



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN DE LA ELIMINACIÓN DEL Fe EN LA LIXIVIACIÓN DEL
Cu**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

EDSON JACOB MORALES SIBAJA



Ciudad Universitaria CDMX. 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: PROF. ANTONIO HUERTA CERDAN

VOCAL: PROF. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

SECRETARIO: PROF. JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES

1er. SUPLENTE: PROF. JOSÉ GUADALUPE RIVERA ORDOÑEZ

2° SUPLENTE: PROF. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INGENIERÍA DE PROCESOS METALÚRGICOS. DEPTO. ING. METALÚRGICA
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

ASESOR DEL TEMA: DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

SUSTENTANTE: EDSON JACOB MORALES SIBAJA

DEDICATORIA

A MI FAMILIA, EN ESPECIAL MIS PADRES, MI MAMÁ BLANCA, Y A MI PAPÁ ANDRÉS (OSO) POR SIEMPRE INSPIRARME Y APOYARME EN LOS MOMENTOS MÁS DIFÍCILES DE LA CARRERA. **MUCHAS GRACIAS.**

A MIS HERMANOS ANDRÉS “EL MORRO” Y A MI HERMANO MENOR, AMI, POR ESTAR INSPIRÁNDOME PARA TERMINAR CON ESTE TRABAJO, LOS QUIERO FAMILIA.

A MIS AMIGOS, CARLOS (MÁQUINA), ROBERTO (YOSGARTH), MEMO (EL GORDO) A DR. OSAMA A DAVID (EL POCA COSA) A HUGO (NIÑO) Y A EDUARDO (QUESO)

GRACIAS POR TODO EL GRANDIOSO TIEMPO QUE HEMOS PASADO.

AGRADECIMIENTOS.

A MI ASESOR Y TUTOR EL DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ, POR CONFIAR EN MÍ Y SIEMPRE MOTIVARME EN EL ESTUDIO DE ESTE TRABAJO.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, POR PERMITIRME PODER ALCANZAR ESTE LOGRO.

A LA FACULTAD DE QUÍMICA, EL DEPARTAMENTO DE METALURGIA Y SUS PROFESORES POR TODO LO APRENDIDO EN ESTE LARGO CAMINO.

A MIS AMIGOS DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, POR TODO LO RECORRIDO, EL EQUIPO DE FUTBOL, GRACIAS Π-TONES.

A MIS AMIGOS DEL BARRIO, QUE A PESAR DE LAS
ADVERSIDADES HEMOS LOGRADO SOBREPONERNOS.
Y SI ALGUIEN ME FALTO TAMBIÉN LE AGRADEZCO.

RESUMEN

Dentro del proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre, el hierro en altas concentraciones es indeseable, pero también una cierta concentración es necesaria para la óptima operación del proceso de electrólisis del cobre. Un método de control de impurezas frecuentemente usado es el sangrado del electrolito, pero esta técnica genera un sinnúmero de problemas ambientales. Se han hecho diversos intentos y se han desarrollado muchas técnicas para eliminar este hierro contenido en una solución impura de Cu con Fe ($SiCuFe$). Debido al advenimiento de leyes ambientales, más rigurosas sobre la disposición de residuos, la industria del cobre está obligada a desarrollar nuevos métodos de eliminación del hierro que eviten la formación de residuos contaminantes y que al mismo tiempo sean ambientalmente sustentables. En los últimos años, se ha desarrollado el proceso denominado DGPC (despojo galvánico con piroconversión) para la eliminación de hierro en electrolitos de cobre impuro. A escala laboratorio, se ha demostrado que es posible eliminar el hierro en forma de hematita de alta pureza. En este trabajo se realiza una simulación con ayuda del software METSIM de la implantación del proceso de DGPC, con objeto de establecer las posibles modificaciones a una planta, y de esta manera determinar la viabilidad técnica de esta propuesta comparada con el proceso convencional de uso de resinas.

Índice

.....	1
1. Introducción.....	1
1.1 Producción de cobre metálico a nivel internacional	1
1.2 Producción de mineral de cobre en México	2
1.3 Producción de cobre metálico a nivel nacional	2
1.4 Impacto económico de la producción de cobre en México	4
1.5 Producción de cobre por estado	5
1.6 Unidades mineras nacionales	6
1.7 El problema del hierro	7
1.8 Simulación con METSIM	8
1.9 Planteamiento del problema	9
2. Hipótesis	11
3. Objetivo	12
4. Metodología.....	13
5. Marco Teórico	15
5.1 Proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre	15
5.2 Lixiviación	15
5.3 Extracción por solventes	16
5.4 Electrólisis	18
5.5 Despojo galvánico	18
5.6 Piroconversión	19
5.7 Proceso convencional de la eliminación del hierro	20
5.8 Proceso propuesto para la eliminación del hierro	21
6. Resultados.....	22
6.1 Simulación de un proceso convencional	22
6.2 Simulación del proceso propuesto	26
7. Análisis de resultados.....	29
7.1 Simulación del proceso convencional	29
7.2 Simulación del proceso propuesto	30
7.3 Comparación de los procesos	32
8. Conclusiones.....	35

9. Bibliografía.....	36
----------------------	----

1. Introducción

1.1 Producción de cobre metálico a nivel internacional

Durante 2017, la producción de cobre a nivel mundial cayó alrededor del 2% con respecto a 2016, totalizando 19.7 millones de toneladas. Chile mantuvo su liderazgo como mayor productor de cobre en el mundo. El segundo y tercer lugar son Perú y China, mientras que México ocupó la séptima posición. En 2017, el precio más alto alcanzado para el cobre fue de 3.27 dólares por libra, El precio promedio en el año fue de 2.79 dólares por libra, representando un incremento de 27% con respecto a 2016. [1]

