



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS**

**SIMULACIÓN DE UN MÉTODO MÁS ECOLÓGICO PARA EL RECICLADO DE  
SOLUCIONES PRODUCTO DEL DECAPADO DE ACERO AL CARBÓN**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

**PRESENTA**

**ISAURA BARRERA ALVA**

**MÉXICO, D.F.**

**2013**





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: José Antonio Barrera Godínez  
**VOCAL:** Profesor: Antonio Huerta Cerdán  
**SECRETARIO:** Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: Carlos Rodríguez Rivera  
**2° SUPLENTE:** Profesor: Juan Manuel de la Rosa Canales

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ**

**SUSTENTANTE:**

**ISAURA BARRERA ALVA**

---

## Índice general

---

<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 PRODUCCIÓN DE ACERO EN MÉXICO</b>	<b>2</b>
<b>1.2 MANUFACTURA DE PRODUCTOS LAMINADOS EN CALIENTE</b>	<b>4</b>
<b>2 HIPÓTESIS</b>	<b>5</b>
<b>3 OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
<b>3 MARCO TEÓRICO</b>	<b>6</b>
<b>3.1 FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDOS</b>	<b>6</b>
<b>3.2 DECAPADO DE ACERO AL CARBÓN</b>	<b>7</b>
<b>3.3 IMPACTO AMBIENTAL Y ECONÓMICO DE LAS SOLUCIONES PRODUCTO DEL DECAPADO</b>	<b>9</b>
<b>3.4 MANEJO Y DESECHO DE LAS SOLUCIONES PRODUCTO DEL DECAPADO</b>	<b>10</b>
<b>3.5 IMPORTANCIA DE RECICLAR LAS SOLUCIONES PRODUCTO DEL DECAPADO</b>	<b>12</b>
<b>3.6 SITUACIÓN MEDIOAMBIENTAL</b>	<b>13</b>
<b>3.7 PROCESOS BAT</b>	<b>16</b>
<b>3.8 MÉTODO INDUSTRIAL ACTUAL DE RECICLADO DE LAS SOLUCIONES</b>	<b>19</b>
3.9 DESVENTAJAS DEL PROCESO DE PIROHIDRÓLISIS	22
<b>3.10 MÉTODO ALTERNATIVO</b>	<b>25</b>
3.10.1 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)	25
3.10.2 <i>DESPOJO GALVÁNICO</i>	33
<b>4 PROCEDIMIENTO</b>	<b>35</b>
<b>4.1 SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS</b>	<b>35</b>
<b>4.2 DETERMINACIÓN DE LA BASE DE CÁLCULO</b>	<b>36</b>
<b>4.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PIROHIDRÓLISIS</b>	<b>36</b>
<b>4.4 SIMULACIÓN DEL MÉTODO ALTERNATIVO</b>	<b>40</b>
<b>5 RESULTADOS</b>	<b>44</b>

<b>5.1 SOLUCIONES ANTES Y DESPUÉS DEL DECAPADO</b>	<b>44</b>
<b>5.2 CONSUMO Y PRODUCCIÓN DE GASES</b>	<b>45</b>
<b>5.3 CONSUMO Y PRODUCCIÓN DE COMPONENTES SÓLIDOS</b>	<b>46</b>
<b>6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>47</b>
<b>6.1 COMPARACIÓN ENTRE LAS CORRIENTES QUE CONTIENEN EL PRODUCTO DE DECAPADO</b>	<b>47</b>
<b>6.2 INCONVENIENTES DEL PROCESO DE PIROHIDRÓLISIS</b>	<b>48</b>
6.2.1 <i>CONSUMO DE GAS NATURAL</i>	48
6.2.2 <i>CONSUMO ENERGÉTICO PARA EVAPORAR LOS LICORES DE DECAPADO</i>	50
6.2.3 <i>PRODUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO</i>	54
<b>6.3 CONSUMO DE CHATARRA EN EL PROCESO ALTERNATIVO</b>	<b>54</b>
6.3.1 <i>POSIBLE OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO ALTERNATIVO</i>	55
<b>6.4 COMPARACIÓN DEL COSTO DE INSUMOS Y GANANCIAS</b>	<b>56</b>
<b>7 CONCLUSIONES</b>	<b>58</b>
<b>8 BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>59</b>
<b>9 APÉNDICE 1. PROYECCIONES</b>	<b>62</b>

## Índice de figuras

---

FIGURA 1. PRODUCCIÓN DE ACERO POR PAÍS EN 2011.....	2
FIGURA 2. PRODUCCIÓN ANUAL DE ACERO EN MÉXICO (MILLONES DE TONELADAS) .....	3
FIGURA 3. PRINCIPALES EMPRESAS ACERERAS EN MÉXICO .....	4
FIGURA 4. DISTRIBUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN NACIONAL DE ACERO POR TIPO DE PRODUCTO .....	4
FIGURA 5. FABRICACIÓN DE ACERO.....	5
FIGURA 6. ENFRIAMIENTO DEL ACERO .....	6
FIGURA 7. SUPERFICIE SIN DECAPAR.....	6
FIGURA 8. SUPERFICIE DECAPADA.....	7
FIGURA 9. PROYECCIÓN DEL AUMENTO DE LA TEMPERATURA EN LA CORTEZA TERRESTRE .....	14

FIGURA 10. HUELLA ECOLÓGICA DE CADA PAÍS (HECTÁREAS PER CÁPITA) .....	16
FIGURA 11. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.....	19
FIGURA 12. REACTOR DE TOSTACIÓN EN DISPERSIÓN .....	20
FIGURA 13. ÓXIDO DE HIERRO OBTENIDO EN REACTOR DE TOSTACIÓN POR DISPERSIÓN Y EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.....	21
FIGURA 14. CURVA ISOTERMA DE DISTRIBUCIÓN ENTRE UNA FASE ACUOSA Y UNA FASE ORGÁNICA .....	29
FIGURA 15. CURVAS ISOTERMAS DE EXTRACCIÓN PARA DIVERSOS METALES CON EL EXTRACTANTE D2EHPA.....	31
FIGURA 16. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SIMULACIÓN DE PIROHIDRÓLISIS EN LECHO FLUIDIZADO.....	38
FIGURA 17. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO ALTERNATIVO (DESPOJO GALVÁNICO).....	40
FIGURA 18. CONSUMO NACIONAL VS CONSUMO DE OTROS PAÍSES DE AMÉRICA DE GAS NATURAL. ....	48

FIGURA 19. CONSUMO NACIONAL VS CONSUMO DE PAÍSES EN EUROPA DE GAS  
NATURAL. ....49

FIGURA 20. PRECIO DEL GAS NATURAL .....49



## Índice de tablas

---

TABLA 1. ELEMENTOS, COMPUESTOS Y FASES PARA LA SIMULACIÓN DE LECHO FLUIDIZADO .....	37
TABLA 2. COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL FENOSA .....	38
TABLA 3. ELEMENTOS, COMPUESTOS Y FASES PARA LA SIMULACIÓN DEL MÉTODO ALTERNATIVO .....	41
TABLA 4. CONCENTRACIONES DE LOS COMPUESTOS EN LA SOLUCIONES ACUOSAS .....	44
TABLA 5. INSUMOS Y PRODUCTOS GASEOSOS (NORMALES) .....	45
TABLA 6. INSUMOS Y PRODUCTOS SÓLIDOS .....	46
TABLA 7. COSTO DEL CONSUMO DE GAS NATURAL.....	50
TABLA 8. CONSUMO ENERGÉTICO PARA EVAPORAR LOS LICORES DE DECAPADO...	53
TABLA 9. COMPARACIÓN DE COSTOS Y GANANCIAS ANUALES .....	56
TABLA 10. EMISIONES ANUALES (2010) DE DIÓXIDO DE CARBONO .....	63

## Agradecimientos

A mis patrocinadores oficiales desde siempre: Juana Alva y Alejandro Barrera. A quienes les debo la vida y todo lo que soy, quienes me dejaron (y a veces hasta me impulsaron) a ser diferente a ellos. No sé cómo, pero siempre han estado orgullosos de mí.

A mis familiares y amigos que siempre confiaron en mí. Me siento orgullosa y feliz de saber que si los nombro a todos tendría una lista tipo créditos de película. Gracias por creer en mí, por compartir los buenos y malos momentos, por cuidarme la espalda y por brindarme palabras de apoyo siempre que las necesité.

A todos mis profesores, que tuvieron la dedicación y paciencia para compartir su conocimiento, probablemente desesperé a más de uno, pero eso no evitó que aprendiera de cada uno.

Al Dr. Barrera, por su apoyo y disposición, quien me permite cerrar este ciclo de cinco largos años e irme satisfecha de mi carrera universitaria.

Finalmente, a mi nueva familia. A mi bebé, quien siendo tan pequeña me demostró que se puede ir en contra de todas las adversidades y por quien además, tuve que escribir contra reloj.

## **1 INTRODUCCIÓN**

El decapado es el proceso en el que la capa de óxido formada en la superficie del acero después de un tratamiento térmico, soldadura o laminación en caliente es retirada químicamente en un baño de solución acuosa de ácido.

Actualmente, para el decapado de acero al carbón se utilizan soluciones de ácido clorhídrico con concentraciones de alrededor del 20%. En dicho proceso, los óxidos de hierro y el metal reaccionan con el ácido clorhídrico formando sales de hierro.

Después de este proceso las industrias acereras tienen que manejar grandes cantidades de licores de desecho, que contienen cloruro ferroso, cloruro férrico y ácido clorhídrico.

El método más utilizado para la regeneración de ácido clorhídrico es la pirohidrólisis, la cual consiste en la conversión de haluros metálicos a óxidos. Se emplean temperaturas superiores a los 800°C, aire y vapor de agua.

En esta tesis se propone un método alternativo para el reciclado de las soluciones, éste se lleva a cabo mediante un proceso de despojo galvánico, utilizando ácido di(2-etilhexil) fosfórico, el cual permite extraer el hierro de la solución y regenerar el ácido clorhídrico. Se obtiene óxido de hierro mediante un proceso de piroconversión.

El método alternativo se compara con la pirohidrólisis mediante la simulación de ambos procesos utilizando el software comercial METSIM.

Los datos más importantes obtenidos de esta simulación son: la cantidad de combustible que se utiliza en el proceso de pirohidrólisis y cuánto dióxido de carbono produce este proceso, la cantidad de chatarra que se usa en el proceso alternativo y la cantidad de óxido de hierro que se produce en ambos casos.

Encontrar un método más sustentable para el tratamiento de estos desechos es trascendental debido a la importancia de la industria siderúrgica en México. Generar un cambio en estos métodos produciría un gran impacto ecológico y económico.

### 1.1 PRODUCCIÓN DE ACERO EN MÉXICO

En 2011, México se ubicó como el productor de acero número 13 del mundo, con un total de 18.1 millones de toneladas, lo que representó el 1.2% del total de la producción mundial (ver figura 1).

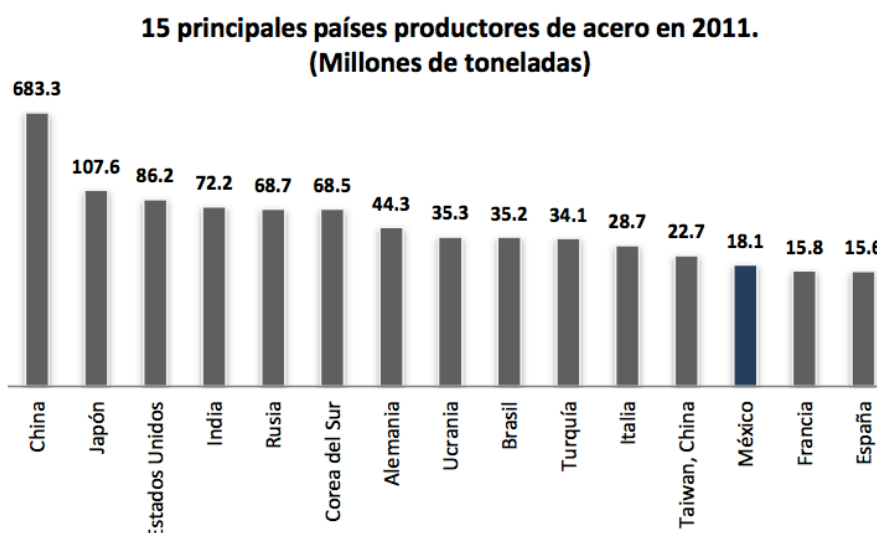


Figura 1. Producción de acero por país en 2011

Mientras que en el año 2012, se produjeron 1546.8 millones de toneladas de acero en el mundo, en México se produjeron 18.1 (ver figura 2) millones de toneladas, lo que representa el 1.17% de la

producción mundial y coloca al país en el lugar 13 de la producción de este metal.<sup>1</sup>

Las principales cinco empresas (Arcelormittal, AHMSA, Ternium México, DeAcero y TAMSA) en conjunto concentran el 85% de la producción nacional de acero.

