

138



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Eliminación de Hierro en Caolines por Cloración Selectiva en Cama Fluida

324

T E S I S
 Que para obtener el título de:
 INGENIERO QUIMICO
 P r e s e n t a n
 RAUL SAN MARTIN AGUIRRE
 JUAN CARLOS BARAJAS GUTIERREZ
 JUAN VICTOR MEDINA LECHUGA
 México, D. F. 1975



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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. ME-37



QUÍMICA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
FACULTAD DE QUIMICA.
LABORATORIO DE METALURGIA.

Nombre completo y firma del sustentante:

RAUL SAN MARTIN AGUIRRE _____

J. CARLOS BARAJAS GUTIERREZ _____

J. VICTOR MEDINA LECHUGA _____

Nombre completo y firma del asesor del tema:

FERNANDO MALDONADO MENDOZA _____

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

- Presidente: PROF. ENRIQUE GARCIA L.
Vocal: PROF. LEOPOLDO RODRIGUEZ S.
Secretario: PROF. FERNANDO MALDONADO M.
1er. Suplente: PROF. JAIME NORIEGA B.
2o. Suplente: PROF. CUTBERTO RAMIREZ CASTILLO.

INTRODUCCION

El uso tan difundido del Caolín en nuestra industria, los requerimientos de pureza para sus aplicaciones específicas y las importaciones que por este motivo se originan, nos motiva a buscar una nueva fuente de obtención del mineral limpio.

Los yacimientos que de esta arcilla posee nuestro país, ofrecen poca utilización debido a los contaminantes de la misma, lo que hace necesario encontrar un método de purificación efectivo y de proyección industrial. La Cloración parece ser un método directo y con condiciones al alcance.

El presente trabajo pretende encontrar tales condiciones para la extracción del principal contaminante de nuestros Caolines: el Hierro.

La importancia de esta experimentación se basa esencialmente en el uso poco difundido en nuestro país de las técnicas de fluidización en el tratamiento de purificación de materiales arcillosos. Se buscarán también las condiciones para establecer la fluidización óptima.

I N D I C E

I. PRINCIPIOS TEORICOS

- 1.1 GENERALIDADES SOBRE CAOLINES
- 1.2 CLORACION SELECTIVA COMO METODO QUIMICO DE SEPARACION
 - 1.2.1 Reacciones con transporte químico
 - 1.2.1.1 Técnicas experimentales
 - 1.2.1.2 Métodos de flujo
 - 1.2.1.3 Métodos de flujo con un gradiente de presión
 - 1.2.1.4 Movimiento de gases por difusión
 - 1.2.1.5 Movimiento de gases por convección
- 1.3 TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES CON TRANSPORTE - QUIMICO
- 1.4 CINETICA DE LAS REACCIONES CON TRANSPORTE QUIMICO
 - 1.4.1 Paso controlante de la velocidad de reacción en el proceso de transporte
 - 1.4.2 La velocidad de reacción
 - 1.4.3 Relación entre difusión gaseosa y velocidad de reacción
- 1.5 CALCULO DEL TRANSPORTE EN EQUILIBRIO HETEROGENEO
 - 1.5.1 Métodos de flujo
 - 1.5.2 Métodos de difusión
 - 1.5.2.1 Fase gaseosa con dos componentes
 - 1.5.2.2 Equilibrio heterogéneo con más de dos sustancias gaseosas
 - 1.5.2.3 Transporte simultáneo a través de varios equilibrios
 - 1.5.3 Movimiento gaseoso por convección térmica

II. EL TRANSPORTE DE SUSTANCIAS SOLIDAS Y SUS APLICACIONES ESPECIALES

2.1 GENERALIDADES

2.1.1 Elementos que se transportan de $T_1 - T_2$

2.1.2 Elementos que se transportan de $T_2 - T_1$

2.1.2.1 Formación y descomposición de compuestos endotérmicos

2.1.2.2 Reacciones de desproporción

2.1.2.3 Transporte de un metal con vapor de agua

2.1.2.4 Transporte de metales con HCl o con cloruros volátiles

2.1.3 Óxidos que se transportan de $T_1 - T_2$

2.1.4 Óxidos que se transportan de $T_2 - T_1$

2.1.4.1 Transporte del óxido en presencia de oxígeno

2.1.4.2 Transporte del óxido con vapor de agua

2.1.4.3 Transporte de óxidos en equilibrio con HCl

2.1.5 Haluros ($T_2 - T_1$) y oxidohaluros ($T_2 - T_1$).

2.2 SEPARACION Y PURIFICACION DE SUSTANCIAS POR MEDIO DEL TRANSPORTE DE MATERIA

2.2.1 Las sustancias A y A' se encuentran en una mezcla heterogénea

2.2.2 Separación de A y A' partiendo de una fase sólida homogénea

2.2.3 Efectos observados de la separación.

III. APLICACIONES INDUSTRIALES

3.1 CLORACION SELECTIVA DEL HIERRO DE LA ILMENITA

3.1.1 Química de la cloración de la ilmenita con HCl

3.1.2 Posibilidad de regenerar el HCl

3.2 DESARROLLO DEL TRATAMIENTO QUIMICO DE MINERALES DE HIERRO DE BAJO GRADO EN APPLEBY - FRODINGHAM

3.2.1 Generalidades

3.2.2 Reacciones involucradas

3.2.3 Aplicaciones de las técnicas de fluidización

3.2.4 Proceso gaseoso

3.2.5 Conclusiones.

IV. EXPERIMENTACION

4.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO

4.1.1 Mezclador de gases

4.1.2 Horno y reactor

4.1.3 Termopares y registradores de temperatura

4.1.4 Medidores de flujo y presión

4.1.5 Equipo para análisis

4.2 MUESTRAS DE CAOLIN

4.2.1 Análisis químicos

4.2.2 Tamaño de partículas

4.2.3 Procedimiento experimental.

V. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

5.1 RESULTADOS

5.2 INTERPRETACION DE RESULTADOS

5.2.1 Efectos de la temperatura

5.2.2 Efectos del tiempo

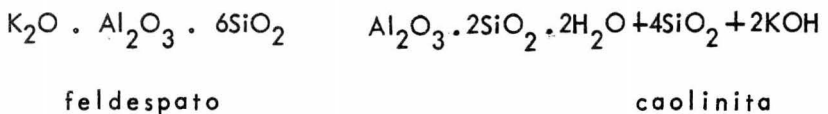
5.3 CONCLUSIONES

PRINCIPIOS TEORICOS

1.1 GENERALIDADES SOBRE CAOLINES

Se denomina Caolín a un grupo de Silicatos de Aluminio Hidratados entre los que se incluyen: Caolinita, Nacrita, Dickita y Halloisita.

Se origina principalmente por alteración fisicoquímica de feldespatos o se encuentra contenido en pegmatitas, granitos y otras rocas.



La estructura de los minerales del caolín está basada en una unidad fundamental llamada capa de Caolinita que está formada por un arreglo cristalino hexagonal de SiO_4^{4-} unido a un arreglo octaedral de $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ por medio de enlaces de Oxígeno. Las dimensiones de los dos arreglos cristalinos son tales que sólo son necesarios cambios mínimos para formar la capa caolinitica de fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)\text{Al}_2(\text{OH})_4$. El espesor de la capa es de 7.15 \AA .

Los minerales que forman este grupo tienen la misma fórmula química y difieren en el arreglo de las capas entre sí. Esta disposición de las capas puede ser obtenida en un sinnúmero de formas y pueden estar desplazadas pero sin romper la unión O-OH.

Las características de los minerales caoliníticos están determinadas, como antes se anotó, por la disposición de las capas sucesivas de Caolinita. Así, la Caolinita es una celda triclinica mientras que la Nacrita tiene las capas acomodadas de tal manera que resulta una celda ortorrómbica. La Dickita tiene las capas desplazadas 90° y la Halloisita se caracteriza porque su hidratación es mayor en dos moléculas de agua por unidad de composición. La forma cristalina de la Halloisita no ha sido aún establecida claramente, sin embargo, puede suponerse que es hexagonal.

El comportamiento de un Caolín y por lo tanto su valor y disponibilidad para cualquier uso específico depende tanto de sus propiedades físicas como químicas. Todos los constituyentes de un Caolín tienen influencia en su comportamiento de una forma u otra.

Algunas propiedades de los caolines son: cualidades refractarias, tacto suave, poco abrasivo, capacidad de dispersión, absorción de determinados fluidos, etc.

La composición química de los caolines se expresa generalmente en términos de los óxidos de varios elementos:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.8\%$$

$$\text{SiO}_2 = 46.3\%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 13.9\%$$

Algunos de los usos del Caolín son los siguientes:

Papel .- Casi todo el papel contiene Caolín en cantidades que varían del 5 al 35% en función del peso del papel en fibras. Una parte se usa como relleno, otra para recubrir la superficie como satinado.

Las especificaciones para esta industria toman muy en cuenta el color, tamaño de partícula y propiedades reológicas.

Cerámica .- Es un componente muy importante tanto en porcelana como en refractarios y otros cuerpos cerámicos.

El material para esta industria debe llenar especificaciones de tamaño de partícula, plasticidad, comportamiento de floculación y defloculación, blancura, vitrificación, porosidad, etc.

Textiles .- Se usa junto con otros productos para dar peso y cuerpo a la tela. Debe ser completamente blanco, libre de carbonato de Calcio y sólo contener huellas de Hierro.

Insecticidas .- El Caolín es uno de los agentes distribuidores más importantes. Es útil debido a su finura que le proporciona propiedades no abrasivas y de flotación.

1.2 LA CLORACION SELECTIVA COMO METODO DE SEPARACION

Existen diversos métodos físicos y químicos de separación de minerales - que tienen aplicación en la industria. Los métodos físicos están generalmente basados en la solubilidad de los compuestos, lo cual permite su separación del - resto de los componentes del mineral. Sin embargo, en compuestos cuya con- centración en el mineral es muy baja, este método no es muy económico por el mayor consumo de solventes.

Otro método físico es el basado en el principio de los diferentes puntos de fusión que caracteriza a cada uno de los componentes del mineral, pero se - presenta el mismo inconveniente, ya que cuando el mineral contiene bajas con- centraciones del compuesto que se quiere separar, el producto separado contie- ne aunque en pequeñas concentraciones otros minerales que disminuyen la efica- cia de este proceso.

Por esta razón es necesaria la existencia de un proceso químico que per- mita efectuar extracciones a minerales cuyo componente deseado esté en una - concentración del orden del 10 al 20 por ciento.

El método clásico de separación es el proceso químico que permite el - transporte de materiales en la fase gaseosa. Estos procesos de transporte han si- do utilizados en Metalurgia Extractiva desde 1902 cuando la Mond Niquel Co. empezó a refinar el Carbonilo de Niquel.

El transporte de materiales por medio de reacciones heterogéneas involu- lu

crando la fase gaseosa ha sido conocido desde antes de su aplicación práctica - en extracción de metales cuando Bunsen observó en 1802 el transporte de hematita en una corriente de HCl. A partir de entonces empezaron a desarrollarse diversos métodos de extracción de metales con procesos de transporte en fase vapor.

Se ha experimentado con diferentes compuestos que reunían aparentemente los requisitos para este tipo de proceso. Los más adecuados son los cloruros metálicos usados en muchos procesos a escala industrial, ya que forman compuestos con una estabilidad termodinámica y volatilidad, tales que permiten su separación del resto de los componentes del mineral.

También se ha encontrado que para una cloración selectiva, los ácidos minerales son el mejor reactivo, siendo el HCl el más conveniente. Su propiedad fundamental es que reacciona con mayor facilidad con los óxidos de los minerales.

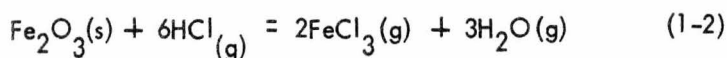
1.2.1. Reacciones con transporte químico

Las reacciones con transporte químico son aquellas en las que una sustancia A sólida o líquida reacciona con un gas B para formar productos exclusivamente en fase vapor, los que a su vez efectúan la reacción en sentido contrario en diferente lugar del sistema, dando como resultado la reformación de A:



El proceso es aparentemente sublimación o destilación; la sustancia A, sin embargo, no posee una presión de vapor apreciable a temperaturas de trabajo, por lo que es transportada químicamente, y además de una reacción heterogénea debe establecerse un gradiente de concentración que puede resultar de gradientes de temperatura, cambios de presiones relativas o diferencias en la energía libre de formación de dos sustancias.

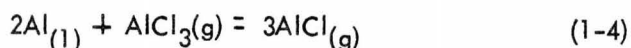
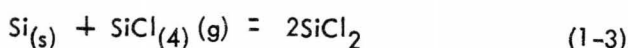
El transporte de sustancias por medio de reacciones heterogéneas ha sido conocido y estudiado ampliamente: Bunsen ¹ ha hecho mención, en relación con el contenido de HCl en gases volcánicos, que el Fe_2O_3 puede emigrar en una corriente de HCl. El paso controlante en este caso es la naturaleza reversible de la reacción:



Reacciones similares se utilizaron con éxito por investigadores de la escuela francesa. Saint-Claire Deville ² observó el transporte de los óxidos--

SnO_2 , TiO_2 y MgO y lo reportó en sus "Estudios sobre la reproducción artificial de minerales cristalinos".

Troost y Hautefeuille³ transportaron Silicio y Aluminio en cloruros correspondientes en movimiento. Estos casos, tal como los conocemos en la actualidad, se explican como la formación y desproporcionamiento de los subcloruros:



El primer período de investigación abarcó de 1850 a 1890. El segundo empezó en 1925. Desde entonces, Van Arkel⁴, Boer⁵ y otros investigadores han encontrado diferentes procesos para la purificación de metales.

Estos procesos son en la actualidad de gran valor práctico. Para denominar la clase de reacciones bajo consideración en el presente trabajo existen varios precedentes. Podría seguirse a Blitz, Fisher y Juza⁶ y hablar de "transporte neumatolítico". Sin embargo, neumatólisis se utiliza en sentido mineralógico solamente en algunas de las reacciones que consideraremos.

Los términos "destilación catalítica" y "destilación de subhaluros" propuestos por Gross⁷ son muy estrechos para la amplitud del campo a tratar.

Troost y Hautefeuille describieron la migración de Silicio en presencia de tetracoloruro de Silicio como "transporte". Se utilizará el término "Reacciones con transporte químico" por considerarlo más apropiado y completo.

Un tercer período de investigación se inició alrededor de 1950 y continúa activamente a la fecha. Las reacciones con transporte químico pueden aplicarse de una manera considerablemente versátil pudiendo predecir con aceptable exactitud los resultados de una reacción heterogénea.

1.2.1.1 Técnicas experimentales

El transporte de sustancias sólidas volátiles presupone el movimiento de un gas y por lo tanto pueden usarse procesos tales como difusión en una corriente gaseosa o convección térmica. Cuando la reacción en sentido contrario se lleva a cabo más rápidamente con depósito de sustancia sólida, pueden utilizarse reactores tubulares cerrados.

Se pueden escoger procedimientos que son opcionales desde el punto de vista teórico, sin embargo, en ocasiones se descartan por una técnica más fácil, o bien, más producto transportado y, entonces, se tendrá que aceptar un grado de exactitud menor en la cantidad de sólido transportada.

1.2.1.2 Métodos de flujo

En el caso de que el medio de transporte B se encuentre gaseoso a la temperatura ambiente, y si el gas fluye por medio de un gradiente de temperatura, pueden utilizarse los mismos arreglos para las medidas del equilibrio que para los métodos de flujo. Para esto deberá proveerse un espacio en donde el gas pueda permanecer mayor tiempo para la reacción en sentido contrario.

En el caso más simple, la sustancia sólida A se pone en pequeños recipientes que deberán colocarse dentro de reactores de aproximadamente un centímetro de diámetro. Es preferible tener la sustancia A empacada en forma granular en un tubo a una distancia de unos cuantos centímetros, el gas B pasa a través del sólido y en el caso ideal, se equilibra con él completamente. En otro lugar del reactor, y a otra temperatura, la reacción en sentido contrario se efectúa con el depósito de la sustancia sólida A. Para este diámetro de reactor -- mencionado y para temperaturas del sólido arriba de 500°C se ha encontrado que flujos de gas de 2 a 10 litros por hora (20°C , 1 atm) son bastante satisfactorios. Cuando la reacción entre el gas y el sólido se efectúa muy lentamente, o cuando es necesario usar flujos de gas pequeños, mayores cantidades de sólido y mayores zonas de reacción, se recomienda hacer uso del arreglo mostrado en la Fig. 1. También puede ser recomendable recircular el gas.

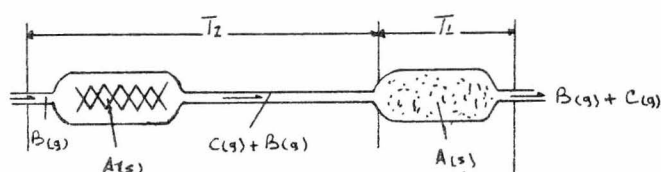


Fig. 1: Arreglo de flujo para el transporte de una sustancia sólida mediante un gradiente de temperatura.

Se pueden mencionar como ejemplos típicos de la aplicación de métodos de flujo de este tipo los óxidos IrO_2 y RuO_2 en una corriente de oxígeno.

Si el medio transportante B tiene una presión de saturación adecuadamente alta a temperaturas elevadas, entonces debe agregarse a un gas inerte co-

mo medio de transporte en un saturador calentado, o bien, se vaporiza sin gas de transporte a la entrada del sistema. Entonces se hace pasar sobre el sólido A, lo transporta y al final del sistema se condensa por enfriamiento. En este procedimiento se puede trabajar con un sistema abierto o cerrado. Esta técnica ha sido utilizada con éxito⁸ por ejemplo para el transporte de Al en una corriente de tricloruro de aluminio ($100 - 650^{\circ}\text{C}$) en donde el aparato consiste de un reactor de cuarzo con un revestimiento de corindón.

1.2.1.3 Métodos de flujo con un gradiente de presión

En el equilibrio en fase gaseosa de una reacción que se efectúa con disminución del número de moléculas, la presión total puede disminuirse haciendo pasar los gases a través de una boquilla bajo condiciones isotérmicas de tal manera que la reacción en sentido contrario se efectúe. El mismo efecto se obtiene agregando un gas inerte. La Fig. 2 muestra un arreglo para este propósito, el cual está basado en los métodos de gas de transporte para mediciones de equilibrio⁹. Pueden utilizarse gradientes de presión y temperatura simultáneamente.

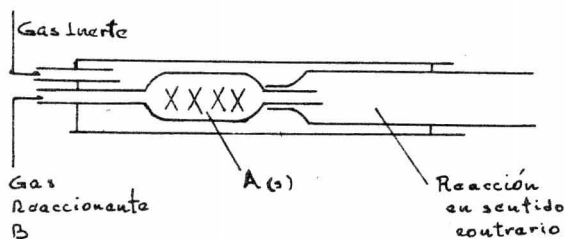


Fig. 2: Arreglo de flujo con la adición de un gas inerte.

