

2 Ej. No. 20



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

CLORACION DE ARCILLAS CON ALTO CONTENIDO DE HIERRO

LEOPOLDO ABELARDO RODRIGUEZ REYES

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

1 9 8 4



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

R E S U M E N

El objetivo de este trabajo fue estudiar la posibilidad de extracción del hierro contenido en una arcilla del estado de Michoacán mediante un tratamiento con ácido clorhídrico gaseoso en un reactor de lecho fluidizado; esta extracción se propone como una etapa preliminar de purificación, para la obtención de alúmina a partir de minerales no bauxíticos.

Se determinaron los porcentajes de extracción de hierro y titanio en la arcilla a diferentes tiempos de residencia en el reactor - (10,15,30,45 y 60 minutos) y varias temperaturas en un rango de 350° a 800°C.

Se mantuvo un flujo másico constante de ácido clorhídrico gaseoso, mediante un sistema de titulación continua, encontrándose bastante precisión en el procedimiento.

Las condiciones mas adecuadas para la extracción del hierro, en el sistema utilizado, fueron 60 minutos como tiempo de permanencia a una temperatura de 750°C. Por otra parte, la eliminación del titanio fue irregular.

La evaluación efectuada sobre el proceso de cloración dio resultados alentadores para la aplicación industrial del mismo.

I N D I C E

Pág.

INTRODUCCION

IMPORTANCIA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL 1

CAPITULO I.

PROBLEMATICA DE LA OBTENCION DE ALUMINA
A PARTIR DE MATERIALES NO BAUXITICOS. 2

- I.1 Situación de las materias primas utilizadas actualmente en la industria del aluminio.
- I.2 Alúmina a partir de fuentes no bauxíticas.
- I.3 Panorama nacional para la obtención de alúmina a partir de materiales domésticos.

CAPITULO II.

TERMODINAMICA DEL SISTEMA Fe-CL-O; REACCIONES
CON TRANSPORTE EN FASE VAPOR. 13

CAPITULO III.

CINETICA DE LA ELIMINACION DE HIERRO. 27

- III.1 Fundamentos
 - III.1.1 Control de la reacción en la superficie.
 - III.1.2 Control por adsorción del reactivo.
 - III.1.3 Control por desorción del producto.
- III.2 Modelo de reacción para partículas porosas.
 - III.2.1 Aplicación a un reactor de lecho fluidizado.
 - III.2.2 Nomenclatura.

CAPITULO IV.

	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	Pág. 49
IV.1	Aparato empleado.	
IV.1.1	Evaluación experimental del flujo de ácido clorhídrico.	
IV.2	Diseño del experimento.	
IV.3	Secuencia operacional.	

CAPITULO V.

	DISCUSION DE RESULTADOS	69
	CONCLUSIONES	72
	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES	74
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	75

I N T R O D U C C I O N

IMPORTANCIA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

El desarrollo tecnológico en nuestro país, se hace indispensable particularmente en el campo metalúrgico, para aprovechar nuestras materias primas si aspiramos a ser una nación desarrollada industrialmente.

En nuestro país se localizan grandes yacimientos arcillosos, que son en parte utilizados por las industrias papelera, hulera, de refractarios, etc.; sin embargo, una gran parte de estas arcillas son desechadas, por su alto contenido de impurezas, principalmente hierro.

El presente trabajo pretende estudiar experimentalmente un tratamiento con ácido clorhídrico gaseoso como una alternativa para la separación del hierro contenido en las arcillas.

El interés fundamental del mismo radica en proponer una técnica de eliminación del hierro como paso previo al tratamiento de materiales arcillosos para obtención de alúmina, que es la materia prima esencial para la obtención de aluminio en todo el mundo.

C A P I T U L O I .

PROBLEMATICA DE LA OBTENCION DE ALUMINA A PARTIR DE MATERIALES NO BAUXITICOS

I.1 Situación de las materias primas utilizadas actualmente en la industria del aluminio.

La producción mundial de aluminio primario fue de 15 millones de toneladas en 1979 (1). Dicha producción se obtiene prácticamente en su totalidad mediante el proceso Hall-Héroult, mediante la electrólisis de alúmina disuelta en criolita. Ahora bien, casi toda esta alúmina es extraída de minerales muy ricos (55-65% Al_2O_3 y SiO_2 5%) como bauxitas y lateritas. Independientemente de que no toda la alúmina se utiliza para obtener aluminio, el consumo de bauxitas y lateritas es superior a los 100 millones de toneladas por año.

El crecimiento de la producción mundial de aluminio durante 1974-1978 fue del 2.8% anual y se estima alcance un promedio entre 3 y el 5% anual durante 1980-1983 (1) considerando que la demanda mundial tradicional ha sido del 8% se limitarán las posibilidades de suministro con sus consecuencias de elevación de precios y posiblemente se restringirá el crecimiento.

En lo que respecta a la demanda de bauxitas y lateritas de consumo mundial se incrementa en un 5% anual en promedio, y dado que las reservas de dichos minerales era de 17 mil millones de toneladas en 1975, resulta que a mediados del siglo XXI estas reservas se habrán -

agotado si no se utilizan minerales no bauxíticos en la obtención de alúmina.

I.2 Alúmina a partir de fuentes no bauxíticas.

En general, los procesos para obtener alúmina pueden dividirse en dos clases: alcalinos y ácidos. Los minerales empleados en dichos procesos se clasifican de igual manera. Los minerales alcalinos, que incluyen silicoaluminatos de metales alcalino y alcalinotérreos tales como anortositas y nefelinas, deben tratarse mediante procesos alcalinos. Los silicoaluminatos con bajo contenido de metales alcalinos, tales como esquistos y arcillas, son de carácter ácido y requieren un tratamiento ácido.

Ambas clases de procesos tienen sus ventajas y desventajas. Podemos decir que el hierro no causa problemas en procesos alcalinos ya que el óxido férrico es sustancialmente insoluble en soluciones alcalinas (excepto sulfuros) y es fácilmente eliminado en los lodos rojos. La sílice, por otro lado, es siempre atacada en el proceso alcalino e involucra una pérdida de álcali y generalmente también una pérdida de alúmina. Consecuentemente se requieren materiales bajos en sílice, mientras que los óxidos de titanio y hierro son meramente inertes.

Los procesos ácidos por el contrario siempre disuelven el hierro en mayor o menor cantidad, pero la mayoría de ellos no disuelven la sílice. El titanio tiende a disolverse parcialmente. Por su natura-

leza , los procesos ácidos se adaptan al tratamiento de minerales -
bajos en hierro, tales como arcillas, caolines, feldespatos, aluni-
tas y leucita. El contenido de alúmina relativamente bajo de estos
materiales coloca a estos procesos en una seria desventaja econó-
mica con respecto a los alcalinos y concretamente con el proceso -
Bayer. (2)

El desarrollo de procesos para la obtención de alúmina a par-
tir de materiales no bauxíticos se ha llevado a cabo desde los mis-
mos orígenes de la industria del aluminio. A continuación se presen-
tan los diagramas de flujo de los procesos alcalinos y ácidos que -
han sido propuestos. (figuras 1 y 2) (3)

A partir de la Segunda Guerra Mundial el desarrollo de estos -
procesos fue particularmente activo en los Estados Unidos donde va-
rios procesos fueron experimentados a nivel planta piloto y a media
dos de la década de los setentas en cooperación con varias compañías
productoras de aluminio.

Sin embargo, pese a todas las investigaciones realizadas, en -
general la complejidad de los procesos propuestos los hace económica
mente incompetibles con el proceso Bayer tradicional debido a las si
guientes razones:

- 1) La dificultad de recuperar de manera económica todo el ácido
utilizado en el proceso.
- 2) Dado que el proceso Hall-Héroult para la obtención del alu-
minio requiere una alúmina con un contenido de hierro no ma

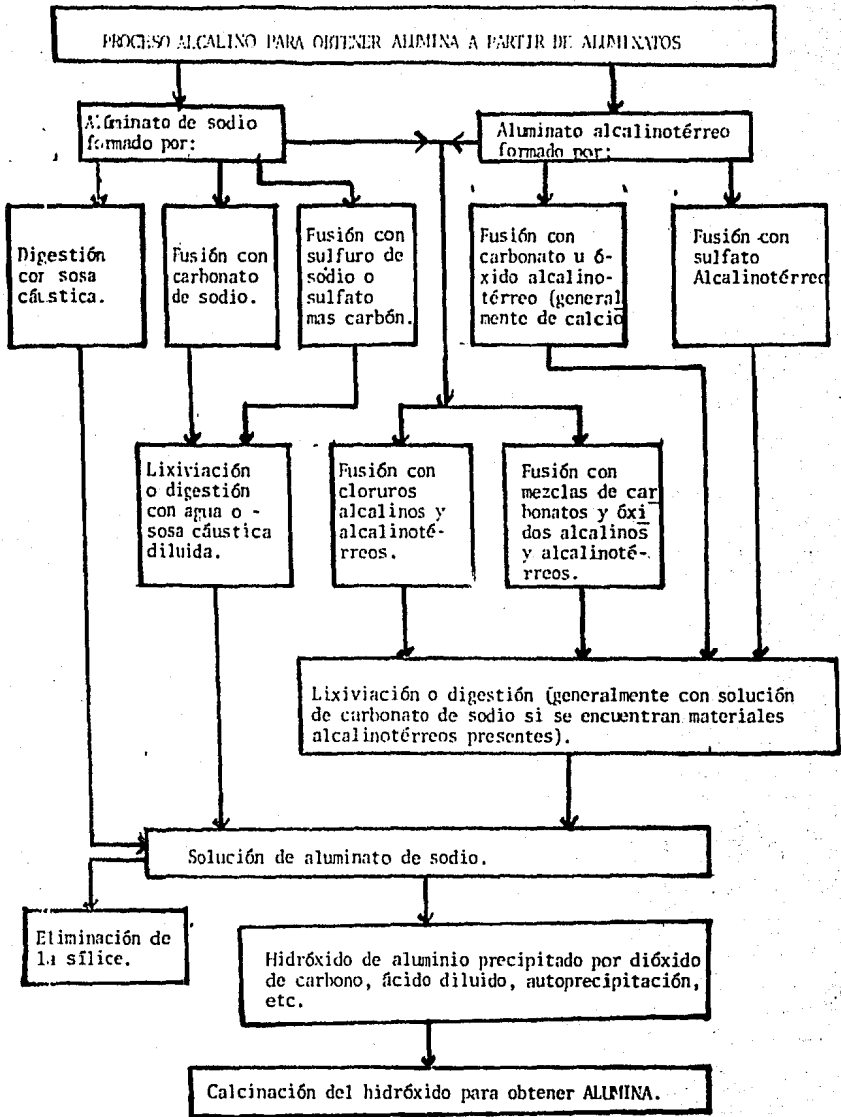


Figura 1.- Diagrama general de los procesos alcalinos para obtener alúmina.

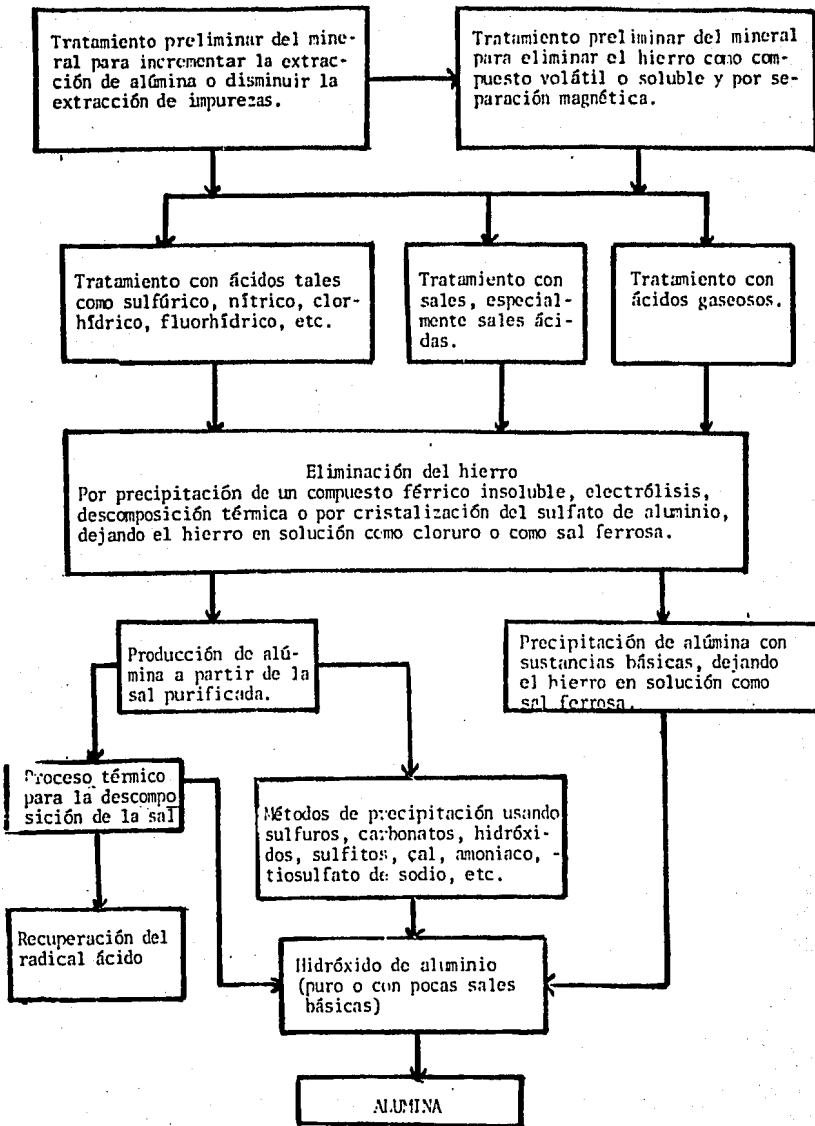


Figura 2.- Diagrama de los procesos ácidos para obtención de alúmina.

yor al 0.02% para su electrólisis, la eliminación de este -
hierro debe efectuarse mediante un proceso muy eficiente.