El 15% restante de la producción nacional de acero lo realizan otras acerías como ICH, Grupo San Luis, Aceros Corsa y Grupo SIMEC, entre otras. (ver figura 3).<sup>2</sup>

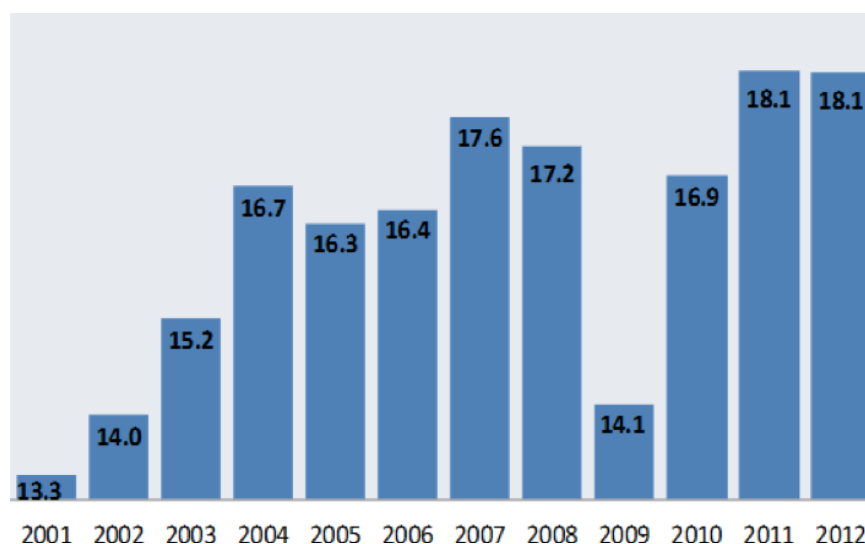


Figura 2. Producción anual de acero en México (millones de toneladas)

<sup>1</sup> CANACERO, *Perfil de la industria siderúrgica en México, 2001-2012*, pp 4,5

<sup>2</sup> Dirección general de industrias pesadas y de alta tecnología, *Monografía del sector siderúrgico de México, 2011*, pp 8-15

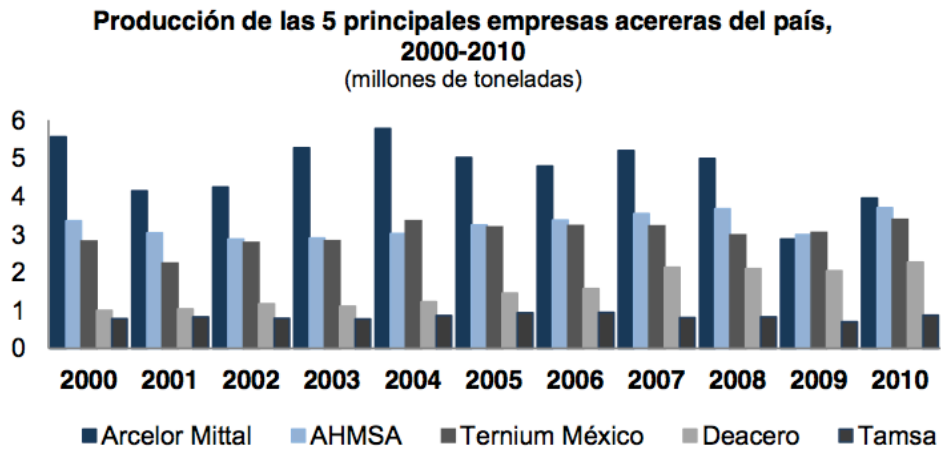


Figura 3. Principales empresas acereras en México

## 1.2 MANUFACTURA DE PRODUCTOS LAMINADOS EN CALIENTE

La estructura de la producción de bienes siderúrgicos en el 2011 se compone de la siguiente forma (ver figura 4):

### Producción por tipo de producto, 2011

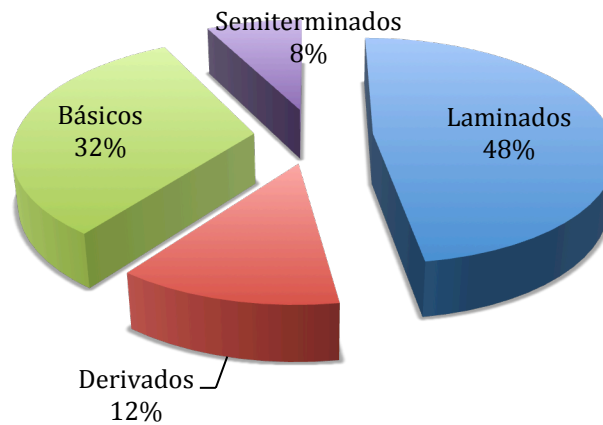


Figura 4. Distribución de la producción nacional de acero por tipo de producto

## **2 HIPÓTESIS**

El uso de los procesos de despojo galvánico y piroconversión permite crear una propuesta de un proceso ambientalmente más amigable que el proceso convencional (pirohidrólisis) para el tratamiento de las soluciones acuosas producto del de decapado de acero al carbón.

## **3 OBJETIVOS**

- 1 Demostrar que el método alternativo propuesto para el reciclado de soluciones de decapado es más ecológico que el método convencional utilizado actualmente en la industria siderúrgica.
- 2 Evaluar la rentabilidad del método alternativo en función de el costo de la materia prima utilizada y las ganancias generadas por la obtención de óxido de hierro.

### 3 MARCO TEÓRICO

#### 3.1 FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDOS

En el proceso de producción de acero, durante el enfriamiento después del laminado en caliente, el oxígeno en la atmósfera reacciona con el hierro que se encuentra en la superficie del acero caliente, formando una capa de óxidos (ver figuras 5 y 6).



Figura 5. Laminación de acero

Imagen obtenida de: [vydacero.com.mx/productos/lamina\\_rodada\\_en\\_caliente.php](http://vydacero.com.mx/productos/lamina_rodada_en_caliente.php)



Figura 6. Enfriamiento (y formación de la capa de óxidos) del acero

Imagen obtenida de: [news.bbc.co.uk/2/hi/business/4303915.stm](http://news.bbc.co.uk/2/hi/business/4303915.stm)

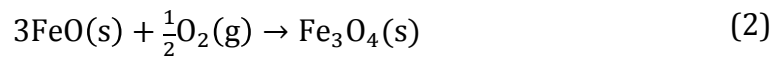


La capa de óxido puede estar formada por uno o varios de los siguientes óxidos de hierro:

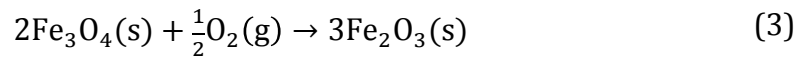
- Óxido de hierro (II) FeO



- Magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



- Óxido de hierro (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### 3.2 DECAPADO DE ACERO AL CARBÓN

La capa de óxidos de hierro suele ser delgada y estar adherida a la superficie del acero (ver figura 7). Para que el acero pueda ser procesado, mecánicamente o en tratamientos superficiales, es necesario eliminar los óxidos y cualquier material extraño que se encuentre sobre la superficie del metal (ver figura 8).

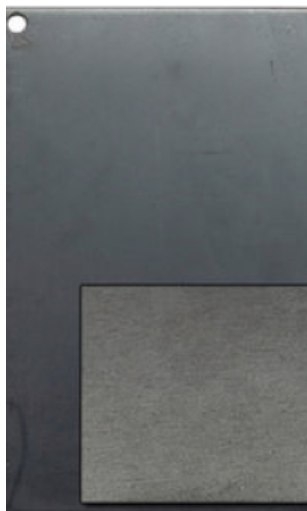


Figura 7. Superficie sin decapar

Figura 8. Superficie decapada

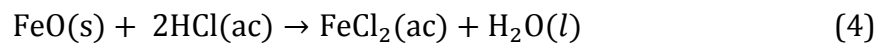
Imágenes obtenidas de <http://www.scsprocess.com/advantages/scs-steel-surface-finish.html>

Existen numerosos métodos para esta limpieza, los cuales pueden ser mecánicos o químicos; en la producción de acero el decapado es el método más utilizado.

El decapado es un proceso químico de limpieza del metal mediante la inmersión del acero en una solución acuosa de ácido<sup>3</sup>. Puede realizarse con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o la mezcla de ácidos.

Actualmente, para el decapado de acero al carbón, se utilizan soluciones de ácido clorhídrico con concentraciones entre 18 y 22%.

En dicho proceso, los óxidos de hierro y el metal reaccionan con el ácido clorhídrico de la siguiente forma:



El decapado de aceros al carbón con ácido clorhídrico es más económico y presenta ventajas al decapado con ácido sulfúrico debido a distintos factores, entre ellos:

- El cloruro ferroso que se forma en la superficie como producto de las reacciones señaladas con anterioridad (ecuaciones 4, 5 y 6) es altamente soluble en agua y por lo tanto, permite que toda la capa de óxidos reaccione, evitando dejar residuos de carbón en la superficie del acero. Además facilita el enjuague que se realiza después del decapado.

---

<sup>3</sup>Stone, N., *The Whys and Hows of Hydrochloric Acid Pickling*, pp. 21-24

- Los iones cloruro son más pequeños que los iones sulfato, lo que permite que penetren en la capa de óxido y la disuelvan más rápidamente
- La temperatura de decapado del ácido clorhídrico es de 20 a 25°C, mientras que el decapado con ácido sulfúrico requiere de temperaturas entre 45 y 80°C.<sup>4</sup>

Sin embargo, el ácido clorhídrico es más volátil. Cuando éste reacciona con la base del acero produce hidrógeno, de acuerdo a la siguiente reacción:



Por lo que se le agrega un inhibidor a la solución de ácido para minimizar el ataque al acero y propiciar el ataque al óxido.

La efectividad del decapado es afectada por muchas variables, como la concentración del ácido y del cloruro ferroso, la temperatura, la agitación, el tiempo de inmersión y la presencia de inhibidores.

### **3.3 IMPACTO AMBIENTAL Y ECONÓMICO DE LAS SOLUCIONES PRODUCTO DEL DECAPADO**

Conforme el decapado avanza, el ácido clorhídrico libre disminuye y el cloruro ferroso se acumula en los licores hasta que la calidad del decapado decrece. En este punto, los licores se retiran del tanque de decapado y se almacenan, el tanque de decapado se rellena con

---

<sup>4</sup> Maaß Peter, *Handbook of Hot-dip Galvanization*, pp 31-34

ácido clorhídrico fresco. Este remplazo puede ser continuo o en un proceso interrumpido (batch)<sup>5</sup>

Después de este proceso las industrias acereras tienen que manejar grandes cantidades de licores de desecho, que contienen entre 18 y 25% de cloruro ferroso, 1% de cloruro férrico y alrededor de 10% de ácido clorhídrico.

Aunque el ácido que se utiliza para el decapado no es extraordinariamente caro, existen costos indirectos asociados al decapado, entre ellos:

- Consumo de reactivos para neutralizar.
- Desecho de los desperdicios sólidos.
- Tiempo de producción perdido durante la remoción y el remplazo del ácido.
- Problemas de control de calidad asociados a la variación en la concentración del ácido.
- Costo de la remoción y desecho del ácido utilizado.

### **3.4 MANEJO Y DESECHO DE LAS SOLUCIONES PRODUCTO DEL DECAPADO**

Después de eliminar las soluciones de desecho del proceso, se tiene que tener en cuenta que el ácido clorhídrico es un ácido altamente corrosivo, por lo que su manejo y almacenamiento debe de ser adecuado.

---

<sup>5</sup> Fox, T., *Steel Pickling: A profile*, pp 2-4 – 2-10.

Para el almacenamiento de estas soluciones se tienen que cumplir los siguientes criterios:

- El ácido clorhídrico debe almacenarse en un contenedor cerrado y debe colocarse en un área química compatible con otros químicos.
- Se debe almacenar en un área segura y ventilada, marcada adecuadamente y lejos de la población general.
- Se debe de mantener alejado de materiales oxidantes.

Para el desecho se debe de cumplir con las siguientes especificaciones:

- El ácido clorhídrico usado es considerado un desecho peligroso y debe de ser manipulado de esa forma. Debe de ser etiquetado y desechado por empresas especializadas en el desecho de residuos peligrosos.
- Se debe almacenar en un área asignada, lejos de la población general, propiamente marcada y ventilada, que no esté expuesta a ciclos de calor.
- Se debe de mantener un registro de la cantidad de desecho del ácido clorhídrico, el tiempo que lleva almacenado y la empresa a cargo del manejo.
- El ácido clorhídrico es considerado un residuo peligroso debido a sus propiedades corrosivas. Si se diluye al 5% en volumen o menos y se neutraliza, la solución deja de ser corrosiva y puede ser desechada al drenaje, dependiendo de la jurisdicción local.

Antes de eliminar los desechos de esta forma, se debe de obtener permiso local y estatal o incluso federal del sistema de aguas y desechos.

### **3.5 IMPORTANCIA DE RECICLAR LAS SOLUCIONES PRODUCTO DEL DECAPADO**

El cumplimiento de todas las especificaciones mencionadas para el almacenamiento y desecho del ácido clorhídrico genera gastos extra al proceso de decapado, además de la pérdida de ácido libre que podría utilizarse.

El costo para transportar y desechar el ácido clorhídrico usado en el decapado aumenta constantemente mientras que los lugares donde puede ser almacenado disminuyen. Por lo que las empresas acereras necesitan encontrar otras maneras de deshacerse de estas soluciones, que sea más barata y que no dañe al medio ambiente.

