



---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DEL  
BLANQUEAMIENTO DE BARITA  
CON ÁCIDO OXÁLICO**

TESIS

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

PRESENTA

**MANUEL ALEJANDRO PUON CORTES**



México, Ciudad de México

Año 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

- PRESIDENTE:**           **Profesor:** DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ  
**VOCAL:**                   **Profesor:** DR. JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES  
**SECRETARIO:**       **Profesor:** M. EN ING. ROBERTO CRUCES RESÉNDEZ  
**1er. SUPLENTE:**       **Profesor:** BENJAMÍN BELTRÁN FRAGOSO  
**2° SUPLENTE:**       **Profesor:** JUAN CARLOS CONTRERAS GUZMÁN

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA

SUSTENTANTE

\_\_\_\_\_  
**Dr. José Antonio Barrera Godínez**

\_\_\_\_\_  
**Manuel Alejandro Puon Cortes**

## Resumen

La barita es un mineral importante para México. Su valor agregado puede aumentarse si se le somete a un proceso de remoción de hierro, conocido como blanqueamiento. Este proceso debe de ser amigable con el ambiente y viable económicamente. La simulación computacional es una herramienta que permite ahorrar tiempo y recursos en la creación o desarrollo de un proceso. En este trabajo se usó para evaluar el proceso de remoción del hierro para un posible blanqueamiento de una barita. El proceso simulado consta de la lixiviación selectiva del hierro contenido en una barita con ácido oxálico (LAO) acoplado a un proceso de regeneración del mismo ácido. Adicionalmente, se modeló la implementación del proceso de blanqueamiento mediante el despojo galvánico acoplado a una piroconversión (DGPC). Los modelos consideraron la química, la termodinámica y los balances de materia de dichos procesos. Una vez alcanzada la convergencia de ambas simulaciones, se procedió a comparar los procesos usando criterios como el número de equipos, los flujos de insumos y los productos, bajo una base de cálculo de 20 toneladas por hora de barita. Se requirieron 7 tanques de agitación y 7 separadores sólido-líquido para el proceso LAO mientras que para el proceso DGPC se requirieron 2 tanques de agitación, 2 separadores sólido-líquido, 2 reactores de extracción, 1 horno para piroconversión y 1 intercambiador de calor. El proceso LAO consume ácido oxálico, clorhídrico y sulfúrico, así como carbonato de calcio y agua en elevadas cantidades para producir 21 ton/h de barita blanqueada, 20 ton/h de yeso, 309 kg/h de hidróxido de hierro y grandes cantidades de dióxido de carbono, lo cual representa un proceso poco amigable con el medio ambiente. En contraste, el proceso DGPC produce 610 kg/h de óxido de hierro de alta pureza (probablemente bien aceptada en la industria siderúrgica), consume poco aire, agua y chatarra de hierro como reductor, y produce hidrógeno y nitrógeno gaseosos, susceptibles de usarse como reductores.

## Abstract

Barite is an important mineral for Mexico. The added value of this mineral can be increased if it is subjected to a process of iron removal or “whitening”. This process must be friendly to the environment and economically viable. Computational simulation is a tool that saves time and resources in the creation or development of a process. In this work, that tool was used to evaluate the process of iron removal for a possible whitening of a barite. The simulated process consists of the selective leaching of the iron contained in a barite with oxalic acid (OAL) coupled through with a regeneration process of the same acid. The implementation of the whitening process by galvanic stripping coupled to pyroconversion (GSPC) was also modelled. The simulation considered the chemistry, thermodynamics and material balances of these processes. Once the convergence of both simulations was reached, the processes were compared under the following criteria: the number of equipment pieces, the flows of inputs and the products, under a calculation base of 20 tons per hour of barite. Seven agitation tanks and 7 solid-liquid separators were required for the OAL process while for the GSPC process 2 agitation tanks, 2 solid-liquid separators, 2 extraction reactors, 1 pyroconversion furnace and 1 heat exchanger were required. The OAL process consumes oxalic, hydrochloric and sulfuric acid, as well as calcium carbonate and water in high quantities to produce 21 ton/h of whitened barite, 20 ton/h of gypsum, 309 kg/h of iron hydroxide and large amounts of carbon dioxide, which suggests that the process is not environmentally-friendly. In contrast, the GSPC process produces 610 kg/h of high purity iron oxide (probably well-accepted in the steel industry), consumes little air, water and iron scrap as a reducer and produces gaseous hydrogen and nitrogen, susceptible to be used as reducing agents.

# Índice general

Índice de tablas .....	7
Índice de figuras .....	9
1. Introducción .....	10
1.1 Barita .....	10
1.2 Perforación de petróleo y gas: el uso principal de la barita..	11
1.3 Producción de barita a nivel nacional e internacional.....	13
1.4 El blanqueamiento de la barita .....	15
1.5 Simulación computacional como una herramienta de desarrollo de los procesos .....	16
2. Hipótesis .....	18
3. Objetivos .....	19
4. Antecedentes .....	20
4.1 Ácido oxálico .....	20
4.2 Lixiviación .....	20
4.2.1 Mecanismo general .....	21
4.2.2 Métodos y equipo .....	22
4.3 La lixiviación de hierro con ácido oxálico .....	23
4.3.1 Efecto de la adición de ácido oxálico en la lixiviación.	23
4.3.2 Efecto del tiempo de lixiviación .....	24
4.3.4 Efecto de la temperatura en la lixiviación .....	25
4.3.5 Efecto de la relación agua-mineral en la lixiviación....	26
4.4 Despojo galvánico.....	27
4.5 Piroconversión .....	28
4.6 Modelos matemáticos .....	28

5. Metodología .....	31
5.1 Proceso de lixiviación con ácido oxálico (LAO) .....	32
5.2 Proceso de despojo galvánico con piroconversión (DGPC) .....	35
5.3 Elaboración de los modelos computacionales en METSIM™ .....	36
5.3.1 Representación de las especies en METSIM™ .....	37
5.3.2 Equipo empleado en la simulación .....	38
5.4 Representación del proceso LAO en METSIM™ .....	39
5.4.1 Componentes y fases presentes en la simulación .....	39
5.4.2 Proceso LAO simulado en METSIM™ .....	41
5.5 Representación del proceso DGPC en METSIM™ .....	44
5.4.1 Componentes y fases presentes en la simulación .....	44
5.4.2 Proceso DGPC simulado en METSIM™ .....	46
6. Resultados y discusión .....	49
6.1 Base de cálculo .....	49
6.2 Comparación de los procesos LAO y DGPC .....	50
7. Conclusiones.....	54
8. Recomendaciones para trabajos futuros .....	55
9. Referencias .....	56

# Índice de tablas

## Capítulo 1. Introducción

<b>Tabla 1.1</b> Posición de México en la producción de minerales metálicos a nivel mundial (noviembre de 2017) .....	13
<b>Tabla 1.2</b> Posición de México en la producción de minerales no metálicos a nivel mundial (noviembre de 2017) .....	13
<b>Tabla 1.3</b> Producción mundial en miles de toneladas métricas en el periodo 2016/2017.....	14
<b>Tabla 1.4</b> Volumen de la producción por entidad federativa (toneladas métricas), 2013-2017.....	15
<b>Tabla 1.5</b> Principales centros mineros productores de barita, 2017 .....	15

## Capítulo 5. Metodología

<b>Tabla 5.1</b> Asignación de los datos de entrada de acuerdo a la fase en la que se encuentran presentes, simbología y notación asociada [21] .....	37
<b>Tabla 5.2</b> Equipo utilizado en la simulación de los procesos mediante la simbología empleada por METSIM .....	38
<b>Tabla 5.3</b> Entradas del proceso LAO .....	39
<b>Tabla 5.4</b> Productos (intermedios y finales) del proceso LAO .....	40
<b>Tabla 5.5</b> Entradas del proceso de eliminación y lixiviación de Fe con DGPC .....	44
<b>Tabla 5.6</b> Productos (intermedios y finales) del proceso DGPC .....	45

## Capítulo 6. Resultados y discusión

<b>Tabla 6.1</b> Composición química de la barita utilizada en la simulación, cuyos valores experimentales (medidos) fueron proporcionados por la empresa Baramin <sup>TM</sup> .....	49
<b>Tabla 6.2</b> Conteo de equipos usados en los procesos LAO y DGPC .....	50



**Tabla 6.3** Insumos requeridos en los procesos LAO y DGPC ..... 51

**Tabla 6.4** Productos generados en los procesos LAO y DGPC ..... 52

# Índice de figuras

## Capítulo 1. Introducción

**Figura 1.1** Toneladas métricas de barita consumida en los lodos de perforación en Estados Unidos, importada y doméstica por país, precio. También, se muestra el porcentaje de barita y los precios de la tonelada métrica de barita triturada grado lodo de perforación, en dólares (2013) [4] ..... 12

## Capítulo 4. Antecedentes

**Figura 4.1** Efecto de la adición de ácido oxálico en la lixiviación de hierro [10] ..... 23

**Figura 4.2** Efecto del tiempo en la lixiviación de hierro con ácido oxálico [10] ..... 24

**Figura 4.3** Efecto de la temperatura en la lixiviación de hierro en presencia de ácido oxálico [10] ..... 25

**Figura 4.4** Efecto de la relación agua-mineral en la lixiviación de hierro en presencia de ácido oxálico [10] ..... 26

**Figura 4.5** Diagrama de flujo representando las actividades y resultados del proceso de verificación y validación [21] ..... 30

## Capítulo 5. Metodología

**Figura 5.1** Diagrama de flujo de reducción de hierro mediante una lixiviación selectiva con ácido oxálico de un lodo rojo [20] ..... 32

**Figura 5.2** Diagrama de flujo del proceso LAO ..... 34

**Figura 5.3** Diagrama de flujo del proceso DGPC ..... 35

**Figura 5.4** Diagrama de flujo del proceso LAO simulado en METSIM™ ..... 43

**Figura 5.5** Diagrama de flujo del proceso DGPC simulado en METSIM™ ..... 48

# Capítulo 1. Introducción

Hoy en día, la prosperidad de los países depende cada vez menos de sus recursos naturales y cada vez más de sus sistemas educativos, sus científicos y sus innovadores. Llegará un momento en el cual, los países más exitosos no serán los que tengan más petróleo, más reservas de agua, más cobre o soya, sino los que desarrollen las mejores mentes y exporten productos con mayor valor agregado. En este sentido, un programa de cómputo exitoso, que sea capaz de ahorrarle a un sector industrial tiempo, equipo, experimentación y recursos, puede valer más que toneladas de materias primas [1].

En el caso de la industria metalúrgica, ésta se enfrenta a problemas particularmente difíciles, que se atribuyen a la naturaleza misma de las operaciones que las industrias realizan, pues se trata de actividades que son intensivas en capital, en energía y en mano de obra, además de que producen un valor agregado relativamente pequeño.

En México, una de las industrias con mayor relevancia y crecimiento según el INEGI<sup>1</sup> [2] es aquella relacionada con la producción y procesamiento de la barita, donde, su principal aplicación es en la industria petrolera; el 95% de la producción se destina a esta actividad, por lo que, la producción de barita depende directamente de la actividad de la industria petrolera. El 5% restante lo consume la industria de la pintura para automóviles y en estudios de rayos X de contraste.

## 1.1 Barita

La barita es un mineral que se encuentra en la naturaleza en forma de masas cristalinas de color blanco, verdosas, grisáceas o rojizas. Su lustre es vítreo, con dureza 3 en la escala Mohs y gravedad específica de 3.5 - 4.5. Los minerales asociados son numerosos: calcopirita, calcita, aragonita, sulfuro, pirita, cuarzo, vanadinita, cerusita y fluorita. Se trata de un sulfato de bario ( $BaSO_4$ ) natural, cuyos polvos son químicamente inertes, de fácil dispersión, baja abrasión y excelente resistencia contra la corrosión [3].

