

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Quimica

CLORACION SELECTIVA DE HIERRO EN ILMENITA
EN UN REACTOR FLUIDIZADO

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a:

GREGORIO MARQUEZ CARMONA

México, D. F.

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

Presidente Prof. :	PASCUAL LARRAZA SCHMIDT
Vocal Prof.:	LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ
Secretario Prof.:	FERNANDO J. MALDONADO MENDOZA
1er. Suplente Prof.:	JORGE MARTINEZ MONTES
2o. Suplente Prof.:	OSCAR E. RUIZ CARMONA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

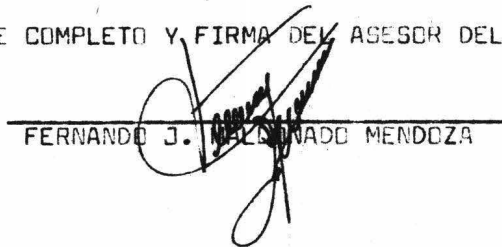
FACULTAD DE QUIMICA (UNAM)

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE :



GREGORIO MARQUEZ CARMONA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA :



FERNANDO J. MALDONADO MENDOZA

A MARIA ELENA POR TODO LO
QUE HA SIDO EN MI VIDA

A MIS PADRES:

SR. DON GREGORIO MARQUEZ RIVERO

SRA. DOÑA CONSUELO CARMONA DE MARQUEZ

CON CARIÑO Y PROFUNDO AGRADECIMIENTO

A LA MEMORIA DE MI TIA Y DE MI ABUELO

A MI HERMANO ALEJANDRO

A LA MEMORIA DEL SR. DON FELICIANO PANG TANG

A LA SRA. DOÑA JOSEFINA CHEE VDA. DE PANG
CON RESPETO Y ADMIRACION

A MIS CUÑADOS:

JOSEFINA, FAUSTO, RAFAEL

VICTOR Y MA. DE LOS ANGELES

AL SR. ING. FERNANDO MALDONADO MENDOZA
POR SU VALIOSA ORIENTACION E INAPRECIA-
BLE AYUDA

AL HONDRABLE JURADO

A TODAS LAS PERSONAS QUE
DIRECTA O INDIRECTAMENTE
COLABORARON EN LA REALI-
ZACION DE ESTE TRABAJO

I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO I

BASES TERMODINAMICAS DE LAS REACCIONES DE CLORACION DE INTERES METALURGICO.

- 1.1. GENERALIDADES
- 1.2. ENERGIA LIBRE DE REACCION
- 1.3. ENERGIA LIBRE ESTANDAR VS. TEMPERATURA
- 1.4. ALGUNOS EJEMPLOS DE LAS REACCIONES DE
CLORACION EN METALURGIA EXTRACTIVA.
 - 1.4.1 Reducción simultánea con hidrógeno
 - 1.4.2 Reducción por carbón y metano
 - 1.4.3 Reducción electrolítica
 - 1.4.4 Reducción de cloruros por otros metales
 - 1.4.5 Refinación de metales con cloro
 - 1.4.6 Cloración de sulfuros metálicos
 - 1.4.7 Cloración de óxidos metálicos con cloro
gaseoso
 - 1.4.8 Cloración de los óxidos metálicos con
ácido clorhídrico.

CAPITULO II

APLICACION DE LAS BASES TERMODINAMICAS DE LAS REACCIONES DE CLORACION AL PROBLEMA DE LA ELIMINACION SELECTIVA DEL HIERRO PRESENTE EN LA ILMENITA.

- 2.1 OBJETIVOS
- 2.2 CLORACION DE ILMENITA CON ACIDO CLORHIDRICO
- 2.3 CLORACION DE ILMENITA CON CLORO GASEOSO
- 2.4 COMPARACION Y CONCLUSIONES.

CAPITULO III

REVISION BIBLIOGRAFICA Y CRITICA DE LOS ESTUDIOS EXPERIMENTALES DE LA CINETICA DE LA REACCION DE CLORACION DE ILMENITA REPORTADOS EN LA LITERATURA.

- 3.1 PRESENTACION DE LOS TRABAJOS
- 3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES
- 3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA
- 3.4 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA
- 3.5 EFECTO DE LAS DIFERENTES MEZCLAS DE GAS CLORADOR
 - 3.5.1 Efectos sobre la cloración con ácido clorhídrico en presencia de hidrógeno y cloro
 - 3.5.2 Efecto de la presencia de oxígeno en la cloración con ácido clorhídrico

- 3.5.3 Efecto de la relacion $\text{CO}-\text{Cl}_2$
- 3.6 EFECTO DE LA PREREDUCCION
- 3.7 EFECTO DE LA PREEOXIDACION

CAPITULO IV

MODELOS CINETICOS DE LAS REACCIONES GAS-SOLIDO NO CATALIZADAS.

- 4.1 GENERALIDADES
- 4.2 PRESENTACION DE LOS MODELOS BASICOS
- 4.3 MODELO DEL CENTRO NO REACCIONANTE PARA PARTICULAS ESFERICAS SIN CAMBIO DE TAMAÑO
 - 4.3.1 Control ejercido por la difusión a través de la - película del gas
 - 4.3.2 Control ejercido por la difusión a través de la - capa de ceniza
 - 4.3.3 Control ejercido por la reacción química
- 4.4. MODELOS DESARROLLADOS PARA PARTICULAS NO ESFERICAS
 - 4.4.1 Partículas de formas diferentes
 - 4.4.2 Combinación de las resistencias
- 4.5 DETERMINACION DEL PASO CONTROLANTE DE LA RAPIDEZ
- 4.6 REPRESENTACION DE LOS MODELOS MATEMATICOS PARA LA CLORACION DE ILMENITA

4.7 COMPARACION CON LOS MODELOS MATEMATICOS OBTENIDOS TEORICAMENTE Y CRITICA DE LOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

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

El titanio es un elemento que en fechas relativamente recientes ha adquirido gran importancia debido a las características muy especiales que presenta tanto el metal como sus aleaciones, entre las cuales se puede mencionar: - Temperatura de fusión elevada, alta resistencia mecánica, - resistencia a la corrosión, etc. En la actualidad se consumen grandes volúmenes de algunos de sus compuestos entre -- los que se puede mencionar el bióxido de titanio (TiO_2) que es usado ampliamente en la industria de pinturas.

A pesar de que es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, prácticamente todo el metal se extrae del rutilo; la demanda creciente de este elemento ha forzado a buscar nuevas fuentes para la extracción del metal, entre los posibles minerales se encuentra la ilmenita, la cuál es un mineral que existe repartido abundantemente en diversas partes de la tierra.

El principal problema que se presenta en el beneficio de la ilmenita es que solamente contiene del 35 al 60% de TiO_2^1 , además este mineral contiene grandes cantidades de

hierro el cuál tiene que ser eliminado para poder tener una materia prima suficientemente pura para la extracción del metal*, más aún si el mineral va a ser usado en la extracción de TiO_2 para la industria de pigmentos, la pureza requerida deberá ser mayor.

Se han intentado diversos métodos para eliminar el hierro del mineral, a continuación mencionaremos algunos de ellos:

- 1.- Reducción preferente del hierro en estado líquido^{2,3} ó sólido.^{4,5}
- 2.- Lixiviación ácida selectiva.^{6,7,8}
- 3.- Sulfuración preferente y preparación del hierro por métodos físicos y químicos.^{9,10}
- 4.- Cloración selectiva del hierro con ó sin agente reductor.^{11,12}

De los métodos enumerados anteriormente, el que ofrece mayores posibilidades de desarrollarse comercialmente es el de la cloración selectiva del hierro en cama fluida.¹³

En esta tesis se analizan la termodinámica y la cinética de la cloración de minerales haciendo especial re-

ferencia al caso de la cloración de la ilmenita. Se revisan también en forma crítica los trabajos publicados sobre el tema, haciendo especial énfasis en la discusión de los modelos matemáticos propuestos para representar el proceso.

(*) En realidad la ilmenita se puede considerar como un titanato ferroso.

C A P I T U L O I

"BASES TERMODINAMICAS DE LAS REACCIONES DE CLORACION DE INTERES METALURGICO."

1.1 GENERALIDADES

La cloración de minerales como un método de extracción metalúrgico, ha llamado la atención de los metalurgistas por más de un siglo dadas las propiedades peculiares de los cloruros metálicos, entre las que se pueden mencionar: bajo punto de fusión, alta volatilidad y la facilidad de formación de óxidos, que hacen posible su uso en los procesos de extracción.

Durante los últimos cien años se ha aumentado notablemente el conocimiento sobre las propiedades termodinámicas de los cloruros metálicos, esta información ha permitido el cálculo de la energía libre en un intervalo amplio de temperaturas de muchas de las reacciones metalúrgicas, siendo posible con la simple consideración del valor del cambio de la energía libre la predicción en la dirección y magnitud en dicha reacción, así como el efecto de la tempe-

ratura, presión y composición en el equilibrio.

En este capítulo presentamos valores del cambio - de la energía libre estándar para un gran número de reacciones de cloración, tanto de metales como de óxidos, los cuales fueron recopilados de la información existente en la literatura.^{1, 14, 15, 16}

1.2 ENERGIA LIBRE DE REACCION

Los cambios de energía libre (ΔG) de una reacción es la verdadera medida de la "fuerza directriz" de la reacción bajo determinadas condiciones y esta se puede expresar la siguiente forma:

Considerando la reacción siguiente



El cambio de energía libre será:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left[\frac{A_D^d \cdot A_E^e}{A_B^b \cdot A_C^c} \right] \quad (2)$$

donde:

A_i = actividad del componente i

T = temperatura absoluta en $^{\circ}K$

R = constante de los gases

El signo en el cambio de la energía libre de la reacción considerada, además de ser un criterio de equilibrio, proporciona una indicación del sentido en que la reacción se llevará a cabo. La energía libre estándar de la reacción es igual a la energía libre de dicha reacción cuando la actividad de los reactivos y productos es unitaria, bajo estas condiciones, el segundo término del lado derecho de la ecuación (2) es igual a cero.

Cuando una reacción alcanza el estado de equilibrio termodinámico a temperatura y presión constantes, el cambio de energía libre (ΔG) será igual a cero y entonces la ecuación (2) se reduce a :

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[\frac{A_D^d \cdot A_E^e}{A_B^b \cdot A_C^c} \right] \text{ (equilibrio)} \quad (3)$$

En la ecuación anterior, los términos encerrados en el paréntesis rectangular se refieren a condiciones de equilibrio, este término se define como la constante de equilibrio (K) de la reacción.

Las ecuaciones de energía libre estándar de reacción consideradas en esta tesis, se calcularon a partir de los valores termodinámicos fundamentales de entalpia de for-

mación (ΔH_f°) a 298^oK, entropía estándar (S_{298}°) a 298^oK, - capacidad calorífica (c_p) como una función de la temperatura y entalpías de transición, fusión, vaporización y sublimación de los diferentes componentes; hasta donde fué posible se usaron los datos más recientes existentes en la literatura.¹⁶

En algunos casos, la entropía estándar (S_{298}°) de un cloruro metálico no se encontró en la literatura, entonces dicha entropía se estimó mediante métodos empíricos - - existentes,¹⁷ siendo estas confiables en más menos dos unidades de entropía. El error en las ecuaciones de energía libre como resultado de la incertidumbre de la entropía, es pequeño cuando la temperatura es baja, pero comienza a ser apreciable a temperaturas elevadas.

En algunos casos los datos de capacidad calorífica fueron estimados,¹⁴ pero el error introducido en las ecuaciones de energía libre por este concepto, no es tan serio como un valor de entropía inexacto.

Algunos autores, han tratado de obtener ecuaciones más exactas, específicamente para el caso del cloruro de cromo se puede mencionar el trabajo de Maier.¹⁸

Otra limitación importante de las ecuaciones de energía libre, es que las constantes de equilibrio para un gran número de cloruros de alto ó bajo estado de valencia - con respecto a los cloruros normales no se encuentran disponibles y estos cloruros han sido omitidos. En muchos procesos metalúrgicos estos cloruros pueden jugar un papel muy importante y las ecuaciones de energía libre reportadas aquí serían insuficientes para predecir su comportamiento.

1.3 ENERGIA LIBRE ESTANDAR VS. TEMPERATURA

Se han llevado a cabo investigaciones^{19,20} sobre las energías libres estándar de óxidos y sulfuros metálicos como funciones de la temperatura. Aquí se hará una breve -- discusión sobre la dependencia de la energía libre con la temperatura y los diagramas que de ello se generan tales como los de las figuras 1 y 2. En estos diagramas la energía libre estándar de formación de los cloruros metálicos, se trazó como una función de la temperatura (las bases de cada ecuación están dadas por gramo-mol de cloro y no por gramo-mol de cloruro).

