



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

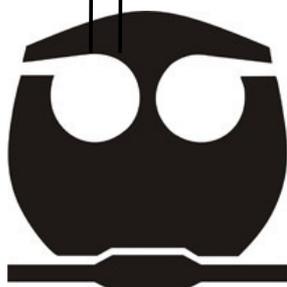
VIABILIDAD DEL USO DEL DESPOJO GALVÁNICO Y LA  
PIROCONVERSIÓN PARA REMOVER HIERRO DE UNA  
PLANTA HIDROMETALÚRGICA DE ZINC

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

**ALBERTO FLORES RIVERA**



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: José Bernardo Hernández Morales

**VOCAL:** Profesor: Alberto Ingalls Cruz

**SECRETARIO:** Profesor: José Antonio Barrera Godínez

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Antonio Huerta Cerdán

**2° SUPLENTE:** Profesor: Rosa Elva Rivera Santillán

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** LABORATORIO 212, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. José Antonio Barrera Godínez

**SUSTENTANTE (S):**

Alberto Flores Rivera

A mis padres, Alberto Flores y Angélica Rivera,  
por que gracias a ustedes me fue posible realizarme profesionalmente

A mis hermanos, Francisco, Alejandro, Raquel y Roberto,  
que creyeron en mi todo este tiempo

Y a Sonia Gabriela,  
compañera incondicional en esta travesía

Con cariño

Nadie puede construirse el puente sobre el cual hayas de pasar el río de la vida; nadie, a no ser tú

**Friedrich Nietzsche**

Ciertamente: así ama un amigo a otro,  
como yo te amo a ti, misteriosa vida.  
Si en ti me alegré o lloré,  
así te amo vida, con tu felicidad y tus  
penas.

Y cuando tú misma hayas de  
aniquilarme  
dejaré tus brazos con dolor;  
con el mismo dolor con el que un amigo  
se aleja del rezago de su amigo.

**Lou Andreas-Salomé**

## **Agradecimientos.**

A la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, que me dio la oportunidad de estudiar en sus aulas y desarrollarme profesionalmente.

A mi padre Albero Flores Cristóbal, por todo el apoyo incondicional otorgado todo este tiempo, y por el sacrificio que hizo para poderme dar la herencia más grande que pudiera tener en la vida: mis estudios.

A mi madre Angélica Rivera García por su comprensión, cariño, apoyo brindado durante este tiempo y por el sacrificio que hizo todo este tiempo para que pudiera terminar mis estudios. Gracias por enseñarme que un gran hombre siempre tiene grandes retos.

Un especial agradecimiento al Dr. José Antonio Barrera Godínez por su apoyo, paciencia y asesoramiento en la realización de este trabajo.

Al Dr. José Bernardo Hernández Morales y al M.C. Alberto Ingalls Cruz por sus comentarios hechos en este trabajo, que fueron de gran utilidad para la finalización del mismo.

A la DGAPA-UNAM, proyecto PAPIIT (2010) Generación de Óxido Férrico a Partir de Electrólitos de Zinc Impuros, clave IN106509-3, por el software y la beca de conclusión de tesis otorgadas para realizar este trabajo.

Al M. C. Antonio Huerta Cerdán, por su contagio de optimismo, amistad, consejos durante la carrera y por darme la oportunidad de realizar mis prácticas profesionales en Grupo Peñoles que fueron de gran utilidad para mi experiencia y formación profesional.

A Sonia Gabriela, por su cariño, apoyo y comprensión durante la carrera. Gracias por comprenderme y escucharme en los momentos más difíciles de la carrera y por compartir parte de tu vida conmigo.

A mis hermanos, Alejandro, Raquel, Francisco y Roberto, por que gracias a sus experiencias y consejos, pude crecer y ser la persona que soy ahora.

Un especial agradecimiento a mi hermano Francisco por entenderme, escucharme, apoyarme durante todo este tiempo y por que nunca dejaste de creer en mi, a pesar de las dificultades que se tuvieron en casa.

A Daniel Maldonado por su amistad y comprensión. Gracias por compartir gustos literarios y musicales, los cuales nos han unido todo este tiempo.

A Noé Carpio, por su amistad brindada en estos años y por compartir experiencias inolvidables, así como gustos musicales.

A Heriberto Montoya, que a pesar de no vernos en muchos años, he tenido tu apoyo para seguir preparándome

A mis amigos de la Facultad, Juan Luis, Aldo, José Luis, Ana Laura, Jonathan, Samuel, Cristian y Miguel ON, por todo el tiempo que compartieron conmigo durante la carrera. Espero que sigamos teniendo contacto, a pesar del camino que tome cada quien.

## Resumen

El principal problema en el proceso hidrometalúrgico del zinc es la separación de hierro de este último durante la purificación del electrolito, y debido a que esta impureza, aún en bajas concentraciones afecta a la electrólisis, principalmente dañando la formación de cátodos y disminuyendo la eficiencia de corriente, es necesario eliminarla del proceso. Actualmente, existen procesos que eliminan al hierro por medio de su precipitación en el proceso hidrometalúrgico del zinc y el de la jarosita es uno de los más usados. No obstante, el residuo de jarosita es voluminoso, tóxico, de nula utilidad en la industria y causa altos costos de disposición al ambiente. Es por ello, que existen intentos de desarrollar procesos que puedan eliminar al hierro de una manera sustentable y rentable. El despojo galvánico acoplado a la piroconversión es una nueva ruta en desarrollo basada en la eliminación del hierro del proceso hidrometalúrgico del zinc para producir hematita de alta pureza. Existe una gran cantidad de resultados experimentales de estos procesos, a nivel laboratorio, que indican que es posible remover el hierro del proceso hidrometalúrgico del zinc. Por lo que, ahora se busca determinar si este proceso es viable; para en consecuencia impulsar su desarrollo a nivel planta piloto y eventualmente ser implantado en la industria. Para lograr esto se hacen simulaciones de: (a) el proceso hidrometalúrgico de zinc convencional, (b) el mismo proceso convencional pero modificado con la implantación del despojo galvánico y la piroconversión y utilizando hierro como reductor, y (c) el anterior pero utilizando zinc como reductor. Estas simulaciones consistieron en el desarrollo y solución de los balances de materia correspondientes a los tres procesos y fueron realizadas con la ayuda del software comercial Metsim. A partir de las simulaciones se evaluó el efecto de algunas variables críticas de los procesos, como son el factor de distribución de calcina, el factor de distribución del electrolito y el índice estequiométrico en el despojo galvánico. Se obtuvieron resultados que permitieron comparar las versiones propuestas con respecto al proceso convencional, al estimarse los flujos de los insumos utilizados y productos generados en los distintos procesos. Estas simulaciones sientan las bases para un análisis económico preliminar que contribuya a analizar la rentabilidad de modificar el proceso convencional. De esta manera se contribuye a esclarecer la viabilidad del uso del despojo galvánico y la piroconversión para la eliminación del hierro en el proceso hidrometalúrgico del zinc.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. La problemática del hierro . . . . .	1
1.2. Objetivos . . . . .	2
<b>2. Antecedentes</b>	<b>3</b>
2.1. Producción del zinc . . . . .	3
2.1.1. El proceso electrolítico . . . . .	3
2.2. La problemática del hierro en el proceso hidrometalúrgico del zinc . . . . .	5
2.2.1. El proceso de precipitación de la jarosita . . . . .	5
2.2.2. Procesos alternos para eliminar el hierro en la hidrometalurgia del zinc	7
2.3. El despojo galvánico y la piroconversión . . . . .	8
2.3.1. Despojo galvánico . . . . .	8
2.3.2. Piroconversión . . . . .	9
<b>3. Análisis del proceso hidrometalúrgico</b>	<b>10</b>
3.1. Simplificaciones del sistema . . . . .	11
3.1.1. Elementos y compuestos . . . . .	11
3.1.2. Procesos ideales de separación . . . . .	13
3.1.3. Propiedades físicas y parámetros químicos constantes. . . . .	13
3.1.4. Conversiones conocidas y constantes . . . . .	14
3.1.5. Estado estable . . . . .	14
3.2. Resolución de los balances . . . . .	14
3.2.1. Definición de las fases, elementos y compuestos que están presentes en el proceso . . . . .	15
3.2.2. Definición de las operaciones unitarias y corrientes involucradas al proceso . . . . .	15
3.2.3. Ecuaciones de balance . . . . .	16
3.2.4. Solución del balance . . . . .	16
3.2.5. Verificación de los balances . . . . .	17

3.3.	Proceso hidrometalúrgico del zinc convencional . . . . .	17
3.3.1.	Ecuaciones de balance para el proceso convencional. . . . .	18
3.3.2.	Divisores y separadores de fase . . . . .	18
3.3.3.	Ecuaciones de Balance en la lixiviación neutra . . . . .	19
3.3.4.	Ecuaciones de balance para la precipitación de la jarosita . . . . .	20
3.4.	Proceso modificado con despojo galvánico y piroconversión . . . . .	21
3.4.1.	Proceso modificado utilizando hierro como agente reductor . . . . .	22
3.4.2.	Proceso modificado utilizando zinc como agente reductor . . . . .	25
3.4.3.	Herramienta de solución . . . . .	27
<b>4.</b>	<b>Resultados y análisis de resultados</b>	<b>31</b>
4.1.	Proceso hidrometalúrgico del zinc modificado utilizando hierro como agente reductor . . . . .	31
4.1.1.	Consumo de calcina . . . . .	31
4.1.2.	Influencia del índice estequiométrico sobre los consumos de reactivos .	31
4.1.3.	Influencia del índice estequiométrico sobre la producción de productos y subproductos . . . . .	33
4.1.4.	Influencia del factor de distribución de la corriente de calcina en la corriente de electrolito puro . . . . .	35
4.1.5.	Influencia del factor de distribución de la corriente de electrolito agotado en la corriente de electrolito puro . . . . .	37
4.2.	Proceso hidrometalúrgico del zinc modificado utilizando zinc metálico como agente reductor . . . . .	39
4.2.1.	Influencia del índice estequiométrico sobre los consumos de reactivos .	39
4.2.2.	Influencia del índice estequiométrico sobre la producción de productos y subproductos. . . . .	41
4.3.	Comparación del proceso convencional y modificado usando hierro como reductor. . . . .	43
4.3.1.	Insumos y productos . . . . .	43
4.4.	Comparación del proceso convencional y modificado usando zinc metálico como reductor . . . . .	45
4.4.1.	Insumos y productos . . . . .	45
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>47</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>47</b>
	<b>Apéndice</b>	<b>49</b>
<b>A.</b>	<b>Notación utilizada en las ecuaciones de balance</b>	<b>50</b>

B. Diagrama E-pH del sistema hierro-hidrógeno-oxígeno a 25 °C

51

# Índice de figuras

2.1. Diagrama de flujo de la ruta electrolítica para la obtención de zinc . . . . .	6
3.1. Diagrama de flujo del proceso convencional de extracción hidrometalúrgica del zinc . . . . .	12
3.2. Diagrama del proceso con despojo galvánico y la piroconversión utilizando hierro como reductor . . . . .	29
3.3. Diagrama del proceso con despojo galvánico y la piroconversión utilizando zinc metálico como reductor . . . . .	30
4.1. Influencia del índice estequiométrico sobre el consumo de reactivos en el proceso modificado, utilizando hierro como agente reductor, considerando un porcentaje del 12 % de hierro en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro . . . . .	32
4.2. Influencia del índice estequiométrico sobre la cantidad generada de productos y subproductos en el proceso modificado, utilizando hierro como agente reductor, considerando un porcentaje del 12 % de hierro en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro . . . . .	34
4.3. Influencia del factor de distribución en el proceso modificado, utilizando hierro como agente reductor, considerando un porcentaje de hierro del 12 % en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro . . . . .	36
4.4. Influencia del factor de distribución en el proceso modificado, utilizando hierro como agente reductor, considerando un porcentaje de hierro del 12 % en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro . . . . .	38
4.5. Influencia del índice estequiométrico sobre el consumo de reactivos en el proceso modificado, utilizando zinc como agente reductor, considerando un porcentaje del 12 % de hierro en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro . . . . .	40

---

4.6. Influencia del índice estequiométrico sobre la cantidad generada de productos y subproductos en el proceso modificado, utilizando zinc metálico como agente reductor, considerando un porcentaje del 12% de hierro en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro . . . . .	42
--	----

# Índice de cuadros

3.1. Compuestos de hierro y zinc considerados para la construcción de los modelos convencional y modificados . . . . .	13
4.1. Valores asignados al factor de distribución de la corriente de calcina . . . . .	35
4.2. Valores asignados al factor de distribución de la corriente de electrolito gastado	37
4.3. Insumos y productos de los procesos convencional y modificado utilizando hierro como reductor . . . . .	44
4.4. Insumos y productos de los procesos convencional y modificado utilizando zinc metálico como reductor . . . . .	45
A.1. Notación utilizada en las ecuaciones de balance . . . . .	50
A.2. Notación de los subíndices y superíndices utilizada en las ecuaciones de balance	50

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. La problemática del hierro

Solo en el mes de febrero del año en curso, la producción de zinc electrolítico, vía el proceso hidrometalúrgico del zinc, en México fue de 31,776 mil toneladas, 6.7% más respecto al del mismo mes de 2009, la cual fue de 29,781 mil toneladas [1] y este aumento es debido al mayor consumo del zinc. El hierro es una impureza en el proceso hidrometalúrgico del zinc y su presencia en el electrolito alenta el electrodepósito del zinc sobre los cátodos y disminuye la eficiencia de corriente durante la electrólisis. Actualmente en los procesos convencionales, el hierro se elimina por medio de su precipitación como compuestos complejos [2], siendo la precipitación de jarosita la mas utilizada en la industria. Sin embargo, la jarosita tiene la desventaja de ser un residuo tóxico, voluminoso y de nula utilidad en la industria; por lo que, se almacena o se deposita en los mares y los daños provocados al ambiente no han sido del todo cuantificados. Los volúmenes de producción de zinc electrolítico mundiales son muy grandes y tan solo en el año 2008, la planta electrolítica de zinc Met-Mex de Grupo Peñoles produjo 285,674 toneladas de jarosita [3]; es por ello que, es necesario el desarrollo de procesos de eliminación del hierro que resulten sustentables, beneficiosos para la sociedad mexicana y que permitan aprovechar mejor los recursos mineros del país.

