

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO PARA SATISFACER LAS DEMANDAS
DE MOLIBDENO EN MEXICO

T E S I S

que para obtener el Título de

INGENIERO

QUIMICO

293

P R E S E N T A

Ana Gpe. Martínez Figueroa

México, D. F.

,1976



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.

Tesis
IDU _____
FECHA _____
PROG. _____

285



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

PRESIDENTE : ALBERTO OBREGON PEREZ

VOCAL : GUILLERMO ALCAYDE LACORTE

SECRETARIO : HUMBERTO RODRIGUEZ CALDERA

1er.SUPLENTE : D. RENAN PEREZ PRIEGO

2do.SUPLENTE : JOSE G. SOLORIO MUNGUIA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

GENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES

SUSTENTANTE:

ANA GUADALUPE MARTINEZ FIGUEROA



ASESOR DEL TEMA:

HUMBERTO RODRIGUEZ CALDERA



CONTENIDO

	página
AGRADECIMIENTOS -----	IX
LISTA DE TABLAS -----	X
LISTA DE FIGURAS -----	XII
CAPITULO I	
Introducción y objetivo -----	1
CAPITULO II	
Generalidades -----	3
2.1.- Datos históricos -----	4
2.2.- Propiedades físicas -----	6
2.3.- Propiedades mecánicas -----	10
2.4.- Propiedades químicas -----	15
2.5.- Resistencia a la corrosión -----	18
2.6.- Compuestos principales del molibdeno ----	21
2.7.- Principales aleaciones del molibdeno ----	28
2.8.- Métodos de análisis industrial del molib- deno y compuestos -----	31
2.9.- Aplicaciones -----	39

	página
2.10.- Minerales de molibdeno -----	53
2.11.- Menas de molibdeno -----	53
2.12.- Localización en el país de yacimientos de molibdeno -----	54
2.13.- Reservas nacionales de molibdeno -----	57
2.14.- Principales consumidores de molibdeno en- México -----	58
2.15.- Especificaciones comerciales para el molib <u>deno</u> y sus productos -----	59
2.16.- Localización de la mena de molibdeno en - mundo -----	63

CAPITULO III

Datos estadísticos -----	45
3.1.- Producción mundial de molibdeno contenido- en minerales -----	66
3.2.- Producción nacional de concentrados de mo- libdeno -----	67
3.3.- Impuesto sobre la producción de minerales- de molibdeno -----	68
3.4.- Exportación nacional de concentrados de mo <u>libdeno</u> -----	69

	página
3.5.- Impuestos sobre la exportación de minerales de molibdeno -----	70
3.6.- Importación de molibdeno en bruto -----	71
3.7.- Importación de molibdenita -----	72
3.8.- Impuestos de importación de molibdeno metá- lico y minerales -----	73

CAPITULO IV

Métodos de obtención de molibdeno -----	75
4.1.- A partir de la molibdenita -----	75
4.2.- A partir de la wulfenita -----	79
4.3.- Otros -----	81

CAPITULO V

Diseño y estimación del horno -----	85
5.1.- Selección del proceso -----	86
5.2.- Selección del tipo de horno -----	89
5.3.- Selección del material refractario y aislan- te -----	93
5.4.- Selección del crisol a usar -----	96
5.5.- Descripción del horno -----	98

	página
5.6.- Proyecto de construcción al horno -----	100
5.7.- Cálculo del calor necesario para el proce so -----	107
5.7.1.- Cálculo de la transferencia de calor en la cámara de combustión -----	107
5.7.2.- Pérdidas de calor por transferencia a - través de las paredes -----	114
5.7.3.- Pérdidas de calor por radiación debidas a los gases que salen del horno -----	120
5.7.4.- Calor necesario para calentar la masa - de mineral alimentada -----	121
5.7.5.- Calor general en la reacción química --	122
5.7.6.- Pérdida de calor por transferencia a -- través de la tapa y la base -----	123
5.7.7.- Balance total de calor -----	126
5.7.8.- Aire necesario para la combustión ----	127
5.7.9.- Aire necesario para la tostación -----	128
5.7.10.- Cálculo del aire húmedo -----	129
5.7.11.- Gases producidos en la combustión ---	131

Costo de la construcción e instalación del equipo para el horno -----	133
6.1.- Costo del material refractario -----	135
6.2.- Costo del material aislante -----	135
6.3.- Costo del quemador -----	136
6.4.- Costo del sistema de control -----	136
6.5.- Costo del sistema de seguridad -----	137
6.6.- Costo de tubería y accesorios -----	137
6.7.- Costo de mano de obra -----	138
6.8.- Costo total del proyecto -----	138
CONCLUSIONES -----	139
Bibliografía -----	143

A G R A D E C I M I E N T O S

A mis padres Nemorio y Anita:

porque ellos sembraron en mi la semilla
del amor a la vida, el deseo de supe- -
ración y respecto a los demás.

A mis hermanos:

Nemo, Nimbe, Miguel, César y Pepe.

A mis maestros y amigos:

D. Renán Pérez P.

Humberto Rodríguez Caldera

A todos mis compañeros.

A la Facultad de Química.

Al Honorable Jurado.

LISTA DE TABLAS

I.-	Propiedades atómicas del molibdeno -----	6
II.-	Propiedades térmicas -----	6
III.-	Propiedades magnéticas y eléctricas del mo-- libdeno -----	7
IV.-	Propiedades ópticas del molibdeno -----	8
V.-	Propiedades mecánicas del molibdeno -----	13
VI.-	Temperatura límite de contacto entre el molib <u>u</u> deno y algunos líquidos metálicos -----	15
VII.-	Resistencia a la corrosión del molibdeno me- dio.- ácido clorhídrico -----	18
VIII.-	Resistencia a la corrosión del molibdeno. - medio.- ácido fluorhídrico -----	19
IX.-	Resistencia a la corrosión del molibdeno. - - medio.- ácido fosfórico -----	19
X.-	Resistencia a la corrosión del molibdeno. me-- dio.- ácido sulfúrico -----	20
XI.-	Minerales de molibdeno -----	53
XII.-	Principales productores de molibdeno -----	56
XIII.-	Especificaciones comerciales de los concen- trados de molibdeno -----	60

XIV.-	Especificación comercial del trióxido de mo- libdeno -----	61
XV.-	Especificación comercial del ferromolibdeno-	61
XVI.-	Producción mundial de molibdeno contenido - en minerales -----	66
XVII.-	Producción nacional de concentrados de mo- libdeno -----	67
XVIII.-	Impuesto sobre la producción de concentra- dos de molibdeno -----	68
XIX.-	Exportación nacional de concentrados de mo- libdeno -----	69
XX.-	Impuesto sobre la exportación de minerales - de molibdeno -----	70
XXI.-	Importación de molibdeno -----	71
XXII.-	Importación de molibdenita -----	72
XXIII.-	Impuesto de importación de molibdeno metá- lico y minerales -----	73
XXIV.-	Relación R $\frac{\text{área del crisol} + \text{base}}{\text{área del refractario}}$ -----	96

LISTA DE FIGURAS

1.-	Conductividad térmica del molibdeno -----	9
2.-	Resistividad eléctrica -----	9
3.-	Coefficiente de fricción del molibdeno -----	13
4.-	Módulo de elasticidad de Young, módulo de ri gidez y relación de Poisson del molibdeno --	14
5.-	Diagrama de proceso de la Compañía Minera Mé xicana de Cobre (proyecto " La Caridad ", -- Son.) -----	88
6.-	Capa de ladrillo refractario aislante -----	100
7.-	Dimensiones del ladrillo refractario -----	101
8.-	Capa de ladrillo aislante -----	102
9.-	Piso del horno -----	103
10.-	Base del crisol -----	103
11.-	Tapa del horno partes fija y móvil -----	105
12.-	Gráfica de conductividad térmica del ladri-- llo refractario -----	117
13.-	Gráfica de conductividad térmica del block - aislante -----	118
14.-	Gráfica de conductividad térmica del concre- to refractario aislante -----	125

15.- Diagrama de bloques del proceso para efectuar el balance de materia -----	131
--	-----

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVO.

1.1.- Introducción

Los motivos principales que se tomaron en cuenta para el desarrollo de esta tesis se basaron en la política general que ha tenido el país en los últimos años de sustituir productos importados mediante una mayor producción aprovechando al máximo los recursos y materias primas del país y de ser posible crear o aumentar la corriente de exportaciones. Esta estrategia de desarrollo proporciona un ahorro de divisas que equilibra la balanza de pagos.

México a pesar de ser un país minero-metalúrgico y poseer recursos minerales, no es autosuficiente en molibdeno. El índice de exploración minera para localizar nuevos yacimientos es muy bajo y no va de acuerdo con la tasa anual de crecimiento de los requerimientos de minerales de molibdeno. Esto se debe probablemente al alto costo de exploraciones que no son factibles a menos que se busquen asociados a los minerales de cobre o sea como un subproducto.

1.2.- Objetivos

Este trabajo tiene como finalidad los siguientes puntos:

1.2.1.- Recopilación de datos estadísticos de producción, importaciones y exportaciones referentes al molibdeno metálico sus minerales y compuestos para conocer la situación del país en este aspecto.

1.2.2.- Estudiar la posibilidad de instalar una planta productora de molibdeno metálico y transformar éste en sus productos más comerciales.

1.2.3.- Determinar y dar a conocer algunos usos del molibdeno metálico y sus compuestos.

1.2.4.- Efectuar el diseño y la estimación de un horno para tostación del sulfuro de molibdeno a nivel de laboratorio.

1.2.5.- Llevar a cabo los cálculos del costo de la construcción e instalación del equipo para el horno de tostación de sulfuro de molibdeno a nivel de laboratorio.

CAPITULO II

G E N E R A L I D A D E S

2.1.- Datos Históricos

En 1778 Scheele fué el primero en preparar ácido molibdico, por calentamiento, de la molibdenita, con ácido nítrico P. J. Hjelm preparó el molibdeno metal en 1782; posteriormente se hicieron algunas investigaciones en Noruega en 1880, seguidas por otras en Australia, Estados Unidos y Canadá. Pero no fué sino hasta fines del siglo pasado, en el año de 1893, cuando se obtuvo el metal de molibdeno con pureza de 96%.

Ha habido dos períodos significativos en el desenvolvimiento comercial del molibdeno metálico. A principios de este siglo se inició su producción industrial y alcanzó un rápido crecimiento durante la primera guerra mundial, cuando la escasez de otros elementos empleados en reacciones provocó el interés en el molibdeno, fué entonces cuando Coolidge & C. Fink, de la General Electric Company realizaron un trabajo que dió como resultado la preparación de molibdeno dúctil. (8)

El segundo período empezó después de la segunda guerra mundial. Debido al descubrimiento de las propie-

dades químicas y físicas como son gran resistencia a la corrosión y elevado punto de fusión, se encontraron muchos usos en las industrias electrónicas y eléctricas.

En 1933 la empresa (se desconoce el nombre) que llevaba a cabo la explotación en México del yacimiento de Cananea, Son., empezó a separar el molibdeno de los concentrados de cobre provenientes del depósito de "La Colorado", desde entonces se ha desarrollado la producción de molibdeno en el mundo como subproducto de minerales de cobre y la fecha significa el 50% de la producción mundial. (7)

2.2.- Propiedades físicas

Tabla I

Propiedades atómicas

NA	42		
Isótopos	naturales	92-94-95-96-97-98-100	
	artificiales	90-91-93-99-101-102-105	
Peso atómico	95.95		
Radio atómico	1.36	A	
Radio iónico	0.92	A	
Volumen atómico	9.41	cc / g-atm	

Tabla II

Propiedades térmicas

Punto de fusión	2610	°C
Calor de fusión	6.7	Kcal / mol
Punto de ebullición	5560	°C
Calor de vaporización	117.4	Kcal / mol
Capacidad calorífica	rango 298.16 -- 1800	°K
	Cp 5.48 + 1.30 x 10 T	cal/o mol
Coeficiente lineal de expansión térmica a 20 °C/°C	5.1x10 ⁻⁶	
Conductividad térmica.	Figura I	

Tabla II (Continuación)

Presión de vapor

°C	atm
1727	3.9×10^{-10}
2227	4.3×10^{-7}
2610	1.7×10^{-5}
2727	4.0×10^{-5}
3227	8.6×10^{-4}
3737	8.3×10^{-3}
4227	4.7×10^{-2}
4727	1.0×10^{-1}
5227	5.5×10^{-1}
5560	1.0

Tabla III (3)

Propiedades magnéticas y eléctricas

Conductividad eléctrica a 0 °C 34 IACS

Resistividad eléctrica Figura II

Coefficiente de temperatura de la

resistividad eléctrica a 25 °C / °C 0.0033

Tabla IV (3)
Propiedades ópticas

Reflectividad óptica, %

a 5000 A 46

a 100 000 A 93

Emisividad óptica total

a 1000 °C 0.13

a 1500 °C 0.19

a 2000 °C 0.24

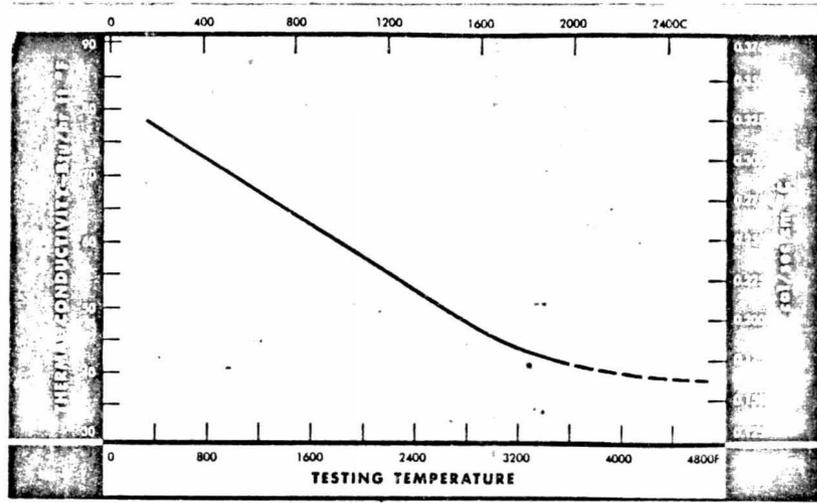


Figura I

Efecto de la temperatura en la conductividad térmica de molibdeno sin alear. (3)

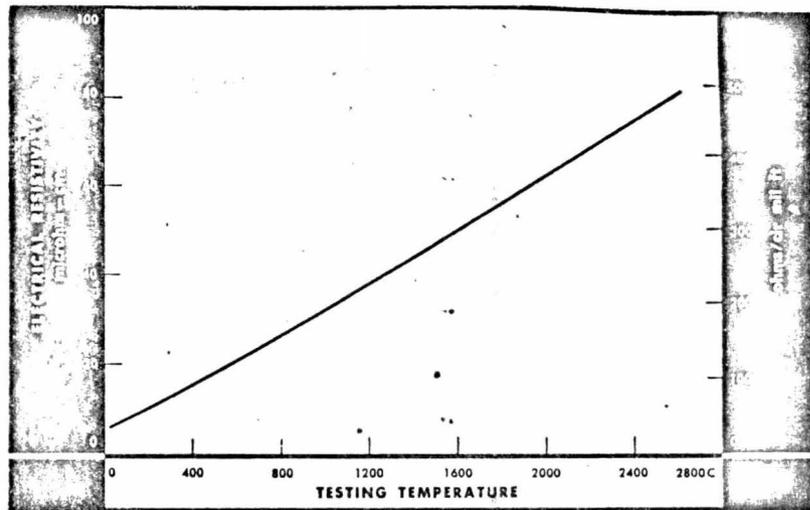


Figura II

Efecto de la temperatura en la resistividad eléctrica de molibdeno. (3)

2.3.- Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del molibdeno dependen mucho del tratamiento que ha recibido el metal. Cuando está consolidado por metalurgia de polvos o por fusión de arco, el molibdeno metal es frágil

Es muy posible que si se obtuviera suficientemente puro el molibdeno sería dúctil. Después de trabajado en caliente por forja, laminación o estampado a temperaturas desde 1000 a 1300 °C, la estructura de grano grueso del metal sinterizado o vaciado se convierte en estructura fibrosa que es dúctil. El molibdeno en estado fibroso puede ser recocido a temperatura de 900 a 1200 °C, y sugre una recristalización. En tales condiciones, la tenacidad y la dureza son menores y la ductilidad aumenta. Si el recocido se lleva a cabo a temperatura muy elevada (1500 °C), el molibdeno recristalizado se hace nuevamente frágil. Otros factores que pueden convertir en frágil al molibdeno son la aplicación rápida y la concentración de esfuerzos que resultan del ranurado.

El alambre presenta una tenacidad considerable ma--

yor que la lámina y la barra. Las propiedades mecánicas de la lámina de molibdeno, de las piezas forjadas y de las barras a la temperatura ordinaria no son muy notables. La ductibilidad disminuye con rapidez cuando la temperatura se hace legeramente inferior a la ambiente. En compensación con otras desventajas el molibdeno tiene la propiedad de mantener tenacidad y dureza a temperaturas elevadas. El molibdeno sobrepasa la mejor de las superaleaciones que se usan cuando se requiere resistencia al calor. El molibdeno posee gran resistencia útil a temperaturas en que la mayor parte de los metales se funden. Por ejemplo: las temperaturas límite para las aplicaciones estructurales de resistencia al esfuerzo en las actuales aleaciones para turbina de gas son de 800 a 900 °C. El molibdeno tiene una resistencia semejante a 1000 - 1100 °C.

