Gráfica 1. Impacto de temperatura y tiempo de residencia en la reacción

2.2 Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos se define como un conjunto de técnicas activas que manipulan el proceso para inducirlo a proporcionar la información que se requiere para mejorarlo. El diseño estadístico de experimentos es la forma más eficaz de hacer pruebas en los procesos. Consiste en determinar las pruebas pertinentes y el método para realizarlas, para obtener datos que al analizarlos estadísticamente se arrojen conclusiones.

El diseño de experimentos es la aplicación del método científico para la generar conocimiento acerca de un sistema o proceso. En el diseño experimental, se planea un conjunto de pruebas experimentales de manera que los datos generados puedan ser analizados estadísticamente para obtener conclusiones válidas y objetivas.

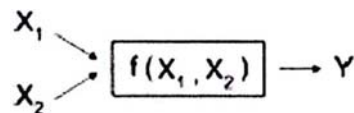
Sir Ronald A. Fisher fue el innovador del uso de los métodos estadísticos en el diseño de experimentos, durante años estuvo a cargo de la estadística y del análisis de datos en la estación experimental Rothamsted en Londres, Inglaterra. Fisher desarrolló y usó por primera vez el análisis de varianza como herramienta primaria para el análisis estadístico en el diseño experimental.

Muchas de las primeras aplicaciones de los métodos del diseño experimental se dieron en el área de la agricultura y ciencias biológicas, sin embargo, las primeras aplicaciones industriales del diseño experimental se hicieron en la década de 1930. Después de la Segunda Guerra Mundial, los métodos del diseño experimental se introdujeron en las industrias químicas y de transformación en Estados Unidos y Europa. La industria de los semiconductores y la electrónica se ha servido también por muchos años y con considerable éxito de los métodos de diseño experimental.

Los métodos de diseño experimental tienen amplia aplicación en muchas disciplinas. En efecto es posible considerar a la experimentación como parte del proceso científico y una de las formas en que aprendemos acerca de la forma en que funcionan los sistemas o procesos. Se realizan experimentos para generar datos a partir del proceso, y entonces se emplea la información del experimento para establecer nuevas conjeturas. Algunas aplicaciones del diseño experimental en el diseño técnico son:

- Evaluación y comparación de diseños básicos
- Evaluación de materiales alternativos
- Selección de parámetros de diseño con el fin de mejorar un sistema

Para obtener éxito en la utilización de esta herramienta, es necesario definir una métrica como por ejemplo una característica de calidad y todos los posibles factores que pueden afectar esta métrica. En seguida, se puede afrontar el problema como un proceso con variables de entrada (x_1 y x_2) y una variable de salida (Y)



Algunas veces lo que ocurre en la práctica es que las configuraciones de las variables de proceso (x_1 y x_2) no son capaces de garantizar que una característica de calidad dada cumpla las especificaciones deseadas, lo que significa crear nuevos costos de retrabajo, problemas al cliente y ello, pone en duda la calidad del producto.

Para corregir la situación, la técnica de Diseño de Experimentos (DOE) contribuye a la obtención de las configuraciones óptimas del proceso, de tal forma que la variable de salida (Y) cumpla con las especificaciones deseadas, mediante la realización de experimentos, colecta de informaciones, creación del modelo estadístico y con esto, optimizar la característica de la calidad.

2.2.1. Diseños de experimentos factoriales

Este tipo de diseño de experimentos es adecuado para estudiar, de forma eficiente y económica, el efecto conjunto de varios factores sobre una variable respuesta de interés.

De un modo general, cada factor podría ser observado en varios niveles, los experimentos más utilizados en las industrias son los experimentos factoriales en que cada factor asume sólo dos niveles, por ejemplo dos valores de temperatura, dos niveles de adición de reactivo y principalmente dos características cualitativas de un determinado factor, por ejemplo una pieza con o sin determinada característica.

Generalmente, se desea comparar el nivel actual de trabajo de un determinado factor con un nuevo nivel de este factor, para verificar si el nivel actual proporciona un buen rendimiento al proceso o se podría obtener mejores resultados empleando el nuevo nivel.