El despojo galvánico acoplado a la piroconversión es una idea innovadora que, en principio, permite sustituir el proceso de la jarosita, para producir una hematita de alta pureza, la cual es útil en la industria siderúrgica. Hay evidencia experimental de que el proceso de despojo galvánico acoplado con la piroconversión da resultados experimentales alentadores

[4], lo cual implica que es posible remover el hierro del proceso hidrometalúrgico del zinc a nivel laboratorio. Por lo que ahora es necesario estudiar los balances de materia de estos procesos, para a partir de ellos, analizar como la modificación del proceso hidrometalúrgico del zinc convencional, altera los flujos y concentraciones de los componentes, los consumos de reactivos, y la producción de zinc y subproductos generados en el proceso. Esto permitirá contribuir a determinar si es viable modificar el proceso convencional y así impulsar el implantar el despojo galvánico y la piroconversión en el proceso hidrometalúrgico del zinc a nivel de planta piloto y eventualmente ser usado en la industria.

Es por ello que se propone simular, a través de los balances de masa, al proceso convencional, así como al proceso modificado con despojo galvánico y la piroconversión y conocer el efecto de algunas variables críticas del proceso como son el factor de distribución de calcina, el factor de distribución del electrolito, el índice estequiométrico y el utilizar hierro o zinc como reductor en el despojo galvánico. Así, a partir de lo señalado anteriormente se plantean los siguientes objetivos.

## **1.2. Objetivos**

1. Resolver los balances de materia que simulan al proceso hidrometalúrgico del zinc convencional mediante el software comercial Metsim, y al proceso modificado con la implantación del despojo galvánico y la piroconversión.
2. Evaluar el efecto del índice estequiométrico, el factor de distribución de calcina, el factor de distribución del electrolito y el utilizar hierro o zinc como reductor en el despojo galvánico
3. Determinar algunas ventajas y desventajas al implantar el proceso modificado con despojo galvánico y piroconversión en la hidrometalúrgia del zinc.

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Producción del zinc

El zinc es una de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, es el 23<sup>avo</sup> elemento más abundante en la corteza terrestre y constituye un 0.0013% de ella, representa en el kilómetro más extenso de dicha corteza un contenido de  $52 \times 10^{12} Mg$ . Sin embargo, solo interesan para su aprovechamiento aquellas zonas donde la concentración es al menos cien veces superior a la contenida en la corteza y en donde, en ocasiones, además existen otros metales asociados como el cobre, el plomo y la plata. Las minas más ricas contienen cerca de un 10% de hierro y entre el 40 y 50% de zinc. Los minerales de los que se extrae son la esfalerita y blenda (sulfuro), smithsonita (carbonato), franklinita (óxido) y hemimorfita (silicato)

La producción del zinc comienza con la extracción del mineral, que puede realizarse tanto a cielo abierto como en yacimientos subterráneos. Los minerales extraídos se trituran con posterioridad y se someten a un proceso de flotación para obtener el concentrado. Una vez obtenido el concentrado se procede al tratamiento de la mena para obtener el metal puro.

#### 2.1.1. El proceso electrolítico

El zinc puede ser depositado por dos métodos electrolíticos: soluciones acuosas y sales fundidas. Sin embargo industrialmente solo se usa la electrólisis de soluciones acuosas. Existen otras propuestas de procesos tales como la producción electrolítica de las cenizas de zinc, la

electrólisis de amalgama, sin embargo estas no han logrado aceptación industrial.

La producción electrolítica de zinc mediante soluciones de sulfato de zinc en ácido sulfúrico, fue desarrollado comercialmente en 1917 y produce actualmente el 85 % de zinc mundial [5]. Sin embargo, aun necesitan ser resueltos un gran número de problemas , principalmente en la preparación de la solución del electrolito puro.

El proceso electrolítico del zinc consiste en la producción, purificación o eliminación de los metales o componentes por medio de reacciones químicas y electroquímicas. Típicamente el proceso consiste de las siguientes etapas: tostación, lixiviación, purificación del licor y electrólisis. El diagrama de flujo simplificado es mostrado en la Figura 2.1 de la página 6 [5].

**Tostación.** En este proceso, la blenda tiene que oxidarse y convertirse, progresivamente, en óxido (calcina) a medida que el oxígeno penetra en las partículas sólidas y el  $SO_2$  se evacúa hacia la superficie . Este proceso debe efectuarse por encima de los  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , en aire y con agitación. El exceso de aire hay que controlarlo con el fin de que el contenido de  $SO_2$  en los gases del horno no baje del 4.5 %; ésto para el control del proceso y para satisfacer los requerimientos de la planta de ácido sulfúrico.

**Lixiviación.** Mediante la lixiviación se disuelve la calcina en ácido sulfúrico de retorno de la electrólisis. Este proceso se realiza simultáneamente a la oxidación y la neutralizan de forma que se pueda precipitar el hierro con el que coprecipitan impurezas como el As, Sb y Ge. La concentración de ácido sulfúrico inicial utilizada en el proceso es de (180 a  $190\text{g/L}$ ) y se lleva acabo a una temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Purificación del licor.** Por medio de la adición de zinc en polvo se precipitan Cu, Co y Cd, y se reduce el contenido de Sb y Ge a niveles aceptables. Esto es posible debido a la cementación de los mencionados metales por el zinc, que es menos noble que ellos. En la práctica, a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  y un pH de 4, el primero en precipitar es el Co, después precipitan Cu, Ni, As y Sb. En un paso posterior, con más adición de zinc, se precipitan Cd, Ta, y Ge, a un pH 3 y en un intervalo de  $70$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Electrólisis.** Una vez purificada la disolución, ésta pasa a la electrólisis para la recuperación metálica. El electrolito debe enfriarse a una temperatura de  $35$  a  $38\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que se hace por evaporadores al vacío y reciclando parte del electrolito gastado una vez enfriado. La disolución pasa por cubas de electrólisis, que son rectangulares, de hormigón y recubiertas de plomo o PVC. Estas cubas tienen 25 cátodos que equidistan  $90\text{ mm}$ , y se conectan juntos a la misma barra conductora. Los ánodos, también equidistan, se sitúan entre los cátodos a

distancia constante. Los cátodos son de aluminio y los ánodos son de plomo. Se utiliza una densidad de corriente de entre  $400$  a  $500 A/m^2$  durante 48 horas, con una tensión por cuba de 3 a 3.5 V. El zinc obtenido es muy puro (99.995 %) y es finalmente fundido y vaciado en lingotes, para su comercialización.

## 2.2. La problemática del hierro en el proceso hidrometalúrgico del zinc

El principal problema en la lixiviación y la purificación del licor en el proceso hidrometalúrgico del zinc es la separación del hierro de este último. El hierro es una impureza que afecta, aun en bajas concentraciones en el proceso electrolítico, principalmente en la formación de cátodos y en la eficiencia de corriente durante la electrólisis. Es por ello que debe ser eliminado de la solución de sulfato de zinc obtenida durante la lixiviación.

### 2.2.1. El proceso de precipitación de la jarosita

Actualmente existe un proceso que elimina al hierro a través de la formación y precipitación de un compuesto complejo que contiene amoníaco y hierro llamado jarosita. Este proceso es el más usado actualmente a nivel mundial para la eliminación del hierro (51 %) [2].

En este proceso, el complejo férrico de tipo  $X[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ , donde  $X$  representa  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , o  $NH_4^+$ , se precipita por la adición de un metal alcalino o iones amonio. Este compuesto corresponde al mineral jarosita. En la práctica se usa sulfato de amonio, para formar una jarosita amoniacal. La precipitación de la jarosita empieza a un pH 1 y se completa a un pH de 1.5. La formación de jarosita depende de la temperatura y existen dos alternativas industriales: la primera es a una temperatura arriba de los  $180^\circ C$  y con una concentración relativamente alta de ácido ( $60$  a  $90 g H_2SO_4/L$ ) dando un alta rapidez de reacción; la segunda se da a  $95^\circ C$  y a concentraciones más bajas de ácido ( $5$  a  $10 g H_2SO_4/L$ ). El segundo es el más usado industrialmente, principalmente porque sus costos de equipo son menores [6].

Teóricamente la jarosita contiene 34 % de hierro y 40 % de sulfuro como sulfatos [7], sin embargo, en la práctica estos valores no son alcanzados, debido a que al agregar calcina en

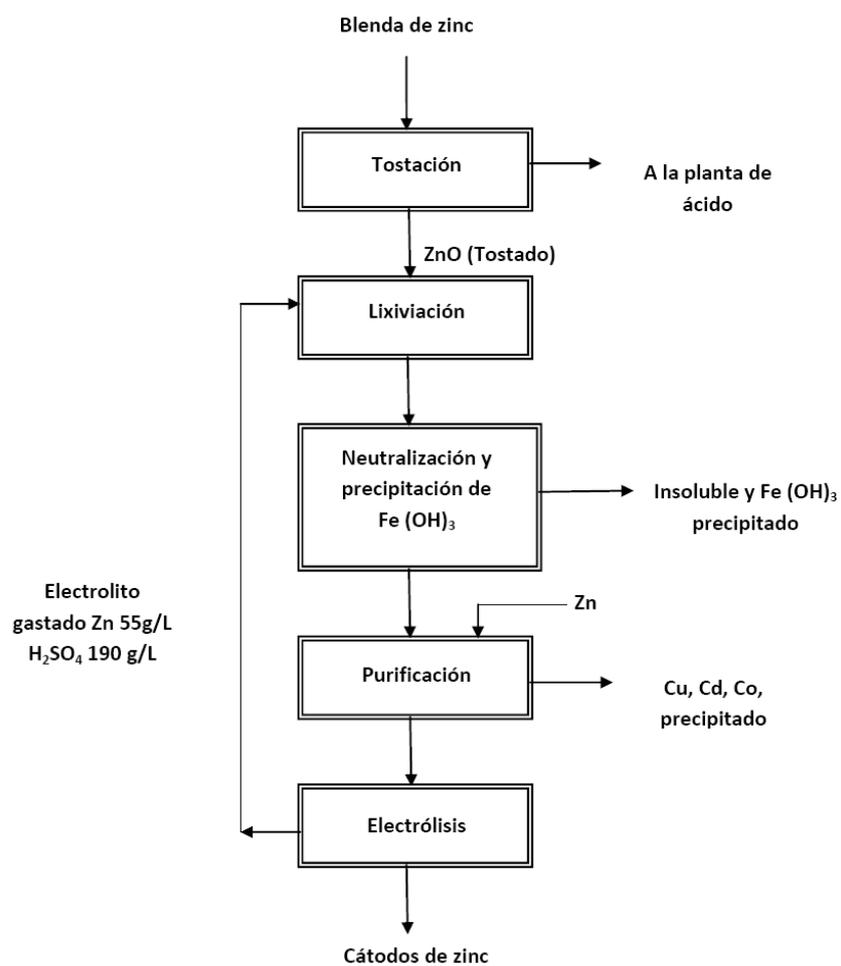


Figura 2.1: Diagrama de flujo de la ruta electrolítica para la obtención de zinc

el proceso para controlar el pH, esta no se disuelve completamente, además de que con la finalidad de controlar la acidez del producto final, se agrega hidróxido de calcio. Por lo que este compuesto es voluminoso, con bajo contenido de hierro y de muy poca utilidad industrial. Actualmente la planta electrolítica de zinc de Met- Mex Peñoles S.A de C.V genera 264000 toneladas de jarosita al mes, lo cual implica un gran gasto en su acarreo y almacenaje, debido a que la jarosita se deposita en terrenos aledaños a la planta desde 1987 [8], por lo cual se ha requerido hacer un nuevo almacén para estas voluminosas cantidades de residuo tóxico. Lo cual trae como consecuencia grandes impactos ambientales tales como: impactos abióticos, impactos bióticos y socioeconómicos. Además de que cuesta el transportar este residuo desde la planta hasta el lugar donde es almacenado, tiene como consecuencia emisiones tóxicas a la atmósfera por los vehículos pesados que transportan la jarosita, y conlleva riesgos de derrame durante su transporte. Por otra al descargar los residuos de jarosita en el almacén, se pueden generar vapores de  $NH_3$ , los cuales son potencialmente tóxicos para el medio ambiente [8].

### 2.2.2. Procesos alternos para eliminar el hierro en la hidrometalurgia del zinc

Existen otros dos procesos a nivel industrial que son utilizados para la eliminación del hierro: el proceso de geothita y el proceso de la hematita. El proceso de la geothita consiste en que el licor obtenido de la lixiviación ácida-caliente es tratado con concentrado de zinc, el zinc es disuelto a un estado divalente y se precipita sulfuro elemental. El exceso del concentrado de zinc y el sulfuro elemental se reciclan a la tostación y luego se alimenta oxígeno en una manera controlada, precipitando la geothita,  $FeO(OH)$  a un pH de 2 a 3 y una temperatura de 40 a 45°C. En la actualidad este proceso se usa a nivel mundial en un 29% [2]; aunque en este proceso se tiene la ventaja que la cantidad que se desecha es menor con respecto al de la jarosita, este residuo tampoco es de utilidad en la industria del acero, debido a que siempre tiene pequeñas cantidades de sulfatos.

El proceso de la hematita difiere de los otros dos procesos, en que el licor obtenido es sujeto a una lixiviación reductiva en donde el agente reductor es un exceso de calcina. El hierro es reducido con la formación de azufre elemental, los sólidos insolubles y el licor son calentados en autoclaves, causando que el azufre funda y moje el exceso de calcina, formando pequeños pellets, los cuales son enfriados y alimentados a la planta de tostación. El residuo

es tratado en autoclave a  $200^{\circ}C$  y una presión de oxígeno de 10 a 15 *bar*, obteniéndose así hematita, la cual puede ser usada para la industria del acero. Sin embargo el costo y la complejidad tecnológica que se requiere para este proceso han restringido el uso de este proceso, teniendo un uso a nivel mundial del 1 % [2].

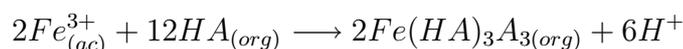
## 2.3. El despojo galvánico y la piroconversión

### 2.3.1. Despojo galvánico

El despojo galvánico[4], [9], [10], es un proceso moderno adecuado para separar hierro de soluciones ácidas de zinc. El proceso de despojo galvánico es un proceso similar a la extracción por solventes, debido a que hay un cargado, en donde la especie metálica en fase acuosa reacciona con un reactivo orgánico para formar un complejo organometálico [11], como consecuencia, la especie metálica deja la fase acuosa para entrar en la fase orgánica, y existe un despojo, que es el proceso inverso al proceso de cargado. En el proceso de extracción por solventes, la reacción cargado-despojo es una reacción ácido-base, la cual se controla por el pH de la solución acuosa. En el despojo galvánico, el cargado se lleva a cabo de manera convencional mientras que en el despojo ocurre una reacción electroquímica que controla el proceso. En el despojo galvánico, la rapidez del proceso se controla por un número de factores tales como la naturaleza del extractante (metal, aleación, etc.), el área de la superficie, así como parámetros comunes tales como: la temperatura y el tiempo de agitación.

