



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

***SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LA IMPLMENTACIÓN DEL
PROCESO DE DESPOJO GALVÁNICO CON PIROCONVERSIÓN
PARA LA REMOCIÓN DEL HIERRO EN UNA PLANTA ESDE DE
OBTENCIÓN DE COBRE.***

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

PRESENTA

Edgar Aponte Valencia

CIUDAD DE MÉXICO

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: **Profesor: ANTONIO HUERTA CERDAN**

VOCAL: **Profesor: JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ**

SECRETARIO: **Profesor: JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES**

1er. SUPLENTE: **Profesor: JUAN CARLOS CONTRERAS GUZMÁN**

2º SUPLENTE: **Profesor: ANDRES VELA AVITUA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CUBÍCULO 08 DE INGENIERÍA DE PROCESOS METALÚRGICOS, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA METALÚRGICA, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ _____

SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay):

(nombre y firma)

SUSTENTANTE (S):

Edgar Aponte Valencia _____

Índice General

Resumen	1
1 Introducción	2
1.1 Importancia del cobre	2
1.2 Obtención del cobre	3
1.3 Panorama internacional	5
1.4 Producción de cobre en México	6
1.5 El Hierro como impureza	7
1.6 Acerca de la geología en donde se sitúan las plantas ESDE en México	8
1.7 Mineral y pellet de hierro	8
1.8 Minería, metalurgia, sociedad y medio ambiente	9
1.9 Definición del problema	11
2 Hipótesis y objetivo	13
2.1 Hipótesis	13
2.2 Objetivos	13
3 Marco teórico	14
3.1 Hidrometalurgia	14
3.2 Lixiviación	17
3.3 Extracción por solventes	19
3.3.1 Fase Acuosa	22
3.3.2 Fase Orgánica	22
3.3.3 Variables importantes en la extracción por solventes	23
3.4 Electrodepósito	24
3.5 Resinas de intercambio iónico	25
3.5.1 Funcionamiento de las RII	25
3.5.2 Aplicación de las RII	26
3.6 Despojo galvánico	27
3.7 Piroconversión	29
3.8 Índice estequiométrico	29
3.9 Despojo galvánico y piroconversión	29
3.10 El objeto de las simulaciones computacionales	31
3.11 METSIM	32

3.12	Pasos generales a seguir para la realización de simulaciones en METSIM.	33
4	Metodología.....	35
5	Elaboración de los modelos.....	36
5.1	Simulación en METSIM de la Planta ESDE de cobre con la eliminación de hierro mediante RII.....	36
5.1.1	Construcción del diagrama.....	38
5.1.2	Lixiviación.....	39
5.1.3	Extracción.....	40
5.1.4	Despojo.....	41
5.1.5	Resina de intercambio iónico (RII).....	42
5.1.6	Electrodepósito de cobre.....	43
5.2	Simulación de la Planta ESDE de cobre, con la eliminación de hierro mediante despojo galvánico y piroconversión.....	44
5.2.1	Sección de extracción del hierro.....	46
5.2.2	Reducción del hierro.....	47
5.2.3	Despojo.....	48
5.2.4	Etapas de cristalización.....	49
5.2.5	Piroconversión.....	49
5.2.6	Condensador.....	49
5.3	Ejecución de la simulación.....	50
6	Resultados y análisis de resultados.....	51
6.1	Convergencia.....	51
6.2	Conteo del equipo usado en RII y DGPC.....	55
6.3	Insumos y productos.....	56
6.3.1	Formación de jarosita.....	58
6.3.2	Reducción del uso de ácido sulfúrico.....	59
6.3.3	Etapas de la eliminación de hierro.....	59
6.3.4	Producción de hematita.....	60
6.4	Esbozo de Ventajas económicas de la producción de hematita.....	60
7	Conclusiones.....	63
8	Bibliografía.....	64

Índice de Figuras

Figura 1.1 Diagrama general de la obtención de cobre, desde la extracción de la mena de cobre, procesos de obtención hasta las diferentes aplicaciones y usos del cobre [5].....	4
Figura 1.2 Esquema general del tratamiento que siguen las menas de óxido de cobre de acuerdo al contenido de cobre por vía hidrometalúrgica [6].	5
Figura 1.3 Participación en la producción minera de cobre en México por estado en 2018 [8].....	7
Figura 1.4 Precio del mineral de Hierro en Dólares por Tonelada de los años 2018 y 2019 [8].....	9
Figura 1.5 Esquema en donde se muestra el tipo de deshecho de acuerdo con el proceso de obtención del metal y su amenaza potencial [9].	10
Figura 3.1 Diagrama representando la lixiviación, extracción por solventes y electrodepósito [6].....	16
Figura 3.2 Mecanismo de disolución de una partícula, en donde el agente Lixivante difunde hacia el interior de la partícula [11].	17
Figura 3.3 Esquema del proceso de extracción y despojo [12].....	20
Figura 3.4 Esquema del diagrama de flujo para el proceso de extracción del cobre [6].	21
Figura 3.5 Isoterma de extracción y separación para LIX 64 [6].....	24
Figura 3.6 Celda electrolítica para la electrodepósito de cobre [7].....	25
Figura 3.7 Esquema representando el Intercambio iónico [16].	26
Figura 3.8 Diagrama de flujo del proceso de despojo galvánico con piroconversión.	30
Figura 3.9 Interfaz del software METSIM.	32
Figura 4.1 Diagrama de flujo de las actividades llevadas a cabo para la realización de este trabajo.	35
Figura 5.1 Esquema de la planta ESDE de La Caridad.....	36
Figura 5.2 Isoterma de extracción de cobre.	41
Figura 5.3 Isoterma de despojo del cobre.....	42
Figura 5.4 Isoterma que se ingresó para la extracción del Fe^{3+}	47
Figura 5.5 Isoterma que se ingresó para el despojo del Fe^{2+}	48

Figura 6.1 Diagrama de flujo para la simulación de lixiviación de cobre de la Planta de La Caridad considerando la eliminación de hierro mediante Resinas de Intercambio Iónico.....	51
Figura 6.2 Diagrama de flujo de la simulación de la lixiviación de cobre de la Planta de La Caridad con el acoplamiento de despojo galvánico con piroconversión para la eliminación de hierro y transformación a hematita.....	53

Índice de Tablas

Tabla 3.1 Composición de las resinas de Intercambio iónico empleadas en la Industria Hidrometalúrgica [17].....	27
Tabla 3.2 Codificación por color de las corrientes.....	34
Tabla 3.3 Iconografía de los equipos usados en ambos diagramas de flujo.....	34
Tabla 5.1 Componentes ingresados como reactivos en los procesos de la planta ESDE y RII.	37
Tabla 5.2 Componentes ingresados como productos en los procesos de la planta ESDE y RII.	38
Tabla 5.3 Componentes ingresados como reactivos en los procesos de la planta ESDE y DGPC.	44
Tabla 5.4 Componentes ingresados como productos en los procesos de la planta ESDE y DGPC.	45
Tabla 6.1 Resultados del balance de masa total por elemento correspondiente al diagrama de la planta ESDE y RII.	52
Tabla 6.2 Resultados del Balance de masa total por elemento correspondiente a la planta ESDE y DGPC.....	54
Tabla 6.3 Comparación de equipos para la eliminación de hierro usados en los procesos de RII y DGPC.	55
Tabla 6.4 Insumos y productos en el diagrama correspondiente a la eliminación de hierro mediante el proceso de RII.....	56
Tabla 6.5 Insumos y productos en el diagrama correspondiente a la eliminación de hierro mediante DGPC.	57

Resumen

Se desarrolló la simulación computacional de una planta ESDE (Extracción por Solventes y Electro-Depósito) de obtención de cobre usando un simulador comercial. La eliminación del hierro, que se encuentra como impureza en el electrolito gastado del proceso de electrodeposición de cobre y que se elimina mediante la aplicación de resinas intercambiadoras de iones (RII) se simuló en detalle. Luego, se modificó este modelo para estudiar la remoción del hierro implementando el proceso de DGPC (Despojo Galvánico con Piroconversión). Para estas dos simulaciones, se tomaron en cuenta los parámetros y variables fisicoquímicas de acuerdo con lo encontrado en la literatura. En ambos diagramas de flujo se consideraron las operaciones unitarias más relevantes que describen el proceso completo de obtención de cobre, vía ESDE que comprenden los procesos de lixiviación, extracción por solventes, electrodeposición de cobre y eliminación de hierro. La diferencia entre ambos diagramas radica en el proceso usado para la eliminación del hierro. Se encontró que el proceso DGPC tiene la ventaja de evitar la formación de residuos contaminantes, los cuales también generan un costo de disposición. Con el proceso de DGPC se obtiene hematita (Fe_2O_3) el cual puede tener un valor económico en la industria siderúrgica, a partir del hierro disuelto dentro del proceso ESDE. Técnicamente, es posible implementar el proceso de DGPC en la planta estudiada. A diferencia del proceso de RII, el uso del DGPC previene la formación de residuo conteniendo sulfato férrico y de potasio, lo cual lo vuelve un proceso amigable con el ambiente. Aunque se produce hematita con el proceso de DGPC, este no parece ser rentable, ya que el costo es menor que el de la chatarra de acero que se consumiría como insumo. No obstante, una disminución del índice estequiométrico en el DGPC, podría hacer económicamente viable a este proceso.

1 Introducción

1.1 Importancia del cobre

El cobre es un recurso natural no renovable extraído de la corteza terrestre. Fue probablemente el primer metal utilizado por el hombre, bajo la forma de cobre nativo o natural de alta pureza, en la fabricación de herramientas y productos de ornamentación. Pero no es sino hasta comienzos del siglo XX, con la instalación de grandes generadores eléctricos y líneas de transmisión y distribución de energía, que el cobre se transforma en el tercer metal más usado en el mundo debido al aumento de la demanda de la infraestructura y el crecimiento mundial [3]. Esto se debe a que tiene propiedades físicas y químicas excepcionales, como las eléctricas y conducción de calor más eficiente ofreciendo el máximo ahorro energético, lo cual lo convierte en uno de los metales fundamentales para la tecnología actual [1]. Durante las últimas dos décadas el cobre se ha incorporado a la vida actual de manera directa o indirecta, ya que ofrece incontables beneficios a los hogares de todo el planeta. Las aplicaciones tecnológicas del cobre son muy amplias y este metal tiene un papel activo en muchos ámbitos no sólo por su alta conductividad eléctrica sino también por su maleabilidad y ductilidad por lo que es un material óptimo para las industrias relacionadas con energía eléctrica, telecomunicaciones, computadoras, celulares, construcción, transporte y maquinarias industriales. Sin los componentes eléctricos y electrónicos de cobre, no sería posible la gestión inteligente de los motores, los sensores extensivos o los sistemas de información y entretenimiento en los automóviles. Como ejemplo, aproximadamente un automóvil de tamaño medio contiene hasta 22,5 kg de cobre [2,4].

El cobre también es un material importante para aplicaciones no eléctricas como la plomería. Por ejemplo, las tuberías de cobre registran altos niveles de durabilidad y resistencia. En contacto con el agua, los tubos de cobre son incluso capaces de mejorar la calidad de la misma debido a que actúa como un agente antimicrobiano e higiénico ya que otros elementos y metales con el paso del tiempo desprenden sustancias nocivas, pero con el cobre esto no sucede, y por ello es muy utilizado para las instalaciones de agua, de sistemas de calefacción y de aire acondicionado. Además, la gran hermeticidad de las uniones y la resistencia al fuego de las tuberías de cobre las hacen idóneas para el transporte de gas y

como el tubo de cobre es incombustible, en caso de incendio, mantiene encerrado el fluido que transporta, no emite gases tóxicos y evita la propagación del incendio.

El cobre también presenta características anticorrosivas, cuando el cobre se expone al aire, se forma una fina capa protectora de óxido que impide cualquier reacción posterior, y cuando se expone a una atmósfera húmeda durante un largo periodo de tiempo, se forma una pátina verde de sales de cobre que protege el metal contra la corrosión. En aleación con el estaño forma bronce y en aleaciones con zinc forma latones con los cuales se generan productos de consumo. Así mismo se usa en fabricación de fungicidas y diversos productos químicos. Por ello, junto con el aluminio, el cobre es el metal no ferroso más importante en términos de consumo. [4].

1.2 Obtención del cobre

El cobre está presente en la corteza terrestre principalmente en forma de minerales sulfurados como calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y calcosita (Cu_2S) por esta razón casi el 90% del cobre que se produce a nivel mundial se obtiene mediante procesos pirometalúrgicos y debido a las velocidades altas de reacción hay grandes cantidades de procesamiento del mineral. El proceso pirometalúrgico está conformado de las siguientes etapas [6]:

1. Concentración por flotación de espuma
2. Tostación
3. Fundición de matas
4. Conversión de cobre blister

Si bien, las técnicas más usadas para la obtención de cobre son por vía pirometalúrgica; en la actualidad, a consecuencia de las bajas leyes de las menas de cobre (leyes menores de 1% en cobre) como lo son las oxidadas, carbonatos, silicatos y sulfatos, además de los grandes consumos de energía que requieren los procesos pirometalúrgicos y también debido a los productos contaminantes generados se vuelve más propicio y eficiente hacer uso de procesos del tipo hidrometalúrgico para la obtención de cobre [6]. En la Figura 1.1 se presenta un diagrama de flujo en el que de manera general se describe la ruta que sigue el cobre desde que se encuentra en el mineral, hasta alguno de los usos más comunes.

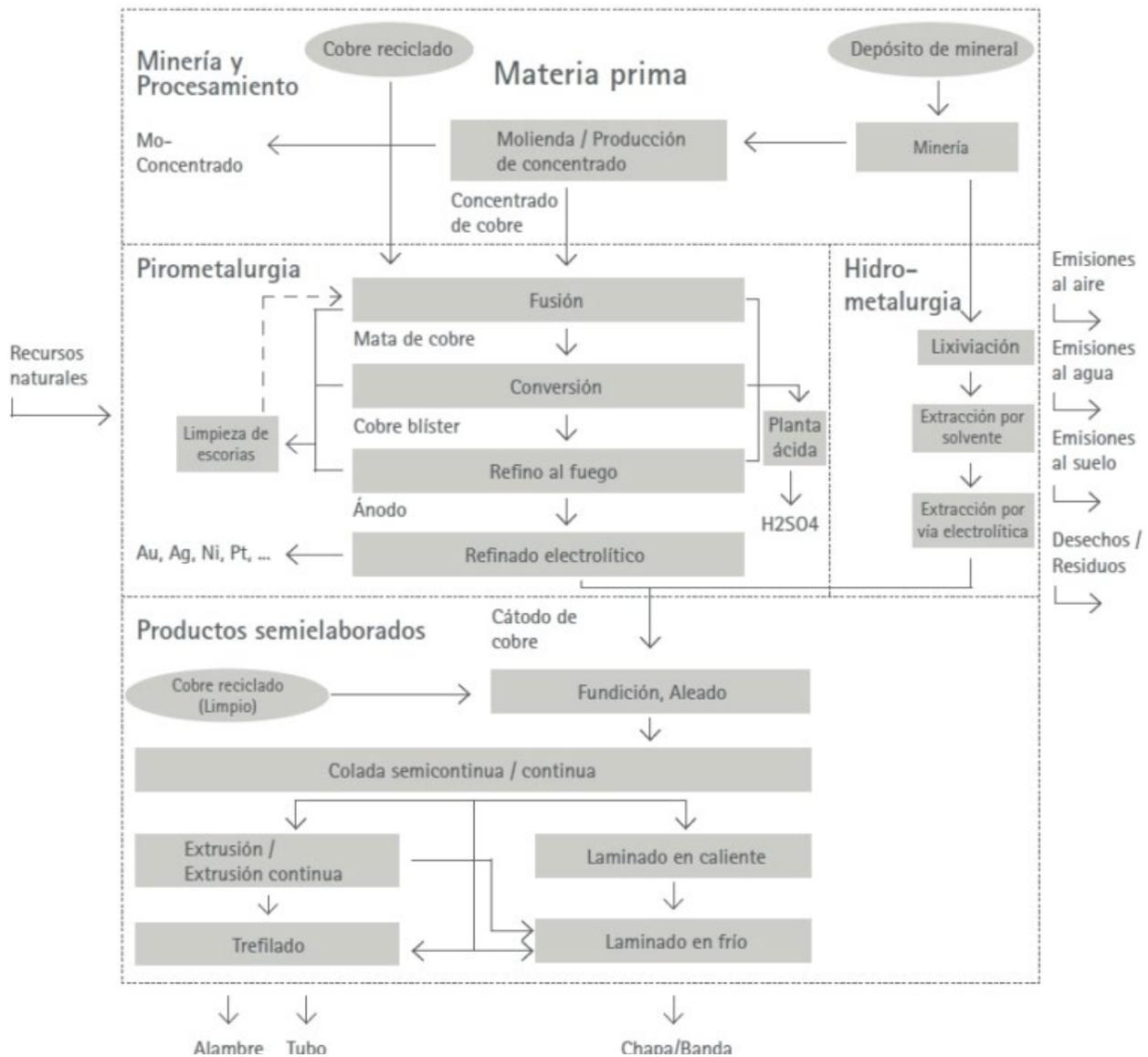


Figura 1.1 Diagrama general de la obtención de cobre, desde la extracción de la mena de cobre, procesos de obtención hasta las diferentes aplicaciones y usos del cobre [5].

El proceso de obtención de cobre en una planta hidrometalúrgica es de acuerdo al tipo de mena y al porcentaje de cobre en la mena, puede tomar alguna vía de lixiviación como se muestra en la Figura 1.2. En el apartado 3 se describirá el proceso de hidrometalurgia a detalle.