1.2.1.4 Movimiento de gases por difusión

Los métodos de difusión son bastante conocidos y por lo tanto ampliamente usados; aún simples reactores de vidrio o cuarzo como se muestra en la Fig. 3a se utilizan para diversos propósitos. La carga del reactor de transporte puede hacerse muy simplemente: el material sólido (o en todo caso, los componentes de los cuales será formado el producto final) se coloca en un tubo cerrado de un extremo; el agente transportante, por ejemplo, I_2 , Br_2 o NH_4Cl se agrega y se hace un cuello de botella en el lugar apropiado y se sella a vacío con el enfriamiento del material si es necesario. Las presiones iniciales del agente transportante que son requeridas a la temperatura del transporte, quedan entre unos cuantos milímetros de Hg y varias atmósferas. El agente transportante, Yodo por ejemplo, se usa en cantidades de 0.5 a 5 mg/cm^3 a 1000°K . Esto corresponde a una presión de Yodo de 0.16 a 1.6 atm .

Si el agente transportante es gaseoso a temperatura ambiente (Cl_2 , HCl u O_2), como regla general, es posible cargar el reactor a temperatura ambiente con el gas transportante a presión atmosférica.

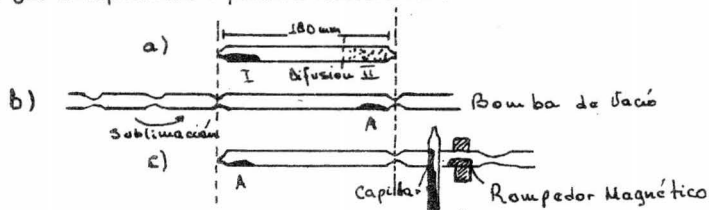


Fig. 3: El reactor de transporte y su procedimiento de carga.

La situación es diferente cuando los experimentos de transporte se diseñan para obtener datos cuantitativos, por ejemplo, cuando el objeto sea estudiar

el mecanismo del transporte. La carga de los reactores en estos casos requiere mayor cuidado, ya que muy pequeñas cantidades de impurezas pueden dar lugar a efectos no deseados en el transporte ¹⁰. El reactor, generalmente de cuarzo y la sustancia sólida son secados al alto vacío y a temperaturas de 1000°C. Otras sustancias se subliman si es posible, varias veces al alto vacío (Fig. 3b). Sustancias volátiles como HCl, Cl₂, I₂ y Br₂ se condensan en corridas separadas en capilares que se colocan en el sistema y después de sellar el reactor, estos capilares se abren con un rompedor magnético (Fig. 3c). Si el reactor se fabrica de cuarzo y los capilares de vidrio, entonces éstos se pueden hacer explotar calentando bruscamente ¹¹. Además de estos procedimientos existen muchas variaciones de acuerdo con el propósito específico de cada experimentación.

La posibilidad del cuarzo de absorber cantidades considerables de agua a altas temperaturas ¹² puede dar lugar a falsas conclusiones; cuando sea necesario excluir el H₂ o sus compuestos, es posible usar cuarzo previamente fundido eléctricamente y, por lo tanto, libre de grupos OH.

En ocasiones es necesario proteger al cuarzo contra ataques con alúmina sinterizada. Se hacen arreglos de tal manera que la reacción de transporte se efectúa en el recipiente de alúmina mientras que en el espacio exterior, cerca del cuarzo, no existen gases corrosivos. En el intervalo de temperatura en el que el cuarzo se reblandece puede aún trabajarse soportándolo en un blindaje. A temperaturas aún más altas, además de materiales cerámicos pueden utilizarse metales como Mo, W y Pt comateriales de construcción de recipientes. También

cintas metálicas enrolladas en varillas de vidrio pueden convertirse en resistencias con el paso de una corriente eléctrica; no se cierran por completo de sus alrededores y pueden evacuarse y llenarse con gases. Las presiones dentro y fuera son iguales y las pérdidas de sustancia gaseosa por difusión son despreciables.

Si los metales se transportan por alambre caliente, el movimiento del gas se efectúa primeramente por difusión, la convección térmica es insignificante a bajas presiones. La Figura 4 muestra un sistema de alambre caliente ¹³ bastante útil para trabajo de laboratorio.

El transporte de Uranio que se separa de un alambre caliente, merece especial atención ya que el metal líquido cae en un recipiente y de esta manera el transporte puede efectuarse ininterrumpidamente.

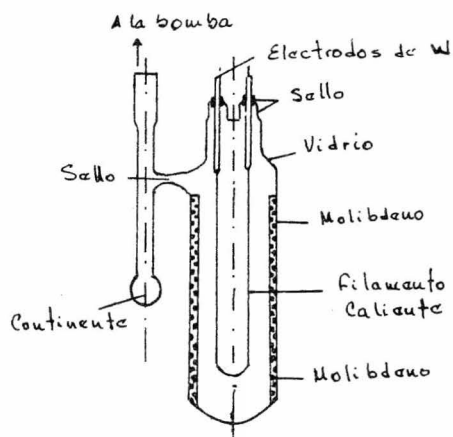


Fig. 4: Arreglo de laboratorio para el transporte por medio de un alambre caliente.

En el caso de metales como Cr, Ni y Ta, cuyos yoduros se descomponen a relativamente bajas temperaturas, el alambre caliente puede reemplazarse por cuarzo pudiendo separarse fácilmente del resto del sistema.

1.2.1.5 Movimiento de gases por convección

Si además de la difusión, se efectúa convección térmica en el reactor, puede aumentarse la eficiencia considerablemente. Esto se observa por ejemplo, cuando se colocan reactores de un diámetro mayor de 20 milímetros en posición inclinada con un gradiente de temperatura y con la parte caliente hacia abajo, mientras que la presión dentro del mismo es de varias atmósferas. Este procedimiento ha probado su efectividad en el caso del transporte de grandes cantidades de Si vía sus dihaluros¹¹. La Figura 5 muestra el arreglo para el movimiento del gas por convección y la Figura 6 un arreglo de este tipo usado precisamente para transporte de Silicio¹⁴.

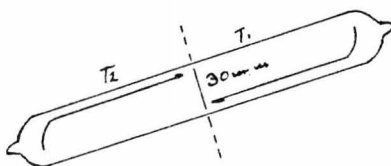


Fig. 5: Movimiento del gas por convección térmica .

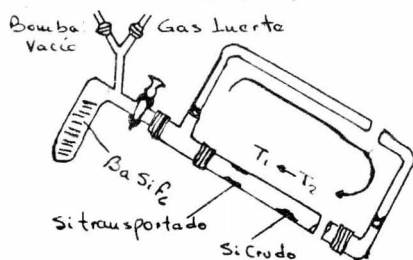
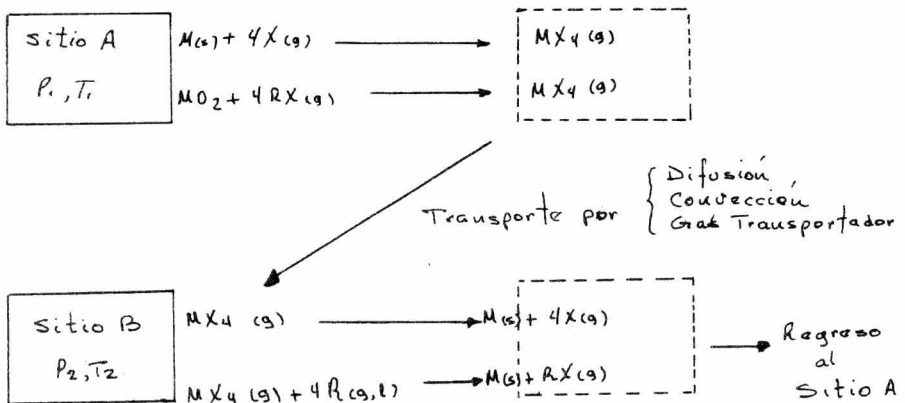


Fig. 6: Movimiento del gas por convección térmica para transporte de Silicio.

1.3 TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES CON TRANSPORTE QUIMICO

Para poder detallar con claridad los requerimientos termodinámicos básicos de las reacciones con transporte químico, consideremos un típico proceso de transporte en fase vapor, el cual se muestra en la Figura No. 7:



En el sitio A un metal impuro o material que contiene el metal, se hace reaccionar generalmente con un gas para producir un compuesto volátil del metal. Este compuesto es entonces transportado por difusión, convección, un gas transportador, bombeo mecánico, o aún por condensación seguida por un transporte en fase sólida y una subsecuente reevaporación en el sitio B donde el vapor que contiene el metal es térmicamente descompuesto o reducido químicamente para producir un metal puro. En este último caso el agente reductor puede ser un líquido o un gas. En el caso ideal, la otra sustancia producida en la reacción reversible, se recircula al sitio A y de esta forma el proceso es continuo.

De la representación esquemática de esta figura, es posible detallar algunos criterios generales para el proceso de transporte en fase vapor:

1.- El metal debe producir un compuesto con una presión de vapor suficientemente alta para usarse en el proceso bajo condiciones prácticas y a una rapidez adecuada.

2.- El compuesto volátil debe ser capaz de descomponerse o reducirse bajo condiciones poco drásticas.

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

4.- Si el metal va a ser colectado sobre material granular o filamentos, la temperatura de descomposición o reducción debe ser menor que el punto de fusión del metal.

Aunque es necesario conocer la química de los compuestos metálicos formados antes de seleccionar el gas transportador más adecuado para este tipo de proceso, la descomposición de éstos debe generalmente lograrse sin restricciones cinéticas. Por otra parte, no sólo se requieren datos de presión de vapor y estabilidad termodinámica de los compuestos, sino que también deben conocerse las velocidades de formación y descomposición bajo diversas condiciones para poder determinar si un proceso es viable; ya que la formación de estos compuestos generalmente a temperaturas menores, puede presentar severos problemas y así restringir el uso de algunos compuestos gaseosos. Sin embargo, la descompo

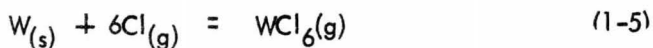
sición se logra generalmente a altas temperaturas y como se dijo antes, con pocas restricciones cinéticas.

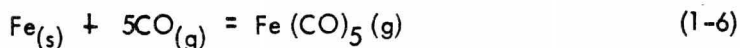
Los compuestos metálicos más comunes que llevan las condiciones termodinámicas requeridas son los halogenuros y los carbonilos y en algunos casos los óxidos metálicos.

Como se mencionó anteriormente, el conocimiento de la estabilidad química de los compuestos metálicos gaseosos es de vital importancia en el desarrollo de los procesos de transporte en fase vapor. Sin embargo, si sólo se consideran las energías libres estándar de formación de los compuestos, no es posible obtener suficiente información para el diseño de un método de trabajo.

Las presiones de vapor de los cloruros metálicos deben conocerse antes de poder determinar el tratamiento más adecuado para un óxido mediante un proceso de volatilización con formación de cloruros. Los cloruros de la mayoría de los metales no ferrosos son suficientemente volátiles a temperaturas de 700 a 1000°C para permitir la sublimación de la fase residual a presión atmosférica. Los cloruros de Fe, Ni y Co requieren de altas temperaturas para asegurar un buen rendimiento de sublimación. En comparación con el FeCl_2 , el FeCl_3 se sublima fácilmente a temperaturas tan bajas como 200°C.

Generalmente en estos procesos el átomo metálico se combina con un número bastante grande de moléculas gaseosas. Por ejemplo:





Consecuentemente, las reacciones de descomposición involucran grandes cambios de entropía de reacción a causa de la liberación de muchas moléculas - de gas y son, por tanto, muy sensibles a la presión. El grado de esta dependencia a la presión y su utilidad en estos procesos pueden ser demostrados considerando como ejemplo las siguientes reacciones:

1.- Tetrayoduro de Zirconio

En la descomposición del Tetrayoduro de Zirconio a temperaturas elevadas, el equilibrio químico se puede expresar mediante la siguiente reacción:



$$G^\circ = 188700 - 79.3T \text{ cal/mol}$$

En esta reacción, el Yodo se encuentra en estado atómico debido a que el Yodo molecular se disocia a temperaturas altas.

La temperatura de descomposición del Tetrayoduro de Zirconio calculada bajo condiciones estándar es 2500°K . Esto indica que la producción de Zirconio a partir de su yoduro no es comercialmente factible.

Si se considera la ecuación generalizada:



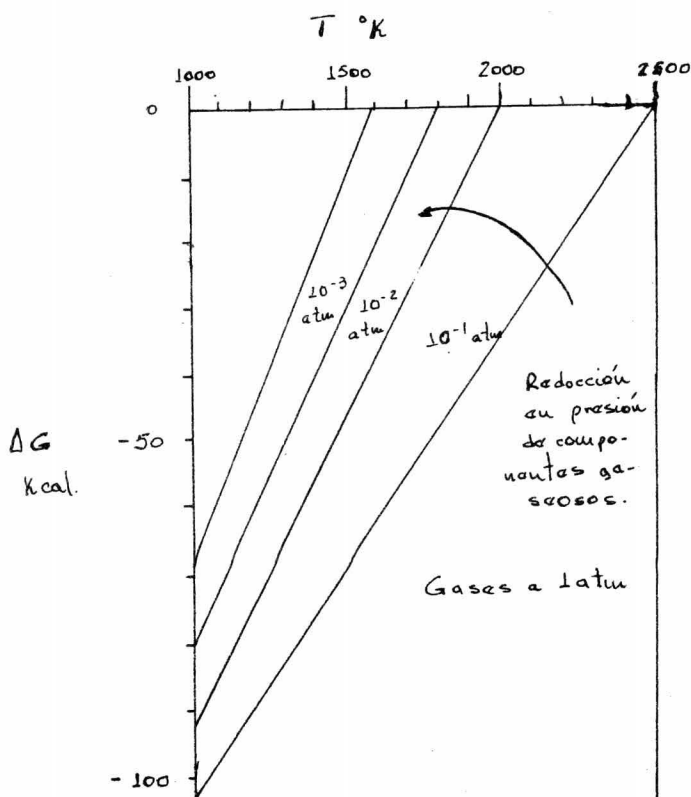
Entonces, para condiciones diferentes de las estándar, el cambio de energía libre puede ser expresado como:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_p \quad (1-9)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{P \text{ M ln}}{(P_1)^n} \quad (1-10)$$

Esto implica que mientras más grande sea el valor de n , más grande será la influencia de la presión total sobre la presión de descomposición.

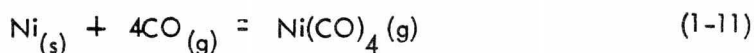
La dependencia de la temperatura de descomposición de Tetrayoduro de Zirconio a diferentes presiones de las especies gaseosas involucradas se muestra en la Figura No. 8:



En esta Figura puede verse que la temperatura de descomposición de equilibrio, la cual es la intersección de la línea de energía libre con el eje de la temperatura, disminuye apreciablemente al disminuir la presión. Cuando la presión es del orden de 10^{-3} atm, la temperatura de descomposición es aproximadamente 1600°K y de esta forma la producción comercial de Zirconio a partir del tetrayoduro es viable si se trabaja a presión reducida.

II.- Tetracarbonilo de Níquel

Para este compuesto el equilibrio químico está representado por la ecuación:



$$\Delta G^{\circ} = -40300 + 99.2T \text{ cal/mol}$$

A partir de la energía libre estándar, se puede calcular la temperatura de descomposición, siendo ésta de aproximadamente 140°C . Similarmente al caso del Tetrayoduro de Zirconio, la presión afecta apreciablemente el equilibrio químico del Tetracarbonilo de Níquel en su reacción de formación. Esta dependencia puede verse fácilmente a partir del análisis termodinámico de la ecuación (11):

$$K_p = \frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{(P_{\text{CO}})^4}$$

Y:

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{Ni}(\text{CO})_4} + P_{\text{CO}}$$

Por tanto de la estequiometría de la ecuación (11), si α es el grado de conversión de CO a tetracarbonilo, se tiene:

4α Moles de CO son convertidas en el equilibrio

$4(1 - \alpha)$ Moles de CO permanecen en el equilibrio

α Moles de Tetracarbonilo de Níquel se forman en el equilibrio.

De esta forma se tiene:

$$P_{\text{CO}} = \frac{4(1 - \alpha)}{4 - 3\alpha} P_{\text{tot}}$$

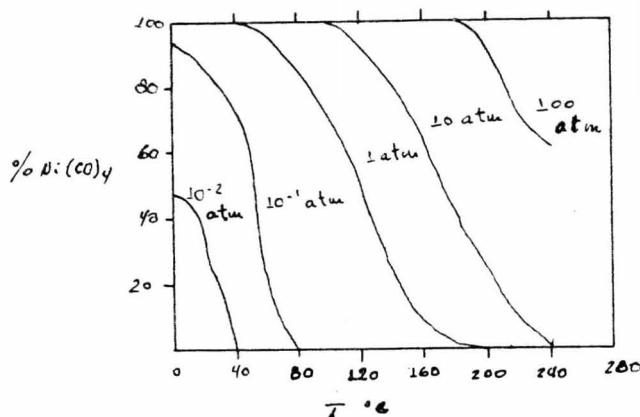
Y:

$$P_{\text{Ni(CO)}_4} = \frac{\alpha}{4 - 3\alpha} P_{\text{tot}}$$

Entonces:

$$K_p = \frac{(1 - 3/4\alpha)^3}{4p^3 (1 - \alpha)^4} \quad (1-12)$$

La ecuación (1-12) establece una relación entre α (grado de conversión) y la presión total a una temperatura dada. Los diferentes valores de K_p a varias temperaturas α se puede obtener como una función de la temperatura a diferentes presiones. Esto se muestra en la Figura No. 9:



En donde puede verse que a una atmósfera, el Tetracarbonilo de Níquel se forma aproximadamente a 60°C y se descompone a 180°C . Sin embargo, a 100 atmósferas el tetracarbonilo se forma a 180°C . Consecuentemente un cambio de presión a temperatura constante del sistema, puede usarse como un proceso de depositación. Un aspecto más importante que la sensibilidad a la presión de esta reacción, es que a bajas temperaturas y 1 atmósfera de presión, la rapidez de la reacción es algo lenta. Sin embargo, con el aumento de la presión en el sistema y consecuentemente de la temperatura de formación, las restricciones cinéticas se reducen considerablemente.

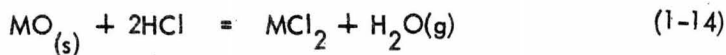
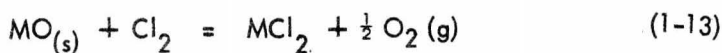
Los halogenuros de carbonilo y los óxidos de metales también pueden usarse en procesos de transporte en fase vapor. Estos compuestos son de particular interés cuando se trabaja con procesos de refinación de metales del grupo -- del Pt cuyos halogenuros volátiles tienen temperaturas de volatilización y descomposición muy cercanas para poder separarlos fácilmente de los metales a par

tir de un vapor de halógeno mezclado.

El tratamiento directo de minerales para producir un compuesto metálico volátil que pueda ser sublimado y descompuesto en una etapa posterior sería un proceso ideal de extracción de metales. Tal proceso podría llevarse a cabo en reactores sellados con el uso continuo de las especies reaccionantes en la fase - vapor.