La ventaja que tiene el despojo galvánico frente a un despojo convencional, es que es capaz de despojar especies, que no se pueden remover en un despojo convencional. Por ejemplo el hierro no puede ser fácilmente removido del ácido di-(etil hexil) fosfórico ( $D2EHPA(HA)$ )<sup>1</sup> por despojo químico, se necesita una solución 6M de  $HCl$  como el agente de despojo. Sin embargo, por despojo galvánico el hierro ha sido removido eficientemente a un pH 2 o mayor.

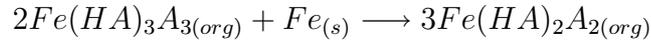
La reacción durante el cargado, usando  $D2EHPA(HA)$  es



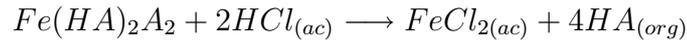
Una vez que la especie se forma durante el cargado, el hierro es entonces reducido durante el despojo, de acuerdo a la reacción

---

<sup>1</sup>Donde  $HA$  representa a di (2etilhexil) fosfórico.



El despojo galvánico incluye también una reacción ácido-base, con  $HCl$  como ácido despojante. La reacción de despojo químico es la siguiente.



### 2.3.2. Piroconversión

En el despojo del ión férrico se obtiene una solución saturada de cloruro ferroso, la cual se cristaliza, formando cristales de cloruro ferroso tetrahidratado, los cuales se llevan a un horno a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , para oxidarlos con presencia de oxígeno, obteniéndose hematita, cloruro de hidrógeno y agua en forma de vapor como productos de esta oxidación. A este proceso por medio del cual se convierte una sal en otro compuesto a altas temperaturas, se le conoce como **piroconversión**. Tanto la termodinámica como la cinética de este proceso se sigue estudiando, sin embargo, los resultados que se han obtenido en el trabajo en el cual se ha estudiado la termodinámica [4] han mostrado grandes ventajas, principalmente cuando se acompla con el despojo galvánico si los gases obtenidos son enfriados y se pueden introducir a la etapa de despojo galvánico, para controlar el pH y así favorecer las condiciones de reducción.

La reacción que ocurre en la piroconversión es la siguiente:



## Capítulo 3

# Análisis del proceso hidrometalúrgico

Como una primera etapa en el desarrollo la simulación del proceso hidrometalúrgico del zinc, tanto del proceso convencional como del proceso del despojo galvánico y la piroconversión, se realizó un análisis global del proceso que permitiera definir a las variables de interés. Se identificaron y definieron tanto al sistema a estudiar, como a los compuestos y elementos involucrados en el mismo y las reacciones que ocurren en cada una de las operaciones unitarias que lo componen. Para ello, se realizó un análisis del diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico del zinc. Se comprendió la complejidad de una planta hidrometalúrgica de zinc, debida al gran número de etapas que la componen y al complejo tratamiento requerido para eliminar a cada una de las impurezas.

Estos procesos complejos, aplicados en el proceso hidrometalúrgico del zinc, tienen que ser considerados para generar una simulación que permita describir la realidad del proceso. Es por ello que fue necesario hacer un estudio minucioso de cada una de las etapas, corrientes, componentes y operaciones unitarias que componen al proceso. Esta tarea se realizó conociendo y analizando el diagrama de flujo de una planta hidrometalúrgica de zinc. Este diagrama fue proporcionado por Industrias Peñoles S.A de C.V. En este diagrama se muestran todas las operaciones de las que está compuesta el proceso, las corrientes, los elementos y compuestos que lo componen, la composición química de cada uno de ellos. Por ejemplo, se muestran los procesos químicos que ocurren en el proceso, tales como los tanques de lixiviación de calcina, los tanques de precipitación de la calcina, pero también se muestran los procesos físicos que están involucrados al proceso tales como: los tanques sedimentadores, en donde las pulpas son separadas por gravedad, los esperadores, hidrociclones, etc.

Los procesos químicos son los que tienen mayor relevancia en el proceso y además de estos, existen variables de proceso tales como la temperatura de los tanques de lixiviación, la velocidad de agitación de los tanques de lixiviación y los de precipitación de la jarosita que deben tomarse en cuenta.

El proceso hidrometalúrgico del zinc considerado en este estudio se presenta en la Figura 3.1, el cual se ha simplificado y posteriormente modificado para considerar la implantación del despojo galvánico y la piroconversión.

Cabe mencionar que en el diagrama, el sentido de las flechas corresponde al sentido del flujo del diagrama, los números que se encuentran sobre las líneas corresponden al número de la corriente, las líneas punteadas corresponden a corrientes de recirculación y los números que se encuentran por debajo de los equipos corresponden al número de operación unitaria.

Como se aprecia en este diagrama y los venideros hay operaciones unitarias que se modificaron, aparecieron o eliminaron y estas se consideran las más relevantes.

### **3.1. Simplificaciones del sistema**

De acuerdo al diagrama de flujo del proceso (3.1, de la página 12) se hicieron simplificaciones tanto para el proceso convencional como para el proceso modificado con el despojo galvánico y la piroconversión. Con estas simplificaciones se procedió a establecer los balances de materia en cada uno de los equipos, en ambos casos.

#### **3.1.1. Elementos y compuestos**

Es necesario conocer los elementos y compuestos importantes en el proceso hidrometalúrgico del zinc. El primero es el zinc que toma relevancia debido a que el proceso está destinado a producir zinc y el segundo es el hierro dado que se requiere conocer el impacto del despojo galvánico sobre la eliminación del hierro durante la producción de zinc. Además de que, el zinc y el hierro pueden ser un reductor en el despojo galvánico para eliminar el hierro del proceso hidrometalúrgico de zinc modificado.

Los demás elementos tales como el cobre, la plata, el cobalto, etc. no son considerados en este trabajo, debido a que estos elementos no tienen influencia en el efecto de la implantación del proceso de despojo galvánico y piroconversión en el proceso hidrometalúrgico del zinc para la eliminación de hierro.

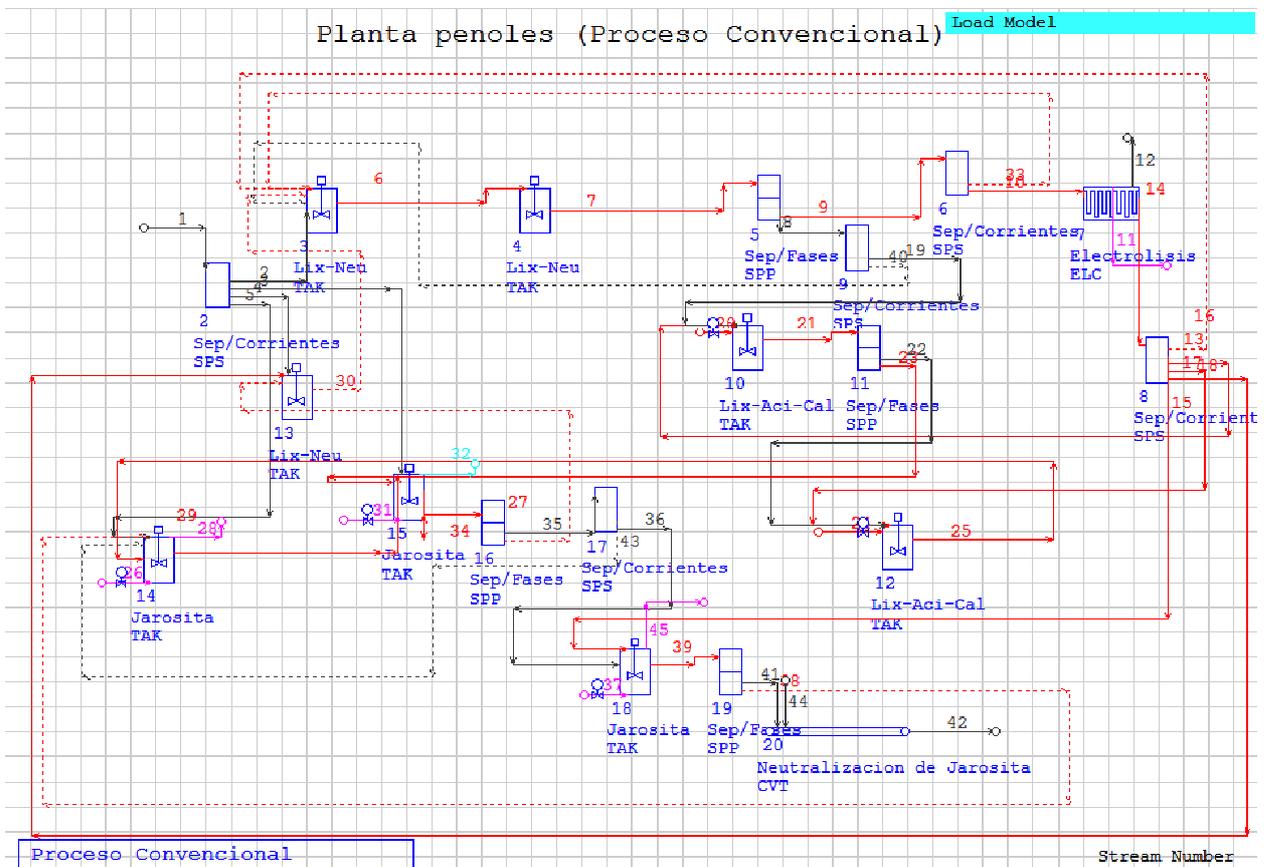


Figura 3.1: Diagrama de flujo del proceso convencional de extracción hidrometalúrgica del zinc

Siendo el zinc y el hierro los elementos de mayor importancia dentro del proceso, los compuestos formados por estos elementos son por consecuencia los que se consideran más relevantes. En la Tabla 3.1 se presentan los principales compuestos formados en el proceso convencional y en el proceso de despojo galvánico y piroconversión, donde se ha simplificado la escritura del extractante<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Donde  $HA$  representa a di (2etilhexil) fosfórico y  $A^-$  es el anión de este ácido utilizado como extractante

Cuadro 3.1: Compuestos de hierro y zinc considerados para la construcción de los modelos convencional y modificados

Hierro		Zinc	
Compuesto	Fórmula	Compuesto	Fórmula
Hematita	$Fe_2O_3$	Zincita	$ZnO$
Hidróxido Férrico	$Fe(OH)_3$	Sulfato de zinc	$ZnSO_4$
Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	Complejo de Zn(II)	$Zn(HA)_2A_2$
Cloruro ferroso	$FeCl_2$		
Cloruro ferroso tetrahidratado	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$		
Jarosita Amoniaca[7]	$NH_4[Fe_2(OH)_2]_3(SO_4)_2$		
Complejo de Fe(II)	$Fe(HA)_2A_2$		
Complejo de Fe(III)	$Fe(HA)_2A_3$		

### 3.1.2. Procesos ideales de separación

En la Figura 3.1 que se presenta en la página 12, puede observarse que hay divisores de corriente (operaciones unitarias 2, 8 y 19) y separadores de fase (8 y 11). Para los divisores de corriente, se debe tener en cuenta que las corrientes que salen de esta operación tienen la misma composición química que a la entrada del mismo.

Los separadores de fase se consideran ideales; es decir, con una separación del 100 %. Esto es, que una de las corrientes es solamente fase sólida y otra solo fase líquida.

### 3.1.3. Propiedades físicas y parámetros químicos constantes.

Las propiedades físicas que se mantuvieron constantes, fueron las densidades de pulpa en las corrientes que involucran sólidos y líquidos y, el grado de agitación de los reactores. Los parámetros químicos que se mantuvieron constantes durante el sistema fueron: el pH de la solución, la concentración del electrolito agotado y la concentración de hierro en la etapa de cristalización.

El pH de la solución se controló a un valor de acuerdo al diagrama de predominancia potencial de oxígeno, a un pH relativamente alto y constante, es decir alrededor de 5 y 6 al cual precipita el hierro, con el fin de que esta impureza se elimine antes de las etapas de purificación del electrolito.

### 3.1.4. Conversiones conocidas y constantes

Esto hace referencia a las fracciones de reacción o porcentajes de reacción de las reacciones químicas que están involucradas con cada una de las etapas del proceso. Particularmente las reacciones que se llevan a cabo en los tanques de lixiviación de la hematita y zincita, así como en los de precipitación de la jarosita y los tanques de lixiviación ácida caliente son las que se mantuvieron constantes y a valores estimados a partir de datos del proceso real.

### 3.1.5. Estado estable

Considerar que el sistema se encuentra en estado estable es una de las principales simplificaciones que debe hacerse, esto debido a que el proceso hidrometalúrgico del zinc es un proceso continuo, en el cual los flujos másicos, las fracciones másicas, las fracciones reaccionadas no cambian con el tiempo, ya que el proceso se encuentra bajo condiciones de trabajo ya establecidas. En estado estable tanto los flujos como las concentraciones se mantienen constantes con respecto al tiempo. Así, las únicas modificaciones que se hacen durante la simulación son los flujos de entrada o salida, el factor de distribución de las corrientes, las composiciones químicas de los flujos de entrada y/o de salida, las concentraciones de los componentes del electrolito agotado y el índice estequiométrico  $\zeta$ , el cual se define como la relación entre la cantidad de reductor metálico que se consume en el despojo galvánico y la cantidad estequiométrica requerida y que es un indicativo de la eficiencia de la reacción de reducción

$$\zeta_{reductor} = \frac{\text{masa consumida}}{\text{masa estequiométrica}} \quad (3.1)$$

Donde la masa consumida es aquella que realmente se consume en el proceso de despojo galvánico y la masa estequiométrica es aquella teóricamente calculada para la cantidad de reductor necesaria en el despojo.

## 3.2. Resolución de los balances

Cada proceso se simuló por medio del paquete Metsim, de acuerdo al diagrama de flujo del proceso simplificado, y a partir de este se hicieron las modificaciones pertinentes para

incorporar las operaciones unitarias relacionadas con el despojo galvánico y la piroconversión, lo que se hizo de acuerdo a la siguiente metodología:

### **3.2.1. Definición de las fases, elementos y compuestos que están presentes en el proceso**

Una vez que se definieron los elementos relevantes y usando la base de datos del simulador, la cual contiene todos los datos químicos y físicos de los elementos y compuestos que se utilizan en las simulaciones, se seleccionan los demás elementos; y a partir de estos, se seleccionan los compuestos importantes. También, se definieron del mismo modo los otros compuestos involucrados en el proceso, así como la fase en que se encuentran y ésto se hizo especificando sus características ya sea compuestos químicos puros, minerales o propiamente los elementos.

### **3.2.2. Definición de las operaciones unitarias y corrientes involucradas al proceso**

A partir del diagrama de flujo del proceso, se hizo un análisis para determinar las principales operaciones unitarias, las corrientes de mayor interés, los elementos y componentes principales en el proceso, es decir, aquellas que involucran los componentes que se pretenden analizar. Con este análisis se construyó un nuevo diagrama de flujo, con las operaciones más representativas del proceso, así como con los componentes más relevantes y ésto representó al proceso convencional.