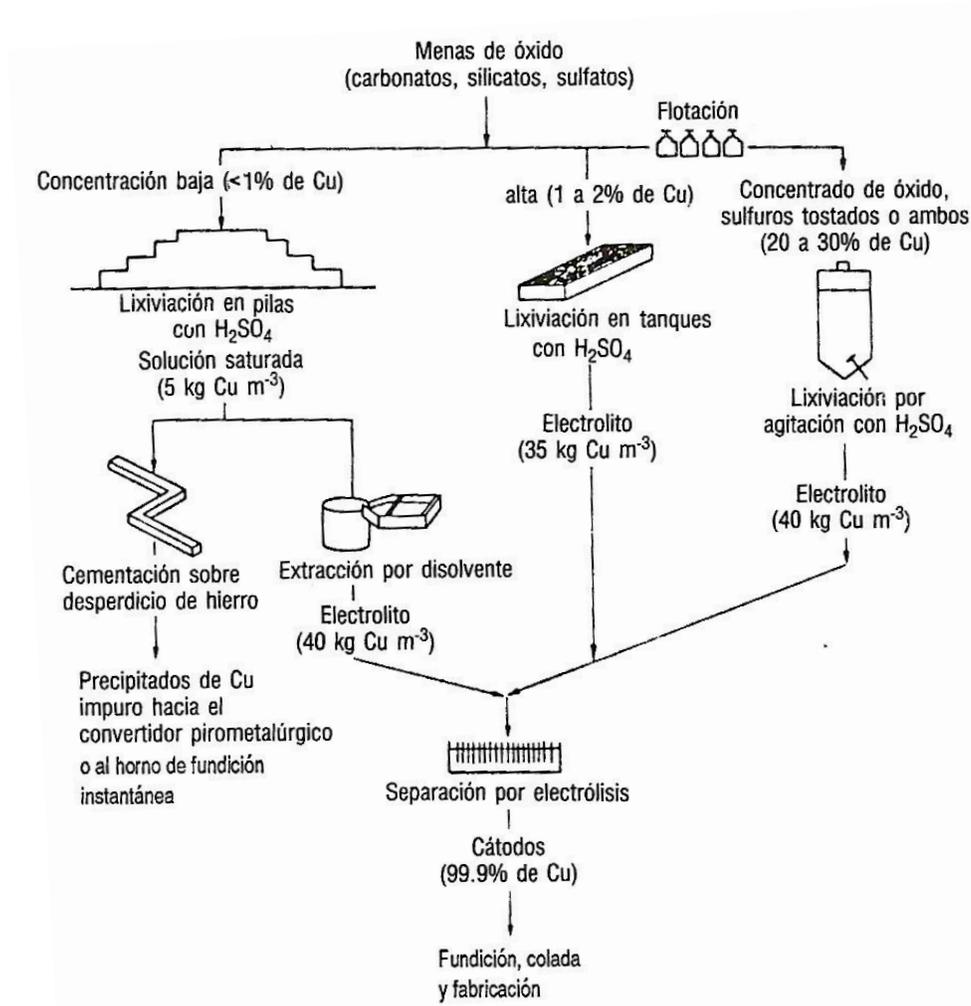


Figura 1.2 Esquema general del tratamiento que siguen las menas de óxido de cobre de acuerdo al contenido de cobre por vía hidrometalúrgica [6].

1.3 Panorama internacional

En cuanto a la producción mundial, Chile se mantuvo como el principal productor de cobre en el mundo, seguido de Perú y el tercer puesto fue para China, mientras que México ocupó la novena posición. La producción del cobre a nivel mundial en el año 2018 creció alrededor de 5% con respecto al año 2017, totalizando 21 millones de toneladas. El precio promedio

del cobre en el London Metal Exchange (LME) fue de 2.96 dólares por libra lo cual representó un incremento del 5.7% con respecto al 2017.

Datos del International Copper Study Group (ICSG) en 2018 representó un aumento del 3.2% en la demanda mundial de cobre refinado con respecto el 2017 que fue de 1.7% el aumento de la demanda para alcanzar los 3.9 millones de toneladas.

Chile es el país con mayor capacidad de plantas instaladas ESDE con 1.6 millones de toneladas, en tanto México ocupa la cuarta posición con una capacidad de 280 mil toneladas. Las plantas ESDE de Grupo México produjeron en conjunto 115.6 mil toneladas, 17.5 % menos que en 2017 [8].

1.4 Producción de cobre en México

En México, como país minero, el 82.9% del valor total nacional de producción metalúrgica fueron aportados por cinco metales, el oro continuo con una participación importante, pero a pesar de que su aportación disminuyó en el valor al pasar de 32% en 2017 a 29.7% en 2018. Caso similar se presentó en la plata que disminuyó de 17.3% a 14.8% su contribución, mientras que el cobre aumentó a 24.6% su participación de 22.3% en 2017, y el zinc pasó de 9.1% el año previo a 8.9% en 2018.

De acuerdo con datos del INEGI, México tuvo una producción en el año 2018 de 751 mil 5 toneladas de cobre contra las 742 mil 246 toneladas producidas en 2017; un incremento del 1.2% y comparando contra el año 2016 en el cual se presentó 766 mil 129 toneladas. Por empresa, Grupo México se mantiene como el mayor productor de cobre en México sumando un total de 552 mil 864 toneladas.

Sonora es el estado que genera la mayor producción de cobre (ver Figura 1.3), con el 81.3% de la producción total ya que en este estado se tiene la presencia primordialmente de las minas "Buenavista del Cobre" la cual es la principal productora del país, le sigue "La Caridad", también participa en la producción la mina "Milpilllas" de Industrias Peñoles, "Piedras verdes" de Cobre del Mayo y "María" de Minera Frisco [8].

PARTICIPACIÓN EN LA PRODUCCIÓN MINERA DE COBRE EN MÉXICO POR ESTADO EN 2018 (751,005 Toneladas)

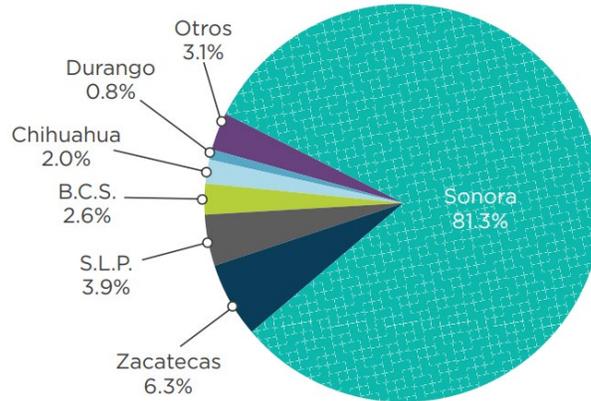


Figura 1.3 Participación en la producción minera de cobre en México por estado en 2018 [8].

La importancia de hacer más rentable el proceso de obtención del cobre radica en que la industria minera mexicana es un sector productivo estratégico que a través de su aportación económica, histórica y cultural, ha sido y seguirá siendo una de las palancas estratégicas que apoyen el desarrollo y crecimiento de México [8].

1.5 El Hierro como impureza

Dentro del proceso ESDE para obtención de cobre, está presente el hierro como impureza; se encuentra en forma de sulfato férrico producto de la etapa de lixiviación de los minerales de cobre. Si bien en la etapa de lixiviación no resulta perjudicial, sí lo es en la etapa de electro depósito del cobre, debido a que afecta la eficiencia de corriente estando presente como impureza, y también a que en lugar de depositar únicamente cobre en los cátodos también se adhiere hierro en forma de escamas en los ánodos reduciendo la vida de los ánodos. Por lo cual, las empresas suelen eliminar el hierro purgando el electrolito, que corresponde alrededor del 26.9 % del electrolito. Otra manera de eliminar el hierro del electrolito es mediante resinas de intercambio iónico (RII). El inconveniente del uso de resinas de intercambio es que, si bien logran el objetivo de separar el hierro del electrolito de cobre y después regenerar la resina, se obtiene como producto un electrolito de hierro y cobre, el cual es recirculado al terrero para la lixiviación. Aunque se necesita hierro en forma de sulfato férrico y ferroso los cuales son llamados lixiviantes accesorios ya que activan las

reacciones de disolución sin ser disolventes principales en las reacciones de lixiviación. La concentración máxima permisible del hierro en el electrolito rico es de 3 gr/lt. La mayor cantidad de hierro reacciona formando jarosita¹, la cual no tiene algún valor económico [7].

1.6 Acerca de la geología en donde se sitúan las plantas ESDE en México

Las principales plantas ESDE están localizadas al noroeste del estado de Sonora, al norte de México. Son depósitos cupríferos que utilizan un sistema de minado superficial o también llamado minado a cielo abierto con bancos múltiples. Este método aprovecha la geología, mineralización, alteración hidrotermal, leyes y reservas. Este depósito ocurre en rocas ígneas de composición intermedia a silíceas, los tipos de rocas varían desde andesita, diodorita a pórfidos de monzonita de cuarzo, raras aplitas y pegmatitas. La mineralización se conforma de compuestos de cobre en forma de sulfuros, carbonatos, óxidos, sulfatos, fosfatos y silicatos, los cuales se encuentran en formas de minerales como covelita, malaquita, azurita, cuprita, galena piritita, calcopiritita, calcosita, por mencionar algunos [7].

1.7 Mineral y pellet de hierro

Es importante mencionar algunos datos económicos relacionados con el mineral de hierro debido al alcance de la implementación en una planta ESDE del proceso Despojo Galvánico con Piroconversión (DGPC), en el cual se obtiene hematita² de alta pureza como producto; el proceso será descrito a detalle más adelante.

El mercado de mineral de hierro se mantuvo estable, con el mineral de 62% de hierro alcanzando 80 dólares por tonelada y un mínimo de 62 dólares por tonelada como se muestra en la Figura 1.4 promediando 69 dólares por tonelada en el año a diferencia con el año 2017 que alcanzó 71.7 dólares.

¹ En este texto se usará el nombre de jarosita para este compuesto no obstante de que se trata de un compuesto sintético.

² En este documento se usará el término hematita en vez de óxido férrico a pesar de que es sintético.

La producción mundial del mineral de hierro en 2018 alcanzó 1 mil 543 millones de toneladas. China representó el 59% de la demanda mundial del mineral de hierro seguida de India (7%), Japón (6%) [8].



Figura 1.4 Precio del mineral de hierro en dólares por Tonelada de los años 2018 y 2019 [8].

En México, de acuerdo con los datos de INEGI del año 2018, se produjeron 12.2 millones de toneladas de extracción de hierro (contenido metálico) 3.9% por arriba de la producción del 2017. Siendo Coahuila el mayor productor con 4 millones de toneladas, seguido por Colima con 3.1 millones de toneladas y Michoacán con 2.4 millones de toneladas.

En 2018, la producción de pellet de mineral de hierro, en términos generales, fue mayor en 2.3% respecto a 2017. Los principales productores de pellet de hierro fueron los estados de Colima, Coahuila y Michoacán [8].

1.8 Minería, metalurgia, sociedad y medio ambiente

Sin lugar a dudas la industria minera y metalúrgica genera una gran variedad de contaminantes y residuos, como se muestra en la Figura 1.5, lo cual conlleva una gran responsabilidad con la sociedad y el medio ambiente. La responsabilidad imprescindible de esta industria es convivir en armonía y respetar a las comunidades y al medio ambiente, es por ello que se han realizado estudios con el objetivo de minimizar los contaminantes y/o generar nuevos procesos que sean amigables con el ambiente, como es el caso de

implementar el DGPC, el cual podría evitar la formación de jarosita y otros fenómenos y consecuencias como el drenaje ácido de mina (DAM) [9].

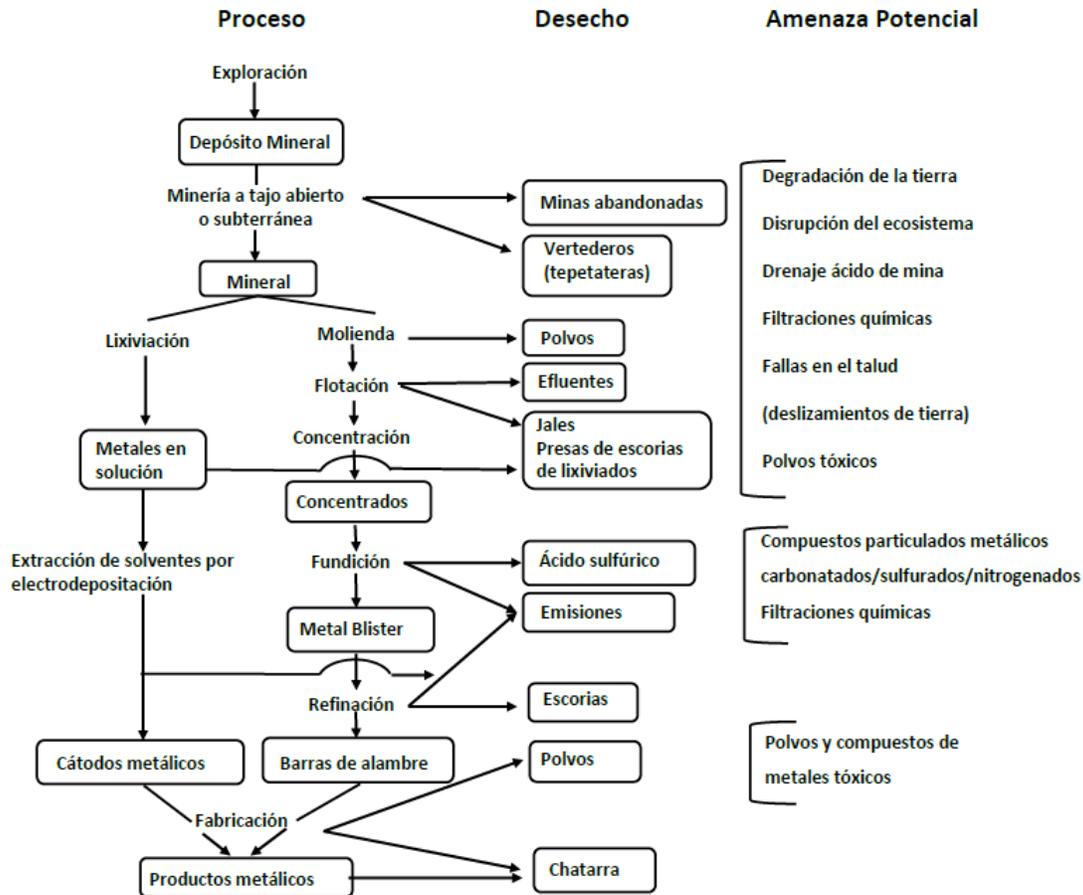


Figura 1.5 Esquema en donde se muestra el tipo de deshecho de acuerdo con el proceso de obtención del metal y su amenaza potencial [9].

Otro aspecto importante en la implementación de procesos amigables con el ambiente es lo concerniente a la legislación ambiental y las sanciones económicas o clausuras de actividades, las cuales tienen el objetivo de regular la extracción y obtención de metales para tener un control del daño al ambiente. Estas normas se han robustecido en México en el sector extractivo, al menos nueve leyes y reglamentos en materia de prevención y protección al ambiente; de hecho, es el único sector que tiene siete normas oficiales mexicanas exclusivas, que regulan diversos procesos [10].

Como ejemplo de la importancia de la implementación de nuevos procesos amigables con el ambiente que eviten sanciones económicas en México. El Congreso de Zacatecas aprobó

a finales de diciembre de 2016, el paquete económico 2017 que incluyó entre otros una reforma a la ley de Hacienda del Estado, para incorporar una serie de nuevos gravámenes entre los que destacan los llamados impuestos “Ecológicos”, lo cual consideraba los siguientes impuestos:

1. Impuesto por Remediación Ambiental en la Extracción de Materiales
2. Impuesto a la Emisión de Gases a la Atmósfera
3. Impuesto a la Emisión de Contaminantes al Suelo, Subsuelo y Agua
4. Impuesto al Depósito o Almacenamiento de Residuos [10]

La minería en México debe fundamentarse en la premisa de contribuir al desarrollo sustentable, orientado hacia el cuidado del medio ambiente, el respeto a las diferentes culturas, a la inclusión social y la mejora socio-económica brindando debida consideración a los intereses tanto de las actuales como de las futuras generaciones. Dada la larga experiencia adquirida por esta actividad económica en el país, las formas de extracción, su magnitud, contexto económico y legislativo, así como el modelo social que generan, son muy distintos a los que solían aplicarse en el pasado [8]. Es por ello que esta íntima relación entre los recursos naturales, la comunidad y los métodos de extracción y obtención de los metales ha evolucionado hacia nuevos modelos de extracción y obtención como lo es la propuesta de un método alternativo, sustentable, como lo es el incorporar el proceso de DGPC al proceso de obtención de cobre con el fin de atender aspectos del cuidado y preservación del medio ambiente y las comunidades.

1.9 Definición del problema

Dentro el proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre, el hierro es una impureza presente tanto en las menas como los concentrados de cobre y 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 de la electrólisis del cobre. Un método de control de impurezas frecuentemente usado es purgar el electrolito (también llamado sangrado), pero esta técnica genera un sinnúmero de problemas ambientales debido a que este sangrado debe ser

neutralizado y el residuo de esta precipitación, conteniendo diversos metales tóxicos y valiosos en forma de hidróxidos son almacenados. Se han hecho diversos intentos y se han desarrollado técnicas para eliminar hierro contenido en la solución impura de Cu con Fe, pero todas dan por resultado un precipitado o solución rica en hierro, los cuales deben procesarse o almacenarse lo cual genera contaminación de suelos, aguas superficiales y subterráneas, muy similar a la generación de aguas ácidas, provenientes de los procesos minero-metalúrgicos.

Como ya se mencionó, debido a las leyes, regulaciones y normas ambientales cada vez más rigurosas, se deben desarrollar desde métodos de explotación de mina más amigables, incluyendo el tratamiento y disposición de residuos, que puedan ser reutilizados o sirvan como materia prima para otro proceso. Es por eso, que en este trabajo se propone un nuevo método para la eliminación del hierro dentro del proceso de obtención de cobre, que evite la formación de residuos contaminantes y que al mismo tiempo sea ambientalmente sustentable. La propuesta es sustituir el proceso de resinas de intercambio iónico por el proceso de DGPC.

2 Hipótesis y objetivo

2.1 Hipótesis

Es técnicamente posible incorporar el proceso DGPC en el proceso ESDE, para eliminar el hierro disuelto y transformarlo en hematita, convirtiendo al proceso el proceso integral de obtención de cobre en un proceso amigable con el medio ambiente.

2.2 Objetivos

Realizar la simulación computacional de los procesos macroscópicos de una planta ESDE con la eliminación de hierro mediante RII.

Realizar la simulación computacional de los procesos macroscópicos de la misma planta ESDE con la eliminación de hierro mediante DGPC.

Comparar los procesos de eliminación de hierro para determinar cuál es más amigable con el medio ambiente.

3 Marco teórico

3.1 Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es una parte de la Metalurgia Extractiva que estudia los procesos que ocurren en medios acuosos y orgánicos, que permiten la extracción y obtención de metales y/o compuestos desde sus minerales de baja ley, principalmente como cobre con oxígeno y sulfuros o materiales de reciclaje (chatarras, escorias, cementos metálicos, barros anódicos, etc.).