---

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Estadística y Geografía, México

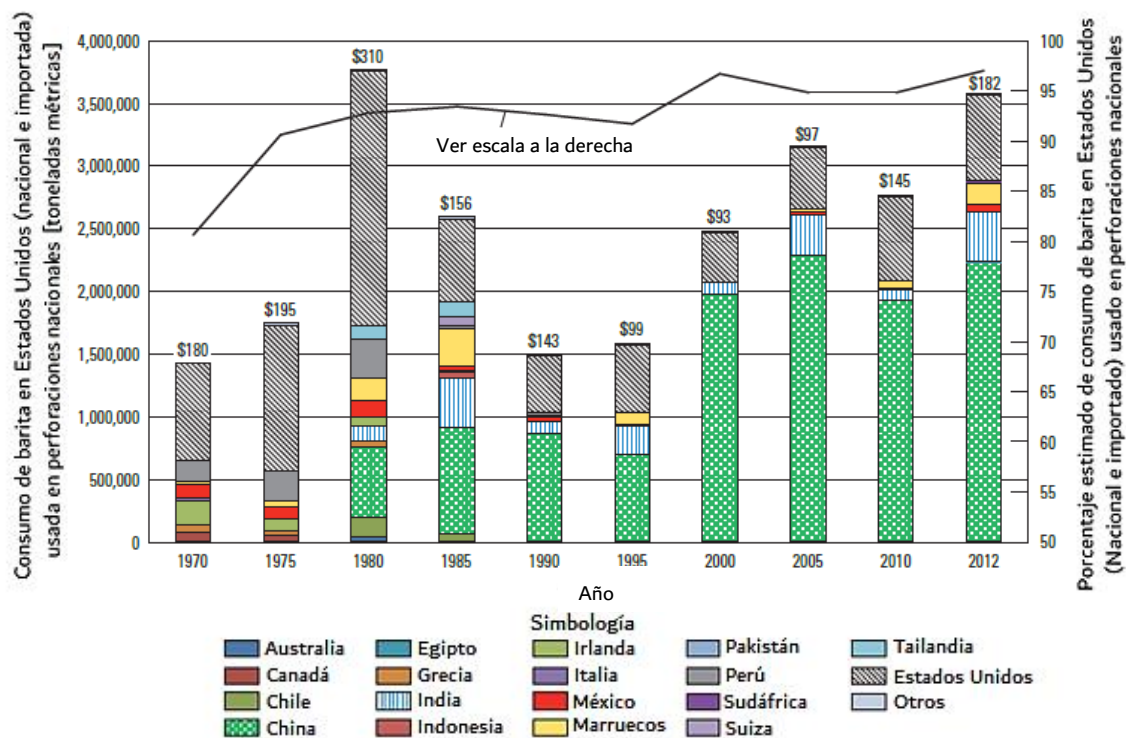
Por su parte, el sulfato de bario precipitado consta de partículas ultrafinas, es de gran pureza y actúa como dispersor de pigmento en sistemas coloreados e incrementa la eficiencia de estos pigmentos. Este compuesto tiene un color claro y elevado brillo (90% de blancura) y la baja absorción de aceite le permite ser usado como relleno y agente pesado en componentes acústicos, adhesivos y artículos deportivos. El sulfato de bario se concentra por flotación y/o concentración gravimétrica hasta una concentración del orden del 96 a 98% de  $\text{BaSO}_4$ , con gravedad específica de 4.2 a 4.3 [3].

## **1.2 Perforación de petróleo y gas: el uso principal de la barita**

Actualmente, compañías de servicios de petróleo y gas, como Baker Hughes. Inc., Halliburton Co., Newpark Resources, Inc., y Schlumberger Ltd., son los principales productores e importadores de barita en los Estados Unidos (uno de los países con mayor presencia en este sector), lo que hace a la industria del combustible y de perforación de gas, por mucho, el mayor usuario de barita. Aunque, en menor medida, la barita también se utiliza en actividades de perforación para el desarrollo de pozos de inyección de fluidos, geotérmicos y acuíferos, así como para la exploración minera [4].

La característica más deseable de la barita es su alta gravedad específica, lo que la convierte en el único mineral utilizado en tonelajes sustanciales para aumentar la densidad de los lodos de perforación a base de agua. Los perforadores combinan barita molida con bentonita, agua y otros materiales para fabricar un “lodo” en los sitios de perforación, y lo bombean por el orificio de perforación, principalmente para controlar las altas presiones y evitar las explosiones de petróleo y gas en el pozo [4].

Se trata de un mineral relativamente inerte, insoluble y no tóxico; no es magnético, por consiguiente, no interfiere con la instrumentación utilizada para taladrar agujeros de perforación [4]. En la Figura 1.1 se muestra el consumo de barita en la industria petrolera de los Estados Unidos de América en los últimos 40 años.



**Figura 1.1** Toneladas métricas de barita consumida en los lodos de perforación en Estados Unidos, importada y doméstica por país, precio. También, se muestra el porcentaje de barita y los precios de la tonelada métrica de barita triturada grado lodo de perforación, en dólares (2013) [4].

Como se puede apreciar en la Figura 1.1, México destaca como uno de los principales países que se encarga de exportar el mineral de la barita para utilizar en la industria petrolera en los Estados Unidos, lo cual representa un sector industrial de suma importancia en el país. En las siguientes secciones se detallará con mayor precisión las cifras que posicionan a México como uno de los principales países en materia de producción mundial de este mineral.

### 1.3 Producción de barita a nivel nacional e internacional

México es un país que destaca en la producción mundial de minerales tanto metálicos como no metálicos debido a su riqueza en recursos naturales. En las Tablas 1.1 y 1.2 se muestra la posición que ocupa México en la producción de los principales minerales metálicos y minerales no metálicos empleados a nivel industrial.

**Tabla 1.1** Posición de México en la producción de minerales metálicos a nivel mundial (noviembre de 2017) [2].

Posición	Producto	Mundial B	México A	% B/A
1°.	Plata	25,235.03	5,815.03	23.0%
3°.	Bismuto	14,112.00	513.00	3.6%
5°.	Molibdeno	292,935.00	13,985.00	4.8%
6°.	Plomo 1/	4,716.02	243.02	5.2%
6°.	Selenio	3,397.00	112.00	3.3%
6°.	Zinc 1/	13,181.44	671.44	5.1%
7°.	Cadmio	23,452.00	1,142.00	4.9%
8°.	Cobre 1/	19,687.25	742.25	3.8%
8°.	Oro	3,166.82	126.82	4.0%
11°.	Manganeso 1/	15,991.51	211.51	1.3%
12°.	Fierro	1,481.71	11.71	0.8%

1/ miles de toneladas

**Tabla 1.2** Posición de México en la producción de minerales no metálicos a nivel mundial (noviembre de 2017) [2].

Posición	Producto	Mundial B	México A	% B/A
2°.	Fluorita	5,716.38	724.38	12.7%
3°.	Celestita 1/	185,699.00	40,699.00	21.9%
3°.	Wollastonita 1/	780,562.00	87,562.00	11.2%
6°.	Barita	7,949.91	359.91	4.5%
7°.	Sal	276,973.00	8,673.00	3.1%
8°.	Diatomita	2,971.37	96.37	3.2%
9°.	Yeso	261,836.00	5,836.00	2.2%
11°.	Caolín	36,919.23	279.23	0.8%
12°.	Feldespato	23,313.05	233.05	1.0%
14°.	Fosforita	262,615.98	1,925.98	0.7%
14°.	Grafito	1,169.75	1.75	0.1%

1/ miles de toneladas

Hablando específicamente de la barita, esta se encuentra estrechamente ligada con el desarrollo y crecimiento que tienen las industrias dedicadas a la prestación de servicios en los yacimientos petroleros, contribuyendo significativamente al producto interno bruto de los países dedicados a estas operaciones. En la Tabla 1.3 se muestra la producción mundial de barita, en volumen, por país en el periodo 2016-2017.

**Tabla 1.3** Producción mundial de barita (en miles de toneladas métricas) en el periodo 2016/2017 [2].

Países Productores	2016	2017 <i>e/</i>
<b>Total:</b>	<b>7,275.97</b>	<b>7,949.91</b>
China (República Popular de)	2,800.00	3,100.00
Estados Unidos de América	240.00	-
India (República de la)	1,050.00	1,100.00
Irán (República Islámica del)	480.00	500.00
Kazajistán (República de)	482.00	500.00
Marruecos (Reino de)	669.00	1,000.00
México (Estados Unidos Mexicanos)	150.97	359.91
Pakistán (República Islámica de)	107.00	140.00
Rusia (Federación)	434.00	430.00
Tailandia (Reino de)	223.00	150.00
Turquía (República de)	170.00	200.00
Otros Países	470.00	470.00

*e/ Cifras estimadas*

México ocupa el sexto lugar en producción mundial de Barita. La producción nacional está constituida por las aportaciones de las entidades federativas: Baja California, Chihuahua, Coahuila, Jalisco, Michoacán, Nuevo León y Sonora, de las cuales, el estado de Nuevo León es el principal productor a nivel nacional, tal como lo indica la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4** Volumen de la producción por entidad federativa (toneladas métricas), 2013-2017 [2].

Estados/Años	2013	2014	2015	2016	2017 p/
<b>Total:</b>	<b>119,402.00</b>	<b>130,914.00</b>	<b>265,700.00</b>	<b>156,854.00</b>	<b>359,912.00</b>
Baja California	132.00	-	23,300.00	-	-
Chihuahua	5.00	157.00	-	2,599.00	3,391.00
Coahuila	22,483.00	17,521.00	64,300.00	24,752.00	17,213.00
Jalisco	251.00	316.00	400.00	261.00	1,000.00
Michoacán	-	-	-	-	-
Nuevo León	96,147.00	99,887.00	90,700.00	100,932.00	297,901.00
Sonora	384.00	13,033.00	87,000.00	28,310.00	40,407.00

*p/ Cifras preliminares*

De estas entidades federativas, destacan Coahuila, Nuevo León y Sonora con más de 15,000 toneladas anuales producidas, teniendo solamente ellos tres, el 98.78% de la producción nacional [2] (ver tabla 1.5).

**Tabla 1.5** Principales centros mineros productores de barita, 2017 [2].

Estados/Municipios	% de la participación en la producción	
	Nacional	Estatad
	98.78	
<b>Coahuila</b>	4.78	
Múzquiz		96.36
<b>Nuevo León</b>	82.77	
Aramberri		72.32
Galeana		27.68
<b>Sonora</b>	11.23	
Villa Pesqueira		100

## 1.4 El blanqueamiento de la barita

El brillo de la barita puede incrementarse mediante el proceso de blanqueamiento (remoción del hierro) con ácido oxálico u otro ácido que permita disolver al hierro. Así como en el caso de los caolines, este abrillantado o blanqueamiento aumenta el valor de este material, por lo que es un gran motivante para estudiar este proceso. El método de blanqueado comienza tradicionalmente con una lixiviación selectiva del hierro.



Una vez que el hierro ha sido transferido a la fase acuosa, el problema secundario del blanqueamiento es la eliminación del hierro. Frecuentemente, en la industria se aplican procesos de neutralización y precipitación para eliminar al hierro, con el inconveniente de la producción de residuos nocivos para el ambiente. De cualquier modo, debido al advenimiento de leyes ambientales más rigurosas sobre la disposición de residuos, la industria de la barita estará obligada a desarrollar nuevos métodos de blanqueamiento que eviten la formación de residuos contaminantes y que, al mismo tiempo, sean ambientalmente sustentables.

## **1.5 Simulación computacional como una herramienta de desarrollo de los procesos**

Se necesitan grandes cambios en la forma en que se producen y procesan los materiales; de hecho, se requiere de un esfuerzo masivo de investigación y desarrollo dirigido tanto a mejorar las operaciones existentes como desarrollar nuevos productos y conceptos de procesamiento. Esto es crucial para el bienestar continuo de las industrias y para la sociedad en general, a la que dichas empresas están prestando servicios. Las técnicas tradicionales deberán dar paso a enfoques alternativos, más rápidos y más rentables. Se cree que los modelos matemáticos y, en menor medida, la metodología de modelado físico tienen un gran potencial para ayudar a lograr este cambio tecnológico necesario.

La principal utilidad de los modelos matemáticos reside en las siguientes capacidades [5]:

Para procesos existentes

1. El modelo puede mejorar la comprensión general sobre el comportamiento de un proceso y las interrelaciones entre las variables clave del proceso.
2. El modelo puede ayudar a realizar estudios de manera analítica o numérica, que exploran el efecto de cambiar las variables del proceso y, por lo tanto, proporcionar una herramienta para optimizar el proceso.
3. El modelo puede ayudar en la evaluación y la planificación de ensayos de plantas.

Para procesos en desarrollo

1. El modelo puede ayudar en la evaluación de la viabilidad del proceso.
2. El modelo puede ayudar en la planificación de experimentos a escala de laboratorio y, en consecuencia, ahorrar gastos de investigación y desarrollo de proceso, así como tiempo y recursos.

La base para el análisis de todos los procesos químicos y metalúrgicos es el principio de conservación de la masa y la energía. El diseño de la planta, los costos de capital y las evaluaciones técnicas dependen de estos cálculos. METSIM™ es un *software* de simulación de procesos diseñado para ayudar a realizar balances de masa y energía de procesos complejos utilizando una variedad de métodos computacionales [6].

METSIM™ se originó como un programa de simulación de procesos metalúrgicos, escrito para realizar balances de masa alrededor de las principales unidades de operaciones de diagramas de flujo de procesos complejos. La aplicación del programa se amplió para incluir balances de calor detallados, química, controles de procesos, dimensionamiento de equipos, estimación de costos y análisis de procesos. La naturaleza única del lenguaje de programación permite la modificación y expansión del sistema de manera sencilla y permite la incorporación de innovaciones tecnológicas continuas en la simulación de procesos [6].