FIGURA I

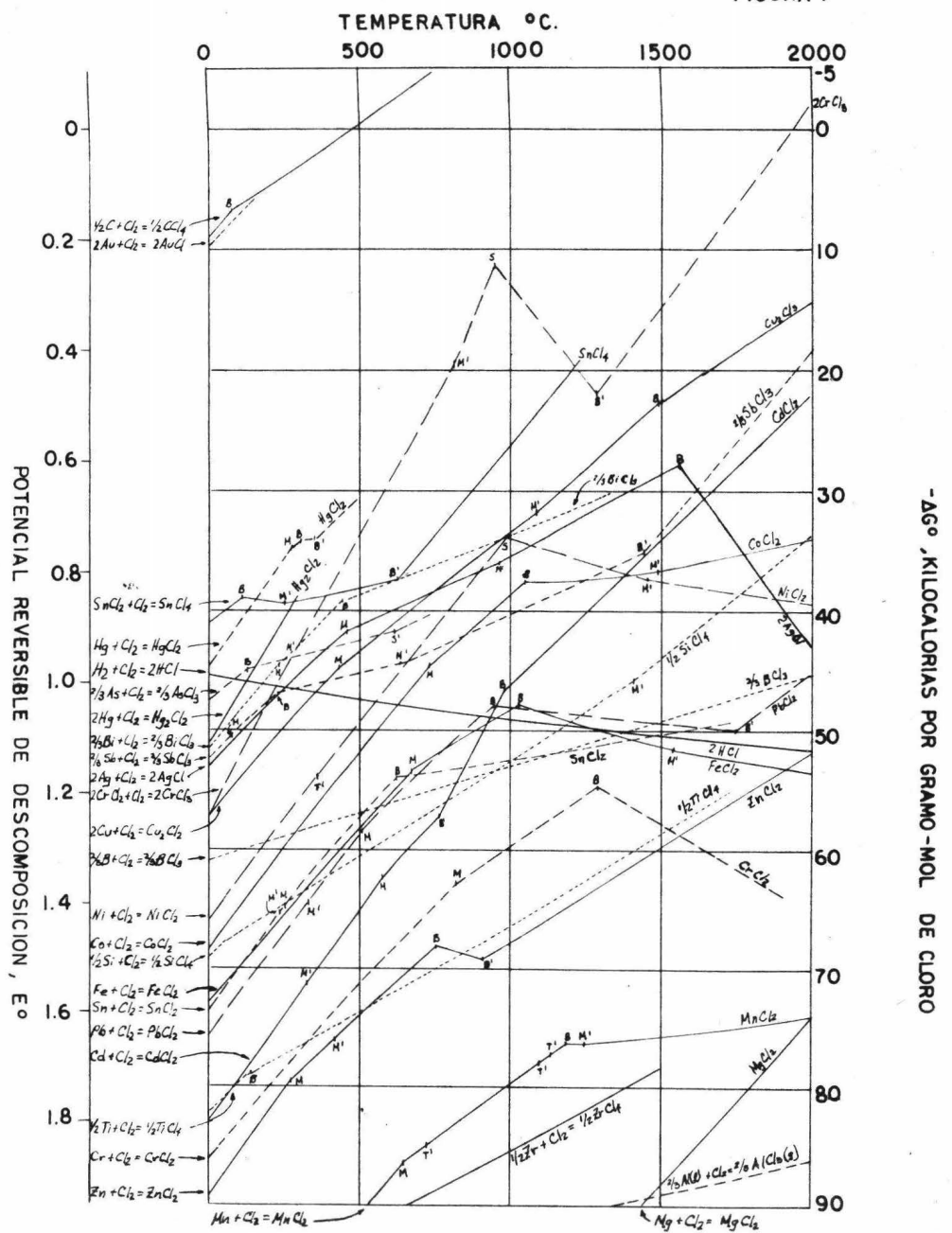
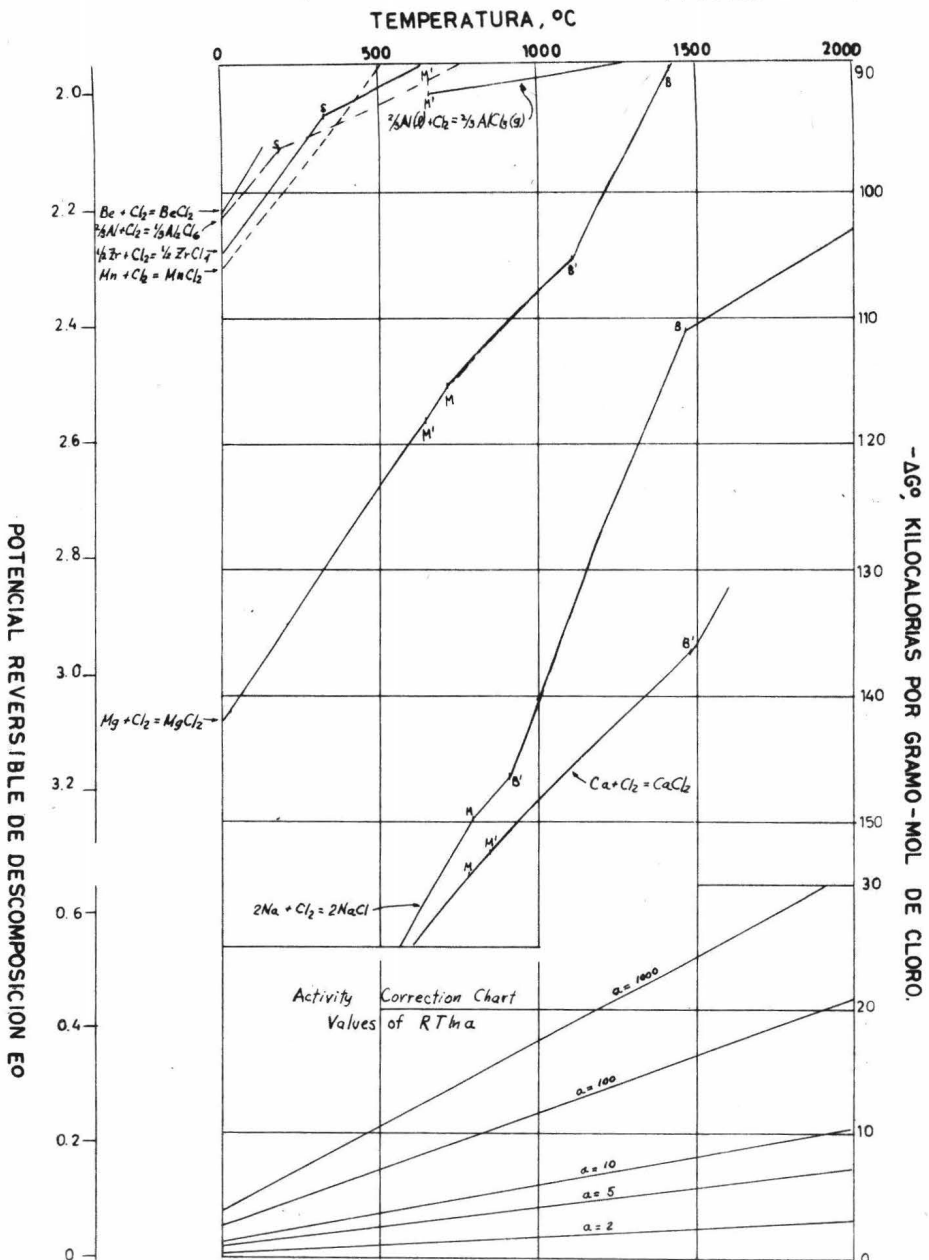
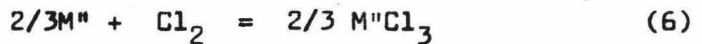


FIGURA 2



Energía libre estándar de formación para cloruros metálicos como una función de la temperatura, ΔG° entre -90,000 y -160,000 calorías.

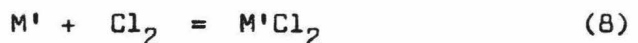
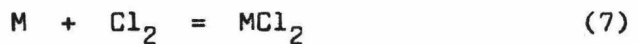
Para esto consideraremos las siguientes ecuaciones, donde M representa un elemento metálico :



El uso de un gramo-mol de cloro como base para las ecuaciones hace posible la comparación directa de las relativas "afinidades" de los metales por el cloro en las figuras 1 y 2 a cualquier temperatura.

A una temperatura dada, un metal es capaz de desplazar de sus cloruros a todos los otros metales que aparecen sobre éste en las figuras anteriormente mencionadas, previendo que todos los reactivos y productos estén en sus estados estándar.

La proposición precedente es válida dado que, si una ecuación de la gráfica se resta de otra, el cloro se cancela y el resultado será una ecuación de desplazamiento, 6 sea :



restando la ecuación (7) de la (8) obtenemos :



en términos de cambio de energía libre :

$$\Delta G_{(9)}^{\circ} = \Delta G_{(7)}^{\circ} - \Delta G_{(8)}^{\circ} \quad (10)$$

Si MCl_2 aparece abajo de $M'Cl_2$ en las gráficas a una temperatura dada, entonces $\Delta G_{(7)}^{\circ}$ tiene un valor negativo mayor que $\Delta G_{(8)}^{\circ}$, entonces $\Delta G_{(9)}^{\circ}$ tendrá un valor negativo y la reacción (9) se llevará a cabo espontáneamente de izquierda a derecha si todos los reactivos y productos están en sus estados estándar.

Las curvas de las figuras 1 y 2 representan la estabilidad termodinámica de algunos cloruros metálicos más importantes, válidos para el intervalo de temperaturas entre 0 y 2000°C. La relativa inestabilidad de los metales nobles aparece en la parte superior de la figura 1, mientras que los cloruros de los álcalis y metales de tierras alcalinas muy estables se localizan en la parte inferior de la figura 2; los cloruros de metales-base están entre estos extremos. El hecho de que muchas curvas cruzan a otras, es una indicación de la estabilidad de ciertos cloruros en relación a otros, y dicha estabilidad es una función de la temperatura.

La energía libre estándar de una reacción química también se puede representar mediante el potencial de elec-

trodo estándar de una celda electrolítica, mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -jnE^{\circ}F \quad (11)$$

donde :

E° = electrodo potencial estándar en volts

F = constante de Faraday (96,000 coulombs/mol)

n = número de Faraday por mol de reacción

j = factor de conversión de joules a calorías
(0.239)

En todas las reacciones si (n) es constante, la ordenada representando las energías libres estándar, también puede representar el potencial de electrodo estándar (E°).- Cuando la energía libre se basa en un gramo-mol de cloro, (n) tiene un valor constante de dos y las figuras 1 y 2 muestran la ordenada graficada como (E°) así como $-\Delta G^{\circ}$. De esta manera es fácil leer directamente en las figuras el "potencial reversible de descomposición" de la celda electrolítica que corresponde a cada una de las reacciones mostradas.

La energía libre estándar de una reacción es relacionada con la entalpia estándar de reacción (ΔH°) y la entropía estándar de acuerdo a la definición de energía libre estándar ó sea :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (12)$$

a temperatura y presión constantes.

Ya que el cambio de la entalpia y entropia estándar con respecto a la temperatura es pequeño (siempre y cuando - los productos y reactivos no sufran cambio de fase)⁴⁰, en el diagrama de ΔG^0 vs. temperatura se obtienen líneas rectas con pendiente igual a ΔS^0 , esto puede observarse en las figuras 1 y 2. En algunas de las líneas se puede apreciar una pequeña curvatura, la cuál se debe a la variación de la entropia con respecto a la temperatura y esto a su vez es debido a la variación de las capacidades caloríficas de productos y reactivos.

En aquellos casos en donde existe un cambio de fase (transición, fusión, vaporización ó sublimación) la entropia de la reacción cambia bruscamente, lo cuál se manifiesta con un cambio en la pendiente como lo muestran las figuras 1 y 2.

Los cambios en la entropia por vaporización y sublimación son mucho mayores que los cambios debidos a transición y fusión, consecuentemente los puntos donde la línea cambia de pendiente serán más pronunciados para cambios de entropia mayores.

Cuando una sustancia aparece en el lado derecho de la ecuación (por ejemplo, el cloruro de un metal) y sufre - cambio de fase al aumentar la temperatura, la entropía de la reacción será más positiva (ó menos negativa) y la pendiente de la línea dará un punto en el cuál ocurrirá un cambio de fase. Una sustancia del lado izquierdo de la ecuación (por ejemplo, el metal ó el cloro en estado de baja valencia) - tendrá el efecto inverso sobre la entropía de la reacción - cuando esta sufre un cambio de fase similar.

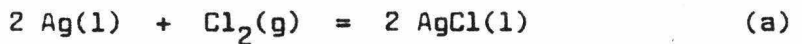
Las temperaturas de fusión, sublimación y ebullición de los cloruros se indican en las figuras 1 y 2 por las letras M, S y B. El mismo cambio de fase para el metal (ó el cloro en estado de baja valencia) se indica en las figuras 1 y 2 por las letras M', S' y B'. La temperatura de transición entre dos formas cristalinas de un metal se representa por la letra T' .

En la mayoría de las reacciones de interés industrial los productos y reactivos no se encuentran en sus estados estándar, en este caso, la fuerza directriz de la reacción es ΔG y consecuentemente se deben usar valores adecuados de las actividades en la ecuación (2) para predecir la -

espontaneidad de la reacción. Si los valores de actividad son conocidos, el valor de ΔG para la reacción se puede determinar gráficamente usando la carta de corrección que se encuentra en la parte inferior de la figura 2.

A continuación mostraremos un ejemplo del uso de la carta de corrección.