- 3) En general la complejidad mineralógica de los materiales no bauxíticos provoca que su disolución se efectúe en condicio
nes extremas y en equipos que dado el costo de los materia-
les de construcción son aplicables a nivel laboratorio pero
su uso en una planta comercial es restringido.
- 4) La mayoría de los procesos que tratan minerales no bauxíti-
cos requieren en algunos casos el doble o más energía por -
tonelada de alúmina que el proceso Bayer debido en parte a
que contiene menos alúmina (25-30% Al_2O_3) que la bauxita -
(50% Al_2O_3). CUADRO I.

A pesar de lo anterior, la Unión Soviética ha desarrollado la
única industria de aluminio basada en no bauxíticos. Aunque hay que
hacer notar que se trata de un proceso que se hace rentable por los
coproductos obtenidos, como se describe a continuación: El mineral -
utilizado por los soviéticos es una sienita-nefelina que contiene -
apatita asociada, ejemplos de este mineral son los yacimientos de la
península de Kola y alunita del distrito de Zaglik en Azerbaijan. El
funcionamiento por más de una década de este proceso se debe a la ob
tención de cemento Portland y fertilizante al final del mismo. (3)

En síntesis, a pesar de haberse encontrado nuevas reservas de -
bauxita en el mundo, el estudio de nuevas rutas de producción de alú
mina que sean económicamente factibles de aplicar a nivel comercial

es apremiante debido al incremento del consumo de aluminio por persona. El desarrollo y funcionamiento del proceso soviético nos muestra que estas nuevas rutas son posibles y que en cada caso se deben adecuar las condiciones de los minerales domésticos a procesos rentables y eficientes.

C U A D R O I (1)
 POTENCIA CONSUMIDA EN VARIOS PROCESOS PARA LA
 OBTENCION DE ALUMINA.

Proceso	Potencia consumida MJ / Ton Al_2O_3
Proceso Bayer en bauxita	3.0 - 4.0
Proceso Pechiney H^+ en arcillas	6.5 - 9.5
Proceso con ácido nítrico en caolines	11.5 - 12.0
Proceso con ácido clorhídrico en caolines	12.0 - 12.5
Proceso con ácido sulfuroso en caolines	10.0 - 11.0
Proceso con carbonato de calcio en nefelina o anortosita.	12.0 - 14.0

y 4.0 - 5.5, incluyendo la energía necesaria para la producción de sosa cáustica y carbonato de calcio en el proceso.

I.3 Panorama nacional para la obtención de alúmina a partir de materiales domésticos.

El panorama en el país no es muy alentador ya que a pesar de haberse encontrado bauxita en el estado de Chiapas, según un estudio de la Comisión Federal de Electricidad, esta es de bajo grado (mas de 7% de SiO_2), no es factible su tratamiento mediante el proceso Bayer y no se tienen datos de la magnitud del yacimiento. (4)

Podemos afirmar que prácticamente la totalidad de la alúmina que se consume en México es de importación, por lo que se hace urgente el desarrollo de tecnología propia aplicada a los minerales nacionales. Tablas 1 y 2.

Uno de los materiales que debieran consumirse en grandes volúmenes y en forma creciente por la industria nacional son las arcillas, ya que en el país se cuenta con varios yacimientos (21), sin embargo, muchas de ellas vienen acompañadas de óxidos de metales de transición, como el Fe, Ti, V, etcétera, los cuales disminuyen puntos de fusión, alternan dureza, dan coloración indeseada, algunos son venenos en procesos químicos, etc. y por eso son desechados por la industria nacional.

Dado lo anterior se presenta un amplio panorama para la utilización de recursos minerales no explotados, desarrollando tecnología propia para la producción de alúmina que actualmente es de importación.

Cabe hacer notar que la ventaja de tener gas natural a buen pre

TABLA 1

**IMPORTACION DE ALUMINA (Al₂O₃) EN MEXICO
PERIODO 1970-1980**

AÑO	VOLUMEN Ton.	VALOR \$	VALOR \$/Ton.
1970	74,067	71,094,000	960
1971	82,253	73,559,000	894
1972	80,706	76,572,996	994
1973	86,429	94,639,755	1,095
1974	92,151	114,343,295	1,241
1975	85,155	153,691,596	1,805
1976	93,055	206,668,779	2,221
1977	96,107	370,707,303	3,857
1978	93,760	418,485,059	4,463
1979	96,783	472,121,352	4,878
1980	87,790	545,506,231	6,214
*1983	91,907	4'301,247,600	46,800

FUENTE: Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.

* Valores Estimados

TABLA 2

**PROYECCION DE LA DEMANDA
(1981-1985)**

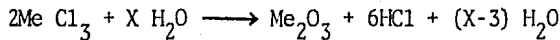
AÑO	DEMANDA (Al₂O₃) TON.
1982	90,535
1983	91,907
1984	93,279
1985	94,651

cio (\$15.00/m³) que además actualmente se quema en los yacimientos, puede hacer que un proceso nacional con alto consumo de energía sea económicamente competitivo con el proceso Bayer.

Ahora basándonos en la forma en que se encuentran las arcillas nacionales debemos centrar nuestra atención en dos factores básicos para el desarrollo de un proceso propio para la obtención de alúmina:

- a) Eliminación de impurezas.
- b) Tipo de proceso de extracción de la alúmina.

El desarrollo que a últimas fechas ha tenido el proceso de oxihidrólisis (spray roasting) en el cual se efectúa la descomposición de cloruros en presencia de vapor de agua a temperaturas entre 300° y 900°C, con bastante rapidéz, de acuerdo a la reacción:



Nos da por resultado que la recuperación del ácido utilizado en el proceso sea casi total. (5)

Esto lo podríamos aplicar ya sea durante la eliminación del hierro, como en la lixiviación del Al₂O₃ para obtener el cloruro de aluminio y luego regenerar la alúmina y el ácido.

El estudio de la factibilidad química de los procesos involucrados se hace necesario para tratar de evaluar posteriormente la economía del proceso a nivel planta piloto. El lograr buenos niveles de extracción de impurezas es prioritario para el desarrollo de las etapas posteriores para la extracción de alúmina a partir de arcillas.

El considerar la eliminación del hierro como paso previo al proceso de extracción involucra las siguientes ventajas:

- Eliminación de una etapa de separación de hierro que en la mayoría de los procesos investigados es costosa.
- Posible aprovechamiento del hierro como subproducto.

Resumiendo, el desarrollo de un proceso nacional que sea rentable para la obtención de alúmina ofrece buenas perspectivas y su implantación dependerá en gran medida de la optimización de cada una de las etapas que lo constituyan.

C A P I T U L O II.

TERMODINAMICA DEL SISTEMA Fe-Cl-O ; REACCIONES CON TRANSPORTE EN FASE VAPOR.

El estudio de los cloruros metálicos ha llamado la atención de los metalurgistas por mas de un siglo debido a que sus propiedades - bajo punto de fusión, alta volatilidad, y su posible formación a partir de óxidos - hacen posibles muchos procesos extractivos. El estudio de la termodinámica de este tipo de sistemas, en base a los criterios de energía libre, hacen posibles ciertas predicciones acerca de la dirección y hasta que punto se ha efectuado una reacción, así como el efecto de la temperatura, presión y composición de los productos de las reacciones.

El cambio de energía libre (ΔG) de una reacción es la verdadera medida de la fuerza motriz de la reacción bajo ciertas condiciones dadas y se relaciona con el cambio de energía libre estandar (ΔG°) como se muestra a continuación.

Para la reacción

$$b B + c C = d D + e E$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$$

donde a_i = actividad del componente i

T = temperatura absoluta

R = constante de los gases.

El criterio de espontaneidad de una reacción nos dice que a presión y temperatura constantes, la reacción va de izquierda a derecha si el cambio de energía libre es negativo.

En la figura 3 que se da a continuación se muestran las curvas de ΔG° vs. T ($^\circ\text{C}$) para distintas reacciones de formación de los cloruros metálicos mas importantes a partir de los óxidos de estos metales utilizando cloro y ácido clorhídrico gaseoso.

En lo que respecta a la volatilización de los cloruros formados, solo aquellos que tengan una presión de vapor alta (> 1 atm) serán volatilizados. Analizando las figuras 4a y 4b podemos observar que estas curvas nos muestran que es necesario tener una temperatura superior a los 60°C para volatilizar el SiCl_4 , mayor a 180°C para vaporizar el TiCl_4 , el FeCl_3 se volatiliza arriba de 300°C y el AlCl_3 por encima de los 450°C a la presión atmosférica.

Desde el punto de vista termodinámico, si se efectuara una cloración con ácido clorhídrico a un material que tuviera SiO_2 , Al_2O_3 a una temperatura de 600°C (ver Fig. 3) podría formarse únicamente el cloruro férrico y se volatilizaría inmediatamente ya que los valores de ΔG° para la formación del resto de los cloruros son positivos.

Hay que hacer notar que a pesar de que dichas reacciones tienen un valor de ΔG° positivo a ciertas temperaturas, esto no descarta la posibilidad de efectuar la cloración ya que la adición de un agente reductor, tal como el carbón puede hacer posible dicha reacción. -

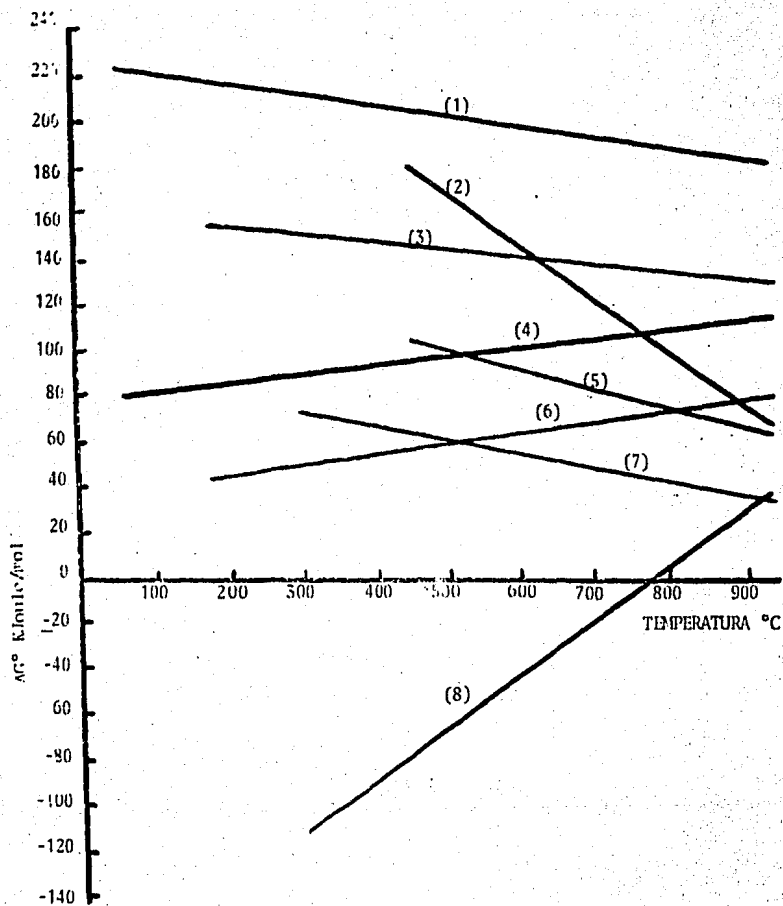
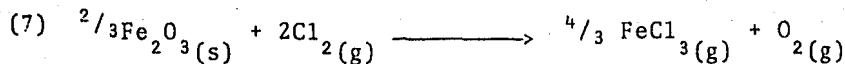
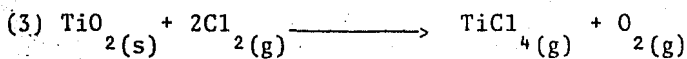


Figura 3.- Cambio de energía libre en función de la temperatura para varias reacciones de cloración.