De acuerdo con lo anterior, es recomendable desarrollar por medio de la implementación de la simulación computacional, un proceso capaz de blanquear la barita que actualmente se tiene y se explota en México, que sea amigable con el medio ambiente y permita dar un valor agregado al producto, para beneficiar a los productores de este mineral.

## Capítulo 2. Hipótesis

Es posible desarrollar un proceso que permita la remoción del hierro en un mineral de barita empleando ácido oxálico, así como comparar esta propuesta con el proceso de despojo galvánico acoplado a una piroconversión con la finalidad de plantear una base sólida en cuanto a la posible viabilidad ecológica y económica de ambos procesos.

## Capítulo 3. Objetivos

Con el propósito de probar la hipótesis planteada en el trabajo, se proponen los siguientes objetivos:

- Plantear un proceso que permita la disolución y remoción del hierro en una barita (blanqueamiento) mediante el uso de ácido oxálico y que, acoplado una reacción de metátesis, sea posible regenerar a éste.
- Implementar la simulación macroscópica del proceso propuesto (modelo computacional), con la finalidad de buscar su aprovechamiento de un modo ambientalmente sustentable.
- Comparar el proceso propuesto y el proceso de despojo galvánico por piroconversión (DGPC) como proceso alternativo, para dar una aproximación consistente en cuanto a la viabilidad de éstos, así como determinar cuál de ellos es más amigable con el medio ambiente, reduciendo la cantidad de insumos y aumentando la cantidad de productos aprovechables.

Cabe destacar, que se requiere resolver un problema de ingeniería y no generar conocimiento.

# Capítulo 4. Antecedentes

En este capítulo se profundizará en la información complementaria para el entendimiento de los conceptos y principios teóricos necesarios en la contextualización de la problemática planteada.

## 4.1 Ácido oxálico

Se trata de un ácido dicarboxílico fuerte, cuya fórmula química es  $C_2H_2O_4$ . Se encuentra presente en muchas plantas y vegetales y se produce en el cuerpo por el metabolismo del ácido glioxílico o ácido ascórbico. Está contenido naturalmente como la sal de potasio o calcio en las plantas, los vegetales, la orina humana, la orina de los animales y los cálculos renales y no se metaboliza, sino que se excreta en la orina [7].

Tiene una amplia gama de usos, pues se usa como reactivo analítico, en la eliminación de pinturas o barnices, en pulidos de metal, para decolorizar el glicerol crudo, como agente reductor general, en cerámica y pigmentos, como agente de condensación en la química de como agente hemostático, como limpiador de impurezas, entre otras cosas [7]. El motivo por el cual se decidió utilizar ácido oxálico en el proceso es debido a que es el reductor más popular en diversos procesos industriales, como en la síntesis hidrotérmica de  $VO_2$ , debido a que su costo es bajo, es amigable con el medio ambiente y actúa como un potente agente reductor [8].

## 4.2 Lixiviación

La lixiviación es la extracción de una fracción soluble de una fase sólida insoluble. Generalmente implica la disolución selectiva con o sin difusión, aunque en el caso extremo de tratarse de un simple lavado, solo requiere del desplazamiento (con cierta agitación) de un líquido intersticial por otro con el cual sea miscible. El constituyente soluble puede ser sólido o líquido, y se incorpora a la mezcla ya sea combinado químicamente, adsorbido o unido mecánicamente en la estructura porosa del material insoluble [9].

Algunas veces, la fase insoluble puede ser masiva y porosa, generalmente se trata de partículas en la mezcla. Estas partículas pueden ser porosas, con paredes selectivamente permeables, o activadas por la superficie. Debido a su aplicación extendida y su importancia para algunos procesos antiguos y recientes, la lixiviación es conocida por muchos nombres: extracción, extracción sólido-líquido, percolación, infusión, lavado o decantación [9].

La corriente de sólidos lixiviados y el líquido que la acompaña se denominan lodos; en hidrometalurgia esto también se conoce como pulpa. El contenido en sólidos de las corrientes es denominado como *marc* (en particular en los procesos de separación de aceites). La corriente de líquido contenido en la solución lixiviada es el clarificado [9].

#### **4.2.1 Mecanismo general**

La lixiviación puede resultar simplemente de la solubilidad de una sustancia en un líquido, también puede ser activada por una reacción química en función de la rapidez de transporte del disolvente, la presión, temperatura del sistema, la agitación, la fracción soluble al disolvente o la solución de extracto fuera del material insoluble; incluso alguna combinación de estas rapidezces o variables tendrá un efecto en la cinética de lixiviación general.

Sin embargo, no suele ser factible establecer una etapa o eficiencia general o un índice de lixiviación englobando la mayoría de las variables posibles, sin probar modelos a pequeña escala de aparatos a emplear, esto es, el uso de modelos físicos [9].

## 4.2.2 Métodos y equipo

Los sistemas de lixiviación se distinguen por el ciclo de operación (discontinuo, continuo o *multibatch* intermitente); por la dirección de las corrientes (flujo de corriente, contracorriente o flujo híbrido), por la naturaleza de sus etapas (etapa única, multietapa o diferencial) y por el método de contacto (percolación por pulverización, percolación sumergida o dispersión de sólidos) [9].

Cualquiera que sea el mecanismo y el método de operación, el proceso de lixiviación se favorecerá por el aumento de la superficie por unidad de volumen de sólidos a lixiviar y por la disminución de las distancias que deben recorrerse dentro de los sólidos, esto es, la disminución de tamaño de partícula [9].

Uno de los equipos más sencillos empleados en la lixiviación de los minerales suele ser el tanque o tina de lixiviación, que es un recipiente cuyas características de diseño y manufactura dependen de las variables (físicas, ambientales, etc.) a las que pueda encontrarse sometido; por ejemplo, si se considera la temperatura y/o la presión en el recipiente, se puede optar por un recipiente a presión y un enchaquetado o embobinado del mismo.

Los requerimientos de diseño y manufactura en la industria están basados en las normativas y especificaciones necesarias para llevar a cabo la elaboración de dichos reactores, tales como el código ASME<sup>2</sup> sección II, VIII y X referido a las especificaciones y procedimientos necesarios para la elaboración de tanques y recipientes a presión.

---

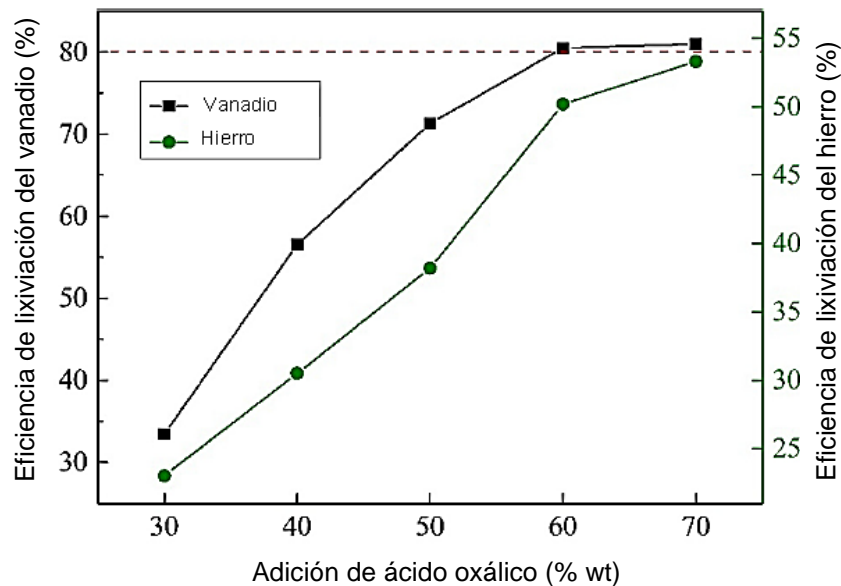
<sup>2</sup> Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos, por sus siglas en inglés

### 4.3 La lixiviación de hierro con ácido oxálico

A continuación, se describe la lixiviación del hierro contenido en un mineral de vanadio en presencia de ácido oxálico [10]; cabe destacar que los compuestos de vanadio presentes en el mineral son inertes ante el ácido oxálico, mas no el hierro presente en dicho mineral. Esto, similar al caso de la barita, ofrece información invaluable como referencia.

#### 4.3.1 Efecto de la adición de ácido oxálico en la lixiviación

La cantidad de ácido oxálico tiene un efecto significativo sobre las eficiencias de lixiviación de vanadio y hierro en un carbón mineral (que es inerte con el ácido, al igual que la barita). La eficiencia de lixiviación aumenta con el aumento de la adición de ácido oxálico [10]. En la Figura 4.1 se observa que la tendencia de crecimiento en la eficiencia de lixiviación de vanadio disminuye significativamente a medida que la dosis de ácido oxálico excede el 60% en peso.

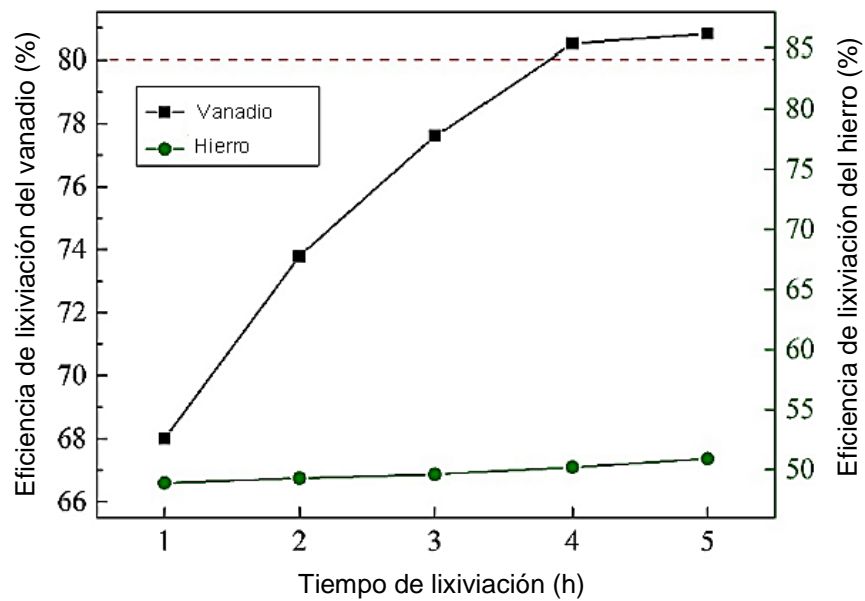


**Figura 4.1** Efecto de la adición de ácido oxálico en la lixiviación de hierro [10].



### 4.3.2 Efecto del tiempo de lixiviación

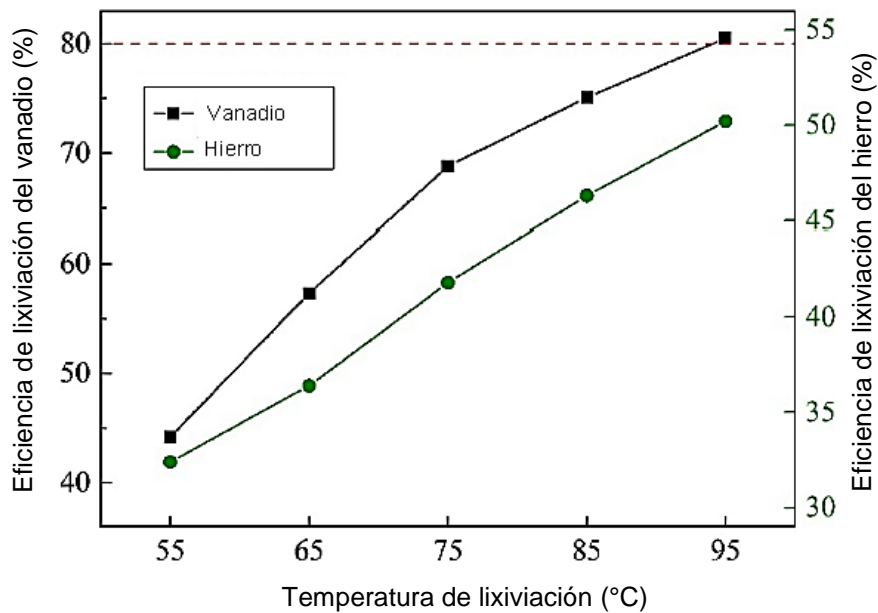
La eficiencia de lixiviación de vanadio aumenta con el tiempo de lixiviación [10]. Adicionalmente, la eficiencia de lixiviación de hierro se mantuvo casi constante, en aproximadamente el 50%, con aumento del tiempo de lixiviación. En la Figura 4.1 se observa que, para una lixiviación de vanadio y hierro, en un tiempo de 4 h, la eficiencia de lixiviación de vanadio es de aproximadamente 80,5%, lo que fue solo 0,3% menor que para un tiempo de lixiviación de 5 h.