El reciclado de estas soluciones genera ventajas como:

- Elimina los costos de almacenamiento y desecho del ácido usado.
- Reduce la compra de ácido clorhídrico nuevo.
- Disminuye costos al eliminar el transporte de ácidos de desecho.
- Genera subproductos de hierro que pueden ser utilizados en otra etapa de la producción de acero o comercializados a otras industrias.

### **3.6 SITUACIÓN MEDIOAMBIENTAL**

El reciclado de las soluciones de decapado no es solo un asunto económico, también es importante para el cuidado del medio ambiente, que se tomen todas las medidas necesarias para disminuir los desechos industriales.

El cambio climático es el gran reto ambiental del siglo XXI, representa una de las amenazas ambientales, sociales y económicas más importantes que afectan al planeta.

La temperatura media de la Tierra ha aumentado 0.76°C desde 1850 y la mayor parte del calentamiento que ha tenido lugar en los últimos 50 años ha sido muy probablemente debido a actividades humanas, entre las que destacan la utilización de combustibles fósiles, la agricultura, los cambios de ocupación del suelo y la deforestación.

En su Cuarto Informe de Evaluación, publicado en 2007, el IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) proyecta que, sin acciones adicionales para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, la temperatura media del aire en superficie a nivel global aumentará entre 1.8 y 4°C en este siglo y 6.4°C en el peor de los escenarios posibles.

El calentamiento global tendrá, probablemente, serias consecuencias para la humanidad y para las otras formas de vida del planeta, incluyendo un aumento del nivel del mar de entre 18 y 59 cm, lo que pondrá en peligro las zonas costeras y las islas pequeñas.

Estudios recientes, confirman los costos enormes de la falta de intervención. Estos costos son económicos, pero también sociales y medioambientales. Si la temperatura media global aumenta más de

2°C, se producirá un aumento de la escasez de alimentos y de agua, así como de los fenómenos meteorológicos graves y un incremento considerable de la amenaza para los ecosistemas únicos. De mantenerse las tendencias actuales de las emisiones, es posible que el umbral de los 2°C se traspase ya en el año 2050 (ver figura 9). Incluso manteniendo este aumento por debajo de los 2°C, serán necesarios considerables esfuerzos de mitigación y adaptación<sup>6</sup>.

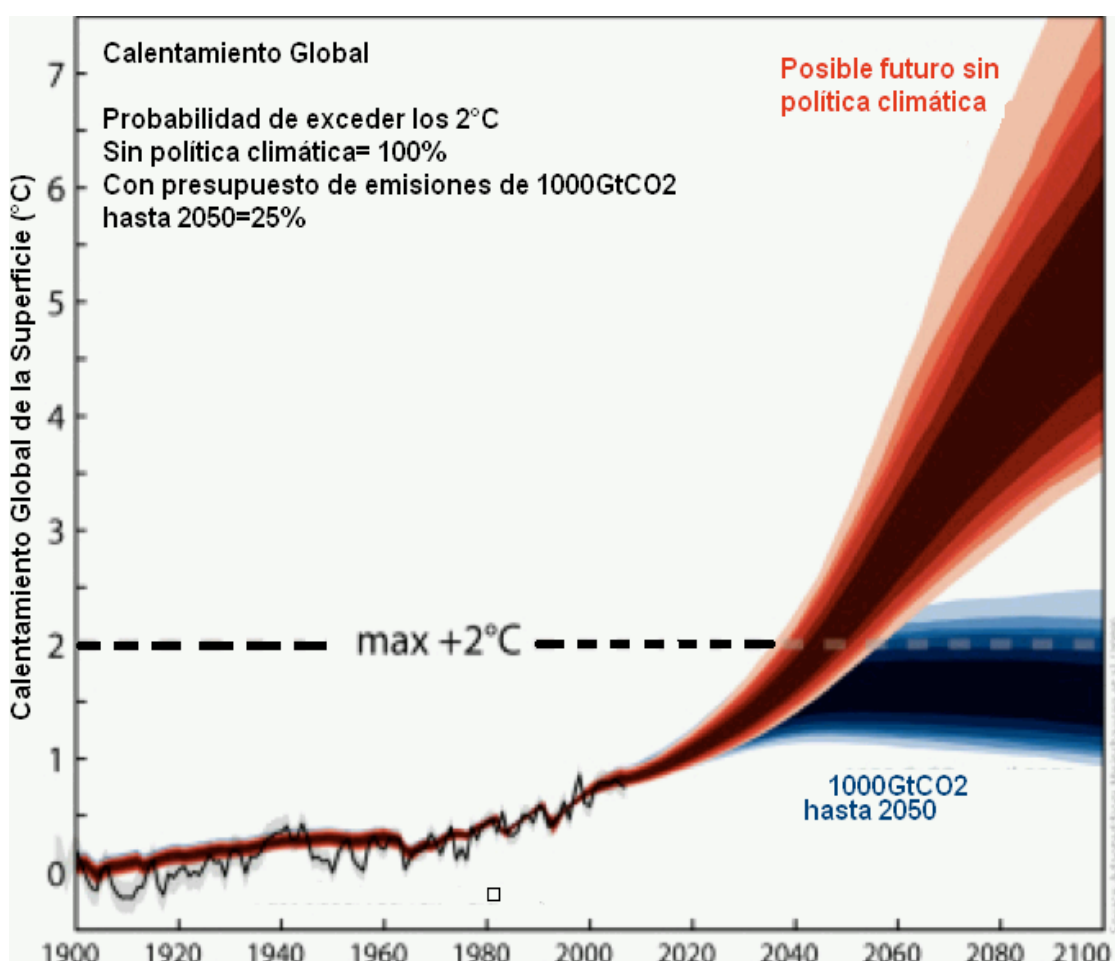


Figura 9. Proyección del aumento de la temperatura en la corteza terrestre

Imagen obtenida de: [www.sciencedaily.com/releases/2009/05/090502092019.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2009/05/090502092019.htm)

Sin embargo, el cambio climático, gestionado correctamente, representa una oportunidad para modernizar las formas de producir y

<sup>6</sup> Jiménez Herrero, Luis M., *Manual de cálculo y reducción de huella de carbono*, pp 9



de consumir, garantizando un futuro sostenible para las siguientes generaciones, a la vez que se construyen economías más competitivas.

En los próximos años será necesaria una profunda transformación tecnológica que fomente el ahorro y la eficiencia energética, busque nuevas tecnologías limpias y conlleve a un escenario a mitad de siglo de sociedades sin emisiones de gases de efecto invernadero.

La senda de cumplimiento compatible con un incremento máximo de 2°C indica que los países desarrollados deberán reducir sus emisiones en 2020 alrededor de un 30% con respecto a las emisiones de 1990 y entre el 80% y el 95% en 2050. Esto significa una transformación radical de los modelos energéticos y productivos.

Como parte del esfuerzo contra el aumento en la producción de gases de efecto invernadero, se han implementado medidas que permiten evaluar el daño que se hace al medio ambiente durante el desarrollo de alguna actividad.

La huella de carbono cuantifica la cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero que son liberados a la atmósfera como consecuencia del desarrollo de cualquier actividad, ésta se expresa en ton CO<sub>2</sub>/año.

Otra indicador importante es la huella ecológica, que es un indicador del impacto ambiental generado por la demanda humana que se hace de los recursos existentes en los ecosistemas del planeta relacionándola con la capacidad ecológica de la Tierra de regenerar sus recursos.

La huella ecológica representa el área de tierra o agua

ecológicamente productivos (cultivos, pastos, bosques o ecosistemas acuáticos) (e idealmente también el volumen de aire), necesarios para generar recursos y además para asimilar los residuos producidos por cada población determinada de acuerdo a su modo de vida, de forma indefinida.

La ventaja de medir la huella ecológica para entender la apropiación humana está en aprovechar la habilidad para hacer comparaciones<sup>7</sup>.

En el siguiente mapa (figura 10) , podemos ver la huella ecológica de cada país medida en hectáreas per cápita.

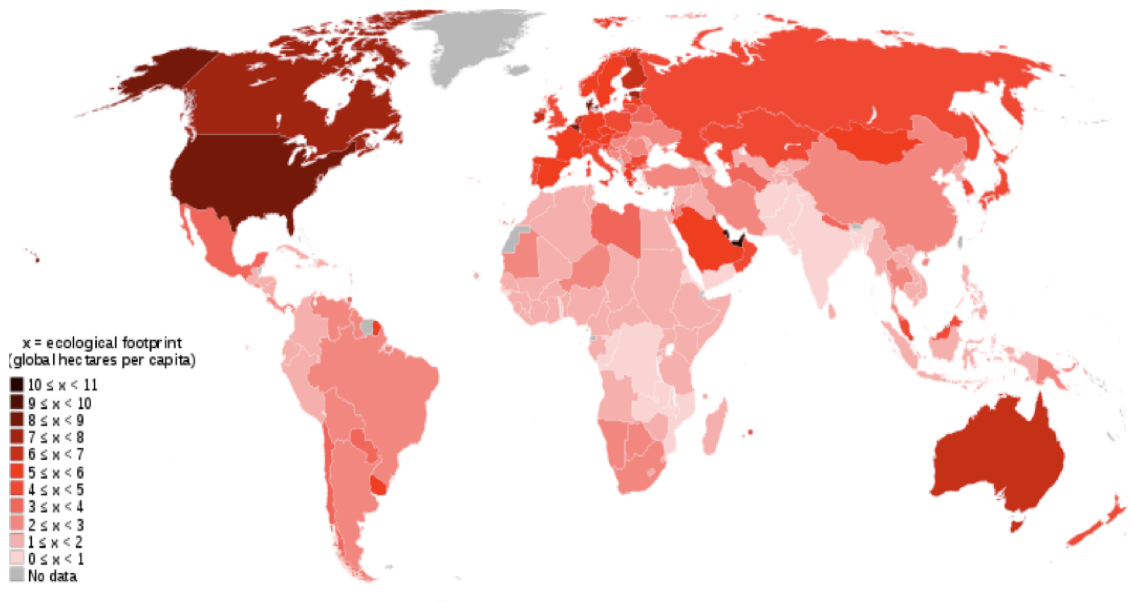


Figura 10. Huella ecológica de cada país (hectáreas per cápita)

Imagen obtenida de: [www.ecohabitar.org/huella-ecologica-hasta-fin-de-existencias](http://www.ecohabitar.org/huella-ecologica-hasta-fin-de-existencias)

### 3.7 PROCESOS BAT

Desde hace cerca de 20 años la IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) ha incorporado las técnicas BAT (Best Available

---

<sup>7</sup> Rees William, *Nuestra huella ecológica: Reduciendo el impacto humano sobre la Tierra*, pp 75-77

Technique) como parte de una política medioambiental para contrarrestar el cambio climático, estas técnicas y sus estándares han ido evolucionando con el paso del tiempo y el desarrollo de la tecnología, siempre con el fin de causar el menor daño al medio ambiente y de ser posible, eliminar este daño.

De acuerdo a la EPA (Environmental Protection Agency), BAT se define como la forma más efectiva y avanzada en el desarrollo de una actividad y sus métodos de operación, que permiten y proveen técnicas que servirán como bases para fijar los límites de las emisiones para prevenir o eliminar o, en caso de no ser posible, reducir su impacto en el ambiente.

Para que un proceso sea considerado BAT, se debe demostrar que las instalaciones operarán de forma que se apliquen las medidas apropiadas en contra de la contaminación mediante la aplicación de estas BAT y que los niveles de emisiones sean los mínimos posibles.

En las instalaciones, las técnicas más apropiadas dependerán de factores locales. Es necesario evaluar los costos y beneficios de las opciones disponibles para determinar la mejor opción, esta deberá justificarse de acuerdo a los siguientes criterios:

- Características técnicas de las instalaciones.
- Ubicación geográfica.
- Situación ambiental local.
- Capacidad técnica y económica de mejorar las instalaciones.

Para poder garantizar el mayor nivel de protección al ambiente, regularmente se tienen que evaluar los distintos tipos de impactos al ambiente y estos pueden depender de la situación local. Sin embargo, se tiene la obligación de asegurar esta protección al medio ambiente incluyendo la minimización de la contaminación de alta propagación, por lo que las consideraciones tomadas para la selección de las técnicas más adecuadas no pueden ser solo locales.

La guía emitida por la EPA para seleccionar la mejor tecnología, no excluye ni prohíbe el uso de tecnologías similares que puedan alcanzar los límites establecidos por la agencia. Para la identificación de la mejor técnica se hace énfasis en la prevención de la contaminación antes que tratamientos al final del proceso.

De acuerdo a la directiva de la agencia, para generar técnicas BAT se tienen que considerar los siguientes criterios, además de evaluar los costos y ventajas de las medidas de precaución y prevención:

- Uso de tecnología que genere pocos desechos.
- Uso de sustancias menos dañinas.
- La recuperación y reciclado de las sustancias generadas en el proceso.
- Comparar los procesos, instalaciones o métodos de operación que han sido exitosos en escala industrial.
- Avances tecnológicos, cambios en el conocimiento científico y entendimiento de la naturaleza y los efectos del volumen de las emisiones emitidas.