Aunque parte del consumo de molibdeno metálico corresponde al metal sin aleación, un importante grupo de aleaciones, las de wolframio - molibdeno, se usan en considerable extensión en la industria electrónica cuando -

se requiere mayor tenacidad a altas temperaturas que el molibdeno solo no puede resistir. Los dos metales forman una serie continua de soluciones sólidas con puntos de fusión más elevados al del molibdeno. Cuando las temperaturas de servicio son inferiores a 1200 °C pueden usarse con ventaja elementos de aleación más ligeros: cobalto, silicio, fierro, aluminio y cromo. Excepto el cromo que es completamente miscible, las soluciones de los demás metales de tenacidad que cantidades equivalentes de molibdeno. (8)

Tabla V (5)

Propiedades mecánicas de láminas de molibdeno a Ambiente

	forjado	recocido
Resistencia a la rotura Kg/cm^2	6 320	4 920
Resistencia a punto cedente con rebaja de 0.2%, Kg/cm^2	4 920	2 810
Elongación % en 2"	20	50
Módulo de elasticidad Kg/cm^2	3 375 x 10 ³	
Dureza Brinell	225	160

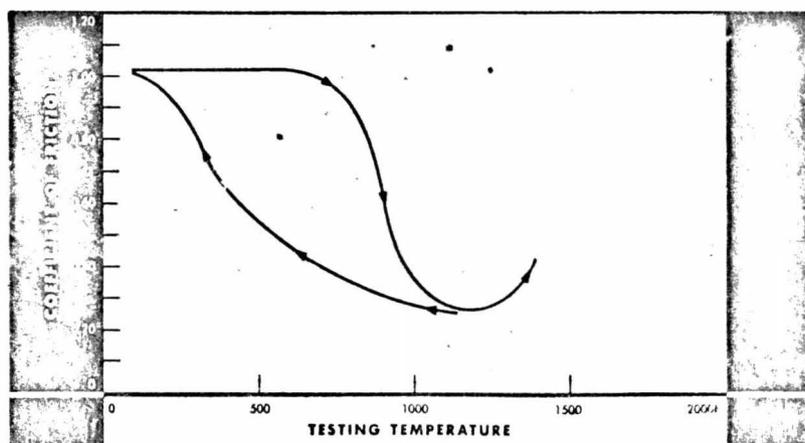


Figura III

Efecto de la temperatura en el coeficiente de fricción -
del molibdeno vs. molibdeno. (5)

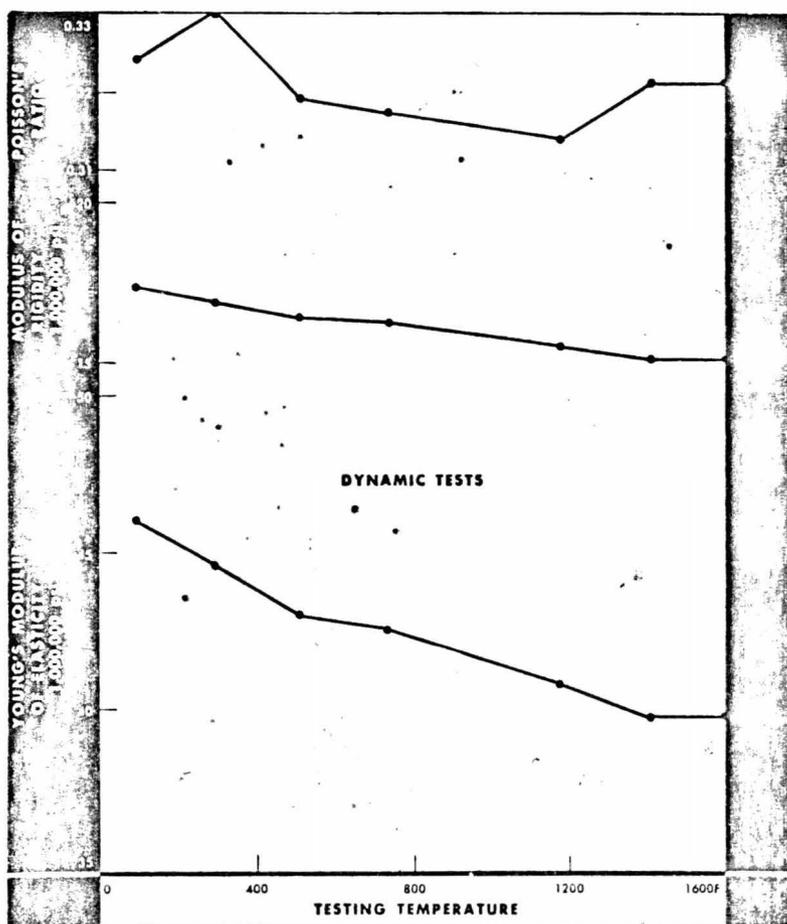


Figura IV

Efecto de la temperatura en el módulo de elasticidad de Young, módulo de rigidez y relación de Poisson. (5)

2.4.- Propiedades Químicas

La resistencia a la corrosión es una de las más valiosas propiedades del molibdeno metálico. Este tiene resistencia particularmente valiosa a los ácidos minerales. El molibdeno metálico ofrece además resistencia en algunos líquidos metálicos.

En la tabla VI se dan los datos de temperatura límite a la cuál el molibdeno puede estar en contacto con 9-diferentes líquidos metálicos.

Tabla VI

Bismuto	1425 °C	Mercurio	600 °C
Galio	400 °C	Potasio	1100 °C
Plomo	1200 °C	Sodio	1500 °C
Litio	925 °C	Azufre	1440 °C
Magnesio	700 °C		

El molibdeno tiene gran resistencia a aleaciones de estos metales y además al cobre, plata, oro. Entre los metales fundidos que atacan al cobre están el estaño, -- (1000 °C), aluminio, níquel, fierro y cobalto. El molib

deno tiene resistencia moderada al zinc fundido pero la aleación de molibdeno 30% tungsteno es completamente resistente a él.

A temperaturas ligeramente superiores a 600 °C, el molibdeno no protegido se oxida rápidamente en aire ó en atmósferas oxidantes dando la formación de trióxido de molibdeno. De donde su uso bajo estas condiciones es impráctico. Se han descubierto revestimientos protectores para usarse cuando la oxidación es el problema. El revestimiento más ampliamente usado es una delgada capa de MoSi_2 en la parte externa del molibdeno metálico. Este compuesto resiste a la oxidación a temperaturas cercanas a 1650 °C.

En el vacío a altas temperaturas aún sin protección el molibdeno metálico tiene ilimitado tiempo de vida. --
Atmósferas de hidrógeno puro, argón y helio son completamente inertes al molibdeno a todas las temperaturas. El molibdeno es relativamente inerte a atmósferas de bioxido de carbono, amoniaco y nitrógeno, cerca de 1100 °C, -- con los últimos dos gases existe la formación de una pe-

lícula nitrosa a elevadas temperaturas. Los hidrocarburos y el monóxido de carbono puede carburizar al molibdeno a temperaturas de 1100 °C.

Cuando existen atmósferas de reducción es conveniente combinar el molibdeno con ácido sulfhídrico para formar una pequeña capa de revestimiento.

En atmósferas de oxidación el molibdeno es rápidamente corroído por gases azufrosos.

El molibdeno tiene resistencia excelente al vapor de yoduros hasta 800 °C, al bromuro hasta 450 °C, al cloruro a 200 °C y al fluoruro que es el más activo de los halógenos la ataca a temperatura ambiente. (8)

2.5.- Resistencia a la corrosión

A continuación se presentan una serie de datos para el molibdeno y su resistencia a la corrosión en diferentes medios (Tabla VII, VIII, IX y X). (5)

Tabla VII

Concentración %	T °C	aereación	velocidad de corrosión		
			Mo 100%	70% Ni 30% Mo	14% Si 3% Mo-Fe
ácido clorhídrico					
5	25	si-aire	0.40	7.8	----
		si-O ₂	27.0	----	----
	70	no	1.1	13.0	18.0
		si	1.4(O ₂)	25.0(aire)	17.0(aire)
20	25	pe. no	3.6	13.0	79.0
		si-aire	0.10	3.1	----
	70	no	0.58	9.2	35.0
		si	1.4(O ₂)	24.0(aire)	53.0(aire)
37	25	pe. no	0.90	27	230.0
		si-aire	0.16	1.6	----

Tabla VIII

Concentración	T	aereación	velocidad de corrosión	
%	°C		Mo 100%	70% Cu 30% Ni
ácido fluorhídrico				
25	25	no	0.13	2.6
		si-aire	0.22	-----
	100	no	3.1	55.0
		si-aire	20.0	-----
49	25	no	0.14	4.1
		si-aire	0.08	-----
	100	no	2.3	75.0
		si-aire	16.0	-----

Tabla IX (5)

			Mo 100%	70% Ni	Acero Inoxi
					dable 316
ácido fosfórico					
10	25	si	0.27(aire)	1.7(aire)	0.18(O ₂)

Tabla X (5)

Concentración	T	aereación	velocidad de corrosión			
			Mo 100%	14%Si 86%Fe	14%Si 3%Mo-Fe	
ácido sulfúrico						
10	70	si (N ₂)	0.22			
		si (aire)	1.4			
		si (O ₂)	9.1			
	pe.	no	6.6			
	205	no	0.77			
	20	70	si (N ₂)	0.18		
si (aire)			0.82			
si (O ₂)			3.4			
205		no	3.7			
40		70	no	0.74	11	2.9
			si (aire)	0.90 b	10	
	si (O ₂)		1.4			
	no		1.5	14	6.7	
50	70	no	0.52	3.4	0.36	
		si (aire)	0.52 b	2.3		
		pe.	no	2.5	5.9	1.6
75	70	no	0.7	0.13	0.20	
		si (aire)	0.15 b			
		pe	no	34	0.26	0.68
95	70	no	0.12	0.02	0.28	
		si (aire)	0.21 b	0.36		
		pe	no	disuelto		

a promedio de 5 períodos de 48 horas

b rango de 5 períodos de 48 horas

2.6.- Principales compuestos de Molibdeno

2.6.1.- Trióxido de Molibdeno. Este compuesto y las sales que de él se derivan son las combinaciones más importantes industrialmente.

MoO_3 es un polvo parecido al talco, fundido cristalizada en agujas rómbicas; se sublima por la acción del calor, formando tablas delgadas incoloras y brillantes.- A temperaturas más elevadas toma un color amarillento de limón, fundido a 791°C , para dar líquido color pardo amarillento.

MoO₃
Obtención. - El trióxido de molibdeno se forma al calentar el metal ó el sulfuro de molibdeno en contacto con aire, se puede obtener además tratando estos compuestos con ácido nítrico, calcinando el metal y haciendo pasar una corriente de vapor de agua; finalmente se puede preparar sublimando el fosfomolibdato amónico.

Para la obtención del ácido molíbdico partiendo de la wulfenita, esta se pulveriza finamente y se trata con ácido clorhídrico diluído; se digiere después con ácido-

clorhídrico concentrado y se separa por filtración el --
cloruro de plomo formado. Una pequeña parte del plomo --
queda en disolución y puede separarse añadiendo ácido --
sulfúrico. Se evapora la solución y se forma nuevamente
la sal amónica cristalizada. En caso de que la solución
contenga plomo se separa con sulfuro amónico.

Las principales aplicaciones del ácido molibídico --
son la fabricación del molibdeno y la preparación de mo-
libdatos. Se emplean también pequeñas cantidades en la-
industria de las lámparas incandescentes. En la determi-
nación del fósforo contenido en los hierros industriales
se emplean cantidades relativamente grandes de ácido mo-
libídico y de molibdato amónico, y como el precio de es--
tos productos es elevado existen procedimientos que ha--
cen factible la recuperación de sus residuos, aunque es-
tos esten contaminados con compuestos fosfóricos y nitro-
genados y a veces sulfato sódico, no existe una interfe-
rencia notable, lo cuál hace posible volver a utilizar--
los. (15)

2.6.2.- Sales del ácido molibídico.

Molibdato amónico. - Es una sal neutra que cristaliza en prismas monoclinicos isomorfos; con el cromato amónico y expuesta al aire desprende amoniaco y agua, -- formandose la sal ácida.

Obtención. - Se obtiene disolviendo el ácido molibdico en amoniaco (exceso) y precipitando con alcohol el molibdato formado. (15)

Molibdatos báricos. - La sal neutra $BaMoO_4$, es un polvo cristalino poco soluble en agua.

Obtención. - La sal amónica normal o comercial se precipita en un exceso de amoniaco, el precipitado se la va con agua fuera del contacto con aire. También puede obtenerse fundiendo dos partes de molibdato sódico con seis partes de cloruro bárico y cuatro partes de sal común.

Molibdato de plomo. - Se encuentra en la naturaleza formando la wulfenita que junto con la molibdenita -- constituye la materia prima más importante para la obten ción de molibdeno y de sus compuestos.

Obtención. - Se puede obtener artificialmente precipitando una solución de molibdato sódico con nitrato de plomo; forma plvo blanco soluble estando húmedo, en ácido nítrico y lejía de sosa, es insoluble en ácido acético. (15)

Molibdatos cálcicos. - Se forman al hervir ácido molíbdico con carbonato cálcico y agua. La sal $\text{CaMo}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se encuentra en la naturaleza constituyendo el mineral llamado powelita. (4)

Molibdatos potásicos. - La sal potásica $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cristaliza en prismas hexagonales, que al ser calentados desprenden agua, fundiendo al rojo. El principal uso es el de la fabricación del ácido molíbdico puro.

Obtención - tratando el óxido molíbdico con una solución de carbonato potásico, concentrando la solución y recristalizando la sal en la menor cantidad de agua posible, podemos obtener la sal potásica. (15)

Molibdatos sódicos. - La sal $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ se --

encuentra formando prismas brillantes que efloran al -
aire, son poco solubles en agua fría pero se disuelven -
con facilidad en agua caliente. (15)

2.6.3.- Bióxido de molibdeno. - MoO_2 se presenta -
en forma de polvo pardo rojizo brillante, o de cristales
de color rojo. Calentandolo con ácido nítrico se con- -
vierte en ácido molibdico. Es un compuesto no volátil.-
Se emplea en la obtención de molibdeno metálico y en la-
industria de las lámparas incandescentes.

Obtención. - La forma más fácil de obtenerlo es --
manteniendo durante largo tiempo a la temperatura de fu-
sión una mezcla de 7 partes de ácido molíbdico anhídrico,-
14 partes de carbonato potásico y 7 partes de ácido bóri-
co, se deja enfriar y se hierve el residuo con agua. (15)

2.6.4.- Oxido azul de molibdeno. - Mo_3O_8 , existe-
en la naturaleza formando el mineral raro ilsemanita. -
Se presenta en forma de hojitas cristalinas de color - -
azul oscuro. Se forma siempre que se trata una solución

de ácido molíbdico con agentes reductores. Cristaliza con 5 moléculas de agua, formando un polvo añil oscuro.

Obtención. - Este producto se obtiene disolviendo el bióxido de molibdeno con ácido clorhídrico, calentando la solución, y añadiendo 2/3 partes de glucosa, hasta ebullición; también puede obtenerse hirviendo una solución de molibdato amónico con una solución clorhídrica de bióxido de molibdeno. El uso principal es en la tintorería donde se conoce con el nombre de añil mineral.

Pentacloruro de molibdeno. - MoCl_5 cristales verdes oscuros de brillo metálico parecidos al iodo. Expuestos al aire se transforman por acción de la humedad en oxicloruro. Se disuelven en agua descomponiéndose y dando un líquido de color azul; la solución alcohólica, la etérica y la clorhídrica tiene color verde; esta última pasa a color pardo y después a amarillo por la acción del agua.

Obtención. - Calentando molibdeno metálico ó sulfuro de molibdeno en una corriente de cloro seco y sin - -

aire, o calentando cloro con una mezcla de carbón y - -
bióxido de molibdeno, podemos obtener pentacloruro de mo
libdeno, el cuál se emplea como catalizador para clorar-
en la química orgánica; también se emplea para fabricar-
filamentos metálicos. (15)

2.7.- Aleaciones principales.

Una de las principales aplicaciones del molibdeno - en la Industria es la fabricación de aleaciones con otros metales; las aleaciones de molibdeno tienen en la industria gran importancia puesto que se aplica a ella todos los métodos según los cuales se obtiene molibdeno, agregando a la mezcla de reacción los metales de la aleación ó una mezcla para la formación de los mismos. Deben -- exceptuarse de esto todos los métodos en que la temperatura de reacción no es lo suficientemente elevada para - proporcionar un producto con estado uniforme.

Ferromolibdeno. - Este compuesto ocupa el primer - lugar en importancia industrial. En las aleaciones de - ferromolibdeno de más de 0.5% de carbono se presenta, la circunstancia desventajosa de que el carburo de molibdeno es poco soluble en el hierro, de manera que con facilidad resulta una aleación no homogénea. Con un contenido de carbono menos de 0.8% la aleación es blanco-argentina, quebradiza, y de fractura concoide, con un contenido de carbono mayor es más gris y la dureza y resisten--cia mecánica son muy grandes. Por encima del 50% de - -

molibdeno la aleación deja de ser magnética. A partir de este tanto por ciento, tiene también tendencia, cuando se encuentra en estado líquido, a la separación de los elementos que constituye la mezcla.

Obtención. - En la actualidad el ferromolibdeno obtenido por vía electrotérmica es el de mayor aplicación. La preparación se verifica en hornos parecidos a los empleados en la industria electrónica del acero. Con una buena conducción del trabajo, no existe el peligro de que el producto se carbure en exceso por los electrodos. El revestimiento del horno (ácido o básico) se acomoda a la clase del revestimiento empleado. Deberá emplearse material refractario pues las elevadas temperaturas que exige la obtención del ferromolibdeno necesitan condiciones muy apuradas para el revestimiento del horno. Los métodos de obtención se pueden separar en dos grupos principales: a).- Tratamiento directo de la molibdenita y b).- Los que parten de compuestos oxídicos de molibdeno. (1)

a). - Tratamiento directo de la molibdenita. Este

procedimiento ofrece industrialmente las mayores dificultades por el hecho de que las combinaciones sulfurosas - que se forman durante la marcha de la reacción destruyen a la temperatura del horno eléctrico cualquier material-refractario. El consumo de material de revestimiento es tan grande que hace dudosa la remunerabilidad de la operación. (8)

b). -- Tratamiento de las combinaciones oxídicas -- del molibdeno. Se reduce el molibdato de hierro con carbón o con un material que contenga un ferromolibdeno fusible a 1300 - 1400 °C. Este se hace pasar a un baño de óxido de hierro fundido, con lo cuál debe obtenerse un metal libre de carbono. (8)

Las principales aleaciones del molibdeno son las -- siguientes: Molibdeno - cromo, molibdeno - níquel, molibdeno - cobalto, molibdeno - silicio (industrialmente -- tiene mucha importancia debido a que es una fundición resistente a los ácidos), molibdeno - volframio (aleación- que tiende a sustituir al platino), molibdeno - carbono- (no es atacado por ácidos oxidantes, además sus cristales

se distinguen por su extraordinaria dureza. (15)

2.8.- Métodos de análisis industrial del molibdeno y sus compuestos.

2.8.1.- Análisis en minerales de molibdeno. - Los minerales de molibdeno se enriquecen por el método de --flotación hasta contenido del 85% al 96% de MoS_2 . (5)

Determinación volumétrica de molibdeno.

a). - Valoración con acetato de plomo. - A la solución acética de molibdeno se le agrega acetato amónico y se valora después la solución con acetato de plomo tipo. El punto final de la precipitación del molibdato de plomo se determina por medio de unas gotas de solución de -tanino.