Con base en el diagrama de flujo simplificado del proceso convencional, se incluyeron las operaciones unitarias que describen al proceso de despojo galvánico y piroconversión, obteniéndose el diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico del zinc modificado con el despojo galvánico y la piroconversión en sustitución de la precipitación de jarosita.

Una vez que se obtuvo el diagrama de flujo para cada uno de los procesos modificados, se definieron las operaciones unitarias pertinentes al diagrama de flujo correspondiente con sus respectivos parámetros. Es decir, las reacciones químicas que ocurren dentro de estas, cuando las hay, las corrientes de entrada y de salida, y los parámetros de cálculo, presión y temperatura a la que operan y el nombre de la operación unitaria. También se definieron cada una de las corrientes de las que consiste el diagrama de flujo, es decir, los datos de esta

corriente, el número de corriente y el tipo de corriente. En la definición de las corrientes, también se definieron los flujos másicos y/o volumínicos de cada uno de los componentes de los que se integra la corriente, la temperatura y presión en la que se encuentran.

### **3.2.3. Ecuaciones de balance**

Con el fin de tener una adecuada descripción del proceso, es necesario desarrollar ecuaciones de balance que involucren a cada uno de los compuestos y elementos de importancia que participan en cada una de las etapas del proceso. Cada uno de los balances de materia involucrados en el proceso está representado por una ecuación de balance.

Estos balances se tienen que establecer para cada uno de los equipos u operaciones unitarias, se hacen por componente o iones de interés en el proceso y se escriben en términos de flujos másicos (o molares) y fracciones másicas (o molares) dando lugar a las ecuaciones de balance.

En este trabajo, solo se muestran las ecuaciones de balance de las etapas esenciales del proceso; es decir, las operaciones que involucran reacciones químicas y los componentes de interés del proceso, tales como las que involucran la adición de reductor al proceso de despojo galvánico, las de producción de hematita, consumo de aire, agua, es decir, las de la piroconversión, etc.

### **3.2.4. Solución del balance**

La solución de los balances se hizo mediante el uso del software comercial Metsim, el cual es un paquete computacional diseñado para simular procesos metalúrgicos complejos llevando a cabo los balances de materia de los mismos y que permitió establecer y resolver todas las ecuaciones de balance formuladas en los procesos a través de su propio algoritmo. Aunque esta metodología no es de dominio público permite que se resuelvan las ecuaciones de manera simultánea para cada operación unitaria y para el proceso global, llegando a la convergencia del caso después de varias corridas.

Para la solución de ambos procesos: el proceso convencional y el proceso modificado, se utilizó una base de cálculo de 1000 kg de zinc metálico producidos en la electrólisis.

### 3.2.5. Verificación de los balances

Para tener una certeza de que la solución a la cual ha llegado el simulador es confiable se hizo una validación de los resultados obtenidos para cada uno de los procesos. Para esto, se realizó una corroboración de todos los balances. Esto se hizo comprobando que cada uno de los balances de elementos y compuestos relevantes del proceso cumpliera con el principio de conservación másica. Es decir, los flujos másicos de entradas y salidas deben de tener los mismos valores después de hacer la simulación y esto se corroboró tanto en cada una de las etapas unitarias como para el proceso global para todos los elementos y compuestos considerados. Encontrándose un error de miligramos por tonelada de componente.

## 3.3. Proceso hidrometalúrgico del zinc convencional

La Figura 3.1 de la página 12 muestra el diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico convencional que se considera en este trabajo y que se propone modificar para eliminar la producción de jarosita. Este proceso que es con el que trabajan la mayoría de plantas electrolíticas de zinc, consiste esencialmente de tres etapas fundamentales: la etapa de lixiviación de la calcina, donde el mineral es lixiviado con ácido sulfúrico; la etapa de lixiviación ácida caliente, que es la etapa donde se purifica el electrolito, para que entre a electrólisis; y la precipitación de la jarosita, que es donde se hace la eliminación del hierro.

En los siguientes párrafos se describe cada una de las etapas del proceso convencional del zinc.

Lixiviación neutra. En esta etapa se lixivia la mayor parte de la calcina para formar el sulfato de zinc y los sulfatos de hierro. De acuerdo a la Figura 3.1 esta etapa consiste de tres operaciones unitarias, que en este caso son: 3, 4 y 13. En esta etapa los parámetros de operación son: una temperatura no mayor a los 40 °C, y un pH en el intervalo entre 5 y 6; esto se hace para asegurar que el sulfato férrico se hidrolice y se forme el hidróxido de hierro. En esta etapa se trata de disolver la mayor cantidad de hierro contenido en la calcina; debido a que esto no es posible, se tiene la siguiente etapa donde se aumenta la acidez y la temperatura para remover el hierro restante.

Lixiviación ácida-caliente. En esta etapa se disminuye la acidez de la solución entre los valores de 2 y 3 y la temperatura del tanque asciende alrededor de los 90 °C, estos provoca que el  $Fe(OH)_3$  se disuelva a causa de la disminución del pH formándose a su vez el  $Fe_2(SO_4)_3$ ,

para así proceder a la etapa de precipitación de la jarosita, a partir de este último compuesto. La precipitación de la jarosita consiste de dos operaciones unitarias 8 y 10.

Precipitación de la jarosita. En esta etapa el hierro, la impureza principal del proceso hidrometalúrgico del zinc, se precipita como jarosita. En esta etapa la solución acuosa de sulfato férrico se mezcla con amoníaco, para formar el complejo de hierro  $NH_4[Fe(OH)_2]_3(SO_4)_2$ , el cual es un precipitado con alto contenido de hierro, que es un desecho peligroso y tiene un uso nulo dentro de la industria minero-metalúrgica. Posteriormente, este producto se mezcla con  $Ca(OH)_2$  para neutralizarlo y almacenarlo. Esta etapa se compone de tres operaciones unitarias o tres tanques de precipitación de jarosita, además de una banda transportadora en donde se adiciona el  $Ca(OH)_2$ ; es decir, las operaciones 13 a 19.

### 3.3.1. Ecuaciones de balance para el proceso convencional.

Estas ecuaciones de balance se establecieron por componente, y por cada operación unitaria de la que consiste cada proceso. A continuación se muestran los balances más relevantes del proceso; esto es la lixiviación de la calcina y la precipitación de la jarosita. Estos procesos son los más importantes considerando que el objetivo de este trabajo es mejorar el proceso en cuanto a la eliminación del hierro. Debe señalarse que la notación utilizada en las ecuaciones siguientes se presenta en el apéndice A.1, en la página 50.

### 3.3.2. Divisores y separadores de fase

Las ecuaciones de balances en estas operaciones se pueden escribir, de acuerdo al sistema representado en la Figura 3.1 de la página 12, de la siguiente forma

$$W_1 = W_2 + W_3 + W_4 + W_5 \quad (3.2)$$

Además de que se tienen restricciones de operación de la planta, que se pueden expresar de la siguiente forma:

$$W_2 = \alpha_2 W_1 \quad (3.3)$$

$$W_3 = \alpha_3 W_1 \quad (3.4)$$

$$W_4 = \alpha_4 W_1 \quad (3.5)$$

$$W_5 = \alpha_5 W_1 \quad (3.6)$$

Donde  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  y  $\alpha_5$  son los factores de distribución, con los cuales se determina la cantidad de la corriente 1 que se destina a cada una de las etapas a las cuales están conectadas estas corrientes. También se debe cumplir la relación de que la suma de estos factores de distribución debe ser igual a 1:

$$\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 = 1 \quad (3.7)$$

En cuanto a los separadores de fase, tomando como ejemplo el separador de fases 5, se tiene la siguiente ecuación de balance:

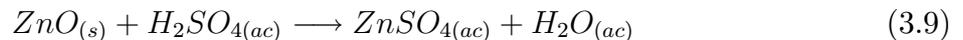
$$W_7 = W_8 + W_9 \quad (3.8)$$

Debe señalarse que se supuso que la separación de fases ocurre al 100 %, que no hay contenido de humedad en la corriente de sólidos ( $W_8$ ), y que no hay sólidos remanentes en la corriente de líquidos ( $W_9$ ).

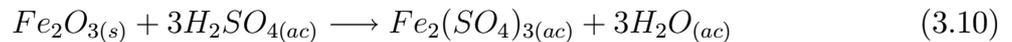
### 3.3.3. Ecuaciones de Balance en la lixiviación neutra

Las reacciones que ocurren en la lixiviación neutra son:

#### Formación del sulfato de zinc



#### Formación del sulfato férrico



#### Precipitación del hierro por hidrólisis.



Balances por componente en la operación 3

Balance para el hierro

$$x_{Fe}^2 W2 \psi_{Fe}^{Hm} + \rho_{SF}^{30} Q_{30} \psi_{Fe}^{SF} = \rho_{SF}^{30} Q_{30} \psi_{Fe}^{SF} + x_{Fe}^{40} W40 \psi_{Fe}^{HF} \quad (3.12)$$

Balance para el zinc

$$x_{Zn}^2 W2 \psi_{Zn}^{Cn} + \rho_{SZ}^{33} Q_{33} \psi_{Zn}^{SZ} + \rho_{SZ}^{30} Q_{30} \psi_{Zn}^{SZ} + \rho_{SZ}^{40} Q_{40} \psi_{Zn}^{SZ} + \rho_{SZ}^{Ea} Q_{13} \psi_{Zn}^{SZ} = x_{Zn}^6 W6 \psi_{Zn}^{SZ} + \rho_{SZ}^6 Q_6 \psi_{Zn}^{SZ} \quad (3.13)$$

Balance de la hematita

$$x_{Hm}^6 W6 = (x_{Hm}^{40} W40 + x_{Hm}^2 W2) \times (1 - \gamma Hm) \quad (3.14)$$

Donde  $\gamma$  es la fracción reaccionada, ya sea de hematita o de zincita.

Balance de la zincita

$$x_{Cn}^6 W6 = (x_{Cn}^{40} W40 + x_{Cn}^2 W2) \times (1 - \gamma Cn) \quad (3.15)$$

Balance global

$$W2 + W40 + W30 + W13 + W33 = W6 \quad (3.16)$$

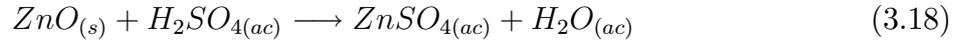
### 3.3.4. Ecuaciones de balance para la precipitación de la jarosita

Esta es una de las etapas esenciales del proceso convencional debido a que en esta etapa donde se elimina el hierro, como jarosita. Los balances para esta operación unitaria se establecen para tres reactores. Es decir se consideran, tres etapas de precipitación de jarosita. La ecuación de balance de esta etapa se realiza en la etapa 14 de la Figura 3.1

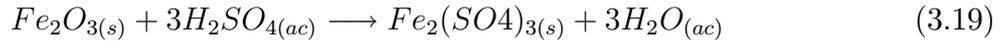
**Formación de jarosita**



**Formación del sulfato de zinc**



### Formación del sulfato férrico



Balance del hierro

$$x_{Fe}^5 W5 \psi_{Fe}^{Hm} + x_{Fe}^{34} \psi_{Fe}^{A-J} + \rho_{SF}^{38} Q_{38} \psi_{Fe}^{SF} + \rho_{SF}^{25} Q_{25} \psi_{Fe}^{SF} = x_{Fe}^{29} W29 \psi_{Fe}^{A-J} + \rho_{SF}^{29} Q_{29} \psi_{Fe}^{SF} \quad (3.20)$$

Balance del zinc

$$x_{Zn}^5 W5 \psi_{Zn}^{Cn} + \rho_{SZ}^{38} Q_{38} \psi_{Zn}^{SZ} + \rho_{SZ}^{25} Q_{25} \psi_{Zn}^{SZ} = \rho_{SZ}^{29} Q_{29} \psi_{Zn}^{SZ} \quad (3.21)$$

Balance de la hematita

$$x_{Hm}^{29} W29 = (x_{Hm}^5 W5 + x_{Hm}^{43} W43) \times (1 - \gamma Hm) \quad (3.22)$$

Donde  $\gamma$  es la fracción reaccionada, ya sea de hematita o de zincita

Balance de la zincita

$$x_{Cn}^{29} W29 = (x_{Cn}^5 W5 + x_{Cn}^{43} W43) \times (1 - \gamma Cn) \quad (3.23)$$

Balance global

$$W5 + W38 + W43 + W25 + W26 = W29 + W28 \quad (3.24)$$

## 3.4. Proceso modificado con despojo galvánico y piroconversión

Este es un proceso que se propone para la eliminación del hierro en el proceso hidrometalúrgico del zinc y consiste en eliminar al hierro contenido en el electrolito impuro que se envía a los tanques de precipitación de jarosita en el proceso convencional. El diagrama de este proceso se muestra en la Figura 3.2 de la página 29. Esto se logra a través de una

extracción al contactarse este electrolito impuro con una fase orgánica que permite que el hierro sea transferido a la fase orgánica y quedando un licor purificado se recircula a la lixiviación neutra.

En esta fase orgánica el hierro se carga en forma de un complejo férrico. Posteriormente este complejo se reduce a un complejo ferroso, con el fin de hacer que el despojo de hierro sea más eficiente. Esta última corriente orgánica (corriente 26) se alimenta al despojo del hierro, formándose una solución saturada de cloruro ferroso. Esta solución se cristaliza parcialmente para formar cristales de cloruro ferroso tetrahidratado (lawrencita), los cuales se alimentan a la piroconversión. El cloruro reacciona con aire y vapor de agua a una alta temperatura, para formar hematita, cloruro de hidrógeno y vapor de agua. Los gases se alimentan a un intercambiador de calor para formar una mezcla de ácido clorhídrico y agua, los cuales sirven para regular el pH en el despojo galvánico.

Este proceso consiste esencialmente de tres etapas:

1. La lixiviación neutra (operaciones unitarias 2 a 13)
2. La lixiviación ácida caliente (operaciones unitarias 10 a 12)
3. El despojo galvánico y la piroconversión (operaciones unitarias 14 a 21)

El proceso completo consiste de las operaciones unitarias 2 a 21

En este proceso alternativo, se pueden utilizar dos diferentes agentes reductores: una aleación de hierro o de zinc. Es por ello que se harán dos análisis para el proceso con despojo galvánico y piroconversión, uno usando como agente reductor al hierro puro y otro al zinc puro.

### **3.4.1. Proceso modificado utilizando hierro como agente reductor**

#### **Lixiviación neutra y lixiviación ácida caliente**

En estas etapas del proceso las ecuaciones de balance no cambian, debido a que en estas etapas no se hace ningún cambio y por lo tanto ocurren las mismas reacciones químicas que en el proceso convencional. Además de que estas ecuaciones ya han sido ya desarrolladas en trabajos anteriores [12].