- El tiempo que tomará poner en marcha estas nuevas y mejores técnicas.
- El consumo y naturaleza de las materias primas (incluyendo el agua) usados en los procesos y la eficiencia energética.
- La necesidad de prevenir o reducir al mínimo el impacto de las emisiones al ambiente y los riesgos que conllevan.
- La necesidad de prevenir accidentes para minimizar sus consecuencias al medio ambiente.
- La información publicada por las organizaciones internacionales para desarrollar, monitorear o mejorar las técnicas y su aplicación en la industria.

La información relacionada a las técnicas BAT y los niveles de emisiones permitidos son constantemente revisadas y actualizadas por la agencia. Éstas se encuentran disponibles en sitios oficiales de la EPA y otras organizaciones.<sup>8</sup>

### **3.8 MÉTODO INDUSTRIAL ACTUAL DE RECICLADO DE LAS SOLUCIONES**

Actualmente existen una variedad de tecnologías que permiten el reciclado del ácido clorhídrico usado.

El método más empleado es la pirohidrólisis, que se puede llevar a cabo en reactores de tostación por dispersión o lecho fluidizado. Este método permite una recuperación del 99.5% del ácido.

---

<sup>8</sup> EPA, Best Available Techniques Guidance Notes

La pirohidrólisis permite recuperar la solución de ácido clorhídrico y limpiarlo completamente de residuos metálicos. Además de la recuperación del ácido clorhídrico, se recuperan óxidos de hierro de alta calidad ya sea en forma de pellets o en polvo fino. Es la conversión química de las sales metálicas, usando vapor y oxígeno a altas temperaturas.

Dependiendo de la temperatura a la que se lleve a cabo, el óxido tendrá forma de gránulos si se trata en el reactor de lecho fluidizado (ver figura 11) o tendrá forma de polvo si se obtiene con una temperatura más baja en el reactor de tostación por atomizado.

El reactor de tostación por dispersión (ver figura 12) trabaja a temperaturas por debajo de la temperatura de sinterización del óxido de hierro por lo que el producto obtenido es un polvo rojo, con un tamaño menor a 1mm (ver figura 13).

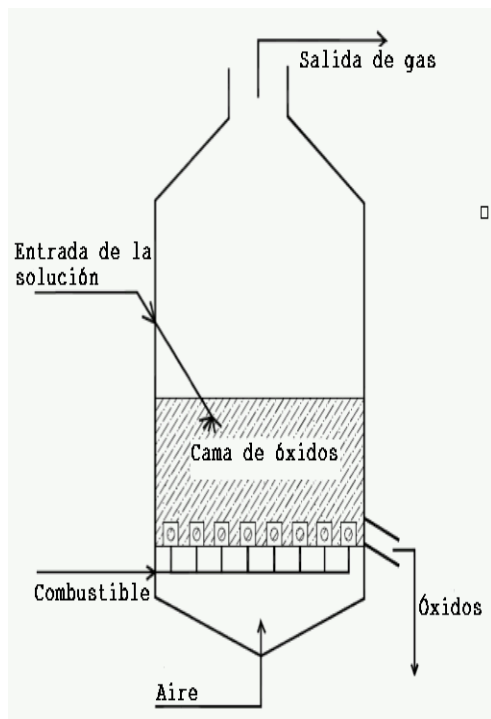


Figura 11. Reactor de lecho fluidizado

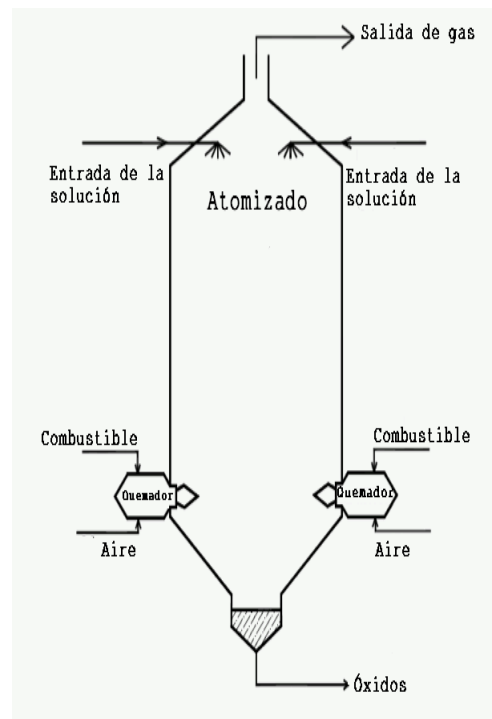


Figura 12. Reactor de tostación en dispersión

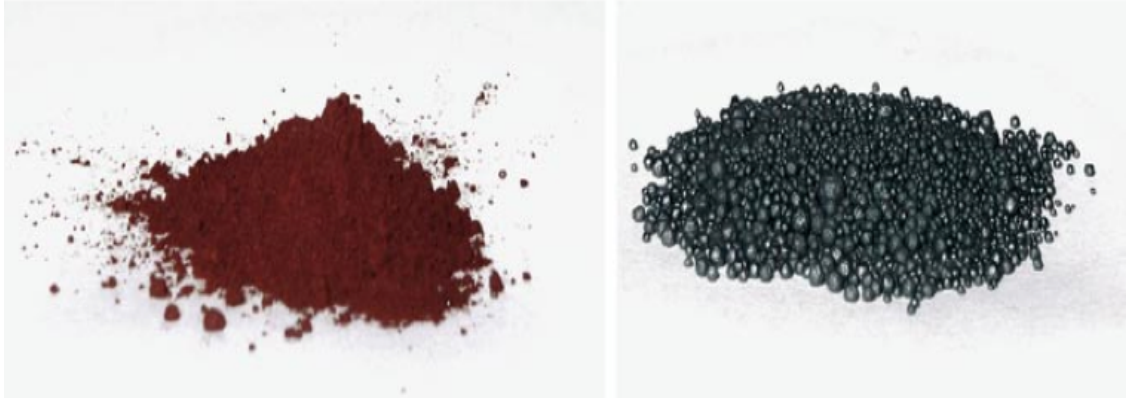


Figura 13. Óxido de hierro obtenido en reactor de tostación por dispersión (izquierda) y en el reactor de lecho fluidizado (derecha)

El reactor de lecho fluidizado opera a temperatura mayor, lo que sinteriza el óxido formando gránulos que tienen un tamaño entre 0.2mm y 2mm (ver figura 13). El óxido de hierro sinterizado tiene una alta pureza y no contiene residuos de cloro.

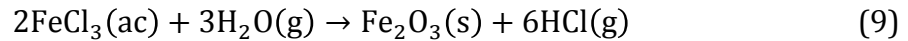
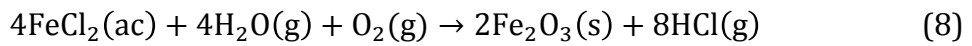
Los productos óxidos son fáciles de almacenar y pueden ser reciclados al proceso de producción de acero o vendidos como materia prima en la producción de pigmentos, refractarios y cerámicos<sup>9</sup>.

Durante el proceso de reciclado, el cloruro de hierro que se encuentra en la solución de desecho del decapado se evapora y se pone en contacto directo con los otros gases y se concentra. Este concentrado de cloruro de hierro se atomiza al reactor de tostación por atomizado o se alimenta al reactor de lecho fluidizado.

A las temperaturas de reacción, entre 600 y 800°C, la solución concentrada de cloruro ferroso se separa en cloruro de hidrógeno y óxido de hierro, mediante el contacto con vapor de agua y oxígeno, de acuerdo a las siguientes reacciones:

---

<sup>9</sup> *Metallurgical Plant and Technology* 1 (2009), pp 52–53



Posteriormente, los gases se separan y se condensan, el ácido clorhídrico concentrado (hasta 20% en peso) se recircula al proceso de decapado y los gases de combustión se limpian y se liberan a la atmósfera, de acuerdo a los parámetros de legislación ambientales del lugar.

### **3.9 Desventajas del proceso de pirohidrólisis**

Debido a que el reciclado del ácido clorhídrico se lleva a cabo con reactivos en fase gaseosa, el proceso tradicional tiene dos grandes inconvenientes:

- La utilización de gas natural como combustible para evaporar la solución, cuyo componente principal es agua.
- La generación de dióxido de carbono como producto de la quema del combustible.

De acuerdo al informe de la CAMIMEX de 2012, la industria siderúrgica se ha visto afectada por la escasez de gas natural en México, ya que el racionamiento del energético se empezó a aplicar en abril del 2012 mediante las "alertas críticas". Dicha escasez obedece a la falta de planeación del gobierno en producción, gasoductos y a la demanda desordenada de Pemex y la CFE.

Ante la escasez de gas natural en México, y específicamente en el sur de Nuevo León, Coahuila y Tamaulipas, Pemex ha solicitado en 126 ocasiones a la industria que recorte su consumo de gas, ocasionando



con ello paros y pérdidas cuantiosas.

Las secretarías de Energía y de Economía (SENER y SE) convocaron a los industriales a una serie de reuniones en las que explicaron el problema e intentaron consensuar soluciones. A continuación, un resumen de los planteamientos:

#### Problema

- Por falta de planeación de Pemex no hay ductos capaces de importar suficiente gas de Texas ni de traerlo de Los ramones, NL, hasta Aguascalientes y de ahí enlazarse con la red de gasoductos del Centro y Occidente.
- Se reinyecta gran cantidad de gas a los pozos para maximizar la extracción de crudo, lo que ha hecho que se reduzca el suministro desde Tabasco.
- Se ha dejado de producir gas en Burgos, ya que el costo de extracción es mayor que el precio del gas en el mercado.
- No hay capacidad suficiente para importar gas desde Reynosa.

#### Soluciones propuestas

- Se ha iniciado la construcción de un ducto que se colocará desde Nuevo León hasta Aguascalientes (dos años).
- Se ha iniciado la ampliación de ductos en Reynosa para aumentar la importación desde Texas(18 meses).
- Se reactivará la extracción en Burgos y aumentará la producción

en el Sureste, en pozos no contaminados con nitrógeno (12 meses).

- Se importará gas natural Licuado (LNG) por Manzanillo a un costo de 18.00 dólares por mmBTU (3 meses).
- Cambiar la regulación para hacer más flexible la compra de gas a Pemex.
- Prorratar el aumento del costo del gas entre los consumidores, incluidos Pemex y CFE.
- Que la Industria utilice combustóleo

#### Posición de la industria

- La Industria no tiene por qué pagar la mala planeación del sector público.
- Pemex se niega a cambiar el gas por combustóleo en Salamanca y Tula, argumentando razones ambientales en estas localidades. Asimismo, la CFE no dará marcha atrás en su conversión a gas natural. Los industriales insisten en que se dé un mayor esfuerzo por parte de las paraestatales.
- La importación de LNG representaría el 10% del total del consumo, lo que se traduciría en un incremento de más de 1.60 dólares por mmbtu en el precio actual.
- El impacto del LNG en el precio del KWH, que representa casi el 40% en la fórmula, se traduciría en un aumento del orden del

30% en las tarifas eléctricas.<sup>10</sup>

Además del problema con el gas natural, la generación de dióxido de carbono genera un gran impacto al medio ambiente. El método alternativo de reciclado de ácido clorhídrico propuesto elimina estos dos inconvenientes.

### **3.10 MÉTODO ALTERNATIVO**

El método alternativo propuesto se basa en el proceso conocido como despojo galvánico, que es una forma de extracción por solventes, para separar el hierro de la solución de desecho del decapado. En este despojo se utiliza el reactivo D2EHPA como extractante y SX 12 octano y M-Xileno como diluyentes.

#### **3.10.1 Extracción por solventes (SX)**

Extracción por solventes es el nombre que se le asigna a un proceso físico-químico o químico de separación, que en general, trae como consecuencia una purificación y concentración en el cual las especies solubles que están en una cierta fase líquida se distribuyen preferencial y selectivamente en una segunda fase, también líquida, siendo ambas fases completamente inmiscibles entre sí.

Desde el punto de vista de su implementación industrial, la extracción por solventes se aplica a tres tipos de procesos:

- La recuperación selectiva de un solo metal.
- La separación conjunta de varios metales.

---

<sup>10</sup> CAMIMEX, *Informe Anual 2013*, pp 81-84.

- La purificación de soluciones.

El proceso de SX, en su esencia, consiste de dos operaciones secuenciales: la de extracción, en que el reactivo extractante orgánico captura el (o los) metal(es) desde la fase acuosa y la descarga del reactivo orgánico, en el que se realiza el proceso inverso y se regenera la capacidad extractiva del reactivo orgánico.

Para el proceso de SX resulta esencial la existencia de una fase orgánica, capaz de extraer la o las sustancias de interés. En general, la fase orgánica esta constituida por un reactivo, que es el responsable químico de las reacciones de extracción y descarga y de un diluyente que actúa esencialmente como medio físico disolvente y portador. El diluyente también puede participar en las reacciones de extracción y descarga, modificando el comportamiento químico del reactivo.

El componente activo de la fase orgánica que interactúa químicamente con el metal es denominado *extractante*. Existen extractantes orgánicos prácticamente para todos los metales.

Para que un extractante pueda ser económicamente aceptable, debe contar con una buena combinación de la mayor parte de las siguientes características:

- Extraer el o los metales deseados con la máxima selectividad posible desde la solución que los contiene.
- Ser descargable hacia una solución desde donde pueda ocurrir, en forma sencilla, la recuperación del metal.