Aplicaciones. - Análisis en serie de molibdenitas, ácido molíbdico, ferromolibdenos, etc. (5)

b). - Valoración con permanganato potásico. - A la solución sulfúrica de molibdeno se le agrega cinc para reducirla a sal de molibdeno trivalente. Se vierte -

luego en una solución de sulfato férrico. De esta forma se oxida el molibdeno trivalente y se forma la cantidad de sulfato ferroso equivalente. La sal ferrosa se valora con una solución de permanganato potásico.

Aplicaciones. - Análisis en serie de minerales de molibdeno, óxido de molibdeno hexavalente, ferromolibdeno.

Determinación de la sílice. - Un gramo de mineral de molibdeno se trata con 30 ml de ácido nítrico 1:1, se agregan 20 ml de ácido nítrico concentrado y se calienta la solución durante algún tiempo en baño de arena, se añaden 20 ml de ácido clorhídrico 1:1 así como 20 ml de ácido sulfúrico 1:1 y se calienta hasta desprendimiento abundante de humos de sulfúrico. La masa de sulfatos fría se trata con 100 ml de agua. Se hierve una hora y se filtra, se lava primero con agua caliente que contenga amoníaco, finalmente con agua caliente destilada. Se calcina y se pesa. Para comprobar la pureza del precipitado se trata en un crisol de platino con ácido fluorhídrico en la forma usual. (5)

Determinación de cobre.

1). - Potenciometricamente. - El método potenciométrico se basa en un trabajo con electrodos de inversión propuesto por W. Bohnholtzer y Fr. Heinrich. Se valora una solución de cloruro cúprico amoniacal con solución de cianuro potásico.

2). - Precipitación con salicilaldoxima. - 2 a 4-gramos de mineral se disuelven en ácido nítrico 1:4. Se lleva la solución a un matríz aforado de 500 ml, se hace fuertemente amoniacal. Se filtra la solución y se toman 250 ml del filtrado, se ponen en un vaso de precipitados de 600 ml y se acidula con ácido acético diluído. Se calienta suavemente y se agregan 20 ml de solución salicilaldoxima. Para amortiguar el ácido libre se agrega algo de acético sódico. El precipitado se coagula por agitación, se deja decantar y se filtra por un crisol de vidrio filtrante. Se lava, primero con agua caliente, después con alcohol y se seca a 105°C hasta peso constante. Se pesa como $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$, siendo el factor para el cobre 0.1893. (6)

2.8.2.- Anhídrido molíbdico puro e industrial.

a). - Determinación de molibdeno. - Se realiza la fusión con peróxido de sodio y después se sigue uno de los métodos descritos para los minerales de molibdeno. -

(6)

b). - Determinación de hierro. - Se funden 1^o o 2-gramos de anhídrido molíbdico industrial con carbonato sódico potásico en un crisol de platino. Se disuelve la masa en agua se hierve la solución y se filtra el carbonato insoluble; se lava con solución diluída de carbonato sódico y se disuelve en ácido clorhídrico 1:1, la solución se diluye, se satura con ácido sulfhídrico y se filtra el sulfato precipitado. Se elimina del filtrado el sulfuro de hidrógeno, se oxida el hierro y se precipita con amoniaco. Se determina a continuación por uno de los métodos usuales.

Si se parte del ácido molíbdico puro, se disuelve calentando 10 gr. en 75 ml de amoniaco concentrado, se hace pasar por la solución ácido sulfúrico y se deja de-

positar durante toda la noche. El precipitado se filtra y se lava con agua que contenga sulfuro de amonio. Se incinera el filtro en un crisol de porcelana, se disuelve el óxido de hierro en ácido clorhídrico y se determina el hierro colorimetricamente en sulfocianuro amónico.

(6)

c). - Determinación del fósforo. - La determinación en el ácido molíbdico se realiza tomando dos gramos de muestra que se disuelven en una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico 3:1, se evapora la solución a sequedad y se tuesta el residuo seco durante una hora a 135 °C -- para solubilizar la sílice. Se trata luego con 20 ml de ácido clorhídrico 1:1 y 100 ml de agua caliente y se filtra la sílice. Se evapora el filtrado a unos 100 ml, se hace ligeramente amoniacal y se acidula de nuevo con ácido nítrico. Se agrega un exceso de ácido nítrico de 5 ml 1:4 y se calienta la solución a 40 °C. Se espera que se deposite el precipitado de fosfomolibdatos amónico, se filtra, se lava y se disuelve en amoniaco. Se calienta la solución y se deja que se separe el precipitado. Después se prosigue a utilizar cualquiera de los --

métodos de determinación de fósforo. (6)

d). - Determinación de cobre. - Sigue el método - descrito para minerales de molibdeno. (5)

2.8.3.- Molibdato amónico.

a).- Determinación del molibdeno.- El molibdeno - amónico se transforma en anhídrido molíbdico por calcinación a 450 °C.

b).- 10 gr. de molibdato amónico se disuelve en -- 25 ml de agua y 20 ml de amoniáco concentrado. La diso- lución se vierte en 150 ml de ácido nítrico 1:2, se deja reposar la mezcla durante 12 horas a 40 °C, se filtra -- después el precipitado de fosfomolibdato amónico por un- crisol de vidrio filtrante y se determina el contenido - de fósforo gravimétrica ó volumetricamente. Conviene -- efectuar una reprecipitación para separar algo de ácido- molíbdico coprecipitado. (6)

2.8.4.- Molibdeno metálico.

El molibdeno metal se emplea principalmente en la industria eléctrica. (6)

a). - Determinación de molibdeno. - El molibdeno-metal se disuelve en ácido nítrico. Se evapora la solución y se calienta hasta transformar el anhídrido en residuo.

Ejecución.- 5 g de metal se disuelven cuidadosamente en un crisol de porcelana de 60 ó 70 ml de capacidad, agregando gota a gota ácido nítrico 1:2. Después de la reacción, se evapora la solución hasta sequedad en un baño de maría. El residuo se calcina a 450 °C, hasta peso constante.

Para comprobar la pureza del anhídrido molíbdico -- precipitado se digiere con ácido clorhídrico 1:12 y se disuelve en hidróxido sódico al 5%. Se agregan a la solución unas gotas de sulfuro sódico al 2%, se hierve y se filtra. Se lava el precipitado con agua caliente que contenga amoniaco, se incinera el filtro y se calcina -- fuertemente el residuo. El peso de hidróxidos determinado se deduce del anhídrido molíbdico total. (5)

b). - Determinación de hierro y níquel. - 5 g de metal se disuelven cuidadosamente en ácido nítrico al -- que se han agregado 5 ml de ácido sulfúrico 1:1. Se diluye la solución con agua hasta 200 ml, se precipitan el hierro y el níquel con lejía de sosa y se hierve. Se -- filtra el precipitado por un filtro rápido y se lava cu cuidadosamente con agua caliente. Se disuelve en ácido clorhídrico 1:1, y se separa el hierro del níquel con amoniáco. Se filtra el hidróxido de hierro y se determina el hierro por volumetría o por colorimetría. El filtrado -- se precipita en níquel con dimetilglioxima. (6)

c). - Determinación de fósforo. - En una cápsula de porcelana se disuelve cuidadosamente con ácido nítrico concentrado 10 g de metal. La solución se evapora a sequedad y el residuo obtenido se calienta sobre la tela metálica con un mechero de Bunsen. Una vez frío, se disuelven en amoniáco el contenido de la cápsulo y se vierte la solución, bajo agitación, en ácido nítrico 1:2 de forma que la solución y el final quede debilmente ácida. Se continúa la determinación como se dijo para el molib-

dato amónico. (6)

d). - Determinación con cobre. - En una muestra - de 5 g de metal se determina el cobre con salicilaldoxi ma, como en el caso de minerales de molibdeno. (6)

e). - Determinación de residuo de cloración. - Se realiza la cloración en corriente de cloro y S_2 , Cl_2 . -- (6)

2.8.5.- Análisis del ferromolibdeno.

El ferromolibdeno comercial tiene un contenido de - 60 al 75 %de molibdeno contenido. Se utiliza principal- mente para fabricar aceros aleados.

Para la determinación del molibdeno se sigue el mé- todo descrito en análisis de minerales de molibdeno. -- (6)

2.9.- Aplicaciones del molibdeno.

Principales propiedades. - Alto punto de fusión, - alto módulo de elasticidad, gran estabilidad a elevadas-

temperaturas, alta conductividad térmica, gran resistencia a la corrosión, bajo calor específico y bajo coeficiente de expansión. (5)

2.9.1.- Industria electrónica y eléctrica.

I).- Lámparas fluorescentes e incandescentes.

II).- Tubos electrónicos. - Las razones más importantes para utilizar el molibdeno en éstos son: Alto punto de fusión, excelente estabilidad dimensional; baja presión de vapor, emisividad electrónica y expansión térmica; fácil limpieza y fabricación.

III).- Hornos eléctricos. - Molibdeno es el elemento más ampliamente usado donde las temperaturas sobrepasan los límites de las aleaciones ordinarias. (3000°F-4000 °F)

IV).- Contactos eléctricos y electrodos.- La alta resistencia a la erosión del molibdeno permite su uso donde debe existir resistencia mecánica, a bajas presiones de operación, alto voltaje, corrientes bajas y frecuencias medias.

V).- Transistores y rectificadores.- Se ha seleccionado este metal para soportes de muchos tipos de transistores y rectificadores debido a que tiene características de expansión similares al germanio y al silicón.

VI).- Termocoples. (5)

2.9.2.- Lubricantes. - Debido a la textura grasa de la molibdenita, que llevo a los antiguos a confundir este mineral con el grafito, fué usada ya en el siglo -- XVII como lubricante. La cualidad lubricante del molibdeno se explica por su estructura de tipo laminar. Cada lámina esta compuesta de una capa de átomos de molibdeno con una capa de átomos de azufre al lado. El fuerte enlace azufre - metal sujeta cada lámina fuertemente a la superficie metálica del cojinete, cualquiera que sea el metal, en tanto que el débil enlace azufre-azufre deja que las láminas de disulfuro de molibdeno resbalen fácilmente una sobre otra. A diferencia del grafito, el lubricante de disulfuro de molibdeno no exige una película de humedad y puede, por consiguiente usarse en el vacío.

En comparación con otros lubricantes, el disulfuro de molibdeno tiene buena estabilidad química y da protección a la corrosión. Los revestimientos de disulfuro de molibdeno sobre metales son tan adherentes, que no son fácilmente quitados por el lavado y pueden proveer la lubricación duradera rodeados de líquido. El disulfuro de molibdeno es estable en atmósfera normal o en ausencia de oxígeno en intervalos de temperatura más amplios que los lubricantes líquidos (puesto que no entra para nada la viscosidad), y no es afectado por presiones extremadamente altas y bajas. La acción lubricante del disulfuro de molibdeno seco no es afectada por temperaturas desde menos 40 °C hasta 370 °C. Por encima de 400 °C el disulfuro se oxida en el aire; pero en condiciones no oxidantes, ningún cambio ocurre en su estructura, incluso después de calentado a 1290 °C.

Según el uso particular, el disulfuro de molibdeno puede aplicarse seco o en un exipiente (aceite, grasa, cera, laca, polvo metálico, plástico, etc.). Se obtienen mejores resultados cuando la superficie metálica es calentada alrededor de 370 °C, antes de aplicar el disulfuro.

furo de molibdeno. Además de su uso para evitar la - -
abrasión y el agarramiento de los metales bajo duras con-
diciones de temperatura y carga, los principales usos --
del disulfuro lubricante son: como ayuda al montar y --
desmontar piezas extremadamente ajustadas; como ayuda al
trabajo en caliente y frío para dar forma a los metales;
como lubricante en piezas para funcionar a bajas y altas
temperaturas; como lubricante que no recoge polvo, en --
contraste con el grafito cuando es necesario un material
conductor.

2.9.3.- Curtido de pieles. - Niedercorn describe
el curtido experimental de pieles de becerro con solu- -
ción de sulfato de molibdeno trivalente preparada por re-
ducción electrolítica de solución de MoO_3 en ácido sulfú-
rico. Las pieles de becerro fueron curtidas en esas so-
luciones con pH de 1.5 a 2.0.

2.9.4.- Vidrio y cerámica. - Los compuestos de mo-
libdeno añadidos en proporciones relativamente pequeñas-
a los vidriados y esmaltes de cerámica resuelven un pro-

blema importante en este campo, particularmente en los esmaltes vítrios sobre acero. Los molibdatos poseen la propiedad de disminuir de manera significativa la tensión superficial de los silicatos fundidos y con ello la fluidez de estos, mejoran su difusión y su poder de mojadura, particularmente en las superficies de metales ferrosos y refuerzan su adherencia al metal.

El molibdato de plomo realiza una función útil en las mezclas de pigmentos empleados para aplicar dibujos vítreos a las botellas de vidrio. En este método moderno de rotular recipientes se emplea una mezcla de pigmentos que tiene una temperatura de fusión muy inferior a la del ablandamiento del vidrio, dando un dibujo adherente, con muy buena resistencia al desgaste, al lavado, a la esterilización.

2.9.5.- Electrodeposición. - Revestimientos negros protectores y decorativos de trióxido de molibdeno son producidos fácilmente. Si una solución alcalina o debilmente ácida de un molibdato es electrolizada, la región-

en torno del cátodo toma al principio color azul y después el cátodo se cubre de un fino depósito negro de Mo(OH)_3 , el cuál es estable y permanente. Por calcinación es oxidado y pasa a trióxido de molibdeno, que en condiciones ordinarias forma un revestimiento negro permanente, que es a la vez decorativo y protector, sobre cobre, hierro y sus aleaciones. Bajo el nombre comercial de "Molly Black" este tratamiento tiene mucho uso.-

(8)

2.9.6.- Colorantes. - Las aplicaciones de compuestos de molibdeno referentes al color se dividen en 4 categorías: a).- Los molibdatos se usan como pigmentos; b).- Compuestos coloreados de molibdeno se forma en fibras de animales y sobre ellas a la manera y con efecto de tinte, lacas coloreadas se precipitan como compuestos insolubles de tintes con el ácido fosfomolibdico; d).- Compuestos de molibdeno sirven como mordientes para fijar colorantes sobre las fibras. Ejemplo de la primera de estas aplicaciones es el anaranjado de molibdeno, pigmento compuesto de molibdato, sulfato y cromato de plomo,

claramente distintos de los otros compuestos, los cuales deben sus colores principalmente a tintes orgánicos y a compuestos que forman tintes b), c) y d).

Aunque el principio químico fundamental es semejante para el teñido del pelo, pieles finas y plumas; b) es significativamente distinto, puesto que los compuestos coloreados se forman "in situ" por reacción de un molibdato y un compuesto químico.

Anaranjado de molibdeno. - Químicamente el compuesto coloreado más sencillo que tiene el molibdeno es este, pigmento que se forma por la coprecipitación del cromato y el molibdato de plomo, a veces con un tercer compuesto, de plomo insoluble, en condiciones que favorecen la recristalización del cromato en la forma cristalina del molibdato. El molibdato de plomo es blanco; cristaliza en el sistema tetragonal y posee la importante propiedad de influenciar el cromato amarillo de plomo para cristalizar anormalmente en aquel sistema. El cromato plúmbico tetragonal es anaranjado.

Molibdeno en el teñido de pelo, plumas y pieles. - -
Los molibdatos solubles reaccionan con ciertos compues--
tos orgánicos para producir compuestos coloreados que -
tienen la propiedad de los tientes en fibras animales. -
Estos colorantes se forman en las fibras y sobre ellas -
por un proceso de doble baño y dan colores fijos. Una -
variedad de matices y colores es producida durante la se
lección de los compuestos que reaccionan. Los compues--
tos aromáticos amino substituídos reaccionan de esta ma
nera para producir colores agradables y permanentes en
la escala del rojo pardo. Las variaciones son produci--
das mediante la introducción de sales metálicas en el ba
ño del tinte para oscurecer el color y cambiar su tono.-

(1)

2.9.7.- Lacas de molibdeno. - Los tintes básicos
y algunos tintes ácidos son precipitados por ciertos áci
dos complejos, tales como el fosfomolibdico, fosfovolfrá
mico, silicovolfrámico y análogos. Aunque la literatu--
ra de patentes menciona una variedad de complejos y enu
mera las ventajas de cada uno de ellos los que se usan -

comunmente en la industria química son los ácidos fosfomolibdico y fosfovolfrámico. (8)

2.9.8.- Industria química.

a). - Catalizadores de molibdeno.- Las propiedades que rigen la química del molibdeno son probablemente la causa del amplio uso de sus compuestos en catalisis.- Un catalizador para reacciones de óxido - reducción debe aceptar y emitir facilmente electrones (carácter del molibdeno y sus compuestos).

Los compuestos de molibdeno pueden funcionar como catalizadores y además como activadores y promotores de estos. El molibdeno y alguno de sus compuestos (MoS_2 , MoO_3 , etc.) se emplean industrialmente en reacciones de óxido reducción, en ciertas síntesis orgánicas (principalmente en el craqueo con hidrogenación, en la alquilación y reformación de fracciones del petróleo y en la síntesis de Fischer - Tropsh), en cierto número de otras reacciones de hidrogenación, como la síntesis del amoniaco, y en algunas reacciones de cracking orgánico,-

como el de la cetona - cetona. En las reacciones que -- comprenden el petróleo y el gas natural, la propiedad -- de ser intercambiables el azufre y el oxígeno en los compuestos de molibdeno, puesto que indicios de azufre envenenan otros catalizadores pero no los de molibdeno. (8)

b). - Fotoreacciones de molibdeno. - El cambio de valencia del molibdeno en sus compuestos es promovido y activado por varias formas de energía radiante, particularmente por los rayas ultravioleta. La reducción del - molibdeno hexavalente por compuestos orgánicos es la reacción sobresaliente producida por la luz solar y particularmente por la ultravioleta. Estas investigaciones no han sido aplicadas a fines fotográficos puesto que no se ha encontrado el modo de fijar la imagen formada por la exposición.

La energía radiante produce efecto profundo sobre - las propiedades eléctricas de los compuestos de molibde- no. Exponiendo a la luz molibdenita (MoS_2), resulta notable alteración de la conductibilidad de las capas su-- perficiales de este mineral. Este efecto pasa cuando --

la fuente de luz es retirada, y en eso difiere del cambio de color de la luz producida por la acción fotoquímica. En la literatura la descripción de estos fenómenos-foto eléctricos son con frecuencia contradictorias y los hallazgos de diferentes investigadores señalan conclusiones discordantes. La molibdenita ha sido usada como rectificador y detector en circuitos de radio, pero con resultados variables; algunos muy satisfactorios; otros enteramente lo contrario. Es probable que algunas de estas anomalías se deban a impurezas y efectos foto químicos. (8)

2.9.9.- Industria de la energía nuclear

Debido a sus características de absorción y propiedades a altas temperaturas. El molibdeno es ideal en la construcción de reactores. (3)

2.9.10.- El molibdeno en los procesos biológicos.