**Figura 4.2** Efecto del tiempo de lixiviación de hierro con ácido oxálico [10].

### 4.3.3 Efecto de la temperatura en la lixiviación

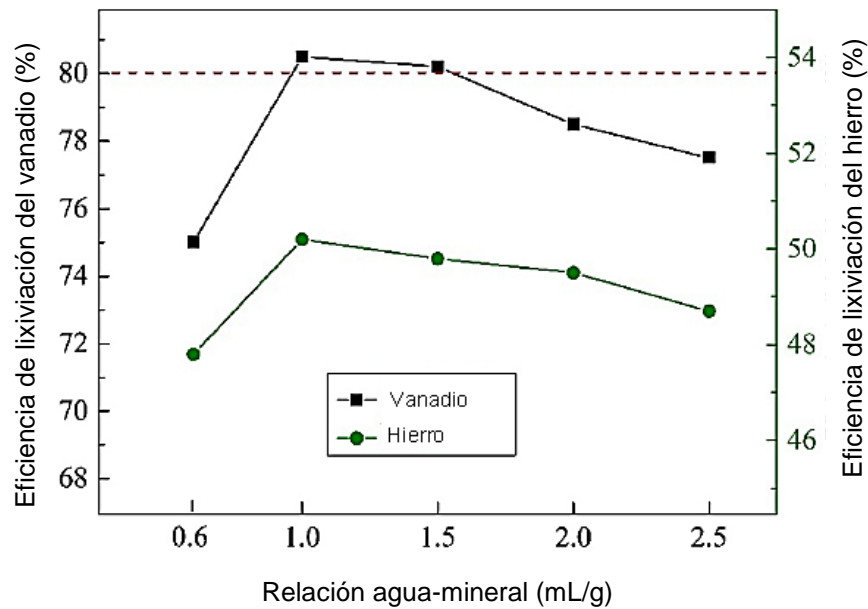
La temperatura de lixiviación influye significativamente en las eficiencias de lixiviación de hierro y el vanadio en los experimentos de lixiviación [10], como se aprecia en la Figura 4.3, que aumentan significativamente al aumentar la temperatura de lixiviación. Esto podría resultar del aumento en la rapidez de difusión de iones entre los reactivos de lixiviación y los minerales con el aumento de temperatura, acelerando la disolución de los minerales.



**Figura 4.3** Efecto de la temperatura en la lixiviación de hierro en presencia de ácido oxálico [10].

#### 4.3.4 Efecto de la relación agua-mineral en la lixiviación

La suspensión es difícil de agitar y filtrar cuando la relación agua-mineral es baja, pues la suspensión de lixiviación es más viscosa a estas condiciones resultando en índices de difusión de iones más lentos [10]. Es por esto que, como se observa en la Figura 4.4, a mayor cociente agua-mineral, mejor eficiencia en la lixiviación, sin pasar del punto en el cual la eficiencia comienza a decaer de nuevo debido a la baja concentración del mineral en la solución.

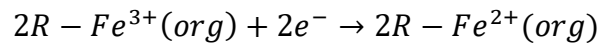


**Figura 4.4** Efecto de la relación agua-mineral en la lixiviación de hierro en presencia de ácido oxálico [10].

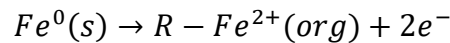
## 4.4 Despojo galvánico

El despojo galvánico es un proceso electroquímico espontáneo, que ofrece una alternativa viable para la extracción de cationes en disolventes orgánicos convencionales. Este proceso no solo ha sido estudiado para este caso, sino que ha sido estudiado para separar otros cationes, tales como Ag, Cd, Co, Pb, Cu, Ni, Ce y Au con distintos tipos de extractantes: D2EHPA, fosfato de tributilo (TBP), LIX 864, etc [11]. El procedimiento se basa en la reducción de los iones metálicos ( $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ ) directamente en el disolvente orgánico, utilizando polvo de zinc como reductor. Las reacciones químicas son:

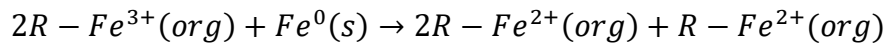
*Reacción catódica:*



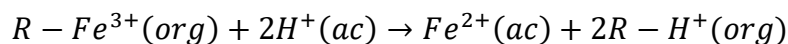
*Reacción anódica*



*Reacción global*



Después, el metal se despoja del orgánico de la solución acuosa con un ácido diluido. Esto es factible debido a la menor estabilidad de los iones ferrosos en extractantes como D2EHPA (expresada mediante R):



Cuando la reacción óxido-reducción ocurre junto con el despojo se dice que es simultáneo. Por el contrario, si la reacción óxido-reducción se produce en el orgánico y la etapa de despojo se realiza en otra etapa, se denomina despojo galvánico separado [11]. Algunos estudios [12,13] indican que la eficiencia del despojo simultáneo es mayor para

algunas reacciones de tipo óxido-reducción. Sin embargo, la separación de las tres fases (fase orgánica, acuosa y metal reductor) en la extracción simultánea podría requerir un diseño muy sofisticado.

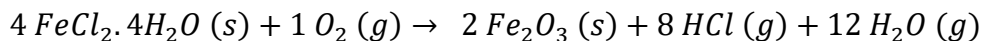
Ya sea simultáneo (flujo continuo) o separado (por lotes) una característica del proceso es que las tasas de reacción son relativamente rápidas, a pesar de que los extractantes orgánicos son muy pobres conductores electrolíticos [13, 14].

Un aspecto económico importante dentro del proceso de la separación galvánica es identificar las condiciones de trabajo que reduzcan al mínimo la cantidad relativa de los reductores. Otros son la eficiencia y la cantidad de eliminación de iones de hierro. Finalmente, al llevar a cabo el despojo galvánico se obtiene como producto una disolución saturada de  $FeCl_2$  a partir de la cual es posible cristalizar  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  [13,15].

#### 4.5 Piroconversión

La piroconversión es el proceso en el que una sal se convierte a un nuevo compuesto mediante su oxidación con aire u oxígeno, a temperaturas elevadas. En este trabajo, se considera la piroconversión de cristales de cloruro ferroso obtenido de la cristalización de una solución saturada para obtener como producto final hematita [14].

La reacción de interés es:



#### 4.6 Modelos matemáticos

En general, un modelo matemático consiste en un conjunto de ecuaciones algebraicas o diferenciales que representan cuantitativamente un proceso o algún aspecto de un proceso. Estos, pueden clasificarse en tres grupos principales: modelos mecanísticos; modelos semi-empíricos; y de tipo entrada-salida (modelos de "caja negra") [5].

Los modelos mecanísticos se derivan de leyes físicas básicas, con una cantidad mínima ajuste empírico. Para algunas situaciones físicas simples, es posible construir un modelo matemático de este tipo. En la mayoría de los casos, este consistirá en

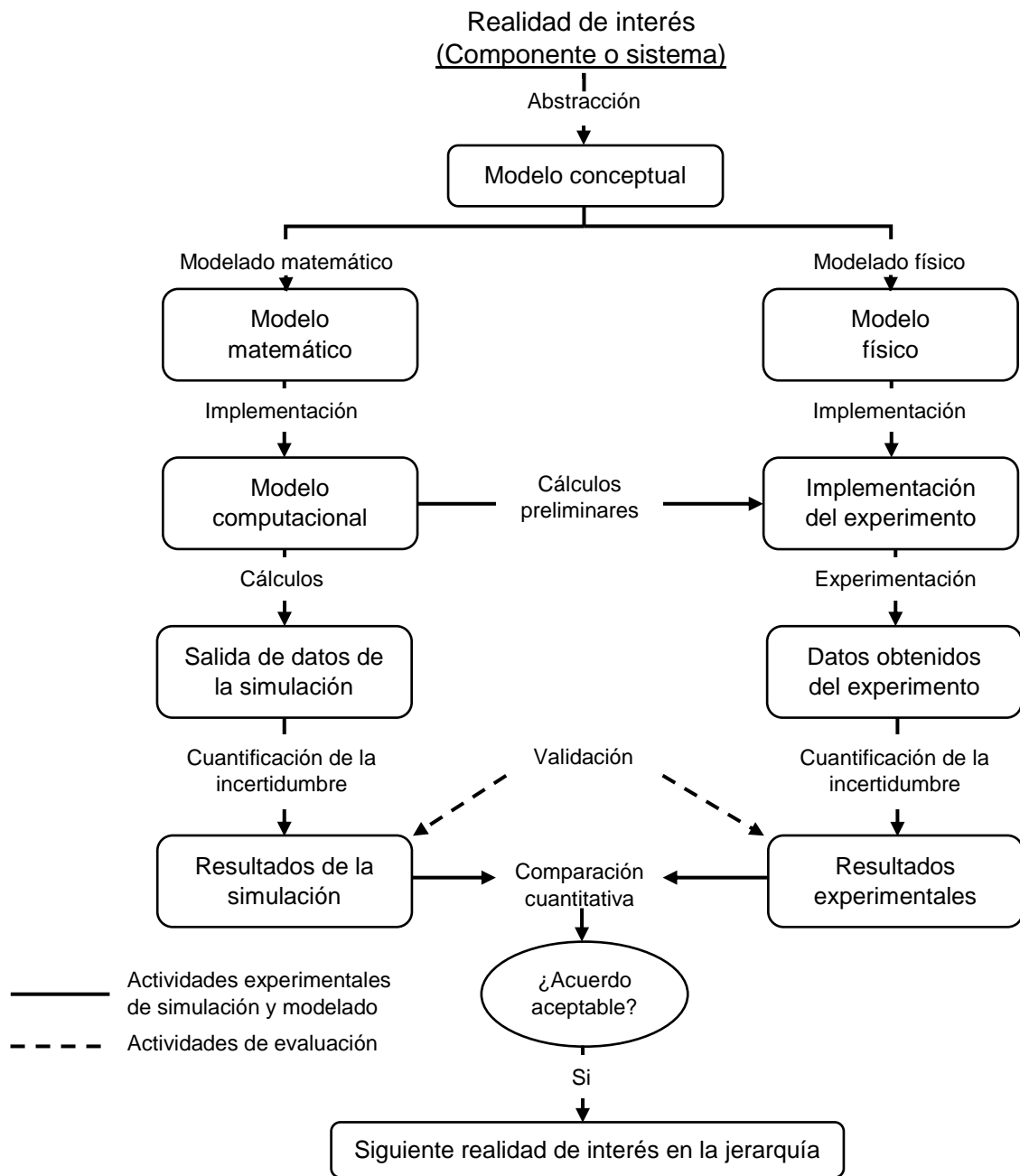
ecuaciones diferenciales parciales que, junto con sus condiciones de frontera apropiadas, deben resolverse numéricamente.

Los modelos semi-empíricos se basan en leyes físicas, pero incorporan una cierta cantidad de empirismo, porque faltan algunos datos básicos debido a la complejidad de las ecuaciones de modelado, que serían difíciles de resolver. La gran mayoría de los modelos matemáticos utilizados en la práctica y la mayoría de los modelos matemáticos utilizados para representar sistemas metalúrgicos se encuentran en esta categoría. El grado de simplificación que es deseable depende de la naturaleza del problema y del tiempo disponible para generar una solución.

Los modelos del tipo de entrada-salida ("caja negra") no se basan en leyes físicas, sino que representan una relación totalmente empírica entre las variables que controlan el proceso. Estos modelos, relativamente simples, son útiles cuando se lleva a cabo el control del proceso [5].

Los modelos computacionales predictivos pueden ayudar a reducir en el costo y el tiempo para el desarrollo de nuevos materiales, productos o procesos. En las últimas dos décadas, el sector industrial estadounidense, ha destinado una importante inversión federal como iniciativas para acelerar el diseño de materiales avanzados mediante enfoques computacionales / experimentales [16]. Con el éxito de estas iniciativas, el uso de modelos computacionales, herramientas y técnicas se ha hecho omnipresente en las comunidades de las industrias de materiales, por lo cual, la necesidad generalizada de verificar y validar estos modelos no debe ser subestimada [17].

Según algunas de las principales asociaciones americanas relacionadas con el desarrollo de este tipo de modelos [18,19], la verificación es el proceso de determinar la precisión del modelo matemático subyacente y su solución asociada. En la figura 4.5 se muestra el diagrama de flujo publicado por ASME [16], de las actividades que se llevan a cabo en el proceso de verificación y validación de un modelo.



**Figura 4.5** Diagrama de flujo representando las actividades y resultados del proceso de verificación y validación [21].

## Capítulo 5. Metodología

La metodología consistió en plantear y desarrollar un modelo matemático del proceso a partir de la revisión de la literatura pertinente. Se identificaron las condiciones utilizadas para la lixiviación del hierro con ácido oxálico a través de la comprensión de los fenómenos y reacciones químicas reportados en la literatura. Se incluyó una técnica de recuperación del ácido oxálico propuesta en la literatura [20] que se acopló al procesamiento del mineral de barita para el cual se desea la simulación. A este proceso se le denominará lixiviación con ácido oxálico, abreviándose como LAO.