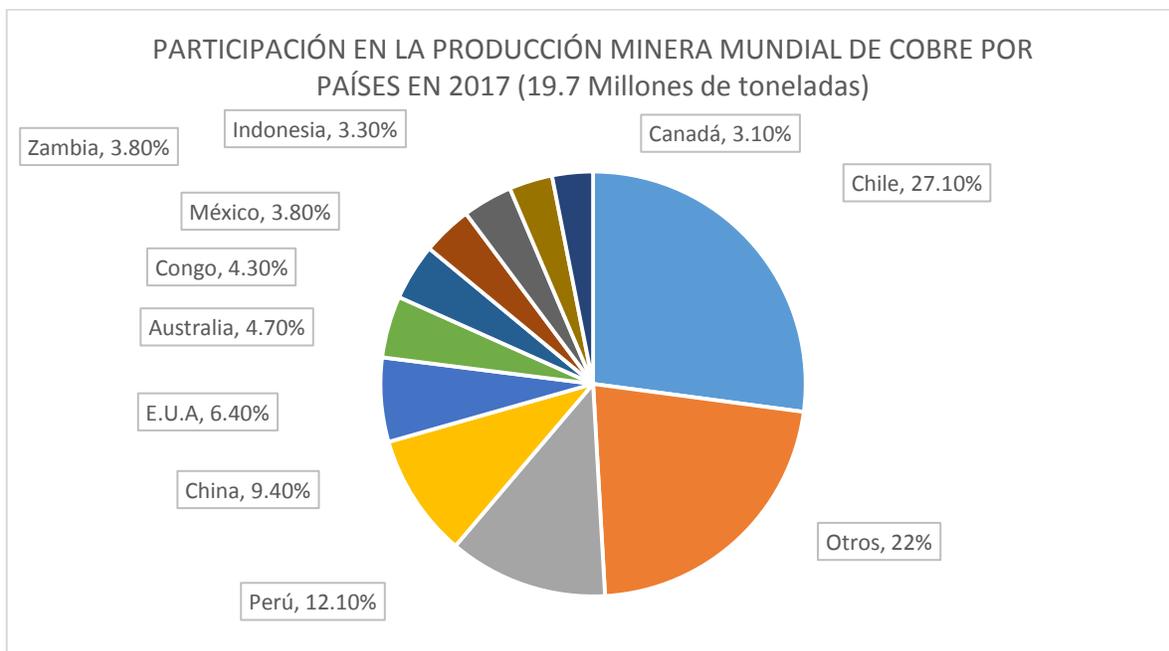


Figura 1. Se observa que México, ocupa el 7° lugar en la producción de Cu, siendo ocupado el primer lugar por Chile. La producción de Cu a nivel mundial es de 19.7, millones de toneladas, México aporta un 3.8% de esa cantidad [1].

En la figura 1 se muestra la producción mundial de cobre en millones de toneladas para el año 2017 [1].

1.2 Producción de mineral de cobre en México

De acuerdo con la tendencia observada en la tabla 1, se espera que la producción de cobre aumente en los próximos años [2].

En la tabla 1 se observa que la producción de cobre tuvo un crecimiento del 90.1% entre los años 1997 y 2017. Sin embargo, durante este periodo han existido fluctuaciones como las observadas entre los años 2005 y 2009, donde la producción global disminuyó un 43.9%. Este decremento pudo deberse debido al acelerado crecimiento de PIB de China.

1.3 Producción de cobre metálico a nivel nacional

En la tabla 2 se muestra la cantidad de cobre producida en toneladas durante el 2014. Así como el valor respectivo en miles de pesos. La producción del metal de cobre en el país tuvo un decremento en el año 2017 con respecto al año 2016. Esto es, en el 2017 hubo una producción de 463,349 toneladas, y en el 2016 fue de 490,999 toneladas, por lo tanto, hubo una reducción del 6% [2].

Tabla 1. Producción nacional de mineral de cobre, oro, plata y plomo durante el periodo 1997 - 2017 [2].

PRODUCTO	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
I.- METALES PRECIOSOS										
ORO (Kg)	26,001	26,426	23,754	26,375	23,544	21,324	20,406	21,825	30,357	38,962
PLATA (Kg)	2,680	2,685	2,486	2,620	2,760	2,748	2,569	2,569	2,894	2,970
I.- METALES INDUSTRIALES NO FERROSOS										
PLOMO (Kg)	174,660	166,059	126,666	137,974	136,413	138,707	139,348	118,484	134,388	135,025
COBRE (Kg)	390,536	384,641	381,183	364,565	371,123	329,573	355,653	405,539	429,042	334,129

Tabla 1. Producción nacional de mineral de cobre, oro, plata y plomo durante el periodo 1997 - 2017 Continuación

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
43,710	50,818	62,400	79,376	88,649	102,802	119,773	117,771	134,75	132,41	126,820
3,135	3,236	3,554	4,410	4,777	5,358	5,820.9	5,765.6	5,955.1	5,408.5	5,815.03
137,133	141,173	143,838	192,062	223,717	238,091	253,361	250,462	263,772	241,271	243,022
337,527	246,593	240,648	270,136	443,621	500,275	480,124	515,025	594,451	766,129	742,246

Tabla 2. Cantidad de cobre producidas en toneladas durante el 2017 [2].

PRODUCTO	VOLUMEN (TONELADAS)		Var. 2017/2016 %	VALOR (MILES DE PESOS)		Var. 2017/2016 %
	2016	2017		2016	2017	
Cobre	490,999	463,349	-5.6	44,598,986.6	53,917,817.9	20.9

1.4 Impacto económico de la producción de cobre en México

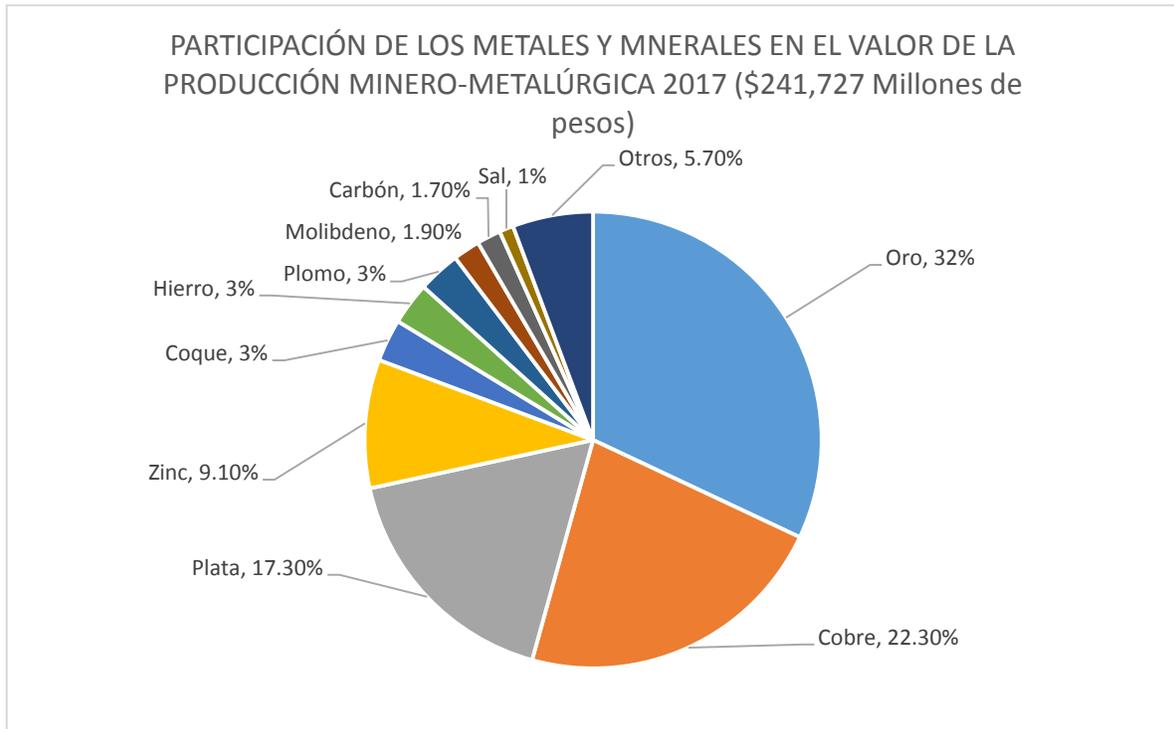


Figura 2. Participación de los metales y minerales en el país [3].

En la figura 2 se muestra que el cobre ocupa el segundo lugar en la participación de los metales y minerales a nivel nacional, con un 22.3%; solo superado por la producción de oro, el cual tiene una participación nacional del 32.0%. Aquí se puede ver que la aportación de la industria del cobre es muy importante para la industria metalúrgica [3].