El molibdeno es importante en la vida de vegetales y animales. Cataliza y regula algunas de las reacciones químicas complejas que se producen en las células vivas,

pero no se conoce bien como se realiza esta función. Esta falta de conocimiento es causada por la complejidad de las reacciones y por las cantidades extremadamente pequeñas de molibdeno que en ellas intervienen. En general estas son del orden de una parte por mil millones en el suelo o en el agua y una parte por millón en los organismos vivos, concentraciones en los límites de la sensibilidad de los más delicados instrumentos y métodos analíticos. Por esta razón, incluso la presencia de molibdeno estuvo mucho tiempo sin descubrirse.

Muchos estudios han demostrado la extensa y casi universal, distribución de molibdeno en los vegetales. El molibdeno puede ser concentrado por el vegetal un millar de veces la cantidad que se halla en el suelo o en el agua en donde crece; el molibdeno es importante en el desarrollo saludable de verduras y plantas forrajeras; tiende a concentrarse en semilla particularmente en los guisantes y en los frijoles; parece ejercer el molibdeno una profunda acción en la capacidad de las leguminosas para asimilar el nitrógeno atmosférico; la deficiencia específica de molibdeno ha sido demostrada solo en algu-

nos casos de los cultivos que han mejorado mediante la -
adición de molibdeno al suelo.

Los compuestos de molibdeno no poseen significativa
toxidad para los animales, los investigadores no han -
hallado acumulación de molibdeno en el organismo de los-
animales. (8)

2.10.- Minerales de molibdeno.

La Tabla XI enumera los principales minerales de molibdeno según su importancia extractiva en orden decreciente. (4)

Tabla XI

Molibdenita	MoS_2
Wulfenita	PbMo_4
Molibdeita	$3\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Powelita	CaMoO_4
Belonisita	MgMoO_4
Pateraita	CoMoO_4
Ilsemanita	$\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$

2.11.- Mena del molibdeno

La molibdenita es el principal mineral de molibdeno, el cuál se encuentra diseminado en algunos granitos, a menudo pegmatitas, a veces en cantidades de importancia comercial. También se presenta acompañada de sheelita, volframita, topacio y fluorita en venas de situación pro

funda, así como en depósitos de metamorfismo de contacto con silicatos de calcio, calcopirita o scheelita.

La asulfenita es un mineral secundario de molibdeno que se forma en la zona oxidada de los yacimientos donde hay minerales de plomo y molibdeno. Apareciendo asociados con piromorfita, vanadita, cerusita, demonita, calcita y otros minerales secundarios. Después de la molibdenita es el mineral más frecuente de molibdeno. (4)

2.12.- Localización de la mena de molibdeno en el país. - Generalmente en México los minerales de molibdeno están considerados como los minerales rara vez explotados, pues los mineros y la minería mexicana han sido tradicionalista en la explotación de minerales de oro, plata, plomo y cinc.

A pesar de que antes de la primera guerra mundial se conocían algunas localidades del norte del país con minerales de molibdeno, nunca su explotación fué de interés para los mineros, hasta que la demanda intensificada con la guerra, provocó que los precios aumentaran y que-

algunas minas que se explotaban por el cobre como la del Pilar, en el municipio de Nogales, Sonora, se empezaran a trabajar por el molibdeno y el tungsteno, cuya presencia se subestima durante la explotación del cobre.

Aunque en algunas entidades del país se han localizado depósitos con contenidos bajo de molibdeno, no han sido explotados y la producción nacional ha sido siempre obtenida del Estado de Sonora.

Los yacimientos de molibdeno son generalmente de baja ley, excepcionalmente alcanzan leyes mayores de 1% de molibdeno, siendo su promedio de 0.7% de molibdeno aunque en ocasiones se obtienen bonanzas de alto contenido de este metal.

Comunmente, los productores de molibdeno corresponden a pequeñas o medianas mineras, que realizan por sí mismo el beneficio del mineral que explotan, contando para sus tratamientos con pequeñas plantas de flotación, como las que se enumeran en la Tabla XII.

En México, el molibdeno se encuentra asociado a - -

otros minerales como son el cobre y el tungsteno o constituyendo el mineral principal en rocas intrusivas de carácter ácido donde generalmente está diseminado.

Tabla XII

Nombre del Productor	Ubicación	Capacidad	Productos
Min. Monte Cristo S.A.	Nacozari, Son	80 Ton/día	Cu-Mo
Cía. Min. El Encinal S.A.	Yécora, Son	60 Ton/día	Cu-Mo
Cía. Min. Galaviz S.A.	Yécora, Son	60 Ton/día	Mo

El molibdeno es recuperado como subproducto de la -
 minera Monte Cristo y el Encinal, que benefician minerales de cobre y plata.

Por lo regular los concentrados de molibdeno contenidos son variables entre el 48% y el 54% de molibdeno-
 (al multiplicar por el factor 1.668 se obtiene MoS_2).

A pesar de que las capacidades de las plantas impli-
 can un volumen mayor que la producción de molibdeno que-

obtienen, esta es en general en forma irregular, pero -- puede considerarse un promedio de 5 Ton/día.

En México el ferromolibdeno que se elabora es insuficiente para cubrir las demandas nacionales. Las principales compañías productoras de este son: Ferroaleaciones de México con capacidad de 200 toneladas anuales y Ferroaleaciones Tezibutlán S. A., con capacidad de 150 toneladas anuales. (7)

2.13.- Reservas nacionales.

Los yacimientos exclusivamente de molibdeno por sus características se han investigado poco, debido a su -- irregular y errática mineralización requieren un alto -- costo de exploración, por lo que a pesar de haberse en--contrado numerosos índices de mineralización, en diver--sos estados de la república, éstos no han sido desarro--llados para permitir su explotación. (7)

Se desconocen las reservas totales de molibdeno en el país, sin embargo, en el año de 1970, Mexicana de Cobre continuó activamente sus trabajos de exploración bá-

sica, hasta completar la perforación de 182 barrenos - - (quedando 141 dentro del yacimiento de la Caridad, Municipio de Nacozari, Son.), con longitud total de 36,000 - metros.

El resultado de la exploración antes mencionada, -- demostró la existencia de un cuerpo de mineral con aproximadamente 700 millones de toneladas con ley de 0.7% de cobre y 0.02% de molibdeno. Los minerales principales son: calcocita, calcopirita y molibdenita. Lo cuál representa 1.4 millones de toneladas de molibdeno contenido. (9)

2.14.- Principales consumidores de molibdeno en México.

El principal consumidor de molibdeno en el país es la empresa de Ferroaleaciones de México localizada en Gómez Palacios, Dgo., siguiendole en orden decreciente: Tubos Acero de México, S. A. (Paris 15, Méx. 4, D. F.), Minera Mexicana Peñoles, S. A. (Reforma 506, int. 307, Méx. 6, D. F.), Ferroaleaciones de México, S. A. (Balderas 68

Méx. 1, D. F.), Campso Hermanos, S. A. (Agustín Melgar - # 23, Tlalnepantla, Edo. de México), Acero Solar, S. A. (Carretera a Qro. Km 23, Tlalnepantla, Edo. de México), - Fundidora de Aceros Tepeyac, S. A. (Carretera a Laredo - Km 17, Sta. Clara, Edo. de México), Minera Continental, - S. A. (Monterrey, Nvo. León), Catalizadora Industrial -- (Sn. N Garza. Nvo. León, Monterrey) Notromex (Insurgen- tes Sur # 102, México 6, D. F.) Eutetio (Antonio Caso- # 89, México 4, D. F.) Venci Mex, S. A. (P. U. Cello - # 42, México 19, D. F.). (9)

2.15.- Especificaciones comerciales para los prin- cipales productores de molibdeno.

Mineral de molibdeno. - Por ser generalmente de ba- ja ley, es comercializado en forma de concentrados obte- nidos por flotación comunmente selectiva, en la que se - efectúan diversas limpieas. Las especificaciones indus- triales requieren una ley de 95% de molibdenita siendo - esta la base para la cotización de los precios.

Las especificaciones de la NSS (National Stockpile-

Specification) americana, señala para los concentrados de molibdeno el análisis que se muestra en la Tabla XIII.
(7)

Tabla XIII

		Peso Seco %
Bisulfuro de Molibdeno	Min	90.00
Cobre	Max	0.45
Plomo	Max	0.15
Fósforo	Max	0.04
Estaño + Arsénico	Max	0.15

El concentrado de molibdeno puro para la fabricación de lubricantes contiene más de 99.90% de molibdenita.

El concentrado de molibdeno puro no se ha logrado obtener en México, debido a que el sistema de flotación utilizado en este caso requiere de equipo más especializado.

Las especificaciones del óxido de molibdeno grado técnico están dados en la Tabla XIV. (7)

Tabla XIV

		Peso Seco %
Molibdeno	Min	60.00
Cobre	Max	0.5
Plomo	Max	0.15
Fósforo	Max	0.05
Azufre	Max	0.25

El ferromolibdeno posee las siguientes especificaciones (Tabla XV). (7)

Tabla XV

		Peso Seco %	
		Alto C	Bajo C
Molibdeno	Min	60.00	60.00
Carbón	Max	2.50	0.00
Cobre	Max	0.50	0.50
Fósforo	Max	0.10	0.10
Silicio	Max	1.00	1.00
Azufre	Max	0.20	0.20

De los productos de molibdeno, en relación con el consumo total de la industria, el 69% corresponde a los óxidos de molibdeno que son ampliamente usados en aceros de alta velocidad, herramientas de trabajo en caliente, herramientas diversas, acero inoxidable, aleaciones especiales, aleaciones para altas temperaturas, en pigmentos orgánicos e inorgánicos y catalizadores. Al ferromolibdeno corresponde el 21% y es usado principalmente en la fabricación de acero inoxidable, aleaciones de moldeo maleable, así como en acero de alta velocidad, herramienta de trabajo en caliente, herramientas diversas, laminados y aleaciones de alta temperatura. Al polvo de molibdeno metálico corresponde aproximadamente 4% y es usado en la manufactura de cables, alambres y láminas, así como en otros productos de acero y aleaciones. El restante 7% corresponde al molibdato de sodio, al molibdato de amonio (que son principalmente usados en la industria de pigmentos en soluciones), al molibdato de calcio (usado como protector a la corrosión en pigmentos sólidos) así como a otros productos diversos que intervienen en la fabricación de aceros de alta velocidad. (7)

2.15.- Localización de la mena en el mundo.

La molibdenita es la principal mena de molibdeno metal para el que se han hallado numerosas aplicaciones en especial aleado con aceros. En los últimos años las - - fuentes más importantes de molibdenita han sido:

Las venillas cuarcíferas en granitos de Climax, Colorado; las minas de cobre de Utah, Nvo. México y Arizona. Cantidades menores se han extraído en México, Canadá y Noruega. La molibdenita se presenta en numerosas localizaciones pegmáticas diseminadas en el sur del escudo Precámbrico Canadiense, aunque solo una de ellas se explota actualmente. En España existen reservas de molibdeno en Navacerrada, Villacastín y Montseny. (14)

La wulfwnita que es la segunda mena de molibdeno se localiza principalmente en:

Prímbrano, Bohemia; Oudede, Marruecos; Sidi Renman, Aregelia; Distrito de Broken Hill, Nva. Gales del Sur; - Mapimí, Chihuahua, Sonora, en México; Minas de Red Cloud y Hanburg, en el condado de Yuma; y mina del Mammoth en-

el Pinal, Arizona; y el algunos lugares de Nvo. México y
Utah. (15)

CAPITULO III

DATOS ESTADISTICOS

Tabla XVI

Producción mundial de molibdeno contenido (toneladas métricas)

País	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974
Australia	----	11	2	----	9	41	99	52	16	----	5
Canadá	556	4335	9432	9696	10190	14508	15319	10279	12924	12451	12620
Chile	3852	3725	4668	4740	3853	3841	5701	6321	5885	4843	3414
China	1500	1500	1500	1500	1500	1500	265	1500	1500	----	----
Japón	281	277	246	252	281	268	250	277	224	156	284
Kores	120	203	299	464	230	361	85	214	127	118	211
México	53	49	90	38	48	121	303	78	78	41	92
Noruega	225	235	227	292	239	280	607	329	313	----	345
Perú	639	680	672	924	810	224	32	808	777	----	896
Filipinas	105	77	49	25	43	16	770	4	----	----	----
Suecia	6000	6200	6500	7000	7000	7450	5050	8000	8200	----	7650
Rusia	29758	35095	41065	40867	42400	45272	45000	49710	50865	52553	56800
EEUU	25500	27800	24300	27345	25423	26540	27890	26895	27231	26485	28905

Fuente. - Statistical Yearbook 1965 - 1974

United Nations Oficina de Estadística de las Naciones Unidas
Departamento de Economía y Ciencias Sociales.

Tabla XVII

Producción nacional de concentrados de molibdeno

Año	Kg	Pesos	Año	Kg	Pesos
1931	5 709	19 125	1956	20 420	431 501
1932	5 223	13 634	1957	22 275	416 765
1933	66 186	217 047	1958	22 854	522 263
1934	778 022	2 590 508	1959	18 425	380 845
1935	1 144 487	3 811 361	1960	89 048	1 769 384
1936	800 169	2 964 263	1961	3 275	69 135
1937	1 049 315	3 494 217	1962	97 218	2 172 822
1938	805 776	3 305 227	1963	68 695	1 535 330
1939	871 810	4 486 007	1964	89 164	2 140 828
1940	515 535	2 889 243	1965	80 926	2 009 635
1941	869 578	4 246 959	1966	215 029	5 339 179
1942	1 425 815	6 864 860	1967	64 089	1 651 868
1943	1 896 679	9 123 989	1968	80 000	2 140 000
1944	1 194 971	5 749 293	1969	262 000	7 623 000
1945	780 740	3 763 166	1970	141 000	6 696 000
1946	1 363 510	6 564 397	1971	79 000	3 728 000
1947	226 914	1 093 727	1972	78 000	3 697 000
1954	119 297	1 695 280	1973	41 000	1 955 000
1955	41 149	702 260	1974	43 000	2 234 000

Fuente.- Anuario Estadístico de la minería Mexicana. CRNNR, SPN

Tabla XXIII

Impuestos de importación de molibdeno metálico y mineral

	Precio de Importación / Kg		Impuesto / Kg	
	Molibdeno	Minerales	Molibdeno	Minerales
1967	157.00	38.00	0.04 + 5% ad valorem	8%
1968	157.00	38.00	0.04 + 5% ad valorem	8%
1969	157.00	38.00	0.04 + 5% ad valorem	8%
1970	150.00	38.00	0.04 + 5% ad valorem	8%
1971	150.00	38.00	0.04 + 5% ad valorem	8%
1972	150.00	38.00	0.04 + 5% ad valorem	8%
1973	150.00	38.00	0.04 + 5% ad valorem	8%
1974	150.00	26.00	0.04 + 5% ad valorem	10%
1974	150.00	26.00	10%	5%

Fuente.- (1) Diario Oficial de la Federación editado por el Poder Ejecutivo Federal
 (2) Tarifas de Importación Sría. de Hacienda y Crédito Público

Tabla XXII
 Importación de molibdenita

	1972		1973		1974	
	Kg B	Pesos	Kg B	Pesos	Kg B	Pesos
Alemania Occidental			63 381	105 236		
Canadá	17 943	545 212	2 388	1805 793	10 214	302 564
Chile			33 069	665 317	102 630	2225 411
EEUU	414 926	10319 701	423 356	10968 728	834 926	20167 386
Japón	285	12 000	281	1 200	5 960	146 668
Perú					27 243	670 248
Total	433 153	10866 113	522 475	13546 274	980 973	23512 277

Fuente.- Anuario Estadístico de la Minería Mexicana. CRNNR, SPN

Tabla XXI
 Importación de molibdeno (bruto)

País	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974
Austria			20	9				14			5		
Australia											3		
Alemania Occidental										2			
Italia			2										
EEUU	1428	5574	543	2574	6387	10867	4948	903	412	40601	620	4090	1095
Gran Bretaña	3												
Países Bajos		8											
Total													
Kg	1431	5582	565	2583	6388	10867	4948	917	412	40603	628	490	1097
Miles de pesos	180	321	81	412	415	1183	256	132	68	1074	123	95	161

Fuente.- Anuario Estadístico de la Minería Mexicana. CRNNR, SPN

Tabla XX

Impuesto de exportación de minerales de molibdeno

Año	Precios oficial de exportación		% Sobre valor /Kg N		Impuesto Total /Kg	
	Minerales	Concentrados	Minerales	Concentrados	Minerales	Concentrados
1967	22.60	25.77	37.70	25.50	8.12	6.61
1968	22.76	25.93	37.70	25.50	8.12	6.61
1969	33.07*	36.24 *	35.70	25.50	11.80	9.24
1970	43.37	46.58	35.70	25.50	15.48	11.88
1971	43.37	46.58	35.70	25.50	15.48	11.88
1972	43.37	46.58	35.70	25.50	15.48	11.88
1973	43.37	46.58	35.70	25.50	15.48	11.88
1974	45.44*	48.63 *	30.40	25.50	13.63	12.40
1975	55.22 *	58.39 *	30.00	25 %	16.56	14.60
1976 *	62.94	66.11	30.00	25 %	18.88	16.52

Fuente. - Diario Oficial de la Federación Editada por el Poder Ejecutivo Federal.

Tarifas de Exportación Sría. de Hacienda y Crédito Público.

Tabla XIX

Exportación nacional de concentrados de molibdeno

	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971
Alemania Occidental					26 605					
EEUU	70 045	10 680	86 104	99 693	24 358	46	153 895	32 364	208	3433
Francia	21 375	31 335								
Japón		24 562			5 435	11 140				
Países Bajos			20 180		8 638					
Italia								21 576		
Total Kg 8	113 032	66 577	106 284	99 693	65 036	11 186	153 895	53 940	208	3433

Fuente. - Anuario Estadístico de la Minería Mexicana. CRNNR, SPN

Tabla XVIII

Impuesto en la producción de minerales de molibdeno

Año	Precio Oficial	Cuota %		Imp/Kg		Percepción neta Federal	
		Min.	Conc.	Min.	Conc.	Min.	Conc.
1967	26.62	1.20	1.02	0.3194	0.2715	0.1072	0.0991
1968	26.79	1.20	1.02	0.3215	0.2733	0.1072	0.059
1969	37.09 *	1.20	1.02	0.4451 *	0.2534	0.1484 *	0.0817 *
1970	47.40	1.20	1.02	0.5688	0.4335	0.1896	0.1043
1971	47.40	1.20	1.02	0.5688	0.4335	0.1896	0.1043
1972	47.40	1.20	1.02	0.5688	0.4335	0.1896	0.1043
1973	47.40	1.20	1.02	0.5688	0.4335	0.1896	0.1043
1974	50.26 *	1.20	1.02	0.5870 *	0.4496 *	0.2062 *	0.1134 *
1975	60.04 *	1.20	1.02	0.8035 *	0.6830 *	0.2678 *	0.1473 *

* Promedio Anual

Fuente. - Diario Oficial de la Federación que edita el Poder Ejecutivo Federal.