2.2.1.1. Experimentos factoriales 2^k

El diseño de experimentos factoriales 2^k , el más utilizado dentro de la industria, están envueltos k factores, cada uno de ellos presente en apenas dos niveles. Estos constituyen una importante clase de diseño, ampliamente utilizada en función de:

- El número de ensayos involucrados en la realización de los experimentos y por la pequeña cantidad de factores estudiados.
- La región experimental en estos experimentos puede ser restringida, pese a ello, puede indicar tendencias o determinar una mejor o más adecuada dirección para nuevos experimentos.

- Pueden ser aumentados con la inclusión de nuevos niveles y/o nuevos factores cuando fuese necesario realizar una validación más detallada del problema en estudio.

Un diseño factorial completo incluye todas las posibles combinaciones de los factores del experimento. Asimismo, en un diseño aleatorio completo todos los tratamientos posibles deben ser utilizados en el experimento, manteniendo el orden de las corridas.

La aleatorización es esencial para una buena conclusión, pues el experimentador no contempla todas las variables que influyen en el experimento, por lo tanto, de esta manera se garantiza de que un mayor número de variables externas al experimento influyen de manera igual. La aleatorización es un procedimiento que conduce las combinaciones de los niveles de los factores en una secuencia de tratamiento de manera que cada tratamiento tenga la misma oportunidad de ser utilizado en el experimento.

Los diseños de experimentos deben, en lo posible, incluir réplicas. Se debe trabajar con el mayor número de réplicas posibles, pues así se estará utilizando más información sobre el nivel de trabajo. De esta forma, varias pruebas permitirán estimar la varianza de error del experimento e investigar la idoneidad del modelo ajustado. En la medida de lo posible, se debe balancear las combinaciones para un número igual de veces.

El efecto de un factor puede ser definido como el cambio sufrido por la variable respuesta cuando pasamos de un nivel bajo del factor para un nivel más alto.

Si el comportamiento de un factor no es el mismo en los dos niveles de otro factor, se puede decir que existe interacción entre los factores. Matemáticamente, el efecto de la interacción entre dos factores es la mitad de la diferencia entre los efectos de un factor en los niveles de otro factor. La interacción ocurre entre dos o más factores si el efecto de un factor en la respuesta depende del nivel de otros factores.

III. DISEÑO DE EXPERIMENTO PARA LA OPTIMIZACIÓN

3.1. Definición de diseño

Tras tener definidas las variables que impactan el contenido de férrico en la solución de la Reducción Ácida, se procede a fijar los rangos máximos y mínimos de cada variable para poder diseñar el diseño experimental mostrado en la Tabla 1.

Tabla 1. Niveles de los factores a considerar

Variables	Mínimo	Máximo
Tiempo de residencia (min)	90	135
Temperatura (°C)	75	90
Granulometría (u)	64	106

Cabe mencionar que los rangos mínimos y máximos elegidos para el estudio se decidieron en base a consideraciones de diseño.

Una vez establecidos los parámetros, éstos se ingresan al software Minitab para obtener así los arreglos del diseño factorial. Se debe respetar los niveles para cada factor para poder obtener así la optimización del hierro férrico en la solución.

Al analizar tres variables, cada una de ellas con dos niveles, la cantidad de experimentos a realizar es de 8. Cabe mencionar que las pruebas se realizaron por duplicado y con ello, la cantidad de experimentos a realizar es de 16.

Tabla 2. Combinación de parámetros dados por Minitab

Tiempo de residencia (min)	Temperatura (°C)	Granulometría (u)
90	90	106
135	90	64
90	75	106
135	75	64
90	90	106
135	75	106
90	75	64
90	75	106
135	90	106
135	90	64
135	75	106
90	90	64
90	75	64
135	90	106
135	75	64
90	90	64

3.2 Procedimiento experimental

Para realizar la prueba de reducción del hierro férrico, se procedió a realizar los siguientes pasos:

- Calentar 9L de O/F de Lixiviación Ácida 1 (13.35 g/L Fe^{3+}) según la temperatura indicada.
- Adicionar aproximadamente 300 gramos de concentrado húmedo, según la granulometría indicada, (humedad aproximada 10%); 30g/L concentrado base seca.
- Transcurrido el tiempo de residencia indicado, tomar muestra para analizar: Fe total y Fe^{2+} .

Cabe mencionar que los contenidos de Fe^{3+} de las soluciones analizadas, se obtienen de la diferencia del contenido de Fe total y Fe^{2+} .