Por otro lado, las ecuaciones de balance que se desarrollarán en detalle, serán las correspondientes a las etapas que se modificaron. Es decir, aquellas correspondientes al despojo galvánico y la piroconversión.

### Despojo galvánico y piroconversión

#### Cargado o Extracción de ión férrico

Esta etapa está constituida por una operación de extracción (operación 14) que se muestra en Figura 3.2 de la página 29. En esta operación se carga o extrae al ión férrico y esta transferencia está regida por la siguiente reacción química de cargado de hierro:



Donde  $HA$  representa a di (2etilhexil) fosfórico y  $A^-$  es el anión una anión de este ácido  
Balance para el hierro

$$\rho_{SF}^{19} Q_{19} \psi_{Fe^{3+}}^{SF} + \rho_{Fe^{2+}}^{28} W_{28} = \rho_{SF}^{21} Q_{21} \psi_{Fe^{3+}}^{SF} + \rho_{Fe^{3+}}^{20} W_{20} \quad (3.26)$$

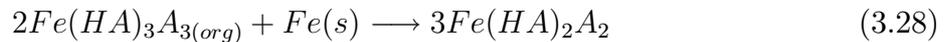
Además de estas ecuaciones, se tiene una expresión que relaciona la concentración del ión férrico en la corriente del orgánico cargado (corriente 20) con la concentración del ión férrico en la corriente acuosa (corriente 21). Esta ecuación empírica es la isoterma de extracción del ión férrico, la cual se expresa como:

$$\rho_{Fe^{3+}}^{(org)} = -0.014(\rho_{Fe^{3+}}^{(ac)})^2 + 0.0815\rho_{Fe^{3+}}^{(ac)} \quad (3.27)$$

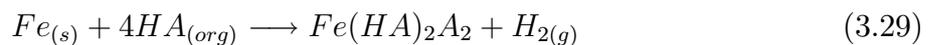
#### Despojo galvánico

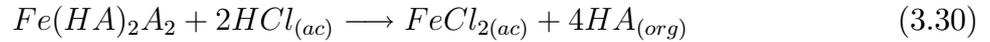
Las reacciones químicas que ocurren en el despojo galvánico pueden ser escritas en dos partes: las reacciones de óxido-reducción y la reacción del despojo químico del hierro.

#### Reducción del ión férrico



#### Reacción parásita de generación de hidrógeno



**Despojo químico**

Para esta etapa se propuso una ecuación de balance que satisface la cantidad estequiométricamente requerida de reductor para su adición en esta etapa y mediante esta se estimó la alimentación estequiométrica requerida de reductor al proceso:

$$(x_{Fe}^{20}W_{20} - x_{Fe}^{28}W_{28}) \times \zeta = W_{22} \quad (3.31)$$

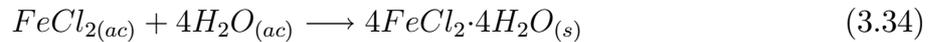
Donde  $\zeta$  es el índice estequiométrico

Balance para el hierro en la reducción

$$\rho_{Fe^{3+}}^{20}Q_{24}\psi_{Fe^{3+}}^{org} = \rho_{Fe^{2+}}^{24}Q_{24}\psi_{Fe^{2+}}^{org} \quad (3.32)$$

Balance para el hierro en el despojo

$$\rho_{Fe^{2+}}^{24}Q_{24}\psi_{Fe^{2+}}^{org} = \rho_{Fe^{2+}}^{31}Q_{31}\psi_{Fe^{2+}}^{FeCl_2} \quad (3.33)$$

**Cristalización****Reacción que ocurre en la cristalización**

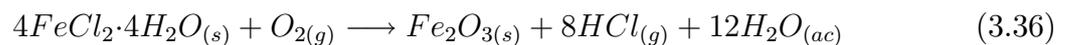
Balance para el hierro

$$\rho_{Fe^{2+}}^{29}Q_{29}\psi_{Fe^{2+}}^{FeCl_2} = \rho_{Fe^{2+}}^{31}Q_{31}\psi_{Fe^{2+}}^{FeCl_2} + x_{Fe}^{31}W_{31}\psi_{Fe}^{FeCl_2} \quad (3.35)$$

**Piroconversión**

Esta etapa es fundamental en este proceso alterno debido a que es la operación donde los cristales de cloruro ferroso son convertidos a hematita y se representa como la operación unitaria 20 en la Figura 3.2 de la página 29.

La reacción química que ocurre en esta etapa es la siguiente.



En esta etapa se proponen restricciones que satisfacen las cantidades estequiométricamente requeridas de aire y agua para la oxidación de los cristales de cloruro ferroso tetrahidratado. Estas restricciones estequiométricas se introdujeron mediante controles de alimentación.

Control de flujo de agua que entra en la piroconversión

$$x_{FeCl_2}^{32} W32 P M_{H_2O} = W36 \quad (3.37)$$

Control de flujo de aire inyectado a la piroconversión

$$\frac{x_{FeCl_2}^{32} W32 P M_{O_2}}{4x_{molO_2}^{Aire}} = W38 \quad (3.38)$$

Balance para el hierro

$$x_{Fe}^{32} W32 = x_{Fe}^{34} W34 \quad (3.39)$$

Balance para el oxígeno

$$x_O^{38} W38 \psi_O^{Aire} + x_O^{36} W36 \psi_O^{H_2O} = x_O^{34} W34 \psi_O^{Hm} + x_O^{37} W37 \psi_O^{H_2O} \quad (3.40)$$

### 3.4.2. Proceso modificado utilizando zinc como agente reductor

Este es una variante de proceso propuesto para la implantación del despojo galvánico y la piroconversión, que utiliza el zinc metálico como agente reductor en la etapa de despojo galvánico. En este proceso, los balances de las operaciones unitarias 1 a 14 no son afectadas por este nuevo reductor debido a que son las etapas de lixiviación neutra y ácida caliente. También, las operaciones unitarias 18 a 21, correspondientes a la piroconversión se mantuvieron sin cambio debido a que el zinc tampoco participa en estas operaciones. Como se ilustra en la Figura 3.3 de la página 30. Por el contrario, en la etapa de reducción del ión férrico al ión ferroso se utiliza zinc como agente reductor y la reacción química de reducción es distinta. Dado que parte del zinc que se produce tiene que ser utilizado como reductor en el proceso de despojo galvánico, en esta propuesta se considera una producción de zinc real mayor a una tonelada. Esta cantidad de reductor está en función de la cantidad estequiométrica requerida durante la reducción del ión férrico a ferroso. Es por ello que es

necesario plantear nuevas ecuaciones de balance para esta etapa y proponer una corriente de retorno del zinc, la 39.

Cargado o Extracción de ión férrico

Esta etapa está constituida por una operación de extracción, de acuerdo a la Figura 3.3 de la página 30. La operación unitaria que representa este proceso es la operación 14 y en la cual se simularon las siguientes reacciones químicas:

**Cargado de hierro**



**Despojo del zinc durante el cargado de hierro**



Balance para el hierro

$$\rho_{SF}^{19} Q_{19} \psi_{Fe^{3+}}^{SF} + \rho_{Fe^{2+}}^{28} W_{28} = \rho_{SF}^{21} Q_{21} \psi_{Fe^{3+}}^{SF} + \rho_{Fe^{3+}}^{20} W_{20} \quad (3.43)$$

Balance para el zinc

$$\rho_{Zn^{2+}}^{28} Q_{28} \psi_{Zn^{2+}}^{org} + \rho_{Zn^{2+}}^{19} W_{19} = \rho_{SZ}^{21} Q_{21} \psi_{Zn^{3+}}^{SZ} + \rho_{Zn^{2+}}^{20} W_{20} \quad (3.44)$$

Además de estas reacciones se tiene una relación matemática adicional. Esta relaciona la concentración de  $Zn^{2+}$  en la corriente del orgánico cargado (corriente 20) con la concentración de  $Zn^{2+}$  en la corriente acuosa (corriente 21). Esta es la isoterma de extracción del  $Zn^{2+}$ , fue obtenida empíricamente y se expresa como:

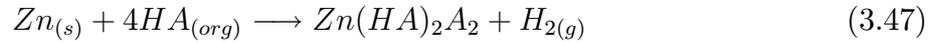
$$\rho_{Zn^{2+}}^{(org)} = 0.001 \rho_{Zn^{2+}}^{(ac)} \quad (3.45)$$

Despojo galvánico.

Las reacciones químicas que se presentan en el despojo galvánico también se pueden identificar como de óxido-reducción y de despojo químico del hierro.

**Reacción de reducción del ión férrico**



**Reacción parásita de generación de hidrógeno****Reacción de despojo químico del hierro**

En esta operación al igual que el proceso con hierro como agente reductor, se propone una ecuación de balance que estime la cantidad estequiométricamente requerida de reductor para su adición en esta etapa y que permite la alimentación exacta requerida de reductor al proceso.

$$(x_{Fe}^{20}W20 - x_{Fe}^{28}W28) \times I.E = W22 \quad (3.49)$$

Donde  $\zeta$  es el índice estequiométrico.

Balance del hierro en la reducción del ión férrico

$$\rho_{Fe^{3+}}^{20}Q_{24}\psi_{Fe^{3+}}^{org} = \rho_{Fe^{2+}}^{24}Q_{24}\psi_{Fe^{2+}}^{org} \quad (3.50)$$

Balance del zinc en la reducción del ión férrico

$$\rho_{Zn^{2+}}^{20}W20 + x_{Zn}^{22}W22 = \rho_{Zn^{2+}}^{24}W24 \quad (3.51)$$

Balance del hierro en el despojo

$$\rho_{Fe^{2+}}^{24}Q_{24}\psi_{Fe^{2+}}^{org} = \rho_{Fe^{2+}}^{31}Q_{31}\psi_{Fe^{2+}}^{FeCl_2} \quad (3.52)$$

**3.4.3. Herramienta de solución**

Todas las ecuaciones de balance que se obtienen en cada una de las operaciones unitarias, constituyen un sistema de ecuaciones lineales, que se tienen que resolver simultáneamente. Estas ecuaciones fueron resueltas implícitamente con el software comercial METSIM en cual se resuelven todos los balances de materia que se generan en cada uno de los procesos a analizar. La obtención de los datos en cada una de las corrientes del proceso se hace mediante una secuencia de cálculo, en la cual se van resolviendo cada una de las operaciones unitarias

o módulos de los que se compone el proceso. Una vez que se resuelve una operación unitaria en la cual se tienen datos, se procede a solucionar la siguiente, y así sucesivamente hasta que se resuelven todas las operaciones unitarias del proceso. Una vez que todas las operaciones del proceso han sido resueltas, se hacen corridas para resolver iterativamente todas las operaciones simultáneamente, hasta llegar a la convergencia del caso.

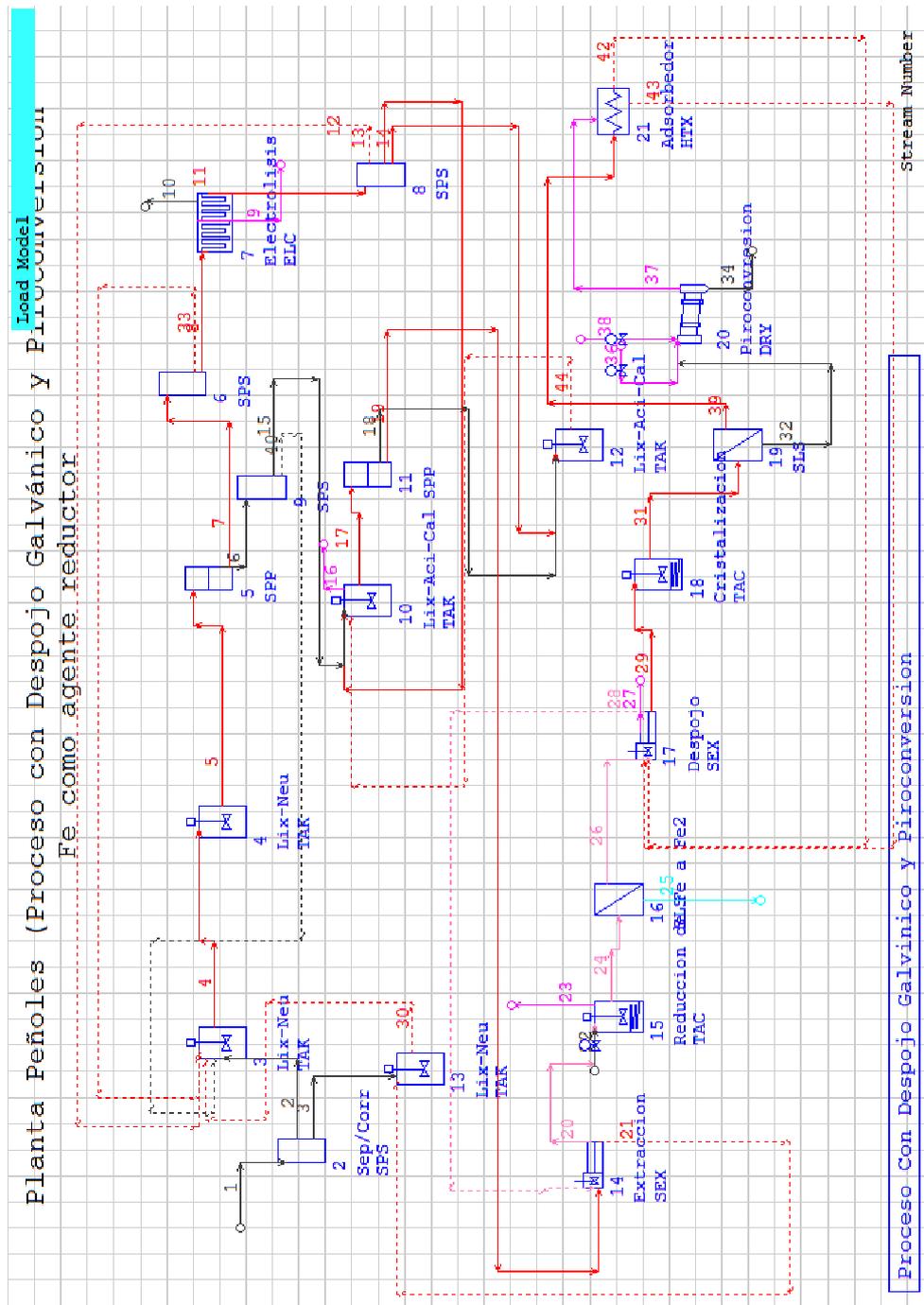


Figura 3.2: Diagrama del proceso con despojo galvánico y la piroconversión utilizando hierro como reductor



# Capítulo 4

## Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos por medio de la simulaciones del proceso modificado y su comparación respecto al convencional.