1.5 Producción de cobre por estado

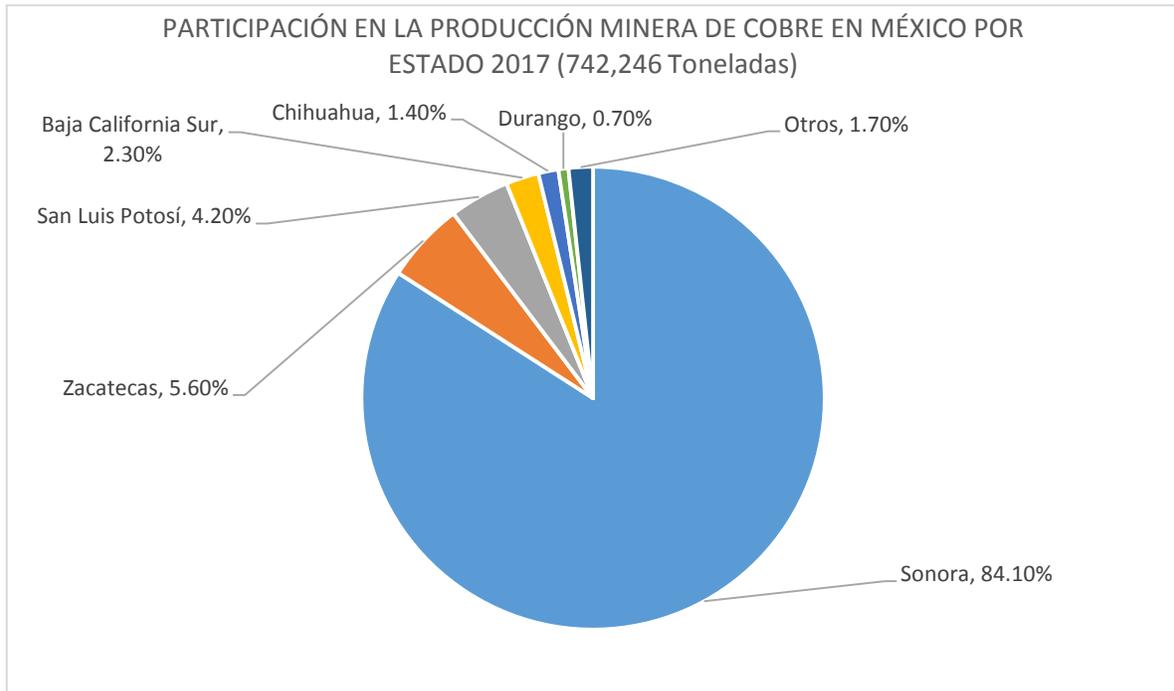


Figura 3. Muestra la participación por estado en la república mexicana de producción de cobre durante el año 2017 [3].

Como se puede ver en la figura 3, el estado con mayor participación de cobre en el país es Sonora con un 84.10%, seguido por Zacatecas y San Luis Potosí con 5.6% y 4.2%, respectivamente. Esto es debido a que, en el estado de Sonora, hay muchas minas las cuales producen mineral de cobre, razón por la cual, como se ve en la tabla 3, las minas “Buenvista del Cobre” y “La Caridad” son las que mayor cantidad de cobre producen [3].

1.6 Unidades mineras nacionales

Según el INEGI, la producción minera nacional de cobre en 2017 fue de 513 mil toneladas. Sonora es el estado con mayor producción, participando con 84.10% del total, seguido de Zacatecas y San Luis Potosí [3].

Tabla 3. Principales empresas mineras de producción de cobre a nivel nacional [3].

Unidad	Empresa	Estado	Miles de Ton.
Buenavista del Cobre	Minera México	Sonora	318.9
La Caridad	Minera México	Sonora	106.3
NEMISA	Neg.Mra.Sta.Ma de la Paz	San Luis Potosí	24.4
Cozamin	Capstone Mining	Zacatecas	16.7
Tayahua	Minera Frisco	Zacatecas	14.5
Zimapán	Carrizal Mining	Hidalgo	10.0
Bolívar	Sierra Metals	Chihuahua	6.8
Sabinas	Industrias Peñoles	Zacatecas	6.6
La Negra	Minera La Negra	Querétaro	5.7
Charcas	Minera México	San Luis Potosí	3.1
Total			513.0

Las principales empresas mineras de cobre pertenecen a Grupo México, que explota las minas de “Buenavista del Cobre” y “La Caridad”, las cuales ocupan el 1er y 2o lugar nacional, con una aportación de 318.9 y 106.3 miles de toneladas, respectivamente. Estas minas tienen una buena diferencia de producción con respecto a la mina NEMISA la cual produce solo 24.4 miles de toneladas [3].

1.7 El problema del hierro

Dentro el proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre, el hierro es una impureza presente tanto en las menas como los concentrados de cobre; por lo tanto, deben buscarse medios para eliminarlo. La presencia del hierro en el electrolito de cobre resulta en una baja eficiencia de corriente y una disminución en la producción de cobre. El hierro en altas concentraciones es indeseable, pero también una cierta concentración es necesaria para una óptima operación en la electrólisis de cobre [4]. Un método de control de impurezas frecuentemente usado es el sangrado del electrolito; pero esta técnica genera un sinnúmero de problemas ambientales, debido a que los subproductos de este método deben ser neutralizados, y el residuo de esta precipitación contiene diversos metales tóxicos, aunque valiosos, en forma de hidróxidos almacenados. También se han utilizado resinas intercambiadoras para remover el hierro, los cuales dan por resultado una solución rica en hierro, la cual debe ser neutralizada, lo que conlleva la consecuente producción de un residuo que debe ser desechado al ambiente [5]. Se han desarrollado muchas técnicas para eliminar el hierro contenido en una solución impura de Cu con Fe ($SiCuFe$), pero todas dan por resultado un precipitado o solución rica en hierro, los cuales deben procesarse o almacenarse,

lo que resulta en problemas ambientales. De cualquier manera, debido al advenimiento de leyes ambientales más rigurosas sobre la disposición de residuos, la industria del cobre está obligada a desarrollar nuevos métodos de eliminación de hierro, los cuales eviten la formación de residuos contaminantes y por lo tanto sean ambientalmente sustentables. Por otro lado, en los últimos años se ha desarrollado un proceso denominado despojo galvánico con piroconversión (DGPC) para la eliminación de hierro en electrolitos de cobre impuro tanto sintético como industriales de diversas fuentes. A escala laboratorio se ha demostrado que es posible eliminar el hierro en forma de hematita de alta pureza. Por las ventajas que ofrece esta tecnología, se debe considerar como parte de una nueva alternativa para eliminar el hierro en una planta de cobre.

1.8 Simulación con METSIM

Con el objetivo de desarrollar un proceso nuevo, es conveniente simular su implantación para establecer las posibles modificaciones a una planta, y de esta manera conocer los cambios necesarios para determinar la viabilidad técnica de la propuesta. La base para el análisis y la simulación de todos los procesos químicos y metalúrgicos son los balances de masa y energía. El diseño de la planta, los costos de capital y evaluaciones técnicas dependen todos en estos cálculos.

METSIM es un sistema de simulación de procesos, desarrollado con el propósito de ayudar al ingeniero en la realización de balances de masa y energía en procesos complejos. METSIM utiliza una variedad de métodos computacionales para realizar una combinación óptima de complejidad, tiempo al usuario, y la utilización de los recursos informáticos. Por lo que permite una eficiente simulación y predicción de los procesos, y así, el diseño y modificación de los mismos [6].