CAPITULO IV

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MOLIBDENO

4.- Métodos de obtención de molibdeno

4.1.- A partir de la molibdenita. - El mineral, - tal como se encuentra en la naturaleza, que generalmente soll contiene algunas centésimas por ciento de sulfuro - de molibdeno, es enriquecido por un tratamiento con acei - te después de una selección a mano en caso necesario. - El tratamiento se efectúa mezclando íntimamente el mine - ral triturado hasta un grueso aproximado de un milíme - tro, con agua y aceite poco espeso. De este modo los -- sulfuros y algunos otros minerales a consecuencia de es - tar más claramente definidos sus contornos, absorben ma - yor cantidad de aceite que los otros componentes de la - roca. Por esta razón flotan mientras que la ganga se va al fondo. El ascenso de las partículas se favorece por - la acción de una bomba aspirante. Es importante efectua - tuar de una manera íntima la mezcla del agua, aceite y - mineral, cuestión que parece haber encontrado la mejor - solución aspirando juntamente por medio de una bomba el - mineral, el agua y el aceite, y proyectandolo bajo una - presión regularmente alta, contra una superficie fija.

El enriquecimiento se efectúa, por lo menos, hasta el 60% - 80% de molibdenita. Las pérdidas alcanzan, según el grado de enriquecimiento, 10% y aún más. La pirita queda en los concentrados y para separarla se tuesta el mineral debilmente y se somete a una elección magnética. Debido a que este método es muy costoso se ayuda a la separación calentando debilmente el mineral triturado antes de la preparación dicha; así la pirita se oxida superficialmente, de esta forma se modifica su adhesión a la mezcla aceite agua de tal manera que ya no pasa al concentrado.

De la misma manera que las pequeñas gotas de aceite repartidas en el agua, las burbujas gaseosas en una suspensión acuosa del mineral son absorbidas por las partículas del sulfuro en mayor cantidad que por los demás -- componentes de la roca. El desprendimiento de gases se produce por la adición de unas centésimas de ácido sulfúrico y piedra caliza al agua de lavado. El procedimiento de practica a elevadas temperaturas, según la clase de mineral. (15)

4.1.1.- Tratamiento de la molibdenita para la obtención directa del molibdeno.

Puede decirse que la eliminación del azufre de la molibdenita para poderla tratar con objeto de la obtención directa del molibdeno metal tan solo puede lograrse con gran exceso de desulfurante; pero ó bién el rendimiento es malo o el desulfurante o el carbono pasan al producto obtenido. Además si el metal molibdeno no resulta suficientemente puro desde el principio ya no son posibles refinaciones posteriores, debido a su alto punto de fusión. De donde se ve pues que es necesario dar un rodeo a las combinaciones del molibdeno con el oxígeno o con las halogenadas. (15)

4.1.2.- Tratamiento de transformación de la molibdenita en combinaciones oxídicas. (15)

a).- Por vía seca. - Es necesario tostar el mineral y hacerle un lavado con agua, hasta que ya no estén presentes en él pequeñas escamas de molibdenita. El material tostado contiene todas las impurezas del mineral-

por lo cuál es necesario hacer una sublimación a unos -- 800 °C. El ácido molíbdico sublimado se recoge en sacos filtrantes. A pesar de que la sublimación de un producto muy puro es el procedimiento más difícil y más costoso. Además el ácido obtenido de este modo es muy voluminosos y no es aplicable para muchos fines, como por ejemplo: la fabricación de filamentos de incandescencia, -- pués el polvo metálico es muy fofo. (15)

b).- Por vía húmeda.- Hay que preparar el molibdato alcalino o el sulfomolibdato alcalino, y a partir de este y por descomposición el ácido molíbdico. El molibdato alcalino se prepara fundiendo con un exceso de hidróxido o de carbonato alcalino en un horno la molibdenita tostada y lixivando después la masa fundida en aparatos agitadores ó bién hirviendo la misma molibdenita tostada y finamente pulverizada con una solución de hidróxido ó de carbonato alcalino. La solución de molibdato alcalino se concentra y se cristaliza, después de haberle eliminado los residuos de fósforo, arsénico, cobre y en algunas ocasiones fierro que pueda contener. Para la preparación del ácido molíbdico, el molibdato es des-



QUIMICA

compuesto con ácidos. El final de la reacción se puede medir mediante un papel tornasol. El precipitado se lava por decantación y se seca. (15)

c).- Otros.

1).- Dióxido de molibdeno. - A consecuencia de la volatilidad del ácido molíbdico es recomendable, en particular para casos en que se ha de continuar el tratamiento metalúrgico, emplear el bióxido. Se obtiene este por reducción del trióxido de molibdeno a 500 °C en una corriente seca de hidrógeno o de níon. (15)

2).- Molibdatos alcalinoterreos. - Para la obtención de molibdetos alcalinoterreos se precipita en caliente la solución de molibdatos alcalinos por medio de sales (de calcio, magnesio, bario). Estas sales constituyen un producto de importancia en la obtención del molibdeno ó del ferromolibdeno. (15)

4.2.- A partir de la wulfenita.

Preparación de la wulfenita. - Este mineral se enriquece por medio de una preparación en vía húmeda. Por

lo tanto no se efectúa comunmente la trituración, sino -- que más bién el mineral se clasifica por distintos tamaños y se somete a una separación previa en máquinas de sedimentar y en instalaciones de sacadimiento. La wulfenita que va acompañada de óxidos ó de carbonato de plomo no permite llegar facilmente al enriquecimiento debido a la escasa diferencia de estos minerales en peso específico. (15)

Tratamiento de la wulfenita para su transformación en combinaciones oxídicas, para la obtención de molibdeno.

La wulfenita, $PbMoO_4$, es volátil al rojo fuerte, -- por lo cuál no es posible, una descomposición directa -- del mineral en el flujo de fusión. El procedimiento se fundamenta en la descomposición de las soluciones de sulfomolibdeto alcalinas de molibdato de plomo, de manera -- que el azufre sea absorbido por el plomo del molibdato de plomo, mientras que el molibdato, alcalino puro queda en la solución. El trabajo se efectúa enviando el mineral finamente pulverizado y la lejía formando corrientes de sentido contrario, de manera que al principio la-

solución fresca de sulfuro de sodio actúe sobre mineral ya tratado previamente. Así el molibdeno es disuelto -- del mineral en forma de sulfomolibdato de plomo que se combina con el azufre. La lejía formada se pone en reacción con mineral fresco, con lo cuál, si existe un exceso suficiente de mineral, se forma molibdato alcalino.

El procedimiento puede también practicarse fundiendo el mineral con una cantidad de sulfuro o polisulfuro alcalino insuficiente para la completa sulfuración; al disolver la masa fundida el sulfomolibdato alcalino formado reacciona con el molibdato de plomo, no atacado, de la forma antes descrita. El azufre puede además ser retirado de la solución sulfoalcalina con hidróxido férrico. (15)

4.3.- Otros.

Reducción de los óxidos y combinaciones oxídicas.

El molibdeno puede separarse fácilmente por reducción de sus combinaciones oxídicas. Para la elección -- del agente reductor, hay que considerar que condiciones-

se exigen al metal por lo que se refiere a su pureza y -
constitución, y por otra parte a que escala es preciso -
emprender la reducción.

El método más antiguo para la reducción del óxido,-
es aquel en que se emplea el hidrógeno. Proporciona un-
producto libre de carbono, pero no permite obtener, des-
de luego un metal completamente separado más que calentan-
do en una corriente de ácido clorhídrico seco. Otro in-
conveniente es la capacidad de producción relativamente-
limitada. Pero el producto es adecuado para la fabrica-
ción de filamentos de incandescencia.

Por el método de reducción con carbono se obtiene -
metal molibdeno en gran cantidad, con buen resultado eco-
nómico y de buena calidad, con poco contenido de carbono
y a propósito para la mayoría de los fines, se parte del
ácido molíbdico, el cuál se obtiene por reducción con un
material que contiene carbono, debido a esto se encuen-
tra libre de azufre. La mezcla finamente pulverizada de
trióxido de molibdeno, con la cantidad exactamente calcu-
lada del material que contiene carbono se calienta en --

crisoles de grafito en un hornillo de carbón de coke. -- La calefacción debe hacerse al principio lentamente para hacer posible una reducción parcial del MoO_3 a MoO_2 . De este modo se evita al llegar a temperaturas más elevadas una pérdida por sublimación. Al final se calienta hasta la temperatura más alta que puede alcanzarse, se mantiene esta durante algunas horas y después se deja enfriar poco a poco el horno. El producto de la reacción se saca rompiendo el crisol y se lava con agua caliente para quitar el contenido del álcali. El metal así obtenido contiene 98% de molibdeno, menos del 1% de carbono y solo pequeños indicios de impurezas.

Se han ensayado otros reductores para la obtención del metal molibdeno a partir de sus óxidos. Baraduc -- Muller emplea carburo de silicio. Becket reduce el MoO_2 según la ecuación:



Neuman incorpora una mezcla de bióxido de molibdeno y silicio a un baño de fusión de óxido de aluminio y de cal, pero tan solo obtiene un metal quebradizo con gran conte

nido de silicio. Kuzel y Wedwkind emplean el calcio como reductor. El óxido es reducido en una atmósfera de hidrógeno por medio de calcio con un arco voltáico en el vacío. El producto obtenido es apropiado especialmente para la obtención del metal para pastas. (15)

CAPITULO V

DISEÑO Y ESTIMACION DEL HORNO

5.1.- Selección del proceso.

Las investigaciones efectuadas en diferentes instituciones y compañías como la Secretaría de Comercio Exterior, Altos Hornos de México, Mexicana de Cobre, etc.,-- revelan que la demanda de molibdeno metálico en el país es muy baja en comparación con la de concentrados de molibdeno, trióxido de molibdeno, molibdatos y otros productos de molibdeno; por que no se justifica la instalación de una planta productora de molibdeno metálico en el país.

Debido a lo anterior fué cambiado el sentido original de esta tesis que pretendía el desarrollo del proceso de obtención de molibdeno metálico; dando a cambio un estudio teórico - experimental sobre la producción de -- trióxido de molibdeno, primer producto de la tostación - del mineral llamado molibdenita, el cual es además intermedio en la producción de molibdatos a partir de los --- cuales se obtiene el ferromolibdeno que es parte vital - en la elaboración de ferroaleaciones, y que por lo mismo posee gran demanda en el país.

El proceso propuesto puede llevarse a cabo por una compañía minera que produzca concentrados de molibdeno y que actualmente los este vendiendo como tal, de esta manera se obtendrá por medio de tecnología sencilla un producto transformado que tiene en el mercado un precio superior al 100% que el de concentrados de molibdeno, lo cual implica un valor agregado.

P R O Y E C T O " L A C A R I D A D " -

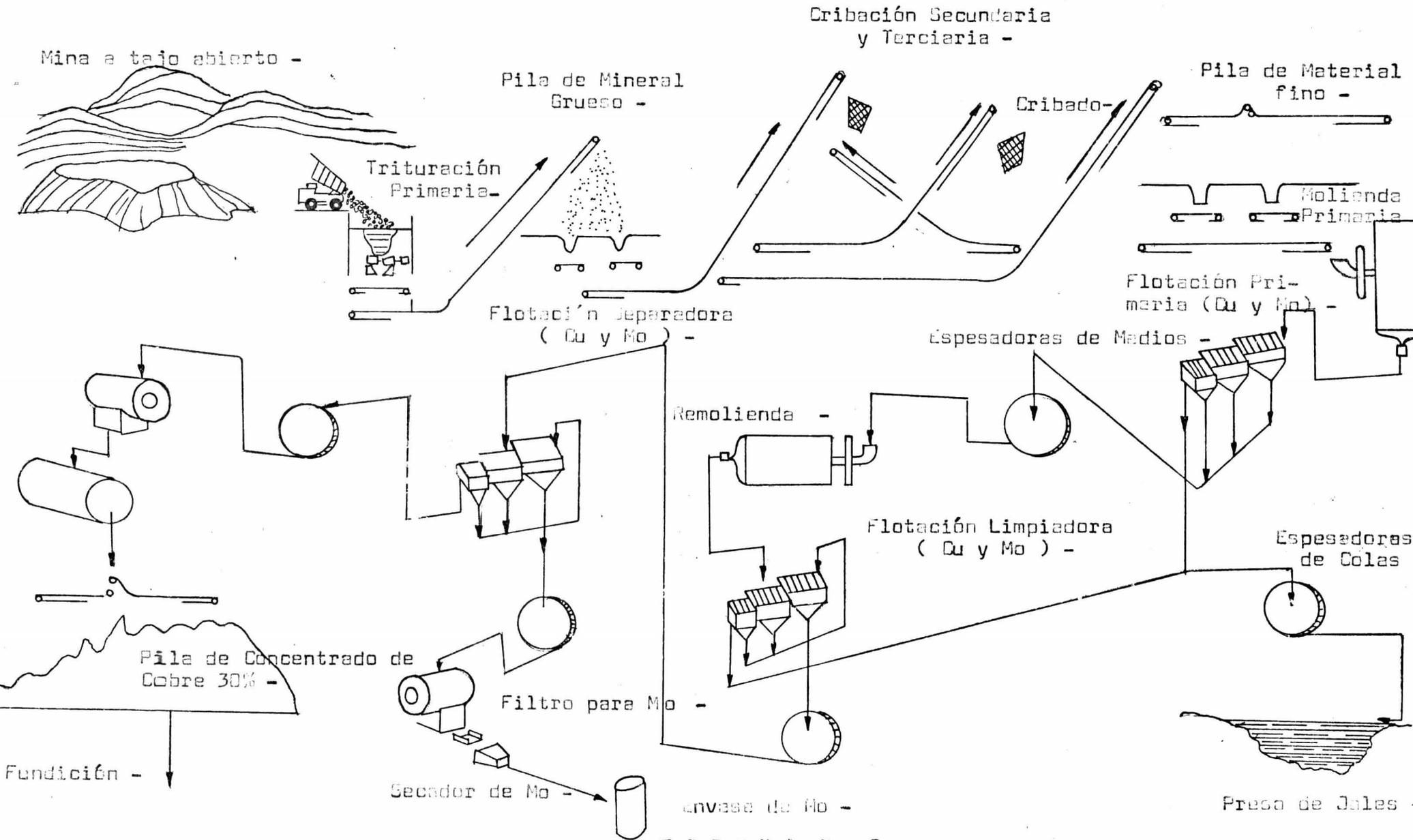


FIGURA No. 5 -

5.2.- Selección del tipo de horno.

Para hacer la selección del tipo de horno a utilizar fué necesario investigar las características más importantes de construcción y transferencia de los tipos de hornos más usuales, a continuación se describen 2 tipos de hornos industriales y en base a esto se tomo la decisión del tipo de horno a usar.

Horno de cubilete.

Combustible. - Carbón

Refractarios. - Se dividen en cuatro zonas:

a).- Fusión. - Temperaturas altas, mayor ataque térmico y erosión mecánica, existe gran agrietamiento o ruptura de refractarios en esta zona debido al choque térmico que existe cuando se tira el fondo y el aire frío roza con el refractario caliente.

b).- Crisol ó solera. - El refractario solo está en contacto con el material fundido, la escoria y el coque relativamente estático, la temperatura de esta sección es menor que la anterior.

c).- Zona de carga. - Resistencia al impacto de la operación de carga.

d).- Zona arriba de la puerta de carga. - Protege la coraza de los gases de escape. (16)

El cuerpo del horno es una torre vertical en la - - cuál los gases que ascienden entran en contacto con los materiales que descienden, intercambio de calor eficiente. (1)

Horno de arco refractario.

El calentamiento en este tipo de horno se hace por medio de resistencias eléctricas. El control de temperaturas, y algunas otras mediciones son más exactas. Este tipo de horno se utiliza cuando trabajamos con temperaturas mayores de 1000 °C. (14)

Ninguno de estos hornos satisface nuestros requerimientos dado que en el primer caso, el cuerpo del horno es demasiado voluminoso debido a que este debe poseer al tura suficiente para que se lleve a cabo la transferen--

de calor y las zonas deben estar debidamente separadas.- El combustible debe poseer un lugar de almacenamiento especial, que lo proteja de la intemperie, el carbón es -- además un combustible que poco a poco a ido encareciendo debido a que es un producto mineral no renovable y se ha ido condicionando su explotación, puesto que se teme su extinción de la corteza terrestre. El equipo auxiliar -- que debe poseer este tipo de horno es muy complicado para permitir que sea instalado por una persona no especializada, con lo cuál la inversión inicial se iría muy por encima del presupuesto destinado a este proyecto. (1)

En los hornos de arco refractario los inconvenientes son los siguientes: La inversión inicial se eleva -- por lo general junto con el costo de producción de Btu -- un 60% sobre el horno de crisol, que es el que fué seleccionado. Además la temperatura que se necesita para la tostación de la molibdenita, puede ser alcanzada con -- otro tipo de horno más económico. (14)

Las características esenciales que se tomaron en -- cuenta para la construcción del tipo de horno y selección

del combustible fueron las siguientes:

- 1.- El horno es para experimentación en el laboratorio.
- 2.- El proceso se llevará a cabo intermitente.
- 3.- El objetivo principal es estudiar los parámetros que afectan la reacción química.
- 4.- Se seleccionó gas L. P. por ser más limpia la combustión.
- 5.- Comparativamente con el gas natural, el gas -- L. P. tiene mayor poder calorífico.
- 6.- El gas L. P. es de más fácil manejo y adquisición que el Diesel. (11)

5.3.- Selección del material refractario y aislante.

Se puede definir como refractario, de una manera -- muy generala aquel material no metálico, que soporta temperaturas muy elevadas sin fundirse, sin sufrir una deformación excesiva o sin experimentar cambios de composición. Los requisitos más importantes que debe reunir un material refractario para que pueda ser llamado como tal son los siguientes:

- 1).- Habilidad para procurar una buena aislación térmica.
- 2).- Trabajar el refractario como un material estructural de alta temperatura.
- 3).- Servir como soporte del enrollamiento metálico en hornos de resistencia eléctrica.
- 4).- Que pueda utilizarse como recipiente para líquidos.