La termodinámica de las reacciones que producen compuestos metálicos volátiles indica que los halogenuros presentan las condiciones más favorables para este tipo de proceso, ya sea desde el punto de vista económico o químico. - La cloración con Cl_2 o HCl parece ser la más favorable.

En las tablas 1 y 2 se muestran los cambios de energía libre para reacciones de los tipos siguientes:



| Reacción | 500°C | G° cal 1000°C |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|
| $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + 1/2 \text{O}_2$ | - 46000 | |
| $\text{HgO} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ | - 31800 | |
| $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ | - 15000 | - 12500 |
| $\text{MnO} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ | - 12300 | - 9900 |
| $\text{NiO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ | - 9200 | - 6400 |
| $\text{ZnO} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ | - 8900 | - 17600 |
| $\text{SnO} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ | - 8500 | - 16600 |
| $\text{FeO} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ | - 7600 | - 5200 |
| $\text{MgO} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ | + 4000 | + 6200 |
| $1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = 2/3\text{AlCl}_3 + 1/2 \text{O}_2$ | | + 15290 |

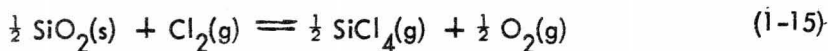
TABLA 1: Cambios de energía libre para reacciones del tipo $\text{MO}_{(s)} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{MCl}_2 + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$

| Reacción | 500°C | G° cal 1000°C |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|
| $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$ | - 47800 | |
| $\text{HgO} + 2\text{HCl} = \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | - 33400 | |
| $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | - 16600 | - 5900 |
| $\text{MnO} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | - 13900 | - 3300 |
| $\text{NiO} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | - 10800 | + 220 |
| $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | - 10500 | - 11000 |
| $\text{SnO} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | - 10100 | - 10000 |
| $\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | - 9200 | + 1400 |

TABLA 2: Cambios de energía libre para reacciones del tipo $\text{MO}_{(s)} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{MCl}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

De la información contenida en estas tablas puede verse que los cambios de energía libre para muchas de las reacciones es negativa, por lo que es probable que ocurra la reacción de cloración en forma espontánea.

La cloración de los óxidos, cuyos cambios de energía libre se muestran en la Figura 1, son positivos para la reacción (14). Sin embargo, si se añade un agente reductor tal como C, CO o aún S, la reacción puede hacerse más favorable. Como ejemplo de lo anterior, considérese la cloración de Si en presencia de Carbono como agente reductor:



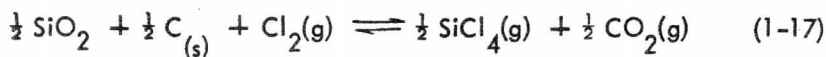
$$G^\circ_{1273} = 21400 \text{ cal}$$

Y:



$$G^\circ = -31400 \text{ cal}$$

Entonces:



$$G^\circ_{1273} = -10400 \text{ cal}$$

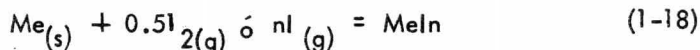
Consecuentemente, la cloración de Si en presencia de Carbono a 1000°C es termodinámicamente posible.

1.4 CINETICA DE LAS REACCIONES CON TRANSPORTE QUIMICO

1.4.1 El paso controlante de velocidad en el proceso de transporte

El proceso de transporte puede ser dividido en diferentes etapas: la reacción heterogénea entre el sólido y el gas, el movimiento del gas y la reacción heterogénea en sentido contrario en el lugar en donde el sólido se redeposita.

A presiones totales muy bajas la distancia libre promedio de las moléculas es comparable, o es más grande, que las dimensiones del aparato por lo que podrán apreciarse las colisiones entre ellas. Consideremos por ejemplo, un arreglo de alambre caliente para el transporte del metal con el método del Yodo operando bajo condiciones en las que:



En el metal crudo, el Yodo se convierte ampliamente en MeI. Estas moléculas, que tienen una longitud libre media mayor, llegan al alambre caliente en donde una fracción considerable de las mismas se descompone.

La cantidad de metal así transportado es proporcional a la superficie del alambre metálico. Lo mismo sucede cuando, además del metal crudo, hay presencia de MeI cuya presión de saturación se mantiene independiente de la superficie en aumento del alambre. Si en el último de los casos, la colisión de cada MeI con el alambre lleva a la formación del metal, entonces la presión de saturación del mismo puede estimarse con relativa exactitud ¹⁵.

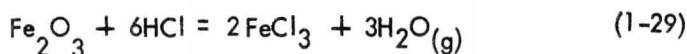
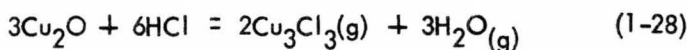
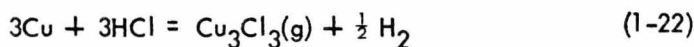
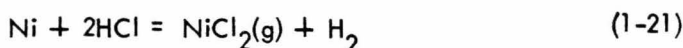
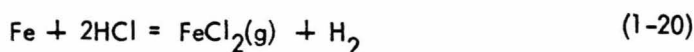
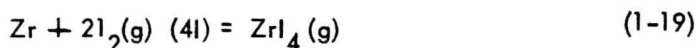
Si se trabaja a presiones totales más altas ($\geq 10^{-3}$ atm), entonces el movimiento del gas es esencialmente determinado por la difusión. Para un gradiente de concentración constante, esta velocidad de difusión disminuye al aumentar la presión total. A presiones mayores de 3 atmósferas, la convección térmica - deberá tomarse en cuenta además de la difusión. El alcance del intervalo de - difusión así estimado, se encuentra entre los límites 10^{-3} y 3 atmósferas y depen- de también del diseño particular del aparato.

En el intervalo de transición del flujo molecular a la difusión, la forma puede ser decisiva en un arreglo de alambre caliente en el que se utilice un alambre muy delgado. Cuando, bajo condiciones idénticas, el grueso del alambre aumenta considerablemente, la difusión de moléculas gaseosas se convierte - en el factor determinante de velocidad del proceso y entonces la cantidad de ma- terial depositado es prácticamente independiente del área superficial del alam- bre ¹⁶.

El intervalo de difusión merece especial atención por la razón de que en la mayoría de los experimentos de transporte que serán descritos adelante, la difusión es el paso controlante. Esto significa que se establece un equilibrio con las sustancias sólidas iniciales y con los sólidos transportados.

La observación ha demostrado frecuentemente que en el correspondiente intervalo de presión, la velocidad de transporte está determinada por la difusión. Esto es cierto por ejemplo, para el transporte en alambre caliente de Zr con Yo-

do¹⁷ y para el transporte en el reactor simple (Fig. 3) con el que las siguientes reacciones se efectuaron en un intervalo de presión de 0.03 atmósferas a 1 atmósfera y a temperatura media entre 400 y 1000°C:



Basados en la experiencia con más reacciones de transporte, se encuen-

tra que bajo las condiciones experimentales mencionadas, la difusión es determinante de la velocidad.

1.4.2 La velocidad de reacción

Además del gas en movimiento, un pre-requisito para el transporte de sólidos es que la composición del gas en el material sólido inicial, difiera de la composición en el producto final. La posibilidad de tal diferencia puede ser explicada a partir de la termodinámica. En casos extremos la reacción heterogénea se efectúa tan rápidamente que se establece el equilibrio en el material sólido y el movimiento del gas se convierte en el paso más lento. Es válido decir que para las reacciones de transporte mencionadas anteriormente, esto es cierto bajo las condiciones estipuladas y sólo en un reducido número de reacciones se ha encontrado que la velocidad de transporte es considerablemente menor que la calculada suponiendo que la difusión es el paso controlante. El caso más importante es la reacción de Boudouard en la que se examina el transporte de Carbono:



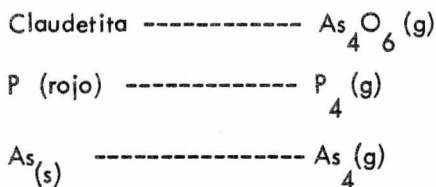
Esta investigación¹⁸ se efectuó en un reactor de cuarzo, de 8 milímetros de diámetro interior y 200 milímetros de longitud. Un gramo de Carbono grado espectroscópico se calentó al alto vacío a 1100°C con una presión inicial del CO₂ de 0.1 atm. a temperatura ambiente y en 45 horas de transporte se logró aproximadamente la reacción de 1 mg. de Carbono en una longi-

tud de transporte de 15 centímetros.

El transporte de Carbono era detectable bajo estas condiciones, pero fue 100 veces más lento que lo esperado para un proceso en el que la difusión sea el paso determinante; por lo que se concluye que la velocidad de la reacción fue el paso más lento.

En el caso de sustancias sólidas, existe una fuerte relación entre la capacidad de reacción y la volatilidad. Para ambas, la energía de activación es la requerida para romper la estructura en bloques individuales. Existen relaciones empíricas que relacionan la volatilidad y las estructuras, algunas de las cuales se mencionan líneas abajo de este párrafo.

La mayor parte de las sustancias tienen coeficientes de volatilidad cercanos a 1, o sea, sus superficies se comportan como si estuvieran cubiertas con vapor saturado. La cantidad de vapor es función de la presión de saturación y de la cinética del gas, y consecuentemente los coeficientes de volatilidad son bajos especialmente cuando en la transición del estado sólido al gaseoso o viceversa, deben romperse uniones estables entre átomos. Esto es, por ejemplo, el caso de las estructuras siguientes:



Lo mismo es cierto de la velocidad con que se establece el equilibrio heterogéneo: en el caso del equilibrio de la reacción (1-31) la baja velocidad de reacción puede también explicarse por medio del alto valor de la energía necesaria para romper la molécula de CO.

Situaciones similares se encuentran en el transporte de nitruros debido a la alta estabilidad de la molécula de N_2 .

Estas consideraciones son indicativas de casos excepcionales, en los que el efecto del transporte está determinado por la velocidad de la reacción heterogénea. Esto es especialmente cierto para experimentos a temperaturas medias y altas; si se usan bajas temperaturas naturalmente se encontrarán inhibiciones en las reacciones más frecuentemente.

El transporte de Zirconio con el método del Yodo puede citarse como un ejemplo. Si la temperatura del material metálico inicial es solamente $285^{\circ}C$, la velocidad de transporte del Zr al alambre depende del área superficial y de la reactividad del material crudo¹⁹. El significado de la velocidad de reacción en el Zr crudo es evidente también por el hecho de que el transporte llega hasta un máximo y un mínimo. Este fenómeno no ha sido aún completamente comprendido pero se sabe que la temperatura baja, en la que el ZrI_4 es relativamente volátil, se forma en una reacción metaestable y que su concentración en la fase gaseosa aumenta primero al aumentar la temperatura.

Al aumentar aún más la temperatura se forman los yoduros más estables y

menos volátiles y cubren la superficie del metal al mismo tiempo que separan al agente transportante de la fase gaseosa de tal manera que el producto transportado disminuye. Cuando se alcanza esta temperatura, en la que los yoduros se desproporcionan en Zr y ZrI_4 , la reactividad del material inicial aumentará y el contenido de yoduro en la fase gaseosa aumentará con el incremento consecuente en la cantidad de producto transportado²⁰.

1.4.3 Relación entre difusión y velocidad de reacción

Si las reacciones de transporte se efectúan en el intervalo de temperatura medio, se observa que la difusión es el paso más lento solamente a presiones totales altas y que cuando la presión se disminuye la velocidad de difusión aumenta. Disminuyendo la presión, la velocidad de difusión puede ser tan grande que la reacción heterogénea se convierte en el paso más lento, y el efecto del transporte se vuelve entonces menor a presiones más bajas de las calculadas suponiendo que la difusión controla. Si por otra parte, se continúa aumentando la presión, la convección térmica se vuelve importante para el movimiento del gas y el efecto excederá el valor calculado para la difusión. En la Figura No. 10 se muestra la dependencia hipotética del transporte relativo Q , sobre la presión total. En este caso Q es el transporte experimental entre el calculado suponiendo la difusión como paso controlante.

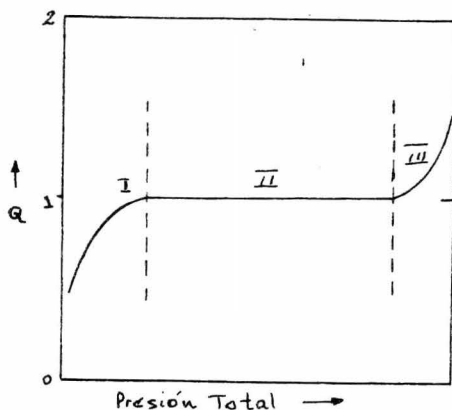
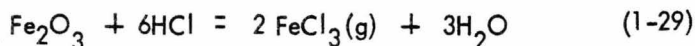


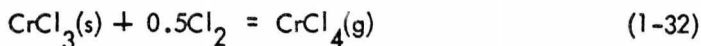
Fig. 10: Dependencia del transporte con la presión total.

Estas consideraciones han sido verificadas experimentalmente con la siguiente reacción:



El transporte de Fe_2O_3 de acuerdo a esta ecuación y efectuado en un reactor cerrado a presión total igual a 0.04 atm, corresponde al cálculo basado en la suposición de difusión controlante. A menores presiones (0.004 y 0.0004 atm.) se observó que el transporte era mucho menor que el calculado²¹.

La influencia de la presión total en el CrCl_3 transportado de acuerdo a la ecuación (1-32) ha sido examinada con detalle por Doerner²², quien estableció el equilibrio de la manera siguiente:



La corrida experimental duró 20 horas, la distancia de transporte fue de 15 centímetros y la cantidad transportada fue de 3 a 30 miligramos para 0.7 gramos de alimentación de CrCl_3 ; la temperatura fue de 500 a 400°C.

La Figura No. 11 muestra los resultados, que comparados con la Figura 10, satisfacen lo esperado. La altura (área II) de la curva Q - P cae en un factor de 0.6 y esto puede ser explicado por la incertidumbre de la aproximación del coeficiente de difusión tomado como $D = 0.05 \text{ cm}^2/\text{seg}$ (273°K, 1 atm). Puede entonces tenerse la certeza de que el transporte de CrCl_3 a presiones totales entre 0.2 y 4 atmósferas puede calcularse bajo la condición de que la difusión se efectúa entre los espacios en los que se establece el equilibrio. Aún a presión total de 0.01 atm., los resultados de los cálculos con $Q = 0.27$ darían una buena aproximación.

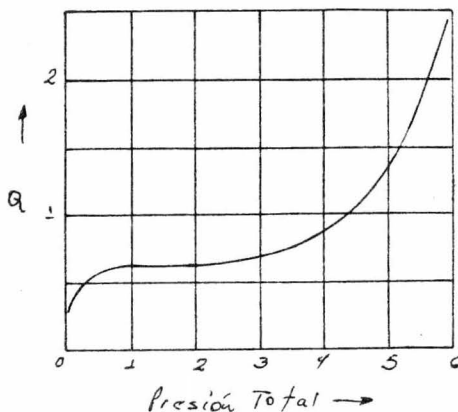


Fig. 11: Transporte de CrCl_3 en presencia de Cl_2

Puede esperarse en general, que el intervalo de difusión (Fig. 7, II) se puede extender a presión más baja aumentando la temperatura. También es posible expandir el intervalo de difusión aumentando la cantidad de material sólido o con otras dimensiones de reactor, especialmente si se logra una longitud de difusión estrecha.

1.5 CALCULO DEL TRANSPORTE EN EQUILIBRIO HETEROGENEO

En la sección precedente se estableció que en experimentos de reacciones con transporte químico, el caso especial en el que el gas en movimiento entre los espacios de equilibrio debe considerarse como el paso controlante, es de gran importancia.

El equilibrio heterogéneo puede diferir en su transporte en varias potencias de 10. La exactitud de estos cálculos depende de las condiciones y errores pequeños son poco importantes debido a que pueden ser compensados por pequeñas variaciones en los procedimientos experimentales.

1.5.1 Métodos de flujo

El flujo en experimentación es el más fácil de percibir y puede ser calculado con bastante exactitud; tal es el caso de mediciones de equilibrio usando el método del gas de transporte. Las siguientes deducciones se refieren al transporte de material de la Figura No. 1 con un gradiente de temperatura $T_2 - T_1$ para la reacción en la que se introduce B, gas puro:

De la ecuación:



Una reacción secundaria se efectúa a T_2 al mismo tiempo que la reacción en sentido contrario a T_1 . Bajo estas condiciones, las siguientes relaciones se establecen para antes y después de la reacción:

$$n_B(\text{in}) = n_B(1) + \frac{k}{i} n_C(1) = \frac{k}{i} n_C(2)$$

Para cada mole de B que se introduce, cierta cantidad de A reacciona a T_2 y está dada por:

$$\frac{i}{i} \cdot \frac{n_C(2)}{n_B(\text{in})}$$

La cantidad de A que es transferida del sistema por el gas a temperatura T_1 es:

$$\frac{i}{i} \cdot \frac{n_C(1)}{n_B(\text{in})}$$

La cantidad de material sólido n_A depositada a la temperatura T_1 es la diferencia:

$$\frac{n_A}{n_B(\text{in})} = \frac{i}{i} \cdot \frac{n_C(2)}{n_B(\text{in})} - \frac{i}{i} \cdot \frac{n_C(1)}{n_B(\text{in})} = \frac{i}{i} \cdot \frac{\Delta n_C}{n_B(\text{in})} \quad (a)$$

La conversión de cantidades molares a unidades de presión, a una presión total constante que prevalece en el sistema de flujo, lleva a la expresión (b), en donde P_C es la presión de equilibrio:

$$\frac{n_C}{n_B \text{ (in)}} = \frac{P_C}{P_B \text{ (in)}} \cdot \frac{1}{1 - \left[P_C/P_B \text{ (in)} \right] - \left[i - k/i \right]} \quad (\text{b})$$

Combinando (a) y (b) se obtienen las cantidades transportadas de A.

Si la reacción se efectúa sin cambio en el número de moles, o sea, $i = k$, la expresión en paréntesis rectangular es igual a 1.

Frecuentemente $P_C \ll P_B$, por lo que esta expresión en paréntesis puede igualarse a 1 a pesar de los cambios en las cantidades molares. Con esta simplificación, la cantidad transportada de A se obtiene como:

$$n_A = \frac{i}{i} \cdot \frac{\Delta P_C \cdot n_B \text{ (in)}}{P_B \text{ (in)}} \quad (\text{c})$$

Si se escogen las temperaturas T_1 y T_2 y la presión total P igual a $P_B \text{ (in)}$, las presiones parciales de equilibrio $P_C(1)$ y $P_C(2)$ se obtienen de las constantes de equilibrio $K_p(1)$ y $K_p(2)$, de tal manera que los valores de las cantidades - desde (a) hasta (c) se pueden encontrar fácilmente.

Los cálculos son básicamente los mismos cuando una mezcla de B y C, en vez de puro B se introduce en la cámara de reacción.

1.5.2 Métodos de difusión

En la práctica se ha encontrado favorable trabajar con reactores cerrados, en los que la difusión es el factor determinante. Entonces las consideraciones tomadas son las del caso más frecuente y simple: aquél en el que la difusión se efectúa a lo largo del eje X.