REACCIONES DE LA FIGURA 3



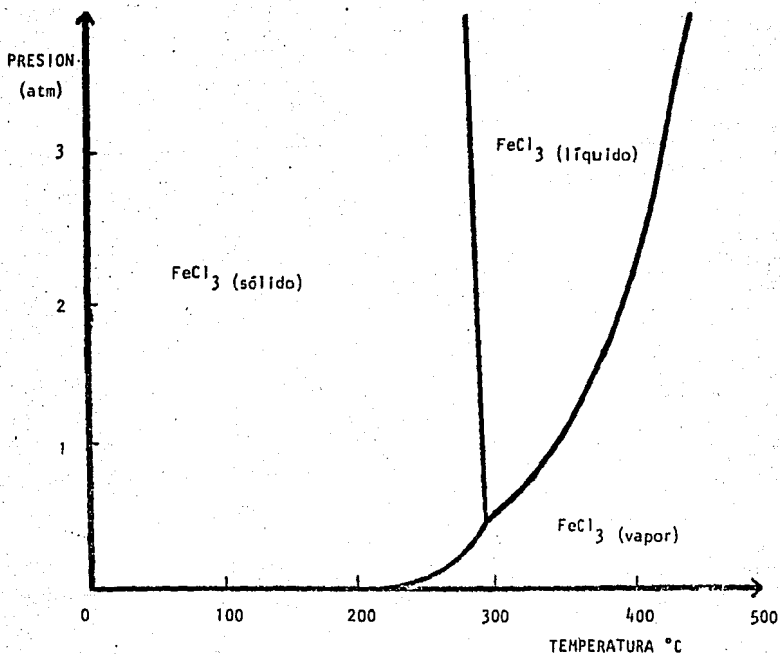


Figura 4a.- Muestra la variación de la presión en atm en función de la temperatura en °C para el cloruro férrico.(9)

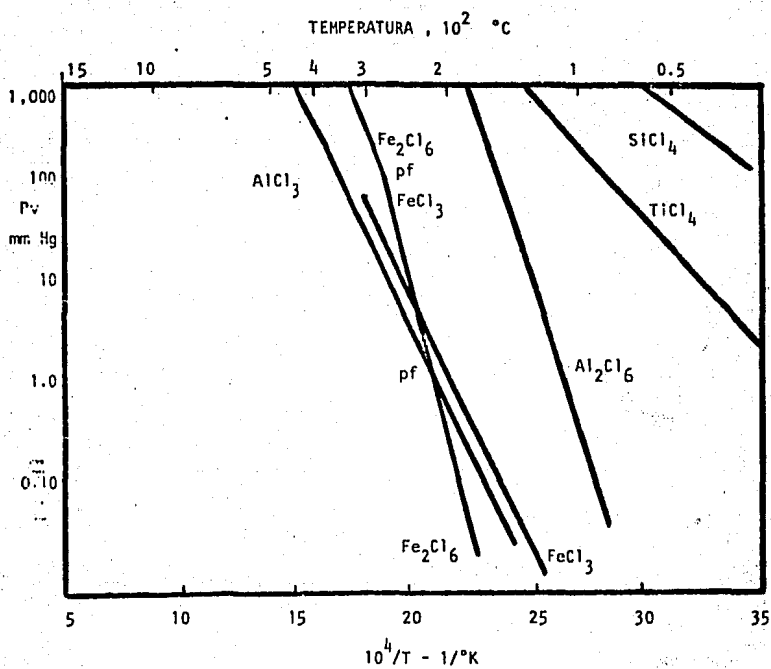
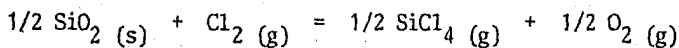


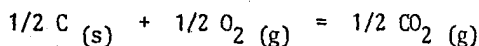
Figura 4b.- Muestra la variación de la presión de vapor en mm de Hg en función de la temperatura en °C y $\frac{1}{K}$ para diferentes cloruros. (16)

Por ejemplo la cloración de la sílice:

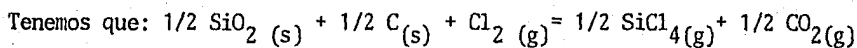


$$\Delta G^\circ_{1000^\circ\text{C}} = 89.537 \text{ K Joules}$$

si adicionamos carbón



$$\Delta G^\circ_{1000^\circ\text{C}} = 131.377 \text{ K Joules}$$



$$\Delta G^\circ_{1000^\circ\text{C}} = -41.840 \text{ K Joules}$$

Este tipo de reacciones de cloración son un caso particular de las reacciones de transporte en fase vapor, cuyas etapas se muestran en la figura 5. En el punto A un material que contiene el metal se hace reaccionar con un gas para producir un compuesto volátil que extrae el metal. Este compuesto es entonces transportado por difusión, convección, bombeo mecánico, arrastre, o se condensa para ser transportado en fase sólida con una subsecuente reevaporación, al punto B, donde esta sustancia volátil es descompuesta térmicamente o reducida químicamente para obtener el metal puro. En tal caso ideal, el otro producto de la reacción de obtención del metal, es transportado del punto B al A y así el proceso es continuo.

De la representación esquemática de la figura 5 se pueden deducir varios criterios para los procesos de transporte químico en fase vapor:

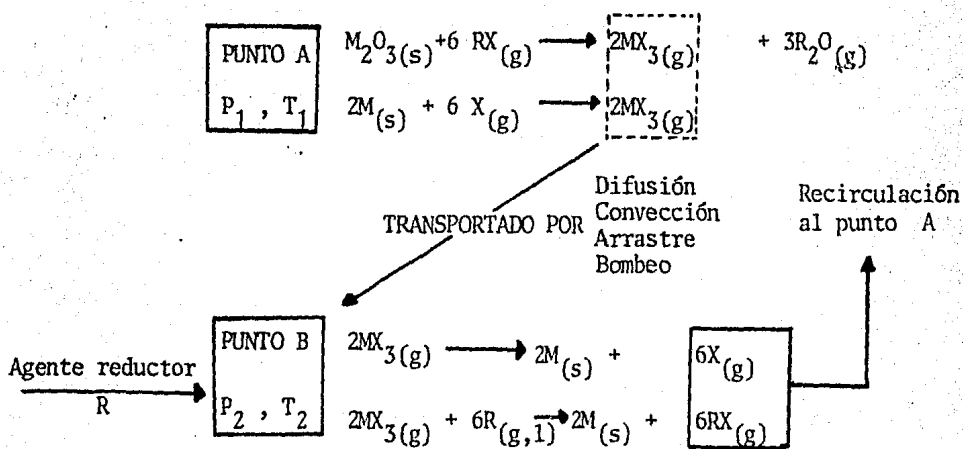


Figura 5. Etapas de las reacciones en fase vapor. (19)

+ El metal debe producir un componente con una presión de vapor suficientemente alta para emplearse en un proceso bajo condiciones prácticas.

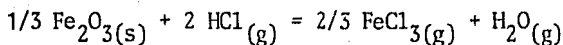
+ El componente volátil debe ser fácilmente reducible o descompuesto térmicamente.

+ La presión de vapor del metal debe ser baja a la temperatura de descomposición o reducción.

Por otro lado, el conocimiento de la estabilidad química de los compuestos metálicos gaseosos es de vital importancia en el desarrollo de los procesos con transporte químico. Si solo consideramos la energía libre de formación de los compuestos, no se obtendrán resultados relevantes para un proceso práctico. Dado que en el tipo de reacciones que estamos considerando se forman un gran número de molé

culas gaseosas y ya que esta formación involucra un gran aumento en la entropía, los sistemas son sensibles a los cambios de presión. A continuación se muestra como afecta la presión en la cloración del óxido férrico con ácido clorhídrico gaseoso.

El equilibrio químico de dicha reacción esta dado por la ecuación:



$$\Delta G^\circ \frac{\text{Joules}}{\text{mol}} = -248374.8 + 233.6T = -RT \ln K$$

Con esta última ecuación del cambio de energía estandar podemos calcular la temperatura de descomposición, que es de aproximadamente 800°C a 1 atmósfera.

La dependencia con la presión puede evaluarse a partir de datos termodinámicos, en este caso de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{P_{\text{FeCl}_3}^{2/3} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HCl}}^2}$$

y de P, la presión total del sistema:

$$P = P_{\text{FeCl}_3} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HCl}}$$

Considerando la estequiometría de la reacción, si α es el grado de conversión de HCl a FeCl₃:

2 α moles de HCl se convierten en el equilibrio
 2(1 - α) moles de HCl quedan remanentes

2/3 α moles de FeCl₃ y

α moles de H₂O se forman

$$P_{\text{HCl}} = \frac{2(1 - \alpha)}{2 - 1/3} p$$

$$P_{\text{FeCl}_3} = \frac{2/3 \alpha}{2 - 1/3 \alpha} p$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha}{2 - 1/3 \alpha} p$$

$$K = \frac{\frac{2/3 \alpha}{2 - 1/3 \alpha} \frac{\alpha}{2 - 1/3 \alpha}}{\frac{2(1 - \alpha)}{2 - 1/3 \alpha}^2} p^{-1/3}$$

y así se establece la relación entre α , el grado de conversión y la presión total P para una temperatura dada T. Para diferentes valores de la constante de equilibrio, α puede obtenerse como función de la temperatura a varias presiones totales.

En la figura 6 se muestra esta dependencia.

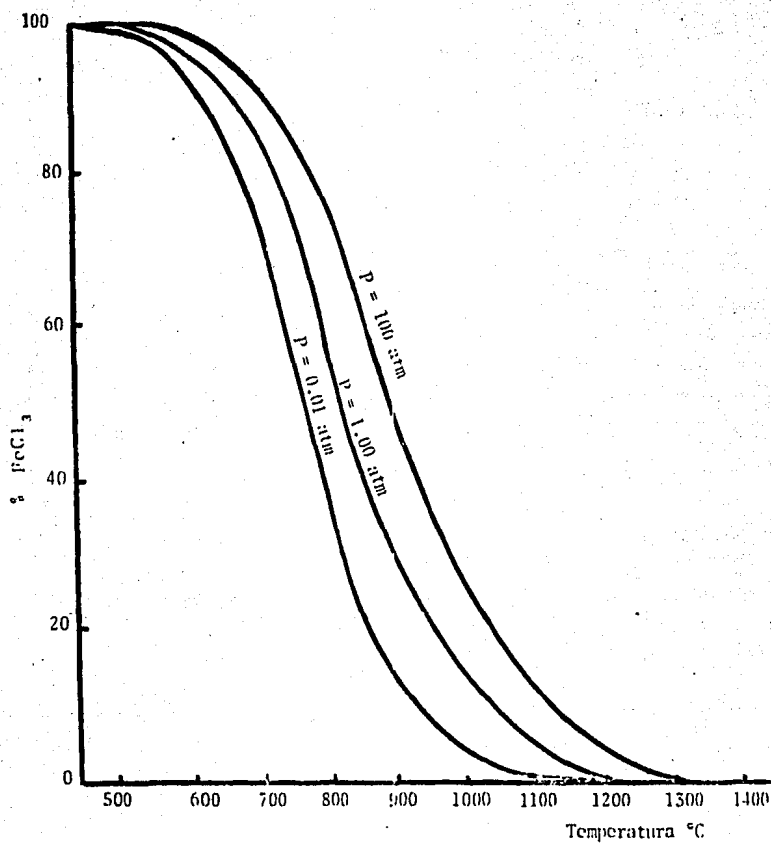


Figura 6.- Variación del grado de conversión en % FeCl₃ en función de la temperatura a diferentes presiones totales.

Analizando dicha figura podemos decir que a una presión de una atmósfera el cloruro férrico se forma a temperaturas menores de -- 600°C y se descompone por encima de los 1100°C. Por otro lado al incrementar la presión del sistema y por lo tanto la temperatura de formación, las restricciones termodinámicas se reducen.

Hasta este momento sólo se ha estudiado la factibilidad termodinámica de las reacciones de cloración, sin embargo, es conveniente para los fines de este estudio, considerar la posibilidad de regeneración del ácido clorhídrico empleado en dicha cloración, para ver la factibilidad de un proceso continuo y mas rentable.

Los procesos hidrometalúrgicos basados en el ácido clorhídrico han sido descritos en la literatura técnica desde hace tiempo. Sin embargo, no se han adoptado prácticamente porque no existía un proceso, para la descomposición de cloruros y la recuperación del ácido, técnica y económicamente factible.

A partir de 1963 con el desarrollo del proceso Ruthner de oxihidrólisis se hace posible la recuperación de los cloruros metálicos, así como la regeneración total del ácido clorhídrico (99.5%) de manera barata.

El proceso Ruthner ha sido probado satisfactoriamente en más de 100 plantas de diferentes capacidades en todo el mundo. (5)

El proceso de oxihidrólisis, descomposición o pirohidrólisis - (fig.7) ocurre en presencia de vapor de agua entre 300° y 900°C con

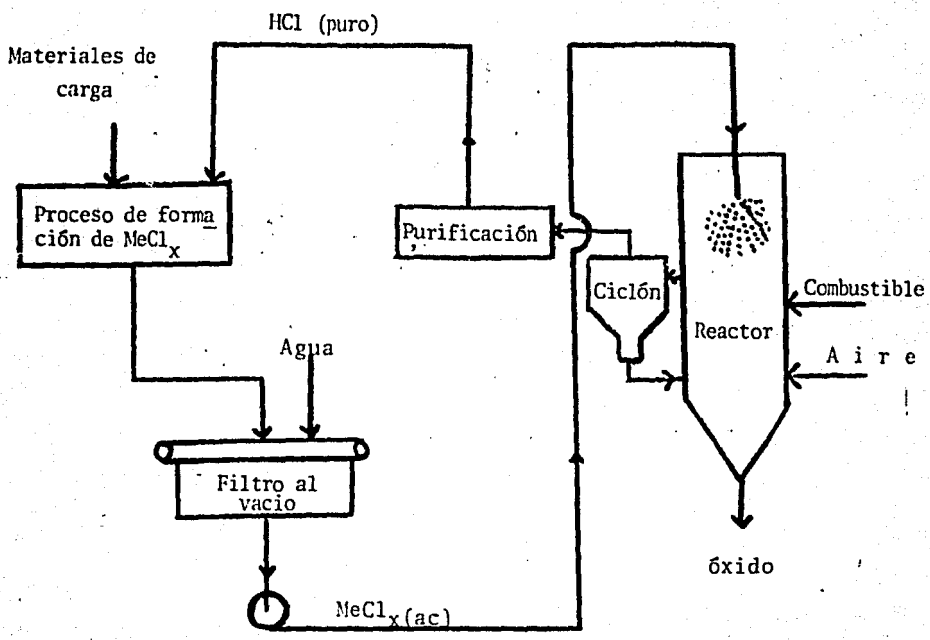
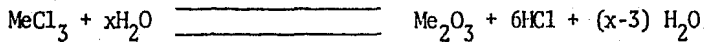
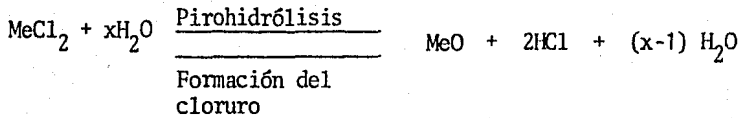


Figura 7.- Sistema de recuperación del ácido clorhídrico por pirohidrólisis.

rapidez, de acuerdo a las siguientes expresiones generales.



El ácido obtenido de esta forma es nuevamente utilizado para el proceso de formación de cloruros.

La alternativa que presenta este proceso en el desarrollo de nuevas técnicas para la concentración de materiales de carga o la obtención de productos de comercialización inmediata, debe ser considerada, ya que su implantación reformaría las rutas tradicionales empleadas en algunos procesos de la metalurgia extractiva.

Algunos de los cloruros que pueden ser interesantes, tecnológicamente hablando, para su oxihidrólisis son: FeCl_2 , FeCl_3 , MgCl_2 , AlCl_3 , los cloruros de las tierras raras, NiCl_2 , TiCl_4 , CrCl_3 , CoCl_3 , CeCl_3 , y MnCl_2 .