La hidrometalurgia se subdivide en tres subprocesos, las cuales son:

- 🏭 Lixiviación
- 🏭 Concentración y Purificación
- 🏭 Precipitación

Las principales ventajas de los procesos hidrometalúrgicos son:

- 🏭 Sus procesos tienen un menor impacto ambiental en comparación a otros procesos extractivos.
- 🏭 Bajos costos de inversión para un tamaño de planta dado, en comparación a otros procesos extractivos.
- 🏭 Posibilidad de expansión desde una operación pequeña a otra de tamaño mediano, conservando siempre la economía de una operación en gran escala. Esto es debido al carácter modular de las plantas hidrometalúrgicas.
- 🏭 Algunos procesos hidrometalúrgicos permiten un ahorro considerable de combustible, como es el caso de tratar los minerales directamente en sus yacimientos o los que evitan el proceso de molienda. Estos ahorros de energía representan una fracción apreciable del consumo total de un proceso convencional.
- 🏭 Existe un gran control sobre las reacciones, debido a las condiciones cinéticas en que se desarrollan los procesos.
- 🏭 Es posible una gran automatización.

- 👤 Las operaciones hidrometalúrgicas son muy selectivas, en lixiviación por ejemplo, sólo parte de la mena se disuelve dejando el resto sin reaccionar, permitiendo su eliminación en una etapa inicial del proceso. La selectividad de la extracción por solventes es raramente obtenida por otros procesos no hidrometalúrgicos.
- 👤 Gran flexibilidad para combinar operaciones unitarias con el objeto de lograr un proceso óptimo.
- 👤 Gran facilidad para cambiar operaciones unitarias, con el objeto de lograr un proceso óptimo [12].

Los procesos hidrometalúrgicos en general cumplen una serie de pasos y etapas que a continuación se describen:

- 👤 El mineral se prepara pasándolo a través del circuito de trituración, quebrándolo y posteriormente a molienda (si es necesario) para exponer una superficie amplia que permita la extracción eficiente hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado.
- 👤 El mineral es trasladado a los terreros (patios de lixiviación) en donde el mineral es acomodado en diferentes montículos de acuerdo al diseño que ya se tiene en base a la ley del mineral.
- 👤 Después se pone en contacto con una solución lixivante, ya sea por gravedad en los terreros o en pilas para menas de baja ley o en tinas o tanques para menas de alta ley.
- 👤 Después los patios son regados con las soluciones lixiviantes como el ácido sulfúrico, la solución de refinación (solución que se recircula en el proceso que tiene un bajo contenido de cobre) y por gravedad entran en contacto con el mineral de baja ley.
- 👤 Una vez que el mineral ha sido lixiviado, la solución obtenida (CuSO_4 acuoso) se recolecta en albercas, de donde se bombea al tren de extracción por solventes. La solución que entra a este proceso se llama "PLS" (pregnant leaching solution) o solución de lixiviado cargada y su contenido en cobre es en promedio de 2.8 g/L.
- 👤 El tren de extracción está compuesto por extracciones y re-extracciones. Las primeras son para obtener un orgánico cargado de cobre que entre a la siguiente parte del tren de re-extracción. En las re-extracciones, esta solución orgánica se pone en contacto con una solución (electrolito semirico, con una acidez alta) para mediante un intercambio ácido-base, el orgánico cargado descargue al cobre en solución, y se tenga un electrolito rico. El orgánico ya regenerado se recircula a el tren de extracción.

- 👑 El electrolito rico pasa por unos filtros para ser limpiado de los posibles residuos de fase orgánica que pudieran ser arrastradas junto con el electrolito
- 👑 Una vez que el electrolito rico pasa por los filtros se lleva al proceso de electrodeposición, en donde para obtener el producto, cobre catódico, la solución recircula por las celdas durante una semana [6,7].

De manera simplificada lo que recién se ha descrito se presenta en la Figura 3.1.

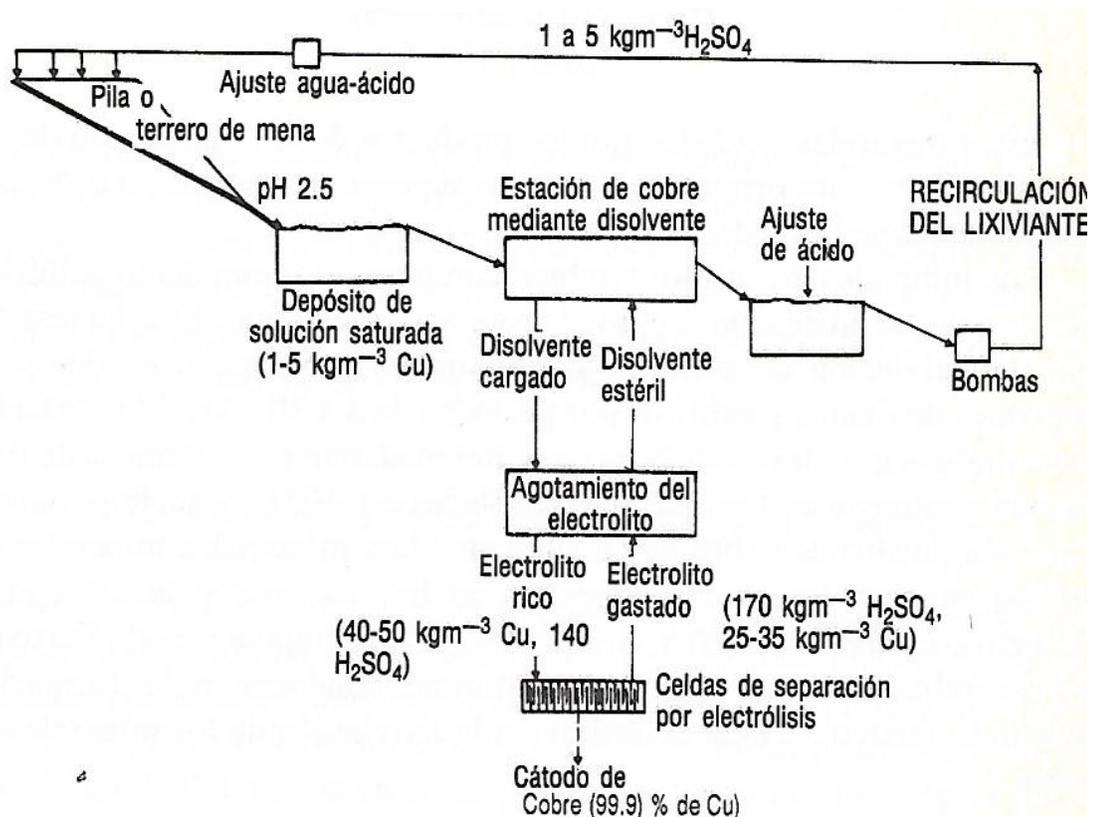


Figura 3.1 Diagrama representando la lixiviación, extracción por solventes y electrodeposición [6].

En el esquema se presenta el proceso de hidrometalurgia, mediante lixiviación en terreros, concentración y purificación a través de extracción por solventes y precipitación por electrodeposición. Figura 3.1, [6].

3.2 Lixiviación

La lixiviación constituye el proceso unitario fundamental en los procesos hidrometalúrgicos. Es un proceso de disolución total o parcial de un sólido, generalmente un mineral, con el objetivo de recuperar y liberar el metal valioso contenido, como se muestra en la Figura 3.1 [12]. El disolvente utilizado en la lixiviación generalmente es llamado solución lixivante o agente lixivante. Además de la solución lixivante se encuentran presentes sustancias como el sulfato férrico y/o sulfato ferroso que son llamados lixiviantes accesorios ya que activan las reacciones de disolución sin ser el disolvente principal [7].

Las etapas involucradas en el mecanismo de lixiviación de una partícula de mineral son (ver Figura 3.2):

1. El reactivo lixivante (H^+ , Fe^{3+}) difunde a través de la capa límite hacia la superficie de la partícula.
2. Reactivo lixivante difunde en el interior de la partícula hacia la zona de reacción.
3. Ocurre la reacción química, se forman productos de reacción.
4. Productos solubles de reacción (Cu^{2+}) difunden en el exterior de la partícula hacia la superficie de esta.
5. Productos solubles difunden a través de la capa límite hacia el seno de la solución [11].

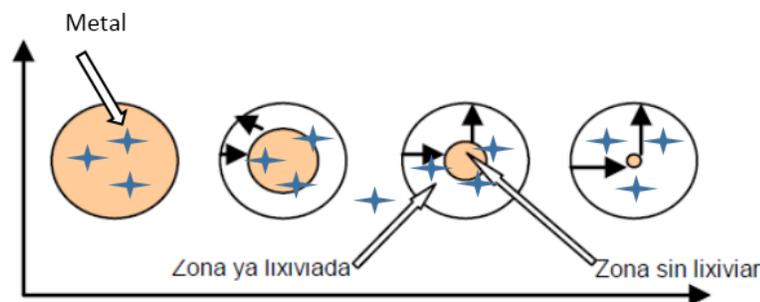


Figura 3.2 Mecanismo de disolución de una partícula, en donde el agente Lixivante difunde hacia el interior de la partícula [11].

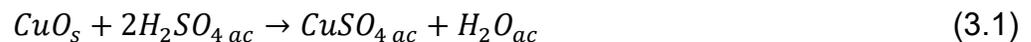
Las condiciones más importantes que deben presentar los agentes lixiviantes son:

- ☹ Debe ser selectiva, o sea debe disolver sólo al metal de interés en forma rápida y los de no interés en forma lenta y despreciable.

- 👤 El lixiviante debe tener una alta solubilidad, al igual de los productos que se obtengan en la lixiviación para que no se precipiten posteriormente.
- 👤 Generar el mínimo de problemas de corrosión a los equipos.
- 👤 Ser de bajo costo y capacidad de regenerarse en forma simple para el proceso.

En muchos procesos, el agente lixiviante usado es el ácido sulfúrico; que para el caso de terreros, se usa a una concentración cercana a 3 gramos por litro. Se opta por este agente lixiviante debido a que cumple con requisitos como ser muy eficaz para disolver al mineral; además, destaca por su fácil acceso, bajo costo y la capacidad de ser regenerado después de la lixiviación [7].

La reacción química correspondiente a la lixiviación del óxido de cobre es:



Suele referirse a la mena como material lixiviable, el cual generalmente, en el caso del cobre, presenta leyes de 0.15 a 0.3 %.

La rapidez de la lixiviación dependerá de diversos factores como son: el tipo de lixiviante, la concentración de la solución lixivante, la temperatura a la cual se lleva a cabo la lixiviación, la clase de mena y el tamaño de partícula a lixiviar (que tiene que ver con el área de contacto) en la cual se llevará a cabo la reacción química [7].

Existen diversos métodos de lixiviación dependiendo del mineral y el modo de contacto de la solución lixivante:

- 👤 Lixiviación *In Situ*; implica el rompimiento de la mena *In Situ* con explosivos sin que la mena sea extraída, el proceso puede durar incluso años.
- 👤 Lixiviación en terreros, el cual es un montículo de mineral regado con solución de refino, que es una solución de ácido sulfúrico con trazas de cobre, el proceso puede durar años.
- 👤 Lixiviación en tanque; como su nombre lo indica se realiza en tanques con mineral que previamente ya fue triturado con contenidos de cobre del 2% y concentraciones de ácido sulfúrico elevadas, el tiempo en realizarse es de días.

- 👤 Lixiviación por agitación; se realiza en tanques con partículas de metal muy finas, concentración de ácido moderadamente alta y agitación la cual toma un periodo de tiempo de horas. [6,11].

3.3 Extracción por solventes

El proceso de extracción por solventes es el proceso que le sigue a la lixiviación y forma parte fundamental de una planta ESDE. El objetivo es concentrar, purificar y separar el cobre de una solución acuosa producto del proceso de lixiviación manteniendo los demás metales en el lixiviado. La extracción por solventes consiste en dos etapas llamadas extracción y reextracción o también llamado despojo. La extracción y el despojo son procesos consecutivos en la extracción por solventes. Se trata de extracción líquido-líquido, se ponen en contacto dos fases líquidas inmiscibles de forma tal que los componentes del sistema se distribuyen entre ambas fases, y aprovechando estas propiedades de distribución se logran los objetivos perseguidos de purificación, concentración y separación. Esto se logra transfiriendo el metal de interés a un disolvente orgánico, teniendo como producto un complejo metálico de cobre, es decir un compuesto organometálico insoluble en agua.

En la extracción: El metal de valor contenido en una solución acuosa (PLS proveniente de lixiviación) es transferido a un solvente orgánico inmiscible en la fase por medio de agitación.

En el despojo: Recuperación del metal contenido en la fase orgánica a través del contacto con una solución acuosa altamente ácida, que funciona como despojante de los iones metálicos formando así una solución acuosa de concentración mayor que la inicial.

A continuación, se describe de manera detallada el proceso de extracción por solventes en la planta ESDE.

- 👤 El proceso de extracción por solventes comienza con la alimentación de la solución PLS al sistema de extracción. La solución PLS ahora llamada fase acuosa entra a un equipo de mezclado en la cual se pone en contacto, se mezcla y agita con una solución orgánica (extractante-diluyente), llamada fase orgánica. El extractante tiene afinidad por el ion de cobre, por lo que éste pasa a la fase orgánica. Después la solución mezclada de ambas fases pasa a un equipo, en donde se separa la fase

acuosa (ahora llamada solución de refinado) de la fase orgánica (que retiene el ion de cobre), debido a las diferentes densidades de las dos fases, quedando en la parte superior la fase orgánica (por ser de menor densidad que la fase acuosa) y en la inferior la fase acuosa. A este proceso se le llama extracción o carga del solvente.

☺ Posteriormente a la extracción, la fase acuosa agotada o de refinado es recirculada a la etapa de lixiviación. La fase orgánica que sale de la extracción se alimenta en otro equipo mezclador en donde se pone en contacto, se mezcla con una solución de concentración elevada de ácido que es llamada electrolito agotado, que proviene del proceso de electrodeposición. El electrolito por la concentración elevada de ácido rompe los complejos organometálicos (liberando los iones de cobre) de la fase orgánica formada en la etapa de extracción. Posteriormente la solución mezclada pasa a un equipo decantador en donde de nueva cuenta se separan las fases acuosa y orgánica. A este proceso se le llama reextracción o despojo.

☺ La fase orgánica ya descargada es enviada al equipo o equipos mezcladores del proceso de extracción, mientras que la fase acuosa que sale del equipo decantador, llamado electrolito rico entra al proceso de electrodeposición [13].

El proceso de extracción por solventes de manera general se muestra en la Figura 3.3.

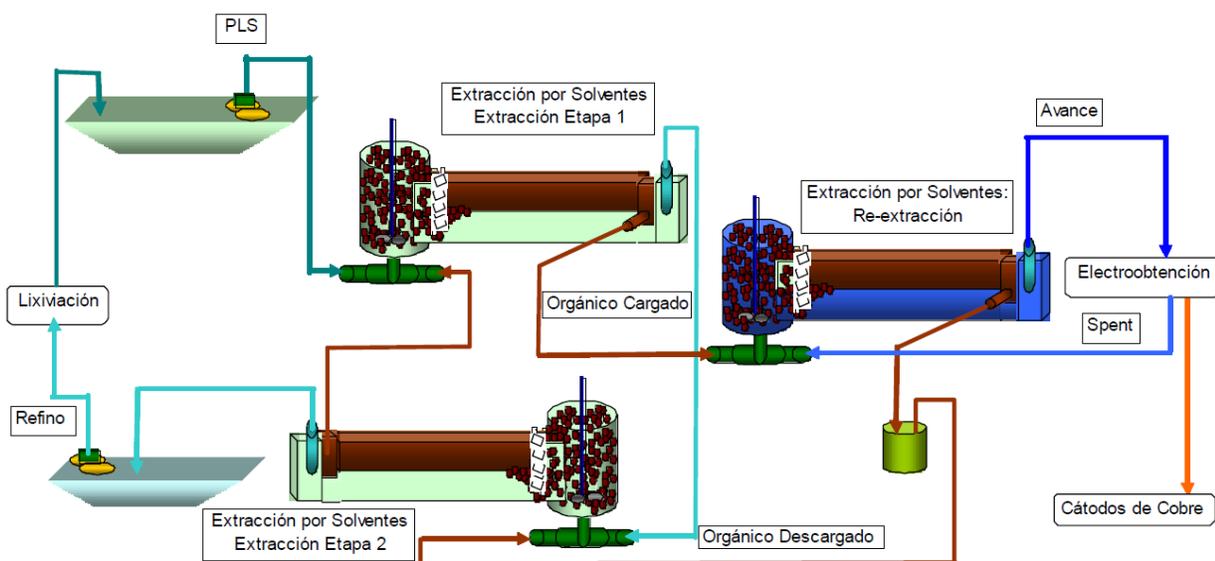


Figura 3.3 Esquema del proceso de extracción y despojo [12].

La extracción y el despojo se fundamentan en la operación de transporte de masa en un sistema de dos fases líquidos inmiscibles. El soluto (ion metálico) se distribuye en cierta porción entre dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales es acuoso y el otro el disolvente orgánico.

En la etapa de extracción cada ion de cobre se intercambia con dos iones de hidrógeno que pasan a la fase acuosa donde se regenera el ácido. Para el caso del despojo se realiza el mismo mecanismo, pero de forma inversa. El proceso de extracción por solventes se representa mediante la siguiente reacción reversible de intercambio iónico:



En la cual el sentido de reacción está controlado por la acidez de la solución acuosa [12].

La extracción por solventes de cobre comprende:

- 1) La extracción selectiva del cobre a partir de soluciones de lixiviación ácidas en una fase orgánica inmiscible.
- 2) Agotamiento del cobre de esta fase orgánica en una solución acuosa fuertemente ácida (150 gpl de H₂SO₄). Esta solución acuosa absorbe al cobre en una alta concentración (40 a 50 gpl de cobre) y sirve como electrolito para la precipitación por electrolisis de dicho elemento como se muestra en la Figura 3.4 [6].