### 4.1. Proceso hidrometalúrgico del zinc modificado utilizando hierro como agente reductor

#### 4.1.1. Consumo de calcina

En estudios previos [12] se ha determinado que el índice estequiométrico, ya definido en la ecuación 3.1 de la página 14, no tiene influencia sobre la cantidad de calcina alimentada, ya que el índice estequiométrico solo esta relacionado a la etapa de despojo galvánico.

#### 4.1.2. Influencia del índice estequiométrico sobre los consumos de reactivos

En la Figura 4.1 de la página 32, se muestra el consumo de insumos, considerando un porcentaje de hierro en la calcina de 12% y una producción de 1000 kg de zinc electrolítico puro, como función del índice estequiométrico. En esta el eje de las ordenadas esta en escala logarítmica.

En esa se observa que el consumo de los insumos se ve afectado por el índice estequiométrico. Se observa que existe una tendencia a incrementar el consumo de insumos en el proceso

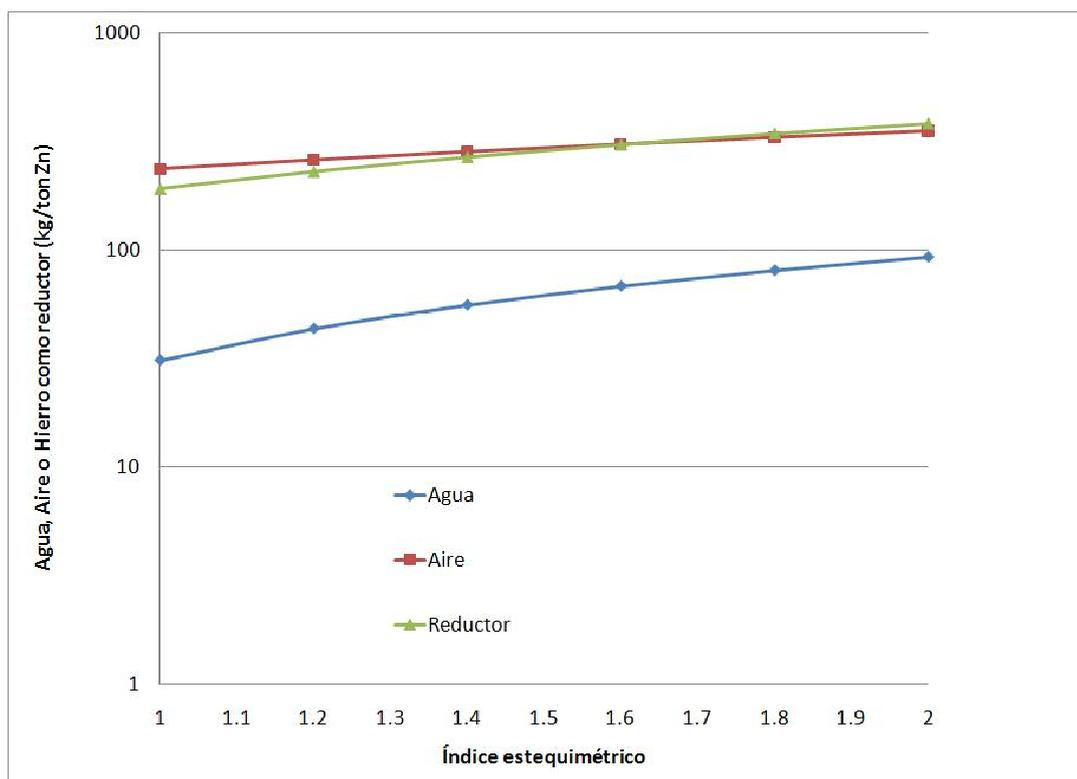


Figura 4.1: Influencia del índice estequiométrico sobre el consumo de reactivos en el proceso modificado, utilizando hierro como agente reductor, considerando un porcentaje del 12% de hierro en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro

modificado. Se puede observar que al aumentar el índice estequiométrico, aumenta la cantidad de agente reductor en exceso que se tiene que alimentar en el despojo galvánico. Esto se debe a que el consumo de reductor está relacionado directamente con la ecuación 3.31 de la página 24, que estima el flujo de reductor estequiométricamente necesario para llevar a cabo la reducción del ión férrico de acuerdo a la cantidad de hierro que se desea eliminar, es decir, la cantidad de hierro contenida en la calcina.

También se puede observar que la cantidad de agua y aire necesaria para la producción de la hematita aumenta al incrementar el índice estequiométrico. Esto es, debido a que el índice estequiométrico se relaciona con la cantidad de reductor en exceso requerido en el despojo galvánico, y siendo este hierro, al aumentar la cantidad de hierro en el proceso, se aumenta la cantidad de cristales de cloruro ferroso para ser convertidos en hematita; por lo tanto, es necesario alimentar mayor cantidad de aire y agua para satisfacer el balance.

#### **4.1.3. Influencia del índice estequiométrico sobre la producción de productos y subproductos**

En la Figura 4.2 se muestra la cantidad generada de productos y subproductos, considerando un porcentaje de hierro en la calcina de 12% y una producción de 1000 kg de zinc puro, como función del índice estequiométrico. En esta el eje de las ordenadas está en escala logarítmica.

En la Figura 4.2 de la página 34 se observa que existe una tendencia a incrementar la cantidad de productos y subproductos generados al aumentar el índice estequiométrico. Se puede observar que al aumentar el índice estequiométrico se incrementa la cantidad de hematita que se produce en la etapa de la piroconversión. Esto se debe a que la cantidad de hematita está directamente relacionada con la cantidad de hierro que tiene la corriente de calcina sumado a la corriente de alimentación de reductor en exceso en la etapa de despojo galvánico. Dado que la cantidad de hierro que entra en la calcina es un valor constante en cada una de las corridas; por lo tanto, el flujo de hierro como reductor determina la cantidad de hematita que se produce y por esto aumenta con el índice estequiométrico.

También, se observa en la Figura 4.2 de la página 34 que las cantidades de nitrógeno e hidrógeno producidos aumentan al incrementarse el índice estequiométrico. Debido a que el nitrógeno es inerte y a que está contenido en el aire alimentado a la piroconversión, así

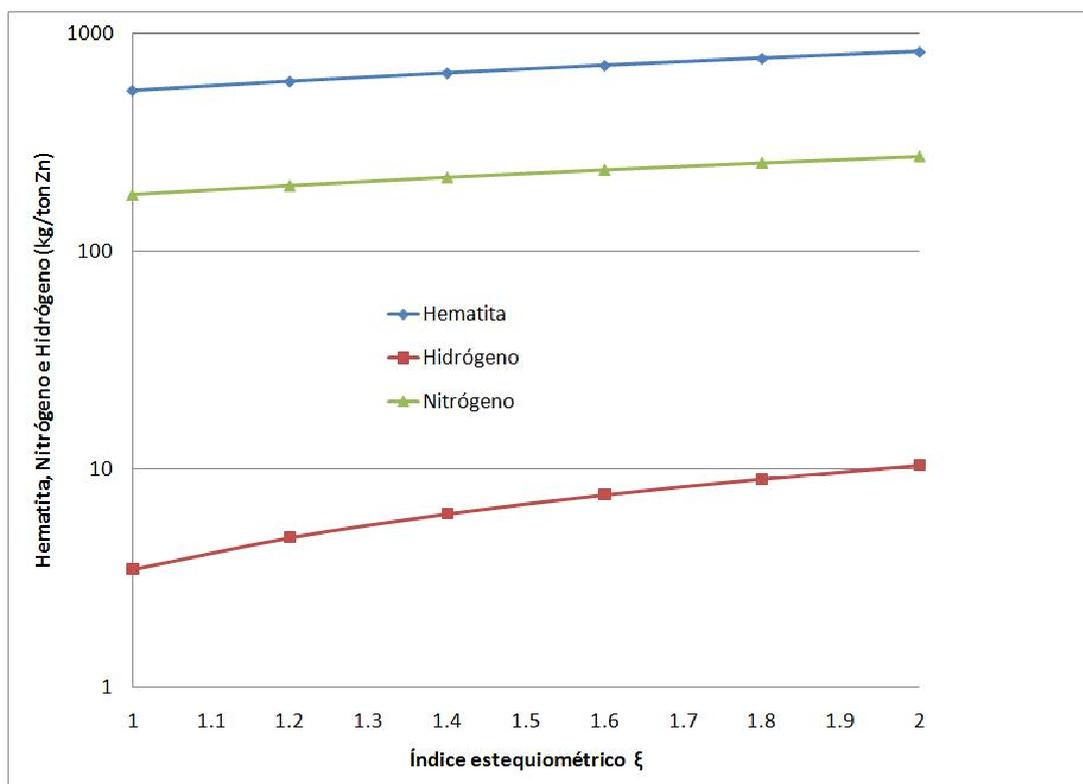


Figura 4.2: Influencia del índice estequiométrico sobre la cantidad generada de productos y subproductos en el proceso modificado, utilizando hierro como agente reductor, considerando un porcentaje del 12% de hierro en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro

como al aumentar el índice estequiométrico se aumenta la cantidad de aire alimentado, como ocurrió con la producción de hematita, la cantidad de nitrógeno producido crece con el exceso de uso de reductor.

Finalmente, también se observa, en la Figura 4.2 de la página 34 que la producción de hidrógeno gaseoso aumenta al aumentar el índice estequiométrico, teniendo una tendencia asintótica al valor de 10 kg . En la etapa de despojo galvánico, la reacción parásita de generación de hidrógeno es la que determina la cantidad de hidrógeno puro producido. Al aumentar el flujo alimentado de agente reductor (hierro), relacionado con el índice estequiométrico, y al igual que para el caso de la hematita y el nitrógeno, la producción de hidrógeno gaseoso producido en la etapa de despojo galvánico aumenta. Cabe mencionar que el hidrógeno puro es una materia prima muy útil en procesos industriales, por ejemplo en la síntesis del amoníaco para fertilizantes, en el proceso de hidrogenación en la refinación de hidrocarburos.

#### 4.1.4. Influencia del factor de distribución de la corriente de calcina en la corriente de electrolito puro

En la Figura 4.3 de la página 36 se muestran las concentraciones de ácido sulfúrico, sulfato de zinc y zinc como función del factor de distribución de la corriente de calcina, considerando un porcentaje de hierro del 12 % en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro

La tabla 4.1 muestra los valores del factor de distribución de acuerdo a la Figura 3.2 de la página 29 del proceso modificado, con los cuales se hicieron las simulaciones, variando el valor que está asignado para la corriente 3.

Cuadro 4.1: Valores asignados al factor de distribución de la corriente de calcina

Número de corriente	Equipo al que se alimenta la corriente	Factor de distribución
2	Lixiviación-Neutra 3	0.78
3	Lixiviación-Ácida 13	0.22

Con base en la Figura 4.3 de la página 36 se observa que al aumentar el factor de distribución no tiene efecto en las concentraciones de ácido sulfúrico, sulfato de zinc y zinc. Sin embargo, se puede observar que la concentración de ácido aumenta de una forma muy poco perceptible en la corriente del electrolito purificado que entra a la etapa de electrólisis.

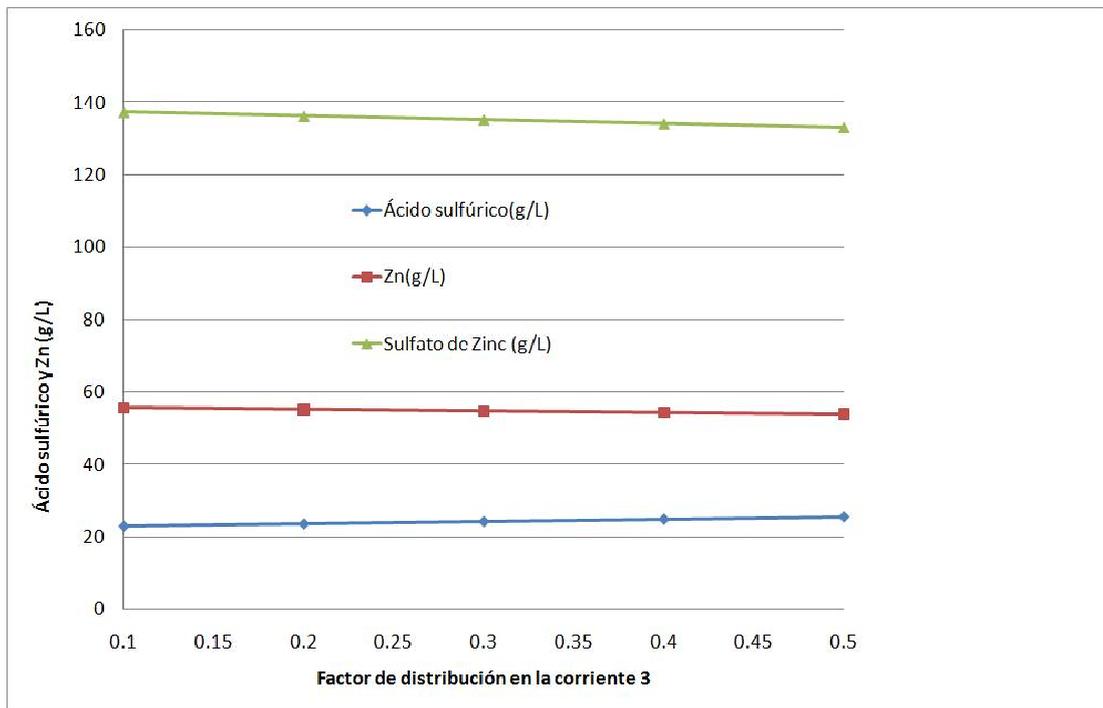


Figura 4.3: Influencia del factor de distribución en el proceso modificado, utilizando hierro como agente reductor, considerando un porcentaje de hierro del 12% en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro

Es decir, al aumentar la cantidad de calcina destinada para la operación unitaria (13) que representa la lixiviación ácida apenas se incrementa la concentración de ácido. Esto se debe a que cuando se alimenta mayor cantidad de calcina en el reactor 13 de la Figura 3.2 de la página 29, aumenta la concentración de sulfato férrico, la cual es recirculada a la operación unitaria 3 por medio de la corriente 30, en la que ocurre la hidrólisis la cual genera ácido, produciendo así un incremento en la concentración de ácido. Sin embargo, el aumento de esta concentración es muy poco pero positivo para la operación del proceso ya que disminuye un poco la resistencia óhmica en la celda electrolítica.

También se puede observar que la concentración de sulfato de zinc disminuye al aumentar la cantidad de calcina destinada para la operación unitaria (13). Esto se debe a que al aumentar la concentración de ácido en el electrolito purificado, la concentración de iones sulfato en el electrolito crece, reduciendo así la cantidad de sulfato de zinc. La concentración de zinc que entra a la electrólisis está fuertemente ligada a la concentración de sulfato de zinc, es por ello, que la concentración de zinc también disminuye al aumentar el factor de distribución.