El método empleado para la determinación del hierro ferroso y hierro total es por volumetría. La determinación se realiza en la misma muestra. Para la determinación de hierro ferroso, la muestra es acidificada con ácido sulfúrico y se titula con solución valorada de permanganato de potasio hasta coloración rosa, lo cual indica que el ión ferroso (Fe^{2+}) se ha oxidado a ión férrico (Fe^{3+}).

Para la determinación de hierro total, la muestra que contiene el hierro como ión férrico (Fe^{3+}) es previamente reducido a ión Ferroso (Fe^{2+}) con granallas de Zinc y titulada con solución valorada de permanganato de potasio hasta coloración rosa pálido permanente.

3.3. Resultados experimentales

Tras realizar los experimentos, se obtuvieron los resultados de Fe^{3+} (g/L) mostrados en la siguiente tabla3.

Tabla 3. Resultados Fe^{3+} obtenidos experimentalmente para cada condición.

Tiempo de residencia (min)	Temperatura (°C)	Granulometría (u)	Fe^{3+} (g/L)
90	90	106	6.94
135	90	64	0.05
90	75	106	5.87
135	75	64	0.13
90	90	106	3.20
135	75	106	4.27
90	75	64	1.74
90	75	106	5.24
135	90	106	1.34
135	90	64	0.15
135	75	106	3.34
90	90	64	0.12
90	75	64	1.74
135	90	106	2.67
135	75	64	0.67
90	90	64	0.93

IV. RESULTADOS

4.1. Interpretación de resultados

Una vez obtenidos los resultados de la prueba experimental, se procede a ingresar los datos como los niveles de los factores y la variable respuesta al Minitab y a analizar la información con el fin de determinar que variables impactan y cuál es su impacto sobre el contenido de hierro férrico en la solución.

Para realizar la interpretación de los resultados, se procede a colocar como variable de respuesta la eficiencia de reducción, con el fin de tener una variable respuesta que no dependa del contenido de férrico de la solución que ingresa a la etapa. Además se podrá simular el contenido final de férrico de la solución, partiendo de los diferentes niveles de férrico en la solución de alimentación y la eficiencia de reducción producto de trabajar a diferentes condiciones de temperatura, granulometría y tiempo de residencia.

Para el cálculo de eficiencia de reducción se considera el contenido de hierro férrico a reducir, es decir, el perteneciente a la solución de ingreso de la etapa (13.35 g/L) y se toma el análisis de hierro férrico obtenido en la solución de la prueba. Por lo que se obtiene la eficiencia de reducción mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Eficiencia de Reducción} = 1 - \frac{\text{Fe}^{3+}_{(\text{final})}}{\text{Fe}^{3+}_{(\text{inicial})}} \dots \text{Ecuación 1}$$

Donde:

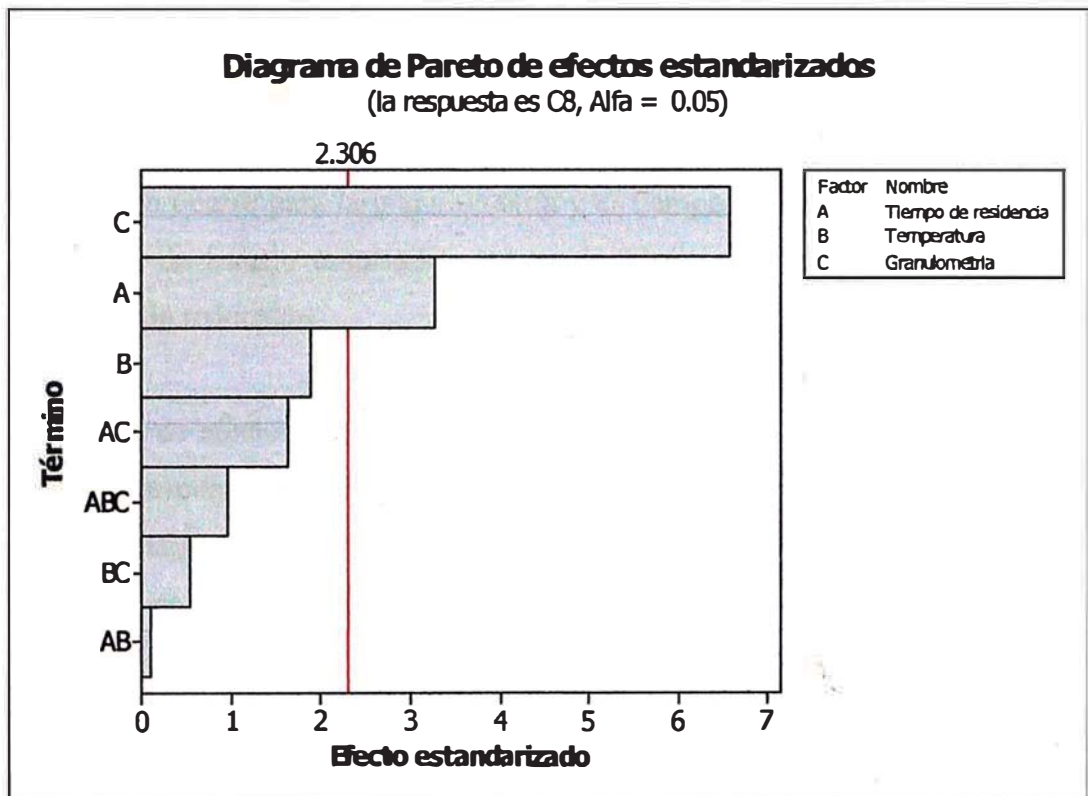
- $Fe^{3+}_{(final)}$: corresponde al contenido de Fe^{3+} en la solución luego de ser sometida a condiciones de prueba.
- $Fe^{3+}_{(inicial)}$: corresponde al contenido de Fe^{3+} en la solución de inicio antes de la prueba.