Se desea calcular la energía libre (ΔG) de la reacción entre plata fundida y cloro gaseoso a 1000°C , para obtener cloruro de plata como un líquido puro, la solución metálica se encuentra a una actividad de $1/1000$ y el cloro se encuentra a 2 atmósferas de presión.



de la ecuación (2) :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{1}{(1000)^2} \quad (b)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln 2 + 2 RT \ln 1000 \quad (c)$$

Cada uno de los términos del lado derecho de la ecuación (c) se puede evaluar de las figuras 1 y 2, entonces

$$\text{a } 1000^{\circ}\text{C} : \quad \Delta G_{2\text{AgCl}}^{\circ} = -35,000 \text{ cal}$$

$$RT \ln 2 = 1,750 \text{ cal}$$

$$RT \ln 1000 = 17,480 \text{ cal}$$

$$- \Delta G_{2\text{AgCl}} = -35,000 - 1,750 + 2 (17,480)$$

$$\Delta G_{2AgCl} = -1,790 \text{ cal}$$

1.4 ALGUNOS EJEMPLOS DE LAS REACCIONES DE CLORACION EN METALURGIA EXTRACTIVA.

1.4.1 Reducción simultánea con hidrógeno.

Si la curva de energía libre estándar de un cloruro metálico en la figura 1 se encuentra localizada por encima de la curva para la reacción :



a una temperatura dada, el cloruro metálico será reducido al metal por hidrógeno encontrándose las sustancias en sus estados estándar.

Las curvas para muchos de los cloruros con pendiente positiva que cruzan la curva del ácido clorhídrico, indica que un aumento en la temperatura hace que la energía libre de las reacciones de reducción con hidrógeno sea más favorable.

A $2000^{\circ}C$, la energía libre estándar de la reacción:



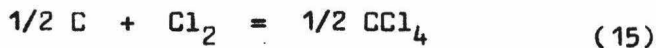
es negativa para todos los cloruros metálicos en las figuras

1 y 2 excepto para los cloruros de cromo, zinc, manganeso, aluminio, zirconio, magnesio, calcio y sodio (pobablemente también para berilio).

No es indispensable que la curva para la energía libre estañdar de un cloruro esté situada sobre la curva para ácido clorhídrico para llevar a cabo la reacción, la energía libre de la reacción de reducción puede ser ajustada a un valor negativo, manteniendo una mayor actividad del hidrógeno y una pequeña actividad del ácido clorhídrico.

1.4.2 Reducción por carbón y metano

El carbón es uno de los agentes reductores más frecuentemente usados cuando se trabaja con óxidos metálicos, pero resulta inútil en la reducción de cloruros. Esta conclusión se basa en la posición de la curva de la energía libre de reacción en la figura 1 para :

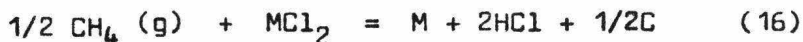


la cuál se encuentra localizada lejos de todas las curvas de los cloruros metálicos, excepto para el AuCl. El carbón tiene tan baja afinidad por el cloro que la energía libre -

estándar de formación del tetracloruro de carbono es igual a cero a 475°C y éste se descompone en carbón y cloro a -- temperaturas superiores.

El metano se ha reportado^{21,22} como un agente reductor adecuado de los cloruros metálicos. De esta forma, el metano podría ser considerado como una alternativa (probablemente económica) para efectuar la hidrogeno-reducción de los cloruros.

Sin embargo el metano es inestable cuando se calienta alrededor de los 600°C, descomponiéndose en carbón e hidrogeno molecular. Los productos de la metano-reducción de cloruros metálicos contienen siempre residuos de carbón sólido y los cloruros de carbón no se forman. El hidrógeno del metano se combina con el cloro del cloruro metálico para formar ácido clorhídrico, como en una reducción ordinaria con hidrógeno.



La energía libre estándar de formación del metano se encuentra dada en la tabla I.

La energía libre estándar para la reacción de reducción con metano(16), se obtiene restando ΔG^0 del cloruro metá-

lico(en la figura 1). A estas temperaturas donde la energía libre estándar para $1/2\text{CH}_4$ es negativa, el poder reductor del metano es menor que el del hidrógeno puro, mientras que para valores positivos de $\Delta G_{1/2 \text{CH}_4}^0$ el poder reductor del metano es un poco mayor que el del hidrógeno. Una desventaja del uso del metano es que el metal reducido se contamina con carbón.

TABLA I

ENERGIA LIBRE ESTANDAR DE FORMACION DEL METANO

$1/2 \text{C(s)} + \text{H}_2 = 1/2 \text{CH}_4(\text{g})$	
$^{\circ}\text{C}$	G^0
25	- 6 ,070
727	+ 2 ,305
1027	+ 6 ,250

1.4.3 Reducción electrolítica

La energía libre requerida para la reducción de un cloruro metálico se puede suministrar por electrólisis, la -

ecuación (11) dá la relación entre las variables involucradas. El uso de energía eléctrica para la reducción tiene una ventaja importante sobre los métodos químicos (sin embargo, la fuerza de la acción reductora en electrólisis es limitada), cualquier cloruro muy estable tal como el cloruro de sodio, puede ser electrolizado para producir sodio metal y cloro gas, si la diferencia de potencial es mayor que el necesario para descomponer la sal.

Por esta razón la electrólisis de un cloruro metálico fundido es el principal método para la producción de metales activos,²³ tales como el magnesio, sodio calcio, litio, cerio.

Para la electrólisis de un cloruro metálico fundido con la formación de cloro a una atmósfera de presión y metal puro, las figuras 1 y 2 dan directamente el potencial reversible de descomposición para la electrólisis a cualquier temperatura, dado que todas las sustancias están en sus estados estándar. Cuando las sustancias involucradas en una electrólisis no están en sus estados estándar, se deben haber las correcciones apropiadas en la actividad para encontrar el potencial reversible de descomposición (E).

(E) se encuentra referido a (E^0) por la siguiente relación :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{A_D^d \cdot A_E^e}{A_B^b \cdot A_C^c} \right] \quad (17)$$

(R se encuentra expresada en joules/ $^{\circ}$ C/mol).

En muchos procesos electrolíticos industriales, el electrolito es una mezcla de diferentes cloruros fundidos - (esto tiene el propósito de abatir el punto de fusión y aumentar la conductividad). En tal caso la actividad del cloruro sujeto a electrólisis es menor que la unidad y la ecuación (17) se debe usar para calcular E.

El voltaje de celda usado en la producción comercial de un metal es considerablemente mayor que el potencial reversible de descomposición por diversas razones.

La resistencia interna de la celda electrolítica - causa una caída de voltaje la cuál puede ser mayor a 5 volts en algunos casos. Las reacciones en el electrodo pueden mostrar un sobrevoltaje ó polarización, lo cuál se suma al voltaje de la celda. Todos estos efectos son productos de la rapidez con que se lleva a cabo el fenómeno y dependen principalmente de la densidad de corriente, pero no pueden ser to-

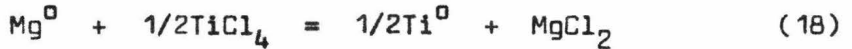
mados en cuenta para el estudio del equilibrio de la reacción.

Al fundir una solución de dos cloruros, tales como el cloruro de plomo y el cloruro de zinc, la electrólisis puede ser usada para obtener una separación fraccionada de los dos metales. Mientras más separadas se encuentren las curvas para los dos cloruros de las figuras 1 y 2, la separación será más factible.

1.4.4 REDUCCION DE CLORUROS POR OTROS METALES

El uso de metales como agentes reductores para cloruros metálicos, ha sido motivo de muchas investigaciones y patentes.^{24,25} Tal vez la reacción más importante de este tipo es la producción de titanio y zirconio dúctil mediante la reducción de sus respectivos tetracloruros con magnesio metálico.^{24,26}

De las figuras 1 y 2 se puede observar que esta reacción es posible llevarla a cabo, la curva de la energía libre estándar del cloruro de magnesio está apartada de la de los cloruros de titanio y zirconio, produciéndose la reacción de desplazamiento siguiente :



la cuál se lleva a cabo fácilmente.

La posición de la curva del cloruro de sodio en la figura 1, indica que el sodio metálico puede ser usado también para reducir a los cloruros de titanio y zirconio, esta reacción fué la base para la producción de titanio en Alemania durante la segunda guerra mundial.²⁵

1.4.5 Refinación de metales con cloro

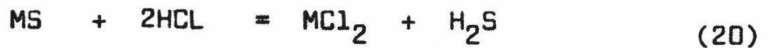
Si cloro gaseoso se burbujea en una aleación fundida de metales, el constituyente metálico que forma el cloruro más estable reaccionará primero, efectuando así la purificación ó refinación de la aleación. Esta reacción es la base del proceso Batterton para refinar el plomo del zinc,²⁷ el comportamiento de muchos procesos similares se puede predecir observando las curvas de las figuras 1 y 2.

El requisito esencial para que la reacción se lleve a cabo, es que la curva de la energía libre estándar para el cloruro del metal que va a ser eliminado esté tan apartada - del otro metal como sea posible. Todas las sustancias en ta-

les procesos se encuentran formando soluciones metálicas - con sus cloruros y por consiguiente, sus actividades serán menores a la unidad.

1.4.6 Cloración de sulfuros metálicos

Los sulfuros metálicos pueden ser convertidos a - cloruros haciéndolos reaccionar con cloro ó ácido clorhídrico en atmósferas neutras ó reductoras de acuerdo a las siguientes ecuaciones :



La energía libre estándar para cualquiera de estas reacciones puede ser calculada de los datos de Ellingham²⁰ - para sulfuros metálicos y los valores de las figuras 1 y 2.

1.4.7 Cloración de óxidos metálicos con cloro gaseoso.

Muchos óxidos metálicos pueden ser convertidos a - cloruros por calentamiento en presencia de cloro, de acuerdo con la siguiente reacción :



Se puede predecir la energía libre de reacción para el sistema anteriormente mostrado, por una combinación de los datos de las figuras 1 y 2 con los reportes de algunos autores.^{19,20}

La reacción anterior es la suma de dos reacciones parciales:



restando la ecuación (21) de la (22) obtenemos la ecuación (23) ó sea :



por lo tanto :

$$\Delta G_a^0 = \Delta G_b^0 - \Delta G_c^0 \quad (24)$$

lo cuál puede ser demostrado por la ley de Hess, la cuál propone que : "El cambio de energía total a presión ó volumen constante en una reacción química dada, es el mismo - que la suma de las energías parciales, si la reacción se llevara a cabo por pasos."

$$\Delta G_{total} = 0 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \dots + \Delta G_n - \Delta G_{total} \quad (25)$$

si la reacción se llevara a cabo en "n" pasos.

En la tabla II se dan valores de la energía libre estándar para reacciones del tipo de la ecuación (23) a 500 y 1000°C.

TABLA II

CLORACION DE OXIDOS POR CLORO UNICAMENTE

No.	REACCIONES	ΔG°	
		500°C	1000°C
1	$Ag_2O + Cl_2 = 2AgCl + 1/2O_2$	-46,200	
2	$HgO + Cl_2 = HgCl_2 + 1/2O_2$	-31,800	
3	$PbO + Cl_2 = PbCl_2 + 1/2O_2$	-24,100	-25,000
4	$CdO + Cl_2 = CdCl_2 + 1/2O_2$	-21,200	-22,700
5	$Cu_2O + Cl_2 = 2CuCl + 1/2O_2$	-15,000	-12,500
6	$MnO + Cl_2 = MnCl_2 + 1/2O_2$	-12,300	-9,900
7	$NiO + Cl_2 = NiCl_2 + 1/2O_2$	-9,200	-6,400
8	$ZnO + Cl_2 = ZnCl_2 + 1/2O_2$	-8,900	-17,600
9	$SnO + Cl_2 = SnCl_2 + 1/2O_2$	-8,500	-16,600
10	$FeO + Cl_2 = FeCl_2 + 1/2O_2$	-7,600	-5,200
11	$MgO + Cl_2 = MgCl_2 + 1/2O_2$	+4,000	+6,200
12	$1/3Cr_2O_3 + Cl_2 = 2/3CrCl_3 + 1/2O_2$	+14,300	+18,600
13	$1/2TiO_2 + Cl_2 = 1/2TiCl_4 + 1/2O_2$	+19,000	+15,900
14	$1/3Al_2O_3 + Cl_2 = 2/3AlCl_3 + 1/2O_2$		+9,400
15	$1/2SiO_2 + Cl_2 = 1/2SiCl_4 + 1/2O_2$	+24,300	+21,400

Estos valores en su mayoría son negativos y los óxidos pueden ser convertidos a cloruros tratándolos con cloro; hay algunos valores positivos de la energía libre para los óxidos tales como los de magnesio, cromo, titanio, aluminio y silicio, estos óxidos pueden ser clorados al usar un agente reductor.

La efectividad de un agente reductor dado para la cloración, puede ser estimado combinando los valores de las tablas II y III, cualquiera de las reacciones de la tabla III puede ser combinada con alguna de las ecuaciones de la tabla II para encontrar la energía libre estándar de la reacción de cloración si se usa un agente reductor.

TABLA III

AGENTES REDUCTORES PARA LA CLORACION

No.	REACCION	ΔG°	
		500°C	1000°C
1	$C + 1/2O_2 = CO$	-43,100	-53,670
2	$1/2C + 1/2O_2 = 1/2CO_2$	-47,270	-47,340
3	$CO + 1/2O_2 = CO_2$	-51,430	-41,000
4	$1/2S + 1/2O_2 = 1/2SO_2$	-36,500	=32,200

1.4.8 Cloración de óxidos metálicos con ácido clorhídrico

La cloración de óxidos metálicos con ácido clorhídrico gaseoso dá como resultado la cloración del metal de acuerdo a la siguiente reacción :



El cálculo de la energía libre para este tipo de reacciones se puede hacer mediante los datos de Ellingham¹⁹ para óxidos metálicos, con los datos de las figuras 1 y 2 y la energía libre estándar de formación del agua (g).¹⁶

En la tabla IV se reportan valores de energía libre estándar de formación para tales reacciones.