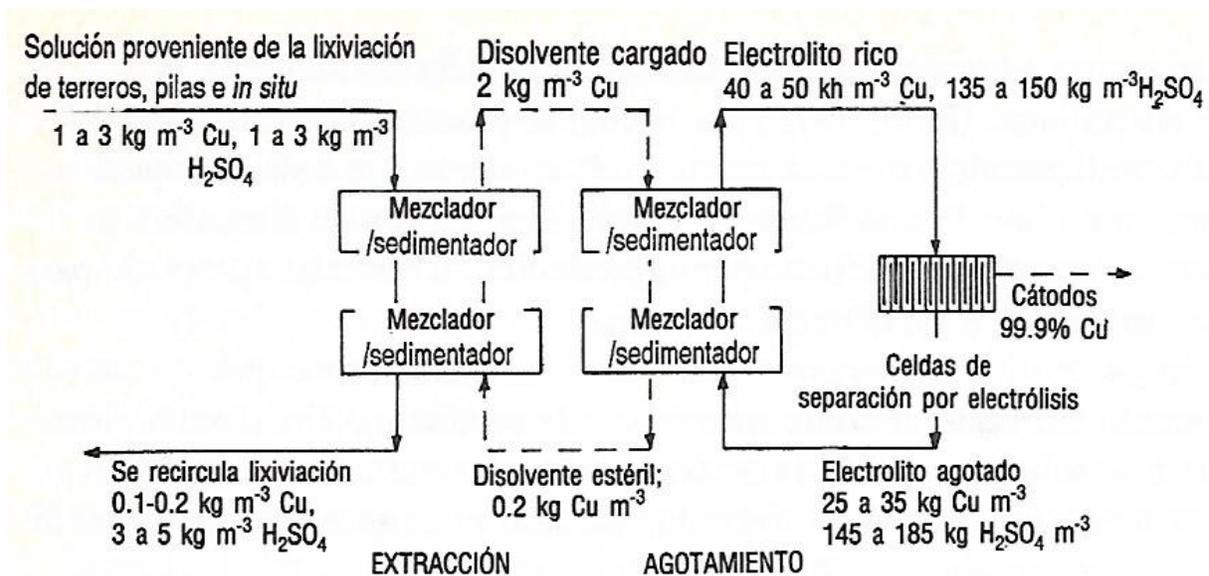


Figura 3.4 Esquema del diagrama de flujo para el proceso de extracción del cobre [6].

Ventajas de la extracción con disolventes:

- 👉 Se produce un electrolito con suficiente concentración de cobre para la precipitación por electrolisis directa a partir de la solución lixiviante.
- 👉 Evita casi por completo que las impurezas de solución de lixiviación pasen al electrolito.
- 👉 El proceso de extracción con disolventes se usa principalmente para extraer el cobre de soluciones lixiviantes diluidas (1 a 3 gpl de cobre y 1 a 3 gpl de H₂SO₄)[6].

3.3.1 Fase Acuosa

Como ya se mencionó anteriormente la fase acuosa de alimentación es la solución PLS proveniente del proceso de lixiviación que está compuesta básicamente de una solución de ácido sulfúrico de baja concentración, el cobre en forma de ion y algunas impurezas mayoritariamente hierro.

3.3.2 Fase Orgánica

La fase orgánica se compone de tres compuestos:

- 1) Diluyente o solvente- Es un compuesto apolar e inmiscible en agua, barato que sirve para transportar al extractante.
- 2) Extractante-Es el compuesto que reaccionara básicamente con el metal a extraer.
- 3) Modificador-Compuesto que evita la reacción entre el extractante con otros metales o componentes.

Tipos de Extractante

- 👉 Agentes quelantes serie LIX
- 👉 Extractante de ion par, serie *alamine*
- 👉 Extractante tipo neutral o *solvating*

🏠 Estructura ácido orgánico

Características que debe cumplir el Extractante:

- 🏠 Capacidad de extraer el metal
- 🏠 Selectivo frente a impurezas
- 🏠 Facilidad para la reextracción
- 🏠 Baja solubilidad en la fase acuosa
- 🏠 Soluble en el diluyente
- 🏠 Baja Toxicidad
- 🏠 Bajo costo [12]

3.3.3 Variables importantes en la extracción por solventes

Para que la extracción del metal tenga lugar es importante considerar variables como:

- 🏠 Coeficiente de reparto o de distribución. Es la relación entre la concentración del metal en ambas fases.
- 🏠 Factor de separación. Cuando en el lixiviado hay más de un metal, la relación entre los coeficientes de reparto de ambos metales con el disolvente orgánico seleccionado.
- 🏠 Isotherma de Equilibrio de Extracción (ver Figura 3.5). Es la representación de las condiciones al equilibrio; se representa generalmente graficando la concentración de la especie extraída en la fase orgánica *versus* la concentración de la especie en la fase acuosa a una temperatura dada y puede ser usada tanto para la extracción como para el despojo [13].

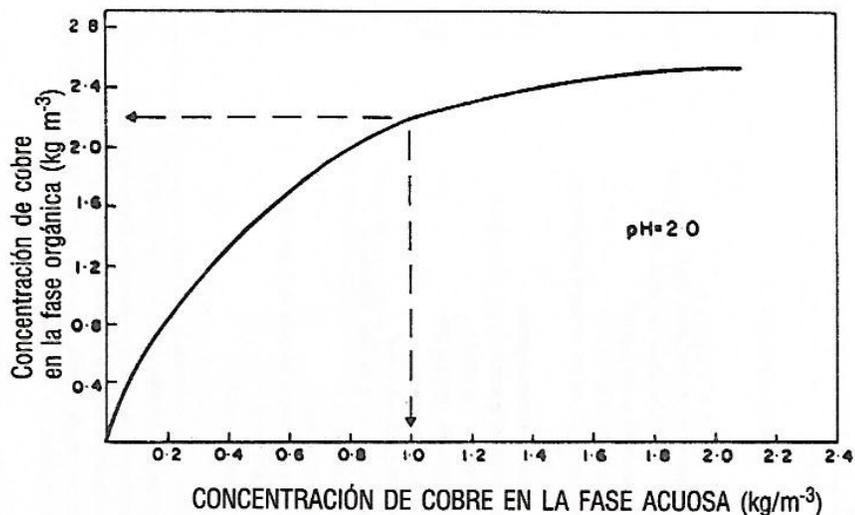
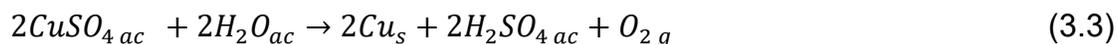


Figura 3.5 Isotherma de extracción y separación para LIX 64 [6].

3.4 Electrodeposición

El objetivo del electrodeposición es producir cátodos de cobre con una pureza del 99.99% a partir de la solución de electrolito rico proveniente de la etapa de extracción por solventes la cual es alimentada a las celdas electrolíticas. Ya que se ha depositado el cobre en los cátodos, la solución de salida es llamada electrolito agotado la cual se recircula al proceso de extracción por solventes, específicamente al tanque de mezclado para el despojo.

El proceso consiste en la aplicación de un potencial eléctrico entre un ánodo insoluble casi siempre de plomo y un cátodo de acero inoxidable, ambos sumergidos en una celda que contenga sulfato de cobre. Al aplicar el potencial eléctrico los cationes de cobre en la solución migran por difusión y convección hacia el electrodo negativo (cátodo), depositándose en el electrodo de acero inoxidable (ver Figura 3.6). La reacción que describe el proceso es la siguiente:



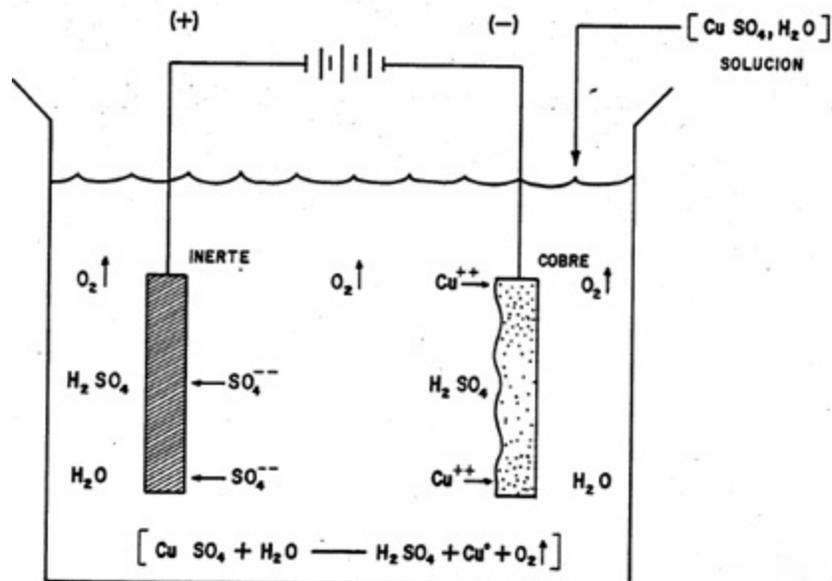


Figura 3.6 Celda electrolítica para la electrodeposición de cobre [7].

Las variables más importantes en el electrodeposición son:

- ☺ Densidad de corriente
- ☺ Flujo de electrolito a celda
- ☺ Distancia de cátodo a ánodo
- ☺ Temperatura
- ☺ Aditivos (generalmente sulfato de cobalto para mejorar morfología del cátodo) [12]

3.5 Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico (RII) son compuestos poliméricos con estructura cristalina, insolubles con elevado peso molecular, que contienen grupos funcionales (positivos o negativos) capaces de intercambiar iones en una solución [15].

3.5.1 Funcionamiento de las RII

Se lleva a cabo un intercambio iónico del tipo reversible de iones entre una fase sólida iónica que es la resina sobre la cual se ubican grupos fijos cargados (grupos funcionales) y también

iones móviles de carga opuesta que pueden ser intercambiados por otros iones de la fase líquida externa. Los grupos funcionales de las resinas intercambian en el caso más sencillo iones H^+ y OH^- , de ahí que se pueda considerar a las resinas como ácidos o bases orgánicas de fórmula general $R-H$ y $R-OH$. De manera gráfica en la Figura 3.7 se representa el intercambio iónico donde el grupo fijo de iones es el sodio (Na^+) y los iones móviles son el calcio (Ca^{2+}) que posteriormente serán intercambiados tomando cada uno el lugar del otro. La reacción de intercambio iónico se representa como [16]:

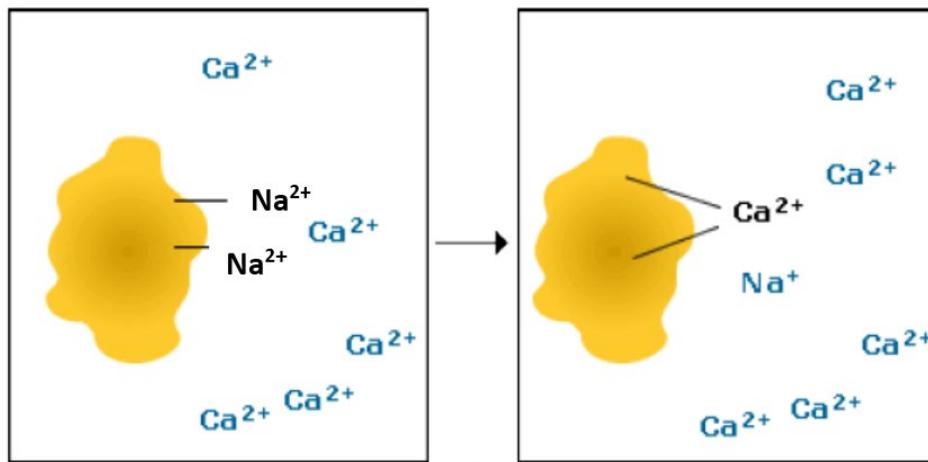


Figura 3.7 Esquema representando el Intercambio iónico [16].

3.5.2 Aplicación de las RII

Las resinas son aplicables generalmente a compuesto iónicos o a compuestos ionizables (ácidos y bases) como es el caso de soluciones ácidas dentro del proceso hidrometalúrgico de obtención del cobre.

La eliminación de hierro desde soluciones ácidas utilizando resinas de intercambio iónico se ha probado con éxito desde comienzo de los años 90s. La primera aplicación comercial de esta tecnología fue en la planta ESDE de Cananea en México [11], en que se utilizó una resina comercial (Diphonix). Esta resina contiene grupos de ácido fosfónico que son los que le dan la capacidad de extraer $Fe(III)$ en forma selectiva con respecto a iones divalentes y monovalentes, la cual se está utilizando comercialmente para purificar el electrolito de electro

depósito de cobre. La aplicación de esta tecnología en una planta permite minimizar los sangrados de electrolito que se realizan en plantas ESDE para evitar que aumente el contenido de impurezas. Estos sangrados son el principal motivo de las pérdidas de reactivos utilizados en el proceso de electrodeposición de cobre. Algunas de las resinas de intercambio iónico más usadas se presentan en la Tabla 3.1, con la composición (en porcentaje peso) de cada una de ellas.

Tabla 3.1 Composición de las resinas de Intercambio iónico empleadas en la Industria Hidrometalúrgica [17].

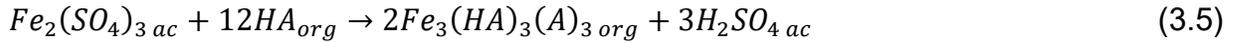
Resina	Elemento %/w					
	C	H	N	O	S	P
Monophosphonic	51.96	5.87	<0.1	24.27	4.98	12.37
Diphonix 50/100 mallas	40.31	5.32	1.51	25.14	8.28	3.66
Diphonix +20 mallas	42.64	5.75	1.51	32.83	9.81	4.92

3.6 Despojo galvánico

El despojo galvánico es en principio semejante al despojo convencional que se lleva a cabo en el proceso de extracción por solventes. La diferencia reside en que no sólo se lleva a cabo la reacción de despojo sino también una reacción de reducción del catión metálico a recuperar, que proporciona una fuerza impulsora electroquímica o galvánica para alterar el estado de oxidación permitiendo la reducción del catión metálico mediante un agente reductor en estado sólido. La reacción de reducción puede ocurrir antes o al mismo tiempo que se lleva a cabo la reacción de despojo en la fase orgánica. La suma de estas dos reacciones favorece el proceso de separación de especies en los procesos hidrometalúrgicos de zinc y cobre de manera significativa, a diferencia de simplemente usar el despojo convencional.

El despojo galvánico se ha estudiado para la eliminación de hierro en procesos hidrometalúrgicos del zinc. En los trabajos experimentales se ha utilizado para el proceso de

extracción al extractante de nombre comercial Di 2 etil hexil fosfato (D2EHPA) cuya fórmula química molecular es $C_{16}H_{36}O_4P$ [18,19]. La reacción se presenta a continuación:

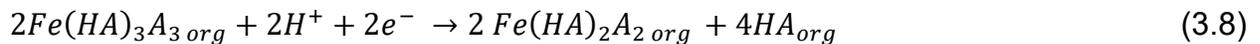
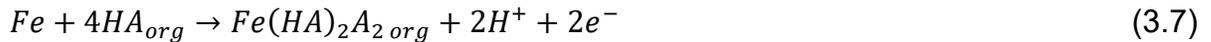


Dónde: HA es $C_{16}H_{36}O_4P$

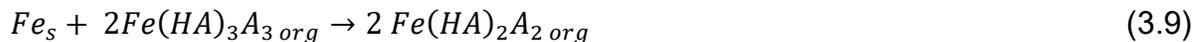
Para realizar el despojo se usa ácido clorhídrico, la reacción que representa el proceso se muestra a continuación:



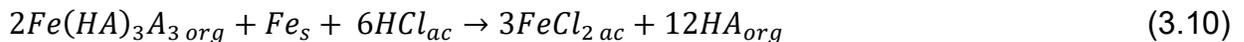
A continuación, se presentan las semireacciones anódica y catiónica respectivamente que pertenecen al proceso de reducción con hierro:



Sumando las semireacciones anteriores se obtiene la reacción de reducción del hierro:



Y sumando las reacciones 3.6 y 3.9 se obtiene la reacción neta del despojo galvánico:



Es importante mencionar que durante el proceso de despojo galvánico existe una reacción parásita la cual disminuye la eficiencia del proceso [18,19]. La reacción parásita es la siguiente:



3.7 Piroconversión

La Piroconversión es un proceso mediante el cual una sal reacciona con oxígeno (proveniente del aire generalmente) para transformarse en un óxido u otro compuesto a altas temperaturas eliminando compuestos o elementos que acompañen a la sal. Generalmente se lleva a cabo en un horno convertidor horizontal [20]. La reacción general que se lleva a cabo es la siguiente:



Dónde: X es un no metal

M es un metal

3.8 Índice estequiométrico

El índice estequiométrico es una variable dependiente del proceso afectada por las condiciones de operación. Se define como la cantidad de reductor consumido en el proceso de despojo galvánico, dividida entre la cantidad estequiométrica requerida para la eliminación del hierro en el despojo galvánico. De manera práctica indica la eficiencia del reductor. Por lo cual un índice estequiométrico de 1.0 indicará la máxima eficiencia, mientras que un índice de 2 indicará que se ha gastado el doble del reductor requerido estequiométricamente [20].

3.9 Despojo galvánico y piroconversión

En los últimos años, se ha desarrollado el proceso denominado despojo galvánico con piroconversión (DGPC). Es un proceso alterno e innovador aplicado a la problemática del hierro en los procesos hidrometalúrgicos. Se basa en acoplar los procesos de despojo galvánico y piroconversión para permitir la eliminación de hierro en electrolitos impuros de distintos metales como por ejemplo el zinc y el cobre, tanto sintéticos como industriales de

diversas fuentes y transformarlo en hematita Inclusive, a escala laboratorio, se ha demostrado que es posible eliminar el hierro en forma de hematita de alta pureza, así también se han desarrollado modelos físicos y matemáticos respecto al proceso [18], [19], [20],[25], [26].

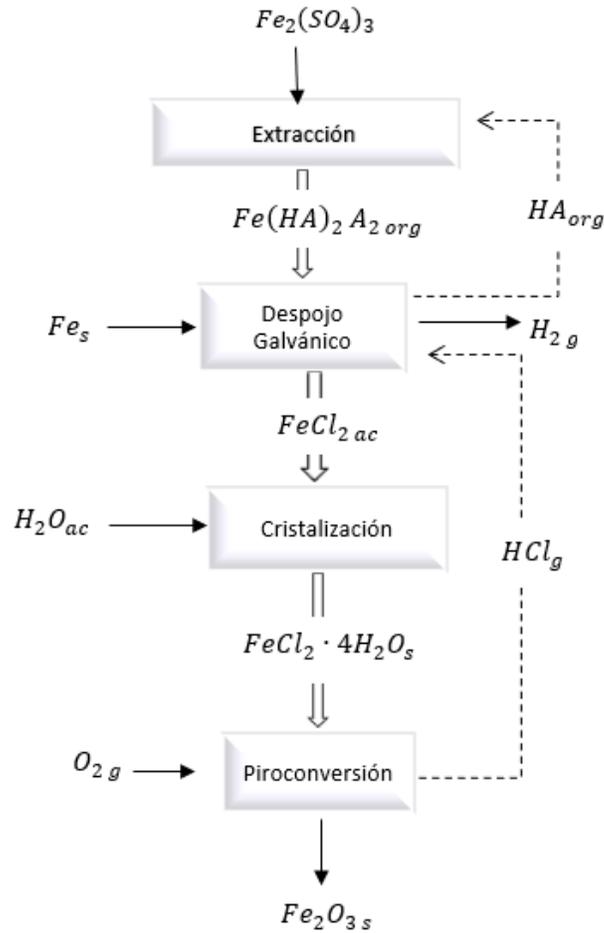


Figura 3.8 Diagrama de flujo del proceso de despojo galvánico con piroconversión.