Para clasificar los refractarios, conforme a los requisitos principales citados, se deben conocer las siguientes propiedades:

- 1).- Punto de fusión
- 2).- Conductividad térmica
- 3).- Resistencia a las temperaturas elevadas
- 4).- Capacidad de ser químicamente inerte a los metales líquidos y a sus alrededores.
- 5).- Resistencia al choque térmico
- 6).- Coeficiente de expansión
- 7).- Conductividad eléctrica constante a temperaturas altas.

La resistencia al choque térmico es una cualidad derivada, que depende de los coeficientes de expansión y de conductividad térmica, y en menor grado de la resistencia mecánica, módulo elástico y plasticidad del material. (13)

Tomando en cuenta las propiedades anteriores fueron seleccionados los siguientes materiales refractarios:

Cuerpo del horno:

- a) Ladrillo refractario tipo 42-M puntas 3
- b) Material aislante Green - Block 19

Tapas superior e inferior:

- a) Concreto refractario aislante APG - 55

Soporte del Crisol:

- a) Concreto refractario aislante APG - 55

Juntas:

- a) Mortero KD2M calidad superior. (3)

5.4.- Selección del crisol a usar.

Se sabe que la relación óptima entre la superficie expuesta de carga y la superficie interior del refractario es de $R = 0.4$. En este caso, el área de la carga se toma como el área externa del crisol más el área de la base del mismo, es decir:

$$R = \frac{\text{área lateral del crisol más base}}{\text{área del interior del refractario}} = \frac{A_{cb}}{A_r} = 0.40$$

Las dimensiones de la cámara de combustión son las siguientes:

$$\text{Diámetro} = 33.02 \text{ cm}$$

$$\text{Altura} = 53.34 \text{ cm}$$

Los datos de relación de áreas se encuentran en la tabla XXIV.

Tabla XXIV

Capacidad del crisol (Kg de mineral)	A_{cb}	A_r	R
1	1474.19cm ²	5529.02cm ²	0.266
2	1674.19cm ²	5529.02cm ²	0.318
3	1796.12cm ²	5529.02cm ²	0.341

Debe existir un espacio entre el crisol y el ladrillo refractario que delimita la cámara de combustión, -- con el objeto de permitir el paso de los productos de -- combustión. Dicho espacio varía entre 5 y 15.2 cm. Los tres crisoles anteriores mencionados cumplen con esta -- condición, por lo cuál dependiendo de la cantidad de mineral a utilizar podemos escoger entre los tres. (14)

5.5.- Descripción del horno.

El tipo de horno es de crisol debido a que es el -- que satisface mejor nuestras necesidades. El horno es -- de forma cilíndrica y sus dimensiones son las siguien- -- tes:

Altura = 30" = 76.2 cm

Diámetro = 40" = 101.6 cm

El cuerpo del horno está formado por capas sucesi-- vas hacia el interior de aislante y refractario.

Como se observará posteriormente el coeficiente de-- conductividad térmica del refractario es muy alto es de-- cir, prácticamente no opone resistencia al paso del ca-- lor, su función es resistir la erosión térmica.

El aislante empleado posee un coeficiente de conduc-- tividad térmica muy bajo, por lo que no es necesario un-- espesor mayor de 5" para evitar grandes pérdidas por -- transferencia de calor.

El horno presenta en la periferia del cilindro dos-

aberturas, en una de las cuales irá colocado el quemador y servirá también como entrada de aire, la otra para colocar el termoparque se adapta al controlador indicador de temperatura.

La tapa superior del horno es de concreto refractario y posee un orificio para salida de los gases de combustión y para colocar el agitador que deberá mover el mineral a tostar.

Las temperaturas de operación recomendadas por los fabricantes de los refractarios son los siguientes:

- Ladrillo refractario 1745 °C
- Concreto refractario aislante 1260 °C
- Aislante Gree Blook 19 1040 °C

El horno posee una camisa de lámina negra, que ayuda a proteger el material refractario contra impactos -- fuertes que dañarían sus propiedades mecánicas. El cuerpo del horno descansa sobre unas patas de canal de fierro de 10.16 cm de ancho. La altura de las patas es de 25.4 cm.

5.6.- Proyecto de construcción del horno.

Tomando en cuenta la temperatura de operación del horno se seleccionaron como materiales refractarios y aislantes los siguientes: a). - Ladrillo refractario 42M puntas 3 Calidad Superior, b). - Material Aislante Green Block 19, c). - Concreto Refractario Aislante APG - 55. Los tres satisfacen las condiciones de operación exelentemente, sin ser por eso excesivamente caros y, aunque se pudieran conseguir en el mercado materiales similares más baratos ocasionarían mayor pérdida por transferencia de calor, y a la larga el proceso sería inconsteable. (3)

a).- Primera capa

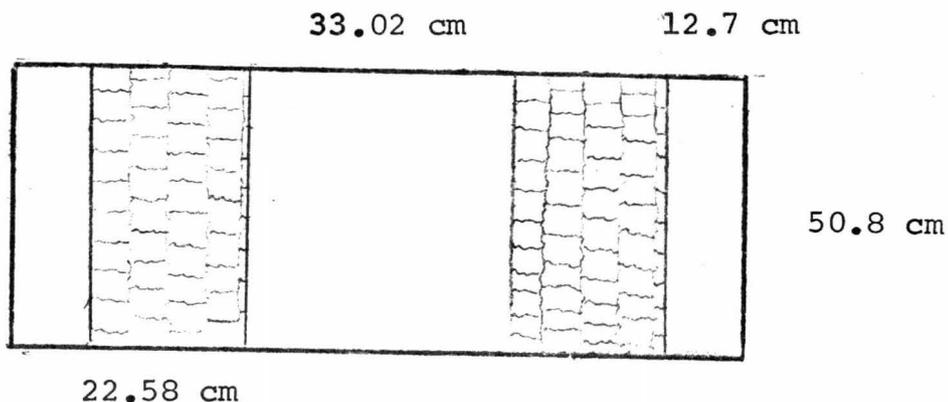


Figura 6.

Ladrillo refractario 42 - m puntas 3.

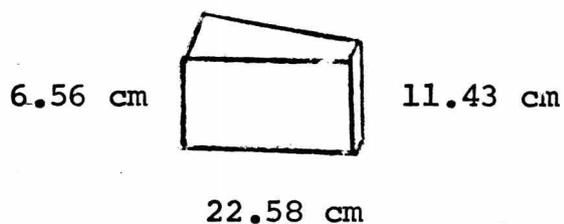


Figura 7

$$D_{in} = 33.02 \text{ cm}$$

$$D_{ex} = 78.74 \text{ cm}$$

$$h = 50.80 \text{ cm}$$

$$P = \pi \times D_{ex} = 3.1416 \times 78.74 = 247.37 \text{ cm}$$

$$\text{Ladrillos por anillo} = \frac{247.37 \text{ cm}}{6.56 \text{ cm}} = 37.70 \text{ piezas}$$

$$\text{Número de ladrillos} = \frac{50.8 \text{ cm}}{11.43 \text{ cm}} = 4.44 \text{ hileras}$$

$$\text{Número total de ladrillos} = 37 \times 4 = 148 \text{ ladrillos}$$

b).- Segunda capa

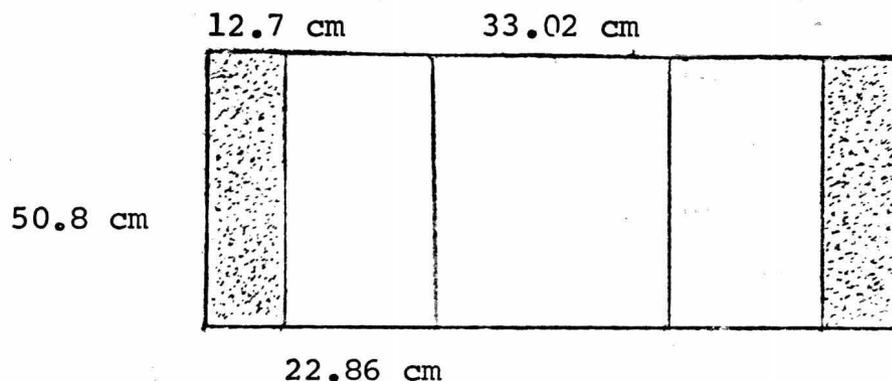


Figura 8

Material aislante Green block 19

53.75 placas /m²

Din = 78.74 cm

Dex = 104.14 cm

h = 50.80 cm

$$A = \pi \times D_{ex} \times h = 3.1416 \times 104.14 \times 50.8 = 16,600 \text{ cm}^2 = 1.66 \text{ m}^2$$

$$\text{Número de placas} = 1.66 \text{ m}^2 \times \frac{53.75 \text{ placas}}{\text{m}^2} = 89.22 \text{ placas}$$

c).- Piso

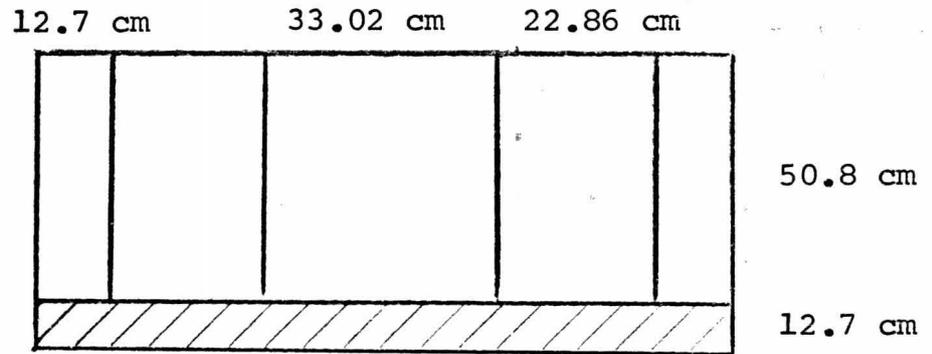


Figura 9

Concreto refractario aislante APG - 55

$$= 881.13 \text{ Kg/m}^3$$

$$\text{Din} = 104.14 \text{ cm}$$

$$r = 52.07 \text{ cm}$$

$$V = \pi r^2 \times h = 3.1416 \times 52.07^2 \times 12.7 = 108,175.71 \text{ cm}^3 = 0.108 \text{ m}^3$$

$$\text{Peso} = 0.108 \text{ m}^3 \times 881.13 \text{ Kg/m}^3 = 95.95 \text{ Kg.}$$

d). - Base del crisol

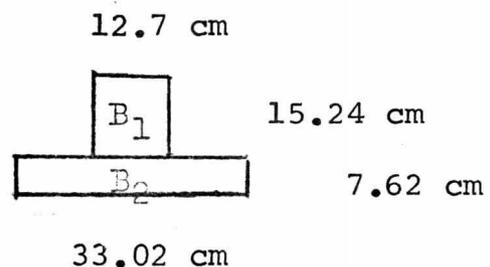


Figura 10

B₁ Concreto refractario APG - 55

$$D = 12.7 \text{ cm}$$

$$r = 6.35 \text{ cm}$$

$$h = 15.24 \text{ cm}$$

$$= 881.13 \text{ Kg/m}^3$$

$$V = \pi r^2 \times h = 3.1416 \times 6.35^2 \times 15.24 = 1930.55 \text{ cm}^3$$

$$\text{Peso} = 1930.55 \times 10^{-6} \times 881.13 \text{ Kg/m}^3 = 1.7 \text{ Kg}$$

B₂ Concreto refractario APG - 55

$$D = 33.02 \text{ cm}$$

$$h = 7.62 \text{ cm}$$

$$= 881.13 \text{ Kg/m}^3$$

$$V = \pi r^2 \times h = 3.1416 \times 16.51^2 \times 7.62 = 6525.29 \text{ cm}^3$$

$$\text{Peso} = 6525.29 \text{ cm}^3 \times 10^{-6} \times 881.13 \text{ Kg/m}^3 = 5.75 \text{ Kg}$$

$$\text{Peso total de la Base} = 1.7 + 5.75 = 7.45 \text{ Kg}$$

e).- Tapa del horno partes fija y móvil

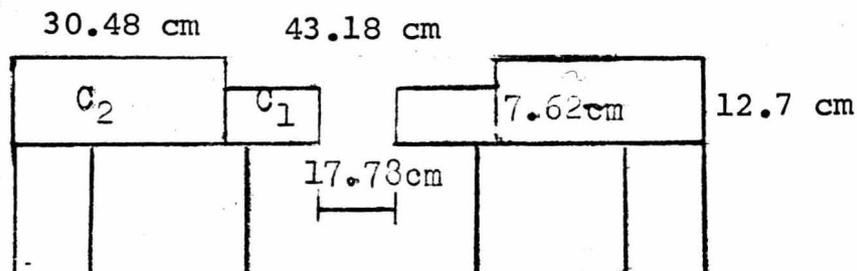


Figura 11

C_1

$$D_{in} = 30.48 \text{ cm}$$

$$r_{in} = 6.35$$

$$h = 7.62 \text{ cm}$$

$$D_{ex} = 43.18 \text{ cm}$$

$$r_{ex} = 21.59$$

$$V = \pi (r_{ex}^2 - r_{in}^2) h = 3.1416 (21.59^2 - 6.35^2) 7.62 = 10,157 \text{ cm}^3 = 0.010 \text{ m}^3$$

$$\text{Peso} = 0.010 \text{ m}^3 \times 881.13 \text{ Kg/m}^3 = 8.94 \text{ Kg}$$

C_2

$$D_{in} = 43.18 \text{ cm}$$

$$r_{in} = 21.59 \text{ cm}$$

$$D_{ex} = 104.14 \text{ cm}$$

$$r_{ex} = 52.07 \text{ cm}$$

$$h = 12.7 \text{ cm}$$

$$V = 3.1416 (52.07^2 - 21.59^2) 12.7 = 89,685 \text{ cm}^3 = .0896 \text{ m}^3$$

$$\text{Peso} = .0896 \text{ m}^3 \times 881.13 \text{ Kg/m}^3 = 78.94 \text{ Kg.}$$

Material Requerido.

148 ladrillos tipo 42 - M puntas 3 calidad superior

89 placas de Green block 19

192 Kg de concreto refractario aislante APG - 55

2 latas de 40 Kg c/v de KD 2 M calidad superior. (3)

5.7.- Calor necesario para el proceso.

5.7.1.- Cálculo de la transferencia de calor en la cámara de combustión. - Uno de los problemas más complejos de la transmisión de calor es la evaluación de los resultados que se obtendrán en la cámara de combustión de un horno, en la que el calor se transmite por todos o por la mayoría de los mecanismos hasta ahora estudiados. Existen dos métodos para el tratamiento de este problema:

1). - El teórico en el que se intenta considerar los diversos factores, actuando cada uno de ellos con los principios estudiados anteriormente, y combinarlos.

2). - El empírico en el que se analizan los datos de ensayos de hornos intentando descubrir el efecto de los factores que se sospecha sean de importancia.

Se deben tomar en cuenta las acciones combinadas de la radiación directa de la llama a los materiales tratados o sumidero de calor, la radiación de la llama a las superficies refractarias, desde las cuales vuelve a través de la llama (con absorción parcial de ella), la con-

vección y las pérdidas externas. Es posible una solución del problema si se admiten las siguientes suposiciones:

1). - Las pérdidas externas procedentes de las paredes refractarias son iguales a la convección de la llama del refractario;

2). - La llama es gris y tiene una emisividad ϵ_f ;

3). - Todas las superficies refractarias tienen una temperatura media común (pero desconocida);

4). - Puede asignarse una temperatura media T_f , a la llama y a los productos de combustión de la cámara;

5). - El receptor final de calor tiene una temperatura superficial uniforme, T_c , y es gris, con una emisividad ϵ_c y un área A_c .

La solución del problema que da el flujo neto de transmisión del calor por todos los mecanismos, desde la flama es: (11)

$$Q_f = (T_f^4 - T_c^4) A_c \quad c_f + h_c A_c (T_f - T_c) + U_R A_R (T_f - T_o)$$

radiación al
convección al
convección al
crisol
crisol
refractario

donde

$$= \frac{1}{\frac{1}{F_c} + \frac{1}{E_c}} \quad 2$$

$$F_{cf} = E_f \left(1 + \frac{A_R / A_c}{1 + \frac{E_f}{1 - E_f}} \right) \frac{1}{F_{RC}} \quad 3$$

$$U_R = \frac{1}{\frac{1}{h_R} + \frac{x_w}{K} + \frac{1}{h_o}} \quad 4$$

donde:

h_c , h_R , h_o representan los coeficientes de convección en el crisol, en el interior y exterior de las superficies refractarias.

x_w y k el espesor de la pared y la conductividad térmica del refractario;

T_0 es la temperatura exterior

A_c' excluye la superficie fría, o sea el área del receptor final que, aunque en contacto con la llama y recibiendo la radiación no recibe calor por convección procedente de los gases hasta que estos abandonan la cámara.

Constante de Stefan - Boltzmann.

Cuando la superficie fría y la del refractario no están completamente separadas una de la otra se puede llevar a cabo la siguiente simplificación: (11)

$$q_f = (T_f^4 - T_c^4) A_c \left(\frac{I}{\frac{1}{E_c} + \frac{A_c}{A_c + A_r} \left(\frac{I}{E_f} - I \right)} \right)$$

$$+ h_c A_c' (T_f - T_c) + U_R A_R (T_f - T_0) \text{ --- 5}$$

Datos. -

$$= 4.92 \times 10^{-8} \text{ Kcal/m}^2 \text{ hr } (^\circ\text{K})$$

$$T_f = 700 \text{ } ^\circ\text{C} = 973 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_c = 650 \text{ } ^\circ\text{C} = 923 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_f - T_c = 50 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$A_c = 0.048 \text{ m}^2$$

$$L = \text{espacio entre el crisol y el refractario} = 0.107 \text{ m}$$

$$c = 0.82$$

$$A_r = 0.744 \text{ m}^2$$

$$h_c = 3.72 \text{ Kcal / hr cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C} = h_r$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0.13 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.113 \text{ atm}$$

a).- Cálculo de la emisividad de flama.

$$P_{\text{CO}_2} L = 0.13 \times 0.107 = 0.014 \text{ atm} - \text{m}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} L = 0.113 \times 0.107 = 0.014 \text{ atm} - \text{m}$$

de las gráficas 22 y 23 del manual del Ingeniero Químico (Perry) primera reimpresión en Español 1974, obtenemos los siguientes valores para las emisividades del CO_2 y H_2O :

$$E_{\text{CO}_2} = 0.07 \qquad E_{\text{H}_2\text{O}} = 0.028$$

$$E_{\text{CO}_2} + E_{\text{H}_2\text{O}} = 0.07 + 0.028 = 0.098$$

se debe sumar el factor 0.10 para considerar la luminosidad de flama:

$$E_f = 0.098 + 0.10 = 0.198$$

b).- Cálculo de U_r

$$x_w = \text{espesor de la pared} = 33.02 \text{ cm}$$

$$k_m = \text{conductividad térmica promedio de los aislamientos} = 0.4810 \text{ Kcal/hr } ^\circ\text{C} \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}}$$

sustituyendo los valores de U_r tenemos:

$$U_r = \frac{1}{\frac{1}{3.72} + \frac{33.02}{0.4810} + \frac{1}{3.72}} = 0.0916 \text{ Kcal/hr cm } ^\circ\text{C}$$

de esta forma hemos encontrado todas las incógnitas de la ecuación y U_r podrá ser sustituida para obtener el valor de q_f .

$$q_f = 4.92 \times 10^{-8} (973^4 - 923^4) 0.048 \left(\frac{1}{\frac{1}{0.82} + \frac{0.048}{0.048 + 0.744}} \right) (4)$$

$$+ 3.72 \times 0.048 (700 - 650) + 0.0916 \times 0.744 (700 - 26) =$$

$$= 312.50 \text{ Kcal/hr} + 39.81 \text{ Kcal/hr} + 516.17 \text{ Kcal/hr}$$

$$= 868.44 \text{ Kcal/hr}$$

5.7.2.- Pérdidas de calor por transferencia a través de las paredes.