- Ser de fácil regeneración en sus características físico-químicas, para una expedita recirculación a la etapa de extracción.
- Ser lo más inmiscible posible en las soluciones acuosas que contienen el (o los) metal(es) de interés.
- Ser estable a las condiciones del circuito de manera que pueda ser reciclado muchas veces. Para ello debe ser químicamente estable frente al ataque de ambientes ácidos o alcalinos.
- Ser no inflamable, no tóxico, no volátil, no cancerígeno, no contaminante.
- Ser soluble en diluyentes orgánicos económicos o ser capaz de funcionar él mismo como diluyente.
- Cumplir con una capacidad de carga aceptable para lograr una transferencia neta eficaz del metal extraído.
- Cargar y descargar el metal con facilidad, lo bastante rápido como para que los tiempos de mezclado resulten en equipos razonablemente económicos.
- Ser de fácil separación de la fase acuosa, es decir, que su inmiscibilidad sea efectiva y que la separación se logre eficientemente en tiempos razonablemente breves.
- No debe promover emulsiones estables.
- No debe transferir especies nocivas desde la descarga a la extracción y viceversa.

- Debe tener un costo económicamente aceptable.

La extracción de una determinada sustancia se suele medir por el coeficiente de distribución "D", que no es más que la relación entre las concentraciones en condiciones de equilibrio de esa determinada sustancia en la fase orgánica versus la misma en la fase acuosa. Para condiciones fijas de temperatura y presión. Cuanto más cercano a 1 sea el valor de D , más eficiente será la transferencia:

$$D = \frac{\text{Concentración en la fase orgánica que se carga}}{\text{Concentración en la fase acuosa que se extrae}} \quad (10)$$

Para la operación de descarga, la relación anterior se invierte, quedando siempre la fase receptora en el numerador y la fase portadora de la transferencia en el denominador. De esta manera, dado que ahora la fase receptora es la fase acuosa, la expresión para la descarga será:

$$D' = \frac{\text{Concentración en la fase acuosa receptora de la descarga}}{\text{Concentración en la fase orgánica que se descarga}} \quad (11)$$

Para el estudio de un sistema de SX determinado, se utiliza la representación gráfica de las concentraciones que se logran en la fase orgánica y en la fase acuosa, en condiciones de equilibrio químico, lo que se conoce como una curva isoterma de distribución.

Las isotermas de distribución pueden ser de extracción o de descarga. En ambos casos, se acostumbra colocar la concentración de la fase receptora en el eje de las ordenadas, dejando en el eje de las abscisas la concentración de la fase portadora de la transferencia (ver figura 14).

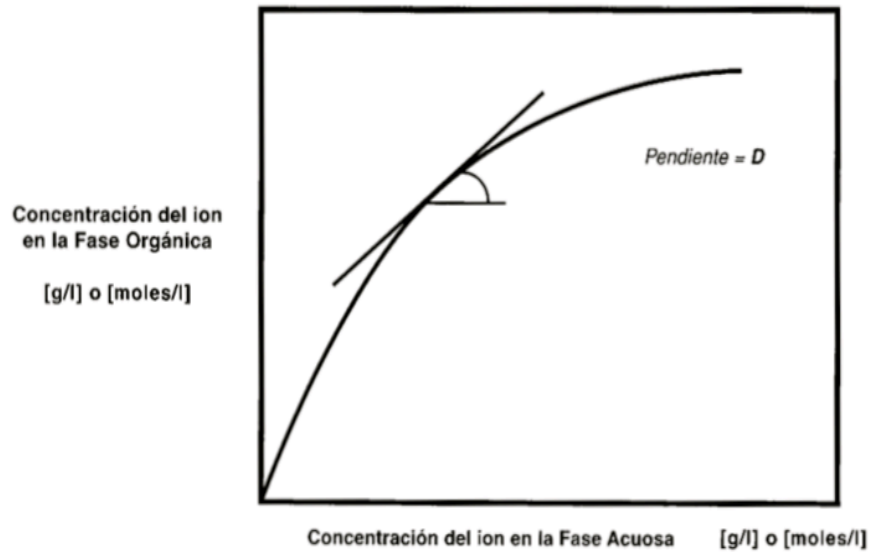
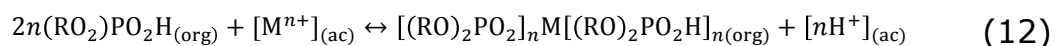


Figura 14. Curva isoterma de distribución entre una fase acuosa y una fase orgánica

En general, se puede decir que existen cinco clases o tipos de reactivos orgánicos, que sirven como extractantes para metales o complejos metálicos, caracterizados por la estructura, el mecanismo de extracción y por la especie metálica extraída. Estos tipos de extractante son: Quelante, ácido orgánico, sustitución del ligante, extracción neutra o solvatante y con formación de par iónico.

El reactivo que se usa en la simulación del método alternativo es el D2EHPA, el cual es del tipo ácido orgánico. La química de los extractantes de este tipo tiene algunas características que los asemejan a los quelantes y algunos que los asemejan a los extractantes por solvatación.

La reacción de extracción de un metal ( $M^{n+}$ ) con el ácido di-2-etil-hexil-fosfórico (D2EHPA) que se muestra a continuación, ilustra este comportamiento:



Los reactivos que pertenecen a esta categoría son los ácidos organofosfóricos, los ácidos fosfónicos y fosfínicos, sus respectivos derivados mono- y di-tio-, los ácidos organosulfónicos y los ácidos carboxílicos.

Las características generales de los extractantes de este tipo son:

- Muestran menos selectividad que los extractantes quelantes.
- Pueden promover emulsiones estables con soluciones alcalinas.
- Operan sobre la base de un ion hidrógeno cíclico, similar a los reactivos quelantes.
- Sus cinéticas de extracción son normalmente muy rápidas.
- Estos reactivos, en general como clase, no son muy difíciles de producir y por lo tanto están disponibles en cantidades comerciales a un costo razonable.

En la figura 15 se puede observar las curvas isotermas de extracción de distintos metales dependiendo del pH al que se encuentre la solución con el reactivo D2EHPA.



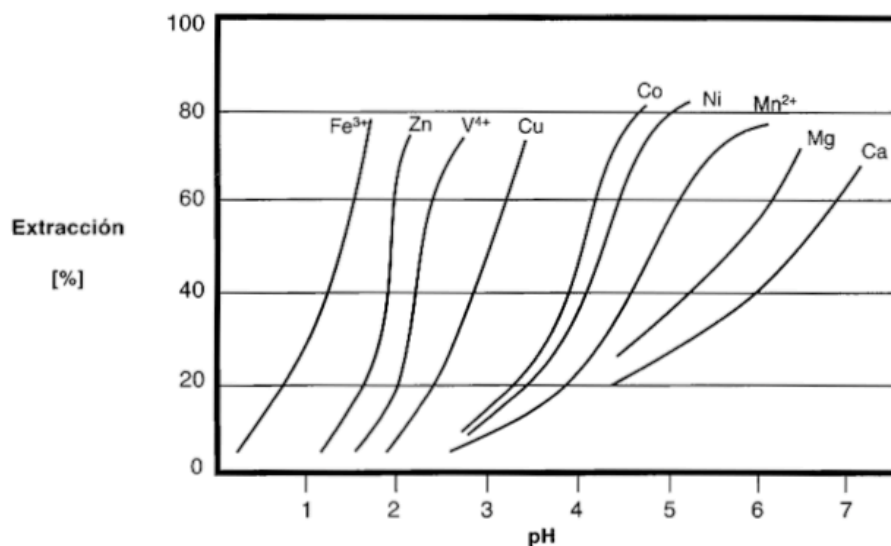


Figura 15. Curvas isotérmicas de extracción para diversos metales con el extractante D2EHPA

Como se describió al inicio, en un circuito de SX la fase orgánica está conformada por hasta tres componentes: el extractante, el diluyente y algún modificador.

El diluyente se usa, por un lado, para reducir la viscosidad de la fase orgánica permitiendo que fluya fácilmente y, también, para reducir la excesiva concentración del extractante orgánico activo y, de esta manera, poder adecuar la concentración de dicho extractante con el contenido de metal de solución de lixiviación. El diluyente es, por lo general, el componente de la fase orgánica que está presente en mayor proporción dentro de ella.

Un buen diluyente debería de cumplir con la mayoría de las siguientes características:

- Solubilizar al extractante y al complejo organometálico formado por la reacción del metal con el extractante.
- Ser insoluble en fase acuosa.

- Tener baja viscosidad y una densidad adecuada para favorecer la separación de fases y reducir los arrastres de una fase a la otra.
- Tener una pureza adecuada y estar libre de componentes extraños, con el objeto de minimizar la formación de borras.
- Ser químicamente estable bajo todas las condiciones del circuito.
- Tener un punto de inflamación de 25°C o más por encima de la temperatura más alta prevista para la operación del circuito SX.
- Tener bajas pérdidas por evaporación.
- No interferir perjudicialmente en la química de las reacciones de extracción y descarga del metal.
- Estar disponible con facilidad en grandes cantidades y a bajo costo.

Además del extractante y el diluyente, la fase orgánica puede contener modificadores. Éstos alteran el comportamiento de un determinado reactivo de la extracción y pueden tener diferentes propósitos o funciones, como:

- Intervienen desplazando los equilibrios de extracción y descarga
- Actúan sobre la separación de fases, facilitando la coalescencia y disminuyendo los arrastres.

- Controlan la generación de borras y/o terceras fases, favoreciendo la solubilidad del complejo organometálico en la fase orgánica cargada.
- Estabilizan la molécula del reactivo, permitiendo su utilización indefinida al reducir su degradación.

### ***3.10.2 Despojo Galvánico***

El despojo galvánico es una técnica desarrollada a partir del proceso de extracción por solventes, su principal aplicación es la eliminación eficiente de hierro de las soluciones en el proceso hidrometalúrgico del zinc.

Se lleva a cabo mediante dos etapas: la etapa de cargado de la fase orgánica (que ocurre de la misma forma que en el proceso de extracción por solventes) y la etapa de despojo.

Dependiendo de la fase de contacto, la etapa de despojo puede realizarse de dos formas distintas: simultánea o separada.

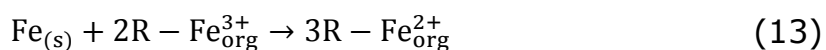
El aspecto único del despojo galvánico es la utilización de un metal como reductor directamente en el solvente orgánico. Otra ventaja de este proceso es la velocidad relativamente alta que se obtiene.

Cuando un ion metálico es difícil de extraer, se prefiere usar el proceso de despojo galvánico ya que este incorpora una fuerza motriz electroquímica que complementa a la fuerza química con la que cuenta la extracción. Por ejemplo, el ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es difícil de extraer del D2EHPA, aún con la utilización de ácidos fuertes, sin embargo, el ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) se extrae relativamente fácil, un pH 2

es suficiente para realizar la extracción.

Si existe una diferencia de potencial electroquímico entre un par metal/ion en el solvente orgánico, teóricamente sucederá una reacción. El metal más activo reducirá al metal iónico más noble en la solución.

Para la reducción de hierro utilizando chatarra de acero o hierro metálico, la fuerza motriz proviene de la diferencia de potencial entre el hierro metálico y los dos estados de oxidación ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ). La reacción que se lleva a cabo con la reducción del ion férrico y el hierro metálico puede plantearse de la siguiente manera:



Como se indica en la reacción, un mol de ion metálico de hierro o acero reducirá dos moles de ion férrico a ion ferroso (teóricamente) para generar el valor ideal estequiométrico de uno.

El valor real que se obtiene en la práctica es mayor debido a reacciones secundarias no productivas, en particular la reacción de evolución de hidrógeno. Las condiciones de operación requeridas para minimizar el número estequiométrico o la cantidad de hierro sólido que se usa como reductor se pueden determinar experimentalmente.

## **4 PROCEDIMIENTO**

### **4.1 SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS**

Para poder comparar el procedimiento de reciclado de ácido clorhídrico que se propone en esta tesis con el procedimiento tradicional de pirohidrólisis en un reactor de lecho fluidizado se realizó la simulación de ambos procesos en el programa comercial METSIM.

Con el programa METSIM, primero se seleccionan los elementos químicos que estarán presentes en el proceso y a continuación se indican los compuestos, tomando en cuenta la fase en la que serán requeridos.

Para diseñar el diagrama de flujo del proceso, se colocan los reactores en el orden en el que se llevarán a cabo las operaciones unitarias y se conectan mediante líneas que trasladarán los productos de un reactor a otro, además se indican las líneas que alimentarán reactivos o combustibles y eliminarán productos de los reactores a lo largo del proceso.

Posteriormente se definen las reacciones que se llevarán a cabo en cada reactor y todo el proceso a detalle, en ocasiones la cuantitividad de las reacciones debe ser definida con índices dependiendo del proceso. Además, si se requiere, se añaden controles de ingreso de reactivos o de liberación de productos.

Finalmente, se ejecuta la simulación, ésta realizará iteraciones hasta alcanzar la convergencia, en caso de no alcanzarla el programa indicará los errores. De ser necesario se afinan detalles buscando

resolver los errores que se hayan señalado y que las entradas y las salidas del balance elemental sean iguales.