La ecuación general anotada con anterioridad será nuevamente la base para las deducciones:

$$iA_{(s,l)} + kB_{(g)} = jC_{(g)} \quad (1-1)$$

La sustancia sólida A debe transportarse desde el lugar en donde la temperatura es T_2 hasta aquél en que la temperatura es T_1 . Si se conoce el número de moles del componente que emigra, entonces el número de moles de la sustancia A que ha sido transportada puede obtenerse estequiométricamente:

$$n_A = \frac{i}{k} n_B = \frac{i}{j} n_C \quad (d)$$

1.5.2.1 Fase gaseosa con dos componentes

Si la reacción heterogénea se efectúa con cambio en el número de moles ($j \neq k$), entonces se requiere una presión total constante en todo el reactor. Esto dará lugar a un flujo total de la masa gaseosa y se tendrá un régimen de flujo combinado.

Si:

n_B, n_C = Número de moles de sustancia B o C que emigran del lugar 2 al 1 por difusión y flujo.

c_B, c_C = Concentración en moles/cm³

D = Coeficiente de difusión en cm²/seg para la mezcla gaseosa A + B bajo condiciones experimentales.

q = Sección transversal de la longitud de difusión en cm²

s = Longitud de la trayectoria de difusión en cm

t = Tiempo de experimentación en seg.

Entonces, el número de moles de gas transportado será:

$$n_B = Dqt \cdot \frac{dc_B}{ds} \cdot \frac{k(c_B + c_C)}{j \cdot c_B + k \cdot c_C} \quad (e)$$

$$n_C = Dqt \cdot \frac{dc_C}{dc} \cdot \frac{j(c_B + c_C)}{j \cdot c_B + k \cdot c_C} \quad (e')$$

La dirección de la difusión se indica generalmente por el signo en la ecuación, pero para los propósitos del presente trabajo no será necesario. El tercer término en las ecuaciones se refiere al flujo; y para reacciones que no involucran cambio en el número de moles ($k = j$), es igual a 1. Sin incurrir en error considerable, este factor de flujo puede igualarse a 1 en reacciones con cambio en el número de moles si los cálculos se hacen con la ecuación (e) para

el caso $c_B < c_C$ y con la ecuación (e') para $c_C \leq c_B$.

Convirtiendo concentraciones a presiones, con el factor de flujo igual a 1 y con $P_C(2) - P_C(1) = \Delta P_C$, se obtiene:

$$n_C = \frac{Dqt}{sRT} \cdot \Delta P_C \text{ (moles)} \quad (f)$$

Combinando este resultado con la ecuación (d), se encuentra la cantidad de sustancia A transportada:

$$n_A = \frac{i}{I} \cdot \frac{Dqt}{sRT} \cdot \Delta P_C \text{ (moles)} \quad (f')$$

En las anteriores expresiones, T es la temperatura ($^{\circ}\text{K}$) en la longitud de difusión y R es la constante universal de los gases ($82 \text{ cm}^3 \text{ atm } ^{\circ}\text{K}^{-1}$); $P_C(2)$ y $P_C(1)$ son las presiones parciales (atm) en los lugares 2 y 1 respectivamente. Para el cálculo del transporte en condiciones experimentales dadas, es necesario también conocer los coeficientes de difusión D y las presiones de equilibrio $P_C(1)$ y $P_C(2)$.

Los coeficientes de difusión D_0 para $\sum P_0 = 1$ y $T_0 = 273^{\circ}\text{K}$ son conocidos para varias parejas de gases²³ y un resumen de ellos se da en la Tabla No. 3:

| Pareja Gaseosa | | D_0 ($\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$) |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| H_2 | + O_2 | 0.70 |
| | H_2O | 0.69 |
| | CO | 0.65 |
| | CH_4 | 0.63 |
| | Br_2 | 0.56 |
| | CO_2 | 0.54 |
| | CS_2 | 0.37 |
| | CCl_4 | 0.30 |
| | N_2, O_2 o Aire + | H_2O |
| Hg | | 0.11 |
| I_2 | | 0.07 |
| CCl_4 | | 0.06 |
| CO_2 | + H_2O | 0.13 |

Tabla 3: Coeficientes de Difusión D_0 para
 $\sum P_0 = 1 \text{ atm}$ y $T_0 = 273^\circ \text{ K}$

Basados en coeficientes de difusión conocidos, pueden aproximarse valores para parejas de gases no investigadas. Además pueden obtenerse a partir de los diámetros de las moléculas. Bajo ciertas condiciones experimentales

(T, ΣP), pueden calcularse valores del coeficiente de difusión con la siguiente reacción semi-empírica:

$$D = D_0 \cdot \frac{\Sigma P_0}{\Sigma P} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.8} \quad (g)$$

Combinando las ecuaciones (d), (f) y (g), se obtiene la siguiente expresión para el número de moles de A transportado:

$$n_A = \frac{i}{i} \frac{\Delta P_C}{\Sigma P} \cdot \frac{D_0 \Sigma P_0 T^{0.8} q t}{T_0^{1.8} s R} \quad (h)$$

En el caso de una reacción sin cambio en el número de moles, las presiones parciales de equilibrio son directamente proporcionales a la presión total -- cuando no existe ningún gas inerte, ya que $\Delta P_C / \Sigma P$ es constante. Bajo las condiciones experimentales dadas, el transporte es independiente de la presión total mientras se opere en el intervalo de difusión.

La expresión (h) puede simplificarse más, a costa de la exactitud, usando el valor promedio $D_0 = 0.1 \text{ cm}^2/\text{seg}$ y $T = 273^\circ\text{K}$, P_0 igual a 1 atm para sistemas libres de hidrógeno:

$$n_A = \frac{i}{i} \frac{\Delta P_C}{\Sigma P} \frac{T^{0.8} q t'}{s} 1.8 \times 10^{-4} \text{ (moles)} \quad (i)$$

Las presiones de equilibrio $P_C(1)$ y $P_C(2)$ se calculan a partir de las -- constantes de equilibrio, para las que la presión total ΣP permanece cons-- tante a lo largo del reactor. Esto puede resumirse de la siguiente manera: de

$K_p(1)$ y $P_B(1)$ se obtiene $P_C(1)$. Después se determina la dependencia de las presiones parciales $P_C(1)$ o $P_B(1)$ sobre la presión total $\sum P(1)$ y lo mismo debe hacerse para T_2 .

Para cada presión total deseada $P(1) = P(2)$ se pueden encontrar las presiones parciales correspondientes $P_B(1)$, $P_B(2)$, $P_C(1)$ y $P_C(2)$.

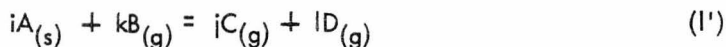
Si se conoce el volumen de los reactores de difusión, pueden calcularse las cantidades de las sustancias que deberán ponerse en la cámara de reacción.

1.5.2.2 Equilibrio heterogéneo con más de dos sustancias gaseosas.

Los sistemas discutidos contenían las sustancias $A_{(s,l)}$, $B_{(g)}$ y $C_{(g)}$. De acuerdo con la Regla de las Fases, hay dos grados de libertad en cada uno de los espacios de equilibrio: el contenido del reactor y la temperatura de reacción.

Bajo estas condiciones, los valores de todas las presiones de equilibrio, se determinan automáticamente debido a que en el transporte la difusión debe efectuarse en dos lugares de equilibrio.

Si más de dos componentes gaseosos están presentes, se da una reacción del tipo:



Entonces los primeros dos, de los tres grados de libertad a la mano, serán el contenido del reactor y la temperatura. La condición de que debe esta-

blecerse el equilibrio en la sustancia sólida en este caso no es un factor: las presiones de equilibrio son variables de acuerdo a la ley de acción de masas y se establece un estado estacionario dependiente de la difusión.

Si se carga un reactor con la sustancia sólida A, y una cantidad conocida de B, las presiones de equilibrio para la reacción entre A y B se pueden calcular para las cámaras separadas a T_1 (o T_2) de tal manera que la presión total sea igual en ambas y cuando la pared hipotética que separa ambas cámaras se quita, el transporte comienza. En el cálculo con esta pared hipotética, se ha introducido la condición de que no hay equilibrio entre las fases sólida y gaseosa; entonces la estequiometría entre los productos gaseosos es:

$$P_C/P_D = i/1$$

Esta relación puede perturbarse debido a la difusión, pero sin destruir la base de que las fases gaseosa y sólida estén en equilibrio.

En este reactor se establece un estado estacionario caracterizado por el hecho de que en una reacción heterogénea tanta sustancia es usada (o producida), como introducida (o separada) por difusión. El transporte de A debe efectuarse en el mismo grado independientemente de que se haya calculado la ecuación (f') con P_B , P_C o P_D ; por lo que la siguiente ecuación debe ser válida:

$$\Delta P_B \frac{D_B}{k} = D_C \frac{1}{i} \Delta P_C = D_D \frac{1}{1} \Delta P_D \quad (i)$$

En donde D_B , D_C y D_D son los coeficientes de difusión de los gases B, C y D en la mezcla gaseosa. Esta consideración es válida solamente para una reacción sin cambio en el número de moles: $k = j + 1$. De otra manera, deberá considerarse el flujo completo de gas.

Bajo circunstancias normales, los coeficientes individuales de difusión no se encuentran a la mano. Se obtienen resultados con suficiente aproximación al asumir que la difusión, sin cambio en las presiones de equilibrio, empieza después de quitar la pared hipotética y entonces se usa un valor promedio para este propósito.

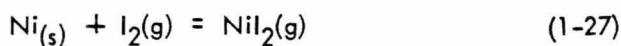
Si las presiones de equilibrio sobre el material sólido y los coeficientes binarios de difusión se conocen en función de la temperatura, y si las condiciones experimentales se escogen de tal manera que no se comete apreciable error despreciando la convección térmica y la difusión térmica, puede afirmarse la buena aproximación del cálculo del transporte para el caso de sistemas con más de dos componentes gaseosos. Existe una deducción teórica hecha por Lever y Mandel ²⁴.

1.5.2.3. Transporte simultáneo a través de varios equilibrios

En el transporte de una sustancia sólida pueden involucrarse varios equilibrios. Con la ayuda de un ejemplo, se tratará el caso en el que se tienen dos grados de libertad, de tal manera que después de seleccionar el volumen del reactor y la temperatura, todos los valores de las presiones de equilibrio sobre

los sólidos estarán automáticamente determinadas:

En un reactor que contiene Níquel y Yodo, el Níquel es transportado hacia una zona más caliente ²⁵. Los siguientes equilibrios son decisivos:



Si las condiciones experimentales constantes de la ecuación (f') se incluyen en el factor F , se obtiene la cantidad transportada de Níquel:

$$n_{\text{Ni}} = D_{\text{NiI}_2} \cdot \Delta P_{\text{NiI}_2} \cdot F = D_{\text{I}_2} \cdot \Delta P_{\text{I}_2} \cdot F + \frac{1}{2} D_{\text{I}} \cdot \Delta P_{\text{I}} \cdot F$$

El flujo de gas resultante del cambio en el número de moles y que está relacionado con la difusión, no ha sido tomado en cuenta ya que es insignificante cuando ΔP_{NiI_2} se usa para cálculos del transporte, ya que $P_{\text{NiI}_2} < P_{\text{I}_2} < P_{\text{I}}$.

1.5.3 Movimiento gaseoso por convección térmica

A no muy bajas presiones, el movimiento gaseoso puede dar lugar a un transporte considerable por convección. Esto se explicará con la ayuda de la Figura No. 12.

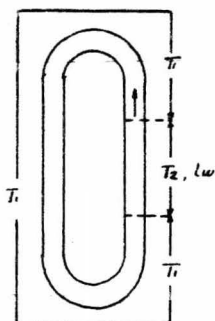


Fig. 12: Representación esquemática para el movimiento del gas por convección.

El reactor tubular se mantiene a la temperatura T_1 con la excepción de una corta sección de longitud l_w , la cual se calienta hasta una temperatura T_2 y la diferencia en densidad gaseosa entre la parte fría y la caliente causa el burbujeo. La trayectoria total que el gas recorre tiene una longitud l y el volumen del gas de viscosidad η que fluye a través de la sección transversal de un reactor de radio r en la unidad de tiempo se obtiene de la ecuación de Hagen/Poiseville:

$$V = \frac{r^4 \pi \Delta P}{8 \eta l} \quad \text{cm}^3/\text{seg.} \quad (k)$$

La diferencia de presión P viene de la diferencia en fuerza por unidad de área entre el final de la sección caliente y la sección fría del reactor. Si m_1 y m_2 son las cantidades del gas a T_1 y T_2 respectivamente, M su peso molecular y presión total P , tenemos:

$$P = \frac{(m_1 - m_2) (981)}{r^2 \pi} \quad \text{g/cm seg}$$

Y:

$$m_1 - m_2 = \frac{l_w r^2 P M}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{g cm/seg}^2$$

Y con esto se obtiene:

$$V = \frac{r^4 \pi l_w P M 981}{8 \eta l r} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{cm}^3/\text{seg} \quad (1)$$

O también:

$$V = \frac{4.7 r^4 l_w P M}{\eta l} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{cm}^3/\text{seg} \quad (1')$$

Para η en g/cm seg; r en cm y P en atm.

Si se representa el número de moles del gas B que fluye hacia una zona más caliente como n_B (in), se obtiene con $n = PV/RT$ que:

$$n_B \text{ (in)} = P_B^2 \text{ (in)} \left[\frac{4.7 r^4 l_w M_B t}{RT \eta l} \right] \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (m)$$

Combinando esta ecuación con la del método de flujo (c), puede calcularse la cantidad transportada:

$$n_A = \frac{i}{i} P_C \cdot P_B \text{ (in)} \left[\frac{4.7 r^4 l_w M_B t}{RT \eta l} \right] \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (n)$$

Deberá notarse que el transporte por difusión (h) es proporcional a $1/P$,

mientras que el transporte por convección térmica es proporcional a P . Consecuentemente, el transporte de material en reactores cerrados es básicamente -- causado por difusión a bajas presiones y por convección térmica a altas presiones.

En la práctica, se trabaja en ocasiones con sistemas menos fáciles que -- el representado en la Figura 12; podría trabajarse, por ejemplo, con ampollas como las de la Figura 5 y en tales casos se recomienda que la expresión en pa-- réntesis rectangular de la ecuación (n) sea obtenida empíricamente como una -- constante del reactor usando una reacción química de transporte ya conocida.

Si se desea trabajar en un intervalo de presión en donde la difusión y la convección contribuyan más o menos de la misma manera al transporte, el flujo de gas deberá ser determinado empíricamente en función de la presión.

REFERENCIAS:

1. R. Bunsen, J. Prakt. Chem. 56,53 (1852).
2. H. Sainte - Claire Deville, Ann. 120,176 (1861).
3. L. Troost and P. Hautefeuille, Ann. Chem. Phys. (5), 7, 452 (1876).
4. A. E. van Arkel, Metallwirtschaft 13,405 (1934). Cf. the references cited in Section 3.1.1.
5. A. E. van Arkel and J.H. de Boer, Z. anorg. u. allgem. Chem. 148, 345 (1925).
6. W. Biltz, W. Fischer, and R. Juza, Z. anorg.u.allgem. Chem. 176, 121 (1928).
7. P. Gross, in Proc. Symposium on Refining of Non-Ferrous Metals, 1950, Growther and Goodman, London.
8. Schafer and K. Etzel, unpublished data (1952).
9. W. Fischer and R. Gewehr, Z. anorg.u.allgem. Chem. 209, 17 (1932).
10. H. Schäfer and K. Etzel, Z. anorg.u.allgem. Chem. 291, 294 (1957).
H. Schäfer and K. Etzel, Z. anorg.u.allgem. Chem. 301, 137 (1959).
11. H. Schäfer and B. Morcher, Z. anorg.u.allgem. Chem. 290, 279 (1957).
12. E. Sibbing and H. Schäfer, unpublished data (1960); H. Schäfer and L. Zylka, unpublished data (1962).
A. J. Moulson and J. P. Roberts, Trans. Faraday Soc. 57,1208 (1961).
13. Z.M. Shapiro, cited in B. Lustman and F. Kerze, The Metallurgy of Zir-

- conium", McGraw-Hill, New York, 1955.
14. C.P. Kempter and C. Alvarez Tostado, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 290,238 (1957).
 15. R.F. Rolsten "Iodide Metals and metal Iodides", Wiley, New York, -- 1961.
A.C. Loonam, *J. Elektrochem. Soc.* 106,238 (1959).
 16. Z.M. Shapiro ⁽²³⁾, p. 162.
 17. W. Morawietz, *Z. Elektrochem.* 56,407 (1959).
Z.M. Shapiro ⁽²³⁾, p. 173.
 18. H. Schafer and J. Tillack. Unpublished data (1958).
 19. Z.M. Shapiro, cited in B. Lustman and F. Kerze, "The Metallurgy of Zirconium", McGraw-Hill, New York, 1955.
 20. Z.M. Shapiro, cited in B. Lustman and F. Kerze, "The Metallurgy of - Zirconium", McGraw-Hill, New York, 1955.
 21. H. Shafer, H. Jacob, and K. Etzel, *Z. anorg.u.allgem.* 286,27 (1956).
 22. H.A. Doerner, U.S. Bur. Mines Tech. Paper 577, (1937).
 23. K. Jellinek, "Lehrbuch der physikalischen Chemie", Enke, Stuttgart, 1928.
 24. R.E. Walker and A.A. Westenberg, *J. Chem. Phys.* 29,1139 (1958); - 29,1147 (1958); 31,519 (1959); 32,436 (1960).
 25. H. Schäfer, H. Jacob, and K. Etzel, *Z. anorg.u.allgem. Chem.* ---- 286,42 (1956).

2. - EL TRANSPORTE DE SUSTANCIAS SOLIDAS Y SUS APLICACIONES ESPECIALES

2.1 GENERALIDADES.

En este capítulo se pretende dar una idea de la variedad de las reacciones con transporte químico y si no se hacen restricciones adicionales las ecuaciones son bastante acertadas.

Las abreviaturas que se indican en las reacciones son las siguientes:

Str = Transporte en una corriente de gas.

R = Transporte en un tubo cerrado; el flujo de gas se debe a la difusión y parte a la convección térmica.

Gl = Método del filamento radiante (encendido); el gas fluye por difusión y parte debido al flujo molecular.

Se indican las temperaturas y dirección del transporte.

Los datos inciertos de temperatura se encuentran entre paréntesis.

Algunas de las observaciones a continuación no son tratadas como transporte bajo condiciones óptimas. Es recomendable para realizar experimentos de

transporte optimizar la eficiencia del procedimiento con ayuda de las relaciones teóricas.

2.1.1. Elementos que se transportan de $T_1 - T_2$

El proceso Mond-Langer ¹ utiliza la reversibilidad de la reacción de formación del tetracarbonilo de Níquel para la preparación de Níquel puro. El polvo de Níquel crudo finalmente dividido que se obtiene de su mineral, se trata con CO en un reactor. La temperatura es del orden de 45 a 50°C y la presión atmosférica. Inmediatamente el gas, el cual contiene $Ni(CO)_4$ se transporta a una torre en donde se descompone en Níquel y monóxido de carbono a una temperatura de 180 a 200° C, el ciclo del gas toma alrededor de un minuto. Este es un ejemplo perfecto de la aplicación técnica de una reacción con transporte químico.