C A P I T U L O III.

CINETICA DE LA ELIMINACION DE HIERRO

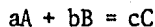
III.1 Fundamentos.

La cinética juega un papel muy importante en el diseño y optimización de un equipo, debido a que su estudio nos permite dilucidar en el mecanismo de la reacción. Cuando la reacción es rápida la termodinámica nos da toda la información necesaria.

En cinética química se pueden tener dos tipos de reacciones: homogéneas y heterogéneas. El primer término se refiere cuando la reacción ocurre en una sola fase, por ejemplo entre dos gases o en una solución. En las reacciones heterogéneas están involucradas más de una fase.

En general, los procesos metalúrgicos están basados en reacciones heterogéneas, por lo que las homogéneas tienen poco interés directo para los metalurgistas. Sin embargo, los modelos obtenidos en cinética homogénea son de gran utilidad para la discusión de reacciones heterogéneas.

Consideramos una reacción homogénea en una fase de volumen V donde hay n_A moles de A, n_B moles de B y n_C moles de C. Las concentraciones molares de las tres especies serán entonces $C_A = n_A/V$, $C_B = n_B/V$ y $C_C = n_C/V$. Si la reacción que ocurre es la siguiente:



la velocidad de reacción se expresa como:

$$\frac{d n_C}{V dt} = \frac{d c_C}{d t} = - \frac{c}{a} \frac{d C_A}{d t} = - \frac{c}{b} \frac{d C_B}{d t}$$

donde t denota el tiempo.

La velocidad de reacción puede entenderse como el flujo de átomos en moléculas A y B durante la reacción por unidad de volumen y por tiempo. Nosotros podemos suponer que la reacción es el resultado de colisiones simultáneas de a moléculas de A y b moléculas de B para formar c partículas de C y puede darse la reacción inversa. En este caso se podría esperar que la velocidad depende de la composición de la siguiente manera:

$$\frac{d C_C}{d t} = K_1 C_A^a C_B^b - K_2 C_C^c$$

Las constantes k_1 y k_2 se denominan constantes de velocidad de reacción química cuando la reacción se lleva de izquierda a derecha y en la dirección contraria respectivamente y están en función de la temperatura. El químico sueco Svante Arrhenius encontró que dicha dependencia podría escribirse como:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

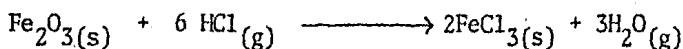
La cantidad E es llamada energía de activación, y es determinada por la pendiente de una gráfica de $\log. k$ vs. $1/T$. El término k_0 generalmente es llamado factor de frecuencia. Una expresión un poco diferente fue desarrollada por Eyring:

$$k = k_0 T e^{-\Delta H/RT}$$

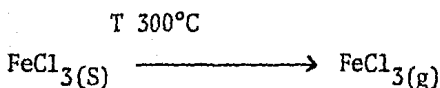
donde ΔH es la entalpía de activación. Como se puede ver la principal diferencia entre esta ecuación y la de Arrhenius es la adición de un término lineal de temperatura.

Por otra parte, en el caso de reacciones heterogéneas se presentan diferentes factores que alteran la velocidad de reacción. -
Por ejemplo:

En la eliminación del hierro en las arcillas la reacción que tiene lugar es la siguiente:



e inmediatamente



Como puede apreciarse se trata de una reacción heterogénea, - que se lleva a cabo en una serie de etapas como son:

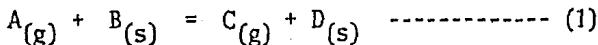
- 1) Difusión gaseosa entre reactivos y productos desde la fase gaseosa a la 1a. sup. interior de la partícula sólida reaccionante.
- 2) Difusión de reactivos gaseosos o productos gaseosos a través de los poros de un sólido que ha reaccionado parcialmente.
- 3) Adsorción de reactivos gaseosos y desorción de los productos de reacción en la superficie sólida.
- 4) La reacción química entre el gas adsorbido y el sólido.
- 5) Transferencia de calor.

de las cuales, la mas lenta será la que domine la cinética global, por lo que es necesario encontrar las variables y en que intensidad afectan a estas etapas.

Algunas de las variables que pueden alterar las etapas controlantes de una reacción son: cono, de reactivo, presión, temperatura, patrón de flujo, tamaño de partícula, geometría de las interfases, etc. Como ejemplo la siguiente representación esquemática nos puede dar una idea de como dos factores -temperatura y tamaño de partícula- pueden determinar la etapa controlante en la velocidad de reacción.

La descripción general de la cinética de las reacciones gas-sólido es un problema complejo, sin embargo a continuación se deriva la expresión de la velocidad de reacción para un sistema simple sólido gas. (5)

Consideremos la reacción.



El proceso de la reacción involucra la adsorción del gas reaccionante A en la superficie del sólido B para formar la superficie compleja X*, la cual se transforma en otra superficie compleja Y*, cuando se produce la desorción para dar el producto gaseoso C y el producto sólido D. Cuando la reacción involucra la completa gasifi-

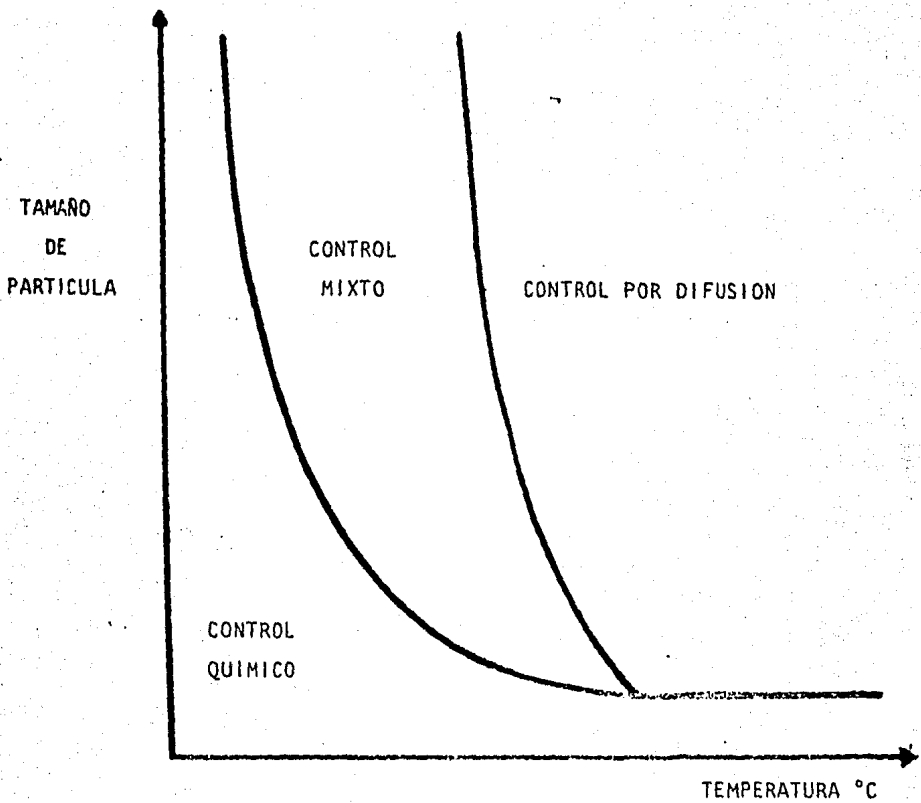
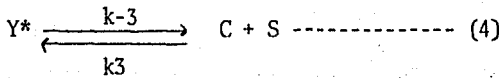
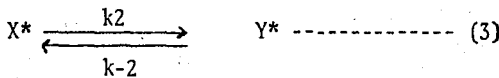
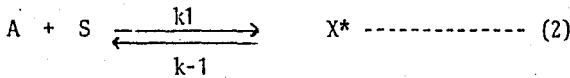


Figura 8.- Muestra el efecto del tamaño de partícula y la temperatura en las etapas controlantes de una reacción química.

cación del sólido no existe ningún problema en el planteamiento como se verá posteriormente ya que Y^* podría ser vista entonces como una superficie compleja al ser desalojados C y D, sin embargo esto no es necesario.

Ahora bien las etapas antes mencionadas en general son reversibles y pueden escribirse como



donde S define la superficie que queda al descubierto entre ambos A y C.

La velocidad a la cual las especies gaseosas son adsorbidas es proporcional al número de moléculas que chocan con la superficie sólida, por lo tanto es proporcional a la presión parcial P_A del componente A a una cierta temperatura. Dicha velocidad de adsorción es proporcional también al número de espacios vacíos. Si la fracción de sitios ocupados es θ , entonces, la velocidad de adsorción por unidad

de área R_a puede ser escrita como

$$R_a = k_a P_A (1 - \theta) \quad \text{-----} \quad (5)$$

R_d la velocidad de desorción de las especies adsorbidas, es proporcional a la cantidad de adsorbato en la superficie. Entonces

$$R_d = k_d \theta \quad \text{-----} \quad (6)$$

donde k_a y k_d son constantes de proporcionalidad (o constantes de velocidad) para la adsorción y desorción respectivamente.

En el equilibrio termodinámico las velocidades de adsorción y desorción son iguales y los espacios ocupados al equilibrio θ_c pueden obtenerse igualando R_a y R_d , de donde

$$\theta_c = K P_A / (1 + K P_A), \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{-----} \quad (7)$$

La ecuación 7 se conoce como Isoterma de adsorción de Langmuir.

Regresando a nuestro sistema las velocidades netas de adsorción de A y de desorción de C y considerando las ecuaciones 5 y 6 obtenemos

$$Y_1 = k_1 P_A \theta_S \quad \text{----} \quad k_{-1} \theta_X^* \quad \text{-----} \quad (8)$$

velocidad	velocidad de	velocidad
neta de A	adsorción de	de adsorción
	A.	de C.

$$r_3 = \frac{k_{-3} \theta_Y^*}{k_3 P_C \theta_S} \quad (9)$$

velocidad neta de desorción de C.	velocidad de desorción de C	velocidad de adsorción de C.
---	-----------------------------------	------------------------------------

La velocidad neta a la cual la superficie compleja se forma es

$$\frac{d\theta_x^*}{dt} = k_1 P_A \theta_S - k_{-1} \theta_x^* - k_2 \theta_x^* + k_{-2} \theta_y^* \quad (10)$$

$$\frac{d\theta_x^*}{dt} = k_{2x}^* - k_{-2x}^* - k_{-3} \theta_y^* + k_3 P_C \theta_S \quad (11)$$

donde la reacción 3 de izquierda a derecha y la inversa se ha considerado de primer orden con respecto a la superficie compleja. Por otro lado tenemos que

$$\theta_S + \theta_x^* + \theta_y^* = 1 \quad (12)$$

Las expresiones de velocidad anteriores suponen que la superficie es energéticamente homogénea, o que se pueden usar constantes de velocidad promedio.

La velocidad global de reacción, expresada por la velocidad de producción de C, se obtiene en términos de P_A resolviendo las ecuaciones 8 y 11.

Estrictamente hablando la θ_S cambiará con el tiempo al variar P_A o P_C . Una solución tal que dependa del tiempo puede ser obtenida

pero el problema puede simplificarse suponiendo la condición de estado estacionario, sin perder mucha exactitud, si ésta se aplica considerando el número de lugares vacíos en la superficie. La implicación física de esta suposición es que la rapidéz de cambio de θ_S se considera despreciable comparada con la velocidad global de transformación de A a C, porque el número de lugares vacíos es mucho menor que el número de moléculas de A que se transforma a través de estos sitios (es decir $d\theta_X^* / dt$, $d\theta_Y^* / dt$ $k_1 P_A \theta_S$, $k_3 P_C \theta_S$). Por lo tanto hay un estado estacionario dinámico entre la concentración del fluido gaseoso y la superficie compleja. Entonces al aplicar dicha aproximación de estado estacionario las ecuaciones 10 y 11 se transforman en

$$k_1 P_A \theta_S - k_{-1} \theta_X^* - k_2 \theta_X^* + k_{-2} \theta_Y^* = 0 \quad \text{-----} \quad (13)$$

$$k_2 \theta_X^* - k_{-2} \theta_X^* - k_{-3} \theta_Y^* + k_3 P_C \theta_S = 0 \quad \text{-----} \quad (14)$$

y de esta misma aproximación

$$\gamma_1 = \gamma_2 \quad \text{-----} \quad (15)$$

En principio podría calcularse la expresión general de velocidad considerando la cinética de todas las etapas mostradas en las ecuaciones 2, 3 y 4, sin embargo la ecuación final puede contener -

demasiados parámetros a evaluar, por lo que la ecuación es difícil de verificar para ver la validez del modelo de reacción. Esta dificultad puede aliviarse si una etapa en particular domina en la velocidad de reacción en el mecanismo global. A continuación se analizan los diferentes mecanismos controlantes en la velocidad de reacción global.

III.1.1 Control de la reacción en la superficie.