En la tabla V se dan las constantes de la ecuación :

$$\Delta G^{\circ} = a + bT + cT^2 + dT \log T + e \quad (27)$$

para el cálculo de la energía libre estándar de reacciones de cloración con cloro gaseoso.

TABLA IV

CLORACION DE OXIDOS CON HCL (g)

No.	REACCION	ΔG°	
		500°C	1000°C
1	$Ag_2O + 2HCl = 2AgCl + H_2O(g)$	-47,800	
2	$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O(g)$	-33,400	
3	$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O(g)$	-25,700	-18,400
4	$CdO + 2HCl = CdCl_2 + H_2O(g)$	-22,800	-16,100
5	$Cu_2O + 2HCl = 2CuCl + H_2O(g)$	-16,600	- 5,900
6	$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O(g)$	-13,900	- 3,300
7	$NiO + 2HCl = NiCl_2 + H_2O(g)$	-10,800	+ 200
8	$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O(g)$	-10,500	-11,000
9	$SnO + 2HCl = SnCl_2 + H_2O(g)$	-10,100	-10,000
10	$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O(g)$	- 9,200	+ 1,400
11	$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O(g)$	+ 2,400	+12,800
12	$1/3Cr_2O_3 + 2HCl = 2/3CrCl_3 + H_2O(g)$	+12,700	+25,200
13	$1/2TiO_2 + 2HCl = 1/2TiCl_4 + H_2O(g)$	+17,400	+22,500
14	$1/3Al_2O_3 + 2HCl = 2/3AlCl_3 + H_2O(g)$		+16,000
15	$1/2SiO_2 + 2HCl = 1/2SiCl_4 + H_2O(g)$	+22,700	+28,000

TABLA V

RELACIONES DE ENERGIA LIBRE PARA LA FORMACION
DE CLORUROS METALICOS

$$\Delta G^{\circ} = a + bT + cT^2 + dT \log T + e \quad (T = ^{\circ}\text{K})$$

No.	REACCION	a	b	c x 10 ³	d	e	RANGO ^o K
1	2Ag(s)+Cl ₂ (g)=2AgCl(s)	- 61,180	+ 30.29	- 7.51	+ 0.65		298-728
2	2Ag(s)+Cl ₂ (g)=2AgCl(l)	- 56,420	+ 75.71	+ 1.78	-19.86		728-1,234
3	2Ag(l)+Cl ₂ (g)=2AgCl(l) =	- 57,050	+35.27		- 5.90		1,234-1,830
4	2Ag(l)+Cl ₂ (g)=2AgCl(g)	+ 49,380	-101.01		+18.03		1,830-2,273
5	2/3Al(s)+Cl ₂ (g)=1/3Al ₂ Cl ₆ (s)	-110,330	+ 13.76	- 8.315	+ 7.55	<u>-0.34 x 10⁵</u>	298-453.3
6	2/3Al(s)+Cl ₂ (g)=1/3Al ₂ Cl ₆ (g)	-100,410	- 4.53	+ 4.72		T	453.3-931.7
7	2/3Al(l)+Cl ₂ (g)=1/3Al ₂ Cl ₆ (g)	-102,030	- 3.47		+ 4.95		931.7-
8	2/3Al(l)+Cl ₂ (g)=2/3AlCl ₃ (g)	- 92,360	- 8.04	+ 1.43	+ 2.28		931.7-2,273
9	2/3As(s)+Cl ₂ (g)=2/3AsCl ₃ (l)	- 56,090	+ 80.64		-20.27		298-403
10	2/3As(s)+Cl ₂ (g)=2/3AsCl ₃ (g)	- 47,720	+ 9.71		- 1.01		403-883

	REACCION	a	b	c x 10 ³	d	e	RANGO °K
11	$1/6As_4(g) + Cl_2(g) = 2/3AsCl_3(g)$	- 52,500	+ 12.14				883-1,000
12*	$2Au(s) + Cl_2(g) = 2AuCl(s)$	- 16,800	+ 26.1				298-423
13	$2/3B(s) + Cl_2(g) = 2/3BCl_3(g)$	- 63,690	+ 17.66	+ 0.54	- 3.20	$+0.475 \times 10^5$	298-2,273
14*	$Be(s) + Cl_2(g) = BeCl_2(s)$	-112,600	+ 39.6			T	298-405
15**	$2/3Bi(s) + Cl_2(g) = 2/3BiCl_3(s)$	- 60,330	+ 8.15	-15.885	+11.51		298-505
16**	$2/3Bi(s) + Cl_2(g) = 2/3BiCl_3(l)$	- 61,250	+ 84.53		-19.04		505-544.2
17**	$2/3Bi(l) + Cl_2(g) = 2/3BiCl_3(l)$	- 62,650	+ 83.10		-17.57		544.2-714
18**	$2/3Bi(l) + Cl_2(g) = 2/3BiCl_3(g)$	- 44,200	- 6.03		+ 4.61		714-1,600
19	$1/2C(s) + Cl_2(g) = 1/2CCl_4(l)$	- 18,560	+ 70.81		-14.6		298-349.9
20	$1/2C(s) + Cl_2(g) = 1/2CCl_4(g)$	- 12,870	+ 23.93	+ 0.935	- 2.6	-0.2925×10^5	349.9-1,373
21	$Ca(\alpha) + Cl_2(g) = CaCl_2(s)$	-191,510	+ 56.77	+ 0.26	- 7.18	T	298-673
22	$Ca(\beta) + Cl_2(g) = CaCl_2(s)$	-191,400	+ 50.48	- 0.79	- 4.77		673-1,055
23	$Ca(\beta) + Cl_2(g) = CaCl_2(l)$	-190,850	+ 90.00		-18.54		1,055-1,124
24	$Ca(l) + Cl_2(g) = CaCl_2(l)$	-192,580	+ 94.14		-19.16		1,124-1,760
25	$Ca(g) + Cl_2(g) = CaCl_2(l)$	-233,560	+136.09		-24.95		1,760-1,873

No.	REACCION	a	b	c x 10 ³	d	e	RANGO °K
26 **	$\text{Cd(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CdCl}_2(\text{s})$	- 93,860	+ 53.28	- 2.48	- 4.97		298-594
27 **	$\text{Cd(l)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CdCl}_2(\text{s})$	- 96.620	+ 79.90		-13.42		594-841
28 **	$\text{Cd(l)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CdCl}_2(\text{l})$	- 93,200	+ 90.86		-18.56		841-1,040
29 **	$\text{Cd(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CdCl}_2(\text{l})$	-119,190	+130.09		-23.28		1,040-1,253
30 **	$\text{Cd(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CdCl}_2(\text{g})$	- 77,120	+ 24.36				1,253-2,273
31 **	$\text{Co(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CoCl}_2(\text{s})$	- 78,860	+ 59.05	+ 0.385	- 8.45		298-1,000
32 **	$\text{Co(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CoCl}_2(\text{l})$	- 74,290	+ 71.63		-14.04		1,000-1,323
33 **	$\text{Co(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CoCl}_2(\text{g})$	- 31,910	- 43.0		+12.42		1,323-1,763
34 **	$\text{Co(l)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CoCl}_2(\text{g})$	- 38,390	- 27.4		+ 8.75		1,763-2,273
35	$\text{Cr(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CrCl}_2(\text{s})$	- 95,540	+ 46.21	- 2.815	- 4.39	+0.26x10 ⁻⁶ T ³	298-1,088
36	$\text{Cr(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CrCl}_2(\text{l})$	- 93,140	+114.1	- 4.08	-29.74	-0.33x10 ⁻⁶ T ³	1,088-1,575
37	$\text{Cr(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CrCl}_2(\text{g})$	- 31,540	+ 0.50	+ 1.83	- 5.54	-0.16x10 ⁻⁶ T ³	1,575-2,173
38	$2\text{CrCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CrCl}_3(\text{s})$	- 70,200	+ 40.65	- 4.1	+ 3.3	+0.33x10 ⁻⁶ T ³	298-1,088
39	$2\text{CrCl}_2(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CrCl}_3(\text{s})$	- 75,000	- 95.1	-17.9	+54.0	+1.51x10 ⁻⁶ T ³	1,088-1,218
40	$2\text{CrCl}_2(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CrCl}_3(\text{g})$	+ 49,600	-208.3	- 6.1	+53.5	+0.51x10 ⁻⁶ T ³	1,218-1,575
41	$2\text{CrCl}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CrCl}_3(\text{g})$	- 73,600	+ 19.0	- 1.6	+ 5.1	+0.17x10 ⁻⁶ T ³	1,575-2,273

No.	REACCION	a	b	c x 10 ³	d	e	RANGO °K
42**	2Cu(s)+Cl ₂ (g)=2CuCl(s)	- 65,330	+ 38.76	+ 1.74	- 3.78		298-703
43**	2Cu(s)+Cl ₂ (g)=2CuCl(l)	- 65,590	+ 86.31	+ 1.74	-20.35		703.0-1,356
44**	2Cu(l)+Cl ₂ (g)=2CuCl(l)	- 68,170	+ 54.24		- 8.75		1,356-1,763
45**	2Cu(l)+Cl ₂ (g)=2CuCl(g)	- 31,390	- 72.03		+23.72		1,763-2,273
46	Fe(s,prom)+Cl ₂ (g)=FeCl ₂ (s)	- 82,800	+ 57.90	+ 0.59	- 9.21	$\frac{+0.245 \times 10^5}{T}$	298-950
47	Fe(s,prom)+Cl ₂ (g)=FeCl ₂ (l)	- 74,750	+ 62.63		-13.45		950-1,299
48	Fe(s,prom)+Cl ₂ (g)=FeCl ₂ (g)	- 29,710	- 53.87		+12.83		1,209-1,808
49	Fe(l)+Cl ₂ (g)=FeCl ₂ (g)	- 35,240	-42.76		+10.36		1,808-2,273
50	H ₂ (g)+Cl ₂ (g)=2HCl(g)	- 43,690	- 14.75	- 0.155	+ 3.46		298.0-2,273
51	2Hg(l)+Cl ₂ (g)=2HgCl(s)	- 64,350	+ 66.6		- 7.945		298-575
52	Hg(l)+Cl ₂ (g)=HgCl ₂ (s)	- 56,340	+ 67.32		-10.36		298-550
53	Hg(l)+Cl ₂ (g)=HgCl ₂ (l)	- 54,530	+ 90.85		-20.15		580-577
54	Hg(l)+Cl ₂ (g)=HgCl ₂ (g)	- 34,670	- 7.27		+ 2.92		577.0-629.7
55	Hg(g)+Cl ₂ (g)=HgCl ₂ (g)	- 49,360	+ 24.23				629.7-2,273
56	Mg(s)+Cl ₂ (g)=MgCl ₂ (s)	-154,590	+ 66.34	+ 0.07	- 9.07	$\frac{-0.30 \times 10^5}{T}$	298-923
57	Mg(l)+Cl ₂ (g)=MgCl ₂ (s)	-156,310	+ 60.26	- 0.68	- 6.17	$\frac{-0.69 \times 10^5}{T}$	923-987

No.	REACCION	a	b	c x 10 ³	d	e	RANGO °K
58	Mg(l)+Cl ₂ (g)=MgCl ₂ (l)	-148,380	+ 73.85		-13.59		987-1,380
59	Mg(g)+Cl ₂ (g)=MgCl ₂ (l)	-184,140	+116.74		-19.00		1,380-1,691
60	Mg(g)+Cl ₂ (g)=MgCl ₂ (g)	-134,470	+ 12.74		+ 4.12		1,691-2,273
61	Mn(α)+Cl ₂ (g)=MnCl ₂ (s)	-116,440	+ 56.57	+ 0.14	- 8.11	$\frac{-0.16 \times 10^5}{\downarrow}$	298-923
62	Mn(α)+Cl ₂ (g)=MnCl ₂ (l)	-110,170	+ 79.53	+ 1.71	-18.61	$\frac{-0.525 \times 10^5}{\downarrow}$	923-1,000
63	Mn(β)+Cl ₂ (g)=MnCl ₂ (l)	-109,470	+ 61.98	+ 0.36	-12.55	$\frac{-0.34 \times 10^5}{\downarrow}$	1,000-1,374
64	Mn(γ)+Cl ₂ (g)=MnCl ₂ (l)	-107,430	+ 43.56		- 7.00		1,374-1,420
65	Mn(Δ)+Cl ₂ (g)=MnCl ₂ (l)	-107,740	+ 43.22		- 6.82		1,420-1,463
66	Mn(Δ)+Cl ₂ (g)=MnCl ₂ (g)	- 64,310	- 59.36		+16.21		1,463-1,517
67	Mn(l)+Cl ₂ (g)=MnCl ₂ (g)	- 68,220	- 54.81		+15.59		1,517-2,273
68	2Na(s)+Cl ₂ (g)=2NaCl(s)	-197,510	+ 64.18	+ 1.44	- 7.55		298-371
69	2Na(l)+Cl ₂ (g)=2NaCl(s)	-197,660	+ 37.13	- 3.92	+ 3.91		371-1,073
70	2Na(l)+Cl ₂ (g)=2NaCl(l)	-189,000	+ 91.77		-18.17		1,073-1,187
71	2Na(g)+Cl ₂ (g)=2NaCl(l)	-241,060	+170.39		-29.47		1,187-1,738
72	2Na(g)+Cl ₂ (g)=2NaCl(g)	-134,850	+ 3.76		+ 3.09		1,738-2,273
73	Ni(α)+Cl ₂ (g)=NiCl ₂ (s)	- 76,680	+ 64.13	+ 1.92	-10.44		298.0-626