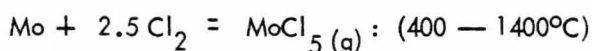
Langmuir ² observó el transporte de Tungsteno en presencia de pequeñas presiones de Cloro, colocando dos alambres a alta temperatura por medio de una corriente eléctrica.



El Tungsteno emigró del alambre frío al caliente, el mismo proceso se realiza cuando un alambre de Tungsteno de diámetro desigual se "igual" por calen-

tamiento de resistencia en una atmósfera de WCl_6 ; el Tungsteno se transporta del alambre grueso, de las partes frías al delgado de las partes calientes de acuerdo con la ecuación anterior (2-2).

El Molibdeno también se puede transportar por el método del alambre caliente por medio de su cloruro. Para muchos metales los cloruros son muy estables para usarse en una reacción de transporte.



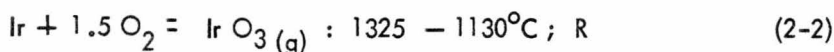
En forma similar se transportan y purifican los elementos Ni, Cu, Fe, Cr, Se, Ti, Hf, Th, V, Nb, Ta y U.

2.1.2 Elementos que se transportan de $T_2 - T_1$

2.1.2.1 Formación y descomposición de compuestos endotérmicos

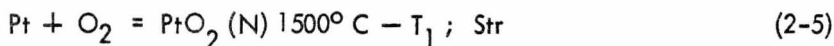
Los compuestos gaseosos que se forman en una reacción endotérmica de un metal sólido (o líquido) y un gas puede dar origen a un transporte de metal a las zonas frías.

El Iridio se transporta en presencia de Oxígeno, su reacción



Para evitar la formación de IrO_2 se deben elegir temperaturas suficientemente altas y presiones de Oxígeno no muy elevadas.

Otro ejemplo es la evaporación de Platino en atmósfera de Oxígeno y es como sigue:

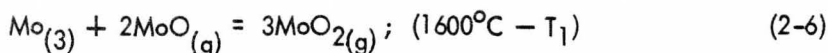


Troost y Hautefeuille³ realizaron observaciones del transporte de Platino en presencia de Cloro ($1400^\circ\text{C} - T_1$). Bajo ciertas condiciones, se puede obtener este transporte, en una pequeña ampollita de cuarzo, se colocan Platino y Cloro (1 atm y 20°C), calentando por una hora en la flama del mechero. También se puede esperar que en atmósfera de Cloro y temperaturas 1000°C sean transportados el Rutenio, Rodio y Paladio.

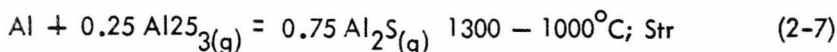
2.1.2.2 Reacciones de desproporción

Una reacción de equilibrio tiene propiedades de transporte cuando una sustancia gaseosa se desproporciona formando un elemento sólido (o líquido) y un compuesto gaseoso de alta oxidación. Si la reacción se escribe en la forma convencional con la sustancia sólida a la izquierda, entonces la entropía de la reacción es positiva. De acuerdo con lo anterior un transporte significativo se puede esperar de los valores de las entalpías de la reacción de $T_2 - T_1$ las cuales son positivas.

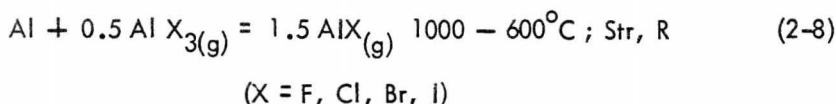
Cater, Planter y Guilles⁴ estudiaron el transporte de Molibdeno que contenía MoO_2



Atrae la atención el transporte de Aluminio con ayuda de compuestos de Al (I). Comprobado por los trabajos de Klemm y colaboradores⁵ la existencia de sulfuros gaseosos de Al (I) esta reacción podría ser importante en la purificación de Aluminio.

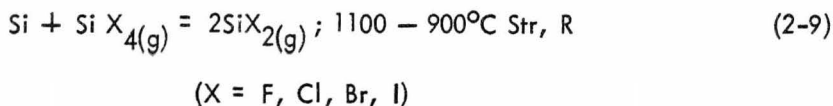


Muchas investigaciones se han efectuado para estudiar el transporte de Aluminio vía subhaluros. El transporte de Aluminio vía $\text{AlCl}(\text{g})$ se realiza igualmente bien entre (1000 - 600°C) la reacción es la siguiente:



El transporte de Si también se realiza con los fluoruros, como con los cloruros, bromuros y yoduros, la importancia de la técnica experimental es interesante en el sistema cloruro, ya que si escogemos el arreglo de flujo en un sistema abierto, es posible en fuertes gradientes de temperatura transportar de la zona caliente, una considerable cantidad de SiCl_2 hacia la zona fría sin desproporción.

El Silicio se transporta en una corriente de tetrahloruro de Silicio de temperaturas de alrededor de 1000°C. Estudio del equilibrio indican que la formación de dihaluro es crítica.

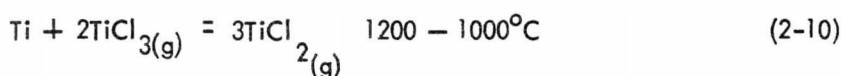


El transporte de Si también se realiza con los fluoruros como son los bromuros y yoduros, la importancia de la técnica experimental es interesante en el sistema cloruro, ya que si escogemos el arreglo de flujo en un sistema abierto, es posible en fuertes gradientes de temperatura transportar de la zona caliente, una considerable cantidad de SiCl_2 hacia la zona fría sin desproporción.

A bajas temperaturas se combina con SiCl_4 para formar Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 ..
 $\cdot\cdot \text{Si}_n \text{Cl}_{2n+2}$

Usando un tubo de transporte cerrado que tenga un gradiente de temperatura de solamente $T_2 - T_1$ se previenen tales complicaciones.

El Titanio se obtiene en forma excepcionalmente pura cuando se le transporta a un filamento caliente por el método yoduro ($T_1 - T_2$) es posible cuando se utiliza la desproporción del dicloruro, bajo condiciones experimentales elegidas, la presión parcial del TiCl_4 se puede despreciar.



Lee⁶ reporta la observación cualitativa del transporte de Cr, Fe, Ge, Si, Ti y Zr en corrientes de sus cloruros a bajas presiones (1 mmHg) y temperaturas de 1000°C .

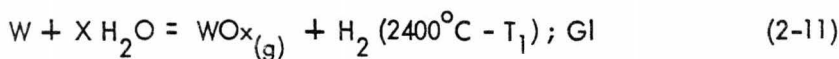
2.1.2.3 Transporte de un metal con vapor de agua

Los metales nobles como Platino e Iridio son transportables en presencia de Oxígeno de 1 atm, de presión vía sus volátiles óxidos endotérmicos.

Los metales menos nobles como el Tungsteno y Molibdeno, muestran que la reacción de equilibrio se inclina en favor del óxido para cambiar el equilibrio en la dirección deseada.

El Tungsteno se puede transportar en presencia de vapor de agua. Si un bulbo se llena con un gas inerte (Argón) conteniendo huellas de agua, la reacción se llevará a cabo en el filamento caliente de Tungsteno.

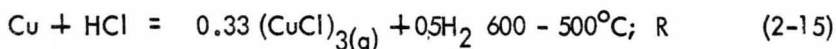
El Tungsteno emigra de la parte caliente a la menos caliente del filamento.



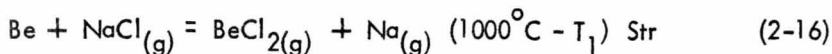
En bulbos que no contengan gas inerte el Tungsteno emigrará hacia la pared de cristal en forma similar.

2.1.2.4 Transporte de metales con ácido clorhídrico o cloruro volátiles

Ejemplos característicos del transporte de metales con ácido clorhídrico son:

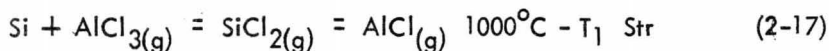


Las reacciones de transporte con cloruros se pueden considerar como variaciones de aquéllas que se realizan con ácido clorhídrico. Estas reacciones de transporte con NaCl gaseosos y otros cloruros para la purificación de Berilio, Titanio, Vanadio y Uranio.



Otros haluros se podrían tomar en consideración como un medio de transporte en lugar del NaCl_(g)

Los haluros de fácil volatilidad y metales no muy activos, Zinc, Cadmio y Mercurio en muchas situaciones ofrecen ventajas, finalmente las reacciones de transporte con cloruro de Aluminio son también interesantes:



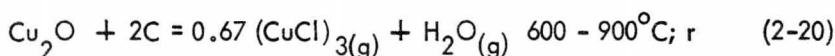
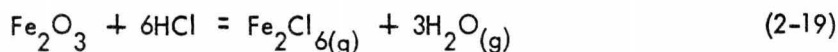
La abundancia de posibilidades que se pueden formular para el transporte de metales con haluros, indica claramente lo valioso que es el particular.

2.1.3 Oxidos que se transportan de T₁ - T₂

Los óxidos a menudo pueden ser transportados con HCl.

Si el transporte se lleva a cabo hacia la zona más caliente se debe seleccionar una reacción exotérmica la cual, al mismo tiempo debe tener una entropía de reacción negativa o al menos muy pequeña. En particular en el análisis

de estas reacciones debe tomarse en cuenta que el cloruro gaseoso intermediario es polimolecular, lo cual indica que el proceso se lleva a cabo con disminución en el número de moles. Estas condiciones son satisfactorias por ejemplo por la reacción (2-19) a temperaturas entre 300 y 400°C, esta reacción no ha sido investigada extensivamente, al menos a lo que se refiere a sus propiedades de transporte. Otro ejemplo de transporte de óxidos es el caso del óxido cuproso - Cu_2O el cual se transporta de acuerdo con la reacción (2-20).



2.1.4 Oxidos que se transportan de $T_2 - T_1$

2.1.4.1 Transporte del óxido en presencia de Oxígeno

Un ejemplo de reacciones de este tipo es la volatilización del Cromo y - óxido de Cromo (II) en presencia de Oxígeno se ha observado a temperaturas de 1000°C o mayores. En este fenómeno se basa la formación de los óxidos gaseo- sos CrO_2 y CrO_3 . La formación y descomposición de estos óxidos causan el transporte de Cr_2O_3 (1100°C - T_1) en la cual la concentración de CrO_3 excede a la de CrO_2 bajo las condiciones de transporte normalmente usadas (PO_2) a 1 atm. y 1000 - 1300°C.

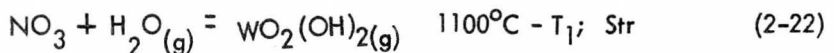
2.1.4.2 Transporte de óxido con vapor de agua

En presencia de vapor de agua, algunos óxidos sólidos permanecen en equilibrio con los correspondientes hidróxidos gaseosos. Esto hace posible el transporte del óxido. El óxido de berilio puede volatilizarse de acuerdo con la reacción de equilibrio (2-21) y puede por lo tanto separarse del no-volátil $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ que se obtiene de la corriente de vapor de agua como "lana".



La fórmula del hidróxido gaseoso, no se ha establecido con certeza. - Observando que en la evaporación de BeO las moléculas que predominantemente aparecen de $(\text{BeO})_3$ y $(\text{BeO})_4$ pueden ser una indicación de que en presencia de vapor de agua se forman moléculas de $(\text{BeO})\text{H}_2\text{O}$.

Una purificación del trióxido de Tungsteno es realizada en forma similar porque solamente el WO_3 es volatilizado, mientras que los tungstatos quedan como residuos.



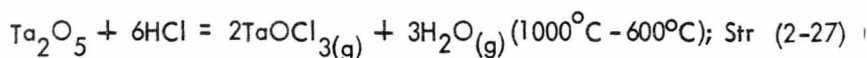
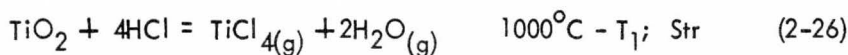
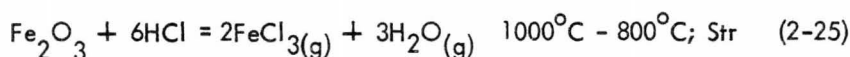
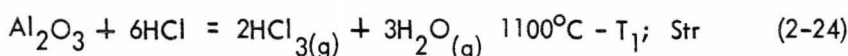
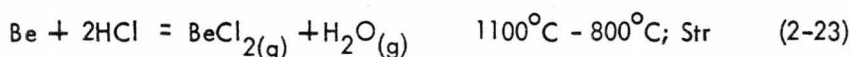
Si se usa una atmósfera reductora ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) entonces los óxidos menores WO_2 y W_4O_{11} se pueden transportar en un gradiente de temperatura ($1000^\circ\text{C} - T_1$).

Las reacciones correspondientes de MoO_3 y ZnO son conocidas y de po

ca importancia sin embargo, como proceso de transporte a presiones de vapor de agua normales porque los óxidos de las sustancias sólidas poseen significativas - presiones de saturación a las temperaturas experimentales necesarias. La situación se torna diferente sin embargo, cuando se usan las temperaturas y altas presiones de vapor de agua.

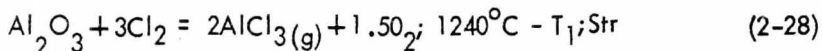
2.1.4.3 Transporte de óxidos en óxidos en equilibrio con HCl

Saint-Claire Deville ⁷ estudió el transporte de óxidos a zonas frías en presencia de HCl, se dan algunos ejemplos en las siguientes ecuaciones:



La presencia del compuesto $\text{TaOCl}_{3(g)}$ como producto de reacción se basa en las mediciones de equilibrio en el sistema $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaOCl}_{3(g)}/\text{TaCl}_{5(g)}$

Ya que los óxidos por lo tanto se pueden transportar en una corriente de Cloro, como ejemplo se puede mencionar el transporte de Al_2O_3 , que observaron Fischer y Gewer ⁸.



Si queremos transportar un cierto óxido, podemos consultar la tabla II, de la cual se puede seleccionar la reacción termodinámicamente favorable.

Con la fórmula general:



La tabla II proporcionará los valores ΔH° y la ΔS° para estas ecuaciones particulares, en relación a los sistemas de cloración:

Se calculan las entalpías y entropías de los óxidos y del cloruro resultante, que se encuentran entre paréntesis. Estos valores se agregan a los tabulares bajo las columnas A y B respectivamente. Esto da las cantidades para la reacción total, ΔH° y ΔS°

TRANSPORTE DE OXIDOS EN EQUILIBRIO CON HCl. VALORES QUE SE UTILIZAN EN LA SELECCION DE UN SISTEMA DE CLORACION

| Equilibrio de transporte | <u>T A B L A 2</u> | A | B |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------|--------|
| $\text{MeO} + \text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{MeCl}_{2(\text{g})} + \text{CO}_2$ | | - 68 | - 50 |
| $\text{MeO} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | | - 14 | - 44 |
| $\text{MeO} + \text{Cl}_2 = \text{MeCl}_{2(\text{g})} + 0.5 \text{O}_2$ | | 0 | - 29 |
| $\text{MeO} + 0.5\text{CrCl}_{4(\text{g})} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MeCl}_{2(\text{g})} + 0.5\text{CrO}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$ | | - 12 | (- 29) |

.....

| Equilibrio de transporte | A | B |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------|
| | kcal | eu |
| $\text{MeO} + \text{VCl}_{4(g)} + 0.5 \text{Cl}_2 = \text{MeCl}_{2(g)} + \text{VOCl}_{3(g)}$ | - 35 | (- 27) |
| $\text{MeO} + \text{SOCl}_{2(g)} = \text{MeCl}_{2(g)} + \text{SO}_2$ | - 29 | (- 12) |
| $\text{MeO} + \text{PCl}_{5(g)} = \text{MeCl}_{2(g)} + \text{POCl}_{3(g)}$ | - 46 | - 7 |
| $\text{MeO} + \text{NbCl}_{5(g)} = \text{MeCl}_{2(g)} + \text{NbOCl}_{3(g)}$ | - 14 | (- 11) |
| $\text{MeO} + \text{TaCl}_{5(g)} = \text{MeCl}_{2(g)} + \text{TaOCl}_{3(g)}$ | - 5 | (- 14) |

Una vez seleccionado el tipo de transporte se determina el equilibrio heterogéneo para el cual, el valor de la energía libre estándar de formación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ no es muy diferente de cero de tal forma que el equilibrio no se alcance.

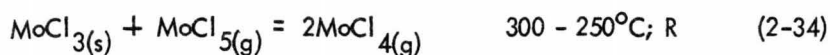
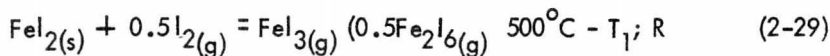
De las reacciones enlistadas en la tabla II, las de la 3a., 4a. y 5a. filas serán consideradas más exactamente, mientras la entropía de reacción permanece constante, la entalpía de reacción se hace más negativa en este orden, porque el oxígeno en las moléculas CrO_2Cl_2 y VOCl_3 está unido fuertemente. Los tetracloruros gaseosos CrCl_4 y VCl_4 , que se encuentran involucrados en el transporte son al mismo tiempo estabilizados por el exceso de Cl_2 . Cuando se forman -- CrCl_4 (o VCl_4) gaseosos a la temperatura de transporte, por la adición de algo -

de CrCl_4 (o VCl_4), se puede influenciar considerablemente el transporte de un óxido en una atmósfera de Cl_2 .

2.1.5 Haluros ($T_2 - T_1$) y Oxidohaluros ($T_2 - T_1$)

Los haluros en general tienen una presión de saturación apreciable a temperaturas moderadas. Las reacciones de transporte, sin embargo, son responsables de su "evaporación" a temperaturas que son tan bajas que la presión de saturación es todavía insignificante.

Además del transporte de CrCl_3 en una atmósfera de Cloro, se conocen - otras reacciones:



En la síntesis de Yoduro de Hierro (II) de acuerdo con Guickard⁹ el Yoduro gaseoso (1 atm) se deja que reaccione con Hierro a 500°C . El tubo de reac

ción permanece dentro del gradiente de temperatura y a 180°C contiene Yodo I_2 líquido. A temperaturas moderadas el diyoduro se deposita como cristales. A 500°C tiene una presión de saturación baja y se transporta fuera de la zona caliente, esencialmente de acuerdo con la ecuación (2-29)

Los compuestos FeCl_2 y FeBr_2 se podrían transportar en forma similar al FeI_2 si se forman condiciones experimentales adecuadas.

2.2 SEPARACION Y PURIFICACION DE SUSTANCIAS POR MEDIO DEL TRANSPORTE DE MATERIAL. PUREZA DEL MATERIAL TRANSPORTADO

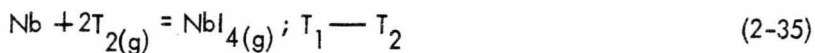
Para el caso limitante en el cual el movimiento del gas controla la rapidez de transporte, se puede hacer un análisis de los factores que influyen la efectividad de la purificación (factores de separación y coeficientes de purificación).