Si la reacción en la superficie es la etapa más lenta, entonces controla la velocidad global, las etapas de adsorción y desorción estarán cerca del equilibrio. El equilibrio puede ser calculado sustituyendo $\gamma_1 = \gamma_3 = 0$ en las ecuaciones 8 y 9

$$(\theta_x^*)_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} P_A \theta_S = K_A P_A \theta_S \quad \text{----- (16)}$$

y

$$(\theta_x^*)_{eq} = \frac{k_3}{k_{-3}} P_C \theta_S = K_C P_C \theta_S \quad \text{----- (17)}$$

donde

$$K_A = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{----- (18)}$$

$$K_C = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad \text{----- (19)}$$

La velocidad neta de la reacción de superficie estará dada por

$$\gamma_2 = k_2 \theta_x^* - k_{-2} \theta_y^* \quad \text{----- (20)}$$

Sustituyendo Ec. 16 y 17 en Ec. 20, obtendremos

$$\gamma_2 = k_2 K_A P_A \theta_S - k_{-2} K_C P_C \theta_S \quad \text{----- (21)}$$

La expresión para θ_S se encuentra combinando las ecuaciones 12, 16 y 17 para dar

$$\theta_S = \frac{1}{(1 + K_A P_A + K_C P_C)} \quad \text{----- (22)}$$

En estado estacionario, γ_2 es igual a la velocidad neta global, que obtenemos combinando las ecs. 21 y 22:

$$\gamma = k_2 K_A \frac{P_A - (K_C / K_A K_S) P_C}{1 + K_A P_A + K_C P_C} \quad \text{----- (23)}$$

donde

$$K_S = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Dado que el concepto de k_S como constante de reacción de la superficie compleja no es fácil de comprender, se elimina sustituyéndola por la cte. de equilibrio K de la reacción la cual se expresa en términos de otras constantes de equilibrio como sigue

$$K = \frac{P_C}{P_A} \text{ eq} = \frac{\theta_Y^* / K_C \theta_S}{\theta_X^* / K_A \theta_S} \text{ eq} = \frac{K_a}{K_c} \frac{\theta_Y^*}{\theta_X^*} \text{ eq} = \frac{K_A K_S}{K_C} \quad \text{(25)}$$

La expresión para la velocidad global se transforma en:

$$\gamma = k_2 k_A \frac{P_A - P_C / K}{1 + K_A P_A + K_C P_C} \quad \text{-----} \quad (26)$$

III.1.2 Control por adsorción del reactivo.

Cuando la adsorción de A es la etapa más lenta, la reacción superficial y la desorción de C pueden suponerse cercanas al equilibrio. Entonces θ_y^* está dada por la ec. 17 y sustituyendo $\gamma_2 = 0$ en Ec. 20, obtenemos

$$\theta_x^* = \frac{\theta_y^*}{K_S} = (K_C K_S) P_C \theta_S \quad \text{-----} \quad (27)$$

Ahora en este caso la rapidez de adsorción de A es igual a la velocidad global de reacción que se obtiene de las ecuaciones 8 y 27 y tenemos que

$$\gamma = k_1 P_A \theta_S - k_{-1} (K_C / K_S) P_C \theta_S \quad \text{-----} \quad (28)$$

En combinación de las ecuaciones 12, 17, 25 y 27 encontramos:

$$\theta_S = \frac{1}{1 + (k_A / K + K_C) P_C} \quad \text{-----} \quad (29)$$

Sustituyendo θ_S en la ecuación 28 encontramos la expresión para la velocidad global

$$\gamma = K_1 \frac{P_A - P_C / K}{1 + (K_A / K + K_C) P_C} \quad \text{----- (30)}$$

III.1.3 Control por desorción del producto.

En este caso la expresión para γ puede obtenerse usando la ecuación 9 y 10:

$$\theta_Y^* = K_S \theta_X^* = K_S K_A P_A \theta_S \quad \text{----- (31)}$$

$$\theta_S = \frac{1}{1 + (K_A + K_C K) P_A} \quad \text{----- (32)}$$

entonces tenemos que

$$\gamma = K_3 K \frac{P_A - P_C / K}{1 + (K_A + K_C K) P_A} \quad \text{----- (33)}$$

En todas las expresiones de velocidad, Ecs. 26, 30 y 33 la velocidad tiende a cero y el equilibrio global se alcanza cuando $P_A = P_C / K$. El efecto de las especies sólidas en equilibrio está contemplado en la constante de equilibrio K , la cual está determinada para el cambio de energía libre ΔG de la reacción global.

$$K = \exp \left(- \Delta G / RT \right) \quad \text{----- (34)}$$

Vale la pena decir que la utilidad de las expresiones encontradas radica en que facilitan la interpretación de datos experimentales para identificar la etapa controlante de la velocidad de reacción. Para concluir hay que hacer notar que estas expresiones cinéticas guardan una relación no lineal con la presión parcial del gas reaccionante.

III.2 Modelo de reacción para partículas porosas.

El desarrollo anterior se efectuó considerando un sistema que involucra la reacción cuando se efectúa en un reactor de lecho fluidizado a través de pelets porosos.

Las suposiciones hechas en la formulación del modelo son: (7).

- 1) La aproximación de estado estacionario es apropiada para describir la concentración de A con la partícula porosa;
- 2) La resistencia debida a la transferencia de masa externa es despreciable;
- 3) La difusión a través del pelet es contra difusión-equimolecular o la concentración de las especies que difunden es muy baja;
- 4) El sistema es isotérmico;
- 5) La estructura macroscópica del sólido es homogénea y no cambia durante la reacción;
- 6) La difusión de los reactantes gaseosos a través de las capas de producto no es una etapa limitante;
- 7) La contribución del flujo viscoso a la transferencia de ma-

sa en la partícula es despreciable;

8) Se considera una concentración fluctuante del gas $\bar{C}_{A,0}$ que será la concentración de gas en un punto arbitrariamente seleccionado y se define como una función del tiempo y/o posición en el reactor.

La ecuación adimensional que describe la difusión del gas reaccionante con la partícula es, para una reacción de superficie de primer orden

$$\nabla^2 \psi - \sigma^2 \xi^{Fg-1} = 0 \quad \text{----- (35)}$$

donde el operador Laplaciano es una forma adimensional y las concentraciones han sido convertidas en adimensionales dividiéndolas entre $\bar{C}_{A,0}$

σ es un módulo de reacción adimensional definida por

$$\sigma = \frac{F_p V_p}{A_p} \sqrt{\frac{(1-c) K}{D_e} \frac{A_g}{V_g}} \quad \text{----- (36)}$$

aunque es posible considerarlo como un tamaño de partículas adimensional. (para el significado de los símbolos ver la nomenclatura).

La ecuación para la reacción de un grano es

$$\frac{\partial \xi}{\partial t^*} = -\psi \delta \quad \text{----- (37)}$$

donde el tiempo adimensional está dado por

$$t^* = \left(\frac{b \ k \ \bar{C}_{A,0} \ A_g}{\rho_s \ F_g \ V_g} \right) t \quad \text{----- (38)}$$

La fracción reaccionada de la partícula esta dada por

$$X = \frac{\int_0^1 \eta^{F_p-1} (1 - \xi^{F_g}) d \eta}{\int_0^1 \eta^{F_p-1} d \eta} \quad \text{----- (39)}$$

la cual puede diferenciarse para obtener

$$\frac{d X}{d t^*} = \frac{d}{d t^*} \left(\frac{\int_0^1 \eta^{F_p-1} (1 - \xi^{F_g}) d \eta}{\int_0^1 \eta^{F_p-1} d \eta} \right) \quad \text{----- (40)}$$

$$= \frac{\delta \int_0^1 \eta^{F_p-1} F_g \xi^{F_g-1} \psi d \eta}{\int_0^1 \eta^{F_p-1} d \eta} = \delta \beta \quad \text{----- (41, 42)}$$

donde β es función de x , σ , F_g y F_p .

En la tabla 3 se muestran valores para un pelet esférico $F_p=3$ formado por partículas esféricas $F_g = 3$ y alargadas $F_g = 2$ un rango de valores de X y $\bar{\sigma} = \sigma / (\sqrt{2} F_p F_g)$. Para valores de $\bar{\sigma}$ fuera de la tabla el valor de β puede aproximarse por

$$\beta = \frac{1}{F_g} (1 - X)^{(1/F_g)-1} + \bar{\sigma} \left[2(1-X)^{-1/3} - 2 \right]^{-1} \quad \text{----(43)}$$

T a b l a 3

$\beta = dX/dt^2$ ($n = 3$)

Fracción reaccionada X	$F_2 = 3$						$F_2 = 2$					
	β						β					
	0.3	0.5	0.8	1.2	1.8	3.0	0.3	0.5	0.8	1.2	1.8	3.0
0.00	2.72	2.37	1.88	1.42	1.02	0.653	1.87	1.69	1.40	1.10	0.808	0.522
0.05	2.63	2.30	1.82	1.38	0.984	0.614	1.82	1.65	1.37	1.07	0.787	0.503
0.10	2.55	2.23	1.77	1.33	0.942	0.575	1.78	1.61	1.34	1.05	0.764	0.481
0.15	2.46	2.16	1.71	1.28	0.898	0.533	1.73	1.57	1.31	1.02	0.740	0.458
0.20	2.37	2.08	1.65	1.23	0.853	0.490	1.68	1.53	1.28	0.993	0.715	0.434
0.25	2.28	2.01	1.59	1.18	0.806	0.444	1.63	1.49	1.24	0.964	0.689	0.406
0.30	2.18	1.93	1.53	1.13	0.758	0.396	1.58	1.44	1.20	0.933	0.660	0.375
0.35	2.08	1.85	1.47	1.07	0.707	0.347	1.52	1.39	1.17	0.901	0.630	0.339
0.40	1.98	1.76	1.40	1.02	0.655	0.297	1.47	1.35	1.13	0.857	0.596	0.297
0.45	1.88	1.68	1.33	0.959	0.600	0.251	1.41	1.29	1.08	0.831	0.560	0.251
0.50	1.77	1.58	1.26	0.898	0.542	0.213	1.35	1.24	1.04	0.791	0.519	0.212
0.55	1.65	1.49	1.19	0.833	0.483	0.182	1.28	1.18	0.992	0.749	0.474	0.181
0.60	1.54	1.39	1.11	0.765	0.422	0.155	1.21	1.12	0.941	0.703	0.420	0.155
0.65	1.41	1.28	1.02	0.693	0.361	0.132	1.13	1.05	0.885	0.651	0.369	0.132
0.70	1.28	1.17	0.930	0.617	0.306	0.112	1.05	0.979	0.823	0.592	0.304	0.112
0.75	1.14	1.04	0.832	0.535	0.257	0.0941	0.964	0.899	0.754	0.524	0.255	0.0937
0.80	0.986	0.969	0.724	0.448	0.212	0.0779	0.865	0.809	0.675	0.440	0.210	0.0779
0.85	0.819	0.763	0.603	0.357	0.170	0.0626	0.752	0.705	0.561	0.348	0.168	0.0625
0.90	0.629	0.557	0.461	0.265	0.129	0.0477	0.615	0.578	0.460	0.259	0.127	0.0477
0.95	0.399	0.374	0.284	0.166	0.0843	0.0319	0.437	0.406	0.255	0.162	0.0828	0.0319
0.99	0.137	0.124	0.0877	0.0581	0.0340	0.0144	0.193	0.161	0.0943	0.0588	0.0334	0.0142

Hasta este punto las ecuaciones encontradas para t^* pueden -- aplicarse cualquier tipo de reactor.

III.2.1 Aplicación a un reactor de lecho fluidizado.

En el siguiente desarrollo se considera que todas las partículas son esféricas y de tamaño homogéneo y además la cama es isotérmica. (8) Finalmente se supone que la transferencia de masa desde el exterior es una "resistencia" despreciable a la evolución de la reacción y que el tiempo de residencia de las partículas en el reactor es independiente de su tamaño. Además las partículas están perfectamente "mezcladas" durante el desarrollo de la reacción y no cambia la composición del gas. Por lo que se pueden utilizar las siguientes aproximaciones para el tiempo adimensional t^*

Tenemos que

$$t^* = g(x) + \frac{2}{\sigma} p(x) \quad \text{-----} \quad (44)$$

donde

$$g(x) = 1 - (1 - x)^{1/Fg} \quad \text{-----} \quad (45)$$

y

$$p(x) = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \quad (\text{para } F_p=3) \quad (46)$$

La aproximación tiene un error máximo para valores de $\bar{\sigma}$ entre 1 y 2 de aproximadamente un 10% para fracciones reaccionadas superiores a 0.5, comparándola en la solución numérica de las ecuaciones 35, 36, y 38.

Escribiendo formalmente la ecuación 44 la fracción reaccionada de una sola partícula después de un tiempo t^* en el reactor está dada por

$$X = f(t^*, \bar{\sigma}) \quad \text{-----} \quad (47)$$

La fracción en masa de sólidos que tienen un tiempo de residencia entre t^* y $t^* + dt^*$ está dado por

$$E(t^*) dt^* = \frac{1}{t_R^*} \exp(-t^*/t_R^*) dt^* \quad \text{-----} \quad (48)$$

donde t_R^* es el tiempo adimensional de residencia nominal en el reactor.

$$t_R^* = \frac{b k C_{A,0}}{s} \frac{A_g}{F_g V_g} t_R \quad \text{-----} \quad (49)$$

Consecuentemente, la fracción reaccionada promedio de los sólidos del reactor está dada por:

$$\bar{X}(\bar{\sigma}, t_R^*) = \int_0^{\infty} E(t^*) f(\sigma, t^*) dt^* \quad \text{-----} \quad (50)$$

Esta integral puede evaluarse por el método de Laguerre. Los resultados se muestran en la figura 9. Donde \bar{X} está en función del tiempo de residencia adimensional t_R^* , con como parámetro para el caso de pellets esféricos de partículas esféricas. En esta figura los valores mayorea a $\bar{\sigma} = 3$ y los menores de $\bar{\sigma} = 0.3$ coinciden con éstas respectivamente.