Tabla 4. Eficiencia de Reducción según los parámetros considerados

Tiempo de residencia (min)	Temperatura (°C)	Granulometría (u)	Fe^{3+} (g/L)	Eficiencia Reducción (%)
90	90	106	6.94	48.1
135	90	64	0.05	99.6
90	75	106	5.87	56.2
135	75	64	0.13	99.0
90	90	106	3.20	76.1
135	75	106	4.27	68.2
90	75	64	1.74	87.3
90	75	106	5.24	57.2
135	90	106	1.34	90.9
135	90	64	0.15	98.9
135	75	106	3.34	75.6
90	90	64	0.12	99.1
90	75	64	1.74	87.7
135	90	106	2.67	80.6
135	75	64	0.67	95.5
90	90	64	0.93	93.2

Para conocer el impacto que tiene la temperatura, la granulometría y el tiempo de residencia en la eficiencia de reducción, se procede a realizar un diagrama de Pareto.

El diagrama de Pareto no sólo nos ayudará a identificar si es que alguna de las variables en estudio impacta en la eficiencia de reducción, sino nos ayudará a identificar si existe impacto debido a las interacciones entre las variables estudiadas.



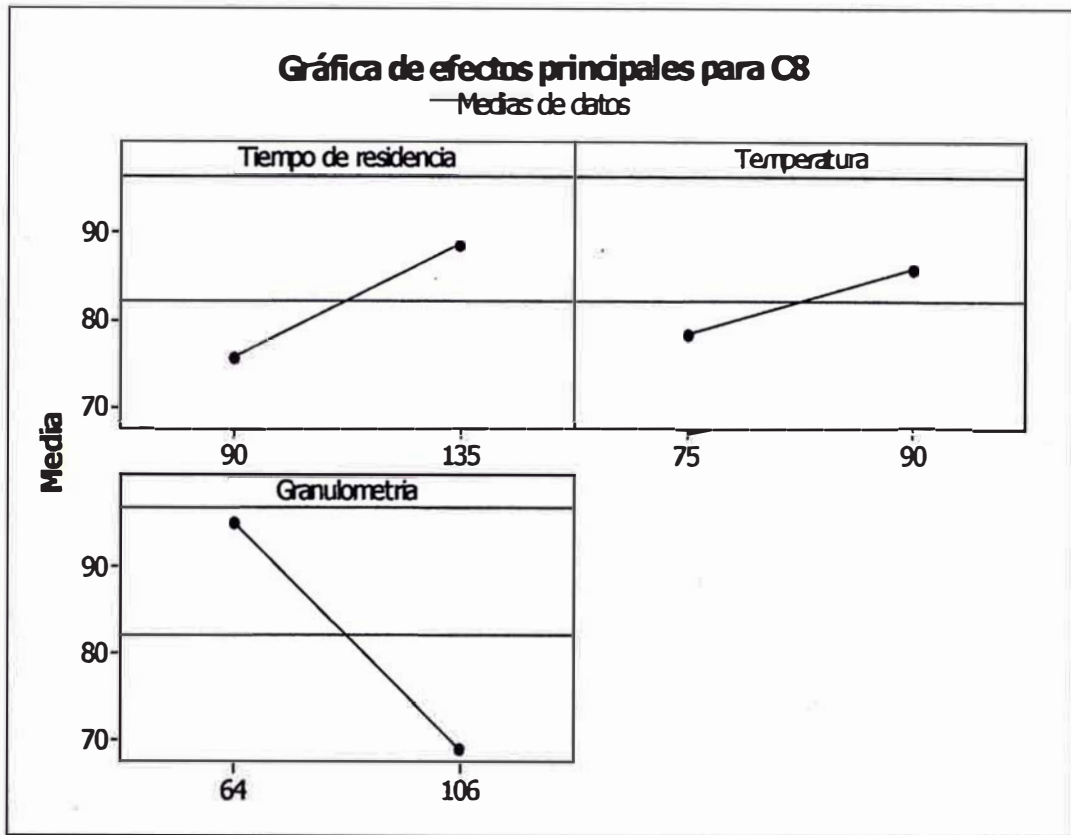
Gráfica 2. Pareto de efecto de las variables de estudio en la eficiencia de reducción