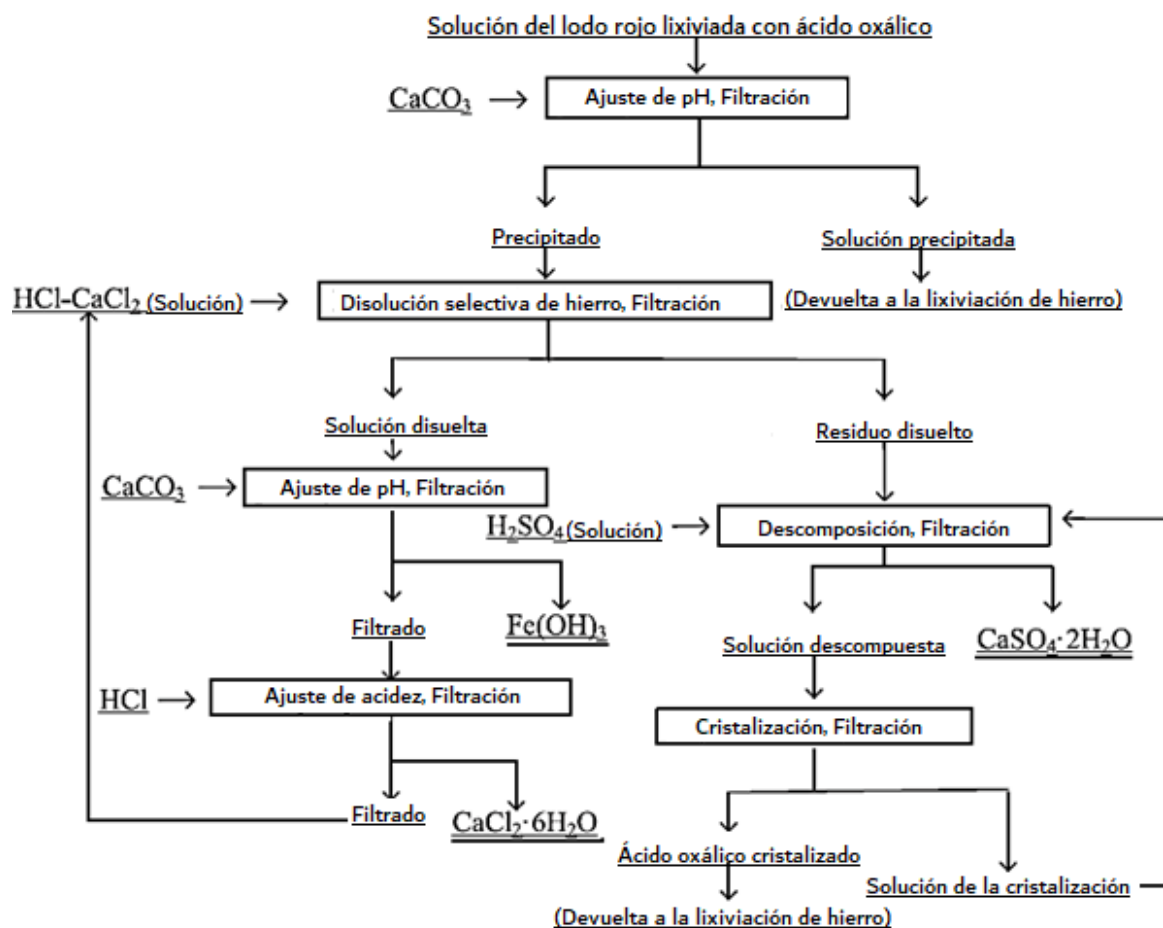
Al completar esta simulación, se observó que esta propuesta de lixiviación de barita no sería amigable con el ambiente. Por lo cual, se emprendió una nueva simulación de la lixiviación de esta barita, pero ahora acoplada con el uso de un proceso que permite recuperar el hierro y evitar la producción de muchos residuos que ocurre en la propuesta inicial. A este proceso, que involucra el uso del despojo galvánico y la piroconversión, se le referirá como DGPC.

Finalmente, se procedió a realizar una comparación de ambos procesos para tener una estimación inicial de su viabilidad ambiental y económica.



## 5.1 Proceso de lixiviación con ácido oxálico (LAO)

Se encontraron diversos procesos relacionados con la lixiviación del hierro en presencia de ácido oxálico para distintos materiales. Sin embargo, la búsqueda no proporcionó indicios de procesos que utilicen a este ácido en el blanqueamiento de la barita. En consecuencia, se procedió a simular un proceso de lixiviación de hierro contenido en un lodo rojo y con recuperación de ácido oxálico [20], y a adaptarlo para la lixiviación de la barita, problema de esta investigación (ver Figura 5.1).



**Figura 5.1** Diagrama de flujo de reducción de hierro mediante una lixiviación selectiva con ácido oxálico de un lodo rojo [20].

Un reactor agitado fue propuesto para recibir la alimentación de barita, agua y ácido oxálico, siendo esta la etapa donde se llevará a cabo el blanqueamiento. Posteriormente, ésta será filtrada y apartada en un separador sólido-líquido.

Por un lado, se obtendría la barita blanqueada, mientras que la corriente rica en oxalato férrico y ácido oxálico, que servirán junto con una entrada de carbonato de calcio como alimentación a un segundo reactor agitado donde se llevará a cabo la precipitación del hidróxido de hierro III y oxalato de calcio dihidratado, para después ser filtrados y apartados como una nueva corriente en un separador sólido-líquido. La corriente abundante en agua y ácido oxálico acuoso será recirculada hacia la alimentación inicial en donde se lleva a cabo la lixiviación de la barita.

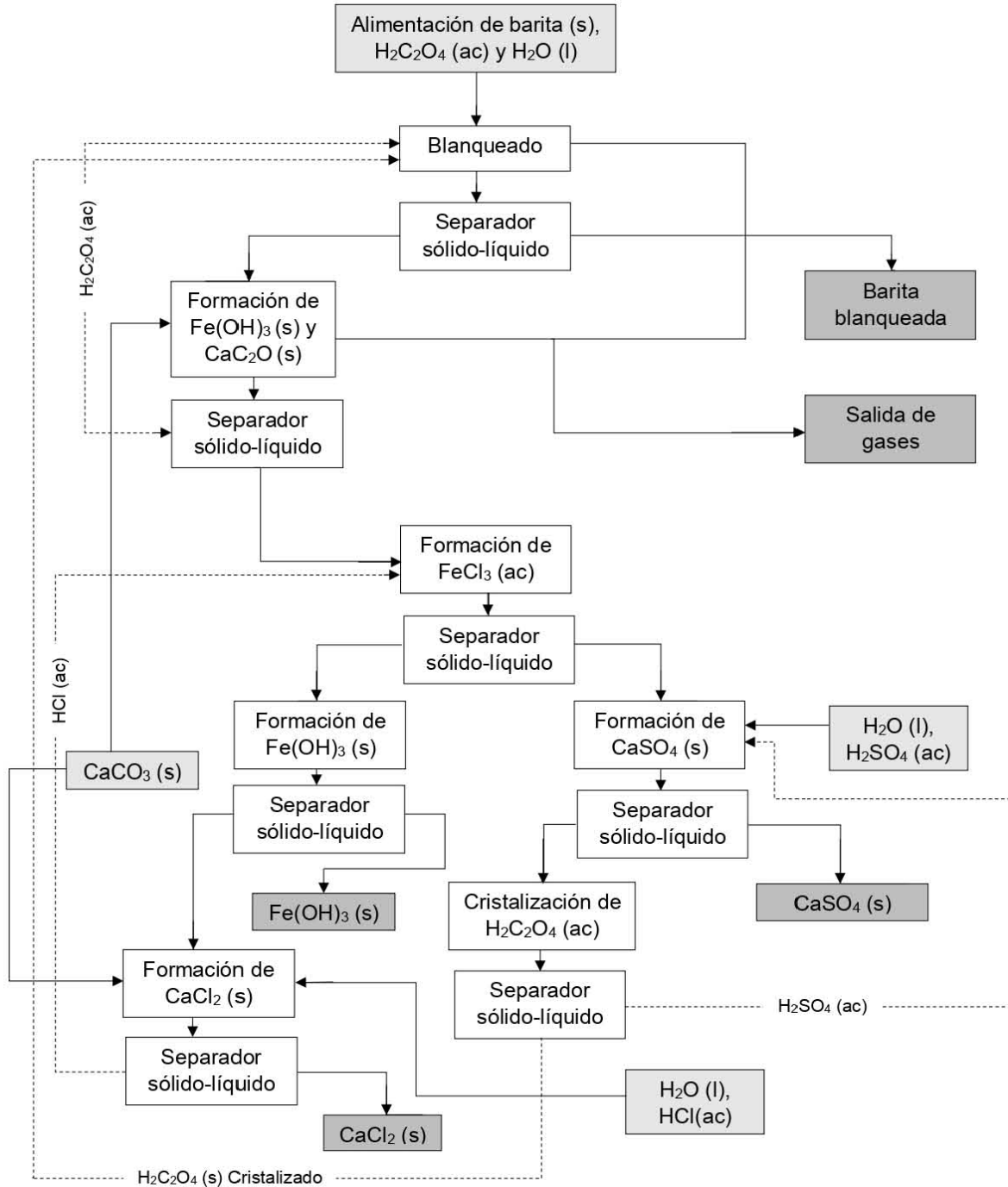
La corriente que contiene los precipitados deberá ser la alimentación de un reactor agitado en el cual, mediante una alimentación de ácido clorhídrico, se llevará a cabo una lixiviación selectiva del hidróxido de hierro, dando lugar a la formación de cloruro férrico en fase acuosa. La corriente acuosa será apartada del precipitado de oxalato de calcio utilizando un separador sólido-líquido.

El oxalato de calcio será alimentado junto con una corriente de agua y otra de ácido sulfúrico a un reactor agitado donde se obtendrá sulfato de calcio como producto en el proceso. La corriente rica en ácido oxálico deberá cristalizar el ácido oxálico (el cual será recirculado a la alimentación inicial) en un reactor agitado y separarlo del ácido sulfúrico (el cual será recirculado a la alimentación de ácido sulfúrico).

Por su parte, de la solución rica en cloruro de hierro citado anteriormente se precipitará hidróxido de hierro (el cual será otro producto del proceso) gracias a la alimentación de una corriente de carbonato de calcio a un reactor agitado.

La corriente abundante en cloruro de calcio, resultado de la etapa anterior, será dirigida hacia un reactor alimentado con agua y ácido clorhídrico, donde se llevará a cabo la cristalización del cloruro de calcio siendo este un producto más del proceso. La corriente abundante en ácido clorhídrico y agua será recirculada para ser la alimentación en la lixiviación selectiva del hidróxido de hierro separado del oxalato de calcio.

El diagrama de flujo del proceso LAO propuesto se representa en la Figura 5.2. Las etapas de este proceso se lograrán apreciar con claridad cuando el proceso se describa de manera detallada en la sección 5.4.2.



**Figura 5.2** Diagrama de flujo del proceso LAO.

## 5.2 Proceso de despojo galvánico con piroconversión (DGPC)

En cuanto al proceso DGPC, se presenta su diagrama de flujo (ver Figura 5.3), siendo un proceso que ha sido estudiado y publicado en varios trabajos [14, 21]; sin embargo, el entendimiento del funcionamiento de este proceso se logrará apreciar con claridad cuando se describa este proceso en la sección 5.5.2.