Las cuatro resistencias que deben tomarse en cuenta para el balance de calor en el horno son la de condensación de vapor en la pared del aislante, transmisión a través de la pared del aislante, radiación y convección al aire. (14)

Combinando las cuatro ecuaciones y despreciando el término de condensación de vapor en la pared del aislante, la ecuación queda simplificada de la siguiente manera: (11)

$$q = \frac{(T_s - T_a)}{\frac{2.3}{2 K_{CB}} \log (D_2/D_1) + \frac{2.3}{2 K_{CA}} \log (D_1/D_0) + \frac{1}{h_a D_2}} \quad - - -5$$

donde:

h_a es el coeficiente superficial de transferencia de calor.

k_{CB} coeficiente de conductividad térmica del material B

k_{CA} coeficiente de conductividad térmica del material A

T_a temperatura del aire

T_s temperatura de los gases en el interior del horno.

El flujo de calor que pasa a través del aislante B- y A puede ser determinado por las siguientes ecuaciones:

$$q_A = \frac{2 k_c A}{2.3 \log (D_1 / D_0)} (T_s - T_B) \quad \text{--- 6}$$

$$q_B = \frac{2 k_c B}{2.3 \log (D_2 / D_1)} (T_B - T_h) \quad \text{--- 7}$$

Datos.

Aislante A ver figura 12

Aislante B ver figura 13

$$h_a = 0.4545 \text{ Kcal / hr cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Primer tanteo:

$$\text{suponer } T_B = 540 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \bar{T} = 619 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$k_A = 10.78 \text{ Kcal cm/hr } ^\circ\text{C cm}^2$$

$$\bar{T} = 288 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$K_B = 0.6011 \text{ Kcal cm/hr } ^{\circ}\text{C cm}^2$$

sustituyendo los valores en las ecuaciones y obtenemos -
los siguientes valores:

$$Q = 224.94 \text{ Kcal/hr} \quad T_B = 577.77 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

el valor de T_B supuesto no checa con T_B encontrado por -
lo cuál se deberá hacer otro tanteo.

Segundo tanteo:

$$\text{suponer } T_B = 543.30 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \bar{T} = 621.66 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$K_A = 10.84 \text{ Kcal cm/hr } ^{\circ}\text{C cm}^2$$

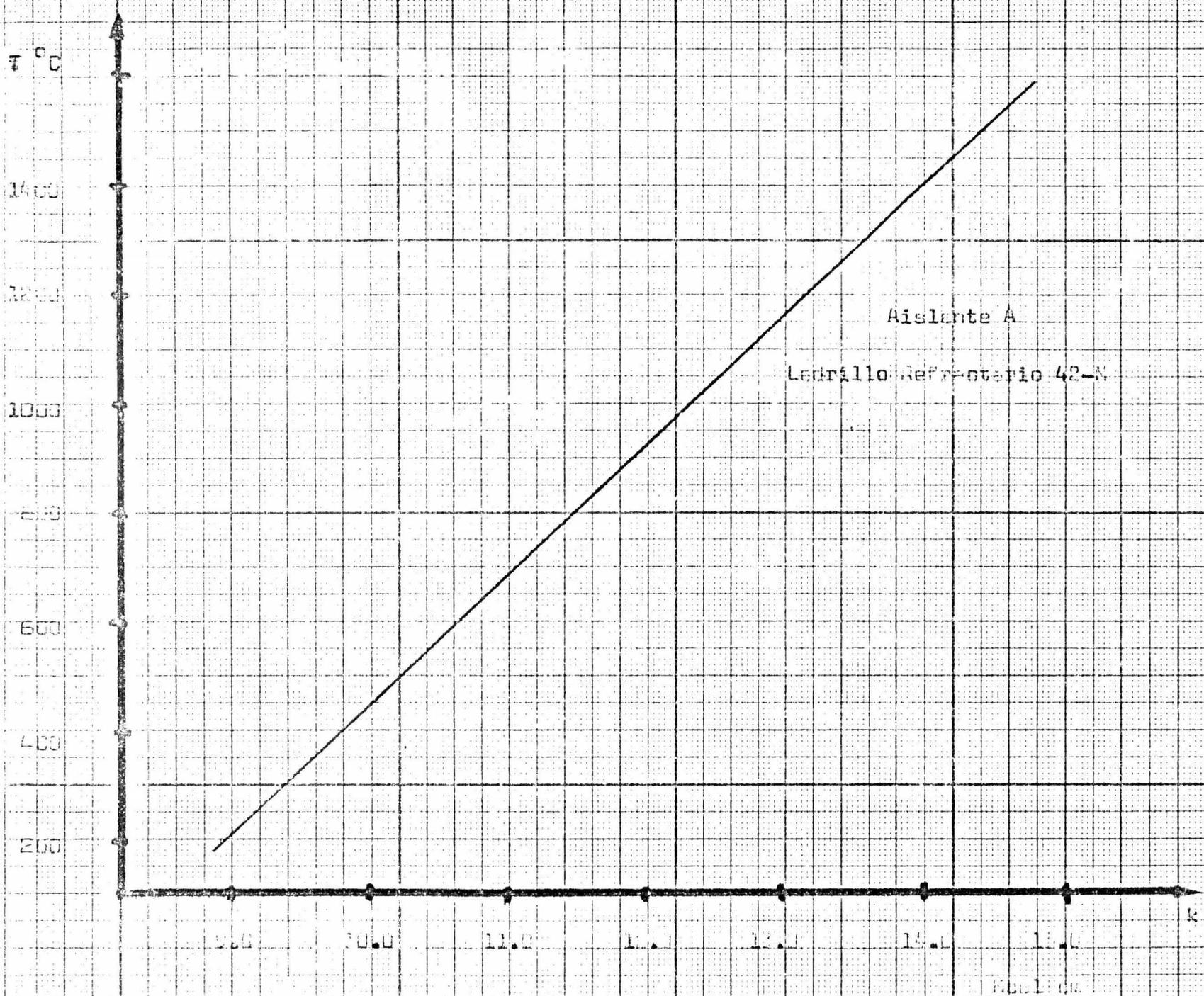


Figura 12

$$\frac{Q_{\text{cond}}}{h_1 \text{ } ^{\circ}\text{C} \text{ } m^2}$$

T °C

700

600

500

400

300

200

100

adiante 0

green block 19

0.6

0.7

0.8

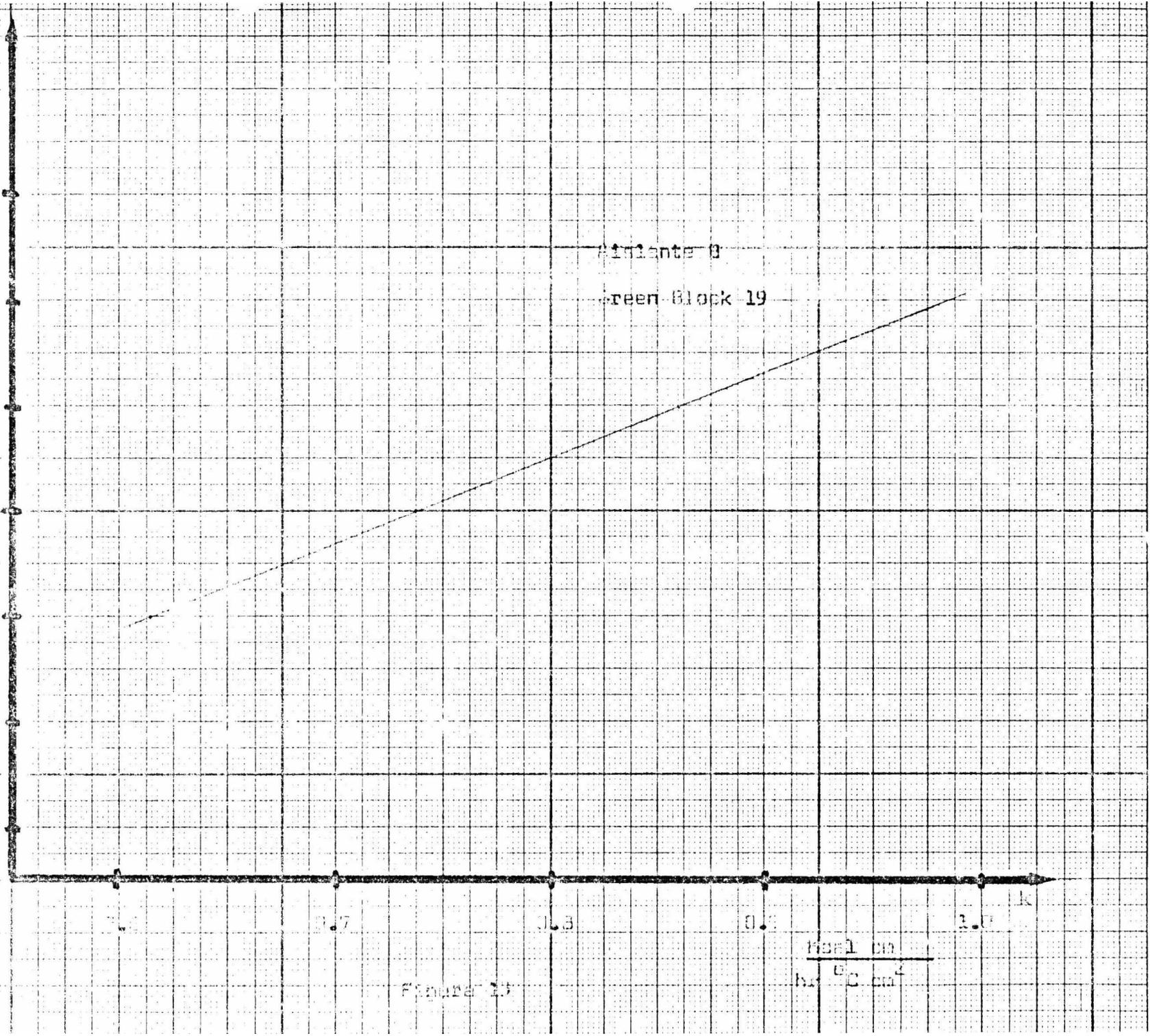
0.9

1.0

k

$$\frac{\text{Kcal cm}}{\text{hr } ^\circ\text{C cm}^2}$$

Figure 19



$$\bar{T} = 310 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$k_B = 0.6110 \text{ Kcal cm / hr }^{\circ}\text{C cm}^2$$

los valores encontrados en este caso son:

$$Q = 231.30 \text{ Kcal / hr} \quad T_B = 576 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Tercer tanteo:

$$\text{suponer } T_B = 542 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \bar{T} = 621 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$k_A = 10.80 \text{ K cal cm/hr }^{\circ}\text{C cm}^2$$

$$\bar{T} = 291 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$k_B = 0.6222 \text{ Kcal cm/hr }^{\circ}\text{C cm}^2$$

$$Q = 231.30 \text{ Kcal / hr} \quad T_B = 540 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

5.7.3.- Pérdidas de calor por radiación debidas a los gases de salida.

La ecuación que rige la transferencia de calor en este caso está representada como sigue: (10)

$$q = 0.172 \left(\frac{T_g + 460}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_f + 460}{100} \right)^4$$

q = calor que se escapa con los gases de salida.

0.172 constante de Stefan - Boltzman

= emisividad (0.64 para gas)

A = área efectiva que absorbe el calor

T_g = temperatura de salida del horno

T_f = temperatura en la superficie de absorción

Datos.

$$T_g = 1292 \text{ } ^\circ\text{F} = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_f = 1202 \text{ } ^\circ\text{F} = 650 \text{ } ^\circ\text{C}$$

de donde el calor que se pierde en la salida de los gases es:

$$q = 84,741.18 \text{ Btu/hr.} = 21642.89 \text{ Kcal/hr}$$

5.7.4.- Calor necesario para calentar la masa de mineral alimentado.

Se puede obtener por un simple balance de calor, -- considerando el C_p del material, masa, temperatura inicial y final de calentamiento. (12)

$$q = W C_p DT$$

Datos.

$$W = 500 \text{ g} = 0.5 \text{ kg}$$

$$DT = T_F - T_O \quad \text{donde } T_F = 1292 \text{ }^\circ\text{F} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_O = 79 \text{ }^\circ\text{F} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$C_p = 19.7 + 0.00315 T \quad \text{del Perry 5a Edición Pag.3.122}$$

cal/ $^\circ\text{C}$ mol

$$PM_{\text{MoS}_2} = 160.068 \text{ g/gmol}$$

por lo que el número de moles será:

$$n = \frac{W}{PM} = 3.120 \text{ gmol}$$

$$C_p \text{ a } T_F = 19.7 + 0.00315 (674) = 21.8232 \text{ cal/}^\circ\text{gmol}$$

por lo que el calor latente será:

$$q = 45,891 \text{ cal/hr}$$

5.7.5.- Calor generado en la reacción química.

En nuestro proceso se lleva a cabo una reacción química por lo que debemos calcular el calor que ésta libera. Esto se puede lograr en base a los calores de formación. (12)

$$\text{Base} = 3.12 \text{ gmol de MoS}_2/\text{hr}$$

$$H_f \text{ MoS} = -56.27 \text{ Kcal/gmol}$$

$$H_f \text{ O}_2 = 0 \text{ Kcal/gmol}$$

$$H_f \text{ MoO} = 180.39 \text{ Kcal/gmol} \quad (10)$$

$$H_f \text{ SO}_2 = -70.90 \text{ Kcal/gmol}$$

El cambio de entalpía en una reacción química cualquiera está definido como sigue:

$$H_R = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

$$H_R = (-180.39 - 2 \times 70.90) - (-56.27) = 256.92 \text{ Kcal/mol}$$

$$H_R = 256.92 \text{ Kcal/mol} \times 3.12 \text{ mol} = 829.67 \text{ Kcal/hr}$$

5.7.6.- Pérdidas de calor por transferencia a través de la tapa y base.

El mecanismo de transferencia de calor en este caso es regido por la siguiente ecuación: (11)

$$q = \frac{k A}{L} dt$$

A = área transversal a la transferencia de calor

L = espesor de la pared

k = coeficiente de conductividad térmica de la pared aislante.

dT = diferencia de temperatura entre la cara fría y caliente del material aislante.

a). - Base

$$dT = 700 - 26 = 674 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$A = \pi r^2 = 3.1416 (16.51)^2 = 856.33 \text{ cm}^2$$

$$L = 12.7 \text{ cm}$$

$$\bar{T} = 365.27 \text{ } ^\circ\text{C} \quad k = 1.7485 \text{ Kcal cm/hr}^\circ\text{C cm}^2 \text{ (gráfica 3)}$$

$$q_1 = \frac{1.7485 \times 856.33 \times 674.00}{12.7 \text{ cm}} = 971 \text{ Kcal/hr}$$

b). - Tapa

$$dT = 674 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$L = 7.62 \text{ cm}$$

$$r_2 = 33.02 \text{ cm} \quad r_1 = 17.78 \text{ cm}$$

$$\bar{T} = 365.27 \text{ }^\circ\text{C} \quad K = 1.7485 \text{ Kcal cm/hr}^\circ\text{C cm}^2 \text{ (gráfica 3)}$$

$$A = (r_2^2 - r_1^2) = 0.0607 \text{ m}^2 = 607 \text{ cm}^2$$

$$q_2 = \frac{1.7485 \times 607 \times 674.00}{7.62} = 1147.58 \text{ Kcal/hr}$$

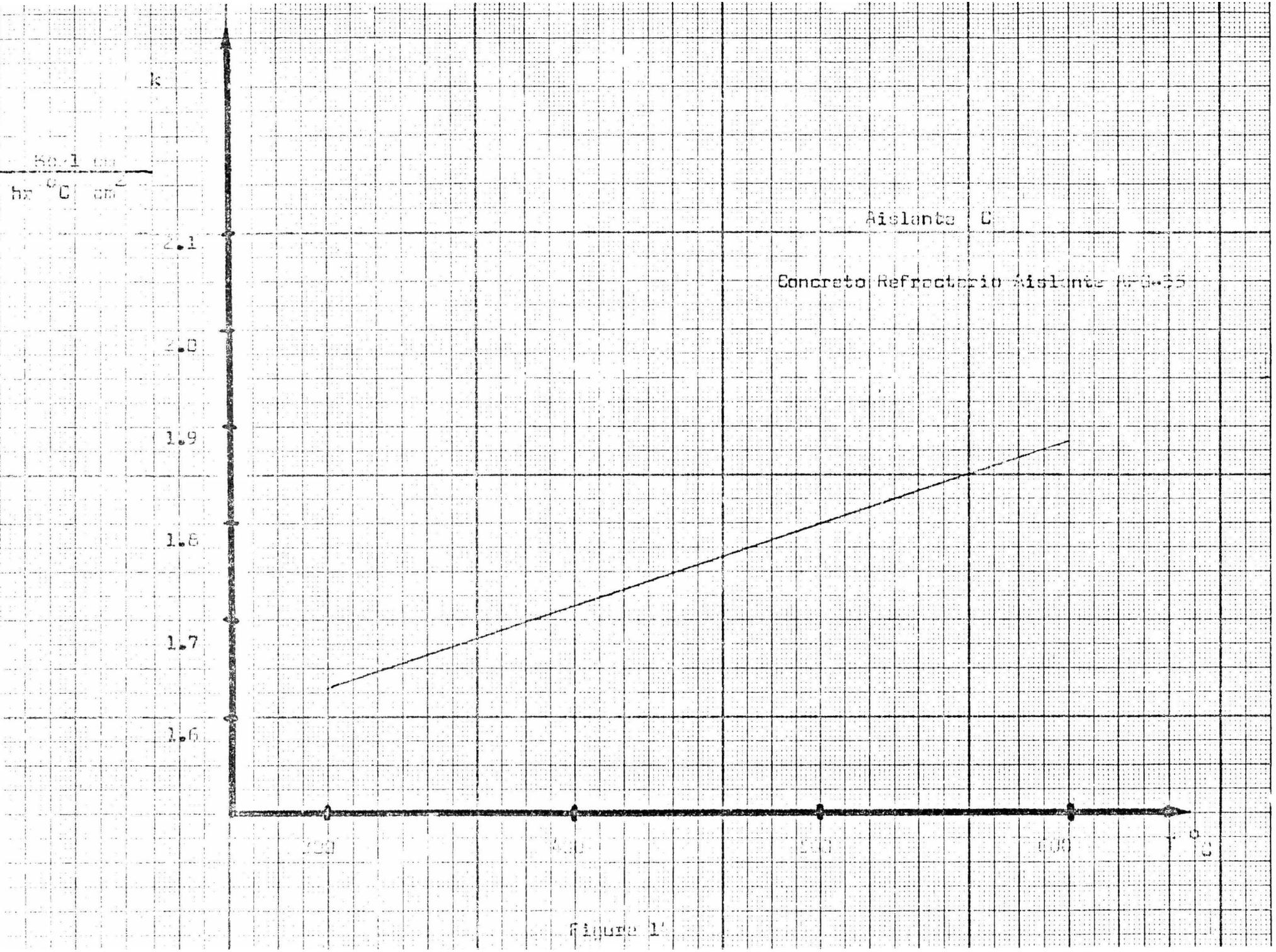


Figure 1

Para calcular el calor necesario que debe proporcionar el quemador del horno será necesario sumar todos los valores que intervienen en el balance general del sistema.