La gráfica 2 nos indica que las variables que tienen un mayor impacto en la eficiencia de reducción son la granulometría y el tiempo de residencia, ya que las barras que las representan sobrepasan el límite de impacto para un nivel de significación de 0.05

La gráfica 2 muestra que tanto la temperatura, así como también los efectos combinados entre la temperatura, granulometría y tiempo de residencia no impactan de manera significativa a la eficiencia de reducción.

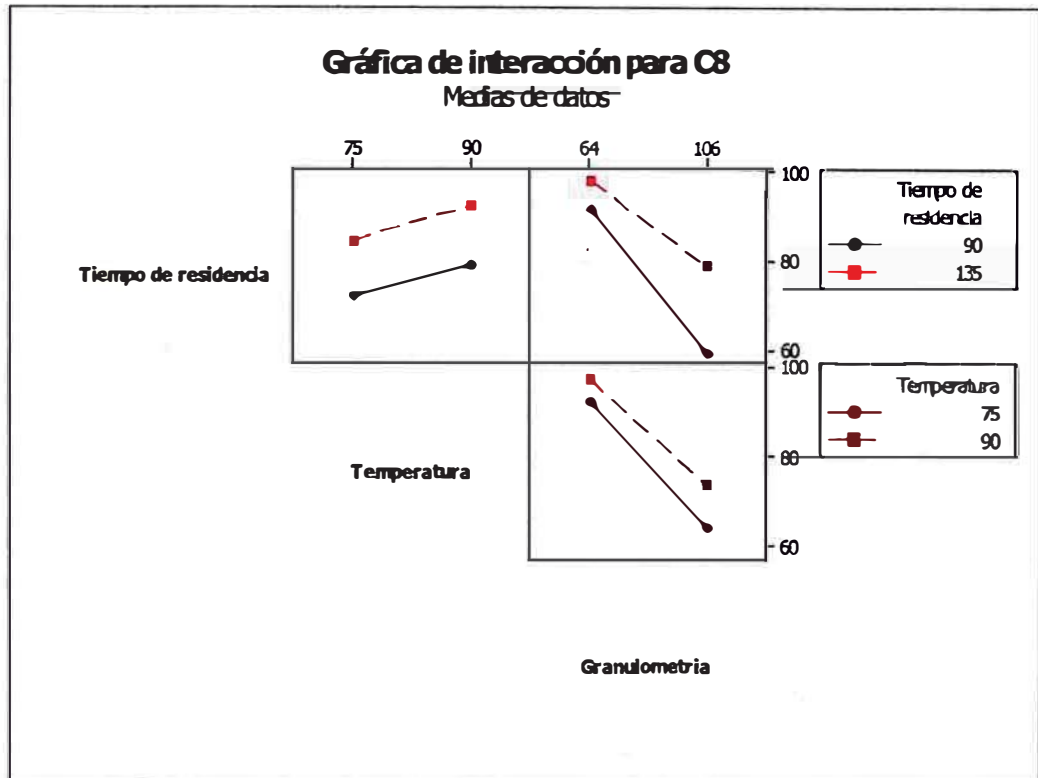
Al analizar dichos resultados, se puede considerar que para los rangos de temperatura en los cuales se realizaron las pruebas experimentales, esta variable no jugaba un rol tan importante, es decir para un rango de trabajo de 75°C a 90°C, no se observa un impacto considerable en la eficiencia de reducción. Todo lo contrario ocurre para la granulometría y el tiempo de residencia, ya que para los rangos de trabajo empleados, estas variables tienen un alto impacto en la eficiencia de reducción.