1.9 Planteamiento del problema

Debido a las rigurosas leyes ambientales sobre la disposición de residuos químicos, la industria del cobre tiene la obligación a desarrollar e implementar nuevos métodos de eliminación del hierro que eviten la formación de residuos contaminantes y que al mismo tiempo sean ambientalmente sustentables. En los últimos años, se ha desarrollado el proceso denominado despojo galvánico con piroconversión (*DGPC*) para la eliminación de hierro en electrolitos de cobre impuros, tanto sintéticos como industriales de diversas fuentes. Inclusive, a escala laboratorio, se ha demostrado que es posible eliminar el hierro en forma de hematita de alta pureza. Por lo cual, en este proyecto se utiliza el METSIM para simular esta idea y así poder proponer una modificación de la planta de cobre para poder recuperar el hierro.

Se decidió simular la mina “La Caridad” dado que se pudo obtener información técnica de dicha planta. Esta información facilitó el desarrollo de la simulación. Aunque no se recibieron todos los datos requeridos, se tuvieron los necesarios para realizar la simulación de la planta completa.

2. Hipótesis

Mediante la simulación macroscópica de un proceso industrial se puede demostrar que la aplicación del despojo galvánico, acoplado con el proceso de la piroconversión, permite recuperar el hierro contenido en una solución de lixiviación en forma de óxido de hierro.

3. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es, por medio de la simulación con METSIM, simular el proceso convencional, el cual involucra el uso de resinas para eliminar el hierro, y elaborar una propuesta de proceso que permita remover el hierro contenido en una de las soluciones impuras de cobre para lograr su aprovechamiento, de un modo ambientalmente sustentable, en forma de óxido de hierro.

4. Metodología

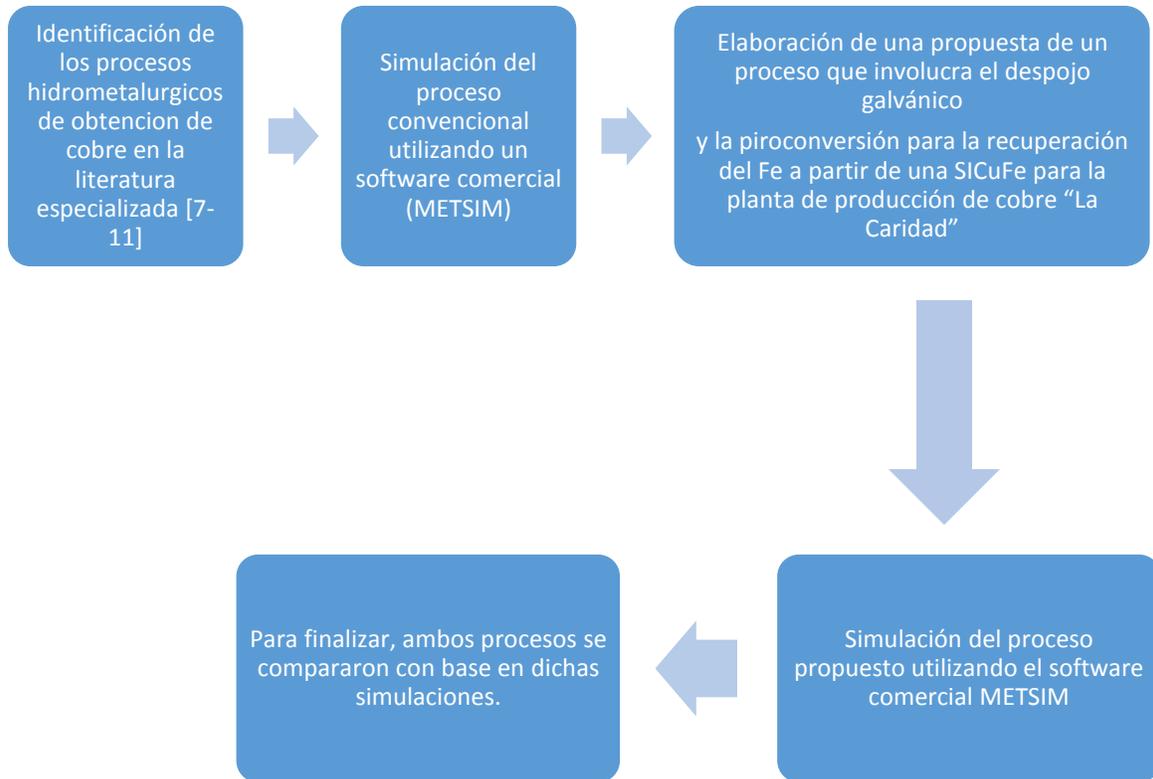


Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología seguida para la realización de las simulaciones de los procesos para la obtención de cobre electrolítico.

La información obtenida para la realización de la simulación se obtuvo de referencias bibliográficas y con información proporcionada de diferentes Plantas de cobre, en particular de la mina "La Caridad", Nacoziari, Sonora.

4.1 Metodología del METSIM.

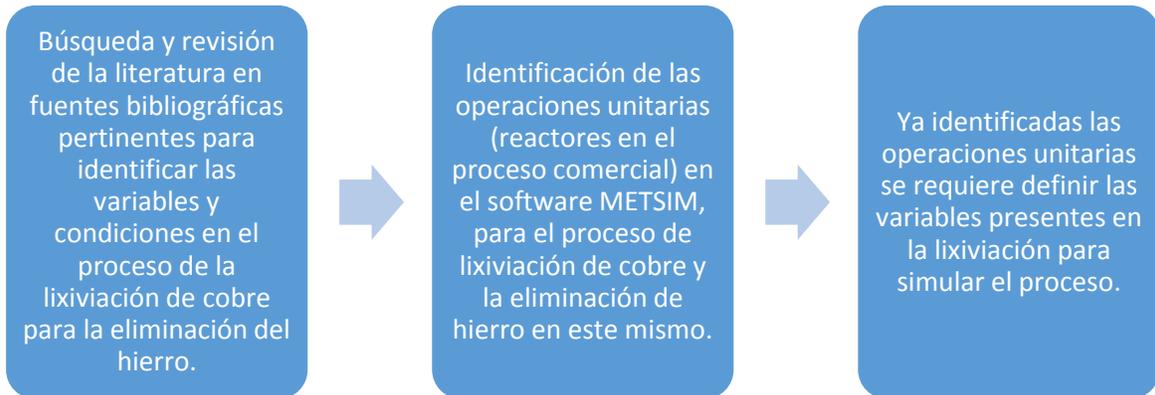


Figura 5. Diagrama de flujo para el uso del METSIM.

5. Marco Teórico

5.1 Proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre

La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico que permite obtener el cobre de los minerales oxidados que lo contienen, aplicando una disolución de ácido sulfúrico y agua. Este proceso se basa en que los minerales oxidados son sensibles al ataque de soluciones ácidas.

En la lixiviación se producen soluciones de sulfato de cobre (CuSO_4) con concentraciones de hasta 9 gramos por litro (g/L) denominadas PLS y aquí llamadas SICuFe que son llevadas a diversos estanques donde se limpian eliminándose las partículas sólidas que pudieran haber sido arrastradas. Estas soluciones de sulfato de cobre se limpian por filtración y son llevadas a la planta de extracción por solventes.