No.	REACCION	a	b	c x 10 ³	d	e	RANGO °k
74	Ni(β)+Cl ₂ (g)=NiCl ₂ (s)	- 76,140	+ 47.40	- 0.83	- 4.15		626-1,260
75	Ni(β)+Cl ₂ (g)=NiCl ₂ (g)	- 19,840	- 35.91		+ 7.97		1,260-1,725
76	Ni(1)+Cl ₂ (g)=NiCl ₂ (g)	- 23,200	- 37.62		+ 9.10		1,725-2,273
77	Pb(s)+Cl ₂ (g)=PbCl ₂ (s)	- 86,510	+ 50.19	- 2.885	- 4.22		298-600.5
78	Pb(1)+Cl ₂ (g)=PbCl ₂ (s)	- 87,480	+ 45.8	- 3.895	- 1.84		600.5-771
79	Pb(1)+Cl ₂ (g)=PbCl ₂ (1)	- 87,810	+114.79		-26.63		771-1,227
80	Pb(1)+Cl ₂ (g)=PbCl ₂ (g)	- 41,580	- 19.26		+ 4.58		1,227-2,023
81	Pb(g)+Cl ₂ (g)=PbCl ₂ (g)	- 88,610	+ 19.17				2,023-2,273
82	2/3Sb(s)+Cl ₂ (g)=2/3SbCl ₃ (s)	- 62,420	+ 64.98		-11.81		298-346.6
83	2/4Sb(s)+Cl ₂ (g)=2/3SbCl ₃ (1)	- 49,560	+ 83.20		-19.90		346.6-494
84	2/3Sb(s)+Cl ₂ (g)=2/3SbCl ₃ (g)	-49,560	- 2.25		+ 2.764		494-903.7
85	2/3Sb(1)+Cl ₂ (g)=2/3SbCl ₃ (g)	- 52,230	- 3.24		+ 4.10		903.7-1,713
86	2/3Sb(g)+Cl ₂ (g)=2/3SbCl ₃ (g)	- 86,360	+ 29.93				1,713-2,272
87	1/2Si(s)+Cl ₂ (g)=1/2SiCl ₄ (1)	- 78,420	+ 70.00		-14.81		298-330.2
88	1/2Si(s)+Cl ₂ (g)=1/2SiCl ₄ (g)	- 72,550	+ 14.13	+ 0.435	+ 0.3455	$\frac{-0.2525 \times 10^5}{T}$	330.2-1,683
89	1/2Si(1)+Cl ₂ (g)=1/2SiCl ₄ (g)	- 75,960	+ 2.15		+ 4.298		1,683-2,273

No.	REACCION	a	b	c x 10 ³	d	e	RANGO °K
90*	Sn(s)+Cl ₂ (g)=SnCl ₂ (s)	- 84,630	+ 56.97	- 1.95	- 6.61		298.0-505.1
91*	Sn(l)+Cl ₂ (g)=SnCl ₂ (s)	- 87,290	+ 79.37		-13.31		505.1-520
92***	Sn(l)+Cl ₂ (g)=SnCl ₂ (l)	- 85,800	+ 94.76		-20.04		520-896
93***	Sn(l)+Cl ₂ (g)=SnCl ₂ (g)	- 55,480	- 9.76		+ 3.915		896-2,000
94*	SnCl ₂ (s)+Cl ₂ (g)=SnCl ₄ (l)	- 50,170	+ 98.58		-26.85		298-386
95*	SnCl ₂ (s)+Cl ₂ (g)=SnCl ₄ (g)	- 35,660	- 34.78		+10.18		386-520
96***	SnCl ₂ (l)+Cl ₂ (g)=SnCl ₄ (g)	- 36,710	- 56.46		+18.84		520-896
97***	SnCl ₂ (g)+Cl ₂ (g)=SnCl ₄ (g)	- 66,290	+ 41.66		- 3.22		896-2,000
98	1/2Ti(s)+Cl ₂ (g)=1/2TiCl ₄ (l)	- 91,880	+ 76.80		-17.22		298.0-409
99	1/2Ti(s)+Cl ₂ (g)=1/2TiCl ₄ (g)	- 83,830	+ 9.60	+ 0.565	+ 1.13	$\frac{-1.083 \times 10^5}{T}$	409-2,000
100	Zn(s)+Cl ₂ (g)=ZnCl ₂ (s)	-100,320	+ 54.63	- 2.37	- 5.46		298-548
101**	Zn(s)+Cl ₂ (g)=ZnCl ₂ (l)	- 98,060	+ 99.42	+ 1.63	-24.11		548-692.7
102	Zn(s)+Cl ₂ (g)=ZnCl ₂ (l)	- 98,550	+ 85.56	+ 0.555	-18.72		692.7-1,029
103	Zn(l)+Cl ₂ (g)=ZnCl ₂ (g)	- 56,680	- 32.43		+ 7.14		1,029-1,180
104**	Zn(g)+Cl ₂ (g)=ZnCl ₂ (g)	- 87,770	+ 15.84				1,180-2,273
105	1/2Zr(s)+Cl ₂ (g)=1/2ZrCl ₄ (s)	-117,050	+ 72.55	+ 1.065	-12.62	$\frac{-0.755 \times 10^5}{T}$	298-604

No.	REACCION	a	b	c x 10 ³	d	e	RANGO °K
106	1/2Zr(s)+Cl ₂ (g)=1/2ZrCl ₄ (g)	-100,810	+ 11.14	+ 1.065	- 0.12	$\frac{-0.20 \times 10^5}{T}$	604-1,773

* Valor usado de entropia estimado. Error probable $\pm 1,000$ cal a 500°K, $\pm 2,000$ cal a 1000°K, $\pm 4,000$ cal a 2000°K

** Valor usado para c_p estimado. Error probable menor a ± 500 cal.

C A P I T U L O I I

"APLICACION DE LAS BASES TERMODINAMICAS DE LAS REACCIONES -
DE CLORACION AL PROBLEMA DE LA ELIMINACION SELECTIVA DEL -
HIERRO PRESENTE EN LA ILMENITA."

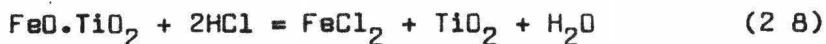
2.1 OBJETIVOS

El objetivo de este capítulo es el de mostrar la aplicación de los principios termodinámicos discutidos en - el capítulo anterior al problema específico de la cloración.

Existen dos alternativas básicas para realizar la cloración, estas son: clorar con ácido clorhídrico ó clorar con cloro; de los resultados obtenidos del análisis termodinámico obtendremos un criterio adecuado desde el punto de vista termodinámico de la disponibilidad de cada una de las reacciones, así como las condiciones bajo las cuales podrían llevarse a cabo.

2.2 CLORACION DE ILMENITA CON ACIDO CLORHIDRICO

La cloración del hierro presente en la ilmenita - con ácido clorhídrico gaseoso, se lleva a cabo conforme a - la siguiente reacción:



De los datos disponibles en la literatura¹ se calculó la energía libre estándar a diferentes temperaturas para la reacción (28), por medio de la relación :

$$\Delta G^0 = -81,420 + 0.99 T \log T + 7.40 T (298-T) \quad (29)$$

En la tabla VI se muestran los valores calculados por esta relación.

TABLA VI

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	ΔG^0 (cal)
373	-77,710
473	-76,667
673	-74,556
873	-72,418
1,073	-70,260
1,273	-68,087
1,473	-65,900
1,640	-64,074

La reacción entre bióxido de titanio y ácido clorhídrico se desarrolla conforme a la siguiente reacción :



Los valores de la energía libre estándar para esta reacción se calcularon de acuerdo a la siguiente relación:¹

$$\Delta G^\circ = -7,765 - 1.08 T \log T + 18.8 T \quad (31)$$

Estos valores se registraron en la tabla VII y se puede observar de la misma que no es factible llevar a cabo espontáneamente la reacción arriba de los 520^oK aproximadamente ya que la energía libre estándar de formación es positiva y debido a esto se puede realizar la cloración selectiva del hierro el cuál tiene una energía con valor negativo.

2.3 CLORACION DE ILMENITA CON CLORO GASEOSO

La cloración selectiva de Hierro en ilmenita con cloro gaseoso se desarrolla de acuerdo a la siguiente reacción:



Para poder tener una base de comparación entre -

TABLA VII

DATOS TERMOQUIMICOS DE LA REACCION

$$\frac{1}{2}\text{TiO}_2 + 2\text{HCl} = \frac{1}{2}\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

Temperatura °K	ΔG° (cal)
373	-1,788
473	- 239
673	+2,831
873	+5,874
1,073	+8,895
1,273	+11,898
1,473	+14,887
1,640	+17,373

la cloración selectiva de hierro con cloro y ácido clorhídrico, calcularemos la energía libre de la reacción (32) de acuerdo a la siguiente relación¹⁵:

$$\Delta G^\circ = A + BT \log T + CT \quad (33)$$

Nos encontramos con una dificultad al no encontrar disponibles los valores de las constantes A, B y C para esta reacción, por lo tanto la energía libre estándar de la reac-

ción se tuvo que determinar indirectamente a partir de las energías libres de formación de los productos y reactivos - aplicando la ley de Hess.

La energía libre estándar para la reacción:



se calculó mediante la relación:¹⁵

$$\Delta G^0 = -129,200 + 25.86 T \quad (35)$$

Los valores obtenidos a diferentes temperaturas se registran en la tabla VIII.

La energía libre estándar de formación para la reacción :



se calculó mediante la relación:¹⁵

$$\Delta G^0 = 136,900 - 30.44 T \quad (37)$$

Los valores obtenidos a diferentes temperaturas se registran en la tabla IX.

La energía libre para la reacción:



se calculó mediante la relación dada en la ecuación (12) :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

que es la ecuación general para la energía libre de formación; los valores para ΔH° y ΔS° se obtuvieron de la literatura,¹⁵ quedando la siguiente relación:

$$\Delta G^{\circ} = -217,500 - T(-41.4) \quad (39)$$

Los valores obtenidos a diferentes temperaturas se registran en la tabla X.

TABLA VIII

DATOS TERMOQUIMICOS DE LA REACCION

$$2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{TiO}_2 = 2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$$

Temperatura $^{\circ}\text{K}$	ΔG° (cal)
373	-119,554.22
473	-116,928.22
673	-111,796.22
873	-106,624.22
1,073	-101,452.22
1,273	- 96,280.22
1,473	- 91,108.22
1,640	- 86,789.60

TABLA IX
DATOS TERMOQUIMICOS DE LA REACCION

$$2\text{Fe} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_2$$

Temperatura $^{\circ}\text{K}$	ΔG° (cal)
373	-125,545.88
473	-122,501.88
673	-116,413.88
873	-110,325.88
1,073	-104,237.88
1,273	- 98,149.88
1,473	- 92,061.88
1,640	- 86,978.40

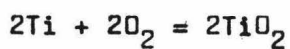
Conociendo toda esta serie de valores de energías libres de formación de productos y reactivos, la energía libre estándar para la cloración de la ilmenita con cloro se calculó mediante la ecuación de Hess.

$$\Delta G^{\circ} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{productos}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

Los valores calculados por tal procedimiento se encuentran registrados en la tabla XI.