2.2.1 Las sustancias A y A' se encuentran en una mezcla heterogénea

En experimentos de transporte de materiales iniciales heterogéneos se pueden distinguir cuatro casos:

CASO I.- A es transportable; A' se queda en el residuo. Esta situación se puede realizar por ejemplo, en el transporte de metales sobre un filamento caliente.

Ejemplo: Material inicial $\text{Nb} + \text{Nb} + \text{NbC}$.



NbC se queda como residuo a T_1 .

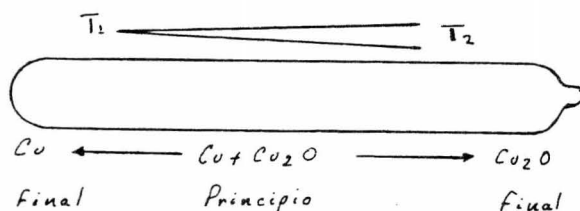
La purificación que se obtiene en tal sistema heterogéneo es bastante buena. Puede ser ventajoso convertir impurezas dispersadas homogéneamente a otra fase sólida por adiciones adecuadas o tratamientos preliminares especiales antes de que el principal constituyente sea removido en el sistema de transporte. En un artículo de Scaifie y Wylie¹⁰ se discute la posibilidad de convertir impurezas en carburos antes de la aplicación del método del ioduro. Similarmente es posible transportar A en la dirección opuesta o sea de $\text{T}_2 \text{---} \text{T}_1$ mientras A' se queda como un residuo a T_2 . Es de notarse sin embargo, que en este caso es posible que algo de A' llegue a T_1 en base a su presión de saturación o vía reacción de descomposición térmica. Con respecto a esto el transporte de $\text{T}_1 \text{---} \text{T}_2$ es, en principio, más ventajoso. Frecuentemente esta limitación no es de importancia práctica.

Ejemplo: El SiO, producido en vacío, se desproporciona en $\text{Si} + \text{SiO}$ al recocerlo. En una atmósfera de SiCl_4 es posible transportar Si de T_2 a T_1 quedando SiO_2 como residuo en T_2 .

CASO 2.- A se transporta. A' se va completamente a la fase gas. Un ejemplo de este caso es el transporte de sílice contenida en Oro con Cloro, aproximadamente a $300 - 400^\circ\text{C}$. El Si podría ir en la fase como SiCl_4 , mientras que se deposita Oro puro.

CASO 3.- A se transporta por medio de un equilibrio exotérmico y A' por medio de un endotérmico. En este caso A y A' emigran en direcciones opuestas y la separación es completa.

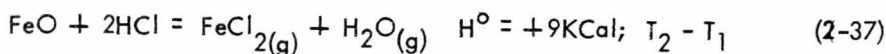
Ejemplo: Material inicial $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$. En presencia de pequeñas cantidades de HCl estas sustancias emigran una de otra.



Separación de cobre y óxido de cobre (I); ambos emigran en diferentes direcciones en un gradiente de temperatura en presencia de HCl.

CASO 4.- A y A' se transportan en la misma dirección; los valores de H° de las reacciones de transporte tienen el mismo signo.

Con los materiales iniciales $\text{Fe} + \text{FeO}$ el siguiente proceso se puede anticipar: en presencia de HCl ambas sustancias emigran a la zona menos caliente.



El material transportado es heterogéneo y similar al material inicial. -- Mientras la mezcla original permanezca heterogénea, la composición de la sustancia transportada permanecerá constante bajo condiciones de equilibrio. Esto cambia hasta que desaparezca una de las fases sólidas.

El efecto de separación es básicamente menos favorable en el caso (4) - que en los (1), (2) y (3). Seleccionando un sistema de transporte podríamos tratar de escoger uno que se encuentre dentro de los tres primeros.

2.2.2 Separación de A y A' partiendo de una fase sólida homogénea

La separación o fraccionamiento de una fase asociada es de gran importancia práctica; Cuando se requiere un alto grado de pureza se encuentra el problema de cómo quitar el contenido de impurezas disueltas homogéneamente.

Si en el curso de un experimento de transporte, la sustancia sólida homogénea inicial cambia a heterogénea o viceversa, entonces para ambos casos en cuestión de aplicación se aplicarán las condiciones siguientes:

1).- A es transportable; A' se queda en el residuo. En este caso el residuo se enriquecerá con A' durante el proceso de transporte, lo cual generalmente permite la separación de una nueva fase. La sustancia transportada A se obtie-

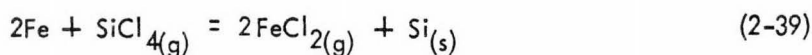
ne pura. El transporte de metal por el método yoduro se acerca a tales condiciones extremadamente favorables cuando las impurezas metálicas son eliminadas.

2).- A es transportable; A' va a la fase gaseosa. Si la sustancia A' va a la fase gaseosa en mayor o menor grado, no importa en qué forma, entonces generalmente es posible formular una reacción de transporte para A'. Solamente -- cuando su evaporación resulta en otra sustancia sólida la cual no es transportable en el sistema, es imposible una reacción de transporte para A'.

Ejemplo: Silicio (A) con un pequeño contenido, disuelto homogéneamente de hierro (A'). El transporte del constituyente principal está dado por:



El hierro va a la fase gas de acuerdo con la siguiente reacción:



En este caso la separación es necesariamente incompleta, porque la sustancia transportada A puede otra vez tomar componente A' de la fase gas para formar con él una fase sólida homogénea.

El equilibrio de concentración por difusión en la mezcla sólida (o líquida) A - A' es de gran significancia. La consideración de dos casos limitantes caracterizará estas condiciones.

Caso limitante a): La difusión es responsable por un rápido equilibrio en la sustancia sólida (o líquida). La fase gas y la sustancia sólida están

en equilibrio con respecto a A también como con A'. El sistema A se aproxima a este caso limitante cuando se usan altas temperaturas en la sustancia sólida, - cuando este sólido tiene una gran área superficial, cuando se usan pequeñas cantidades de gas y cuando velocidades de transporte son pequeñas, pero especialmente cuando se trabaja con líquidos.

El efecto de separación se puede calcular básicamente con una ecuación del tipo:

$$\frac{Na'}{Na} = \frac{Do, C'}{Do, c} \cdot \frac{\Delta PC'}{\Delta Pc} = \frac{Do, C'}{Do, c} \cdot \frac{(Pc', T_2 - Pc', T_1)}{(Px, T_2 - Pc, T_1)} \quad a$$

$$\frac{Na'}{Na} = \text{Composición de la mezcla transportada.}$$

La ecuación anterior se puede expresar en términos de las entalpías de - reacción y de las entropías como:

$$\log \frac{Na'}{Na T_1} = \log \frac{Do, c'}{Do, c} + \frac{\Delta H^\circ - \Delta' H^\circ}{4.576 T_2} + \frac{\Delta' S^\circ - \Delta S^\circ}{4.576} + \log \frac{PB'}{PB T_2} \quad b$$

Que sirve para facilitar la selección de una reacción transporte debe hacerse notar, sin embargo, que para sustancias homogéneas, las actividades de los componentes sólido o líquido se deben incluir en los cálculos de las presiones de equilibrio, además deberíamos tener en cuenta que la composición del material - inicial y consecuentemente también que el material transportado cambia durante

el proceso de transporte. Con base en esta consideración es necesario detener el experimento de transporte en el momento adecuado.

Gross y Levi¹¹ discuten acerca de la separación de una aleación binaria por un proceso de transporte vía haluros ($T_2 - T_1$) y de la pureza de los materiales transportados. Si consideramos el caso especial, como se hizo al principio, en el cual las entalpías de reacción ΔH^0 y $\Delta'H^0$ tienen valores grandes o en el T_1 y T_2 difieren grandemente, de tal forma que AP sea igual a P y si además suponemos que A' constituye una pequeña impureza en A y que trabajamos con un arreglo de flujo, es decir, que:

$$\frac{D_{o, c'}}{D_{o, c}} = 1$$

Se obtiene la ecuación siguiente:

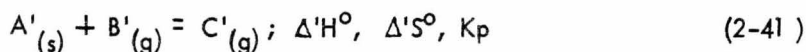
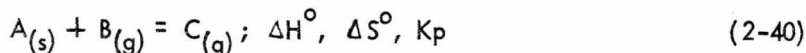
$$\log f_{(T_1)}^{A'} = \frac{\Delta H^0 \text{ y } \Delta'H^0}{4.576T_2} + \frac{\Delta'S^0 - \Delta S}{4.576} + \log PB' + \log f_{(T_2)}^{A'} - C$$

f es la fracción mol.

La concentración de la impureza $f_{(T_1)}^{A'}$ en el material transportado es - por lo tanto pequeña, el pequeño aumento de A' que va del sólido a la fase gas es obviamente pequeña.

Caso limitante b).- La velocidad de difusión en el estado sólido es pequeña en comparación con la velocidad del sólido es pequeño transporte de la sustan-

cia. El principal constituyente llega al equilibrio con la fase de gas. La impureza A' se va completamente a la fase gas de acuerdo con las ecuaciones:



Tan pronto como sea expuesta debido a la extracción (por transporte) -- de A.

Si se supone un valor adecuado de ΔG° , entonces el sistema se aproximará a este caso limitante cuando la temperatura es baja y cuando el volumen del gas es grande, mientras que el área superficial, del sólido es pequeña. Se pueden encontrar tales situaciones especialmente en procesos de transporte con una corriente gaseosa. Debido a que la tendencia de A' a pasar a la fase gas de acuerdo con la ecuación (2-41) puede ser grande, aunque no exista equilibrio entre la fase gas y el material inicial con respecto a A', se observa que la sustancia A transportada será pequeña bajo condiciones de equilibrio pero el efecto de purificación es todavía bueno. En un sistema cerrado hay un enriquecimiento de A' disuelto en la fase gas, lo cual necesariamente disminuirá la impureza del transporte de A. Tales complicaciones se pueden minimizar, abriendo el sistema algunas veces durante el experimento de transporte con el objeto de filtrar las impurezas gaseosas. Esta medida es especialmente favorable cuando el transporte toma lugar en una corriente de gas en la cual A' en forma de su producto de reacción C' se extrae de la cámara de reacción. El transporte en una co--

riente de gas ofrece la posibilidad adicional de coleccionar el material depositado en fracciones separadas.

2.2.3 Efectos observados de la separación

El transporte a una zona más caliente (T_1 — T_2) el cual se ha observado especialmente en sistemas de filamento caliente da una separación buena. - Como regla general, esto es particularmente cierto cuando el material inicial se puede mantener a una temperatura T_1 , lo más baja posible.

En la tabla III se enlistan los valores obtenidos para el transporte de Zirconio por el método Yoduro.

TABLA 3
Contenido en % $\cdot 10^4$

| Elemento | En el metal crudo | En el metal trans- portado | Coefficiente de purificación |
|----------|----------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Ni | 1600 | 10 | 0.006 |
| Cr | 1000 | 20 | 0.2 |
| N | 1100 | 3 - 82 | 0.003 - 0.075 |
| C | 2400 | 60 - 310 | 0.02 - 0.11 |
| Si | 1100 | 130 | 0.12 |
| Fe | 1200 | 280 - 390 | 0.23 - 0.325 |
| Al | 1100 | 700 - 800 | 0.64 - 0.73 |
| Ti | | | 1 |
| Hf | | | 1 |

Estos datos sugieren que para el transporte de un metal extraño al filamento caliente, la energía libre de formación del ioduro correspondiente a la temperatura T_1 y su presión de saturación son determinantes.

Rolsten¹² investigó el transporte de Niobio con el método ioduro, especialmente con respecto al contenido de no metales. En lugar de un filamento usó un pequeño frasco de cuarzo que se calentó por el interior. Los resultados de un experimento, corrido bajo condiciones favorables se dan en la tabla IV, el coeficiente de transporte tiene un valor muy alto, el cual es poco usual para este método, se debe a la existencia del oxioduro gaseoso $NbOI_3$. -- Con la ayuda de este compuesto es posible un buen transporte de NbO .

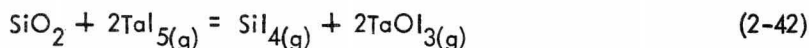
TABLA 4
Contenido en % $\cdot 10^4$

| Elemento | En el metal crudo | En el metal trans- portado | Coeficiente de purificación |
|----------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| N | 180 | 60 | 0.33 |
| O | 4350 | 1310 | 0.30 |
| H | 21 | 2 | 0.10 |
| C | 500 | (10) | (0.02) |

EFFECTO DE LA SEPARACION EN EL TRANSPORTE DE NIOBIO (450 - 1000°C)
POR EL METODO YODURO

Los experimentos de Rolsten¹²; depositación de Nb y Ta por el método Yoduro a 1000 - 1100°C en un frasco de cuarzo, requiere de una observación adicional:

Los metales Nb y Ta reaccionan con el cuarzo formando NbO + Nb₅Si₃ y Ta₂O₅ + Ta₂Si respectivamente, en presencia de agentes transportantes a - 1000 - 1100°C, la reacción se completará cuando el pequeño frasco de cuarzo se calienta por completo a la temperatura ya mencionada. Se ve que el SiO₂ emigre, de acuerdo con la reacción siguiente:



de la pared del tubo al metal donde se realiza la conversión del óxido y siliciuro.

La situación es diferente cuando un gran gradiente de temperatura se presenta en la cámara de reacción, como es el caso en el transporte de Tantalio por el método Yoduro realizado por Rolsten. Si un tubo de cuarzo lleno con Ta + I₂ se coloca en un gradiente de 1100°C donde se deposita en la pared de cuarzo. - El vapor del metal prácticamente libre de la contaminación del óxido y siliciuro lo cual aparentemente se puede explicar suponiendo que el SiO₂, que se puede transportar de acuerdo con la reacción (2-42) es llevado en su mayor parte a la zona caliente en donde el SiO₂ no puede perjudicar.

Una variación poco usada en las reacciones con la dirección de transpor-

te $T_1 - T_2$ es aquélla en la cual la sustancia sólida se usa en la forma de un talco finamente dividido que se calienta a T_2 desde el momento en que se coloca en el tubo de transporte. La sustancia sólida permanece a la temperatura T_2 pero se transportan pequeñas distancias con la formación de grandes cristales (efecto de mineralización). Las impurezas se liberan en este proceso, por medio de un transporte o simplemente por sus presiones de vapor, estas impurezas pueden llegar a T_1 y condensarse en este lugar o sus alrededores en alguna forma. Las impurezas no volátiles serán en parte heterogéneas después de que el proceso se termine, de tal forma que se puedan quitar por un tratamiento químico posterior. En presencia del Yoduro de Silicio, el Silicio se puede transportar de $T_2 - T_1$ bajo altas presiones, pero de $T_1 - T_2$ bajo pequeñas presiones. Este método por lo tanto válido sólo cuando se maneja a presiones bajas. Aplicando este método Shafer y Morcher¹³ pudieron reducir el contenido de Silicio de Al, Ca, Cu, Fe y Mg aproximadamente al 1% del inicial. Reduciendo un poco más T_1 es probable que no se pueda lograr la separación. Esto podría ser ventajoso si la recrystalización del Silicio fuera promovida variando la temperatura T_2 rítmicamente.

Un método usado por Lesser y Erben¹⁴ puede ser considerado como una modificación práctica del método experimental descrito. Trataron Silicio, en un contenido de Argón ($P_{I_2} = 100$ mm. de Hg) El Silicio se recrystalizó por transporte en la atmósfera $Si_4/SiI_2/I_2/I$, y las impurezas cuyos ioduros son volátiles

(p. e. Fe, Al, Cu, Bi y Pb) se extrajeron por la corriente del gas. El efecto de la purificación es considerable; observándose solamente pérdidas pequeñas - de Silicio en forma de SiI_4 y cenizas de Si.

Gross¹⁵ reportó los efectos de separación en el transporte de Al vía el subcloruro de AlCl_3 del cual se da un ejemplo en la Tabla 5. De acuerdo con las consideraciones de Gross en la recuperación de Aluminio es posible preparar térmicamente una aleación de Al (Fe, Si) directamente de su mineral; esta aleación se puede descomponer quitando el aluminio mediante un proceso de transporte.

TABLA 5
Contenido en %

| Elemento | En el metal crudo | En el metal trans- portado | Coeficiente de purificación |
|----------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Cu | 3.36 | 0.05 | 0.015 |
| Si | 1.74 | 0.04 | 0.023 |
| Fe | 1.28 | 0.06 | 0.05 |
| Mn | 0.35 | 0.05 | 0.14 |

EFFECTO DE LA SEPARACION EN EL TRANSPORTE DE ALUMINIO CON UNA
CORRIENTE DE $AlCl_3$ (950 - 700°C)

Nowotny, Balduin y Piff¹⁶ transportaron Aluminio casi completamente fuera de una aleación Al-Ti en una corriente de H_2-AlCl_3 a 1400°C a AlCl. Debido a que se puede obtener una aleación Al - Ti por el método de aluminio-termia, éste puede ser un nuevo método para preparar Titanio.

En el transporte de Silicio vñ el dicloruro en un tubo cerrado, Lesser y Erben¹⁴ obtuvieron efectos notables de separación. Estos se dan en la Tabla 6.

TABLA 6
Efectos de la separación en el transporte de Silicio con -
 $SiCl$ (1300 - 1100°C)
Contenido en $\% \cdot 10^4$

| Elemento | En el metal crudo (Silicio) | En el Silicio trans- portado | Coefficiente - de transporte |
|----------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Cu | 109 | 2 | 0.02 |
| Bi | 23 | 1 | 0.04 |
| Fe | 6500 | 330 | 0.05 |
| Pb | 13 | 2 | 0.15 |
| Al | 2200 | 460 | 0.21 |
| B | 0.96 | 0.18 | 0.19 |



REFERENCIAS:

1. Mond-Langer Process, F. Ullman "Enzyklopädie Der Technischen Chemie" 3rd. Ed. vol. 12 p. 700. Urban and Schwarzenberg, München, - 1960.
2. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 37, 1139, 1162. (1915).
3. L. Troost y P. Hautefeuille, Ann. Chem. Phys. (5) 7, 452 (1876).
4. E. D. Cater, E. R. Planter and P. E. Guilles, J. Chem. Phys. 32, -- 1269 (1960).
5. W. Klem y colaboradores, Z. Anorg. u. allgem. Chem. 255, 287, -- 293 (1948).
6. M. F. Lee, J. Phys. Chem. 62, 877 (1958).
7. H. Saint - Claire Deville, Ann. 120, 176 (1861).
8. W. Fischer and R. Gewehr, Z. anorg.u.allgem. Chem. 209, 17 (1932).
9. M. Guichard, Compt. Rend. Acad. Sci. 145, 807 (1907).
10. D.E. Scaifie and A. W. Wylie, Australian Atomic Energy Symposium -- (1958).
11. P. Gross and H. Levi, Symposium on the Extraction Metallurgy of some of Rarer Metals, London p. 337 (1956).
12. R.F. Rolsten, Trans, AIME 215, 472, (1959). Transporte de Ta.
R.F. Rolsten, Trans, AIME 215, 478, (1959). Transporte de Nb.
13. H. Schafer and B. Morcher, unpublished data (1956).