#### 4.1.5. Influencia del factor de distribución de la corriente de electrolito agotado en la corriente de electrolito puro

En la Figura 4.4 de la página 38 se muestran las concentraciones de ácido sulfúrico, sulfato de zinc y zinc como función del factor de distribución de la corriente de electrolito agotado considerando un porcentaje de hierro del 12 % en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro.

La tabla 4.2 muestra los valores del factor de distribución de acuerdo a la Figura 3.2 de la página 29 del proceso modificado, con los cuales se hicieron las simulaciones, variando el valor que está asignado para la corriente 12

Cuadro 4.2: Valores asignados al factor de distribución de la corriente de electrolito gastado

Número de corriente	Equipo al que se alimenta la corriente	Factor de distribución
12	Lixiviación-Neutra 3	0.5
13	Lixiviación-Ácida 10	0.15
14	Lixiviación-Ácida 12	0.35

En la Figura 4.4 de la página 38 se puede observar que la concentración de ácido sulfúrico

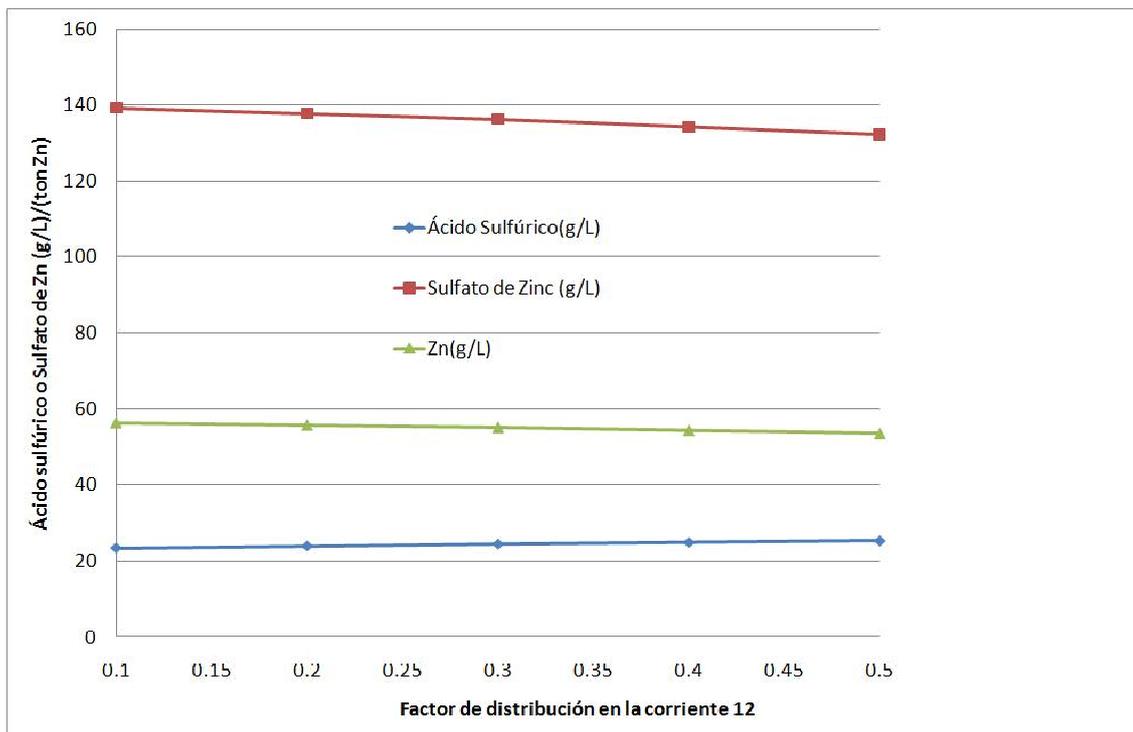


Figura 4.4: Influencia del factor de distribución en el proceso modificado, utilizando hierro como agente reductor, considerando un porcentaje de hierro del 12% en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro

aumenta en la corriente de electrolito purificado que se alimenta a la electrólisis al incrementar el factor de distribución. Esto se debe a que cuando se eleva la cantidad de electrolito gastado en la lixiviación ácida caliente (operación unitaria 10 de la Figura 3.2), hay un exceso de ácido, debido a que la cantidad de calcina es la misma, este exceso de ácido que no reacciona incrementa la concentración del pH en el licor teniendo así una mayor concentración de ácido sulfúrico en la corriente que se alimenta a la etapa de electrólisis.

También se puede observar en la figura que la concentración de sulfato de zinc disminuye al reducir el factor de distribución. Este comportamiento es debido a que al incrementarse la concentración de ácido sulfúrico en la corriente que alimenta a la etapa de electrólisis, se pierde iones de sulfato de zinc, teniendo así una concentración menor de sulfato de zinc.

Esto también explica que la concentración de zinc que se alimenta a la etapa de electrólisis disminuya al disminuir el factor de distribución de la distribución del electrolito agotado.

Cabe señalar que estos cambios en concentración para los tres componentes analizados no son muy grandes y, posiblemente para efectos prácticos a nivel industrial no tienen un gran impacto en la producción de zinc metálico ni en la eliminación del hierro.

## **4.2. Proceso hidrometalúrgico del zinc modificado utilizando zinc metálico como agente reductor**

### **4.2.1. Influencia del índice estequiométrico sobre los consumos de reactivos**

En las siguientes gráficas se muestra los resultados obtenidos a través de la simulación del proceso modificado en el cual se utiliza zinc metálico como agente reductor. En la Figura 4.5 de la página 40 se muestra el consumo de insumos como función del índice estequiométrico. Las condiciones de esta corrida fueron: un porcentaje de hierro en la calcina del 12%, una relación acuoso-orgánico de 3 en el despojo y una producción de 1000 kg de zinc puro. En esta el eje de las ordenadas esta en escala logarítmica

Se puede observar en la Figura 4.5 de la página 40 que existe una tendencia a incrementar el consumo de insumos al aumentar el índice estequiométrico en el proceso modificado. Se observa que el flujo de reductor que se alimenta al despojo galvánico crece al aumentar el índice estequiométrico del zinc. Esto se debe a que la cantidad de reductor en exceso que se

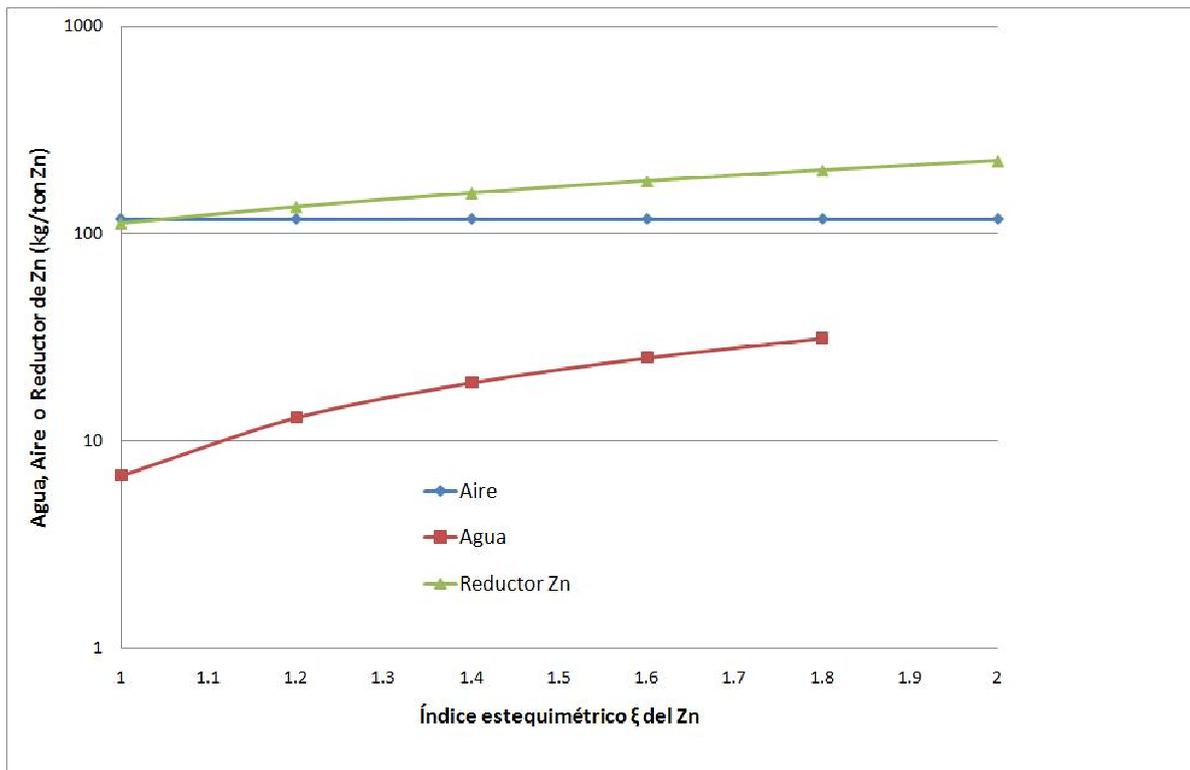


Figura 4.5: Influencia del índice estequiométrico sobre el consumo de reactivos en el proceso modificado, utilizando zinc como agente reductor, considerando un porcentaje del 12% de hierro en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro

alimenta para la reducción del ión férrico, está en función del índice estequiométrico como se mostró en la ecuación 3.49 de la página 27. También, con esta ecuación se puede ver que al incrementar el índice estequiométrico del zinc se eleva la cantidad de flujo alimentado de reductor al proceso.

También se puede observar en la Figura 4.5 de la página 40 el efecto del índice estequiométrico del zinc en el consumo de aire en la etapa de piroconversión. El consumo de aire alimentado es el mismo para cada uno de los valores de índice estequiométrico. Este comportamiento se debe a que la cantidad de aire requerida está en función de la cantidad de cristales de cloruro ferroso que se alimentan en la etapa de la piroconversión. Y debido a que esta cantidad solo depende de la cantidad de hierro contenido en la calcina, ya que el reductor en este caso es zinc metálico, esta cantidad de hierro es constante, por lo tanto la cantidad de aire necesario para convertir los cristales de cloruro ferroso a hematita no depende del índice estequiométrico.

Finalmente se puede observar en la Figura 4.5 de la página 40 que el agua consumida en la piroconversión, se incrementa al aumentar el índice estequiométrico. Esto se debe a que el agua consumida en esta etapa, es una agua que recompensa el hidrógeno perdido en la etapa del despojo galvánico y esta cantidad de hidrógeno perdido a su vez está asociado al flujo de reductor en la etapa de despojo galvánico como se analizó en la Figura 34 de la página 34, teniéndose así un aumento de consumo de agua al elevar el índice estequiométrico del zinc en la etapa de despojo galvánico.

#### **4.2.2. Influencia del índice estequiométrico sobre la producción de productos y subproductos.**

En la Figura 4.6 de la página 42 se muestra la cantidad generada de productos y subproductos como función del índice estequiométrico, considerando un contenido de hierro en la calcina del 12 %, una relación acuoso-orgánico de 3 en el despojo y una producción de 1000 kg de zinc puro. En esta el eje de las ordenadas está en escala logarítmica

En la Figura 4.6 de la página 42 se observa que las cantidades de nitrógeno e hematita producidas no varían con el índice estequiométrico, esto es que no depende del valor que tome el índice estequiométrico, por ejemplo, la cantidad de hematita producida en este proceso es la misma para todos los valores de índices estequiométrico analizados; es decir,

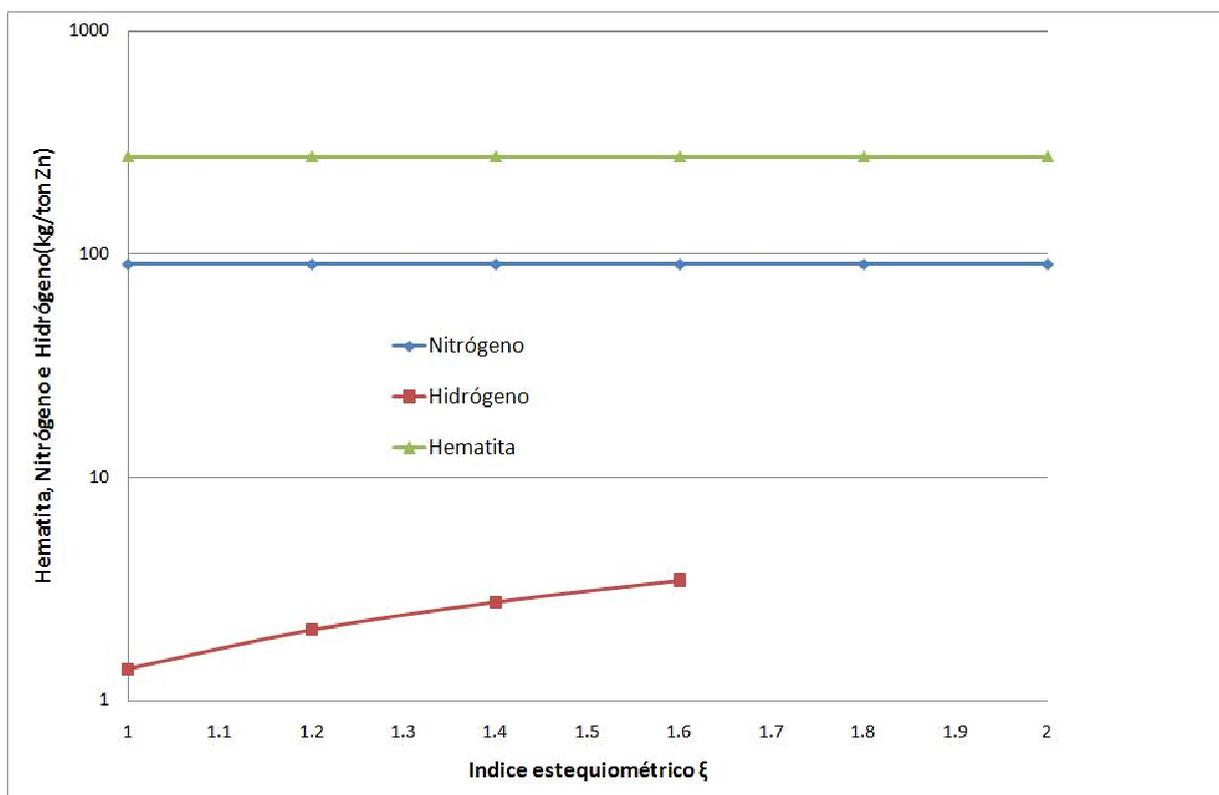


Figura 4.6: Influencia del índice estequiométrico sobre la cantidad generada de productos y subproductos en el proceso modificado, utilizando zinc metálico como agente reductor, considerando un porcentaje del 12% de hierro en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro

que la cantidad de hematita producida no depende del índice estequiométrico del zinc. Esto es debido a que la cantidad de hematita está en función de la cantidad de hierro que se desea eliminar; o sea, la cantidad de hierro contenida en la calcina. Esta última no cambia, debido a que no se alimenta hierro en ninguna otra parte del proceso.