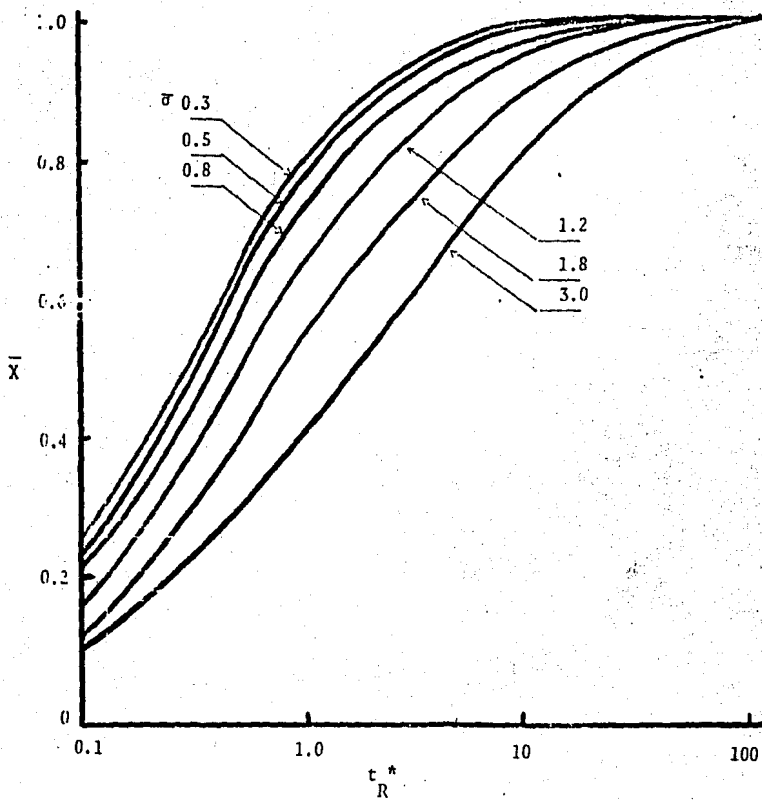


Figura 9.- Fracción reaccionada promedio \bar{X} contra tiempo adimensional t_R^* a diferentes valores de $\bar{\sigma}$.

III.2.2 Nomenclatura.

- A_g = Area del grano
 A_p = Area del pelet
 b = Coeficiente estequiométrico (moles de sólido reaccionante por moles de gas reaccionante)
 $\bar{C}_{A,0}$ = Concentración en el exterior del pelet del gas reaccionante en un punto arbitrario del reactor.
 D_e = Difusividad efectiva.
 F_g = Factor de forma de los granos (3 para esfera, 2 para un cilindro, 1 para placas)
 F_p = Factor de forma para el pelet
 $g(X)$ = Función definida por la ecuación 45.
 G = Energía libre de reacción
 K_E = Constante de equilibrio
 k = Constante de reacción química
 P, P_A = Presión total, presión parcial de A
 $p(X)$ = Función definida por la ecuación 46.
 R = Velocidad de reacción
 t, t^* = tiempo, tiempo dimensional
 t_R, t_{R^*} = Tiempo de residencia nominal, tiempo adimensional de residencia.
 V_g = Volumen del grano
 V_p = Volumen del pelet

- X = Fracción reaccionada de sólido
- \bar{X} = Fracción reaccionada de sólido promedio en el reactor
- β = Factor de efectividad dado por la ecuación 41, 43.
- γ_1, γ_{-1} = Velocidad neta de la reacción 1 hacia la derecha o hacia la izquierda.
- δ = Concentración adimensional del gas reaccionante en el exterior del pelet.
- ϵ = porosidad del pelet
- η = Coordenada radial adimensional
- θ = Fracción ocupada de la superficie de adsorción
- ξ = Posición adimensional del frente de reacción en el grano
- ρ = Densidad
- σ = Módulo de reacción
- ψ = Concentración adimensional del gas reaccionante en el interior del pelet.

C A P I T U L O I V

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el objeto de estudiar la factibilidad de extracción del hierro en arcillas por cloración, se procedió, como una primera etapa, a la caracterización del mineral de interés, mediante análisis térmico, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y análisis químico cuantitativo.

IV.1 Aparato Empleado.

El aparato utilizado para clorar la arcilla en un reactor de lecho fluidizado se muestra en la figura 10.

Se utilizó un cilindro de ácido clorhídrico gaseoso grado electrónico de la Cía. Matheson, como fuente de alimentación y otro cilindro de argón como gas inerte para aumentar la velocidad superficial del gas en el reactor que es un tubo de cuarzo con un diámetro exterior de 45 mm. y que en su parte inferior tiene un disco de cuarzo sinterizado como plato distribuidor del gas. El flujo de argón se controla con un rotámetro instalado a la salida del regulador de presión del cilindro y el flujo de ácido clorhídrico gaseoso calibrando dicho flujo contra la posición de la válvula de alimentación B. Para la calibración del flujo de ácido clorhídrico, se utilizó un titulador automático acoplado al sistema. (Fig. 11). Se instalaron sistemas de burbujeo en cada cilindro para tener evidencia de la correcta circulación del gas; ambos burbujeadores contienen aceite mineral, -

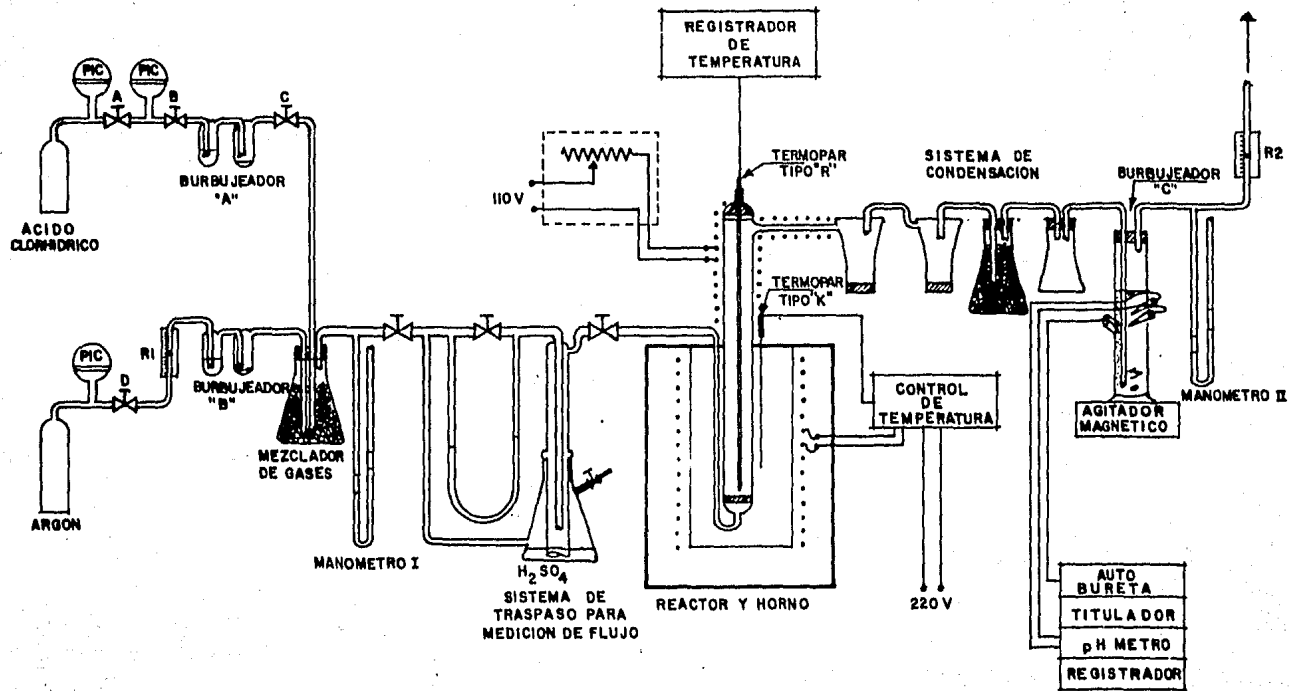


Fig. 10 Sistema para la eliminación de hierro en arcillas.

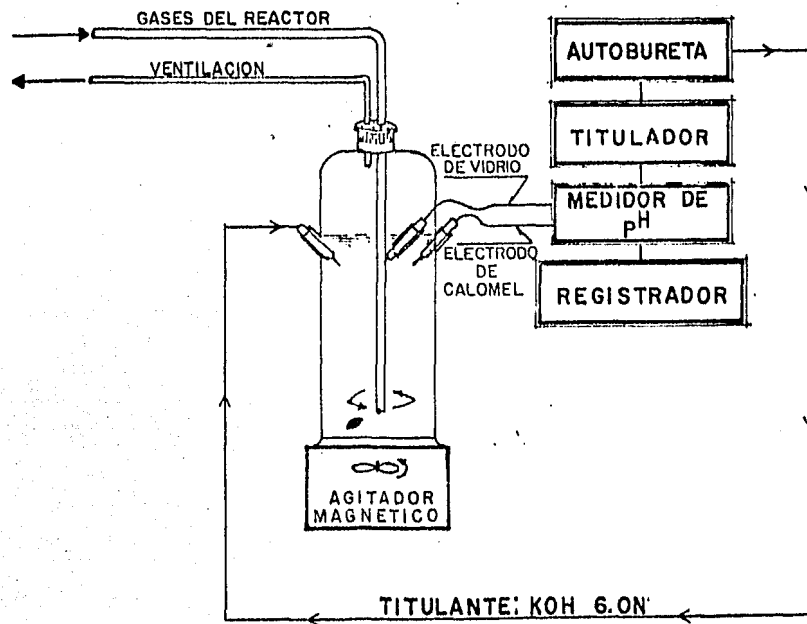


Fig. 11 Sistema utilizado para la medición del flujo del ácido clorhídrico, mediante titulación automática.

el cual es inerte.

Los dos gases se mezclan en un matraz erlenmeyer de 250 ml. -- llenado con pedacera de vidrio. La presión de la mezcla se determina en el manómetro I. A continuación los gases pasan por un sistema de derivación que tiene acoplado un medidor de flujo y un matraz con ácido sulfúrico para asegurar que la mezcla entra seca al reactor. El calentamiento del reactor a la temperatura deseada, se efectuó en un horno de resistencia eléctrica, la cual era de Kanthal. Este horno de forma cilíndrica tiene un diámetro interior de 18 cm. y una altura de 45 cm., el espesor del aislante térmico es de 8 cm. El horno tiene acoplado un controlador de temperatura marca Phillips con un termopar de cromel alumel. Además el reactor tiene en su interior un termopar de Pt-Pt Rh 13%, cubierto por un aislador bifilar de alúmina, acoplado a un registrador de temperatura para ajustar la escala del controlador del horno. La parte del reactor fuera del horno - esta calentada por resistencias reguladas por un reóstato hasta antes del sistema de condensación con el objeto de evitar la condensación del $\text{FeCl}_3(\text{g})$ antes de llegar al sistema de condensación. La temperatura de esta parte del aparato se midió con un termómetro de contacto con termopar Cr-Al. El sistema de condensación consta de dos ciclones en serie, el primero de 500 ml. y el segundo de 250 ml. y de un matrás erlenmeyer de 500 ml. con esferas de vidrio para poder condensar más fácilmente los productos volátiles de la reacción de cloración. Por último el gas que no reaccionó es neutralizado con una -

solución concentrada de hidróxido de sodio en el burbujeador C. El flujo y presión del gas de salida, se determinan con el rotámetro R2 y el manómetro II.

Se investigó el efecto de la temperatura y el tiempo en el grado de extracción del hierro de la arcilla proveniente de la mina Ma rfa Antonieta en el estado de Michoacán. El flujo de ácido clorhídrico se mantuvo constante a $(96.2 \text{ cm}^3/\text{min. NPT})$

VI.1.1 Evaluación experimental del flujo. (referencia 12).

El flujo de ácido clorhídrico se determinó con un titulador automático. Este aparato consta básicamente de cuatro partes: a) medi dor de pH con un electrodo de vidrio y el otro de calomel, b) Auto-bureta, que es la que se encarga de alimentar el titulante, c) Titu lador, acciona el inicio y final de la titulación y d) Registra dor. Figura 11.

Como el ácido circula constantemente por el sistema, se progra mó el titulador para que mantuviera un pH constante de 7. De tal ma nera que al acidularse la solución, la autobureta alimenta el alcali necesario para neutralizarla, repitiéndose continuamente este ciclo. Se obtuvo una gráfica de los gramos de ácido clorhídrico neutralizados en función del tiempo.

IV.2 Diseño del experimento.

Basándose en el diagrama de presión contra temperatura para el cloruro férrico de la figura 4a, mostrando en el capítulo de termodinámica, podemos decir que a una presión de una atmósfera, el cloruro férrico se encuentra en fase vapor a una temperatura superior a los 340°C. Por lo que se eligió la temperatura de 350°C como mínima necesaria para realizar los experimentos. Debido a que en general la velocidad de reacción se incrementa con la temperatura, se pretendió efectuar la cloración de la arcilla, hasta aquella temperatura en la que fuera posible utilizar el aparato sin problemas de operación; esta temperatura fue de 800°C por un tiempo máximo de treinta minutos.

Al efectuar ensayos preliminares se observó físicamente que al cabo de 10 minutos comenzaba la volatilización del cloruro férrico como vapores densos de color amarillo, por lo que se fijó este tiempo como mínimo. Como en la bibliografía (Ref. 9 y 11) se reporta -- que la formación y volatilización son etapas inmediatas, se determinó no exceder el tiempo de residencia en el reactor más de una hora.

Se obtuvieron un total de 18 muestras:

TEMPERATURA °C	TIEMPO (minutos)					Número de muestra.
	10	15	30	45	60	
350	1	+	+	+	2	
600	3	4	5	6	7	
700	8	9	10	11	12	
750	13	14	15	16	17	
800	-	-	18	-	-	

+ Nota: No se obtuvieron estas muestras ya que al observar al microscopio las muestras 1 y 2, no mostraban gran diferencia en -- cuanto a su coloración. En la literatura se reportan patrones de -- coloración contra contenido de hierro para materiales de este tipo. (Referencia 10).

IV.3 Secuencia operacional.

La secuencia operacional para el tratamiento de la arcilla es la que se describe a continuación:

1.- La materia prima, sin tratar, se muele en un molino de -- guijarros y es tamizado. Se separa el material que se encuentra a -- 150 mallas y se procede a su calcinación en una mufla a 750°C por -- 16 horas para eliminar humedad y agua de combinación y además facilitar la extracción.

2.- Se adicionan 20 g. de la arcilla calcinada en el reactor de lecho fluidizado y se introduce en el horno a la temperatura pre

viamente seleccionada.

3.- Para verificar que no existan fugas de gas en el sistema se hace circular una corriente de argón de aproximadamente $1 \text{ ft}^3/\text{hr}$, teniendo cerrada la alimentación de ácido clorhídrico.