La gráfica de efectos principales mostrada a continuación (gráfica 3) indica la media de respuesta para cada nivel de las variables analizadas, cuando esta línea es horizontal, se puede decir que no hay efecto principal presente pero cuando esta línea no es horizontal, entonces hay un efecto principal. Por lo que efectivamente al analizar esta gráfica, hay un mayor impacto de los factores tiempo de residencia y granulometría en la eficiencia de reducción. Debido a la pendiente pronunciada que presenta, la granulometría es la variable de mayor impacto, seguida del tiempo de residencia.



Gráfica 3. Gráfica de efectos principales que impactan en la eficiencia de reducción

La gráfica de interacción entre las variables temperatura, granulometría y tiempo de residencia (gráfica 4) nos indica cuando el efecto de un factor depende del nivel de otro factor. Cuando este efecto se da, las líneas presentes en cada cuadrante, se interceptan en algún punto dentro de los niveles considerados. Para los niveles estudiados, se puede observar que no existe interacción entre los factores considerados en el diseño de experimento.

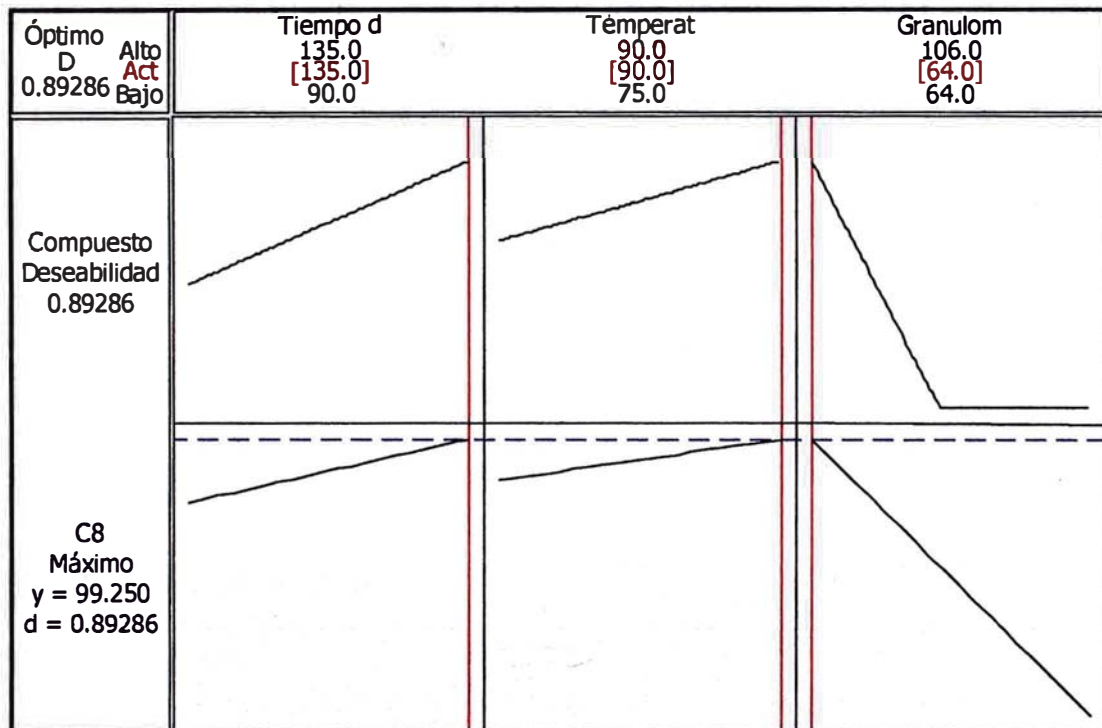


Gráfica 4. Gráfica de interacción entre las variables temperatura, granulometría y tiempo de residencia