TABLA X

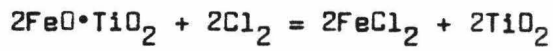
DATOS TERMOQUIMICOS DE LA REACCION



Temperatura °K	ΔG° (cal)
373	-202,057.8
473	-197,917.8
673	-189,637.8
873	-181,357.8
1,073	-173,077.8
1,273	-164,797.8
1,473	-156,517.8
1,640	-149,604.0

TABLA XI

DATOS TERMOQUIMICOS DE LA REACCION



Temperatura °K	ΔG° (cal)
373	-196,066.14
473	-192,384.14
673	-185,020.14
873	-177,656.14
1,073	-170,292.14
1,273	-162,928.14
1,473	-155,654.14
1,640	-149,415.14

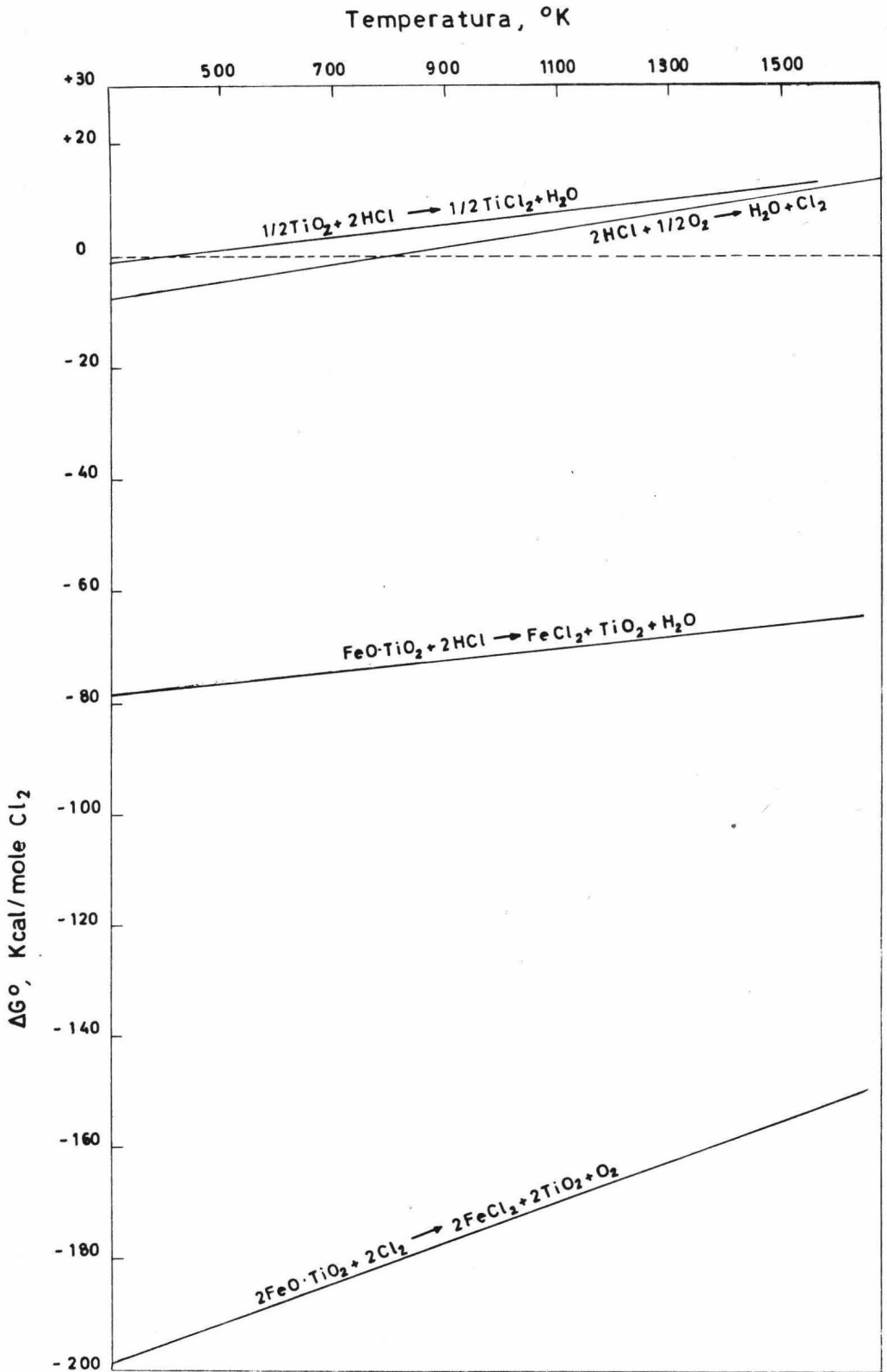
2.4 COMPARACION Y CONCLUSIONES

Al comparar los valores de las energía libres estándar de formación de las reacciones de cloración con cloro y ácido clorhídrico, podemos observar que los valores más negativos (ó menos positivos), corresponden al caso de la cloración con cloro gaseoso.

En la figura 3 se trazan las curvas de la energía libre estándar para ambos casos, la curva inferior corresponde a la reacción de cloración con cloro gaseoso.

Podemos concluir de estas observaciones desde el punto de vista termodinámico, que el agente clorante más adecuado es el cloro.

FIGURA 3



C A P I T U L O I I I

"REVISION BIBLIOGRAFICA Y CRITICA DE LOS ESTUDIOS EXPERIMENTALES DE LA CINETICA DE LA REACCION DE CLORACION DE -ILMENITA REPORTADOS EN LA LITERATURA."

3.1 PRESENTACION DE LOS TRABAJOS.

Pocos han sido los investigadores que han desarrollado trabajos experimentales sobre la cloración selectiva de hierro en ilmenita en cama fluida, sin embargo muchos otros han estudiado algunos de los aspectos más importantes de la cinética de la cloración.

C. Sankaran, Misra y Bhatnagar,¹ estudiaron los efectos de la temperatura, tamaño de partícula, relación cloro-hidrógeno en la mezcla de gas clorador, mezclas con diferentes proporciones de aire-ácido clorhídrico, la pre-reducción y pre-oxidación del mineral y la cinética de la cloración del hierro.

Adel A. Rabie, M. Y. Saada y S. Y. Ezz,³⁶ estudiaron los efectos de la relación cloro-monóxido de carbono en la mezcla del gas clorador, el tamaño de partícula y la temperatura.

Un trabajo muy importante sobre estos aspectos es

el realizado por L. K. Doraiswamy, H.C. Bijawat y M. V. Kunte,¹³ en éste se estudian los efectos de la temperatura, relación monóxido de carbono-cloro en la mezcla del gas clorador, cantidad de cloro requerida con respecto a la cantidad estequiométrica y la velocidad de alimentación del gas sobre la reacción de cloración del hierro.

A continuación mostraremos los resultados obtenidos en los trabajos anteriormente mencionados y haremos una comparación en la medida que sea posible dadas las diferencias básicas que existen entre un trabajo y otro tales como son la composición química de las muestras de los diferentes minerales trabajados, las técnicas experimentales de cloración usadas y los gases ó mezclas de gases necesarios para la cloración.

3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

En esta sección del capítulo se describen brevemente las condiciones experimentales usadas en los trabajos anteriormente mencionados.

Sankaran y col.¹ utilizaron para sus experimentos - concentrados de ilmenita obtenidos de arenas de las playas

de Manavalakurichi, Kerala; Rabie y col.³⁶ trabajaron dos - muestras de mineral, una de ellas obtenida de una planta la cuál trabaja en la concentración de arenas negras y la otra de minerales preparados de Abou Ghala; por último Doraiswamy y col.¹³ obtuvieron sus muestras de la compañía Travancore Minerals, LTD. Always.

En la tabla XII mostrada a continuación se encuentran tabulados los porcentajes (en peso) de los constituyentes de las diferentes muestras de ilmenita usadas por los - investigadores en cada caso.

Como mencionamos anteriormente, cada uno de los - diferentes investigadores usó una mezcla de gas clorador - en particular, Sankaran y col.¹ usaron inicialmente ácido - clorhídrico con hidrógeno ó cloro, Rabie y col.³⁶ usaron -- una mezcla de monóxido de carbono-cloro y finalmente Doraiswamy y col.¹³ usaron también una mezcla de monóxido de carbono-cloro.

Las restantes condiciones de operación se indicarán en cada caso al analizar cada uno de los parámetros anteriormente mencionados ya que para poder observar el efecto de una determinada variable tendrán que "fijarse" las -- demás.

TABLA XII

ANALISIS DE LAS DIFERENTES MUESTRAS USADAS (1, 13, 36)

	"A"	"B"	"C"	"D"
TiO ₂	52.85	43.84	45.07	62.60
FeO	26.63	38.49	28.81	11.00
Fe ₂ O ₃	17.80	14.66	20.33	23.44
SiO ₂	0.98	0.76	1.53	1.40
Al ₂ O ₃	0.73	0.61	0.88	
V ₂ O ₅	0.18	0.43	0.02	
Cr ₂ O ₃	0.08	0.04	1.31	1.26
MgO	0.14	0.35	1.01	
MnO	-	0.79	1.31	
CaO	Trazas	-	-	

Claves de las muestras de la tabla XII :

"A".- Concentrado de arenas de Manavalakurichi, Kerala usada por Sankaran y col.¹

"B".- Concentrado de Abou Ghala, usado por Rabie y col.³⁶

"C".- Concentrado de arenas negras usado por Rabie y col.³⁶

"D".- Concentrado de Travancore Minerals Co., LTD. Always usado por Doraiswamy y col.¹³

3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Uno de los factores que ejercen mayor influencia tanto sobre la termodinámica, como se mostró en el capítulo anterior, como sobre la cinética de cualquier reacción química es la temperatura, a continuación daremos los resultados obtenidos por cada uno de los tres grupos de investigadores sobre este aspecto.

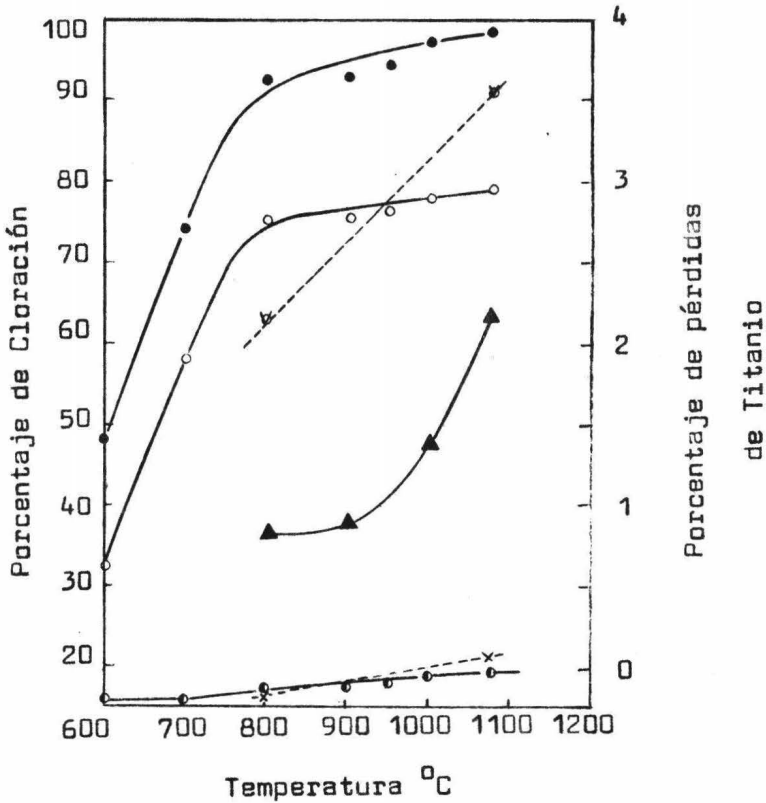
Sankaran y col.¹ realizaron sus experimentos de cloración en un intervalo entre los 600 y los 1075°C durante tres horas, teniendo una rapidez de flujo de gas uniforme de 30lt/hr. Ellos presentan sus resultados en una gráfica de temperatura vs. porcentaje de cloración la cuál se reproduce en la figura 4 de este trabajo.

Como se podrá observar, esta gráfica muestra el porcentaje de hierro, cromo y vanadio clorado, el cuál aumenta desde el 48.25% hasta el 92.5% de hierro clorado cuando la temperatura se incrementa desde 600°C hasta 800°C y alcanza el 98.72% a los 1075°C, aumenta del 16.5% hasta el 21.2% en el caso del cromo y hasta el 91.1% en el caso del vanadio a 1075°C; también se muestran las pérdidas de TiO_2 por concepto de la cloración, las cuales ascienden al 0.8% a 800°C

y al 2.19% a 1075°C

FIGURA 4

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CLORACION



- Hierro total
- Hierro como FeCl₂
- Hierro como FeCl₃
- △ Vanadio
- × Cromo
- ▲ Pérdida de Titanio

Rabie y col.³⁶ asumen que es imposible fijar algunas de las variables para evaluar el efecto de una variable determinada, indican que, para evaluar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de cloración, la eficiencia de fluidización se mantuvo constante y esto solo se pudo lograr variando el flujo de gas, lo cuál a su vez interfiere con cualquier intento por evaluar el efecto "absoluto" de la temperatura. No obstante estos investigadores reportan valores experimentales en una gráfica de tiempo vs. porcentaje de hierro clorado teniendo como parámetros, diferentes temperaturas y flujos de gas, estas gráficas se reproducen en las figuras 5,6,7 y 8 del presente trabajo.

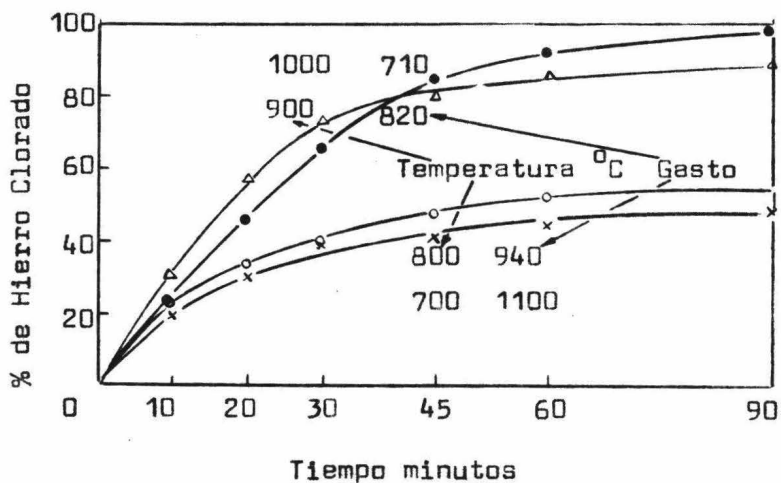
Como se podrá observar en estas figuras, hay intercepción entre las curvas de rapidez de reacción, esto conduce a concluir, indican los investigadores, que el efecto de la temperatura disminuye al aumentar ésta, hasta que el efecto de otros factores sea más predominante. En su reporte indican que la rapidez de cloración en las primeras etapas del proceso fueron más bajas a 1000° que a 900°C dado que las velocidades de flujo del gas fueron bajas y que en las etapas finales, la rapidez de reacción fué mayor a

1000^o que a 900^oC y afirman que esto se debe al hecho de que la fugacidad del producto gaseoso fué pequeña en esas condiciones y a su vez esto disminuye el efecto de la velocidad del flujo del gas.