#### **4.2 DETERMINACIÓN DE LA BASE DE CÁLCULO**

De acuerdo a los informes de CAMIMEX y CANACERO, la producción de acero laminado en caliente en México en el año 2011 fue de 15,793 miles de toneladas.

La empresa AHMSA produce el 21% de acero en el país, por lo que se puede estimar que la producción de acero laminado en caliente por AHMSA durante el 2011 fue de 3316.56 miles de toneladas.

Considerando los datos de producción anual mencionados, en ambas simulaciones se realiza el decapado de 378599 kg de acero por hora. Dicho acero al carbón contiene 0.37% de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) lo que equivale a 1400.82kg del óxido por hora.

El decapado se lleva a cabo con una solución que contiene el 20% de ácido clorhídrico. Después del decapado se separa el acero limpio de las soluciones que contiene cloruro ferroso, ácido clorhídrico y agua.

#### **4.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PIROHIDRÓLISIS**

La pirohidrólisis es la forma más utilizada de manera industrial a nivel mundial para el reciclado de ácido clorhídrico y por lo tanto el proceso a simular con el cual sería más adecuado comparar el método alternativo.

Primero, se seleccionan los elementos químicos involucrados, para esta simulación se utilizó: hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno,

cloro y hierro. Posteriormente se seleccionan los compuestos, especificando también su fase, que para la simulación de lecho fluidizado fueron:

Tabla 1. Elementos, compuestos y fases para la simulación de lecho fluidizado

Compuesto		Fase
Nombre	Fórmula	
Hierro	Fe	Sólido inorgánico
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Agua	H <sub>2</sub> O	Líquido inorgánico
Ácido clorhídrico	HCl	
Cloruro ferroso	FeCl <sub>2</sub>	
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Gas
Oxígeno	O <sub>2</sub>	
Vapor de agua	H <sub>2</sub> O	
Metano	CH <sub>4</sub>	
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	
Cloruro de hidrógeno	HCl	
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	

En el diagrama de flujo se usaron cinco reactores: en el primero se lleva a cabo el decapado, después se colocan: un separador de fases,

el reactor de lecho fluidizado donde se lleva a cabo la pirohidrólisis, un condensador y otro separador de fases (ver figura 16).

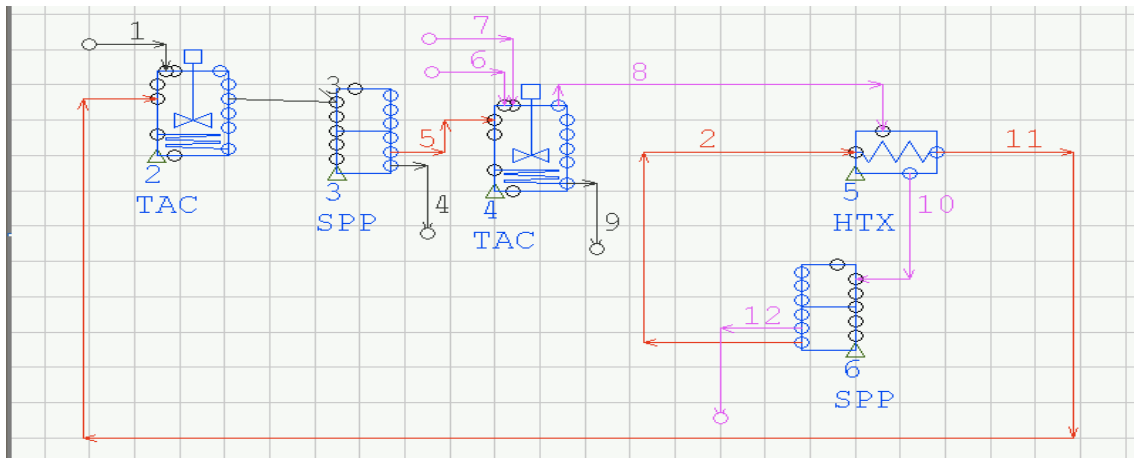


Figura 16. Diagrama de flujo de la simulación de pirohidrólisis en lecho fluidizado

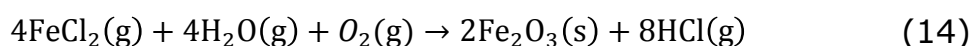
El reactor de lecho fluidizado utiliza gas natural como combustible para calentar y evaporar la solución producto del decapado. El gas natural tiene la siguiente composición porcentual de acuerdo a la empresa Gas Natural Fenosa:

Tabla 2. Composición del gas natural FENOSA

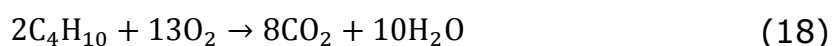
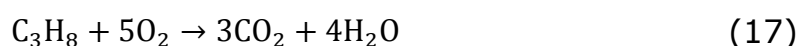
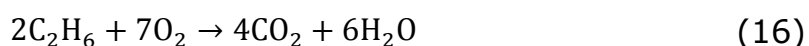
Compuesto	Composición (%)
Metano	81.86
Etano	11.61
Propano	1.92
Butano	0.45
Nitrógeno	0.90
Dióxido de carbono	3.18



En esta simulación se alimenta la solución acuosa producto del decapado y aire al reactor de lecho fluidizado, donde el oxígeno reacciona con el cloruro ferroso y el agua para formar óxido de hierro y ácido clorhídrico, como lo expresa la siguiente reacción:



La combustión de los gases contenidos en el gas natural produce dióxido de carbono y agua, como se muestra a continuación (los reactivos y los productos se encuentran en fase gaseosa):



Del reactor de lecho fluidizado se extrae el óxido de hierro y los gases que se produjeron (agua, dióxido de carbono, cloruro de hidrógeno), además del nitrógeno que ingresó en el aire.

Estos gases se llevan a un condensador donde se obtiene el ácido clorhídrico y se condensa una fracción de agua correspondiente al inverso de la cantidad de agua producida en las reacciones de combustión y de reducción del hierro.

Posteriormente se separan las fases líquidas (ácido clorhídrico) de las gaseosas (dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno). El ácido clorhídrico es recirculado al proceso de decapado y los gases se liberan a la atmósfera.

#### 4.4 SIMULACIÓN DEL MÉTODO ALTERNATIVO

Esta simulación propone una alternativa de reciclaje de ácido clorhídrico en la que se utiliza el proceso de despojo galvánico. El proceso se puede separar en tres etapas:

- Decapado
- Extracción por solventes y despojo galvánico
- Piroconversión

Los elementos seleccionados para la simulación son: hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, cloro y hierro. Y sus compuestos son, indicando también su fase, se muestran en la tabla 3.

En el diagrama de flujo de esta simulación se utilizaron 11 reactores, nuevamente se comienza con el reactor en el que se lleva a cabo el decapado y un separador de fases. Posteriormente el reactor en el que se convierte el cloruro ferroso a cloruro férrico y los reactores de extracción y despojo galvánico. Finalmente, el conjunto de reactores en el que se realiza la cristalización y piroconversión para obtener el óxido de hierro (ver figura 17).

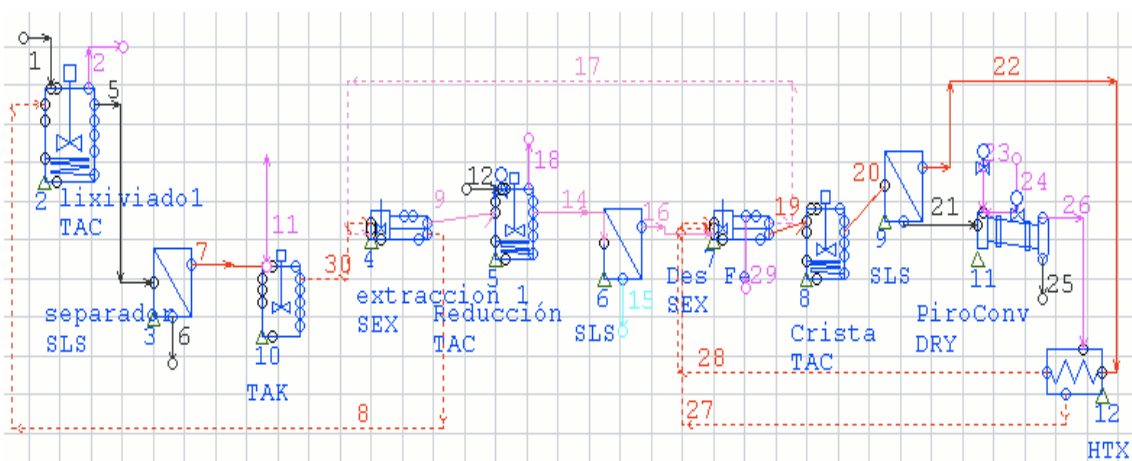


Figura 17. Diagrama de flujo de la simulación del proceso alternativo

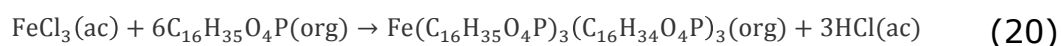
Tabla 3. Elementos, compuestos y fases para la simulación del método alternativo

Compuesto		Fase
Nombre	Fórmula	
Hierro	Fe	Sólido
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cloruro ferroso tetrahidratado	FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	
Agua	H <sub>2</sub> O	Líquido inorgánico
Ácido clorhídrico	HCl	
Cloruro ferroso	FeCl <sub>2</sub>	
Cloruro férrico	FeCl <sub>3</sub>	
Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Líquido orgánico
M-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	
Ácido di(2-etilhexil) fosfórico	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	
Triacidodi(2-etilhexil) fosfóricotрифосфатоди(2-etilhexil)hierro	Fe(C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P) <sub>3</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> P) <sub>3</sub>	
Diacidodi(2-etilhexil) fosfóricodifosfatodi(2-etilhexil) hierro	Fe(C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P) <sub>2</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> P) <sub>2</sub>	
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Gas
Oxígeno	O <sub>2</sub>	
Vapor de agua	H <sub>2</sub> O	
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	
Cloruro de hidrógeno	HCl	

Después del decapado las soluciones producto se trasladan al reactor en el que el cloruro ferroso se transforma a cloruro férrico. Para llevar a cabo esta conversión, se alimenta un reactor con las soluciones producto del decapado y aire. De esta forma el oxígeno y el ácido clorhídrico remanente reaccionan con el cloruro ferroso y forman cloruro férrico y agua:

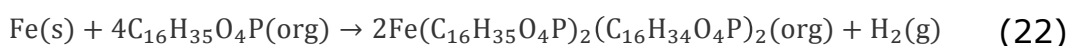
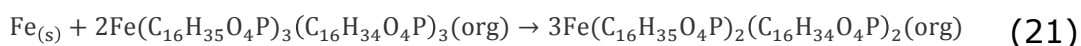


Posteriormente se utiliza ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) como extractante que reacciona con el cloruro férrico de acuerdo a la siguiente reacción:



El ácido clorhídrico se separa del compuesto orgánico y se recircula al proceso de decapado.

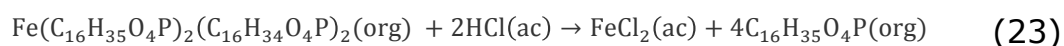
En el siguiente reactor se agrega hierro metálico (chatarra de acero) que funciona como reductor de acuerdo a las siguientes reacciones:



De acuerdo a datos experimentales, el índice estequiométrico que se usó para simular el proceso alternativo es de 3.5.

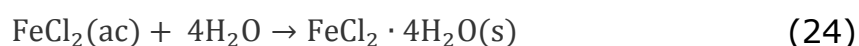
Después de estas reacciones hay un reactor de separación de fases que sirve como control, que separaría el contenido metálico de la fase orgánica si el hierro se estuviera agregando en exceso.

Posteriormente se realiza la descarga, donde el ácido clorhídrico reacciona con el orgánico formando cloruro ferroso y ácido di(2-etilhexil) fosfórico (el ácido clorhídrico que se utiliza para la reacción proviene de una corriente recirculada desde el final del proceso) :



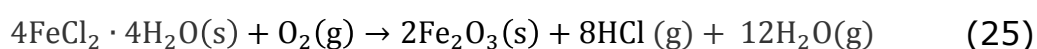
Los productos orgánicos de esta reacción se recirculan al reactor donde se lleva a cabo la extracción.

Una fracción de cloruro ferroso se cristaliza, esta fracción corresponde a la cantidad de hierro extraída de la solución producto del decapado más el hierro añadido como reductor, de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente se separan los componentes sólidos (cloruro ferroso tetrahidratado) de los líquidos (agua, cloruro ferroso y ácido clorhídrico)

El cloruro ferroso tetrahidratado se traslada a otro reactor donde reacciona con oxígeno y forma óxido de hierro, genera también cloruro de hidrógeno y vapor de agua:



Finalmente los productos gaseosos se condensan y se realimentan al despojo junto con los productos acuosos que se habían separado del cloruro ferroso tetrahidratado.