3.10 El objeto de las simulaciones computacionales

El objeto de un trabajo de simulación es reproducir el comportamiento esencial de los procesos y operaciones de un proceso real, haciendo también posible la representación de recursos, insumos y productos en un modelo. Las simulaciones permiten tomar en cuenta distintos escenarios claves, disponer de más información, comparar procesos, deducir propiedades difíciles de observar en la realidad, predecir comportamientos y optimizar el comportamiento en un tiempo breve, sin el costo o el riesgo de llevarlos a cabo, para comprender mejor los procesos y subprocesos con el fin de mejorarlos y tomar decisiones.

Un modelo para simulación tiene la capacidad de considerar complejas tareas, interrelacionarlas, desarrollarlas, evaluar las ya existentes y proyectarlas mediante la realización de muchas combinaciones alternativas en tiempos breves. Esto es una de sus principales ventajas; y por eso en la actualidad la simulación ha ocupado un lugar privilegiado dentro de las herramientas de investigación.

En las simulaciones de procesos generalmente se hace uso de la construcción de diagramas de flujo dando así un panorama general y sencillo para entender el proceso a representar. El diagrama representa gráficamente las actividades que constituyen el proceso a través de íconos, símbolos, líneas y palabras; recordando, que un proceso es una serie de actividades lógicas relacionadas secuencialmente entre sí y en donde existe una entrada o entradas, se suministra o añade valor y salidas de donde se obtienen productos.

En general las simulaciones se clasifican en tres tipos de acuerdo a la aplicación:

- 🤖 Experimentación: cuando la experimentación directa depende de reactivos, equipos, materiales costosos y/o para diseñar un nuevo sistema, se opta por programas computacionales.
- 🤖 Predicción: pronosticar el comportamiento bajo ciertos estímulos y evaluar estrategias de acción.
- 🤖 Enseñanza: con el fin de capacitar ya sea en ambientes laborales o académicos.

Los campos de aplicación generalmente son en fabricación, redes de distribución, transporte, sanidad y negocios [24].

3.11 METSIM

Para llevar a cabo el trabajo de simulación de la planta seleccionada se hizo uso del software METSIM (Metallurgical Simulator) que está diseñado para representar operaciones y procesos unitarios en las áreas de la metalurgia y la minería tomando en cuenta parámetros químicos, fisicoquímicos y hasta condiciones climatológicas. Además de realizar operaciones matemáticas, ingresar código, e ingresar ecuaciones químicas que representen las reacciones que se llevan a cabo. También hace estudios de costos de operación, tablas de precios de material, elabora hojas de cálculo y otros. Específicamente, en METSIM se pueden representar procesos completos del beneficio de minerales, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, por mencionar algunos. METSIM está estructurado con base a una serie de objetos o módulos que representan a una determinada operación o proceso unitario, lo que permitirá realizar la simulación de una planta convencional completa. El programa presenta una interfaz simple y muy rica en opciones de fácil y sencillo acceso como se muestra en la Figura 3.8.



Figura 3.9 Interfaz del software METSIM.

Por las características del METSIM, este paquete se seleccionó para hacer las simulaciones. Se realizaron dos simulaciones de la planta de obtención de cobre, por lo cual se construyeron dos diagramas de flujo. En el primer diagrama se representó el proceso convencional de eliminación de hierro mediante uso de resinas de intercambio iónico en la planta de lixiviación de cobre.

Adicionalmente, se realizó la simulación de la misma planta de obtención de cobre, pero modificando la sección del proceso de eliminación de hierro, acoplado el proceso de despojo galvánico con piroconversión.

3.12 Pasos generales a seguir para la realización de simulaciones en METSIM

De manera general para la construcción de los diagramas de flujo y la realización de las simulaciones se utilizó el programa METSIM realizando los pasos siguientes:

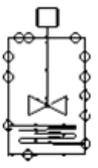
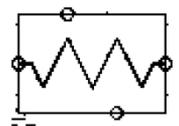
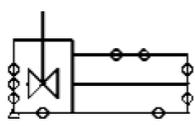
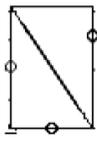
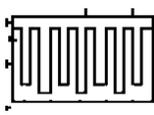
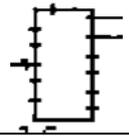
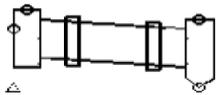
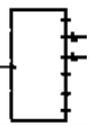
- 👤 Reunir toda la información antes de empezar la simulación.
- 👤 Dibujar el diagrama de flujo con todas las operaciones unitarias y corrientes presentes.
- 👤 Hacer una lista con todas las fases, componentes y elementos involucrados en cada etapa del proceso y las reacciones químicas que ocurren a lo largo del mismo.
- 👤 Definir las condiciones iniciales y opciones de cálculo.
- 👤 Seleccionar todos los componentes desde la base de datos.
- 👤 Agregar datos que sean necesarios a las operaciones unitarias como, por ejemplo: controles de las operaciones unitarias, isoterma etc.
- 👤 Ingresar el nombre de las corrientes, sus flujos de entrada y composición.
- 👤 Dar nombre a las operaciones unitarias, sus parámetros de operación, reacciones y corrientes de alimentación y salida.
- 👤 Correr el proceso para cada operación unitaria de manera individual, verificando las entradas de datos y los procesos.
- 👤 Correr el proceso, pero ahora haciéndolo por secciones, o sea considerando un conjunto de operaciones unitarias y verificar entrada de datos y los procesos.
- 👤 Agregar controladores de proceso para ajustar parámetros y satisfacer criterios de diseño.
- 👤 Incluir funciones matemáticas y algoritmos detallados.
- 👤 Resolver el modelo completo y revisar la convergencia del modelo, así como el balance de masa para cada elemento.
- 👤 Generar los reportes necesarios [23].

En la Tabla 3.2 se señala el tipo de corriente mediante el color de las líneas que representan a las corrientes. La iconografía que usa METSIM para representar las operaciones se indica en la Tabla 3.3.

Tabla 3.2 Codificación por color de las corrientes.

Tipo de Corriente	Color
Sólidos	Negro
Acuosos	Azul
Gases	Rosa
Orgánicos	Verde
Sólido-Orgánico	Amarillo

Tabla 3.3 Iconografía de los equipos usados en ambos diagramas de flujo.

N°	Ícono	Equipo	N°	Ícono	Equipo
1		Tanque Agitado con Bobinas	5		Condensador o Intercambiador de Calor
2		Tanque Mezclador-Asentador	6		Separador Sólido-Líquido
3		Celda Electrolítica	7		Divisor de Flujo
4		Horno Rotatorio	8		Mezclador de Flujo

4 Metodología

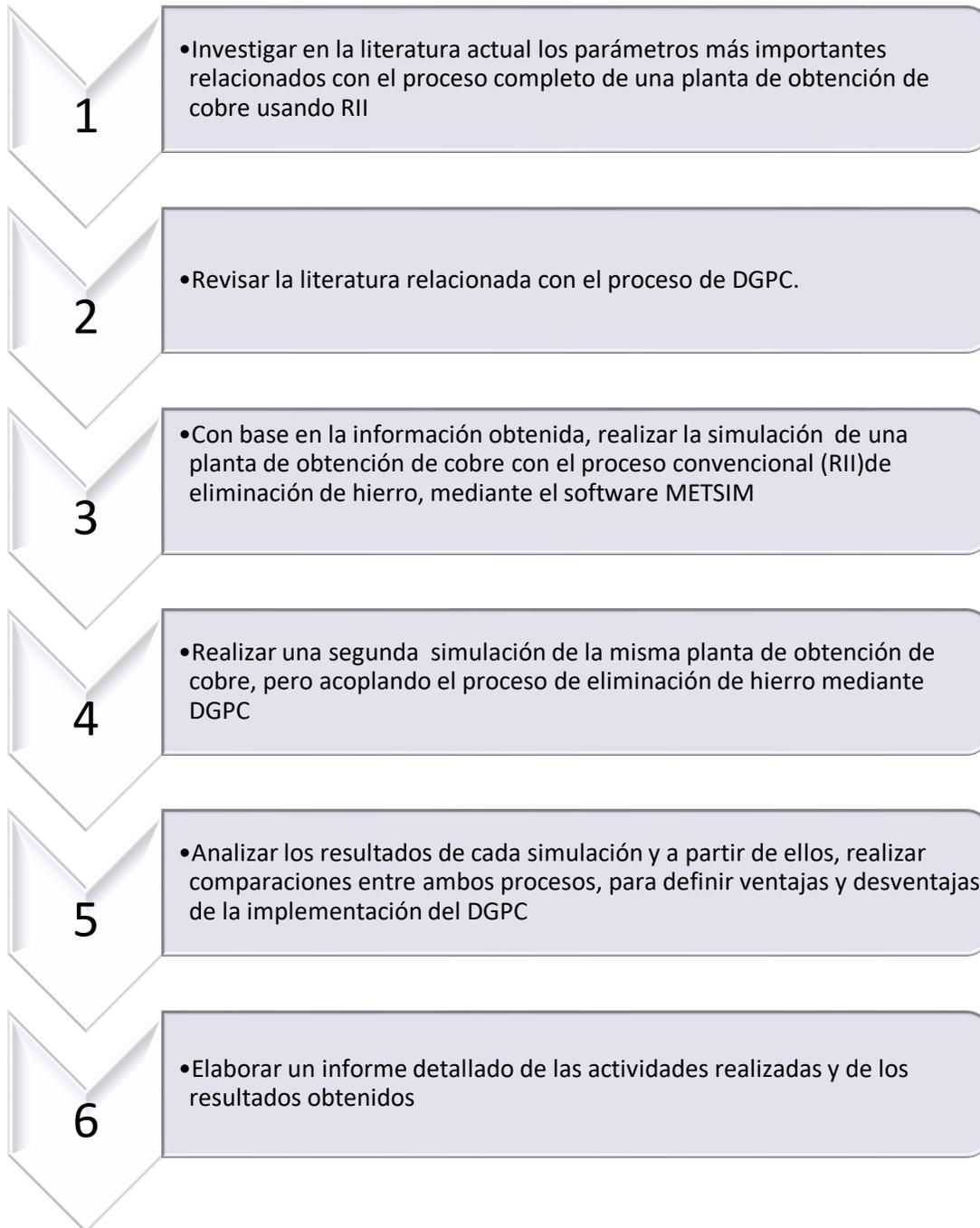


Figura 4.1 Diagrama de flujo de las actividades llevadas a cabo para la realización de este trabajo.

5 Elaboración de los modelos

5.1 Simulación en METSIM de la Planta ESDE de cobre con la eliminación de hierro mediante RII

Se comenzó reuniendo toda la información posible acerca de la planta de obtención de cobre; por ejemplo: la capacidad de la planta, configuración de la planta ESDE (Figura 5.1), extractante usado, diluyente, relación acuosa/orgánico en la etapa de extracción y de despojo, producción de cobre en la planta.

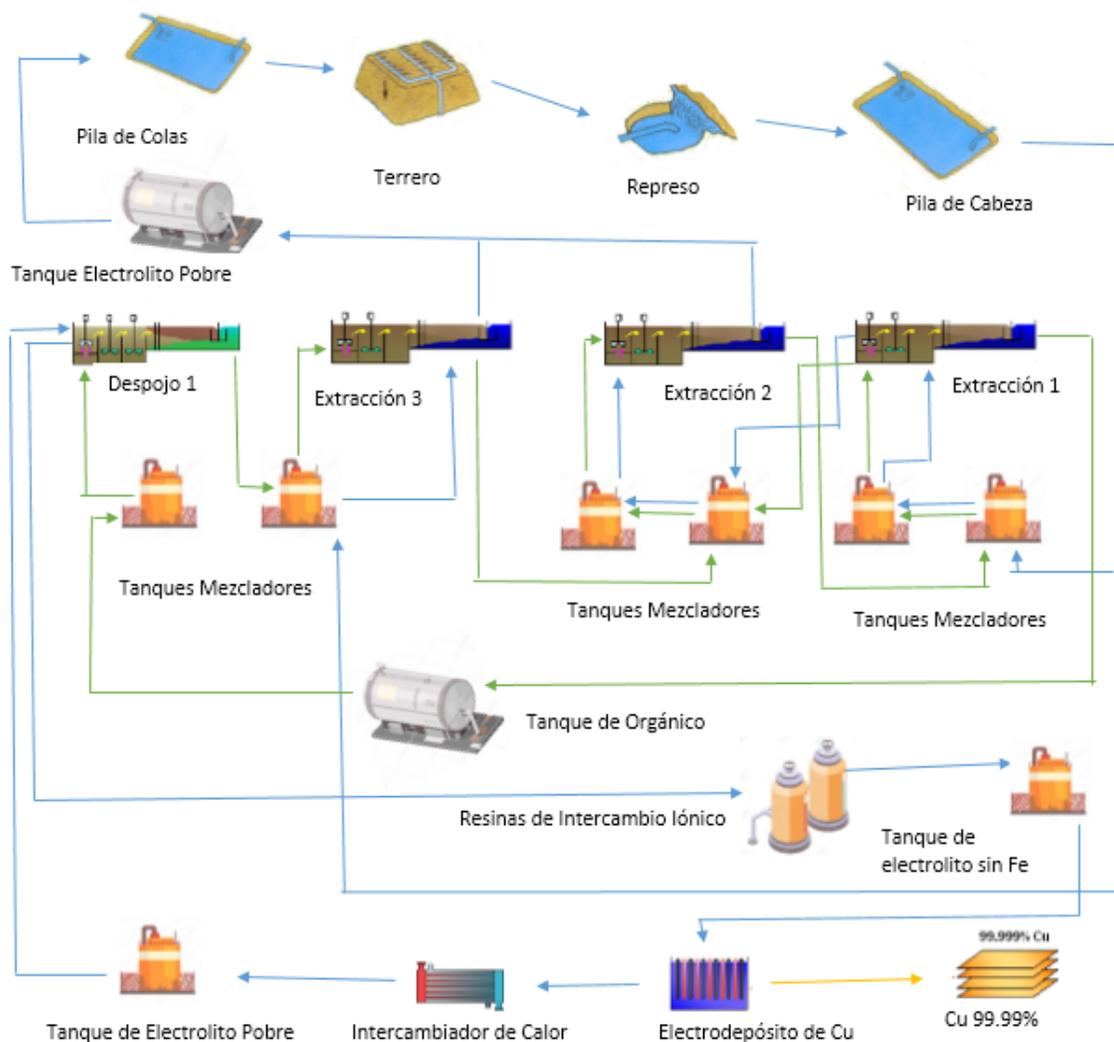


Figura 5.1 Esquema de la planta ESDE de La Caridad

Los minerales que se consideraron son: malaquita que representa el 1.9%, goetita 5.0%, calcosita 0.6%, caolinita 32.0%, biotita 50.0% y anortita 9.0%, todos los porcentajes en peso. De acuerdo a la información del Reporte de Actividades CAMIMEX [22], la Planta ESDE de la Caridad procesó para ese año 36.54 millones de toneladas por año, se realizó la conversión de unidades a kilogramos por hora para ingresarlo al simulador lo que da 4,171,232 Kg por hora. De los cuales se obtuvieron 28,400 toneladas de cobre por año, o sea 3,242 Kg de cobre por hora, según se muestra a continuación.

A partir de la información obtenida por diversas fuentes, como fórmulas químicas de los componentes y elementos que procesa la planta, reacciones químicas, isothermas de extracción y despojo tanto de cobre como de hierro, se procedió a construir el modelo. Se ingresó toda la información al modelo, empezando por los elementos químicos, componentes, fases en la que se encuentran los elementos y gravedad específica, los componentes ingresados como reactivos se presentan en la Tabla 5.1 y los componentes ingresados como productos se presentan en la Tabla 5.2. También las características físicas y químicas como peso molecular, concentración promedio de la planta en los flujos de los elementos y componentes de interés en las etapas de lixiviación, la fase acuosa y la fase orgánica en las etapas de extracción por solventes.

Tabla 5.1 Componentes ingresados como reactivos en los procesos de la planta ESDE y RII.

N	Componente	Formula Química	Nombre en MetSim	Gravedad Específica	Fase
1	Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	sCaoli	2.6	Sólido
2	Anortita	$CaAl_2Si_2O_8$	sAnort	2.76	Sólido
3	Biotita	$K(Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	sBiot	1	Sólido
4	Calcosita	Cu_2S	sCu ₂ S	5.6	Sólido
5	Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$	sMalaq	3.8	Sólido
6	Goetita	$FeO(OH)$	sGoet	4.2	Sólido
7	Cobre	Cu	sCu	8.92	Sólido
8	Resina	$C_{17}H_{28}P_2SO_{11}$	cHR	0.9	Sólido-Orgánico
9	Agua	H_2O	aH ₂ O	1	Acuoso
10	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	aH ₂ SO ₄	1.8	Acuoso
11	Tolueno	C_7H_8	oC ₇ H ₈	0.86	Orgánico
12	Lix 64N	$C_{38}H_{62}N_2O_4$	oHL	0.9	Orgánico
13	Nitrógeno	N_2	gN ₂	0.96	Gas
14	Oxígeno	O_2	gO ₂	1.1	Gas

Tabla 5.2 Componentes ingresados como productos en los procesos de la planta ESDE y RII.

N	Componente	Formula Química	Nombre en MetSim	Gravedad Específica	Fase
1	Metacaolinita	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ o $Al_2Si_2O_7$	sMetacao	2.3	Sólido
2	Flogopita	$Mg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	sFlog	2.78	Sólido
3	Jarosita	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	sJaro	3	Sólido
4	Sulfato de calcio	$CaSO_4$	sCaSO ₄	2.32	Sólido
5	Cobre	Cu	sCu	8.92	Sólido
6	Resina	$C_{17}H_{28}P_2SO_{11}$	cHR	0.9	Sólido-Orgánico
7	Resina cargada	$FeC_{51}H_{81}P_6S_3O_{33}$	cFeR ₃	0.95	Sólido-Orgánico
8	Sulfato de cúprico	$CuSO_4$	aCuSO ₄	2.28	Acuoso
9	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	aH ₂ SO ₄	1.8	Acuoso
10	Sulfato de potasio	K_2SO_4	aK ₂ SO ₄	2.7	Acuoso
11	Sulfato cuproso	Cu_2SO_4	aCu ₂ SO ₄	1.0	Acuoso
12	Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	aFe ₂ (SO ₄) ₃	1.3	Acuoso
13	Sulfato ferroso	$FeSO_4$	aFeSO ₄	1.9	Acuoso
14	Lix 64N	$C_{38}H_{62}N_2O_4$	oHL	0.9	Orgánico
15	Complejo de cobre con LIX	$C_{76}H_{122}N_4O_8Cu$	oCuL ₂	0.9	Orgánico
16	Complejo de hierro Con LIX	$C_{114}H_{183}N_6O_{12}Fe$	oFeL ₃	0.9	Orgánico
17	Agua vapor	H_2O	gH ₂ O	1	Gas
18	Dióxido de carbono	CO_2	gCO ₂	1.5	Gas

5.1.1 Construcción del diagrama

Conociendo las operaciones unitarias y procesos unitarios con las que cuenta la planta, así como la configuración de los procesos unitarios que intervienen en la etapa de lixiviación, extracción por solventes, electrodepósito y resinas de intercambio iónico se fueron editando las operaciones unitarias en el programa una a una, estableciendo las reacciones y condiciones de operación de cada operación.