5.2 Lixiviación

En el caso de minerales oxidados o minerales pobres en contenido, la lixiviación se realiza mediante la técnica de pilas. Este método consiste en el apilamiento de grandes cantidades de minerales que se riegan con soluciones ácidas diluidas. Estas pilas se realizan encima de superficies previamente impermeabilizadas y preparadas para recoger todo el líquido procedente de la lixiviación, que contienen

óxidos de cobre, así como sulfuros. Este proceso se alarga durante meses o incluso años hasta que se agota el cobre de la pila de material. Las soluciones obtenidas en esta etapa no contienen suficiente cobre, por lo que este cobre se concentra y se separa de otras impurezas con disolventes orgánicos. Posteriormente, se re-extrae una solución concentrada de cobre de estos disolventes que servirá como electrolito para recuperar el cobre [7].

5.3 Extracción por solventes

La extracción por solventes es un método por el cual grandes volúmenes de soluciones ácidas de lixiviación impuras y diluidas que contienen pequeñas cantidades de cobre PLS (solución impregnada de cobre) se contactan con un producto orgánico (extractante + diluyente) que ocasiona la extracción del cobre de la solución ácida. La transferencia de cobre se realiza en un mezclador. El solvente orgánico, ahora cargado contiene casi todo el cobre de la solución ácida de lixiviación, se separa por diferencia de densidades de esta última en un asentador. La solución acida resultante (colas), ahora desprovista de todo cobre, es devuelta a los terreros para ser reutilizada en la lixiviación de más mineral, cuyo contenido sea cobre.

Después de separarse de la cola, el orgánico cargado con cobre es tratado con una solución de alta concentración de ácido (electrolito agotado) y el cobre es transferido (separado) desde el orgánico al electrolito. Esta solución con alto contenido de cobre (electrolito rico) es enviada a la nave de Deposición Electrolytica donde el cobre es depositado en cátodos de acero inoxidable desde la solución a través del paso de la corriente eléctrica. El orgánico, al cual se le ha separado el cobre (orgánico descargado), es retornado a las etapas iniciales del proceso de extracción por solventes para extraer cobre adicional desde el PLS [8]. Este proceso se ilustra esquemáticamente mediante la figura 6.

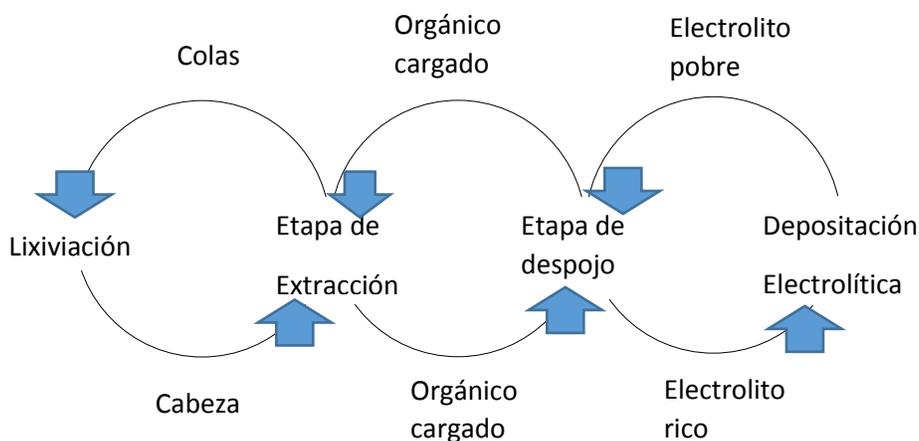
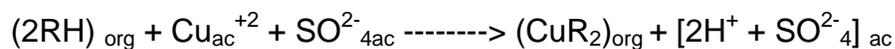


Figura 6. Proceso de extracción por solventes.

El propósito de la extracción por solventes (SX) es el de purificar y concentrar una solución acuosa producto del proceso de lixiviación en terreros, dicha solución acuosa es sulfato de cobre con una concentración superior a 1.19 g/L la cual será tratada con el fin de incrementarla hasta un rango de 40-55 g/L de cobre en solución.

Se ponen en contacto la solución acuosa (cabezas) con una solución orgánica (Mezcla de 94% Keroseno y 6% de reactivo Extractante) mediante una etapa de agitación primaria y una etapa de agitación secundaria. Se realiza una reacción química de extracción, la cual queda descrita con la siguiente formula:



5.4 Electrólisis

La solución resultante se electroliza en celdas electrolíticas con cátodos de acero inoxidable y ánodos inertes de Plomo-Antimonio. Finalizada la electrólisis, se extraen los cátodos de cobre sólido con 99,99% de pureza. Esta última electrólisis tiene un elevado costo energético.

5.5 Despojo galvánico

El despojo galvánico, es un proceso electroquímico espontáneo, que ofrece una alternativa viable para la extracción de cationes en disolventes orgánicos convencionales e implica el uso de metales sólidos que permiten la reducción (en este caso de Fe^{3+} a Fe^{2+}) directamente en el disolvente orgánico para retroextraer los iones del metal más fácilmente, a presión atmosférica y temperatura ambiente. El procedimiento es esencialmente una versión electroquímica del proceso convencional de extracción por disolventes. Se han desarrollado diversos tipos de despojo galvánico para complementar los procedimientos existentes, sobre todo cuando un catión es difícil de separar de licores de lixiviación. Esta técnica es viable y aceptable ambientalmente. Otra característica es que la rapidez de reacción es relativamente alta, a pesar de usar extractantes orgánicos que son muy pobres conductores electrolíticos. El objetivo del despojo galvánico es la incorporación de una fuerza motriz electroquímica para complementar la fuerza química. Por ejemplo el Fe^{3+} es difícil separar en D2EHPA ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$), pero en forma reducida el Fe^{2+} es relativamente fácil de despojar [9].

5.6 Piroconversión

Es un proceso en el cual una sal se convierte en otro compuesto a altas temperaturas. En este caso, la conversión del cloruro ferroso en óxido de hierro.

Tanto la termodinámica como la cinética de este proceso se siguen estudiando; sin embargo, los resultados que se han obtenido han evidenciado grandes ventajas, principalmente cuando se acopla con el despojo galvánico. Los gases obtenidos se pueden enfriar y reciclar a la etapa de despojo galvánico, para controlar el pH y así favorecer las condiciones de reducción [10].

5.7 Proceso convencional de la eliminación del hierro

La eliminación del hierro durante la extracción del cobre y sobre todo en la refinación de la solución por medio de la vía hidrometalúrgica, es muy importante, tanto en la lixiviación como en la electrodeposición. Por eso mismo, el hierro se controla extrayéndolo por medio de resinas intercambiadoras de iones o sangrados.