## 5 RESULTADOS

A continuación se presentan los datos más importantes para el análisis y comparación de los métodos de reciclado, obtenidos mediante las simulaciones:

### 5.1 SOLUCIONES ANTES Y DESPUÉS DEL DECAPADO

Tabla 4. Concentraciones de los compuestos en la soluciones acuosas

Proceso	Etapa	Compuesto	Concentración (%)
Convencional	Antes del decapado	HCl	20.00
		Después del decapado	HCl
	Después del decapado	FeCl <sub>2</sub>	17.69
Alternativa	Antes del decapado	HCl	19.15
		FeCl <sub>3</sub>	3.02
	Después del decapado	HCl	7.09
		FeCl <sub>2</sub>	17.31
		FeCl <sub>3</sub>	2.69

En esta tabla 4 se puede observar que ambas simulaciones logran concentraciones similares después del proceso de reciclado lo que sugiere que ambas son eficientes.

La solución que se recircula al decapado en el método alternativo contiene cloruro férrico, puesto que la extracción no se lleva a cabo al 100%, sin embargo, esta concentración de cloruro férrico no afecta el proceso de decapado ya que es bastante baja.

En el caso de la simulación de lecho fluidizado, se recuperan 15588.9 litros por hora de la solución para decapar, mientras que en el método alternativo se recuperan 16715.3 litros por hora.

Es también importante mencionar que no se analizan las soluciones del orgánico, en el caso del método alternativo, debido a que los reactivos orgánicos se recirculan al proceso y no existen pérdidas ni diluciones de los mismos.

## 5.2 CONSUMO Y PRODUCCIÓN DE GASES

En la siguiente tabla se muestra la cantidad de gases que ingresan y egresan por hora en cada uno de los procesos.

Tabla 5. Insumos y productos gaseosos (normales)

Proceso	Gas	Consumo Neto (m <sup>3</sup> /hora)	Producción Neta (m <sup>3</sup> /hora)
Convencional	Aire	17032.45	
	Gas natural	1600.27	
	CO <sub>2</sub>		1733.29
	H <sub>2</sub> O		3284.72
	N <sub>2</sub>		13459.97
	TOTAL	18632.72	18477.97
Alternativa	Aire	2070.78	
	H <sub>2</sub>		791.82
	H <sub>2</sub> O		4234.28
	N <sub>2</sub>		623.62
	TOTAL	2070.78	5649.72

Los datos más relevantes para esta tesis de la tabla 5 son: la cantidad de gas natural que ingresa y el dióxido de carbono que se desecha en el proceso recuperación por pirohidrólisis, puesto que el gas natural es el insumo principal en el proceso y el dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero cuya emisión contamina la atmósfera.

### 5.3 CONSUMO Y PRODUCCIÓN DE COMPONENTES SOLIDOS

Tabla 6. Insumos y productos sólidos

Proceso	Componente	Consumo (Kg/hora)	Producción (Kg/hora)
Convencional	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2101.22
Alternativa	Chatarra	2571.92	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5778.38

En esta tabla se puede comparar la producción del óxido de hierro en ambos procesos. El proceso alternativo produce mucho más óxido de hierro (cerca del doble).

Además el insumo principal del proceso alternativo es la chatarra de acero, que se utiliza durante el despojo galvánico. Es debido a esta chatarra que la producción de óxido de hierro se duplica.



## **6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

El objetivo principal de esta tesis es demostrar que hay un proceso más amigable con el medio ambiente que puede ser usado para el reciclado de las soluciones de decapado y generar no solo ganancias económicas, si no también disminuir el impacto ecológico generado por la industria siderúrgica.

Primero, hay que recalcar la importancia económica y ambiental del reciclado, estos procesos permiten la reutilización de los reactivos los cuales son peligrosos y dañinos para la salud y el medio ambiente, no pueden ser desechados directamente, sino que tienen que ser almacenados o neutralizados, para lo que se consumen otros reactivos, lo cual en ambos casos implica un gasto extra.

### **6.1 COMPARACIÓN ENTRE LAS CORRIENTES QUE CONTIENEN EL PRODUCTO DE DECAPADO**

En el caso de la simulación del lecho fluidizado se utilizó la corriente 5 (ver fig. 16) como base de cálculo y en la simulación de la alternativa se utilizó la corriente 7 (ver fig. 17), estas corrientes son en ambos casos las que tienen las soluciones producto del decapado después de la separación de fases. Ambas corrientes tienen  $15.4\text{m}^3/\text{hora}$  de flujo y la concentración de las soluciones corresponde a la reportada por la industria y a otras referencias de consulta.

Es importante corroborar que los datos obtenidos sean cercanos a la realidad, para de este modo saber que los otros resultados correspondientes a otros compuestos serán también muy aproximados a lo que sucedería si se implementara cualquiera de estos dos procesos.

## 6.2 INCONVENIENTES DEL PROCESO DE PIROHIDRÓLISIS

La pirohidrólisis tiene dos grandes inconvenientes: el consumo de gas natural y la producción de dióxido de carbono. Debido a que se consume energía para calentar y evaporar todas las soluciones y que éstas puedan reaccionar. La combustión de gas natural genera dióxido de carbono.

### 6.2.1 Consumo de gas natural

Actualmente, los países desarrollados buscan la mayor independencia de los productos del petróleo (ver figuras 18 y 19). Aunque México es un país petrolero, éste es un recurso no renovable y su precio es inversamente proporcional a su abundancia, por lo que conforme empiece a escasear su precio se elevará de forma exponencial. Siguiendo esta tendencia (ver figura 20), conforme pase el tiempo este proceso será menos rentable.

Consumo de energía de combustibles fósiles (% del total de energía)

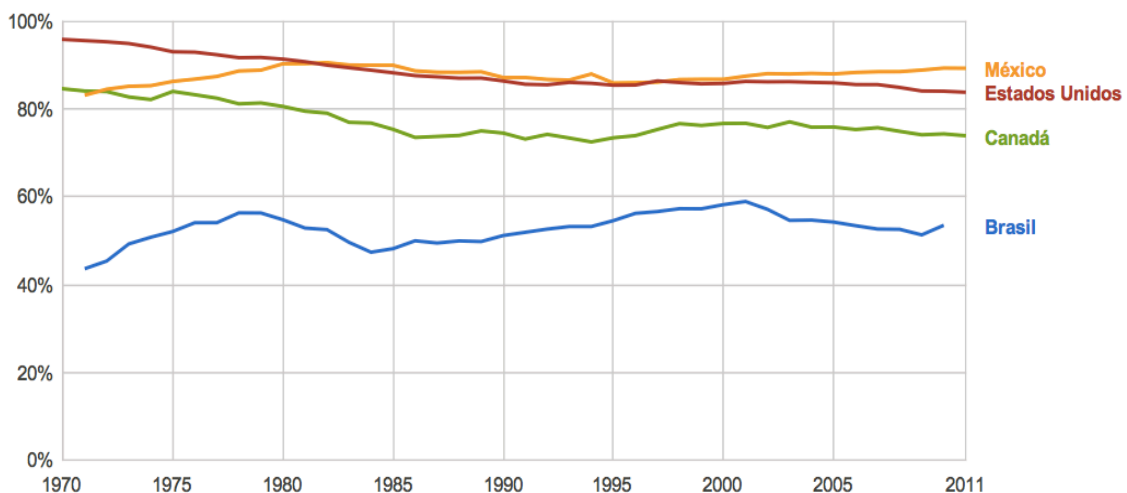


Figura 18. Consumo nacional VS consumo de otros países de América de gas natural.

## Consumo de energía de combustibles fósiles (% del total de energía)

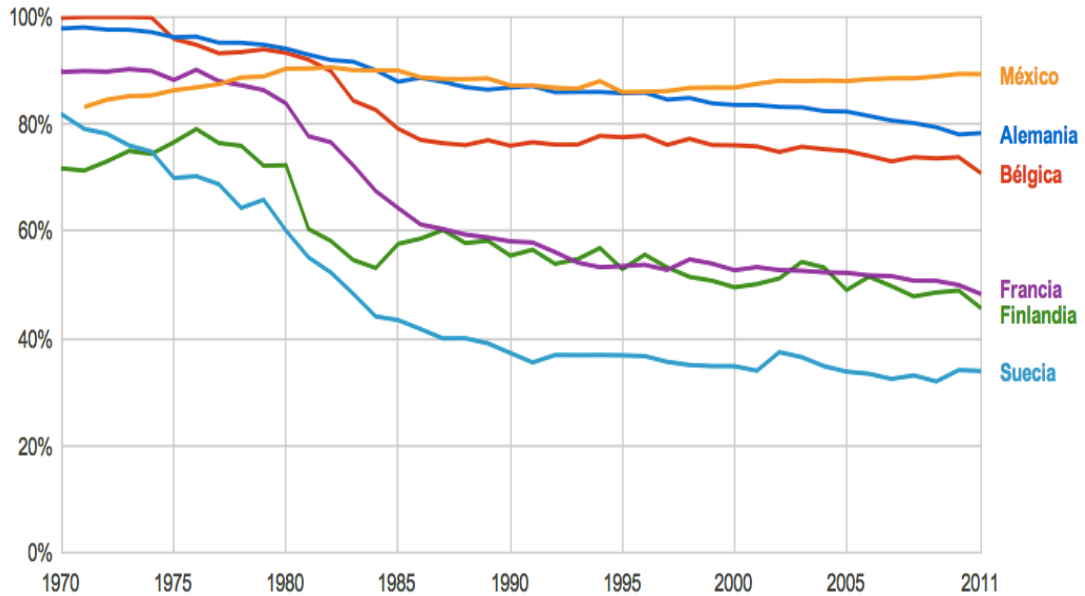


Figura 19. Consumo nacional VS consumo de países en Europa de gas natural.

Datos obtenidos del Banco Mundial

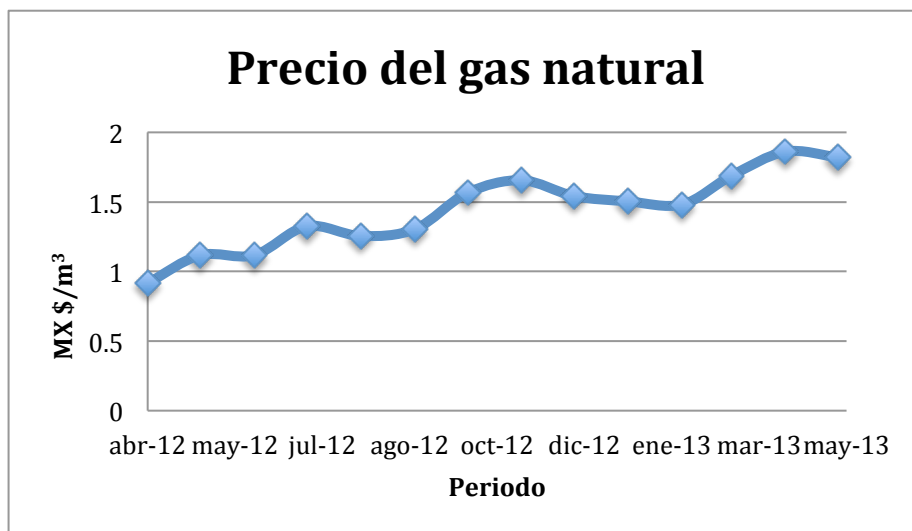


Figura 20. Precio del Gas Natural

De acuerdo al Servicio Geológico Mexicano, el costo actual del gas natural (mayo de 2013) es de 1.82 pesos/m<sup>3</sup> por lo que el consumo constante de 1600.27m<sup>3</sup>/hora costaría:

Tabla 7. Costo del consumo de gas natural

	Hora	Día	Semana	Año
Consumo (m <sup>3</sup> )	1,600.27	38,406.48	268,845.36	14,018,365.20
Costo (pesos)	2,915.63	69,975.15	489,826.08	25,540,931.38

### 6.2.2 *Consumo energético para evaporar los licores de decapado*

La función del consumo de gas natural es calentar la solución, lo que resulta ser un gran gasto puesto que la mayor parte de esta solución es agua. En una hora se calientan 3335.6232 kg de cloruro ferroso, 14043.058 kg de agua y 1473.2383kg de cloruro de hidrógeno.

Para hacer una aproximación (no se toman en cuenta pérdidas de energía del reactor al entorno) de cuánta energía se requiere para calentar, evaporar y alcanzar la temperatura de reacción (800°C), se deben de tomar en cuenta los calores específicos y latentes de los compuestos. A continuación se presentan estos cálculos:

El calor específico del cloruro ferroso en fase líquida, es:

$$C_p = 18.94 + 2.08 \times 10^{-3} T - 1.17 \times 10^{-5} T^2 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \quad (26)$$

Por lo que para elevar la temperatura de un mol de cloruro ferroso desde 25°C (298K) hasta 677°C (950K), que es su temperatura de evaporación, se requieren:

$$q_1 = \int_{T=298}^{T=950} (18.94 + 2.08 \times 10^{-3} T - 1.17 \times 10^{-5} T^{-2}) dt = 12945.2 \text{ cal} \quad (27)$$

El calor necesario para evaporar un mol de cloruro ferroso es:

$$q_2 = 10300 \text{ cal} \quad (28)$$

El calor específico del cloruro ferroso en fase gaseosa es:

$$C_p = 24 \text{ cal/mol K} \quad (29)$$

Por lo que para elevar la temperatura de 677°C (950K) a 800°C (1073K) de un mol del compuesto se requieren:

$$q_3 = \int_{T=950}^{T=1073} (24) dt = 3001.2 \text{ cal} \quad (30)$$

Por lo tanto, para elevar la temperatura de un mol de cloruro ferroso desde 25°C hasta 800°C se necesitan:

$$q_1 + q_2 + q_3 = 12945.2 \text{ cal} + 10300 \text{ cal} + 3001.2 \text{ cal} = 26246.4 \text{ cal} \quad (31)$$

Un mol de cloruro ferroso tiene una masa de 126.753g, por lo que 3335.6232 kg equivalen a 26315.9 mol de este compuesto. Por lo tanto para evaporar esta cantidad de cloruro ferroso se requiere de 690.67 Mcal.