Se trazaron las corrientes de entrada y de salida que interconectan cada una de los procesos, definiendo el tipo de flujo, si se trataba de una corriente que lleve sólidos, sólidos

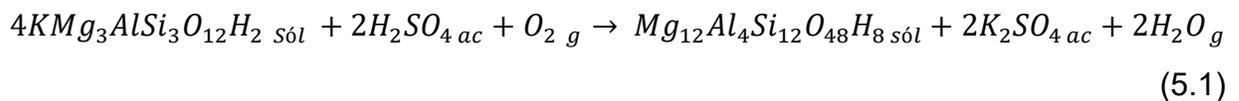
con orgánico, solución acuosa, solución orgánica o gases. De igual manera, se definieron los flujos volumínicos, concentraciones en gramos por litro (gpl), porcentaje en peso de cada componente de la corriente, sus flujos y concentraciones. También, se etiquetó y se dio nombre a cada proceso y flujo. A continuación, se describe en detalle la información más importante que se tomó en cuenta para ser ingresada a la simulación, para cada una de las secciones y procesos, el diagrama de flujo realizado que se describe en este apartado se presenta en el apartado de resultados (Figura 6.1).

5.1.2 Lixiviación

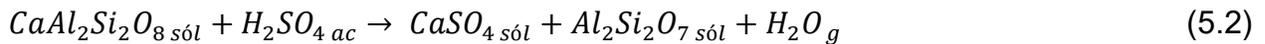
La planta realiza la lixiviación mediante el método de terreros con ácido sulfúrico a una concentración de alrededor de 4 gpl. Este ácido está contenido en un recirculado que proviene de la etapa de extracción por solventes del cobre. También se riega el terrero con ácido sulfúrico mediante pipas, esto se simula como entradas de ácido al proceso de lixiviación.

El proceso de lixiviación se representa con un tanque agitador con bobinas (Lixi). Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son a partir de los minerales y el ácido:

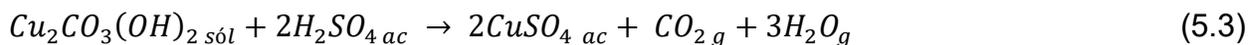
Disolución de biotita



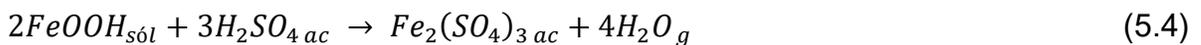
Disolución de anortita:



Lixiviación de malaquita:

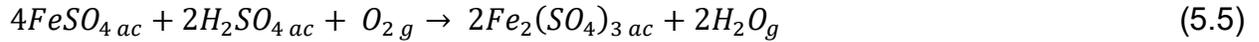


Lixiviación de goethita:

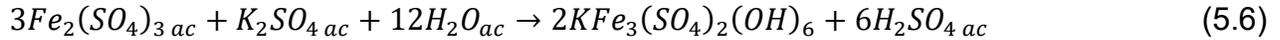


Además, se consideraron reacciones secundarias derivadas de los productos de las reacciones de lixiviación y disolución:

Formación de sulfato férrico:



Formación de Jarosita Potásica:



Posteriormente, se incluyó un separador de líquido-sólido (SLS1). El flujo de sólidos está compuesto por los minerales que no reaccionaron y los que se produjeron durante la lixiviación. En específico, la fracción sólida, está conformada por caolinita, anortita, biotita, goethita y calcosita que no reaccionaron de manera completa y por sólidos como metacaolinita, flogopita y sulfato de calcio producidos como resultado de las reacciones de lixiviación. Esta corriente sólida se deposita en la presa de jales, se representa como salida de sólidos del sistema.

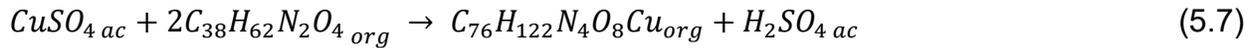
5.1.3 Extracción

En la sección de extracción por solventes ingresa el flujo acuoso posterior a la operación del separador líquido/sólido. La sección de extracción y despojo cuenta con cuatro conjuntos de tanques mezcladores-asentadores, tres de ellos (Ext1, Ext2 y Ext3) destinados para la extracción y uno para el despojo (Desp).

La planta cuenta con características específicas, las cuales fueron ingresadas a la simulación, ya que trabaja con tres tanques mezcladores-asentadores destinados para la extracción, los cuales están configurados de la siguiente manera: dos en serie y uno en paralelo con los otros dos. En la extracción por solventes los reactores trabajan a una relación acuoso/orgánico de 1:1. El extractante usado es LIX 984 a una concentración de 8% en volumen, diluido con tolueno.

Las reacciones ingresadas que se llevan a cabo en la etapa de extracción son las siguientes:

Extracción de cobre:



Extracción de hierro:



La isoterma que se ingresó al programa para la etapa de extracción del cobre es la mostrada en la Figura 5.2.

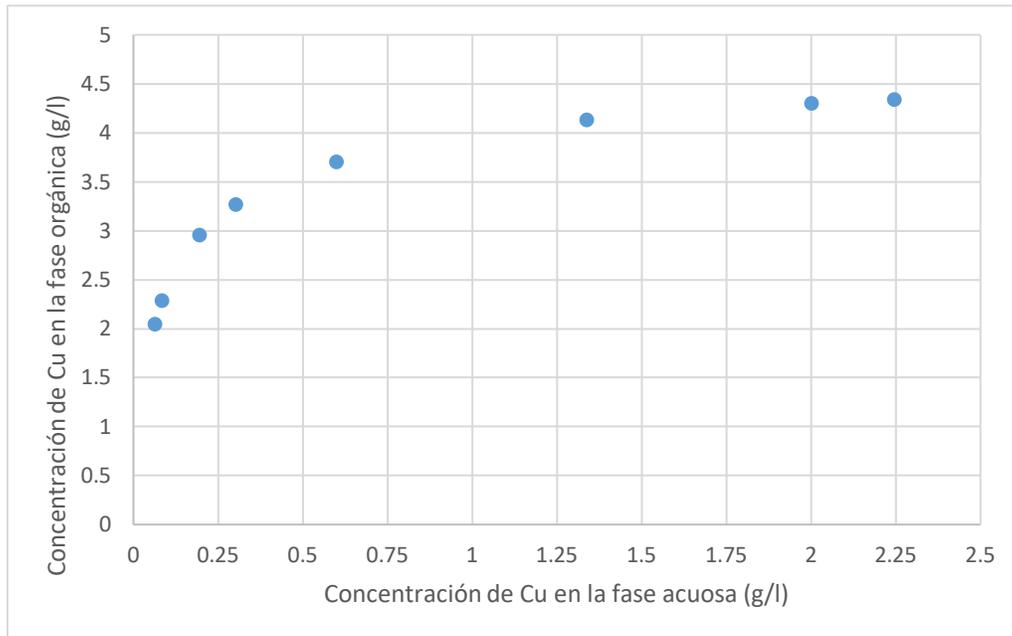
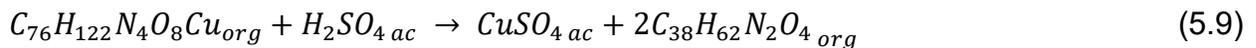


Figura 5.2 Isotherma de extracción de cobre.

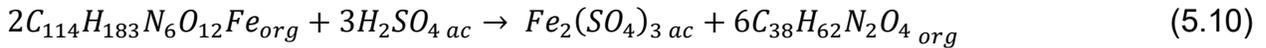
5.1.4 Despojo

La corriente que contiene el flujo orgánico cargado entra al reactor del tipo tanque mezclador-asedador (Desp) en donde se realiza el despojo, con una relación acuoso/orgánico de 1:1.7. El despojo se realiza con ácido sulfúrico. Las reacciones de despojo que se llevan a cabo son las siguientes:

Despojo del cobre:



Despojo de Fe:



La isoterma que se ingresó al programa para la etapa de despojo del cobre se grafica en la Figura 5.3.

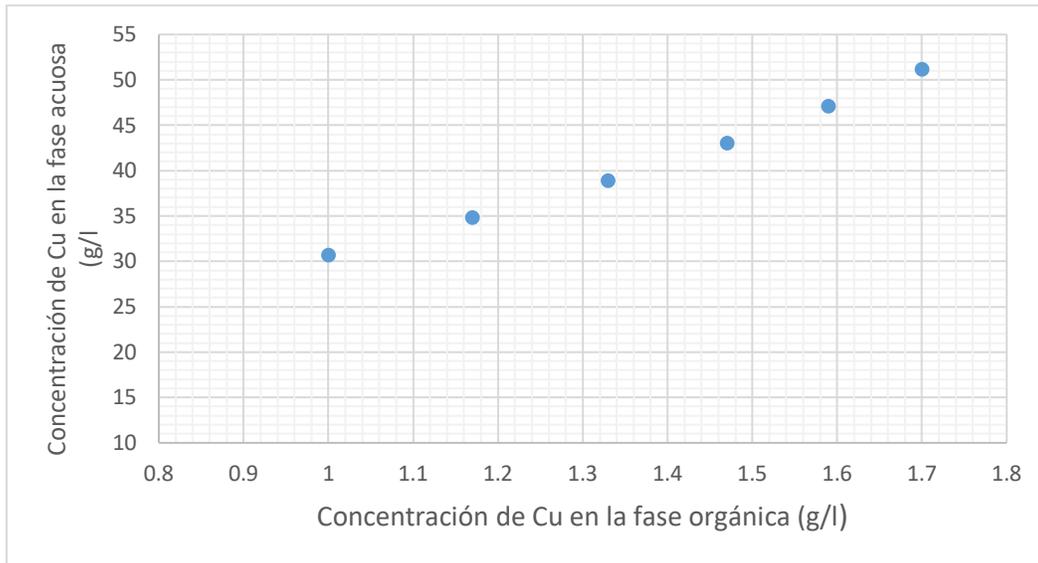
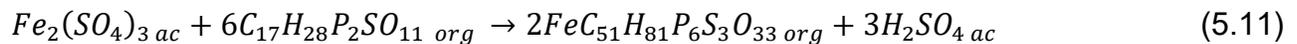


Figura 5.3 *Isoterma de despojo del cobre.*

5.1.5 Resina de intercambio iónico (RII)

La corriente acuosa de salida del despojo, la cual es llamada electrolito rico en cobre, ingresa al proceso de eliminación de hierro mediante RII. Este proceso se representó en METSIM con dos tanques de agitación (TA1 y TA2) y dos separadores líquido-sólido (SLS2 y SLS3); aunque realmente TA1 y SLS2 es un equipo y TA2 y SLS3 es otro, en el primero se lleva a cabo la reacción de extracción del hierro con la resina:



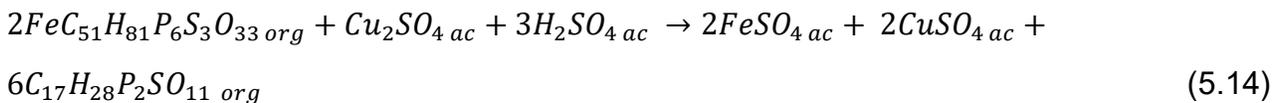
Uno de los productos de la reacción es un compuesto orgánico el cual es la resina que captura al hierro para formar al complejo de hierro.

La corriente de salida del tanque agitador se dirige a un separador líquido/sólido (SLS2). La corriente acuosa se lleva a las celdas de electrodeposición (CE) y la corriente de sólidos, que contiene a la resina iónica con el hierro, se alimenta al segundo tanque de agitación (TA2) en donde se da la reacción 5.14 que corresponde a la regeneración de la resina y a la reacción de formación del sulfato cuproso, las cuales están descritas a continuación:

Formación de sulfato cuproso:



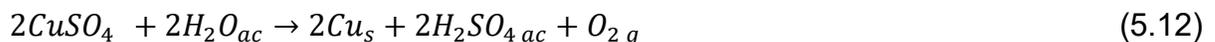
Regeneración de la resina:



La corriente de salida después de la regeneración de la resina entra a otro separador líquido/sólido (SLS3). La corriente que lleva a los sólidos contiene a la resina regenerada que es llevada nuevamente al primer reactor de agitación (TA1) cerrando el circuito de eliminación del hierro mediante resinas de intercambio iónico. Mientras tanto la parte acuosa después del separador líquido/sólido (SLS3) es llevada a la etapa de lixiviación.

5.1.6 Electrodeposición de cobre

El electrolito rico en cobre que sale del separador líquido/sólido (SLS2) es alimentado a las celdas de electrodeposición (CE), en donde los iones de cobre son reducidos para obtener el cobre sólido. La reacción química simulada para el electrodeposición es la siguiente:



El flujo acuoso de salida de las celdas es llamado electrolito agotado el cual es recirculado a la etapa de despojo.

5.2 Simulación de la Planta ESDE de cobre, con la eliminación de hierro mediante despojo galvánico y piroconversión DGPC

La propuesta es sustituir el proceso de eliminación de hierro mediante RII por el proceso de DGPC. Para la realización del diagrama que comprende la modificación del proceso de eliminación de hierro, se replicaron las secciones de lixiviación, extracción y despojo para el cobre y la parte de electrodeposito; de igual manera todas propiedades y condiciones iniciales, parámetros físicos y químicos. Se consideró la misma base de cálculo, se eliminaron todos los datos relacionados con el método de eliminación de hierro con RII, y se agregaron los componentes y reactivos químicos con sus propiedades fisicoquímicas que requiere el DGPC, mostrados en la Tabla 5.3 y Tabla 5.4.

Por lo cual en este apartado se describen los procesos concernientes a la eliminación de hierro mediante DGPC ya que los procesos relacionados con la obtención del cobre son los mismos que se describieron (sección 5.1). Comenzando después del proceso de despojo del cobre (sección 5.1.4), que tiene a la salida el electrolito rico en cobre, el diagrama de flujo se encuentra en el apartado de resultados (Figura 6.2).

Tabla 5.3 Componentes ingresados como reactivos en los procesos de la planta ESDE y DGPC.

N	Componente	Formula Química	Nombre en MetSim	Gravedad Específica	Fase
1	Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	sCaoli	2.6	Sólido
2	Anortita	$CaAl_2Si_2O_8$	sAnort	2.76	Sólido
3	Biotita	$K(Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	sBiot	1	Sólido
4	Calcosita	Cu_2S	sCu ₂ S	5.6	Sólido
5	Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$	sMalaq	3.8	Sólido
6	Goetita	$FeO(OH)$	sGoet	4.2	Sólido
7	Hierro	Fe	sFe	7.86	Sólido
8	Agua	H_2O	aH ₂ O	1	Acuoso
9	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	aH ₂ SO ₄	1.8	Acuoso
10	Ácido clorhídrico	HCl	aHCl	1	Acuoso
11	Tolueno	C_7H_8	oC ₇ H ₈	0.86	Orgánico
12	LIX 64N	$C_{38}H_{62}N_2O_4$	oHL	0.9	Orgánico
13	Di 2 etil hexil fosfato (D2EHPA)	$C_{16}H_{36}O_4P$	oHA	0.95	Orgánico
14	Nitrógeno	N_2	gN ₂	0.96	Gas
15	Oxigeno	O_2	gO ₂	1.1	Gas

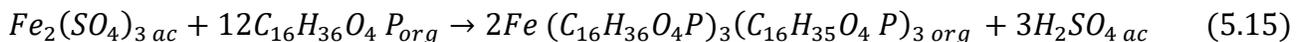
Tabla 5.4 Componentes ingresados como productos en los procesos de la planta ESDE y DGPC.