14. R. Lesser and E. Erben, *Z. anorg.u. allgem. Chem.* 309, 297 (1961).
15. P. Gross, *Congr. Intern. Aluminium* 1, 167 (1954).
16. H. Nowotny, H. Balduin and L. Piffel, *Metall* 14, 6 (1960).

3.1 CLORACION SELECTIVA DEL HIERRO DE LA ILMENITA

La ilmenita se encuentra en grandes cantidades, principalmente en países como Australia, Canadá, India, Noruega, Suiza, Sudáfrica, Estados Unidos y Rusia; pero a pesar de estos descubrimientos, la industrialización de la ilmenita ha sufrido un serio atraso, sin embargo, se han venido desarrollando diferentes procesos económicos para el enriquecimiento de la ilmenita que contiene del 35 al 60% de TiO_2 . Para este fin se puede eliminar una substancial cantidad de hierro indeseable de la ilmenita por los siguientes métodos: (1) Reducción selectiva del hierro en el estado líquido o sólido; (2) Agotamiento ácido selectivo; (3) Sulfuración selectiva del hierro y su preparación por métodos físicos o químicos; y (4) Cloración selectiva de hierro con o sin agente reductor.

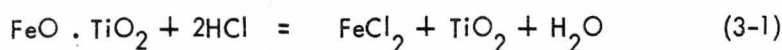
La cloración selectiva, investigada por muchos científicos, ha resultado ser el mejor método para el enriquecimiento de la ilmenita eliminando casi todo el hierro contaminante y obteniendo pérdidas mínimas de óxido de titanio. Patel¹ y Manocha² estudiaron la cloración de ilmenitas de la India a temperaturas de 500 - 800°C en presencia de C y CO con lo cual obtuvieron un producto que contenía 55 - 90 % de TiO_2 con unas pérdidas del 5 - 10 % de titanio. Bijawat³ consiguió eliminar el 97 % de hierro con apenas el 1 % de pérdidas de óxido de titanio

usando un lecho fluidizado con una mezcla de Cloro y Monóxido de Carbono.

Banerjee y Bathnagar ⁴ sugirieron la cloración de ilmenita con ácido clorhídrico gaseoso, resultando una casi eliminación del hierro sin ninguna pérdida de TiO_2 . Los resultados de investigaciones sistemáticas sobre la cloración de Ilmenita con ácido clorhídrico gaseoso o con una mezcla de sus gases (H_2 y Cl_2) se encuentran resumidos en tablas y ecuaciones que se verán más adelante.

3.1.1 Química de la Cloración de la Ilmenita con HCl

La cloración de Ilmenita con HCl gaseoso tiene como resultado la cloración selectiva del Hierro de acuerdo con:



La energía libre estándar de la ecuación (3-1) ha sido calculada como una función de la temperatura y a partir de datos obtenidos de la literatura esta relación queda representada por:

$$F_1^0 = 81420 + 0.99 T \log T + 7.40 T (298 - 1640^\circ K) \quad (3-2)$$

La constante de equilibrio de la reacción (3-1) y el equilibrio de las presiones parciales de HCl y H_2O a diferentes temperaturas fueron calculadas y registradas en la tabla (1):

DATOS TERMOQUIMICOS DE LA REACCION:
 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

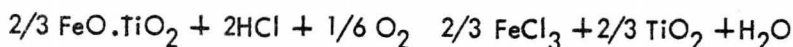
| Temperatura, K | - F_1^0 , cal | K_1 | p_{HCl} | $p_{\text{H}_2\text{O}}$ |
|-------------------|--------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 373 | 77710 | 4.884×10^{45} | 1.43×10^{-23} | 0.99999 |
| 473 | 76667 | 3.515×10^{35} | 1.69×10^{-18} | 0.99999 |
| 673 | 74556 | 1.970×10^{24} | 0.71×10^{-12} | 0.99999 |
| 873 | 72418 | 1.555×10^{18} | 0.20×10^{-9} | 0.99999 |
| 1073 | 70260 | 2.291×10^{14} | 0.66×10^{-7} | 0.99999 |
| 1273 | 68087 | 5.363×10^{11} | 0.14×10^{-5} | 0.99986 |
| 1473 | 65900 | 6.474×10^9 | 0.12×10^{-4} | 0.9988 |
| 1640 | 64074 | 3.687×10^8 | 0.52×10^{-4} | 0.9948 |

TABLA 1

Es claro de los resultados de la tabla (1) que la reacción (3-1) es posible aún con más del 99% de H_2O en la mezcla gaseosa; casi todo el HCl es utilizado hasta que su presión parcial cae abajo de 0.52×10^{-4} atm. a temperaturas arriba de 1640°K .

Debe ser mencionado, sin embargo, que la reacción (3-1) es más compleja y el lado de la reacción del FeCl_2 con vapor puede llevarse a cabo fácilmente en mezclas gaseosas que contengan vapor y HCl gaseoso. El problema es que el FeCl_2 es muy poco volátil; por lo que ahora se considerará la formación de FeCl_3 por cloración en presencia de oxígeno o con una muestra oxidada.

La cloración de ilmenita en presencia de oxígeno o aire puede ser representada como:



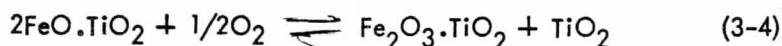
La reacción (3-3) es factible en todas las temperaturas que estén en el rango de 473 - 1600°K.

Esto puede verse de las energías libre estándar para esta reacción a diferentes temperaturas que se muestran en la tabla (2):

DATOS TERMOQUIMICOS PARA LA CLORACION DE ILMENITA CON HCl EN PRESENCIA DE OXIGENO :

| Serie No. | Temperatura, °K | $\Delta F^{\circ}_3, \text{ cal}$ | K_3 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------|
| $2/3\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2(\text{g}) + 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/6\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2/3\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{TiO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | | | |
| 1 | 473 | - 51 419 | $5\,775 \times 10^{23}$ |
| 2 | 673 | - 49 714 | $1\,401 \times 10^{16}$ |
| 3 | 873 | - 47 886 | $9\,761 \times 10^{11}$ |
| 4 | 950 | - 47 305 | $7\,660 \times 10^{10}$ |
| 5 | 1000 | - 46 434 | $1\,411 \times 10^{10}$ |
| 6 | 1030 | - 45 912 | $5\,535 \times 10^9$ |
| $2/3\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2(\text{g}) + 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/6\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2/3\text{FeCl}_3(\text{g}) + 2/3\text{TiO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | | | |
| 7 | 1030 | - 45 886 | $5\,466 \times 10^9$ |
| 8 | 1100 | - 45 402 | $1\,052 \times 10^9$ |
| 9 | 1200 | - 44 709 | $1\,393 \times 10^8$ |
| 10 | 1300 | - 44 000 | $2\,550 \times 10^7$ |
| 11 | 1400 | - 41 832 | $3\,398 \times 10^6$ |
| 12 | 1500 | - 39 662 | $6\,019 \times 10^5$ |
| 13 | 1600 | - 37 534 | $1\,342 \times 10^5$ |

La formación de FeCl_2 también puede ser prevenida por medio de la cloración de pseudobroquita ($\text{Fe}_3\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) formada por la oxidación de ilmenita a altas temperaturas:



El cambio de energía libre estándar para la oxidación de ilmenita ha sido calculada de datos termodinámicos y puede ser representada por:

$$F^\circ = 68849 + 39.1 T \quad (3-5)$$

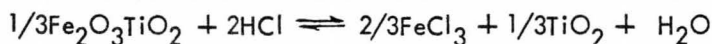
La ecuación (3 - 5) muestra que la oxidación de ilmenita a pseudobroquita es posible hasta los 1760°K, ya que un calentamiento adicional puede disociar esta última a ilmenita y O₂.

La cloración de la ilmenita oxidada con HCl puede ser escrita como:



La energía libre estándar para la cloración de pseudobroquita con HCl a varias temperaturas, calculada de datos en la literatura ⁵⁻⁶ están indicadas en la tabla (3):

DATOS TERMOQUIMICOS PARA LA REACCION:



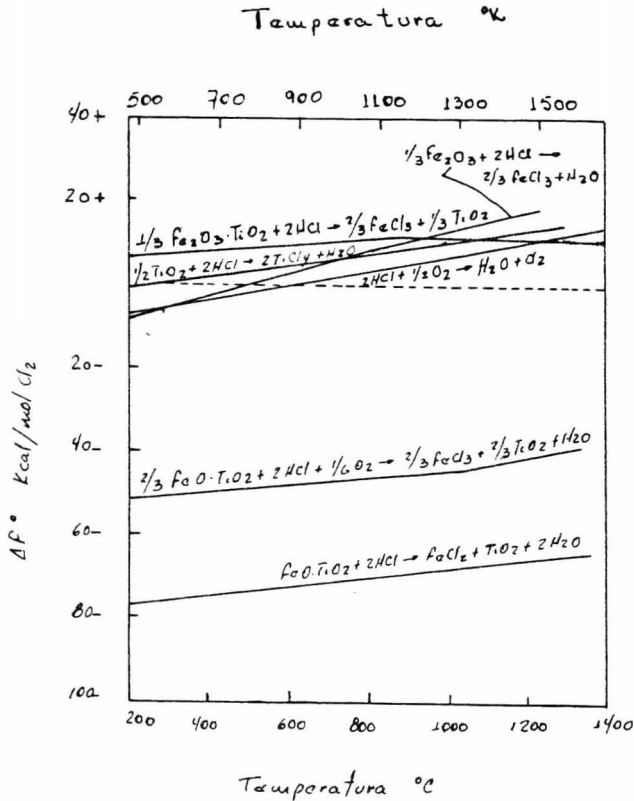
| Serie No. | Temperatura | ΔF° | K |
|-----------|-------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 373 | 6259.02 | 2.153×10^{-4} |
| 2 | 473 | 7137.00 | 0.1982×10^{-4} |
| 3 | 1140 | 11 509.17 | 6.223×10^{-3} |
| 4 | 1173 | 11 423.52 | 7.447×10^{-3} |
| 5 | 1273 | 11 159.32 | 0.01213 |
| 6 | 1373 | 10 888.13 | 0.01849 |
| 7 | 1473 | 10 610.91 | 0.02667 |

De las consideraciones termodinámicas es aparente que la cloración de pseudobroquita no es posible a temperaturas de cloración normales.

Se concluye entonces que la cloración de ilmenita con HCl gaseoso o una mezcla de HCl y oxígeno puede efectuarse para la separación del hierro en la ilmenita. Las energías libre estándar de las posibles reacciones para la cloración selectiva del hierro en la ilmenita han sido graficadas como función de la temperatura en la figura (1) donde se muestran las reacciones (3-2) y (3-3) ----- como las más factibles que las otras reacciones incluidas.

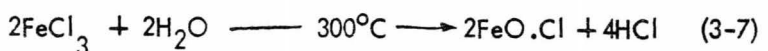
3.1.2 Posibilidad de regenerar el HCl y recuperar el Oxido de Hierro

El cloruro férrico producido durante la reacción de cloración de la ilmenita puede no tener un uso inmediato por lo que para mejorar la economía general del proceso es esencial que el FeCl_3 se descomponga para dar el óxido y el HCl en forma gaseosa para poder recircularlo. De esta manera, el óxido férrico puede ser usado en la industria de los pigmentos o en la producción de hierro esponja. Un método simple para convertir el FeCl_3 a Fe_2O_3 sería la hidrólisis con vapor a altas temperaturas (500 - 600°C), de ese modo se recuperaría 75-80 % del HCl en la forma de una solución diluida la cual requiere de un tratamiento adicional para recuperar el HCl gaseoso y así poder recircularlo.



MacMillan y Turner ¹⁵ han desarrollado un método muy simple para recuperar el HCl el cual elimina el uso de colectores y agentes especiales. El proceso está basado en la destilación fraccionada de soluciones diluidas de HCl bajo presiones reducidas por medio de las cuales el agua será destilada (dejando un ácido más concentrado el cual es subsecuentemente fraccionado bajo presiones normales para dar un gas con 99% de HCl).

Reeve ¹⁶ estudió los aspectos de Ingeniería Química de la regeneración del HCl a partir del Fe_2Cl_3 y sugirió dos pasos para la reacción de hidrólisis:





Es aparente que habría un considerable ahorro en el calor y en el tamaño del equipo para condensar y evaporar, para manejar la corriente de salida usando la hidrólisis en dos pasos para convertir el FeCl_3 en Fe_2O_3 . La regeneración del HCl aumentaría considerablemente la economía del proceso para la eliminación del hierro por cloración del HCl gaseoso.

Conclusiones.

Con la fuerte demanda de rutilo y las abundantes fuentes de ilmenita es altamente deseable enriquecer esta última hasta un grado aceptable con rutilo. La cloración de ilmenita con HCl gaseoso para la eliminación del hierro, se ha encontrado que da el mejor sustituto de rutilo que ningún otro proceso. La relativa abundancia de HCl barato a partir de la industria petroquímica y otras, (la regeneración de HCl gaseoso) permite su adopción para la separación del hierro en la ilmenita.

REFERENCIAS:

1. Patel, C.C. y Jere, G.V. Some Thermodynamical Considerations in the Chlorination of Ilmenite. (Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 218, --- 1960, 219-25).
2. Manocha, R. Studies on Chlorination of Ilmenite. (Trans. Indian Inst. Metals 7, 1953, 95-104).
3. Bijawat, H. C., Kunte, M.V. y Doraiswamy, L.K., Chlorination of Ilmenite in Fluidized Bed. (Che. Engng. Prog., 55 Oct. 1959, 80-8).
4. Banerjee, T. y Bhatnagar P.P. Indian Patent 58244, 1957.
5. Kubashewski, O. y Evans, E. Ll. Metallurgical Thermochemistry, Segunda Edición. (Oxford, etc.: Pergamón Press, 1956, 410 p.)
6. Kelly, K.K. y Mah, A.D. Metallurgical Thermochemistry of Titanium (Rep. Invest. U.S. Bur. Mines 5490. 1959, 48 p.)

3.2 DESARROLLO DEL TRATAMIENTO QUIMICO DE MINERALES DE HIERRO DE BAJO GRADO EN EL PROCESO APPLEBY-FRODINGHAM

3.2.1 Generalidades

El aumento del contenido ferroso por métodos físicos produce un rendimiento bastante bajo, ya que las dificultades que ocasiona la presencia de compuesto como el óxido de Calcio o de silicatos impiden que métodos como el lavado por agua sean efectivos.

Los métodos químicos son la otra alternativa para el aumento en la concentración. Los compuestos que ofrecen más ventajas serían ácidos minerales comunes como: sulfúrico, nítrico, clorhídrico y ocasionalmente ácidos débiles como CO_2 , SO_2 y bajo condiciones especiales algunos álcalis.

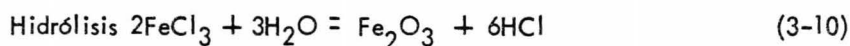
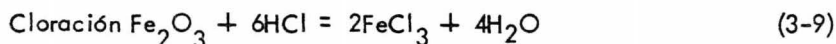
En los primeros intentos se usó Cl_2 , en presencia de carbón, el cual ataca este metal (500°C) y da algunos cloruros volátiles, incluyendo el férrico.

Sin embargo, este método tiene algunas desventajas como:

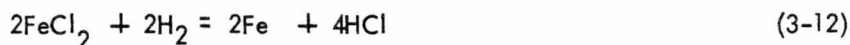
- 1.- Se forman simultáneamente Cloruros volátiles indeseables como los de Al, S, P y Si.
- 2.- La recuperación del Cl_2 puro se dificultaba por la contaminación de otros gases.
- 3.- El costo del carbón era considerable.

3.2.2 Reacciones involucradas

Reconsiderando el uso de ácidos minerales comunes, nos encontramos que el más adecuado es el HCl ya que se recupera en forma relativamente simple (hidrolizando el FeCl_3).



Una alternativa para la reacción (3-10) es tratar el cloruro férrico con gases ricos en hidrógeno para producir en primer lugar el FeCl_2 y después Fe metálico y HCl gaseoso.



Se ha puesto especial atención en la reacción (3-10), la que bajo ciertas circunstancias se lleva a cabo en dos pasos:



Fe OCl = Oxiclорuro de Fe.

Los experimentos preliminares con HCl gaseoso, se hicieron en un horno rotatorio a 300°C y con una cantidad aproximada de 500 grs. de mineral, el cloruro

férrico se destiló y se condensó posteriormente; pero la velocidad de reacción fue muy baja.

Después de 11 hrs. de operación se había destilado sólo el 70% del Fe.

3.2.3 Aplicación de las técnicas de la fluidización

Las ventajas que proporciona este método, son tales como: uniformidad en el control de temperaturas, contacto más íntimo entre el sólido y el gas y velocidad de reacción rápida. El único requisito para utilizar este método, es el de pulverizar el mineral.

Los experimentos con esta técnica, redujeron el tiempo de tal forma que en 90 min. se destiló el 90% del Fe original con la particularidad de que no fueron arrastrados ni el Azufre ni el Fósforo que se quedaron como residuos.

Procediendo a hidrolizar el Cloruro férrico obtenido se puede obtener -- Fe_2O_3 puro con un contenido de 69.2% de Fe. Ya que el FeCl_2 no es volátil, a la temperatura de Cloración (300 - 350°C) los minerales ricos en una corriente de aire a \pm 400 - 600°C para incrementar la recuperación del metal.

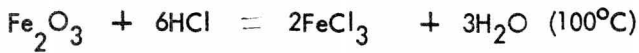
Como la reacción es exotérmica se puede esperar que se favorezca la hidrólisis por aumento de la temperatura.

Se ha encontrado que la presencia de vapor de agua en los gases de reacción reduce considerablemente la velocidad de agotamiento del Cloruro férrico, principalmente a bajas temperaturas y con la probable formación de hidratos de --

Cloruro férrico por lo que es recomendable la eliminación de agua.

3.2.4 Proceso gaseoso

La estequiometría de la reacción, sirve para obtener el volumen de gas requerido:



Si la reacción fuera irreversible las cantidades necesarias las determinaría la estequiometría, pero conforme se aumente la temperatura el volumen de gas que se debe usar aumenta considerablemente (200 - 250°C tres veces más el teórico y a 300 - 350°C 15 veces el teórico).

3.2.5 Conclusiones

1. El contenido de metal férrico de bajo grado mineral puede ser destilado completamente como Cloruro férrico puro tratándolo con HCl gaseoso a temperaturas de aproximadamente 300 - 350°C y permaneciendo en los residuos la mayor parte de los otros constituyentes (S y P).
2. El Cloruro férrico que se produce puede hidrolizarse con vapor a 300 - 350°C produciendo el oxiclورو férrico y finalmente por un tratamiento adicional de vapor a 500°C producir óxido férrico puro con regeneración de HCl gaseoso para cloraciones posteriores.

Al mismo tiempo, el cloruro férrico puede tratar con gases que contengan hidrógeno y de esta forma obtener Fe metálico y HCl.