FIGURA 5

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CLORACION

(MUESTRA "B")

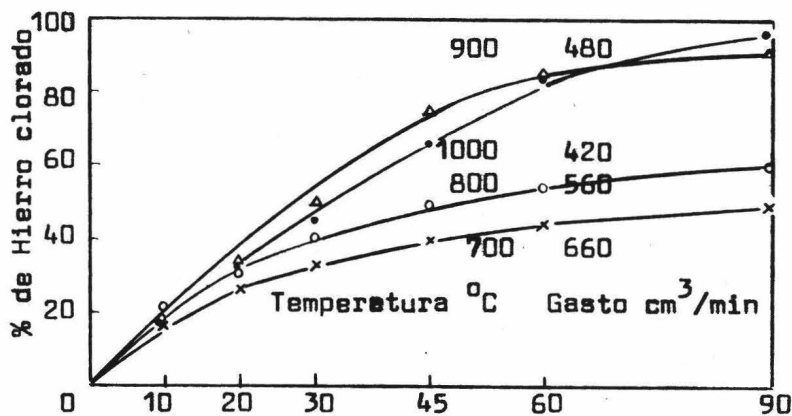


Carga 40 g
Relación CO-Cl₂ 1:3
Tamaño de Partícula 160/125 μm

FIGURA 6

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CLORACION

(MUESTRA "B")



Tiempo minutos

Carga 40 g

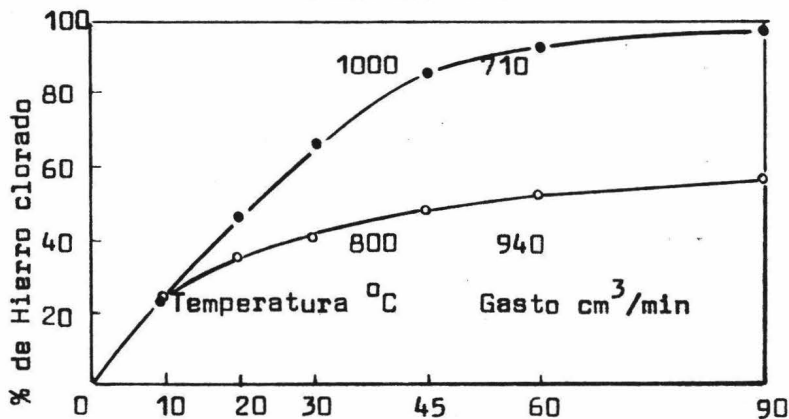
Relación CO-Cl₂ 1:3

Tamaño de partícula 125/90 m

FIGURA 7

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CLORACION

(MUESTRA "C")



Tiempo minutos

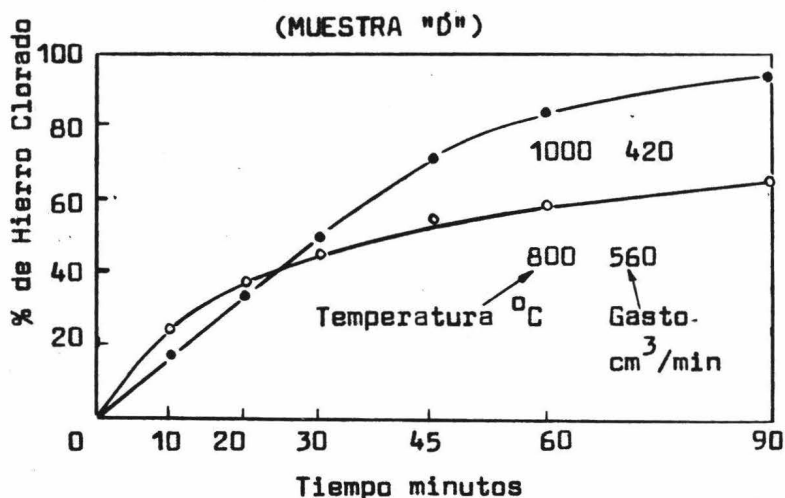
Carga 40 g

Relación CO-Cl₂ 1:3

Tamaño de partícula 160/125 m

FIGURA 8

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CLORACION



Carga 40 g

Relación CO-Cl₂ 1:3 ; Tamaño de Part. 125/90 m

Para concluir presentaremos las experiencias que realizaron Doraiswamy y col.¹³ y los resultados que obtuvieron al determinar el efecto de la temperatura sobre la cloración preferente de los óxidos de hierro en ilmenita.

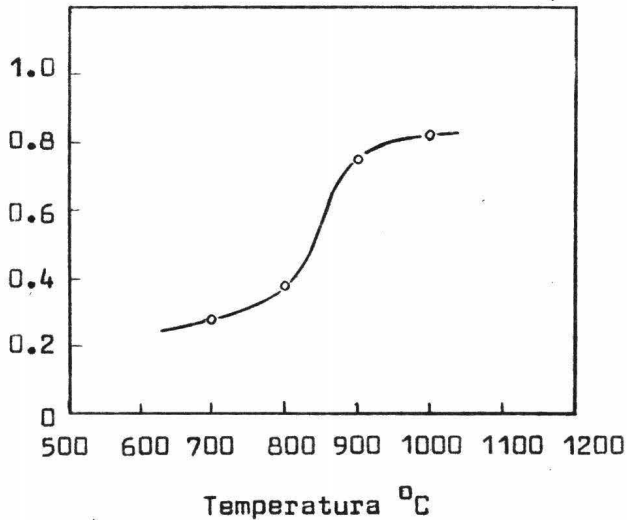
Este grupo de investigadores fijaron la velocidad de alimentación gaseosa total (CO + Cl₂) en 910 cm³/min la cuál es considerablemente mayor que la velocidad mínima para obtener una fluidización efectiva de una carga de 50 g

de ilmenita, mantuvieron una relación de CO-Cl_2 constante en 1.5 y variaron las temperaturas en un intervalo entre los 700 y los 1000°C.

Reportan sus valores obtenidos en forma de una gráfica de temperatura vs. fracción de Fe_2O_3 clorado la - cuál se reproduce en la figura 9 de este trabajo.

FIGURA 9

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CLORACION
DE Fe_2O_3 EN ILMENITA



De esta observamos que la conversión aumenta rápidamente con la temperatura hasta los 900°C aproximadamente y más allá de esta temperatura, tiende a caer. Dada la forma de la curva concluyen que tal vez haya un cambio en el mecanismo de la reacción alrededor de los 700°C , sin embargo no esclarecen este cambio de mecanismo ni proponen --ningun mecanismo nuevo para explicar los resultados obtenidos.

3.4 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA

Al igual que el efecto de la temperatura sobre la cloración, el efecto del tamaño de partícula no puede determinarse aisladamente, siempre existirán interferencias que impidan determinar su efecto absoluto.

Sankaran y col.¹ molieron muestras de ilmenita en diferentes tamaños para un rango tan estrecho como les fué posible y determinaron el tamaño de partícula promedio.

Formaron briquetas con las diferentes fracciones de tamaño bajo condiciones similares (contenido de ilmenita en las briquetas 10 g.) y las cloraron a 800°C durante tres horas con una rapidez de flujo de ácido clorhídrico de --
39 lt/hr.

Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla IV, estos indican que con la disminución del tamaño de partícula (-36 a -200) la cloración del hierro aumentó desde el 92.1% hasta el 98.87%. La pérdida de TiO_2 fué prácticamente la misma en todos los tamaños y no excedió del 1%, sin embargo la eliminación del vanadio aumentó del 61% para la fracción más gruesa hasta el 69% para la más fina.

Rabie y col.³⁶ realizaron experimentos únicamente con muestras de ilmenita "C" y asumen que la disminución del tamaño de partícula es favorable para la velocidad de cloración, si comparamos las curvas a 700 y 800°C de las figuras 5 y 6, nos indican que el tamaño menor de partícula es el que más rápidamente se clora aún cuando las velocidades de flujo del gas sean la mitad que la de las partículas mayores.

Doraiswamy y col.¹³ no realizaron experimentos para determinar el efecto que causa el tamaño de las partículas sobre la cloración, únicamente en su reporte indican el análisis de tamíz que hicieron para sus muestras de ilmenita e indican que la fracción que usaron fué la correspondiente a -60+85 ya que ésta fué la obtenida en mayor porcentaje.

3.5 EFECTO DE LAS DIFERENTES MEZCLAS DE GAS CLORANTE

El efecto que puede crear el adicionar un segundo ó tercer elemento al gas ó mezcla de gases cloradores básicos es muy importante, ya que en muchos casos de ellos depende acelerar ó retardar la velocidad de la reacción.

Como se mencionó en el capítulo dedicado a la termodinámica de la reacción, al adicionar un agente reductor a un determinado gas clorador, la energía de la reacción es más negativa que si actuara individualmente el agente clorador haciendo la reacción más favorable.

El efecto que ejercen estos elementos sobre la velocidad de la reacción e inclusive sobre los productos de reacción los estudiaron los tres grupos de investigadores para cada caso en particular.

3.5.1 Efectos sobre la cloración con HCl en presencia de hidrógeno y cloro.

Sankaran y col.¹ realizaron experiencias para determinar el efecto que tendría el adicionar hidrógeno ó cloro al ácido clorhídrico que ellos usaron como agente clorador básico, formaron varias mezclas de hidrógeno-acido clorhí-

drico y oxígeno-ácido clorhídrico para con ellas clorar - las muestras de ilmenita durante 210 minutos a 800°C.

El porcentaje de hierro eliminado como cloruro - ferroso así como la totalidad del hierro clorado ($\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$) con diversas relaciones ($p_{\text{H}_2} : p_{\text{Cl}_2}$) las reportan en forma de gráfica, la cuál se muestra en la figura 10.

Al clorar con una mezcla teniendo $p_{\text{H}_2} : p_{\text{Cl}_2}$ mayor que uno, el porcentaje de hierro clorado disminuyó al aumentar la cantidad de hidrógeno en la mezcla clorante y el producto consistió principalmente de cloruro ferroso.

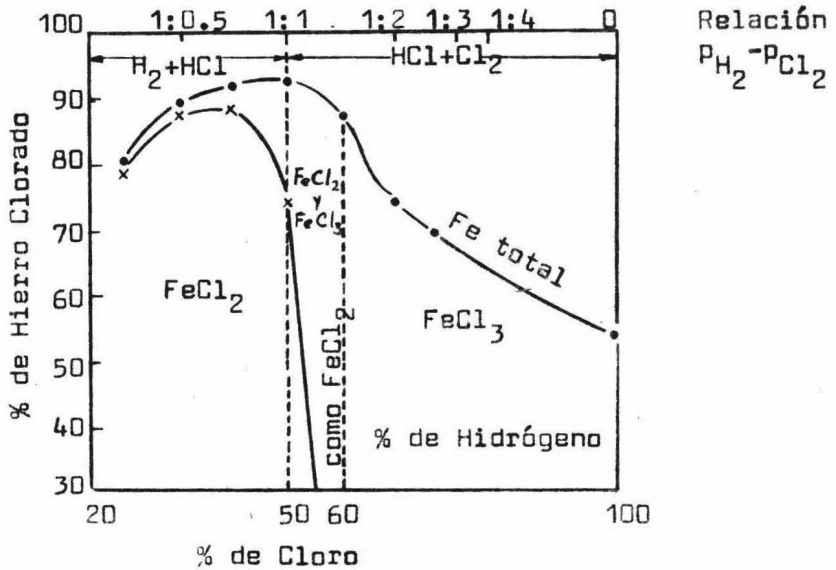
El residuo obtenido de la cloración con la mezcla hidrógeno-ácido clorhídrico fué de color gris y concluyen - este grupo de investigadores que es debido a la presencia de óxidos inferiores de titanio en el residuo.

Al realizar la cloración con una mezcla de ácido clorhídrico-cloro teniendo $p_{\text{H}_2} : p_{\text{Cl}_2}$ menor a uno, el hierro fue eliminado como cloruro férrico y no se observaron trazas de cloruro ferroso al usar una mezcla de gas conteniendo el 8% de cloro libre. El porcentaje de hierro clorado -- disminuyó del 93 al 54% al aumentar el contenido de cloro - libre desde 0 hasta el 100% en la mezcla de gas ácido clorhí-

drico-cloro. Las pérdidas de titanio variaron desde el - -
0.8 al 1%.

FIGURA 10

EFFECTO DE LA COMPOSICION DEL GAS SOBRE LA CLORACION
DE ILMENITA A 800° C.



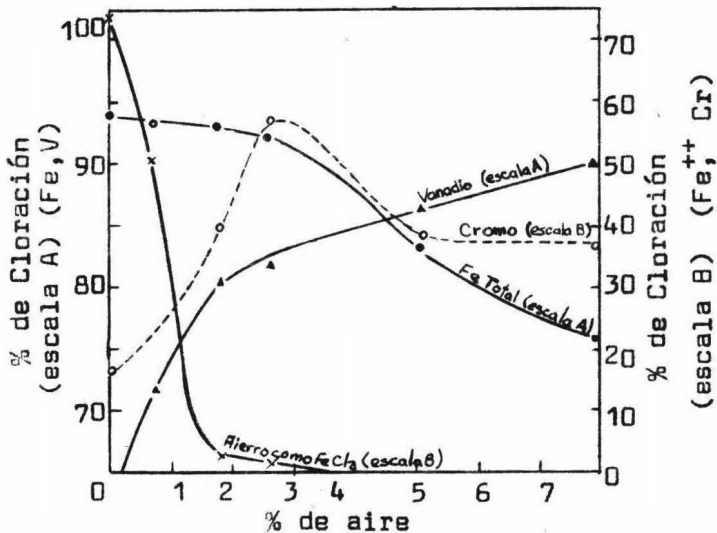
3.5.2 Efecto de la presencia de oxígeno en la cloración - con ácido clorhídrico

Al igual que con hidrógeno y cloro, Sankaran y -
col.¹ realizaron experiencias al clorar la ilmenita con mez-
clas de ácido clorhídrico-aire variando el contenido de aire

desde 0 hasta 8%. Esta cloración la llevaron a cabo a 800°C durante 180 minutos, los porcentajes de vanadio, cromo e hierro eliminados se muestran en la figura 11.