En el caso del agua, el calor específico de la fase líquida es de

$$C_p = 18.03 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \quad (32)$$

Por lo que para aumentar la temperatura desde 25°C hasta 100°C se necesitan:

$$q_4 = \int_{T=298}^{T=373} (18.03) dt = 1352.25 \text{ cal} \quad (33)$$

Para evaporar un mol de agua, el calor latente es de:

$$q_5 = 9702 \text{ cal} \quad (34)$$

El calor específico del agua en fase gaseosa es:

$$C_p = 18.94 + 2.08 \times 10^{-3} T - 1.17 \times 10^{-5} T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \quad (35)$$

Por lo que para elevar la temperatura del vapor de agua desde 100°C hasta 800°C se requieren:

$$q_6 = \int_{T=373}^{T=1073} (7.17 + 2.56 \times 10^{-3} T + 8 \times 10^{-3} T^{-2}) dt = 6328.61 \text{ cal} \quad (36)$$

Para elevar la temperatura de un mol de agua desde 25°C hasta 800°C se necesitan:

$$q_4 + q_5 + q_6 = 1352.25 \text{ cal} + 9702 \text{ cal} + 6328.61 \text{ cal} = 17382.9 \text{ cal} \quad (37)$$

Un mol de agua tiene una masa de 18.015g, por lo que 14043.058 kg equivalen a 779520.3 mol de este compuesto. Por lo tanto para evaporar esta cantidad de agua se requiere de 13550.03 Mcal.

Finalmente, el calor específico del cloruro de hidrógeno es:

$$C_p = 6.34 + 1.10 \times 10^{-3} T + 26 \times 10^3 T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \quad (38)$$

Por lo que para elevar la temperatura del cloruro de hidrógeno desde 25°C hasta 800°C se requieren:

$$q_7 = \int_{T=298}^{T=1073} (6.34 + 1.10 \times 10^{-3} T + 26 \times 10^3 T^{-2}) dt = 5560.91 \text{ cal} \quad (39)$$

Un mol de cloruro de hidrógeno tiene una masa de 36.46g, por lo que 1473.238 kg equivalen a 40407 mol de este compuesto. Por lo tanto, para evaporar esta cantidad de cloruro de hidrógeno se requiere de 224.7 Mcal.

Por lo tanto, para calentar toda la solución hasta 800°C se necesitan de 14465.40 Mcal por hora.

A continuación se resumen los datos obtenidos en cuanto al consumo de energía por hora:

Tabla 8. Consumo energético para evaporar los licores de decapado

Compuesto	Masa (kg)	Energía requerida (Mcal)	Porcentaje de la energía total
Cloruro de hidrógeno	1473.2383	224.70	1.55
Cloruro ferroso	3335.6232	690.67	4.77
Agua	14043.058	13550.03	93.68
TOTAL	18851.92	14465.40	100

En la tabla 8 se puede observar que la mayor parte de la energía que se obtiene de quemar el gas natural se utiliza para evaporar agua. El vapor de agua no tiene ninguna función ni se utiliza en alguna reacción, es simplemente, liberado a la atmósfera. Por lo que el calentar y evaporar el agua es un gasto innecesario.

### **6.2.3 Producción de dióxido de carbono**

La otra desventaja de este proceso es la producción de dióxido de carbono, en este proceso se producen 3174.97 kg de CO<sub>2</sub>/hora, lo que equivale a una huella de carbono de 27812.74 tCO<sub>2</sub>/año.

Entidades no gubernamentales proponen reducir el impacto de la huella de carbono plantando árboles. De acuerdo al libro "Sumideros Naturales de CO<sub>2</sub>" uno de los árboles que mayor CO<sub>2</sub> consumen es el Pinus halepensis (Pino carrasco) con 48.870 kg CO<sub>2</sub>/año. Por lo que se necesitarían 569,117 pinos para contrarrestar la huella de carbono. Tomando en cuenta que los pinos se siembran con una densidad de 1000 pinos/hectárea, la huella ecológica de estas emisiones es mayor a 569 hectáreas al año.

También existe una propuesta de "bonos ecológicos" en la que aquellos países que no reduzcan adecuadamente sus emisiones de gases de efecto invernadero, de acuerdo al protocolo de Kioto, deberán de pagar a los países cuyas emisiones sean bajas, por lo que el reducir la contaminación no es solo un acto de consciencia. Podría generar ganancias extra o evitar gastos.

## **6.3 CONSUMO DE CHATARRA EN EL PROCESO ALTERNATIVO**

Por otro lado el proceso alternativo tiene como insumo la chatarra de acero, que podría ser visto como un gasto extra y tiene un costo casi



cuatro veces mayor al del gas natural, sin embargo, el uso de esta chatarra aumenta la producción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El proceso alternativo produce casi 3 veces más óxido que el proceso de lecho fluidizado.

El reciclado de la chatarra es un proceso ya ampliamente difundido y que se realiza de manera cotidiana en la industria acerera. Normalmente se realiza mediante la fundición de la misma y la incorporación de la chatarra como materia prima en la producción de acero.

En el proceso de extracción con solventes propuesto, el reactivo (D2EHPA) puede realizar la extracción de otros metales que podrían ser considerados como impurezas y así no solo utilizar el tipo más barato de chatarra, si no también se podría llevar a cabo la recuperación de otros metales.

### ***6.3.1 Posible optimización del proceso alternativo***

El índice estequiométrico que se tomó en cuenta para el despojo galvánico es de 3.5, este valor indica la relación que existe entre la cantidad de reductor que se consume y la cantidad de reductor que se utiliza para reducir al ion férrico, entre más cercano a 1 sea hay una mayor eficiencia del consumo del reductor, esto podría lograrse si se encontraran las condiciones de operación óptimas para realizar el despojo, lo que daría como resultado un menor consumo de chatarra para la producción del óxido de hierro. Dichas condiciones de operación se pueden determinar experimentalmente.

Además, en el proceso alternativo se genera gas hidrógeno, que de acuerdo a las últimas tecnologías podría ser almacenado y vendido para su uso como combustible.

#### 6.4 COMPARACIÓN DEL COSTO DE INSUMOS Y GANANCIAS

A continuación se presentan los gastos anuales del consumo de chatarra y gas natural durante los procesos y las ganancias representadas por la venta de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menos el costo del insumo.

El precio de un kilogramo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es de \$1.95, mientras que el precio de la chatarra es de \$3.5.

Tabla 9. Comparación de costos y ganancias anuales

PROCESO	ETAPA	Costo/ Ganancia
Convencional	Producción de $\text{Fe}_2\text{O}_3$	35,893,040.04
	Consumo de gas natural	25,540,931.38
	NETO	10,352,108.66
Alternativo	Producción de $\text{Fe}_2\text{O}_3$	98,706,287.16
	Consumo de chatarra	79,019,536.34
	NETO	19,686,750.82

Como se puede observar en la tabla 9, las ganancias generadas por el proceso alternativo son cerca de 2 veces mayores a las generadas

por el proceso tradicional, por lo que el proceso alternativo resulta potencialmente más rentable.

Para tener una evaluación completa de la rentabilidad del proceso alternativo sería necesario tomar en cuenta otros costos como: costo de operación, gastos de inversión, personal requerido, amortización del equipo, etc. Sin embargo, como una primera evaluación del proceso en esta tesis solo se contrastan los costos de materia prima y combustible contra las ganancias obtenidas mediante la producción del óxido de hierro.

## **7 CONCLUSIONES**

1. De acuerdo a los resultados obtenidos en las simulaciones, el proceso alternativo es un proceso más amigable con el medio ambiente ya que no produce gases de efecto invernadero y no requiere el uso de combustibles fósiles no renovables.
2. Evaluando el costo de la materia prima y las ganancias obtenidas por la producción de óxido de hierro, el proceso alternativo resulta rentable. Las ganancias generadas resultan mayores que las del proceso tradicional.

## 8 BIBLIOGRAFÍA

Barrera, J.A., Hernández, J.B., Ingalls, A., O'Keefe, T.J. & Ortega, A., (I. Gaballah, B. Mishra, R. Solozabal & M. Tanaka, editores) *Hematite production from a zinc electrolyte by galvanic stripping and pyroconversion*. Proceedings of the Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS 2004. TMS. vol II, p 1921-1932, (2004)

Beck, M., Wirtz, S., Scherer, V. & Bärhold, F. (2007). Numerical Calculations of Spray Roasting Reactors of the Steel Industry with Special Emphasis on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Particle Formation. *Chemical Engineering Technology*, 30 (10), 1347–1354.

CAMIMEX, Informe Anual 2012.

CANACERO, Perfil de la industria siderúrgica en México, 2001-2012.

Dirección general de industrias pesadas y de alta tecnología, *Monografía del sector siderúrgico de México, 2011*.

Domic. E., *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Editorial Andros impresiones Ltda. Chile, 2001.

EPA, Best available techniques guidance notes. (<http://www.epa.ie/licensing/info/bat/> consultado octubre 2013)

Fox, T., Gross, David H. & Randall, Craig D. *Steel Pickling: A profile*. U.S. Environmental Protection Agency. 1993.

Hock, S. (2009). *Precipitation of hematite and recovery of*

*Hydrochloric acid from aqueous iron (II,III) Chloride solutions by Hydrothermal processing.* Tesis de maestría. McGill.

Jiménez Herrero, Luis M., *Manual de cálculo y reducción de huella de carbono*, Observatorio de la sostenibilidad en España, Estudios gráficos europeos SA.

Johansson, S. (2010). *CFD Simulation of Hydrochloric Acid Regeneration with a Ruthner Process.* Tesis de maestría. Luleå University of Technology.

Kladnig, W. (2008). New Development of Acid Regeneration in Steel Pickling Plant. *Journal Of Iron And Steel Research*, 15(4),1-6.

Maaß, P. & Peißker, P. *Handbook of Hot-dip Galvanization.* John Wiley & Sons. 2011.

O'Keefe, T.J. & Sun, J. (2002). An evaluation of Steel scrap as a reducing agent in the galvanic stripping of iron from D2EHPA, *Minerals Engineering*, 15 (2002), 177-185.

Recovery of Acid and Oxide By-Products from Spent Pickling Liquor, Reprint from Metallurgical Plant and Technology (2009), 52-53.

Regel-Rosocka, M. (2010). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions. *Journal Of Hazardous Materials*,177, 57-69.

Rees William, Wackernagek, Mathis. *Nuestra huella ecológica: Reduciendo el impacto humano sobre la Tierra*. Editorial LOM. 2001.

Stone, N. *The Whys and Hows of Hydrochloric Acid Pickling*. Esco Engineering. Ontario. 1997.

Tenova Key Technologies Industriebau GmbH, *Recovery of spent acid and oxide by-product from spent pickling liquor*, Iron and Steel Review, Julio 2008, pp 60-62

## **9 APÉNDICE 1. PROYECCIONES**

En esta tesis se evaluaron las emisiones de dióxido de carbono generadas por el reciclado de las soluciones de decapado de acero al carbón. En esta evaluación se tomaron en cuenta los datos de producción de la empresa AHMSA, que se encarga del 21% de la producción nacional de acero.

En México, durante el año 2011, la producción de acero fue de 15,793 miles de toneladas de acero laminado en caliente. El reciclado de las soluciones producto del decapado de todo este acero genera 132.44 miles de toneladas de dióxido de carbono.

Aunque la producción de acero en México es importante para la economía nacional, la principal producción de acero en el mundo se lleva a cabo en otros países. Como se mencionó en la introducción de esta tesis, México ocupa el lugar 13 en la producción del acero; siendo China, Japón, Estados Unidos, India y Rusia los principales productores del metal a nivel mundial. China produce cerca de 38 veces más acero que México.

Considerando que en el mundo se producen cerca de 86 veces más acero que en el país, se puede aproximar que la generación de dióxido de carbono debido al reciclado de las soluciones de decapado es de 11,318.27 miles de toneladas anuales. Mediante la implementación del método alternativo, éstas emisiones podrían ser completamente eliminadas.

Para tener una idea más clara de la magnitud y la importancia de la eliminación de las emisiones de dióxido de carbono generadas por el reciclado de las soluciones, en la tabla 10 se presentan las emisiones de dióxido de carbono anuales de algunos países en Latinoamérica.



Tabla 10. Emisiones anuales (2010) de dióxido de carbono

País	Emisiones de dióxido de carbono (miles de toneladas)	Población
Costa rica	7,770	4,669,685
El Salvador	6,249	6,218,195
Guatemala	11,118	14,341,576
Jamaica	7,158	2,701,200

Las emisiones de estos países son menores al ahorro presentado por la implementación de este nuevo método de reciclado. Con el uso del método alternativo se pueden eliminar las emisiones de dióxido de carbono equivalentes a las emisiones de un país entero con millones de habitantes, lo que resultaría en un gran impacto en beneficio del medio ambiente.