N	Componente	Formula Química	Nombre en MetSim	Gravedad en Específica	Fase
1	Metacaolinita	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ o $Al_2Si_2O_7$	sMetacao	2.3	Sólido
2	Flogopita	$Mg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	sFlog	2.78	Sólido
3	Jarosita	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	sJaro	3	Sólido
4	Sulfato de calcio	$CaSO_4$	sCaSO ₄	2.32	Sólido
5	Cobre	Cu	sCu	8.92	Sólido
6	Hematita	Fe_2O_3	s Fe ₂ O ₃	5.24	Sólido
7	Cloruro ferroso tetrahidratado	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	sFeCl ₂ 4A	2.5	Sólido
8	Agua	H_2O	aH ₂ O	1	Acuoso
9	Sulfato de cúprico	$CuSO_4$	aCuSO ₄	2.28	Acuoso
10	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	aH ₂ SO ₄	1.8	Acuoso
11	Sulfato de potasio	K_2SO_4	aK ₂ SO ₄	2.7	Acuoso
12	Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	aFe ₂ (SO ₄) ₃	1.3	Acuoso
13	Sulfato ferroso	$FeSO_4$	aFeSO ₄	1.9	Acuoso
14	Cloruro ferroso	$FeCl_2$	aFeCl ₂	1	Acuoso
15	Ácido clorhídrico	HCl	aHCl	1	Acuoso
16	LIX 64N	$C_{38}H_{62}N_2O_4$	oHL	0.9	Orgánico
17	Di 2 etil hexil fosfato (D2EHPA)	$C_{16}H_{36}O_4P$	oHA	0.95	Orgánico
18	Complejo de cobre con LIX	$C_{76}H_{122}N_4O_8Cu$	oCuL ₂	0.9	Orgánico
19	Complejo de hierro con LIX	$C_{114}H_{183}N_6O_{12}Fe$	oFeL ₃	0.9	Orgánico
20	Complejo de Fe ³⁺ con D2EHPA	$FeC_{96}H_{213}P_6O_{24}$	oFe(HA)3A3	1.0	Orgánico
21	Complejo de Fe ²⁺ con D2EHPA	$FeC_{64}H_{142}P_4O_{16}$	oFe(HA)2A2	1.0	Orgánico
22	Agua vapor	H_2O	gH ₂ O	1	Gas
23	Dióxido de carbono	CO_2	gCO ₂	1.5	Gas
24	Ácido clorhídrico gas	HCl	gHCl	0.8	Gas
25	Hidrógeno	H_2	gH ₂	0.69	Gas

5.2.1 Sección de extracción del hierro

Debido a que el proceso de DGPC es un proceso que transforma el hierro en hematita y es materia prima para la industria siderúrgica, se han propuesto dos conjuntos del tipo tanque mezclador-asentador Ext4 y Ext5 (ver Figura 6.2) en los cuales se lleva a cabo la reacción de extracción del hierro con la finalidad de extraer todo el hierro disuelto en el electrolito que entra a la planta y captar la mayor cantidad de hierro y transformarlo en hematita de alta pureza. Un primer tanque mezclador-asentador (Ext4) se ha propuesto enseguida de la operación de despojo del cobre. La corriente de salida del despojo del cobre (Desp1) que lleva el electrolito rico en cobre se dirige a un reactor (Ext4) en donde se llevará a cabo la extracción del hierro mediante el extractante di 2 etilhexil fosfato con una relación acuoso/orgánico 1:1. La corriente acuosa de la salida (electrolito rico en cobre ya sin hierro) de este reactor se dirige a la operación de electrodeposición de cobre (CE). La parte orgánica, cargada con el hierro, se dirige a un segundo tanque mezclador-asentador (Ext5), en donde se llevará a cabo la misma reacción de extracción del hierro para cargar más hierro. Pero este reactor (Ext5), se dispuso después de la sección del proceso de extracción del cobre. En lugar de dirigir la corriente acuosa de salida del tanque mezclador-asentador (Ext3) a la operación de lixiviación se ha dirigido la corriente a este segundo reactor (Ext5) en donde el hierro es eliminado mediante el método de extracción nuevamente usando el extractante di 2 etilhexil fosfato. De esta manera la corriente acuosa queda limpia de hierro para posteriormente dirigirla ahora sí a la operación de lixiviación. Es importante mencionar que en METSIM se representaron las operaciones Desp2, Red, SLS2 e Int por separado, aunque realmente se llevan a cabo en un mismo equipo, de igual manera se llevan a cabo en un solo equipo las operaciones Cris y SLS3.

La reacción de extracción de hierro que se lleva a cabo en ambos reactores es la siguiente:



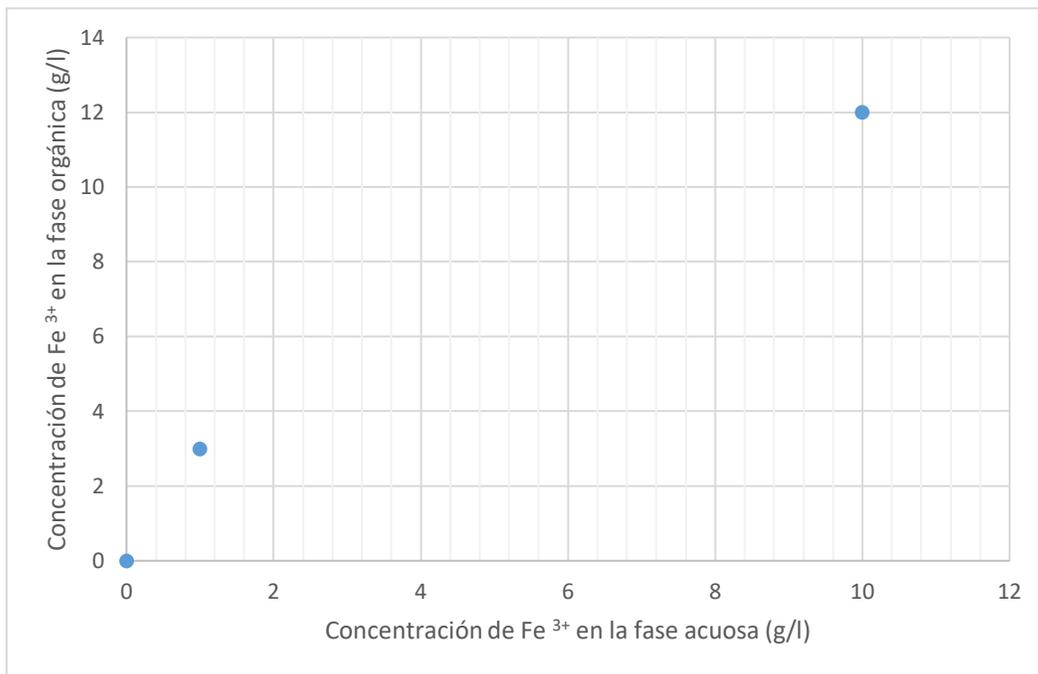
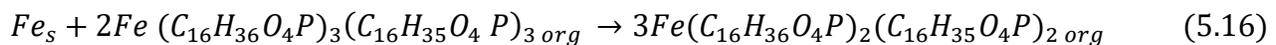


Figura 5.4 Isotherma que se ingresó para la extracción del Fe³⁺

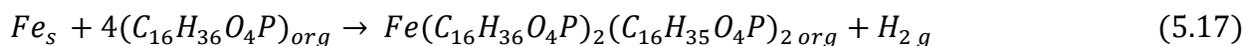
5.2.2 Reducción del hierro

La corriente orgánica cargada con el hierro que sale del proceso de extracción pasa a un reactor agitador (Red), en donde se agrega chatarra de hierro para que se lleve a cabo la reducción de hierro.

La reacción de reducción es la siguiente:



En este reactor también se lleva a cabo una reacción parásita entre el hierro sólido y el extractante di 2etilhexil fosfato. La reacción se muestra a continuación:



Es importante mencionar que la suma de las reacciones 5.16 y 5.17 está relacionada con el índice estequiométrico, el cual nos indica la eficiencia en la reducción del hierro.

Al salir del reactor de reducción la corriente orgánica se dirige a una operación de separación líquido/sólido (SLS2) para separar algún sólido de hierro que haya quedado sin reaccionar en el proceso de reducción.

5.2.3 Despojo

La corriente orgánica a la salida de la separación de fases se dirigió a un nuevo reactor del tipo tanque mezclador-asentador (Desp2) en donde se lleva a cabo la reacción de despojo del hierro. El despojo se realiza con ácido clorhídrico con una relación acuoso/orgánico 1:1.

La reacción de despojo químico del hierro es la siguiente:

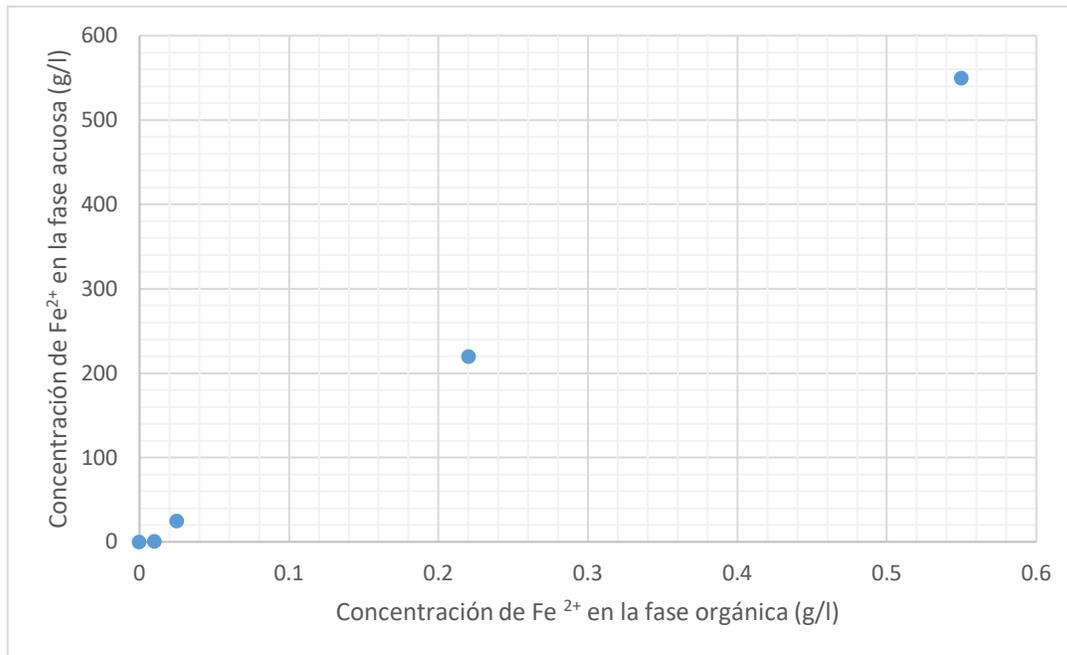
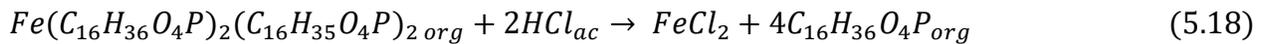


Figura 5.5 Isoterma que se ingresó para el despojo del Fe²⁺

5.2.4 Etapa de cristalización

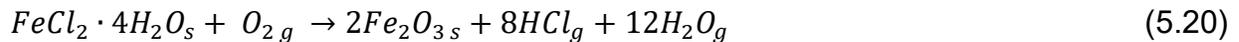
La corriente acuosa en la salida del reactor de despojo se ingresa a un cristalizador (Cris), en donde se lleva a cabo la formación de cristales de cloruro de hierro tetrahidratado:



5.2.5 Piroconversión

La corriente de salida de la cristalización se ingresa a un separador sólido/líquido (SLS3). Los sólidos se alimentan a un horno rotatorio (Piro) en donde el cloruro ferroso tetrahidratado se hace reaccionar con oxígeno para oxidarlo, eliminando de esta manera el cloro y el agua para obtener hematita de alta pureza a la vez que se regenera el ácido clorhídrico que se dirige al reactor Desp2.

La reacción que se lleva a cabo en la piroconversión es la siguiente:



5.2.6 Condensador

En esta operación unitaria los productos gaseosos calientes que se tienen como resultado de la piroconversión en estado gaseoso pasan al intercambiador de calor o condensador (Int), cambiando al estado acuoso para ser reintegrados o recirculados a la operación del despojo (Desp2).

Las reacciones de condensación se muestran a continuación:



5.3 Ejecución de la simulación

Una vez dibujado el diagrama por completo, así como las variables y parámetros más relevantes que ya se han mencionado, se procede a ejecutar una a una cada operación y proceso. Al ejecutar la simulación, el programa realiza los cálculos pertinentes para alcanzar la convergencia, al finalizar los cálculos, el mismo programa indica si no encuentra la convergencia; si se generó algún error y el tipo de error apareciendo en una ventana. Si el programa detecta un error, se procede a verificar, ajustar los parámetros y resolver el error de manera puntual. Este procedimiento se continúa hasta hacer que converja. De esta forma, se procede con el resto de las operaciones y secciones del diagrama

Aun cuando el sistema haya alcanzado la convergencia, se verifica flujo a flujo, las concentraciones y composiciones. Si estos son congruentes con los estudios y parámetros reales conocidos, se sigue con la siguiente operación hasta terminar la sección y posteriormente se hace correr el diagrama en su totalidad hasta encontrar la convergencia de todo el sistema.

Cabe mencionar que durante el trabajo de convergencia es posible que el programa resuelva el sistema y que haya encontrado una solución no necesariamente correcta ya que el sistema puede haber encontrado alguna solución trivial la cual para el programa es matemáticamente correcta, pero no necesariamente se ajusta a la realidad.

En la Tabla 6.1 se presenta el resultado del balance de masa correspondiente al diagrama de la Figura 6.1. En la tabla se indica la entrada y la salida de cada elemento expresada en kilogramos por hora, el error en kilogramos por hora y en porcentaje.

Tabla 6.1 Resultados del balance de masa total por elemento correspondiente al diagrama de la planta ESDE y RII.

N	Elemento	Entrada (Kg/h)	Salida (Kg/h)	Error (Kg/h)	Error (%)
1	(1)H	63242.20	63646.68	404.47	0.00
2	(6) C	306.81	306.81	0.00	0.00
3	(7) N	1378.51	1378.51	0.00	0.00
4	(8) O	2310941.72	2314100.31	3158.58	0.00
5	(12) Mg	27705.12	27705.12	0.00	0.00
6	(13) Al	843949.81	843949.81	0.00	0.00
7	(14) Si	899834.51	899834.51	0.00	0.00
8	(15) P	0.00	0.00	0.00	0.00
9	(16) S	3203.79	3185.08	-18.70	0.00
10	(19) K	14851.58	14851.58	0.00	0.00
11	(20) Ca	3859.12	3859.12	0.00	0.00
12	(26) Fe	9359.58	9274.54	-85.04	0.00
13	(29) Cu	5230.49	5188.40	-42.09	0.00

Se presenta la convergencia en el trabajo de simulación, ya que no se tiene un error porcentual de un orden de magnitud mayor a 10^{-2} , lo cual demuestra que las iteraciones para los balances en cada operación unitaria que se llevó a cabo y las soluciones a las que se llegó se ajustan bien a la información de los parámetros que se consideraron y que ya se describieron.

En la Figura 6.2 se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la simulación de la planta ESDE, pero con la propuesta de eliminación de hierro mediante el DGPC.

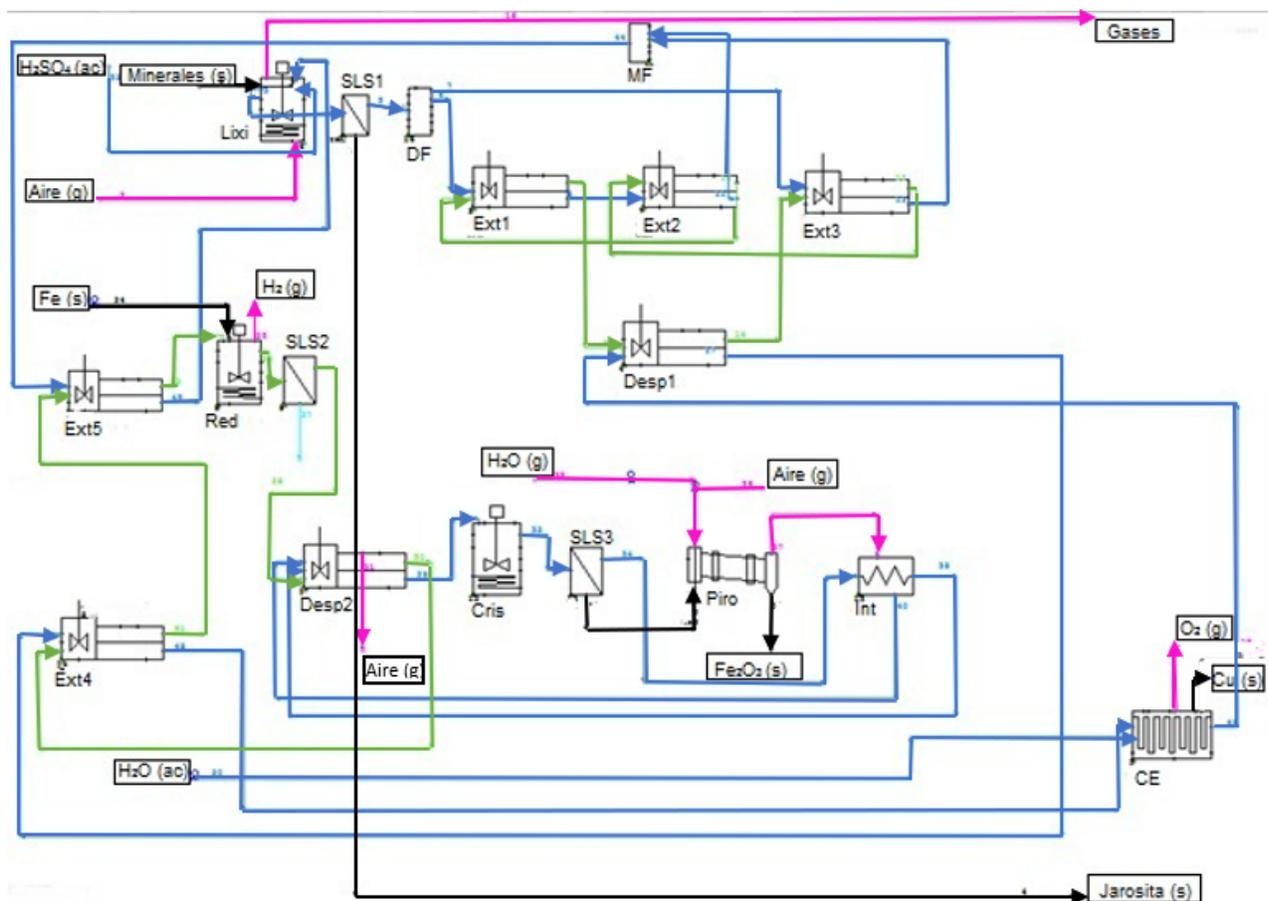


Figura 6.2 Diagrama de flujo de la simulación de la lixiviación de cobre de la Planta de La Caridad con el acoplamiento de despojo galvánico con piroconversión para la eliminación de hierro y transformación a hematita.

En la Tabla 6.2 se presenta el resultado del balance de masa correspondiente al diagrama de la Figura 6.2. En la tabla se indica la entrada y la salida de cada elemento expresada en kilogramos por hora, el error también en kilogramos por hora y en porcentaje.

Tabla 6.2 Resultados del Balance de masa total por elemento correspondiente al diagrama de la planta ESDE y DGPC

N	Elemento	Entrada (Kg/h)	Salida (Kg/h)	Error (Kg/h)	Tolerancia (%)
1	(1) H	63703.71	63703.80	0.09	0.00
2	(6) C	306.81	306.81	0.00	0.00
3	(7) N	8596.60	8596.14	-0.45	0.00
4	(8) O	2312973.69	2312970.17	-3.51	0.00
5	(12) Mg	27705.12	27705.12	0.00	0.00
6	(13) Al	843949.81	843949.81	0.00	0.00
7	(14) Si	899834.51	899834.51	0.00	0.00
8	(15) P	0.00	0.00	0.00	0.00
9	(16) S	666.06	663.12	-2.93	0.00
10	(17) Cl	0.00	0.00	0.00	0.00
11	(19) K	14851.58	14851.58	0.00	0.00
12	(20) Ca	3859.12	3859.12	0.00	0.00
13	(26) Fe	20779.56	20777.58	-1.98	0.00
14	(29) Cu	4667.98	4672.52	4.54	0.00

En la Tabla 6.2 se muestra que se alcanzó la convergencia, ya que no se tiene un error porcentual con un orden de magnitud mayor a 10^{-2} . Lo cual evidencia que los balances para cada elemento y para cada operación unitaria que se llevó y las soluciones a las que se llegó se ajustan al correctamente a la información de los parámetros que se consideraron y se describieron en este trabajo.