4.- A continuación se abre la válvula C para permitir el paso de ácido clorhídrico y empieza a tomarse la lectura del tiempo.

5.- Al cumplirse el tiempo establecido se cierra la alimentación del ácido y se incrementa ligeramente el flujo de argón para desplazar completamente el clorhídrico residual del sistema. Se cierra la alimentación de argón.

6.- Se saca el reactor del horno y la arcilla tratada y se analiza químicamente.

Se determina el porcentaje de extracción de Fe_2O_3 en cada caso y se contruye la gráfica de este porcentaje contra tiempo de residencia (pág.65).

CAPITULO V.
RESULTADOS EXPERIMENTALES.

V.1 Caracterización de la materia prima.

La arcilla a la que se le efectuó el tratamiento de cloración - proviene de la zona norte de la mina María Antonieta en el estado de Michoacán. Su análisis químico es el siguiente:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	TOTAL
28.59%	1.55	35.00	12.13	0.78	0.00	0.03	0.27	16.92	4.80	100.08

El análisis por difracción de rayos X nos indica que el material está formado principalmente por Gibsita, cuarzo, cristobalita, caolinita y óxido férrico, en orden de importancia. (fig. 12). La fluorescencia de rayos X mostró que el material tiene trazas de Zr.

Las curvas de análisis térmico de las figuras 13 y 14 nos indican que la arcilla presenta tres picos correspondientes a reacciones endotérmicas (desviación hacia abajo) debidas a la deshidratación: - el primero se presenta entre los 80° y 105°C correspondiendo a la pérdida de humedad, una segunda reacción endotérmica se presenta entre - los 230°y 310°C y la última entre los 450°y 500°C. Dado que el análisis térmico no se efectuó a temperaturas superiores a los 900°C, no - se tiene conocimiento de las posibles reacciones exotérmicas (desviación hacia arriba), debidas a la formación de nuevas fases, que es -- una característica de estos materiales.

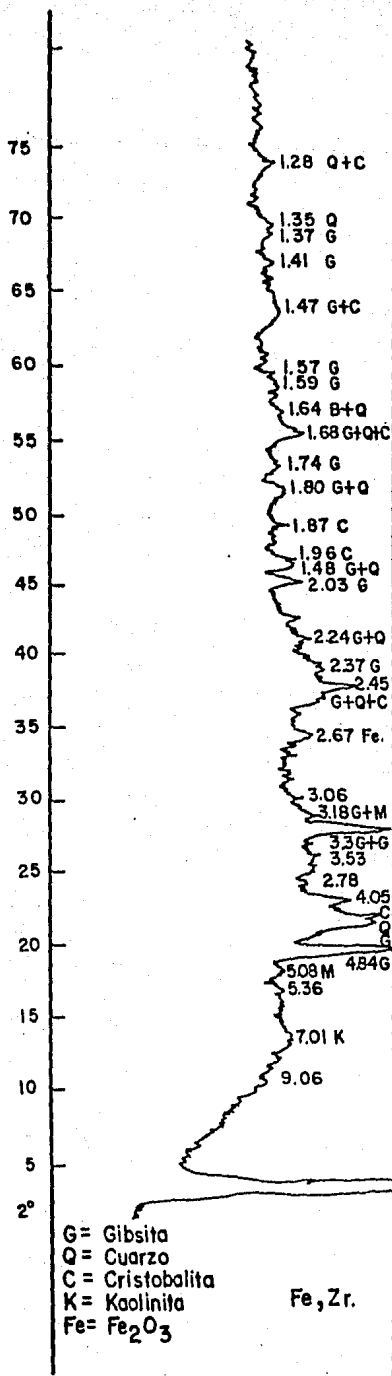


FIG. 12- Difractograma de la muestra que se sometió a cloración.

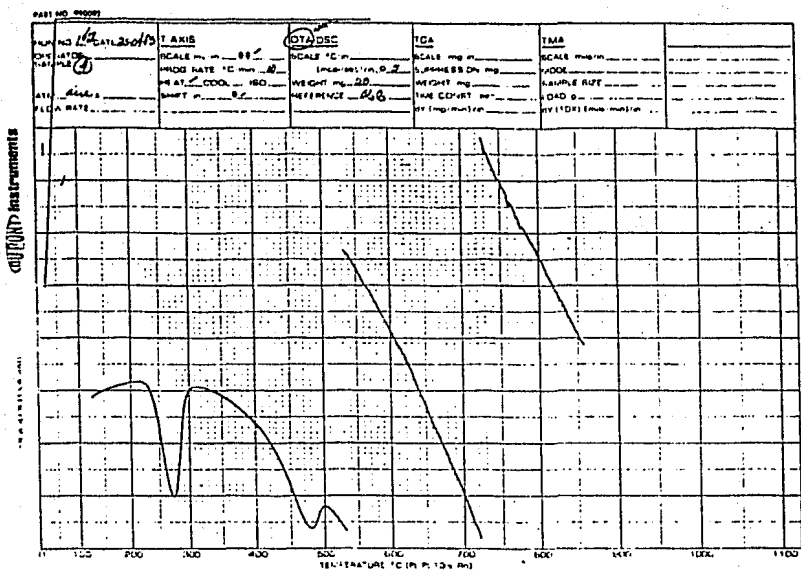


Figura 13.- Análisis térmico diferencial de la arcilla.

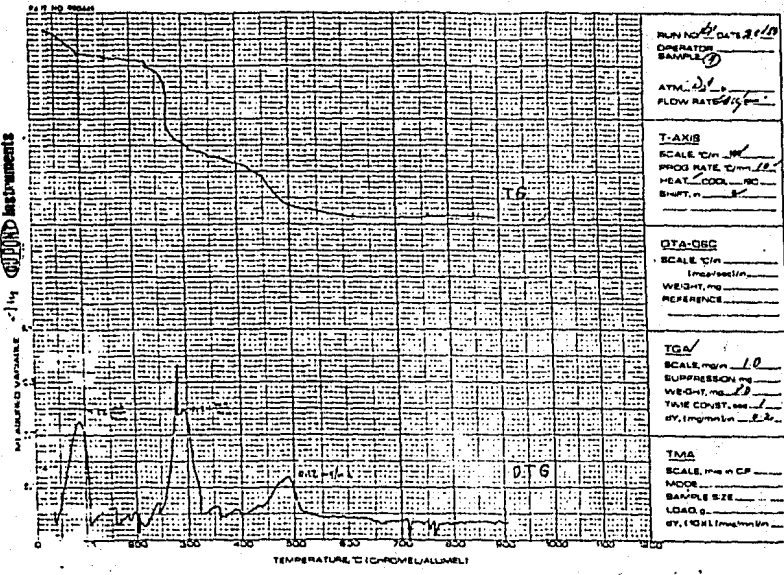


Fig. 14.- Análisis termogravimétrico y termogravimétrico derivativo de la arcilla.

En base a lo anteriormente expuesto, se escogió la temperatura de 750°C y un tiempo de 16 horas, como adecuado para la eliminación del agua de combinación.

V.2 Resultados de la eliminación de hierro.

El análisis químico de la muestra ya calcinada (base seca) es el siguiente:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TOTAL
36.52%	1.98	44.71	15.49	1.0	0.00	0.04	0.35	100.09

A continuación se presentan, en forma tabulada y gráfica, los resultados obtenidos en cada experimento para la extracción de hierro. Debido a que al analizar cualitativamente el condensado, se encontró que el titanio también había sido clorado, se presentan además los resultados en esta extracción.

$$\% \text{ extracción Fe}_2\text{O}_3 = \left(1 - \frac{15.49 - X}{15.49} \right) \times 100$$

$$\% \text{ extracción TiO}_2 = \left(1 - \frac{1.98 - X}{1.98} \right) \times 100$$

TEMPERATURA 350°C*		
tiempo	10 minutos	60
SiO ₂	36.53%	34.40%
TiO ₂	1.55	1.55
Al ₂ O ₃	50.60	46.56
Fe ₂ O ₃	8.01	6.41
% Extracción Fe ₂ O ₃	48.28	58.61
% Extracción TiO ₂	21.71	21.71

TEMPERATURA 600°C					
tiempo	10 min.	15	30	45	60
SiO ₂	42.04	40.29	40.67	35.46	30.08
TiO ₂	1.07	2.00	0.80	0.78	0.71
Al ₂ O ₃	47.23	50.45	50.04	52.28	51.50
Fe ₂ O ₃	7.66	6.15	5.76	6.46	5.71
% Extracción Fe ₂ O ₃	50.55	60.29	62.81	58.23	63.14
% Extracción TiO ₂	45.95	-	59.59	60.60	64.14

* Nota: La variación de la temperatura durante los experimentos fue de $\pm 7^\circ\text{C}$.

TEMPERATURA 700°C

tiempo	10 min.	15	30	45	60
SiO ₂	38.75%	39.52	42.04	41.72	40.99
TiO ₂	1.26	1.17	0.89	1.05	1.12
Al ₂ O ₃	49.81	51.16	53.38	53.29	53.59
Fe ₂ O ₃	7.93	5.71	3.55	3.24	2.41
% Extracción Fe ₂ O ₃	48.80	63.13	77.08	79.08	84.44
% Extracción TiO ₂	36.36	40.90	55.05	46.96	43.43

TEMPERATURA 750°C

tiempo	10 min.	15	30	45	60
SiO ₂	38.43	42.60	41.70	41.10	39.06
TiO ₂	1.27	1.33	0.69	1.05	1.36
Al ₂ O ₃	51.39	51.06	53.33	52.24	55.46
Fe ₂ O ₃	7.32	5.69	3.94	3.63	1.78
% Extracción Fe ₂ O ₃	52.74	63.24	74.56	76.56	88.50
% Extracción TiO ₂	35.85	32.82	65.15	46.96	31.31

TEMPERATURA 800°C

tiempo	30 min.
SiO ₂	42.42%
TiO ₂	0.89
Al ₂ O ₃	52.98
Fe ₂ O ₃	3.77
‡Extracción Fe ₂ O ₃	75.66
‡Extracción TiO ₂	50.27

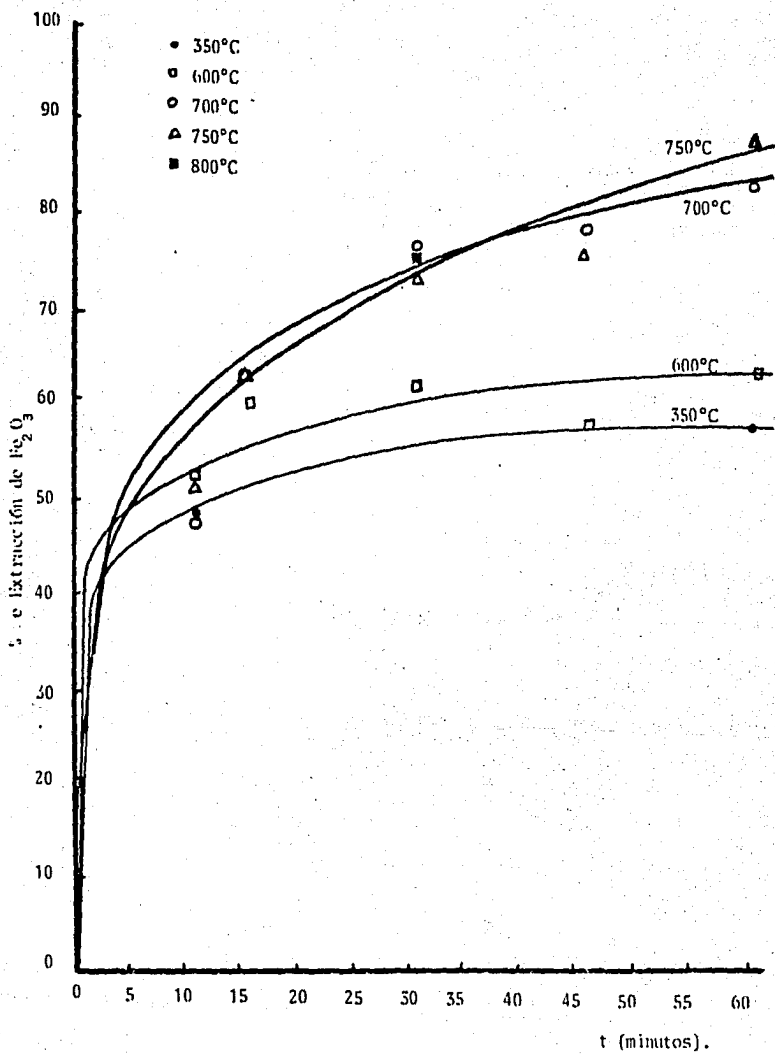


Figura 15.-Extracción de hierro en función del tiempo de permanencia en el reactor a distintas temperaturas.