En la Figura 7 se presenta el diagrama de flujo del proceso de eliminación de hierro por medio del uso de resinas intercambiadoras de hierro. Este proceso fue simulado, en este trabajo y más adelante se presentan los resultados y se le denomina proceso convencional. [11]

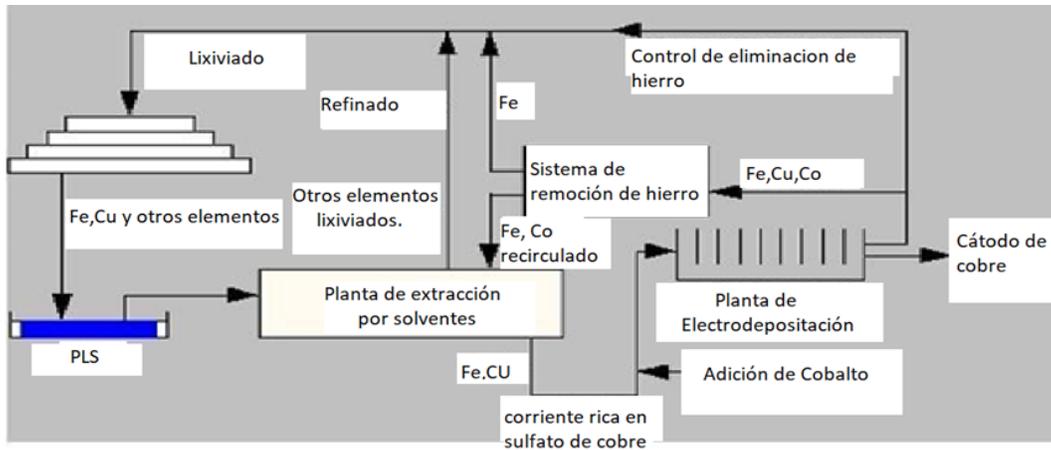


Figura 7. Representación esquemática del proceso convencional de obtención de cobre.

5.8 Proceso propuesto para la eliminación del hierro

El método alternativo que se propone para eliminar el hierro consiste en la aplicación del despojo galvánico acoplado con la piroconversión para obtener óxido de hierro. En el capítulo de resultados se describen en detalle estos procesos que se proponen incluir en esta planta para poder recuperar el hierro en forma de óxido en vez del uso de las resinas intercambiadoras.

extractantes, etc, y que son los mismos que se utilizan en la industria. En la Tabla 4 se presentan los componentes considerados en las corrientes de proceso, donde HR es la resina en forma de acida HL y HA son los ácidos orgánicos que se usan para la extracción de cobre y hierro, respectivamente. CuL_2 es complejo de cobre con Lix, FeR_3 es el hierro en la resina.

Tabla 4. Componentes que constituyen las diferentes corrientes.

Color de Corrientes	Componentes
Verde (sólidos)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , Cu , FeR_3
Rojo (acuoso)	H_2O , CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , Cu_2SO_4
Morado (gases)	H_2O , O_2
Fiusha (orgánicos)	HR , C_7H_8 , CuL_2

Las corrientes en color verde son las corrientes de sólidos, que están presentes en la simulación, las corrientes en color rojo es el acuoso formado en los reactores. El color morado representa las corrientes cargadas con los diferentes gases que hay en la simulación, y por último el color fiusha son los orgánicos que se consideraron en el proceso.

En la Tabla 5 se presentan los compuestos considerados en el desarrollo de las simulaciones. Se presentan el nombre, la formula química y las fases en que se encuentran.

Tabla 5. Nombre del compuesto y formula química usadas para la simulación.

Compuesto	Nombre	Fórmula	Fase
CuO	Óxido cúprico	CuO	sólido
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Acuoso
H ₂ O	agua	H ₂ O	Gas
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato férrico	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Acuoso
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico	Fe ₂ O ₃	Sólido
HR	Lix-64 (1H-Isoindole-1,3(2H)-dione,2-[2-[bis[2- (cyclododecyloxy)ethyl{amino}ethyl]-)	C ₃₈ H ₆₂ N ₂ O ₄	Sólido- orgánico
FeR ₃	Complejo de Hierro en la resina	FeC ₁₁₄ H ₁₈₃ N ₆ O ₁₂	Sólido- orgánico
CuSO ₄	Sulfato cúprico	CuSO ₄	Acuoso
Cu ₂ SO ₄	Sulfato cuproso	Cu ₂ SO ₄	Acuoso
HL	lix-64 (1H-Isoindole-1,3(2H)-dione,2-[2-[bis[2- (cyclododecyloxy)ethyl]amino]ethyl]-)	C ₃₈ H ₆₂ N ₂ O ₄	Orgánico
CuL ₂	Complejo de cobre en el orgánico	CuC ₇₆ H ₁₂₂ N ₄ O ₈	Orgánico
Tolueno	Tolueno	C ₇ H ₈	Orgánico
Cu metalico	Cu metálico	Cu	Sólido
Fe(HA) ₃ A ₃		FeC ₉₆ H ₂₁₃ P ₆ O ₂₄	Orgánico
FeCl ₂	Cloruro ferroso	FeCl ₂	Acuoso
H ₂	Hidrógeno	H ₂	Gas
3Fe(HA) ₂ A ₂	Complejo de Hierro en el orgánico	FeH ₁₄₂ C ₆₄ O ₁₆ P ₄	Orgánico
Fe	Hierro metálico	Fe	Solido
HA	tetrakis(4-hydroxybutyl)phosphanium	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ P	Orgánico
HCl	Cloruro de hidrógeno y Ácido clorhídrico	HCl	Acuoso y gas
FeCl ₂ 4H ₂ O	Cloruro ferroso tetra hidratado	FeCl ₂ H ₈ O ₄	Solido

No se obtuvo toda la información, puesto que las empresas la protegen, pero se pudo completar a través de la simulación misma de la planta. Por medio de los balances se pudieron satisfacer todos los datos de la planta que se proporcionaron. Por ejemplo, las concentraciones de cobre en el orgánico y solución PLS, las relaciones A/O de la extracción y la re extracción y la producción de cobre metálico. El proceso incluye 1 tanque de agitación de lixiviación, 1 separador sólido-liquido, 2 reactores de extracción por solventes, 2 tanques de agitación de cargado de Fe, 2 separador de fases y una celda de electro-depositación electrolítica. En total se usaron 9 operaciones unitarias para poder simular el proceso convencional.

Se simuló la eliminación del hierro por medio de uso de resinas y se logró comprender el proceso de eliminación de este metal. El uso de las resinas tiene el inconveniente de que se produce una solución, la cual se tiene que disponer; se consume ácido sulfúrico y cobre, esta solución presenta los problemas ambientales mencionados anteriormente.

La simulación convergió, esto quiere decir que no hubo errores en todos los balances del proceso, y que por lo tanto los balances de masa realizados son

correctos. Esto quiere decir que se pudo simular el proceso convencional y que refleja lo que ocurre en la planta real.

Para cumplir con los objetivos del trabajo, se modificó este proceso para incluir los procesos de despojo galvánico y piroconversión para eliminar el hierro en sustitución de la eliminación del hierro por medio de resinas.

6.2 Simulación del proceso propuesto

En la Figura 9, que se muestra la propuesta del proceso que se simuló para la eliminación del hierro por medio del despojo galvánico y la piroconversión. Este diagrama de flujo se desarrolló basándose en el uso de estos procesos para otras plantas. Esta propuesta de modificación de proceso convencional es la aportación de este trabajo y permite presentar una alternativa para hacer que el proceso de extracción de cobre sea ambientalmente sustentable.