6.2 Conteo del equipo usado en RII y DGPC

En la Tabla 6.3 se ilustran los equipos usados para la eliminación de hierro mediante el proceso convencional (RII) y el proceso propuesto (DGPC).

Tabla 6.3 Comparación de equipos para la eliminación de hierro usados en los procesos de RII y DGPC.

Proceso convencional con RII	Proceso de acoplado el DGPC
2 reactores de agitación con separador líquido-sólido	1 reactor de agitación con separador líquido-sólido
	3 reactores del tipo tanque mezclador asentador para extracción y despojo
	1 horno para piroconversión

De acuerdo a la Tabla 6.3, el proceso convencional hace uso de dos reactores en donde se lleva a cabo el intercambio iónico, mientras que para el DGPC se requiere incorporar tres reactores del tipo tanques mezcladores-asentadores: dos para la realización de la extracción del hierro y uno más en donde se realizará la reducción del hierro, el despojo galvánico y la condensación de los gases, en el diagrama están representados por los procesos de Red, SLS2, Desp2 e Int y otro reactor en donde se lleva a cabo la cristalización y un horno rotatorio en donde se lleva a cabo la piroconversión para obtener la hematita. Por lo tanto, para la implementación del DGPC es necesario incorporar cinco equipos mientras que el proceso de RII en donde sólo se hace uso de dos reactores. La implementación del DGPC implica el uso de una mayor cantidad de equipos lo cual supondría un gasto mayor en equipo a diferencia del proceso de RII, como inversión inicial. Esta es una aproximación a grandes rasgos del equipo indispensable para llevar a cabo las operaciones unitarias esenciales para el DGPC. Por supuesto es conveniente que se haga un estudio detallado de los costos que implica la adquisición y la parte operativa de los equipos requeridos.

6.3 Insumos y productos

En la Tabla 6.4 se presentan los insumos y productos que corresponden al diagrama de flujo de la Figura 6.1 y en la Tabla 6.5 se presentan los insumos y productos correspondientes al diagrama de flujo de la Figura 6.2.

Tabla 6.4 Insumos y productos en el diagrama correspondiente a la eliminación de hierro mediante el proceso de RII.

Componente	Insumo (kg/h)	Producto (kg/h)
Lixiviación		
Minerales de cobre	4,171,219.9	
Jarosita		19,974.56
H₂SO₄	7,400	
Aire	1,744.95	
N₂		1,378.51
H₂O		6,102.9
CO₂		955.55
Eliminación de hierro con RII		
Cu	281.25	
H₂SO₄	868.27	
CuSO₄	706.47	
H₂O	318.97	
Electrodepósito		
H₂O	1323.5	
O₂		825.8
Cu		3,279.61

Tabla 6.5 Insumos y productos en el diagrama correspondiente a la eliminación de hierro mediante DGPC.

Componente	Insumo (kg/h)	Producto (kg/h)
Lixiviación		
Minerales de cobre	4,171,219.9	
Jarosita		2,167.22
H₂SO₄	940	
Aire	164.85	
N₂		130.23
H₂O		6,046.57
CO₂		1,112.94
Eliminación de hierro con DGPC		
Fe	11,419.98	
H₂O	5,790.1	
Aire	11,037.1	
H₂		294.45
Fe₂O₃		25,658.85
Electrodeposición		
H₂O	1323.5	
O₂		810.34
Cu		3,218.19

En las Tablas 6.4 y 6.5, correspondiente a los insumos y productos de cada diagrama de flujo, se utilizó una base de cálculo de 4,171,219.9 Kg/h de mineral de cobre; que es la que se procesa en la planta de La Caridad [22]. También, como se ve en la misma, el cobre sólido obtenido en ambas simulaciones es prácticamente el mismo y concuerda a su vez con el reportado en el documento de Grupo México [22], el cual es de 3,242 kilogramos por hora. Esto da sustento a poder realizar la comparación de los procesos, ya que en ambas simulaciones sí se está representando correctamente al proceso de la planta de la Caridad.

6.3.1 Formación de jarosita

Durante la simulación correspondiente a la eliminación de cobre mediante RII (Figura 6.1), se llegaron a resultados que se desconocían y que ayudaron a tener una idea más clara del funcionamiento del proceso de obtención de cobre en la planta de La Caridad. Tal es el caso de la formación de jarosita. Al construir la simulación, se enfrentó un desbalance de materia de azufre y de hierro muy persistente. Es por ello que, al hacer una revisión de los minerales, las reacciones y las concentraciones de las corrientes de sulfato férrico se determinó que la forma en la que se puede llegar al balance es mediante una salida de azufre. Esto permitió postular la formación de jarosita en la etapa de lixiviación. La formación de jarosita es a partir del ion férrico recirculante que sale de la etapa de extracción y recircula a la lixiviación. Posteriormente, se verificó que la reacción de formación de jarosita efectivamente ocurre bajo esas condiciones. De acuerdo con la producción de cobre, se pudo determinar una generación de 19,974.56 Kg de jarosita por hora, ver Tabla 6.4, o de 174,976.62 toneladas de jarosita al año. El hierro que se tira como jarosita tiene un valor económico que no se aprovecha. Existe un impacto económico para la empresa ya que cada año se dejan de ganar millones de pesos al no venderlo sino almacenarlo en los residuos sólidos de la lixiviación.

Mediante el uso del DGPC (ver Figura 6.2) se puede prevenir la formación de la jarosita y recuperar el hierro en forma de hematita. En lugar de recircularlo a la etapa de lixiviación, se ha propuesto la implementación de un reactor en donde se lleva a cabo la etapa de extracción de hierro para disminuir significativamente la formación de jarosita en la etapa de lixiviación. Posteriormente, este hierro recirculante se transforma en su óxido, mediante la piroconversión. Además, se estaría evitando la posible formación del llamado drenaje ácido de mina el cual genera un gran daño al ambiente. Con esta modificación sólo se formarían 2,167.22 Kg de jarosita por hora, teniendo una reducción de disposición de hierro, como jarosita, de 89.14 %. Es decir, conservadoramente se podría recuperar este porcentaje de hierro y venderse como hematita a la industria siderúrgica o reducirse químicamente y así producir acero de alta pureza.

6.3.2 Reducción del uso de ácido sulfúrico

Se aprecia que, en las etapas de lixiviación, extracción por solventes y electrodeposición, los insumos son los mismos (ver Tablas 6.6 y 6.7) excepto en el componente de ácido sulfúrico ya que en el caso del proceso de RII el gasto es de 7,400 Kilogramos por hora, lo cual es mucho mayor comparado al ácido sulfúrico gastado en el DGPC, el cual es de 940 kilogramos por hora, lo que representa una disminución del consumo de ácido sulfúrico del 82.3%. Este gasto es debido a que en el caso del proceso convencional (RII) se debe compensar la salida de azufre, que conlleva la disposición de la jarosita, con ácido sulfúrico nuevo.

6.3.3 Etapa de la eliminación de hierro

En cuanto a los insumos y productos de la etapa de eliminación de hierro, es evidente que para el proceso de DGPC los insumos principales son el agua y la chatarra de hierro siendo éste el más importante ya que se requiere en una cantidad mayor comparada con el cobre requerido para la reducción del sulfato de cobre, para regenerar la resina en el proceso de RII. Esta es la principal desventaja del proceso de DGPC, aunque en el siguiente apartado se abundará en el análisis de la producción de hematita y su valor.

También, es claro que el proceso de RII requiere sulfato de cobre, ácido sulfúrico y agua. Pero comparando el agua requerida en el proceso de RII y en DGPC se requiere mucha más agua en el DGPC. Esto se debe al proceso de piroconversión, en el cual se tiene como resultado la formación de hematita.

En el proceso de RII no se obtiene ningún producto similar debido a que la solución acuosa al salir del proceso de las resinas se recircula a la etapa de lixiviación en donde se forma la jarosita, por lo cual no se obtiene un valor económico en este proceso.

En cambio, en el proceso de DGPC se obtiene hematita como principal producto y la formación de hidrógeno, como secundario. El hidrógeno puede ser capturado y tener un valor comercial, lo cual resultaría en una ventaja más de este proceso.

6.3.4 Producción de hematita

La realización de la simulación de la planta de La Caridad con la propuesta de eliminación del hierro mediante el despojo galvánico y piroconversión indicó como uno de los resultados que la producción de hematita que se puede generar en la planta de La Caridad es de 25,662.7 kilogramos de hematita por hora, la cual es mayor a la producción de cobre (3,222.3 kilogramos de cobre por hora). Por lo que, la planta no solo sería de obtención de cobre sino también de hematita. Es importante tomar en cuenta que dentro del proceso de DGPC se hace uso de chatarra de hierro como insumo principal para realizar esta operación. El consumo de hierro es de 11,419.98 kilogramos de hierro por hora, ver reacciones 5.16 y 5.17. El índice estequiométrico para la reacción de reducción utilizado en la simulación fue de 3.5, el cual es de los más altos de acuerdo con estudios experimentales llevados a cabo [15]. Recordando que el índice estequiométrico es un indicador de la eficiencia de las reacciones de reducción, se ve que es una medida del desperdicio del reductor en la evolución del hidrógeno. Un índice estequiométrico de 3.5 presupone un desperdicio del 250% del reductor en la evolución del hidrógeno y representa uno de los peores escenarios de la eficiencia del despojo galvánico.

6.4 Esbozo de Ventajas económicas de la producción de hematita

Con base en los resultados mostrados en la Tabla 6.5 para la producción de hematita, se investigó el costo de la chatarra de acero, hallándose a \$260 dólares la tonelada, que se registró [16]. Por otro lado, la hematita, tuvo un costo promedio de \$74 dólares la tonelada. Con lo anterior, se pueden hacer las siguientes estimaciones:

Ganancia total de la producción de hematita:

$$\frac{25,658.85 \text{ Kg } Fe_2O_3}{\text{hora}} \times \frac{1 \text{ Ton } Fe_2O_3}{1000 \text{ Kg } Fe_2O_3} \times \frac{74 \text{ USD}}{\text{Ton } Fe_2O_3} = \frac{1,898 \text{ USD}}{\text{hora}}$$

Costo de insumo de chatarra de acero, como hierro puro, por hora:

$$\frac{11,419.98 \text{ Kg Fe}}{\text{hora}} \times \frac{1 \text{ Ton Fe}}{1000 \text{ Kg Fe}} \times \frac{270 \text{ USD}}{\text{Ton Fe}} = \frac{\mathbf{3,083.0 \text{ USD}}}{\text{hora}}$$

De acuerdo con estos resultados, es evidente que se gasta más en el reductor que lo que se gana en la venta de hematita.

Para conocer la relevancia del índice estequiométrico y tener una idea de la influencia de éste en el insumo de chatarra de acero, se corrió una nueva simulación, pero con un índice estequiométrico promedio reportado en la literatura o sea un valor de 2.0, obteniendo un requerimiento de chatarra de acero de 6,527.9 kg por hora. Luego, se recalculó el costo del reductor:

$$\frac{6527.9 \text{ Kg Fe}}{\text{hora}} \times \frac{1 \text{ Ton Fe}}{1000 \text{ Kg Fe}} \times \frac{270 \text{ USD}}{\text{Ton Fe}} = \frac{\mathbf{1,762.5 \text{ USD}}}{\text{hora}}$$

Ahora, se aprecia que el costo del reductor es menor que la ganancia en la venta del producto.

A partir de este cálculo simplificado, es evidente que el costo total de la chatarra de acero tiene un gran impacto en la economía del proceso. En otras palabras, el índice estequiométrico tiene un gran impacto en la economía del proceso. De acuerdo con lo anterior, se puede ver que urge encontrar experimentalmente las condiciones adecuadas para disminuir el índice estequiométrico a valores menores, como los reportados para el procedimiento del zinc, los cuales se encuentran entre 1.5 y 1.8 [15].

También, tomando en cuenta los resultados de las Tablas 6.4 y 6.5 y considerando el costo del ácido sulfúrico que se tiene en el proceso convencional con las RII, se tiene:

$$\frac{7,400 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4}{\text{hora}} \times \frac{1 \text{ Ton H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4} \times \frac{44 \text{ USD}}{\text{Ton H}_2\text{SO}_4} = \frac{\mathbf{325 \text{ USD}}}{\text{hora}}$$

El costo total del ácido sulfúrico en el proceso modificado con el DGPC es:

$$\frac{940 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4}{\text{hora}} \times \frac{1 \text{ Ton H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4} \times \frac{44 \text{ USD}}{\text{Ton H}_2\text{SO}_4} = \frac{\mathbf{41 \text{ USD}}}{\text{hora}}$$

Al compararlos y considerando el gasto del ácido, se ve que mediante el uso de DGPC se tendría un ahorro de 284 USD por hora.

Es importante mencionar que aquí sólo se hizo un análisis económico superficial únicamente considerando el costo de insumos y la posible ganancia económica del producto. En un futuro, será preciso realizar estudios económicos completos en donde se tome en cuenta también la inversión inicial, costo del equipo, mano de obra, etc.

7 Conclusiones

Desde el punto de vista técnico, es posible implementar el proceso de despojo galvánico con piroconversión en la Planta La Caridad.

La implementación de DGPC reduciría la formación de jarosita, lo cual volvería al proceso amigable con el ambiente, ya que evitaría que el 89.14% del hierro liberado por el proceso, sea perdido como jarosita en el residuo de la lixiviación.

El proceso modificado con el DGPC permite reducir el uso de ácido sulfúrico en un 82.29 %, teniendo un ahorro significativo de este insumo comparándolo con el proceso de RII.

Por el valor y la cantidad de hematita (Fe_2O_3) obtenido del proceso modificado con el DGPC, esta propuesta no resulta ser rentable, si se considera un índice estequiométrico de 3.5 y si lo es por debajo de 2.

El índice estequiométrico es un parámetro crítico del proceso porque define el exceso de consumo de reductor que se tiene en el proceso. Dado que el insumo más caro es la chatarra de acero y este es dependiente del índice estequiométrico, la economía del proceso es fuertemente dependiente del control o disminución de la rapidez de la reacción parásita de evolución de hidrógeno.

El índice estequiométrico es fundamental para volver al proceso totalmente rentable y viable económicamente. Por esta razón debe investigarse como disminuirlo.

8 Bibliografía

- [1] G. Espinosa Medina. Recuperación de Cu a partir de soluciones neutras de Sulfato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, por medio de procesos de cementación. Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Ingeniería. México, 2012.
- [2] M. Almiron Velásquez. Investigación para la obtención de cobre electrolítico a partir de las calcinas de cobre. Tesis Licenciatura. Universidad Nacional de San Agustín Facultad de Ingeniería de Procesos. Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica. Perú, 2016.
- [3] C. Gahona Gallardo. Extracción por solvente de cobre mediante líquido iónico. Tesis Licenciatura. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Chile, 2011.
- [4] <https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/inicio.html>
- [5] <https://copperalliance.es/cobre/cobre-y-sus-aleaciones/procesos/>
- [6] Biswas A.K. El Cobre, Metalurgia Extractiva, Limusa 1993.
- [7] Anteproyecto obtención de cobre por método hidrometalúrgico, Lixiviación, en Mexicana de cobre SA de CV. Universidad de Sonora, Ingeniería de Minas.
- [8] Informe Anual 2019 (2018). Informe de la Octogésima Segunda Asamblea General Ordinaria de la Cámara Minera de México, CAMIMEX.
- [9] E. Armendáriz Villegas. Áreas Naturales Protegidas y Minería en México: Perspectivas y Recomendaciones. Tesis Doctoral. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C. La Paz, Baja California Sur. México 2016.
- [10] Informe Anual 2018 (2017). Informe de la Octogésima Segunda Asamblea General Ordinaria de la Cámara Minera de México, CAMIMEX.
- [11] Fabián Cárdenas, Mauricio Díaz, Carlos Guajardo, María Oliva. Lixiviación de minerales mediante pila y bateas. Universidad de Chile. Santiago de Chile.
- [12] Introducción a la Metalurgia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Santiago de Chile. 2003.
- [13] Cristian Gahona Gallardo. Extracción por Solvente de Cobre mediante Líquido Iónico, Tesis Licenciatura, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería 2011.
- [14] Germán Cáceres Arena. Hidrometalurgia Avanzada. Universidad Andrés Bello. Facultad de Ingeniería. Ingeniería Civil en Metalurgia. 2016.

[15] Resinas Intercambiadoras de Iones se puede consultar en:
<http://www2.udel.cl/~analitic/Interc-iones.pdf>

[16] F. Álvarez Martín. Recuperación de Fe^{3+} mediante resinas de intercambio iónico. Se puede consultar en: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/5117/fichero/PROYECTO+RESINAS.pdf>

[17] F. Parada. D. Dreisinger el. Wilkomisky. Evaluación de Resinas de Intercambio Iónico para el control del Hierro en Soluciones de Electro-obtención de Cobre. Revista Metalúrgica, 46(4), Julio-Agosto, 331-339, 2010.

[18] J. Antonio Barrera Godínez, J. Sun, T. J. O'Keefe and S. E. James, The galvanic stripping treatment of zinc residues for marketable iron product recovery, Lead - Zinc 2000. TMS. Warrendale PA, USA. 2000. pp. 763-778.

[19] J. Antonio Barrera Godínez, J. Sun, T. J. O'Keefe (1999). A Continuous Flow Evaluation of the Galvanic Stripping Process, Separation Science and Technology, 34:12, 2395-2405, DOI: 10.1081/SS-100100780.

[20] O. Vázquez Gómez. Implantación del Despojo Galvánico y la Piroconversión en la Hidrometalurgia del Zinc. Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Química. México 2005.

[21] C. Fullana, E. Urquía. Los Modelos de Simulación: Una Herramienta Multidisciplinaria de Investigación, Universidad Pontificia de Comillas.

[22] Informe Anual 2017(2018). Grupo México.

[23] Oswaldo Vergara. Carlos Cuadra. René Bustamante. METSIM Aplicado al modelado en ingeniería en procesos pirometalúrgicos. Remetallica, septiembre 2005.

[24] Omar Bolaños. Importancia de la simulación en la mejora de procesos. Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Ingeniería. México 2014.

[25] Gerardo Sanjuan Sanjuan. Determinación del mecanismo controlante de la piroconversión del cloruro ferroso tetrahidratado a hematita. Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Química 2009.

[26] Gerardo Sanjuan Sanjuan. Estudio de la piroconversión de cloruro ferroso a hematita. Tesis Maestría. UNAM. Facultad de Química 2012.