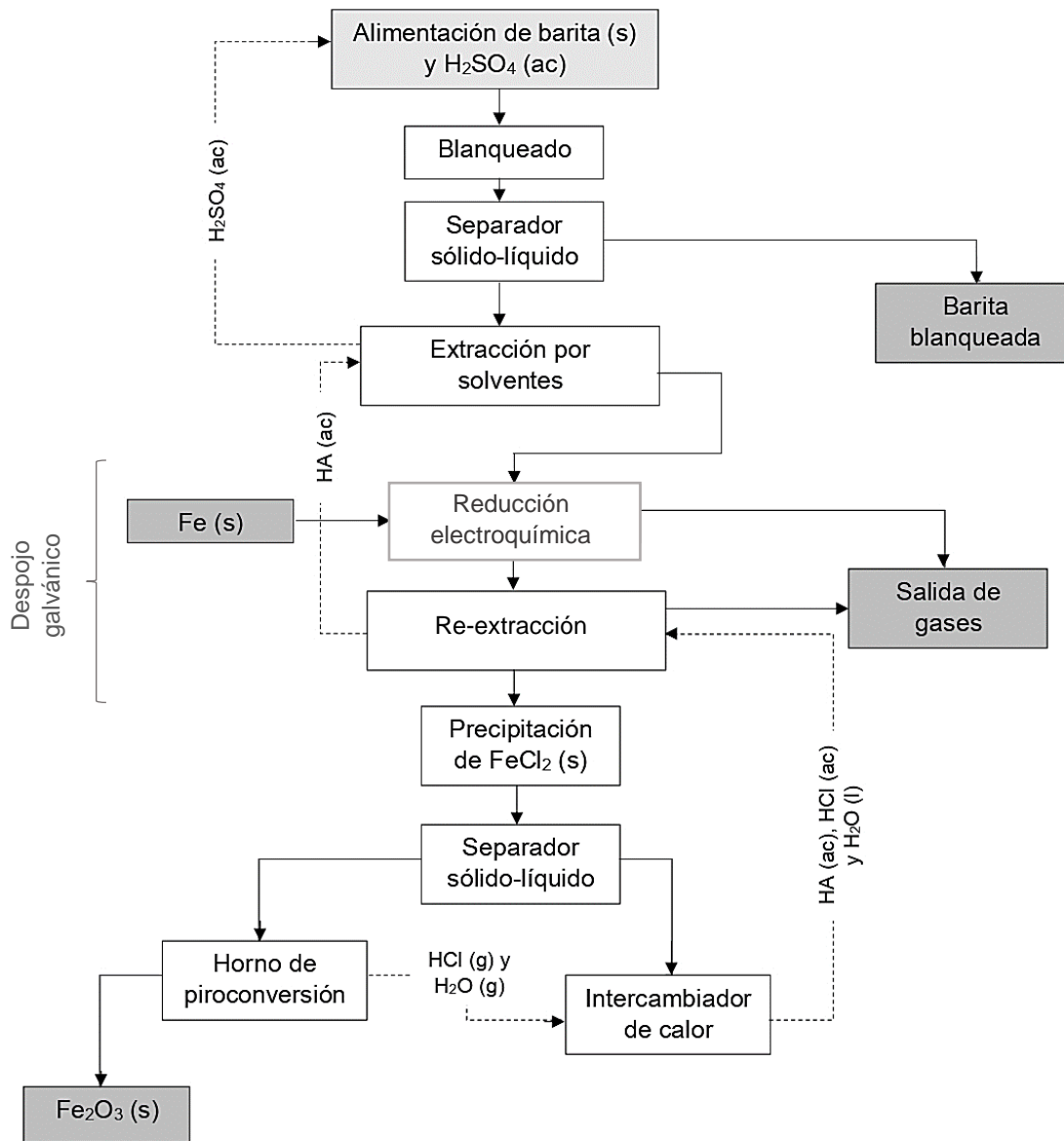


Figura 5.3 Diagrama de flujo del proceso DGPC.

### 5.3 Elaboración de los modelos computacionales en METSIM™

A continuación, se presenta la secuencia de pasos seguida para construir los modelos de ambos procesos utilizando METSIM™:

- 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
- Hacer una lista con todas las reacciones químicas que ocurren a lo largo del proceso.
- Definir las condiciones iniciales, 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.
- Nombrar las corrientes, sus flujos de entrada y composición.
- Ejecutar la simulación para cada operación unitaria de manera individual, verificando las entradas de datos y los procesos.
- Ejecutar la simulación, pero ahora haciéndolo por secciones, esto es, considerando un conjunto de operaciones unitarias y verificando entrada de datos de los procesos.
- Agregar controladores de proceso para ajustar parámetros y satisfacer criterios de diseño.
- Incluir funciones matemáticas y algoritmos detallados.
- Resolver el modelo completo.
- Verificar que se alcanza la convergencia del modelo; es decir, que se cumple el balance de masa para cada elemento.

### 5.3.1 Representación de las especies en METSIM™

Las especies químicas, tales como sustancias químicas puras, minerales o elementos, pueden existir en una o más de las 8 fases posibles detectadas por METSIM, que son identificadas mediante una simbología y notación asociada [21]. Dichos componentes son categorizados por el sistema dependiendo la fase en la cual vayan a ser utilizados (ver tabla 5.1). Una vez introducidos los datos de entrada, deben determinarse las reacciones que ocurren en cada operación unitaria del proceso a desarrollar.


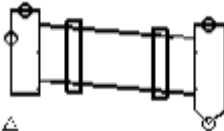
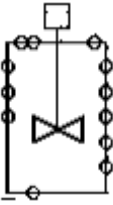
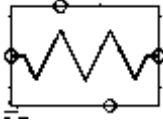
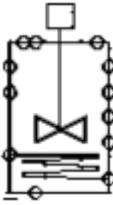
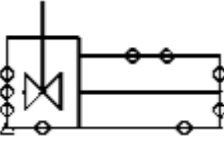
**Tabla 5.1** Asignación de los datos de entrada de acuerdo a la fase en la que se encuentran presentes, simbología y notación asociada [21].

<b>Componente</b>	<b>Fase</b>		
<b>Grupo</b>	<b>Abreviación</b>	<b>Variable</b>	<b>Tipos de componentes</b>
Sólido inorgánico	SI	1	Sales, minerales
Sólido orgánico	SO	2	Resina, carbón
Líquido inorgánico	LI	3	Agua, ácidos, sales disueltas
Líquido orgánico	LO	4	Combustibles, kerosenos, orgánicos
Fundido 1	M1	5	Sales fundidas
Fundido 2	M2	6	Sulfatos fundidos, halogenuros
Fundido 3	M3	7	Óxidos fundidos, escorias
Componentes gaseosos	GC	8	Aire, gas, vapores metálicos

### 5.3.2 Equipo empleado en la simulación

En la Tabla 5.2 se denota el equipo que se utilizó en la simulación de los procesos LAO y DGPC, así como su correspondiente representación en el software comercial METSIM™.

**Tabla 5.2** Equipo utilizado en la simulación de los procesos mediante la simbología empleada por METSIM™.

Simbología	Equipo	Simbología	Equipo
	Separador sólido-líquido (usado en LAO y DGPC)		Horno (usado en DGPC)
	Tanque de agitación (usado en LAO y DGPC)		Intercambiador de calor (usado en DGPC)
	Tanque de agitación embobinado (usado en DGPC)		Extracción por solventes (usado en DGPC)

## 5.4 Representación del proceso LAO en METSIM™

En esta sección se detallan los componentes y fases presentes en la simulación del proceso LAO, así como la descripción detallada del proceso y la visualización de éste en METSIM™.

### 5.4.1 Componentes y fases presentes en la simulación

En la Tabla 5.3 y 5.4 se detalla el número de componentes globales (insumos, productos intermedios y productos finales) obtenidos en la simulación del proceso LAO.

**Tabla 5.3** Entradas del proceso LAO.

No	Componente	Nombre	Fase
1	BaSO <sub>4</sub>	Barita	SI
2	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Jadeita	SI
3	KAlSiO <sub>4</sub>	Kaliofilita	SI
4	CaCO <sub>3</sub>	Aragonita	SI
5	SrSO <sub>4</sub>	Sulfato de estroncio	SI
6	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de dicromo	SI
7	MnO	Manganosita	SI
8	FePO <sub>4</sub>	Fosfato de hierro III	SI
9	CuSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	Sulfato de cobre tetrahidratado	SI
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina	SI
11	SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	SI
12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	SI
13	cH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ácido Oxálico cristalizado	SI
14	aH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ácido oxálico acuoso	LI
15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico	LI
16	aHCl	Ácido clorhídrico acuoso	LI
17	H <sub>2</sub> O	Agua	LI
18	O <sub>2</sub>	Oxígeno gaseoco	GC
19	N <sub>2</sub>	Nitrógeno gaseoso	GC

*a/ acuoso, c/ cristalizado*



**Tabla 5.4** Productos (intermedios y finales) del proceso LAO.

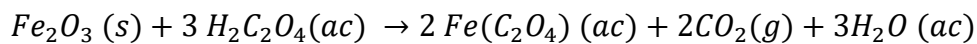
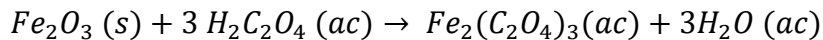
No	Componente	Nombre	Fase
1	Fe (OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de hierro	SI
2	CaCO <sub>3</sub>	Aragonita	SI
3	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Yeso	SI
4	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Cloruro de hierro tetrahidratado	SI
5	cH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ácido Oxálico cristalizado	SI
6	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Oxalato de hierro	SI
7	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Oxalato de calcio	SI
8	CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cloruro de calcio hexahidratado	SI
9	H <sub>2</sub> O	Agua	LI
10	aH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ácido oxálico acuoso	LI
11	aFeCl <sub>2</sub>	Cloruro de hierro acuoso	LI
12	aFeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oxalato ferroso acuoso	LI
13	aCaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oxalato de calcio acuoso	LI
14	aFe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sulfato de hierro III acuoso	LI
15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico	LI
16	H <sub>2</sub> O	Agua	GC
17	CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	GC

*a/ acuoso, c/cristalizado*

## 5.4.2 Proceso LAO simulado en METSIM™

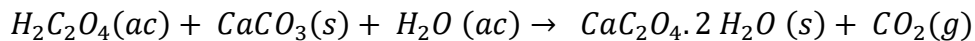
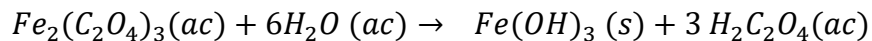
El proceso LAO consta de 14 subprocesos u operaciones unitarias (OU):

**Operación unitaria 1:** Se lleva a cabo la alimentación de barita, ácido oxálico y agua al reactor, que es una tina agitada de lixiviación, donde se lleva a cabo el blanqueamiento de la barita y la disolución del ácido oxálico cristalizado proveniente del recirculado de la operación unitaria 10.



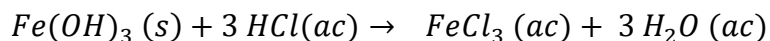
**Operación unitaria 2:** Se lleva a cabo la separación sólido-líquido de la barita blanqueada y la solución lixiviada rica en hierro y calcio.

**Operación unitaria 3:** En un tanque con agitación, el oxalato férrico se convierte en hidróxido de hierro y el carbonato de calcio reacciona para formar un precipitado de oxalato de calcio.



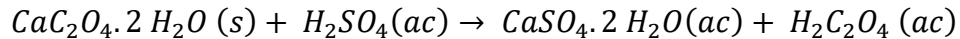
**Operación unitaria 4:** Se lleva a cabo la separación sólido-líquido de la solución rica en ácido oxálico (éste se recircula a la lixiviación de la barita) y los precipitados conformados mayoritariamente por el hidróxido de hierro y el oxalato de calcio.

**Operación unitaria 5:** El hidróxido de hierro reacciona con ácido clorhídrico proveniente de la operación unitaria 14 para dar lugar a la formación de cloruro férrico.



**Operación unitaria 6:** Se lleva a cabo la separación sólido-líquido de la solución rica en cloruro férrico y ácido clorhídrico del precipitado de oxalato de calcio.

**Operación unitaria 7:** El oxalato de calcio precipitado se alimenta junto con una corriente de agua y otra de ácido sulfúrico, a un reactor agitado para formar un precipitado de sulfato de calcio y una solución rica en ácido oxálico.

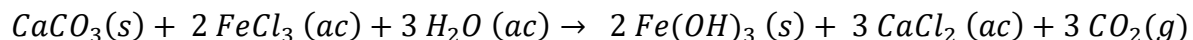


**Operación unitaria 8:** Se lleva a cabo la separación sólido-líquido de la solución rica en ácido oxálico y el precipitado de sulfato de calcio como producto del proceso.

**Operación unitaria 9:** Se lleva a cabo la reacción de cristalización del ácido oxálico en un reactor agitado para posteriormente ser separado.

**Operación unitaria 10:** Se procede a separar el ácido oxálico cristalizado de la solución rica en ácido sulfúrico, el ácido oxálico cristalizado será recirculado y alimentado a la lixiviación original del hierro con la barita mientras que el ácido sulfúrico en solución se recirculará a la operación unitaria 7.

**Operación unitaria 11:** A la solución rica en cloruro de hierro se le adiciona una alimentación de carbonato de calcio con la finalidad de convertir el cloruro de hierro a hidróxido de hierro precipitado y que se forme una solución rica en cloruro de calcio.