También se puede observar en la Figura 4.6 de la página 42, que el flujo de nitrógeno producido no cambia con el índice estequiométrico. Este nitrógeno en la salida de gases, es el nitrógeno que contiene el aire alimentado en la etapa de la piroconversión y, debido que la cantidad de aire que se alimenta a la piroconversión es constante, la cantidad de nitrógeno es constante al incrementar el índice estequiométrico del zinc.

Finalmente, se puede ver en la Figura 4.6 de la página 42 que al aumentar el índice estequiométrico del zinc, se incrementa la producción de hidrógeno gaseoso en la corriente que sale del proceso del despojo galvánico. Este comportamiento se debe a que además de la reacción química de reducción de ión férrico, hay una reacción parasita de generación de hidrógeno y está consume parte del reductor alimentado. Es por ello que al elevar el índice estequiométrico del zinc, crece la cantidad de hidrógeno gaseoso producido. A pesar de que este incremento es muy pequeño, se considerara que es una producción de hidrógeno gaseoso mezclado con nitrógeno, y esta mezcla puede ser una materia prima de gran utilidad en la industria química o usarse en el proceso mismo.

### **4.3. Comparación del proceso convencional y modificado usando hierro como reductor.**

#### **4.3.1. Insumos y productos**

En la Tabla 4.3, se muestran las cantidades de los insumos y productos del proceso convencional y del proceso modificado utilizando hierro como reductor. En ambos casos se consideró un porcentaje de hierro del 12% en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro, y para el proceso modificado un índice estequiométrico de 1.8.

Se puede observar en la Tabla 4.3 que los consumos de ácido sulfúrico, amoníaco e hidróxido de calcio utilizados para remover el hierro en la hidrometalurgia del zinc del proceso convencional son menores que los de aire y hierro en el modificado. Sin embargo, en el proceso modificado, el agua y el aire utilizados no generan grandes costos. Por ejemplo, el aire

Cuadro 4.3: Insumos y productos de los procesos convencional y modificado utilizando hierro como reductor

<b>Proceso Convencional</b>		<b>Proceso Modificado</b>	
<b>Insumos</b>	kg/ton Zn	<b>Insumos</b>	kg/ton Zn
Ácido Sulfúrico	113.2	Aire	329.0
Amoniaco	9.8	Hierro	343.9
Hidróxido de Calcio	90	Agua	80.1
<b>Productos</b>	kg/ton Zn	<b>Productos</b>	kg/ton Zn
Jarosita	276.9	Hematita	765.0
		Hidrógeno	8.9
		Nitrógeno	252.4

requerido en la etapa de piroconversión del proceso modificado, es un insumo que no tiene costo alguno, debido a que éste se encuentra en el medio ambiente y no se paga por su consumo. Y debido a que el consumo de agua en el proceso es bajo, el costo generado no es muy elevado, además de que debido a que constantemente se busca procesos que no sean agresivos con el ambiente, actualmente hay plantas tratadoras de agua en la industria metalúrgica, para reducir el consumo de agua potable para sus procesos y esta agua tratada puede ser útil en el proceso.

Por otro lado, el hierro es un insumo que tiene un costo elevado, con respecto a los insumos del proceso convencional; sin embargo, en el proceso convencional hay un costo del almacenamiento de la jarosita, que pueda hacer que el proceso modificado sea más costoso que el convencional.

Además, se observa en la Tabla 4.3 de la página 44 que en el proceso convencional hay un consumo de más de 100 kilogramos de ácido sulfúrico, que sirve para la lixiviación de calcina y para disolver el hidróxido ferroso que se produce en la lixiviación neutra. Este ácido requerido en el proceso convencional no es necesario en el proceso modificado el despojo galvánico y la piroconversión, debido a que el ácido se regenera en la etapa de despojo galvánico.

Con base en la Tabla 4.3 de la página 44, se puede decir que el proceso convencional tiene como desecho a la jarosita; la cual es de un bajo contenido de hierro, no tiene un uso en la industria, genera grandes costos para su almacenamiento y grandes daños al medio ambiente por su toxicidad.

Por el contrario, en el proceso modificado se genera hematita pura y una mezcla gaseosa

de nitrógeno e hidrógeno. La hematita es un insumo en la industria siderúrgica y su valor aumenta con la pureza y se puede obtener acero a partir de ella. La mezcla de nitrógeno e hidrógeno no tiene oxígeno, lo cual le da una ventaja adicional, debido a que estos gases pueden ser utilizados en la industria química y metalúrgica sin ningún problema, quizá pudiéndose obtener un beneficio económico del proceso.

#### 4.4. Comparación del proceso convencional y modificado usando zinc metálico como reductor

##### 4.4.1. Insumos y productos

En la Tabla 4.4, se muestran las cantidades de los insumos productos del proceso convencional y del proceso modificado utilizando zinc metálico como reductor. En ambos casos se consideró un porcentaje de hierro del 12% en la calcina y una producción de 1000 kg de zinc puro y, para el proceso modificado un índice estequiométrico de 1.2

Cuadro 4.4: Insumos y productos de los procesos convencional y modificado utilizando zinc metálico como reductor

<b>Proceso Convencional</b>		<b>Proceso Modificado</b>	
<b>Insumos</b>	kg/ton Zn	<b>Insumos</b>	kg/ton Zn
Ácido Sulfúrico	113.2	Aire	117.5
Amoniaco	9.8	Zinc	134.2
Hidróxido de calcio	90.0	Agua	6.7
<b>Productos</b>	kg/ton Zn	<b>Productos</b>	kg/ton Zn
Jarosita	276.9	Hematita	273.2
		Hidrógeno	0.6
		Nitrógeno	90.1

Se puede observar en la Tabla 4.4 de la página 45 que los consumos de ácido sulfúrico, amoniaco y hidróxido de calcio utilizados para remover el hierro en la hidrometalurgia del zinc del proceso convencional son relativamente menores que los de aire y hierro en el modificado. Estos consumos son menores con respecto al proceso modificado que utiliza hierro como reductor, debido a que como se mostró en la Figura 4.6 de la página 42 la cantidad de hematita producida solo está en función de la cantidad de hierro que entra al proceso como

parte de la calcina y el índice estequiométrico del zinc es menor. Esto ocurre por que el zinc es mas eficiente que el hierro como reductor.

Sin embargo, en los procesos modificados los costos de insumos son muy similares, lo que hace que el proceso pueda hacerse costeable, debido a que la generación de óxido de hierro produce una ganancia, respecto al proceso convencional.

Además de que al igual que en el proceso que utiliza hierro como reductor, no se tiene un consumo de ácido sulfúrico como el que se da en el proceso convencional dado que es regenerado en la etapa de despojo galvánico, lo cual representa una ventaja respecto al convencional.

Dado que la planta produce zinc via electrólisis, el utilizar zinc como reductor implica relacionar su costo con los kilowatts-hora consumidos en la electrólisis para la producción del excedente de zinc necesario para la reducción del ión férrico en la etapa de despojo galvánico. Esto se refleja en un costo de consumo de electricidad, el cual es mínimo comparado con los costos de los insumos requeridos en el proceso convencional

Al igual que se analizó en la Tabla 4.4 de la página 45, se puede ver que el proceso convencional solo genera jarosita como desecho, la cual como ya se mencionó no tiene utilidad en la industria y genera un costo de almacenamiento.

Por el contrario en el proceso modificado se genera hematita pura y una mezcla gaseosa de nitrógeno e hidrógeno, similarmente al proceso modificado que utiliza hierro. Sin embargo la cantidad de estos productos y subproductos es menor que en el proceso que utiliza chatarra de hierro como reductor, pudiendo permitir un menor beneficio económico, pero logrando un ventaja con respecto al proceso convencional.

# Capítulo 5

## Conclusiones

1. A partir de la simulación del proceso hidrometalúrgico del zinc modificado con la implantación del despojo galvánico y la piroconversión, se observa que esta modificación no altera considerablemente los balances de masa en el proceso convencional.
2. A mayores valores del índice estequiométrico en el proceso modificado, se tiene un incremento del consumo de insumos y de la generación de productos y subproductos.
3. El factor de distribución en el proceso modificado, no afecta al flujo de hierro eliminado ni la producción de zinc.
4. La simulación de la modificación del proceso convencional hidrometalúrgico del zinc con la implantación del despojo galvánico y la piroconversión permite anticipar las siguientes ventajas: (a) es un proceso sustentable y (b) genera productos y subproductos útiles en la industria.
5. Los resultados obtenidos sientan las bases para un análisis económico preliminar que contribuya a analizar la rentabilidad de modificar el proceso convencional.

# Bibliografía

- [1] <http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/comunicados/minbol.asp>
- [2] S. E. James, J.L. Watson y J. Peter. "Zinc production-A survey of existing smelters and refineries". Lead-Zinc 2000, TMS, Warrendanle, PA, USA. 2000, 205-225.
- [3] [http://33photo.com/ids/2009/04/11/5d\\_materiales-y-residuos/](http://33photo.com/ids/2009/04/11/5d_materiales-y-residuos/)
- [4] J. A. Barrera Godínez, J. Sun, T.J. O´Keffe, A. Ortega-R, B. Hernández. M, A. Ingalls-C, L. Soto-C y C.A. Suárez R., "Testing of galvanic stripping and pyroconversion as an alternative to jarosite production", Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects. Volume 2.Bo Björkman, Caisa Samuelson and Jan-Olov Wikström, Lulea University Of Technology, TMS and MEFOS. Lulea, Suecia. 2002, 319-328. ISBN-91-631-2362-2.
- [5] J. Sancho y A. Ballester. Metalurgia extractiva. Procesos de obtención. Volumen II. Ed. Síntesis, España, 354-362.
- [6] Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th, revised electronic edition 2002. Zinc, 11-16.
- [7] H. Jiang y F. Lawson. "Reaction mechanism for the formation of ammonium jarosite". Hydrometallurgy (82). 2006, 196-197.
- [8] <http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/coah/estudios/2005/05CO2005MD018.pdf>.
- [9] H. Gu, C.-M. Chang, J.A.Barrera Godínez y T.J. O´Keffe. "Preliminary desing of a solvent extraction process for the galvanic stripping of iron from D2EHPA". Minerals & Metallurgical Processing. February 2000. Vol 17. No1, 16-22.
- [10] C-M Chang, H. Gu, T. J. O´Keffe y S. E. James. "Galvanic stripping of iron from solvent extraction solutions from zinc residue leaching". Iron control and disposal, 1996, 417-428.

- 
- [11] F. Habashi. Textbook of Hydrometallurgy. Laval University, Quebec City, Canada. Second Edition, 1999, 438-450.
- [12] O. Vázquez Gómez. Implantación del despojo galvánico y la piroconversión en la hidrometalurgia del zinc. Tesis de licenciatura. UNAM. Facultad de Química. Mexico 2005.
- [13] R. M. Felder y R. W. Rousseau. Principios elementales de los procesos químicos. Ed. Adisson-Wesley Iberamerica. 3<sup>a</sup> edición, México 2004, 84-86.
- [14] J. Bartlett. "The World's Premier PC Simulation Package for complex Metallurgical & Chemical Engineering Processes". 2009. Disponible en <http://members.ozemail.com.au/~ozmetsim/>
- [15] Peñoles Home Page- <http://penoles.com.mx/penoles/ingles/index.php>.

# Apéndice A

## Notación utilizada en las ecuaciones de balance

Cuadro A.1: Notación utilizada en las ecuaciones de balance

Variable	Significado	Unidades
$x_i$	Fracción másica del componente $i$ en la corriente 1	Adimensional
$W^1$	Flujo másico en la corriente 1	$\frac{kg}{h}$
$\rho_i^1$	Concentración másica del componente $i$ en la corriente 1	$\frac{kg}{m^3}$
$\psi_i^j$	Fracción másica del compuesto o elemento $i$ en el compuesto $j$	Adimensional
$\gamma$	Fracción reaccionada de hematita o de zincita	Adimensional

Cuadro A.2: Notación de los subíndices y superíndices utilizada en las ecuaciones de balance

Subíndices y Superíndices	Significado
$Hm$	Hematita
$HF$	Hidróxido ferrico
$SZ$	Sulfato de zinc
$Cn$	Zincita
$A - J$	Jarosita Amonical
$Ea$	Electrolito agotado
$org$	Orgánico

## Apéndice B

### Diagrama E-pH del sistema hierro-hidrógeno-oxígeno a 25 °C

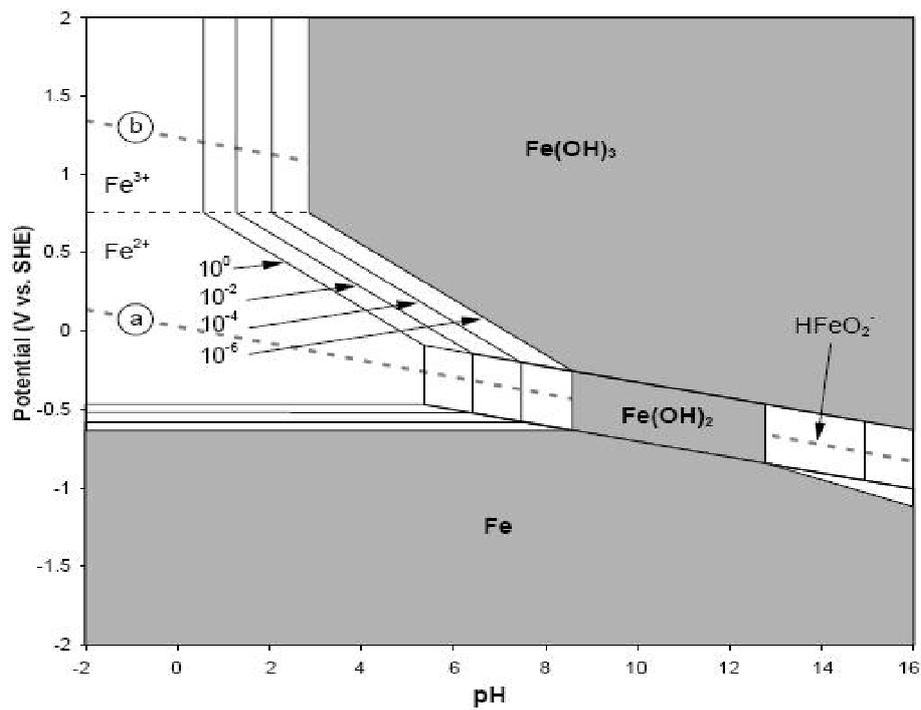


Diagrama de Pourbaix del sistema hierro-hidrógeno-oxígeno a 25 °C