4.2 Modelo de Optimización

Tras obtener cualitativamente cual de las variables tiene un mayor impacto sobre la eficiencia de reducción, procedemos a determinar cuantitativamente los parámetros óptimos para una máxima eficiencia de reducción en la etapa de Reducción Ácida. Según el análisis estadístico, los parámetros óptimos son los siguientes:

- Tiempo de residencia: 135 minutos
- Temperatura: 90°C
- Granulometría del concentrado: 64u



Gráfica 5. Gráfica de optimización de la eficiencia de reducción

La gráfica 5 indica cómo las diferentes configuraciones experimentales afectan la respuesta pronosticada en este caso la eficiencia de reducción.

Para los valores antes mencionados de tiempo de residencia, temperatura y granulometría, se tiene una eficiencia de reducción de 99.25%. Cabe mencionar que en el software Minitab, se pueden hacer simulaciones variando las condiciones (ya sea una a la vez o todas al mismo tiempo) de las variables temperatura, granulometría y tiempo de residencia para conocer cuál será el

impacto sobre la variable respuesta que para este trabajo es la eficiencia de reducción.

Para modelar la relación entre la temperatura, la granulometría y el tiempo de residencia con la eficiencia de reducción, procedemos a realizar una regresión obteniendo así la ecuación que más se ajusta a la dependencia de estos parámetros:

$$\text{Eficiencia Reducción} = 61.1 - 0.617*(G) + 0.498*(T) + 0.287*(t)$$

Donde:

G = Granulometría (u)

T= Temperatura (°C)

t= tiempo de residencia (min)

Con un R-sq(adj)= 78.5%,. El R-sq(adj) nos indica que la variación de la eficiencia de reducción se explica en un 78.5% por la interacción a las tres variables analizadas.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Para los niveles de trabajo de las variables estudiadas, se puede concluir que la granulometría y el tiempo de residencia son las variables que más impactan a la eficiencia de reducción, siendo la granulometría la variable de mayor impacto.

En el caso de la temperatura, los niveles de trabajo elegidos mostraron un bajo impacto para la eficiencia de reducción. Lo mismo sucede con las interacciones entre las variables temperatura, tiempo de residencia y granulometría, es decir por ejemplo, el efecto de la temperatura no influye en el efecto que la granulometría genera sobre la eficiencia de reducción.

Al realizar la optimización de los parámetros operacionales en estudio, se obtuvo una eficiencia de reducción de 99.25% para valores de tiempo de residencia de 135 minutos y una granulometría de concentrado de 64u. Con ello se puede comprobar cómo el diseño de experimentos es una poderosa herramienta que ayuda a optimizar procesos dando resultados muy positivos para todo tipo de industria.

El software Minitab da la facilidad, de una vez obtenido el modelo, de poder hacer simulaciones lo cual podría ser muy útil ya que en caso que una de las variables no podría ser replicada en la planta, se podría ver cuál sería el impacto sobre la respuesta y analizar variar el parámetro de una de las variables del proceso con el fin de tener el menor perjuicio.

5.2. Recomendaciones

Se recomienda que al realizar las pruebas experimentales, se tome la solución de proceso suficiente para poder hacer todos los experimentos con la misma, ya que en caso se trabaje con soluciones de días distintos, las condiciones de trabajo como temperatura, contenido de hierro, densidad, entre otros, cambiarían y podrían afectar los resultados obtenidos.

Una vez obtenida la optimización de las variables estudiadas, es recomendable que este trabajo quede registrado en un padrón de proceso y en un procedimiento operacional para garantizar así la preservación del resultado a través del tiempo. De igual manera, es sumamente importante capacitar a las personas involucradas en el proceso, a fin de obtener la misma forma de operar y con ello garantizar así, tener los mismos resultados.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dr. T. J. O’Keefe, Unit Processes in extractive Metallurgy, Módulo 1, Módulo 5, página 317.
2. Montgomery, D.C., Runger, Diseño y análisis de experimentos – Segunda edición, página 1
3. Seta desenvolvimiento gerencial, Entrenamiento Six Sigma – Green Belt, Volumen 2, página 20.
4. Área de capacitación de Refinería Cajamarquilla S.A., Matriz de Proceso Productivo CJM. (2010), Volumen 1, sección Hidrometalúrgia.