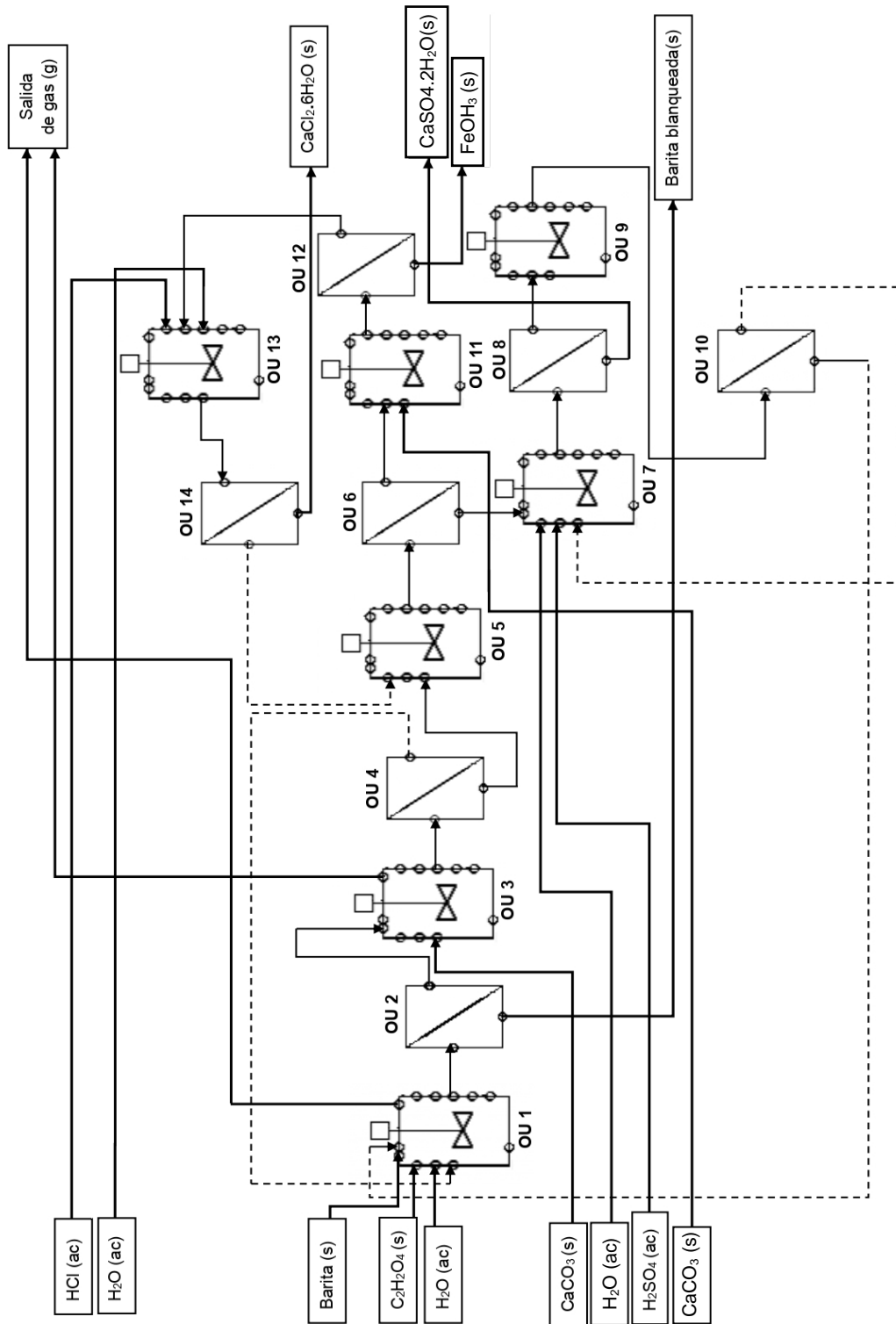


**Operación unitaria 12:** Se lleva a cabo la separación sólido-líquido de la solución rica en cloruro de calcio y el precipitado de hidróxido de hierro, siendo este último un producto más del proceso.

**Operación unitaria 13:** Se precipita el cloruro de calcio mediante la cristalización.

**Operación unitaria 14:** Se separa la solución rica en ácido clorhídrico del precipitado de cloruro de calcio como producto del proceso.

En la Figura 5.4 se detalla el diagrama de flujo (simulado en METSIM™) del proceso LAO señalando las operaciones unitarias involucradas en dicho proceso.



**Figura 5.4** Diagrama de flujo del proceso LAO simulado en METSIM™

## 5.5 Representación del proceso DGPC en METSIM™

En esta sección se detallan los componentes y fases presentes en la simulación del proceso DGPC, así como la descripción detallada del proceso y la visualización de éste en METSIM™.

### 5.5.1 Componentes y fases presentes en la simulación

A continuación, se presenta el número de componentes globales (insumos, productos intermedios y productos finales) obtenidos en la simulación del proceso DGPC (Ver Tablas 5.5 y 5.6).

**Tabla 5.5** Entradas del proceso de eliminación y lixiviación de Fe con DGPC.

No	Componente	Nombre	Fase
1	BaSO <sub>4</sub>	Barita	SI
2	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Jadeita	SI
3	KAlSiO <sub>4</sub>	Kaliofilita	SI
4	CaCO <sub>3</sub>	Aragonita	SI
5	SrSO <sub>4</sub>	Sulfato de estroncio	SI
6	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de dicromo	SI
7	MnO	Manganosita	SI
8	FePO <sub>4</sub>	Fosfato de hierro III	SI
9	CuSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	Sulfato de cobre tetrahidratado	SI
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina	SI
11	SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	SI
12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	SI
13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico	LI
14	aHCl	Ácido clorhídrico acuoso	LI
15	H <sub>2</sub> O	Agua	LI
16	HA	D2 EHPA	LO
17	N <sub>2</sub>	Nitrógeno gaseoso	GC
18	O <sub>2</sub>	Oxígeno gaseoso	GC

a/ acuoso

**Tabla 5.6** Productos (intermedios y finales) del proceso DGPC.

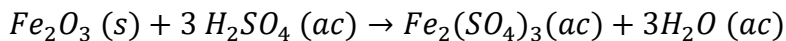
No	Componente	Nombre	Fase
12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	SI
14	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Yeso	SI
15	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Cloruro de hierro tetrahidratado	SI
16	H <sub>2</sub> O	Agua	LI
17	aFeCl <sub>2</sub>	Cloruro de hierro acuoso	LI
18	aHCl	Ácido clorhídrico acuoso	LI
19	aFe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sulfato de hierro III acuoso	LI
20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico	LI
23	HA	D2 EHPA	LO
24	Fe (HA) <sub>3</sub> A <sub>3</sub>	Fe (HA) <sub>3</sub> A <sub>3</sub>	LO
25	Fe (HA) <sub>2</sub> A <sub>2</sub>	Fe (HA) <sub>2</sub> A <sub>2</sub>	LO
26	N <sub>2</sub>	Nitrógeno gaseoso	GC
28	HCl	Cloruro de hidrógeno	GC
29	H <sub>2</sub>	Hidrógeno	GC
30	H <sub>2</sub> O	Agua	GC
31	CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	GC

*a/ acuoso*

## 5.5.2 Proceso DGPC simulado en METSIM™

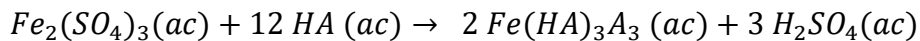
En la Figura 10 se observa el diagrama de flujo del proceso del blanqueamiento de la barita mediante DGPC, el cual está compuesto de 9 subprocesos u operaciones unitarias, detalladas a continuación:

**Operación unitaria 1:** Se lleva a cabo la alimentación de Barita y ácido sulfúrico al reactor, el cual se trata de una tina y embobinada agitada de lixiviación, donde se lleva a cabo el blanqueamiento de la barita.

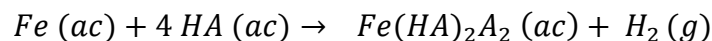
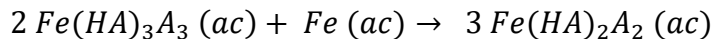


**Operación unitaria 2:** Se lleva a cabo la separación sólido-líquido de la barita blanqueada y la solución lixiviada rica en hierro y calcio.

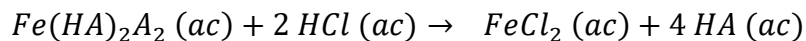
**Operación unitaria 3:** Se lleva a cabo la extracción por solventes que da lugar a la obtención de una fase orgánica rica en  $Fe(HA)_3A_3$  y una acuosa con  $H_2SO_4$ .



**Operación unitaria 4:** Se lleva a cabo el despojo galvánico alimentando al reactor (agitado, con serpentín para calentamiento o enfriamiento) el hierro como reductor, obteniéndose  $Fe(HA)_2A_2$  y una liberación de  $H_2 (g)$  que posteriormente es recuperada.



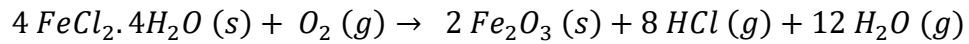
**Operación unitaria 5:** Se lleva a cabo una segunda extracción por solventes que tiene como finalidad, empleando ácido clorhídrico, formar  $FeCl_2$  y regenerar la especie HA para poder ocuparla de nuevo en el proceso.



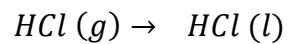
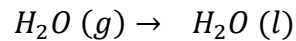
**Operación unitaria 6:** En un reactor (agitado, con serpentín para calentamiento o enfriamiento) se lleva a cabo la precipitación del cloruro ferroso.

**Operación unitaria 7:** Se lleva a cabo la separación sólido-líquido de la solución rica en fase orgánica y del precipitado de  $FeCl_2$ .

**Operación unitaria 8:** En el horno se lleva a cabo el proceso de piroconversión de los cristales de  $FeCl_2$ .

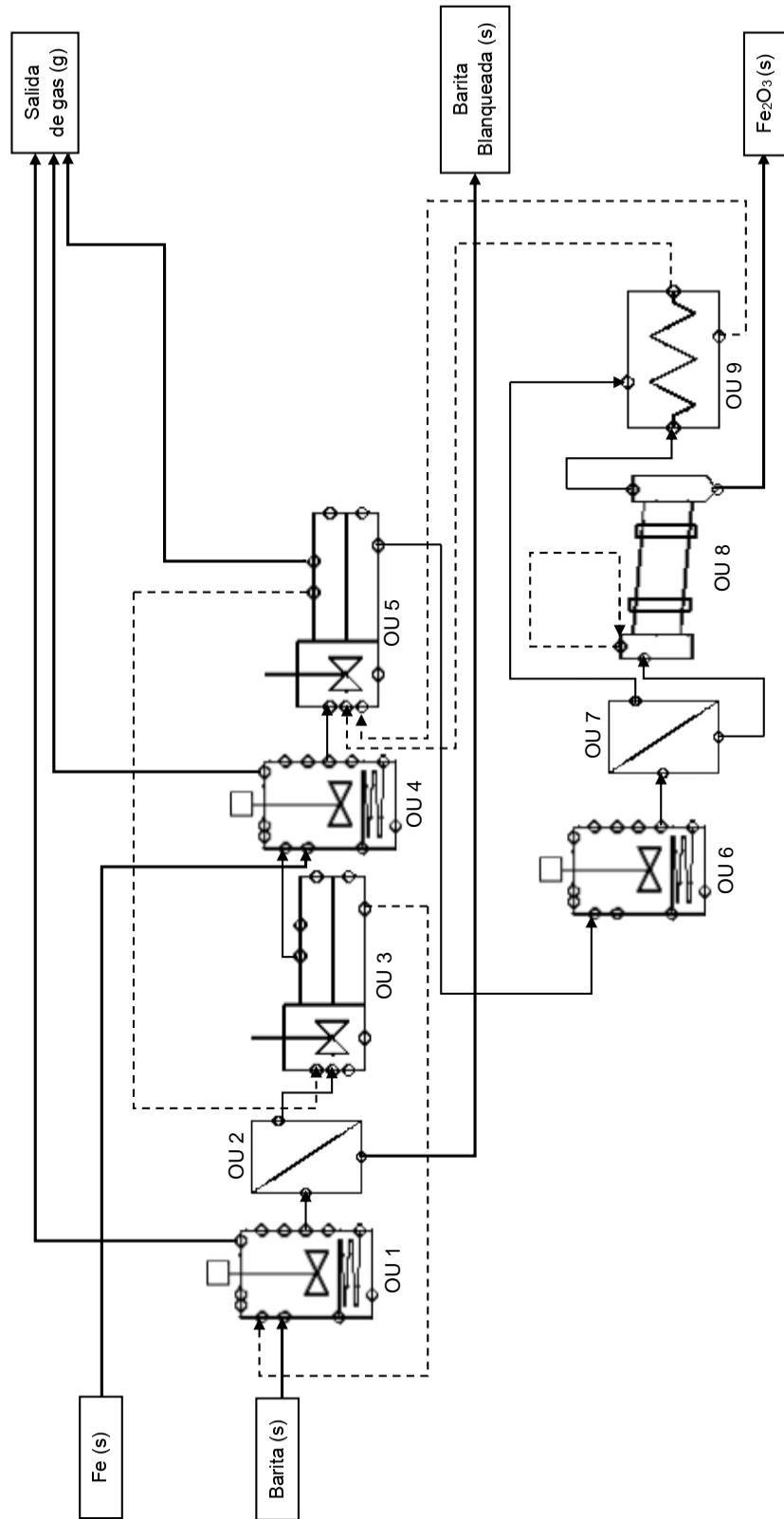


**Operación unitaria 9:** Para finalizar, en un intercambiador de calor se procede a reciclar por medio de una condensación, los gases liberados en la operación unitaria anterior.