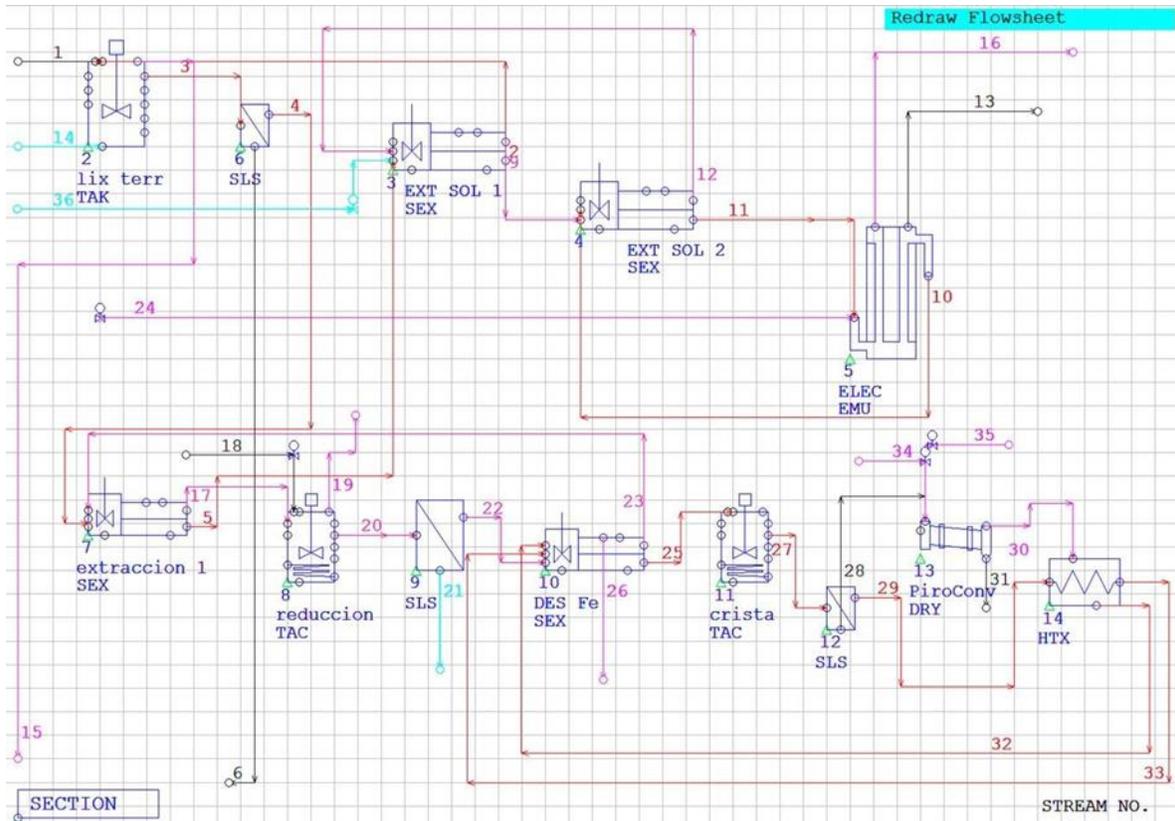


Figura 9. Diagrama de flujo del proceso propuesto de extracción de cobre por medio de lixiviación, extracción por solventes y electrolisis.

A simple vista, el diagrama se ve más complejo, esto es debido a que se observan más corrientes y reactores que en el proceso convencional, pero no es así, ya que los equipos u operaciones unitarias 8, 9, 10 y 14 se realizarían en un solo reactor/separador. Para que METSIM pueda simular el despojo galvánico fue necesario representarlo por este conjunto de operaciones. Las operaciones unitarias 2, 3, 4, 5 y 6 son las mismas que en el proceso convencional, por lo tanto, solo se tiene un reactor de extracción por solventes, un tanque de agitación

por medio de bobinas, 1 separador liquido-sólido y un reactor de piroconversión. Por lo que, se puede decir que solo se tiene un equipo u operación unitaria adicional cuando se compara con el proceso convencional. Este modelo, igualmente convergió y la corriente de salida de cobre metálico es la misma que en el proceso convencional; es decir, se tiene la misma base de cálculo y esto permitirá comparar ambos procesos.

En la propuesta, se tiene una salida de óxido de hierro y en el convencional el hierro sale en forma de una solución, lo cual se neutraliza y se tira. Como el óxido de hierro se obtiene por extracción de solventes y este es un proceso selectivo, el óxido resultante es de alta pureza. Este óxido no tiene carbón, silicio, fosforo, manganeso ni azufre y por lo tanto el acero que se produzca con este óxido carecerá de estas impurezas y por lo tanto podrá alcanzar propiedades mecánicas superiores al acero obtenido a partir de óxido de hierro natural.

7. Análisis de resultados

7.1 Simulación del proceso convencional

En la Tabla 6, se muestran las cantidades de insumos necesarios en el proceso convencional; así mismo indica el volumen de productos que se forman en los diferentes equipos, para la producción de 3679.5 kg/hr de cobre metálico.

Tabla 6. Insumos y productos para el proceso convencional

Componente	Insumo (kg/hr)	Producto (kg/hr)
H ₂ O vapor de agua		1049.23
H ₂ O	2000	2000
CuSO ₄	3100.101	7186
H ₂ SO ₄	5715.43	
FeSO ₄		5901.60
O ₂ gas		926.064
Cu	1234	

El vapor de agua mostrado es la diferencia que hay en el flujo de agua que se tiene que perder en la lixiviación por evaporación para mantener el balance de agua en la lixiviación y el agua que se alimenta a la celda electrolítica también para mantener el balance de agua en la electrolisis.

El hierro se elimina como una solución ácida que se desecha a los terreros y es producida en la operación con las resinas. Se pudo estimar que esta solución es una pérdida de cobre en el proceso convencional porque se utiliza cobre metálico

como reductor. Aunque se remueve el hierro como sulfato ferroso, esta solución también es una pérdida de ácido, y a su vez también representa una pérdida de agua la cual tuvo que ser alimentada previamente. Como no se tiene la certeza del destino final de la solución, no se simuló el impacto que causa en el ambiente.

La eliminación del hierro por medio del uso de resinas requiere el consumo de un reductor, en este caso fue el cobre. Este consumo disminuye la producción neta de cobre, el oxígeno liberado en la electrolisis de cobre es de 251.85 kg por tonelada de cobre el cual no es capturado ni aprovechado.

7.2 Simulación del proceso propuesto

En la tabla 7 se muestran los insumos y productos que hay en la simulación del proceso propuesto.

Tabla 7. Insumos y productos para la propuesta del proceso

Component	Insumo (kg/hr)	Producto (kg/hr)
H ₂ O vapor	874.85	
N ₂ en aire	2814.71	
O ₂ en aire	854.65	
N ₂ gas despojo		2814.71
O ₂ gas electrolito		926.4978
H ₂ gas despojo		97.89
Fe (chatarra)	3796.848	
Fe ₂ O ₃		8530.452

Se tiene un consumo neto de aire puro de 3669.36 kg/hr, lo cual es una desventaja porque se destruye el aire.

Se producen 2814.71 kg/hr de nitrógeno puro el cual se puede aprovechar o comercializar en otro proceso.

Al igual que en el proceso convencional, se produce oxígeno puro, el cual se debería de capturar y aprovechar para su uso.