3. El proceso puede llevarse a cabo pulverizando el mineral fluidizándolo en una corriente de gases reactantes.
4. Los óxidos de Calcio, Magnesio y Manganeso en el mineral, también son clorados formando compuestos no volátiles y volátiles y permaneciendo en los - residuos. El Cloro residual de estos compuestos, se puede recuperar, por medio de un tratamiento con vapor, catalizando con Silicio o Alúmina.
5. Se pueden obtener resultados similares usando HCl acuoso y siguiendo el tratamiento con agua.
6. El equilibrio de la reacción $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ se calculó en temperaturas del orden de $200 - 350^\circ\text{C}$ y debido a la naturaleza exotérmica de la reacción principal de cloración, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
7. Las condiciones de operación y la presencia de los productos de reacción así como los aumentos de temperatura, retardan la velocidad de Cloración en este tipo de minerales, esto involucra, por lo tanto, el uso de grandes cantidades - de gas para completar la reacción.

REFERENCIAS:

1. L. Reeve: J. Iron Steel Inst., (1949), vol. 159 pp. 275-280.
2. E. Stirnemann: Neues Jshrbuch Für Mineralogie Beilag., (1925), vol. 53A, p. 59.
J. W. Mellor: "A comprehensive Trestise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. XIV, p. 74, (1935) London, Longmans.
3. H. Schäfer: Zeitschrift Für Anorganische Chemie, (1949), vol. 259, pp. 53,75 y 265.

EXPERIMENTACION

4.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO

4.1.1 Mezclador de gases

El mezclador de gases con presiones controladas, utilizado con éxito en investigaciones anteriores , fue tomado como modelo para el presente trabajo .

Fue diseñado para manejar tres gases, dos reaccionantes y uno de transporte, y es operado por medio de llaves de doble paso para efectuar cambios de dirección de flujo. En la presente investigación se usó para manejar Cloro y Argón, pudiendo desprender al primero de humedad por medio de un desecador colocado en una de las torrecillas y al segundo de impurezas por medio de una sal de Cobre en solución amoniacal llevada a sequedad y colocada en cada una de las torres con lana de vidrio como soporte; y de CO_2 por enfriamiento con aire líquido colocado en un termo que cubre la torrecilla receptora .

Una vez mezclados los gases en un continente con pedacería de vidrio, - se envían al reactor pudiendo utilizarse un sistema de By-Pass para exceso de gas reaccionante en caso de ser deseado .

Este mezclador se construyó de vidrio Pyrex en su totalidad y sus partes fueron unidas por medio de juntas tipo canica y pinzas metálicas de tres dedos.

(Fig. 1)

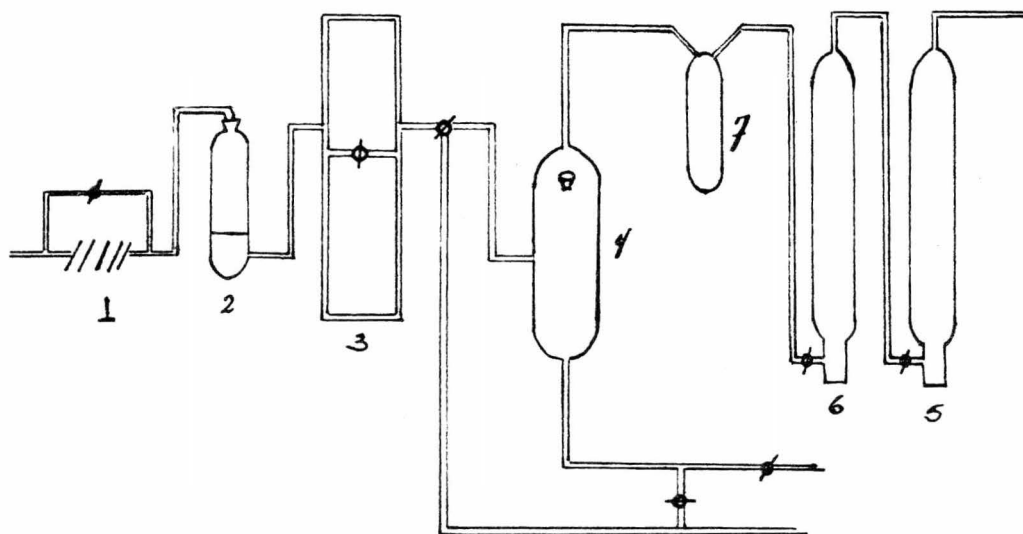


Fig. 1: Mezclador de gases .

- 1.- DOSIFICADOR DE GAS REACCIONANTE
- 2.- RECIPIENTE DE MATERIAL HIGROSCOPICO
- 3.- MANOMETRO DIFERENCIAL
- 4.- CAMARA DE MEZCLA
- 5 y 6.- RECIPIENTE DE MATERIAL PURIFICADOR DEL GAS ACARREADOR
- 7.- RECIPIENTE DESALOJADOR DE CO_2

El Cloro y Argón alimentados a este equipo se obtuvieron de cilindros a presión comerciales y su flujo fue regulado por una válvula de aguja para el primero y un manómetro para el segundo.

4.1.2 Horno y Reactor

El horno experimental para la presente investigación, diseñado para alcanzar la temperatura máxima de 1100°C , fue construido con un cuerpo cilíndrico de asbesto y calentado por una resistencia de alambre tipo Kanthal enrollada en un tubo de alúmina recristalizada. La alimentación fue de 220V y el aislante fue asbesto en polvo.

El horno se colocó en un soporte de Hierro diseñado para su fácil movimiento, ya que la carga y descarga del reactor se efectuó a diferentes alturas sobre el nivel del piso.

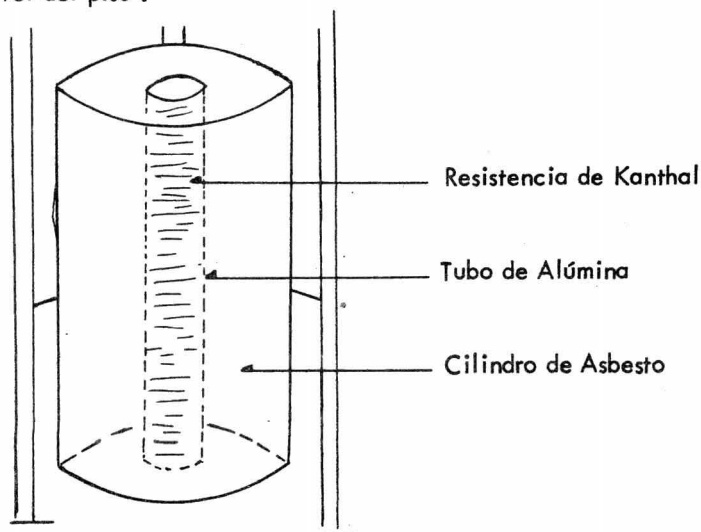


Fig. 2: Horno experimental

El reactor tubular fue construido de cuarzo y una rejilla soporte (plato distribuidor) fue colocada a una altura conveniente. El diseño se hizo de tal manera que los gases reaccionantes sufrieran un precalentamiento antes de entrar en contacto con la muestra mineral. El extremo superior fue sellado con un tapón cónico de teflón, el cual soportó un tubo de vidrio para la salida de gases y un termopar.

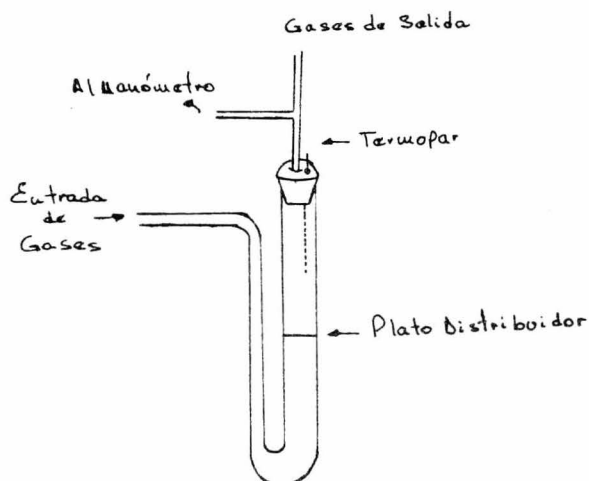


Fig. 3: Reactor de Cuarzo

4.1.3 Termopares y Registradores de Temperatura

La temperatura se indicó y controló automáticamente para el horno por medio de un Indicador - Controlador Getrosist Phillips que recibió señal de un termopar de Cromel-alumel colocado aproximadamente a la mitad de la altura del mismo (zona más caliente).

Otro termopar se colocó dentro del reactor, cercano al seno de la reac--

ción y la temperatura fue registrada por un Registrador Transokomp Simplex.

4.1.4 Medidores de flujo y presión

Como se anotó en la descripción del mezclador de gases, el flujo de Cloro y Argón, fue regulado por una válvula de aguja y un manómetro comercial respectivamente a la salida de los tanques a presión.

En el mezclador este flujo fue indicado por un manómetro diferencial para el Cloro y regulado por una espiral de vidrio capilar.

La caída de presión en el reactor fue controlada por un manómetro diferencial con columna de agua conectado a la entrada y salida de los gases.

Un último manómetro abierto con columna de agua fue colocado al final del equipo de análisis para indicar la caída de presión a través del mismo.

Por último, un medidor de gases tipo comercial se colocó en el equipo de análisis y éste indicó el gasto total en la reacción.

4.1.5 Equipo para análisis

Este equipo se construyó tomando como modelo el análisis para Hierro total y Cloro no reaccionado (Figura No. 3). Consta de un refrigerante enfriado con agua, un matraz de bola recolector del condensado de FeCl_3 , una válvula de doble paso que guía al gas por dos conductos hacia sendos matraces Erlen - Meyer y, finalmente, entre los matraces un medidor de gases.

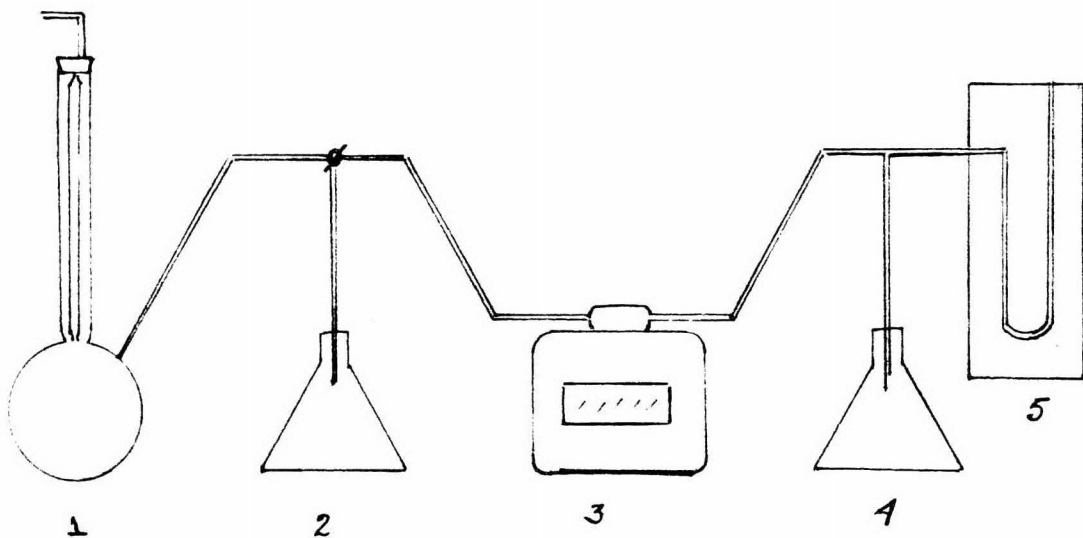


Fig. 3: Equipo para Análisis

- 1.- REFRIGERANTE
- 2.- SOLUCION VALORADA DE NaOH
- 3.- MEDIDOR DE GASTO DE GASES
- 4.- SOLUCION VALORADA DE KI
- 5.- MANOMETRO.

4.2 MUESTRAS DE CAOLIN

4.2.1 Análisis Químico

Se trabajó con muestras minerales de Caolín natural procedentes del Estado de Michoacán que presentaron el siguiente análisis químico en base seca: (efectuado en el Instituto de Geología)

| | |
|--------------------------------|--------------|
| SiO ₂ | 33.80 |
| TiO ₂ | 1.26 |
| Al ₂ O ₃ | 30.20 |
| Fe ₂ O ₃ | 8.28 |
| MnO | 0.10 |
| MgO | 0.42 |
| CaO | 0.00 |
| Na ₂ O | 0.13 |
| K ₂ O | 0.23 |
| P ₂ O ₅ | 0.00 |
| SO ₃ | 0.00 |
| CO ₂ | 0.00 |
| Agua | 13.16 |
| Humedad | <u>12.55</u> |
| | 100.13 |

Se trabajó también con muestras de Caolín descompuesto térmicamente en una mufla a 800°C durante una hora y 3 horas con el objeto de destruir la estructura cristalina y aumentar la eficiencia de extracción.

4.2.2 Tamaño de partícula

Se efectuaron molido y cribado de mineral con el objeto de tener muestras de diferente tamaño y anotar su efecto durante la investigación. Se separaron muestras de 50, 60, 100, - 60 y - 200 mallas y mezclas de - 60 + 100 y - 50 + 100.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se efectuaron pruebas de fluidización en el reactor para todos los tamaños de muestra, encontrando más apropiado el cribado a 50 y 60 mallas debido a la amplitud de los orificios del plato distribuidor. La carga se intentó para diferentes pesos de caolín encontrando el peso de 2 gramos el más conveniente. Se encontró también que una ligera calcinación antes de la carga, con el propósito de eliminar agua de la muestra que pudiera causar la formación de piedras lodosas antes del paso de los gases, era conveniente.

Se hicieron pruebas en todo el equipo para evitar fugas gaseosas que pudieran perjudicar la fluidización y se encontró como buen sello la grasa silicada para el equipo de vidrio y la pintura para altas temperaturas en uniones vidrio-manguera y en la salida de los gases, en donde el tapón de teflón no proporcionaba un buen sello debido a su dureza.

Antes de alcanzar la temperatura deseada y permitir la entrada de los gases, se checaron los instrumentos de medición y se colocó una resistencia -- eléctrica a la salida para evitar condensación de FeCl_3 antes de su llegada al refrigerante en el equipo recolector para análisis.

La entrada de gases fue controlada en base al manómetro diferencial en la entrada de Cloro, el manómetro comercial en la entrada del Argón y el P producido en el reactor para evitar arrastre de Caolín.

Una vez arrancado el equipo se vigiló el gasto de gases y se colocaron matraces con soluciones de KI y NaOH para análisis subsecuentes en terminales de vidrio después de la válvula de doble paso. En este punto se anotó también la caída de presión a través del equipo de análisis.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

5.1 RESULTADOS

Los resultados obtenidos y las condiciones experimentales para los mismos se listan en la Tabla No. 4

Los análisis químicos de las muestras se efectuaron con técnicas volumétricas y colorimétricas para determinación de Hierro total.

| Corrida | Temperatura | Tiempo | Hierro Ext. | % Ext. |
|---------|--------------|---------|-------------|--------|
| 1 | 800°C | 60 min. | 0.065 mg | 0.056 |
| 2 | 850°C | 60 min. | 95.000 mg | 82.0 |
| 3 | 900°C | 60 min. | 103.000 mg | 88.9 |
| 4 | 950°C | 60 min. | ----- | -- |
| 5 | 700°C | 60 min. | ----- | -- |
| 6 | 750°C | 60 min. | ----- | -- |
| 7 | 700° a 850°C | 60 min. | 0.089 | 0.076 |
| 8 | 850°C | 15 min. | 0.062 | 0.054 |
| 9 | 850°C | 30 min. | 75.00 | 64.00 |
| 10 | 850°C | 45 min. | 78.00 | 67.00 |

El porcentaje de extracción se obtuvo a través de los siguientes cálculos estequiométricos:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ en } 2 \text{ g de Caolín} = 165.6 \text{ mg.}$$

$$\% \text{Fe en } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 69.9$$

Por lo que:

$$\text{Fe en la muestra} = 115.75 \text{ mg.}$$

$$\% \text{ Ext.} = \frac{\text{Fe ext.}}{115.75} \times 100$$

5.2 INTERPRETACION DE RESULTADOS

5.2.1 Efectos de la temperatura

A partir de los datos resumidos en el inciso anterior, puede verse la influencia decisiva de la temperatura en los experimentos de transporte llevados a cabo.

Se buscó la temperatura óptima a partir de consideraciones de experimentaciones anteriores y se encontró que a pesar de que a 900°C se obtuvieron buenos resultados, se propone como temperatura ideal 850°C debido a posibles degradaciones estructurales que pudieran afectar al Caolín a 900°C y más.

Para confirmar lo anterior, se efectuó una corrida a 900°C sin obtenerse resultados, y una con variación progresiva hasta alcanzar la temperatura óptima, observándose claramente que la extracción del hierro se lleva a cabo al alcanzarse los 850°C .

5.2.2 Efecto del tiempo

Para estudiar este efecto se llevaron a cabo corridas experimentales interrumpidas en las que se notó que el tiempo influye directamente sobre la cantidad extraída, ya que dentro del intervalo máximo de una hora, las corridas de 15, 30 y 45 min. aumentaron su eficiencia proporcionalmente al aumento del tiempo.

Sin embargo, se observó que después de una hora la extracción disminuía debido probablemente al agotamiento de contaminante del mineral.

5.3 CONCLUSIONES

El resultado del presente trabajo, desde el punto de vista de obtención de cantidades mesurables de extracción, es obviamente insuficiente para llegar a cálculos que pudieran llevarnos a concluir sobre aplicaciones industriales prácticas.

El cálculo de la cantidad transportada, de acuerdo a lo propuesto, requiere del conocimiento de los coeficientes de difusión de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa y de las presiones parciales de la misma en el equilibrio. Ya que debido a dificultades para el establecimiento de una fluidización correcta no se utilizó más que un gas, estos datos están claramente ausentes.

Asimismo, el establecimiento de un modelo cinético que pudiera llevarnos a la obtención de un modelo matemático y, posteriormente, a escoger y dimensio-

nar un equipo apropiado, no fue posible debido también a la escasez de datos.

Sin embargo, las cantidades extraídas de contaminante, por ser conside
rables, pueden dar pauta a pensar en la conveniencia de efectuar este tipo de -
pruebas bajo condiciones que superen a las aquí establecidas.

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

1. Schaffer H. Chemical Transport Reactions. N.Y. Academic Press, 1964.
2. F.R. Sale, Ph. D. Vapour-Phase Transport Reactions in Extraction -- Metallurgy. Mineral Science Engineering. The University of Sheffield, England.
3. Dana, E.S. Textbook of Mineralogy. Fourth Edition. J. Willey & Sons. 1932.
4. L. Reeve, Ph. D. Development of Chemical Treatment of Low-Grade Iron Ores at Appleby-Frodingham, Journal of the Iron and Steel Institute.
5. Villaseñor C. Guadalupe. Determinación Espectrográfica de Plomo y Arsénico en Caolines y Talcos Mexicanos. Tesis. U.I.A. 1966.
6. Smith, J.M. Chemical Engineering Kinetics. McGraw Hill Book - Co. Chemical Engineering Series.
7. Sankaran; R.N. Nisra; P.P. Bhatnagar. Selective Chlorination of - Iron from Ilmenite with HCl gas. C.S.I.R. India.