5.7.7.- Balance total de calor.

El balance total de calor será la suma del calor -- transferido desde la flama del quemador para calentamiento del crisol y refractario, pérdidas por transferencia a través de las paredes del refractario, pérdidas por radiación debidas a los gases que salen de horno, calor-necesario para calentar la masa de minerales alimentados, calor generado en la reacción química, pérdidas de calor por transferencia a través de la tapa y base del horno.

Por consiguiente:

Calor transferido desde la flama	868.44cal/hr
Pérdidas por transferencia en --	
las paredes	231.30cal/hr
Pérdidas por radiación en los ga	
ses de salida	21 635.94Kcal/hr

Calor requerido para calentar la	
masa	46.10Kcal/hr
Calor generado en la reacción --	
química	-840.15Kcal/hr
Pérdidas por transferencia a tra-	
vés de la tapa	1147.58Kcal/hr
Pérdidas por transferencia a tra-	
vés de la base	971.03Kcal/hr

Calor requerido.

Debido a que el poder calorífico del gas L.P. es --
 $2500 \text{ BTU/ft}^3 = 22,218.6 \text{ Kcal/m}^3$, $1.083 \text{ m}^3/\text{hr}$ representa
 la cantidad teórica necesaria de combustible requerido -
 para que se verifique la reacción.

5.7.8.- Aire necesario para la combustión

Base 1 Kg de combustible

Análisis	PM	Masa	Moles	O ₂ necesario
% Peso	Kg/Kgmol	Kg	Kgmol	Kgmol
Propano 30	44	0.3	0.00681	0.34
Butano 70	58	0.7	0.012	0.078

Por lo tanto la cantidad de oxígeno necesaria es:

$$0.34 + 0.078 = 0.112 \text{ Kgmol de } O_2$$

Reacciones que se verifican:



Tomando en cuenta que la composición del aire es:

21% de oxígeno y 79% de nitrógeno, la cantidad de -
aire requerida es 0.533 Kgmol de A.S.

5.7.9.- Aire necesario para la tostación.

Base 500 gr de mineral concentrado al 95%

Reacción de tostación:



	Masa	PM	Moles	O ₂ necesario
	Kg	Kg/Kgmol	Kgmol	Kgmol
Disulfuro de				
Molibdeno	0.475	160.068	0.00297	0.015

El número de Kgmol correspondiente de N_2 y aire a--
la cantidad de oxígeno necesaria son:

$$N_2 = 0.056 \text{ Kgmol}$$

$$\text{Aire} = 0.071 \text{ Kgmol}$$

5.7.10.- cálculo del aire húmedo.

Para la combustión:

$$(0.533 \text{ Kgmol AS}) \left(\frac{0.01 \text{ Kgmol de H}_2\text{O}}{\text{Kgmol de AS}} \right) = 0.00533 \text{ Kgmol de H}_2\text{O}$$

$$0.00533 \text{ Kgmol de H}_2\text{O} + 0.533 \text{ Kgmol AS} = 0.5383 \frac{\text{Kgmol AH}}{\text{Kgmol de comb}}$$

$$\text{comb} = 2 \text{ Kg/lt} = 200 \text{ Kg/m}^3$$

--
PM

$$\text{comb} = 0.3 \times 44 + 0.7 \times 58 = 53.80 \text{ Kg/Kgmol}$$

por lo que la densidad del combustible por mol será:

$$\text{comb} = 37.17 \text{ Kgmol/m}^3$$

la cantidad de combustible utilizada en una hora de operación es:

$$1.083 \text{ m}^3/\text{hr} \times 37.17 \text{ Kg/mol/m}^3 = 40.255 \text{ Kg/mol/hr}$$

por lo tanto la cantidad de aire húmedo manejado por hora de operación del quemador es:

$$\begin{aligned} 0.5383 \frac{\text{Kg/mol AH}}{\text{Kg/mol de comb}} & \times 40.255 \frac{\text{Kg/mol de comb}}{\text{hr}} \\ & = 21.66 \frac{\text{Kg/mol AH}}{\text{hr}} \end{aligned}$$

Para la tostación:

$$0.071 \text{ Kg/mol AS} + 0.00071 \text{ Kg/mol de H}_2\text{O} = 0.07171 \text{ Kg/mol AH}$$

El aire húmedo total por hora de operación es la suma del aire húmedo empleado en la tostación y en la combustión.

$$\begin{aligned} \text{AH}_{\text{total}} &= \text{AH}_{\text{comb}} + \text{AH}_{\text{tostación}} \\ &= 21.66 \frac{\text{Kg/mol AH}}{\text{hr}} + 0.07171 \frac{\text{Kg/mol AH}}{\text{hr}} \\ &= 21.73171 \frac{\text{Kg/mol AH}}{\text{hr}} \end{aligned}$$

5.7.11.- Gases producidos en la combustión.

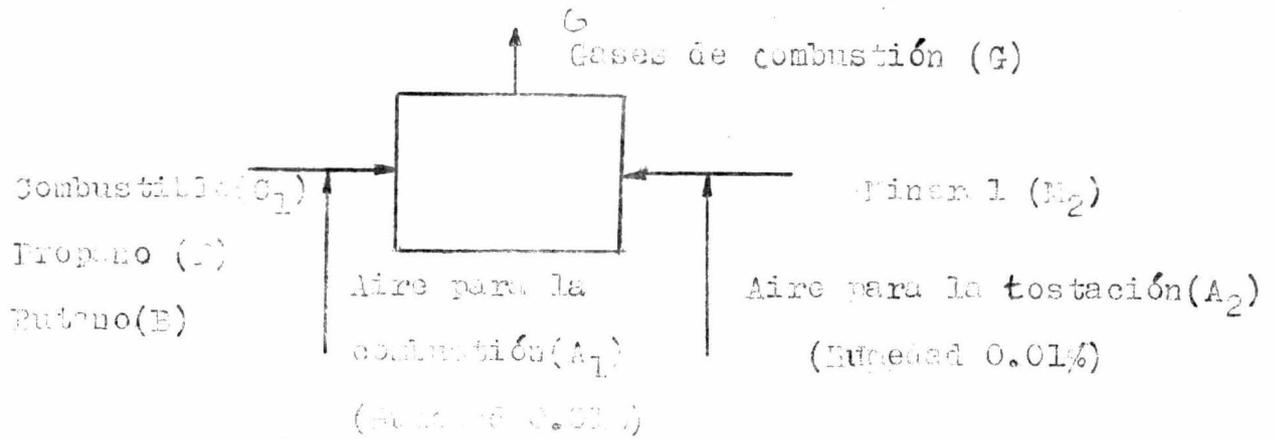


Fig. 15

Diagrama de bloques del proceso para efectuar el ba
lance de masa.

Base

1 Kg de combustible

0.5 Kg de mineral

Nombre del gas	Kg mol	Kg mol totales
	combustión (C ₁)	
CO ₂ (C _{1P})	0.0204	
CO ₂ (C _{1B})	0.048	0.0684
H ₂ O (C _{1P})	0.0272	
H ₂ O (C _{1B})	0.06	0.0872
N ₂ (C _{1P})	0.127	
N ₂ (C _{1B})	0.293	0.420
Húmedad (C _{1P})	0.00161	
Húmedad (C _{1B})	0.00371	0.00532
	Tostación (M ₂)	
SO ₂ (M ₂)	0.012	0.012
N ₂ (M ₂)	0.056	0.056
Húmedad (M ₂)	0.00071	0.00071
gases producidos por hora de operación		0.64961 Kgmol

El volumen que ocupan los gases producidos en la --
operación (T = 700 °C) se calculan como sigue:

1 Kgmol a las condiciones standard ocupan 22.4 m³

0.64961 Kgmol a 700 °C ocupan 407.40 m³.

En el laboratorio se encuentra instalada una campa-
na con su respectivo extractor que triplica la capacidad
de extracción requerida en este problema.

CAPITULO VI

COSTOS DE CONSTRUCCION E INSTALACION

DEL EQUIPO PARA EL HORNO

Debido a que el horno y el equipo diseñado y estimado en este trabajo tiene como fin llevar a cabo una serie de investigaciones científicas a cargo de la tostación del sulfuro de molibdeno en el laboratorio, solamente interesa conocer el costo de la construcción del horno e instalación del equipo adicional para su operación.

6.1.- Costo del material refractario.

148 ladrillos refractarios tipo 42 - M puntas 3 calidad superior (\$12.88/ladrillo)	\$ 1904.05
5 sacos de 40 Kg c/u de concreto refractario aislante APG-55 (\$230.00/saco)	\$ 1150.00
3 sacos de 50 Kg c/u de concreto refractario Mizzou (\$324.50/saco)	\$ 1027.50
80 Kg de mortero refractario KD2M - - calidad superior (\$5.30/Kg)	\$ 424.00

6.2.- Costo del material aislante.

89 piezas de material aislante Green Block 19 (\$31.20/pieza)	\$ 2776.80
--	------------

6.3.- Costo del quemador. - Se seleccionó un quemador con las siguientes características:

Quemador marca ECLIPSE, catálogo 30C- -
 EAH, conjunto 101914-0566, capacidad 49, ---
 14, Kcal/hr a 25 psi. de presión de gas L.P.
 y presión atmosférica de aire \$ 6000.00

N o t a : El quemador incluye. - bo--
 quilla ferofix, inyector con llave, - -
 block de combustión, con sujetador, ca-
 ja de montaje y piloto de ignición ma--
 nual.

6.4.- Costo del sistema de control. --
 Se seleccionó un control indicador de temperatura marca WEST, catálogo J, con escala de 0 °C a 1300 °C tipo dos posiciones, calibración K, escala 13.7 cm + 5% de exactitud, para trabajar 120 volts. 60 Hz. Termopar - -
 E.I.M. TC/R/K/OXS-14-1/2-15"-0-CS-U-0 \$ 5088.00

El sistema de control indicador debe incluir una válvula de solencia para control de temperatura marca ASCO, catálogo 8210C93- de 9.562 mm (2/8) de \emptyset , para manejar 2.21 -- m^3/hr de gas L.P. con caída de presión de -- 2.54 cm C.A. para 120 volts. 60 Hz. \$ 1000.00

6.5.- Sistema de seguridad. - Se dispuso la compra de una válvulo de pilostato - marca PENN - BASSO, catálogo H14SA-1 de 1.9-cm de l, N.P.T. con capacidad de 8.5 m^3/hr - de gas natural, con una caída de presión de- 2.54 cm C.A. para presión de trabajo de 25 - psig. Se incluye además un termopar - - - K99DA-48 y conecciones para el piloto \$ 788.00

6.6.- Costos de tubería y accesorios.- 30 m de tubo de cobre para gas de alta pre-- sión. \$ 2350.00

Accesorios (codos, niples, coples, llaves, - etc.)	\$ 725.00
3 hojas de lámina negra calibre 14	\$ 1900.00
12 m de solera de 3" de ancho	\$ 600.00
1 tramo de canal de fierro de 4" de ancho	\$ 603.20

6.7.- Costo de mano de obra.- El cos
to de la mano de obra en este caso represent
to el 30% de la inversión total. \$ 7901.10

6.8.- Costo total del proyecto \$ 34237.65

CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se llegaron en esta tesis son las siguientes:

I.- Basándose en la recopilación de los datos estadísticos podemos observar que la importación de molibdeno metálico se justifica porque la demanda del país es de 1097 Kg. anuales equivalentes a \$ 161,000.00 (1974) - y como consecuencia no es costeable la inversión en una planta productora de este elemento para satisfacer esta cantidad.

En 1974 se importaron 980,973 Kg de minerales de molibdeno que equivalen a \$ 23,512,277.00 pesos, retrocediendo 4 años a la fecha puede observarse que las importaciones se incrementan aproximadamente un 50% anualmente, esto no se justifica puesto que el país posee yacimientos portenciales que no se han sabido explotar debidamente.

Respecto al trióxido de molibdeno, México no lo produce por lo que se recomienda la instalación de una planta de tostación de sulfuro de molibdeno para transformarlo en trióxido de molibdeno, puesto que se importan - - -

\$ 6,325,500.00 pesos equivalentes a 70,000 Kg. (1974)

2.- Del estudio realizado en esta tesis y basándose en las aplicaciones que tiene el molibdeno se concluye que es un elemento muy importante para el desarrollo de nuestro país, por lo cual debe darsele el impulso que requiere.

3.- Mediante el estudio bibliográfico realizado en este trabajo se hallaron un sinnúmero de aplicaciones -- del molibdeno y sus compuestos. Los más sobresalientes se encuentran enumerados en la sección 2.9.

4.- Se efectuó el diseño y la estimación del horno para llevar a cabo la tostación de sulfuro de molibdeno con los resultados que pueden observarse en el capítulo V, de los que puede concluirse:

De acuerdo con el calor requerido para la reacción y tomando en cuenta el volumen de la cámara de combustión es posible hallar en el mercado una fuente que proporcione esta cantidad de energía calorífica, usando como combustible gas L.P.

5.- El costo de la construcción e instalación del equipo es accesible para cualquier institución de investigación que quiera proseguir con este estudio.

6.- Debido a la importancia que tiene este elemento para nuestro país y que ha sido demostrado a lo largo de este trabajo se propone se efectue la construcción -- del horno para tostación de sulfuro de molibdeno a nivel laboratorio y se estudie a fondo la termodinámica y la cinética de la reacción con el objeto de hallar los parámetros que afectan el proceso y proporcionar estos datos a la industria.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Altos Hornos de México S. A.; EL CUBILOTE Y SU OPERACION, 3a. Edición, página s/n; Editada por Altos-Hornos de México S.A.; 1973, México, D. F.
- 2.- Anuario Estadístico de Comercio Exterior. SIC.
- 3.- A. P. Green; REFRACTARIOS; Edición s/n, páginas - - 5, 7, 9, 11, 13 y 19; Editado por A. P. Green; 1976, Tlalnepantla, Estado de México, México.
- 4.- Berry G. L. y Mason B.; MINERALOGIA; la. Edición en Español, páginas 376, 377, 500 - 502; Editorial - - Aguilar; 1969, Madrid, España.
- 5.- Climax Molybdenum Co.; MOLYBDENUM METAL; página 6 - 16, 17, 22; editada por American Metal Climax Inc;- 1960 Climax, Colorado, USA.
- 6.- Comisión de Químicos de la Sociedad de Metalúrgicos y Mineros Alemanes; ANALISIS DE METALES. METODO DE CONTROL INDUSTRIAL (2 volumenes); la. Edición volumen 2, páginas 644-653; Editorial Aguilar, S.A.; - - 1960 Madrid, España.

- 7.- Departamento de Estudios Económicos de la Comisión de Fomento Minero; MOLIBDENO; la. Edición, páginas 7-15, 17; Editada por la Comisión de Fomento Minero 1969, México, D. F.
- 8.- Kirk E. R. y Othmer F. D.; ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA, (15 volúmenes); 2a. Edición volumen -- 13, páginas 55-58, 632-633, 637-640; Editorial - - John Wiley & Sons; 1963, New York, USA.
- 9.- Compañía Minera Mexicana de Cobre; Proyecto "LA CARIDAD, SONORA"; Páginas s/n; Editada por la compañía Minera Mexicana de Cobre; 1976, México, D. F.
- 10.- Perry H.R. & Chilton H. Cecil; CHEMICAL ENGINEER'S-HAND BOOK; fifth Edition, pages 3.141, 3.144, - - 9.37; Mc Graw Hill Kogakusha, LTD.; 1973, Tokyo, Ja pon.
- 11.- Perry H. R. y Chilton H. Cecil; MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO, (2 volúmenes); la. reimpresión en Español volumen 1 páginas 703-709, 761-765; 1974, México, D. F.

- 12.- Schimidt A. & List H.; MATERIAL AND ENERGY BALAN- -
CES; first Edition pages 193; Pretince Hall, Inc; -
1962, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- 13.- Seybolt A. & Burke J.; TECNICAS DE METALURGIA EXPE- --
RIMENTAL; 1a. Edición, páginas 81-120; Editorial --
LIMUSA - WILEY; 1969, México, D. F.
- 14.- Trinks W. y Mauhinney H. M.; HORNOS INDUSTRIALES --
(2 volumenenes); 2a. Edición, volumen 1, páginas - -
13 - 15, 63 - 100, 125 - 141, 308 - 308; Ediciones-
URNO; 1971, Madrid, España.
- 15.- Ullman F. D.; ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL; -
(14 volumenenes); 1a. Edición, volumen 8, páginas ---
195, 260-263, 411-418, 431-435; Editorial Gustavo -
Gili; 1963, Madrid, España.