Contrariamente al proceso convencional, se produce hidrógeno puro, el cual se debería de capturar y aprovechar para su uso.

Similarmente al proceso convencional, se consume un reductor, en este caso es la chatarra de hierro o de acero. Considerando los precios de la chatarra de cobre y de acero se podría vislumbrar si es una ventaja o desventaja.

Una gran ventaja del proceso propuesto es que se puede obtener óxido de hierro muy puro y en forma polvo con tamaño de partícula del orden de los micrómetros.

La cantidad que se produce con los datos de la mina "La Caridad" es de 8530.452 Kg/hr de óxido de hierro puro y dependiendo de su valor en el mercado podría hacer una diferencia en la economía del proceso.

En el proceso propuesto no hay solución que despojar de las tinajas de lixiviación.

El proceso propuesto es amigable con el medio ambiente, y podría dejar más ganancias a la empresa produciendo la misma cantidad de cobre metálico.

7.3 Comparación de los procesos

En las siguientes tablas, se comparan los dos procesos, considerando equipos, insumos utilizados y productos.

Tabla 8. Comparación de bases de cálculo.

Proceso convencional	Propuesta de proceso
Cu metálico = 3677.772 Kg/hr	Cu metálico = 3679.500 Kg/hr
CuO = 1974 Kg/hr	CuO= 1974 Kg/hr

En la Tabla 8 se observa que la cantidad de cobre metálico que se produce en la simulación de los dos procesos es la misma cantidad. Por lo tanto, son comparables.

Tabla 9. Comparación de los componentes usados en los diferentes procesos

Componentes del Proceso convencional	Componentes de la propuesta del proceso
CuO	CuO
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
H ₂ O	H ₂ O
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
HR (resina)	CuSO ₄
FeR ₃ (complejo Fe-resina)	HL (LIX 64)
CuSO ₄	CuL ₂ (Complejo Cu-lix)
HL (LIX 64)	Tolueno
CuL ₂ (Complejo Cu-lix)	Cu metálico
Tolueno	HA (D2HEPA)
Cu metálico	3Fe(HA) ₂ A ₂ (complejo Fe-D2HEPA)
O ₂	Fe(HA) ₃ A ₃ (complejo Fe-D2HEPA)
	FeCl ₂
	H ₂
	Fe
	HCl
	FeCl ₂ 4H ₂ O

La mayoría de los componentes que se utilizan en la simulación de los procesos son los mismos, aunque se tienen más componentes en la propuesta.

El uso de más componentes es un indicativo de que el proceso propuesto es más complejo. Esta complejidad en la propuesta del proceso no tiene un impacto en el ambiente porque se crean ciclos cerrados. Estos 3 ciclos son: uno de orgánico, otro de solución rica en cloruro ferroso y otro de gases calientes.

En la tabla 10, se presenta una comparación de equipos utilizados en las simulaciones.

Tabla 10. Comparación de equipos principales

Proceso convencional	Proceso propuesto
1 tanque de agitación de lixiviación (Lix terr tak)	1 tanque de agitación de lixiviación (Lix terr tak)
1 separador sólido-liquido (SLS)	2 separador sólido-liquido (SLS)
2 reactores de extracción por solvente (EXT SOL)	3 reactores de extracción por solventes (EXT SOL)
2 tanques de agitación de cargados de Fe (CARGADO TAK)	Las operaciones unitarias 8,9,10,14 Se muestran como una sola
2 separadores de fases (SPP)	1 tanque de agitación por medio de bobinas (Crista tak)
1 celda de deposición electrolítica (ELEC EMU)	1 reactor de piroconversión (PiroConv Dry)
	1 celda de deposición electrolítica (ELEC EMU)
Total = 9 equipos	Total =10 equipos

En esta Tabla 10. Se puede ver, que el proceso propuesto requiere de una operación unitaria adicional. No se cree que esto pueda representar una gran desventaja para la obtención de Cu y óxido de hierro. Una operación unitaria adicional podría no ser una gran inversión adicional, considerando que el proceso convencional en total tiene 9.

8. Conclusiones

El METSIM, pudo servir para simular el proceso hidrometalúrgico del cobre, siempre y cuando se tenga toda la información que se requiere para que el programa pueda converger.

El hierro removido por medio de las resinas se dispone a la naturaleza como una solución acuosa, lo cual es un gran riesgo ambiental, debido a que un derrame puede traer consecuencias desastrosas para la población cercana. Por lo tanto, la propuesta del proceso puede ser de gran ayuda para prevenir problemas ambientales en la hidrometalurgia del cobre.

Mediante la simulación de la eliminación del hierro, en la lixiviación usando el despojo galvánico y la piroconversión, se encontró que es técnicamente posible.

Al obtenerse óxido de hierro puro, ser de alta pureza y tener un valor en el mercado, se podría tener una ganancia económica adicional a la venta del cobre.

De hecho, la adopción de esta propuesta convertiría a la planta de cobre en una de óxido de hierro.

El menor consumo de agua en el proceso propuesto podría ser una severa ventaja ya que se utiliza una cantidad menor que en el proceso convencional

9. Bibliografía

[1] CAMIMEX, Situación de la minería en México 2017 [En línea]. México, [Fecha de consulta 11 de Enero del 2019]. PP48-50 Disponible en: https://www.camimex.org.mx/files/4415/3073/8309/02_info_2018.pdf

[2] CAMIMEX, Situación de la minería en México 2017 [En línea]. México, [Fecha de consulta 11 de Enero del 2019]. PP 192-195. Disponible en: https://www.camimex.org.mx/files/8715/3073/8412/05_info_2018.pdf

[3] CAMIMEX, Situación de la minería en México 2017 [En línea]. México, [Fecha de consulta 11 de Enero del 2019]. PP 50. Disponible en: https://www.camimex.org.mx/files/4415/3073/8309/02_info_2018.pdf

[4] Michael J. Virnig, Stephen M. Olafson, "Improved Iron Scrubbing with a Wash Stage". SDE.

[5] Agrawal, A., Kumari, S., y Sahu, KK (2009). Recuperación / eliminación de hierro y cobre de desechos industriales: una revisión. Industrial and Engineering Chemistry Research, 48(13), 6145-6161.

[6] METSIM, [En línea] .México, [Fecha de consulta 11 de enero del 2019]. Disponible en <https://metsim.com>

[7] CIMSA, Extracción y refinación de cobre [En línea]. México, [Fecha de consulta 11 de enero del 2019]. Disponible en http://www.cimsaww.com/internet/es/cupropedia/extracci_n_del_cobre/extracci_n_del_cobre.jsp

[8] GRUPO MÉXICO, " Operación en la etapa de extracción por solventes".Mexico (2015) SDE

[9] Gerardo San Juan San Juan. "Estudio de la piroconversión de cloruro ferroso a hematita." Tesis maestría. UNAM. Facultad de Química. México 2012

[10] Alberto Flores Rivera. "Viabilidad del uso del despojo galvánico y la piroconversión para remover hierro de una planta hidrometalúrgica de Zinc". Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Química. Mexico 2010

[11] Grupo EICRHOM, proceso de control de hierro para electrolito de cobre [en línea]. Mexico, [Fecha de consulta 11 de enero del 2019]. Disponible en: <http://www.eichrom.com/process/applications/ironcontrol.aspx>