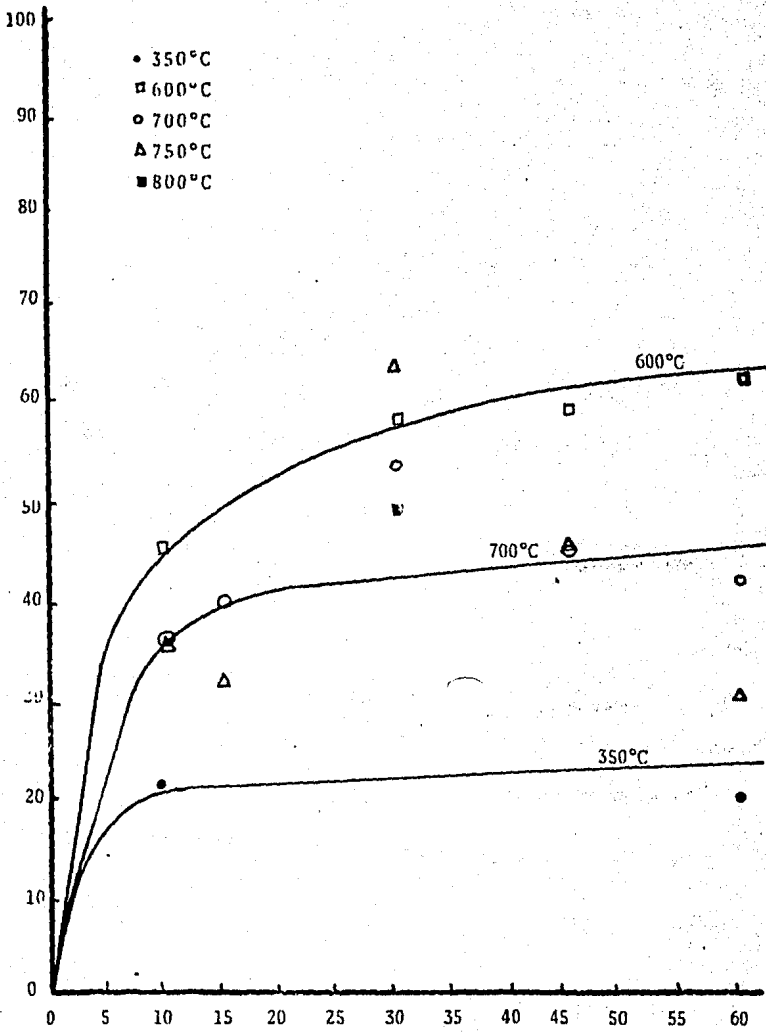


Figura 16.-Extracción de titanio en función del tiempo de residencia en el reactor a distintas temperaturas.

V.3 Calibración del flujo de ácido.

Por último, se efectuó la medición del flujo titulado con la bureta automática, el gasto de ácido clorhídrico, con una solución 6N de hidróxido de potasio. Se obtuvo una gráfica de los gramos de ácido clorhídrico gastados en función del tiempo, manteniéndose un pH = 7, constante a lo largo de la titulación. La pendiente de esta curva nos da el flujo másico de ácido clorhídrico (Figura 17).

Cálculo del flujo volumétrico y de la velocidad del gas en el reactor.

$$Q_m = 0.1489 \text{ gHCl /min}$$

$$\rho_{\text{HCl}} = 1.547 \times 10^{-3} \text{ g / cm}^3$$

$$Q_v = \frac{Q_m}{\rho_{\text{HCl}}} = 96.2 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$A_{\text{reactor}} = 15.9 \text{ cm}^2$$

$$v_{\text{HCl}} = \frac{Q_v}{A_{\text{reactor}}} = 0.1008 \text{ cm/seg}$$

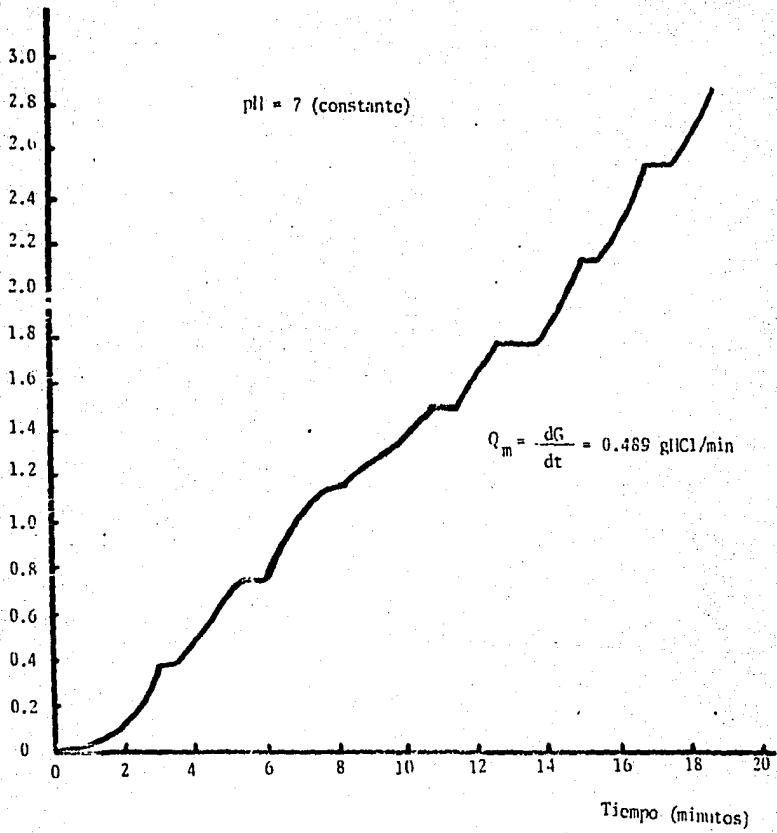


Figura 17.- Curva de titulación a pH constante del gusto de ácido clorhídrico

C A P I T U L O VI.

DISCUSION DE RESULTADOS.

Se presenta el efecto de la temperatura con respecto a la fracción reaccionada en por ciento de óxido férrico, al ser tratada la arcilla con ácido clorhídrico gaseoso, a varios tiempos de residencia en un reactor de lecho fluidizado.

La figura 15 se refiere a la extracción de hierro (Fe_2O_3), volatilizado como fluoruro férrico.

Dicha extracción según se observa, es rápida en los primeros diez minutos aproximadamente del 50% de Fe_2O_3 , a cualquier temperatura; sin embargo, a temperaturas entre 350° y 600° la eliminación se vuelve lenta, ya que tan solo se extrae un 10% más a tiempos largos (60 minutos). Esto probablemente es debido a restricciones cinéticas ya que la difusión del reactivo a través del sólido puede ser lenta a esas temperaturas.

Entre los 700° y 800°C la cloración es más rápida que a menor temperatura, esto es de esperarse por la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura; por otro lado es notorio que la eliminación del hierro en la arcilla es muy similar a los diferentes tiempos, en este rango de temperatura aunque como puede apreciarse el mejor porcentaje de extracción se obtuvo en la muestra 17 a 750°C con un tiempo de permanencia de una hora, correspondiente al 88.5%.

Dado que el flujo de ácido clorhídrico y por tanto su velocidad en el interior del reactor, se mantuvieron constantes (96.2 cm³/min y 0.1 cm/seg, respectivamente) no podemos afirmar que esta sea la condición óptima para estas variables. No se aumentó este flujo debido al posible arrastre de partículas finas desde el reactor al sistema de condensación. Es de hacerse notar que no se evaluaron las características ingenieriles del reactor de lecho fluidizado empleado en los experimentos.

Analizando nuevamente la figura 15, podría pensarse en la posibilidad de incrementar el tiempo de residencia en el reactor, para obtener una mayor extracción del hierro; dos factores limitantes obligaron a no incrementar dicho tiempo. En primer lugar varios autores (Ref. 9 y 11) citan que la formación y volatilización del cloruro férrico son etapas inmediatas a temperaturas superiores a 340°C. Por otro lado, se presentan experimentalmente problemas de corrosión a temperaturas superiores a 600°C en el sistema de condensación y neutralización. A la acción corrosiva del ácido clorhídrico debemos sumar el efecto de la mezcla agua-cloruro férrico, productos de la reacción, que nos da por resultado un medio excesivamente agresivo. Este fue un factor determinante para no efectuar más pruebas a 800°C.

En lo que respecta a la extracción de titanio, los resultados son algo erráticos. En la figura 16, que muestra los resultados obtenidos para la extracción de TiO₂, podemos observar que se obtiene la mejor extracción en la muestra 7 a 600°C y una hora de permanencia

en el reactor, obteniéndose un 64.14% de titanio clorado y volatilizado; sin embargo a mayor temperatura la extracción disminuye, pudiéndose deber a restricciones termodinámicas y dado que la extracción de titanio no es el objetivo fundamental de este trabajo no se pretende justificar dicha irregularidad.

El contenido mínimo de Fe_2O_3 obtenido en las muestras es de -- 1.78% y obviamente dista mucho de los requerimientos para la utilización industrial de la arcilla, por lo que la implementación de esta técnica solo será posible si se optimizan los parámetros físicos involucrados.

Por último, el método de evaluación del flujo de ácido clorhídrico es bastante preciso; la única precaución que se debe tener durante la titulación automática es utilizar una solución titulante, lo suficientemente concentrada para tener una respuesta casi inmediata en la autobureta y se mantenga lo más constante posible el pH previamente seleccionado.

CONCLUSIONES.

1.- Se encontró que la extracción del hierro en la arcilla es más eficiente a 750°C y una hora de permanencia en el reactor, bajo las condiciones experimentales de este trabajo.

2.- La temperatura de reacción no afecta considerablemente el porcentaje de hierro eliminado entre los 700° y 800°C.

3.- La eliminación de hierro en los primeros 15 minutos es rápida a cualquier temperatura y del orden de un 50%.

4.- Debido a que se mantuvo el flujo de ácido clorhídrico constante, no podemos concluir que se trabajó en el punto óptimo de esta variable.

5.- La extracción de titanio fue irregular bajo el procedimiento experimental efectuado, por lo que globalmente no se puede concluir algo al respecto. Particularmente, se observó una mayor volatilización de $TiCl_4$ a 600°C y un tiempo de residencia de una hora.

6.- A pesar de no haber eliminado el hierro en su totalidad, la evaluación química efectuada sobre la posibilidad de extracción de esta impureza en las arcillas, con ácido clorhídrico, da resultados

alentadores sobre la posible aplicación industrial del proceso.

7.- Se comprobó que el método de titulación continua es efectivo para la determinación del flujo de ácido en las reacciones de cloración.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES.

1.- Para determinar el efecto del flujo de ácido clorhídrico en la eliminación del hierro es necesario efectuar otros experimentos en este aspecto. Debe considerarse, además, la posibilidad de tener un reactor con sistema de recirculación de finos y correctamente dimensionado.

2.- Es necesario efectuar pruebas con materiales con menor contenido de hierro y de distinta mineralogía para cuantificar más ampliamente el proceso de extracción.

3.- Sería conveniente incrementar el tiempo de residencia en el reactor, si se utilizan los materiales de construcción adecuados.

4.- Como una etapa importante para el desarrollo comercial del proceso es necesario encontrar la manera más económica de generación y recirculación del ácido clorhídrico gaseoso.

5.- Se recomienda, además, estudiar el posible aprovechamiento de los cloruros volatilizadas, como subproductos del proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1) Cohen, J., Mercier, H. Recovery of alumina from non-bauxite. S.A. PECHINEY. Reporte. Comunicación Especial.
- 2) Edwards, J. K. Mason, R. B., Frary, Jeffries. The aluminium industry. Vol. I, Capítulos V y VI (1930) p. 134-180.
- 3) Metal Bulletin. The Russian Nepheline Story. Metal Information Bureau LDT. England, Dec. 6, (1960) p. 3 y 4.
- 4) Coria, C.J. Investigaciones realizadas por la C.F.E. sobre la obtención de alúmina a partir de bauxitas de bajo grado. Primer Simposium Nacional sobre obtención de alúmina de Minerales no Bauxíticos. Marzo (1982) U.N.A.M. México. p. 1-10.
- 5) Jedlicka, Hans. New Applications of the Spray Roasting Process in the Chloride Hydrometallurgy. Chloride Metallurgy (1977) p. 154-180.
- 6) Szekely, J., Evans, J.W. Gas-Solid Reactions. Academic Press Inc. (1976) New York. U.S.A. p. 8-46, p. 268-286.

- 7) Evans, J. W., Song, S. Application of a porous pellet Model to Fixed, Moving and Fluidized Bed Gas-Solid Reactors. Ind. Eng. - Chem. Process Des. Develop. Vol. 13 No. 2, (1974) p. 146-152.
- 8) Sohn, H. Y., Szekely, J. A Structural Model for Gas-Solid Reactions with Moving Boundary. A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas. Chem. Eng. Sci. 27 (1972) p. 763-770.
- 9) Mellor, J. W., A comprehensive Treatise on inorganic and Theoretical Chemistry. Vol. XIV, Part 3, Longmans, Green and Co. Londres, (1952) p. 40-52.
- 10) Hagni, R. D., Cooper, M. Mineralogical and Textural Study of fine grained iron phases in ferruginous Bauxite ores from the Eufaula District in Southeastern, Alabama. Conference Proceedings 110th AIME Annual Meeting. Chicago Illinois, Feb. 22-26, (1981) p. 675-684.
- 11) Reeve, L. Development of Chemical Treatment of Low Grade Iron Ores at Appleby-Frdingham. J. Iron and Steel Inst. Septiembre - (1955) p. 26-40.

- 12) Brittan, M. I., Hanf, N. W. Continuous Monitoring of Hydrogen Chloride in Gas Mixtures by Automatic Titration. Anal. Chem. - Vol. 42, No. 12, Oct. (1970) p. 1306-1308.
- 13) Szekely J. and Evans, J. W. Studies in gas-solid Reactions. Met. TRANS. Vol. 2, Junio (1971) p. 1691-1698.
- 14) Patterson, S.H. Aluminium from Bauxite: Are There Alternatives? Am. Scientist. Vol. 65, May-Jun. (1977) p. 345-351.
- 15) Landsberg, A. Some Factors Affecting the chlorination of Kaolinic Clay. Met. Trans. B. Vol. 8B, Sept. (1977) p. 435-441.
- 16) Harris, H. M. Campbell T.T. Process for chlorination of titanium bearing materials and for dechlorination of iron chloride. World Mining and Metals Technology. Conference Proceedings. - (1978) p. 693-711.
- 17) Kellogg, H.H. Thermodynamic Relationships in Chlorine Metallurgy. Journal of Metals, June (1950) Transactions. AIME, Vol. 188. -- p. 862-873.
- 18) Smith, J.M. Ingeniería de la cinética química CECSA. 2a. Edición, (1977), México. p. 53-66 y 323-335.

- 19) Sale, F.R. Vapour-phase Transport Reactions in Extraction Metallurgy. Minerals Science and Engineering. Oct. (1971) p. 3-12.
- 20) Rosenqvist, T. Principles of Extractive Metallurgy, McGraw Hill, (1974), Tokio. p. 114-121.
- 21) Consejo de Recursos Minerales, Anuario Estadístico de la minería mexicana. (1979).