En la Figura 5.5 se detalla el diagrama de flujo (simulado en METSIM™) del proceso DGPC señalando las operaciones unitarias involucradas en dicho proceso.





**Figura 5.5** Diagrama de flujo del proceso DGPC simulado en METSIM™

# Capítulo 6. Resultados y discusión

Para la barita empleada en la simulación, fueron utilizados los valores proporcionados por la planta de molienda Linares, en Nuevo León, perteneciente a la empresa Baramin <sup>TM</sup>, que es la empresa líder en producción y suministro de barita en México y comenzó operaciones desde hace más de 60 años, expandiendo su distribución a todos los centros de perforación de México, E.U.A. y Sudamérica [22].

## 6.1 Base de cálculo

Se utilizó una base de cálculo de 20 toneladas de barita como alimentación a cada uno de los procesos que se simularon con ayuda de METSIM<sup>TM</sup>. La composición de la barita (cuyos valores fueron utilizados para llevar a cabo la simulación del proceso LAO y DGPC) se presenta de manera detallada en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1** Composición química de la barita utilizada en la simulación, cuyos valores experimentales (medidos) fueron proporcionados por la empresa Baramin <sup>TM</sup>.

Mineral	Fracción en peso
BaSO <sub>4</sub>	0.7753
NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.0130
KAlSiO <sub>4</sub>	0.0076
CaCO <sub>3</sub>	0.1009
SrSO <sub>4</sub>	0.0570
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0052
MnO	0.0010
FePO <sub>4</sub>	0.0005
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0.0023
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0004
SiO <sub>2</sub>	0.0246
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0115

Después de llevar a cabo la simulación de los procesos LAO y DGPC y obtenerse la convergencia del sistema para cada uno de los procesos, se realizó un análisis de los insumos y productos obtenidos en la simulación, haciendo especial énfasis en aquellos productos que puedan brindar activos debido a su potencial uso o comercialización, así como la cantidad de equipos empleados para llevar a cabo su realización.

## 6.2 Comparación de los procesos LAO y DGPC

La cantidad de especies químicas que se encuentran en ambos procesos es similar. Sin embargo, parte de la ventaja de estos procesos con el ambiente consiste en recircular productos como el ácido oxálico que cristalizó en el caso de la propuesta de lixiviación selectiva con ácido oxálico, así como los productos como el HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y ácido orgánico en el caso de la propuesta mediante DGPC.

Uno de los criterios que se puede utilizar para en la comparación de procesos es el conteo de equipos. En la Tabla 6.2 se presenta la cantidad de equipos empleados en la simulación de los procesos LAO y DGPC.

**Tabla 6.2** Conteo de equipos usados en los procesos LAO y DGPC

Equipo usado	
Propuesta LAO	Propuesta DGPC
7 tanques de agitación	2 tanques de agitación
7 separadores líquido-sólido	2 separadores líquido-sólido
	2 reactores de extracción
	1 horno para piroconversión
	1 intercambiador de calor

En cuanto al uso de equipos, la propuesta de blanqueamiento con ácido oxálico utiliza una mayor cantidad que la propuesta con DGPC. Sin embargo, DGPC utiliza reactores de extracción por solventes, así como un horno de piroconversión y un intercambiador de calor, por lo cual es deseable una cotización de precios y un análisis detallado de los requerimientos energéticos y de la inversión inicial.

Otro criterio para comparar los procesos es la cantidad de insumos utilizados para una misma base de cálculo. En la Tabla 6.3 se presentan los insumos requeridos por ambos procesos.

**Tabla 6.3** Insumos requeridos en los procesos LAO y DGPC.

<b>Insumos del proceso LAO</b>		<b>Insumos del proceso DGPC</b>	
<b>Sustancia</b>	<b>[kg/h]</b>	<b>Sustancia</b>	<b>[kg/h]</b>
Barita	20,000	Barita	20,000
Ácido oxálico	1,817	Aire	262
Agua	2,863	Agua	65
Ácido clorhídrico	199	Chatarra de hierro	260
Carbonato de calcio	11,000		
Ácido sulfúrico	11,825		

En el proceso LAO se consumen tres ácidos: sulfúrico, clorhídrico y oxálico, de los cuales el ácido sulfúrico es el que se requiere en mayor cantidad, representando aproximadamente la mitad del consumo en masa de barita. De manera similar, el consumo de carbonato de calcio es de aproximadamente el 50% en masa de la alimentación de barita; por ser la suma de los insumos superior a la de la materia prima, se estima que se trate de un proceso caro. Cabe destacar, que el proceso DGPC consume mucha menor cantidad de agua comparada con el proceso LAO. No obstante, el costo de la chatarra de hierro también tendrá un impacto en el costo del proceso.

Un último criterio utilizado para la comparación de los procesos fue la cantidad de productos que se obtuvieron, los cuales, están descritos en la Tabla 6.4.

**Tabla 6.4** Productos generados en los procesos LAO y DGPC

Productos del proceso LAO		Productos del proceso DGPC	
Sustancia	[kg/h]	Sustancia	[kg/h]
Barita blanqueada	21,055	Barita blanqueada	19,787
Hidróxido de hierro (III)	309	Hematita	610
Sulfato de calcio (yeso)	20,812	Mezcla (H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> )	208
Cloruro de calcio	599	N <sub>2</sub>	201
Dióxido de carbono	5383	H <sub>2</sub>	7

En el proceso LAO se producen cantidades significativas de sulfato de calcio, similar a la cantidad de barita blanqueada, y de dióxido de carbono, lo que da como resultado un proceso que no es amigable con el medio ambiente y que debería considerarse como un proceso productor de yeso. La comparación de los productos ferríferos indica que los procesos son equivalentes. Sin embargo, el hidróxido de hierro III producido en el proceso LAO suele disponerse a la naturaleza mientras que la hematita que es producida por el proceso DGPC es de alta pureza y se espera que califique como insumo para la industria siderúrgica. Aunque el proceso DGPC libera una pequeña cantidad de hidrógeno, este se encuentra en una mezcla con nitrógeno, el cual podría emplearse como reductor o materia prima para procesos como el Haber-Bosch [23].

También es deseable realizar un estudio detallado acerca de las utilidades que se pueden obtener por la producción (y eventual venta) de hematita en la propuesta por DGPC y aquellas obtenidas por la producción del hidróxido de hierro (III), yeso y sulfato de calcio, obtenidos en la propuesta de la lixiviación selectiva en presencia de ácido oxálico.

La propuesta de LAO resultaría, inicialmente, inviable frente a la propuesta mediante DGPC debido a la cantidad de insumos, productos y equipos utilizados, aunque hace falta realizar un análisis económico completo.

Los residuos generados en el proceso DGPC son mínimos ya que los gases generados en el horno de piroconversión (como HCl y agua, que son nocivos para la salud) se condensan en el intercambiador de calor y de esta manera se recirculan al sistema para usarlos en la etapa de extracción y despojo del hierro; por lo tanto, su efecto en el ambiente es nulo. Por otro lado, la cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (aceptación en el mercado siderúrgico debido a la alta pureza obtenida) obtenido del proceso de DGPC y de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtenidos en el caso del proceso LAO es considerable como para generar utilidades a partir de estos productos, ya que todos ellos son utilizados en diversos campos de la industria.

## Capítulo 7. Conclusiones

- Se logra el blanqueamiento de la barita usando ácido oxálico, pero el proceso requiere una mayor cantidad insumos, los cuales no son recirculados en el proceso.
- Se requirieron 7 tanques de agitación y 7 separadores sólido-líquido para el proceso LAO mientras que para el proceso DGPC se requirieron 2 tanques de agitación, 2 separadores sólido-líquido, 2 reactores de extracción, 1 horno para piroconversión y 1 intercambiador de calor.
- Se logra el blanqueamiento de la barita usando DGPC con bajo consumo de reactivos. Además, este proceso se caracteriza por tener varias recirculaciones, que lo convierten en un proceso casi hermético.
- El proceso DGPC resultó ser el proceso más sustentable debido a su alta capacidad para recircular la mayoría de sus insumos, lo cual, ofrece una clara ventaja ante el advenimiento de leyes y medidas cada vez más rigurosas en cuanto al compromiso de la sociedad con el medio ambiente.

## **Capítulo 8. Recomendaciones para trabajos futuros**

Es necesaria una cotización y un análisis económico más detallado acerca de los costos de los insumos y los productos. También será necesario evaluar los consumos energéticos, así como los costos del equipo empleado, todo esto, para determinar con mayor precisión cuál de los dos procesos es más amigable con el medio ambiente con una relación costo/beneficio más favorable. Éste trabajo presenta una base sólida para continuar dicha evaluación.



## Capítulo 9. Referencias

1. Oppenheimer, A. (2014). ¡Crear o morir!: La esperanza de latinoamérica y las cinco claves de la innovación. Vintage Español. Ciudad de México.
2. López Méndez, T., Villalobos Hernández, E., y Betancourt Hernández, D., (2017). Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2018. Servicio Geológico Mexicano, México DF.103, 142 y 190.
3. Dana, J., y Ford, W., (1915). Dana's Manual of Mineralogy for the Student of Elementary Mineralogy, the Mining Engineer, the Geologist, the Prospector, the Collector, Etc (13 Ed.). John Wiley and Sons, Inc. pp. 299–300.
4. Bleiwas, D. I., y Miller, M. M. (2014). Barite: A Case Study of Import Reliance on an Essential Material for Oil and Gas Exploration and Development Drilling. US Department of the Interior, US Geological Survey.
5. Szekely, J., Evans, J. W., y Brimacombe, J. K. (1988). The Mathematical and Physical Modeling of Primary Metals Processing Operations. John Wiley & Sons, Inc., 261, 1988.
6. METSIM International LLC, <https://www.metsim.com/>, consultado el 29/11/18
7. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Oxalic acid, CID=971, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oxalic-acid> (Consultado el 30/05/2019)
8. Kang, Q., Zhang, Y., y Bao, S. (2019). An environmentally friendly hydrothermal method of vanadium precipitation with the application of oxalic acid. Hydrometallurgy, 185, 125-132.
9. Perry, R. H., Green, D. W., y Maloney, J. O. (2015). Perry's chemical engineers' Handbook. New York: McGraw-Hill. 7<sup>ma</sup> edición, capítulo 18.
10. Hu, P., Zhang, Y., Liu, T., Huang, J., Yuan, Y., e Yang, Y. (2017). Separation and recovery of iron impurity from a vanadium-bearing stone coal via an oxalic acid leaching-reduction precipitation process.
11. O'Keefe, T.J., 1993, Method for Stripping Metals in Solvent Extractions, Patente N° 5,228,903, EEUU.

12. Barrera-Godínez, J. A., y O'Keefe, T. J. (1999). A continuous flow evaluation of the galvanic stripping process. *Separation science and technology*, 34(12), 2395-2405.
13. Chang, C. M., Gu, H., O'Keefe, T. J., & James, S. E. (1996). Galvanic stripping of iron from solvent extraction solutions from zinc residue leaching. *Iron Control and Disposal*, 417-428.
14. Sanjuan Sanjuan, G. (2012). Estudio de la piroconversión de cloruro ferroso a hematita (Tesis de maestría). Universidad nacional autónoma de México, Ciudad de México.
15. Chia, L. M., Neira, M. P., Flores, C., & O'Keefe, T. J. (1994). Overview of galvanic stripping of organic solvents in waste materials treatment, extraction and processing for the treatment and minimization of wastes. In *TMS Annual Meeting*, San Francisco, CA, 279-292.
16. Verification and Validation of Computational Models Associated with the Mechanics of Materials, The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), Pittsburgh, PA 15237, [www.tms.org/VerificationandValidation](http://www.tms.org/VerificationandValidation)
17. Schwer, L. E. "An Overview of the PTC 60/V y V 10: Guide for Verification and Validation in Computational Solid Mechanics," *Eng. Comput.*, 23, 245–252 (2007).
18. American Institute of Aeronautics and Astronautics. *Guide for the Verification and Validation of Computational Fluid Dynamics Simulations*, (Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 1998).
19. The American Society of Mechanical Engineers. *Guide for Verification and Validation in Computational Solid Mechanics*, (New York, NY: ASME, 2006); <https://www.asme.org/products/codes-standards/v-v-10-2006-guide-verification-validation>, consultado el 05/04/2018
20. Yang, Y., Wang, X., Wang, M., Wang, H., y Xian, P. (2016). Iron recovery from the leached solution of red mud through the application of oxalic acid. *International Journal of Mineral Processing*, 157, 145-151.
21. Gordo Flores, J., 2014. Evaluación del uso de escorias vanadíferas para la fabricación de pilas de vanadio. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
22. Baramin SA de CV, <http://www.baramin.com.mx>, consultado el 15/03/2018

23. Favell-While, C. (2010). "Fritz Haber and Carl Bosch – Feed the World", <https://www.thechemicalengineer.com/features/cewctw-fritz-haber-and-carl-bosch-feed-the-world/>, consultado el 30/05/2019