FIGURA 11

EFFECTO DE LA MEZCLA AIRE-ACIDO CLORHIDRICO
SOBRE LA CLORACION



Como se observará en esta gráfica cuando la cantidad de aire es menor al 2.6% se nota un ligero descenso en el porcentaje total de hierro clorado (del 94 al 92%), mientras que para la fracción de hierro clorado como FeCl_2 disminuyó bruscamente (del 74 al 1.5%). Cuando la cantidad

de aire fué superior al 2.6%, el porcentaje total de hierro clorado descendió desde el 92 al 76% y el cloruro ferroso se eliminó totalmente.

También cuando el porcentaje de aire fué menor - al 2.6% en el ácido clorhídrico, la eliminación del vanadio y cromo aumentó del 6 al 82% y del 16 al 57% respectivamente, sin embargo, con un porcentaje de aire mayor a 2.6% en el gas clorador, el porcentaje de vanadio eliminado aumentó al 90% y el de cromo disminuyó al 38%.

Los investigadores concluyen que la cloración llevada a cabo con mezclas de ácido clorhídrico-aire conteniendo el 2.6% de aire son las más efectivas para la eliminación del hierro, vanadio y cromo.

3.5.3 Efecto de la relación CO-Cl_2

Rabie y col.³⁶ utilizaron una mezcla de cloro-monóxido de carbono para clorar el hierro presente en la ilmenita, realizaron experimentos para determinar el efecto de la relación CO-Cl_2 en la mezcla gaseosa, para esto hicieron dos series de experimentos y los resultados se muestran a continuación :

Serie A.

Las condiciones experimentales para esta primera serie fueron las siguientes: temperatura 900°C , peso de la carga por clorar 40 gm, tamaño de partícula correspondiente a la fracción $-160+125 \mu\text{m}$, una proporción en el flujo de la mezcla gaseosa de $820 \text{ cm}^3/\text{min}$ y una eficiencia de fluidización del 90%.

Los resultados de esta serie de experimentos se dan en la tabla XIII

TABLA XIII

EFFECTO DE LA RELACION $\text{CO}-\text{Cl}_2$ SOBRE EL PORCENTAJE DE HIERRO CLORADO

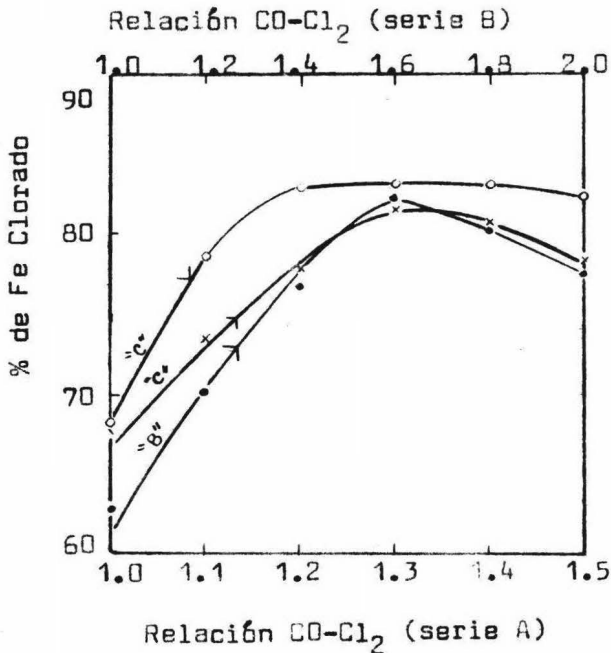
Proporción de CO^* (cm^3/min)	410	430	448	464	478	492
Proporción de Cl_2^* (cm^3/min)	410	390	372	356	342	328
Relación de $\text{CO}-\text{Cl}_2$	1	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
% de hierro (muestra "C") clorado	65.61	73.52	77.57	81.46	80.43	78.21
(muestra "B")	67.62	70.09	73.71	78.70	73.73	72.81
% de TiO_2 en el residuo (muestra "C")	66.91	73.15	74.43	77.32	75.70	75.25

(* Medido a 27°C).

En la figura 12 se representan en forma gráfica - los valores tabulados anteriormente, se puede observar que la magnitud de la cloración aumenta con el incremento de la relación CO-Cl₂ hasta que alcanza un valor máximo con la relación 1:3 disminuyendo nuevamente conforme aumenta la relación

FIGURA 12

EFFECTO DE LA RELACION CO-Cl₂ EN LA ALIMENTACION
SOBRE EL PORCENTAJE DE Fe CLORADO



El hecho anterior Rabie y col.³⁶ lo explican de la siguiente forma: conforme el porcentaje de monóxido de carbono en la mezcla gaseosa aumenta, la probabilidad de que cada molécula en libertad de oxígeno interaccione con dos moléculas de monóxido de carbono aumentará hasta que todo el oxígeno liberado sea convertido a dióxido de carbono; -- asimismo cuando el monóxido de carbono sea mayor que el requerido este actuará como un diluyente, lo cuál dará origen a una disminución en el potencial de la reacción.

Serie B.

En esta serie de experimentos se mantuvo la proporción de flujo del cloro constante, mientras se variaba la proporción de monóxido de carbono para obtener diferentes relaciones de CO-Cl₂. El tiempo de reacción se fijó con el tiempo requerido para que el paso de la cantidad de cloro en la mezcla se obtuviera una cloración completa del óxido de hierro a cloruro férrico.

Las condiciones experimentales para las pruebas fueron: temperatura 900°C, peso de la carga de ilmenita (únicamente de la muestra "C") 40 g, tamaño de partícula correspondiente a la fracción -160 +125 μm y una proporción de flujo de cloro de 410 cm³/min. Debido al cambio de la propor-

ción en el flujo de la mezcla gaseosa, la eficiencia de - fluidización varió de corrida a corrida, sin embargo, esta variación no excedió del 3.5% para una variación en la relación CO-Cl₂ de 1 a 2.

Los resultados se presentan en la tabla XIV y en la figura 12.

TABLA XIV

EFFECTO DE LA RELACION CO-Cl₂ SOBRE EL PORCENTAJE DE HIERRO CLORADO (PARA LA MUESTRA "C")

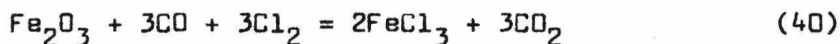
Proporción de Cl ₂ (cm ³ /min)	410	410	410	410	410	410
Proporción de CO (cm ³ /min)	410	492	574	656	738	820
Relación CO-Cl ₂	1:0	1:2	1:4	1:6	1:8	2:0
Proporción total del gas (cm ³ /min)	820	902	984	1066	1148	1230
% Fe clorado	68.21	68.57	82.91	83.23	83.22	82.56
% TiO ₂ en el residuo	70.15	77.32	80.05	80.06	80.05	80.13

Aquí también como en la serie A se encontró que el valor óptimo de la relación CO-Cl₂ para clorar el hierro fué:

de 1:3. Esto, como lo indican los investigadores, es de esperarse ya que la eficiencia de fluidización se mantuvo constante en ambas series.

Con los experimentos hechos por Doraiswamy y col.¹³ podemos establecer una interesante comparación con los resultados obtenidos por Rabie y col.³⁶ ya que al igual que estos, los primeros usaron también una mezcla de CO-Cl₂ para clorar. Presentaremos primero los estudios hechos por el grupo de Doraiswamy y a continuación haremos una comparación con los resultados obtenidos por ambos grupos de investigadores.

Para estudiar esta variable Doraiswamy y col.¹³ hicieron una serie de corridas con un peso en la carga de ilmenita de 50 g a 900°C. La proporción de alimentación gaseosa la mantuvieron en 910 cm³/min. La cantidad de cloro se fijó conforme a la cantidad teórica requerida para la cloración total del hierro presente según la reacción:



la proporción de CO y la duración de la corrida se variaron para obtener diferentes relaciones de CO-Cl₂ a una proporción total volumétrica de alimentación constante. Los resul-

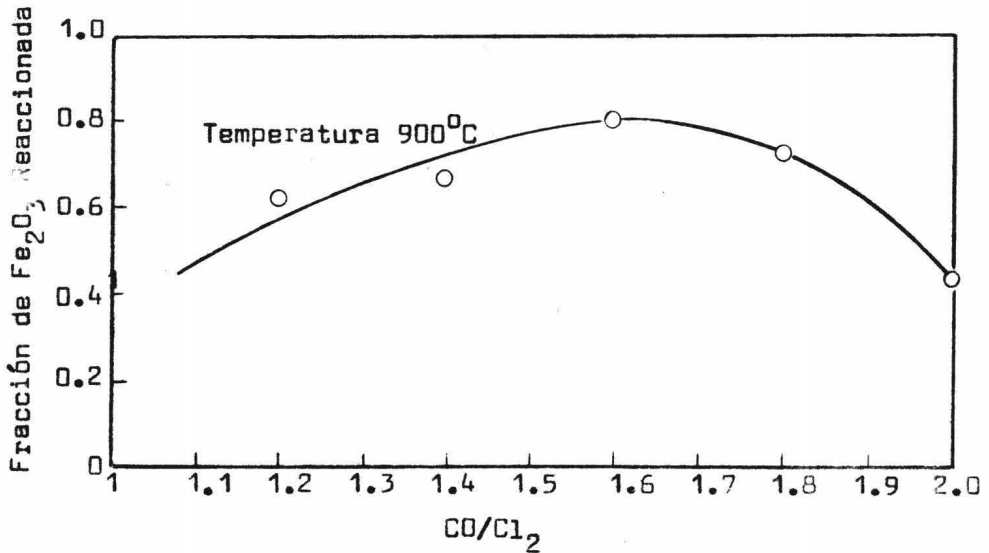
tados se muestran en la figura 13; en ésta se puede observar que hay una relación óptima de $\text{CO}-\text{Cl}_2$ de 1:6.

Hicieron otras series de corridas para determinar el efecto de la cantidad de cloro alimentado sobre el grado de cloración de los óxidos de hierro.

En estas corridas la relación $\text{CO}-\text{Cl}_2$ se mantuvo constante en 1:6 y entonces fluidizaron 75 g de carga en un volúmen total de gas de $1040 \text{ cm}^3/\text{min}$ a 900°C .

FIGURA 13

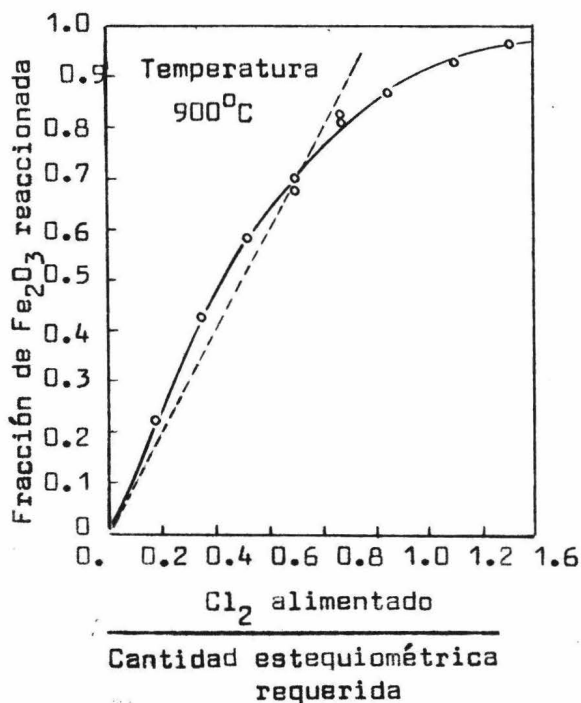
EFFECTO DE LA RELACION $\text{CO}-\text{Cl}_2$ EN LA ALIMENTACION
SOBRE LA CLORACION DE Fe_2O_3



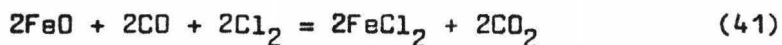
Aquí la cantidad de cloro alimentado es inferior al 70% del teórico requerido. La figura 14 indica que el Fe_2O_3 que reaccionó excede la cantidad teórica calculada de la ecuación (40).

FIGURA 14

CLORO REQUERIDO COMO UNA FUNCION DEL
 Fe_2O_3 QUE HA REACCIONADO



Esta discrepancia la explican como se indica a continuación : Durante las primeras etapas de la cloración, el FeO se clora en mucho mayor cantidad que el Fe₂O₃ y el FeCl₂ formado no experimenta cloración a FeCl₃. Observaron que en una corrida de 5 minutos de duración a 900°C, la cantidad de FeCl₂ formada constituye el 82% del total de los cloruros de hierro producidos; por otro lado, no hubo formación de FeCl₂ en el producto después de una corrida de 45 minutos. De este modo se mostró que en una corrida de corta duración la reacción:



predomina y la discrepancia se presenta ya que todos los cálculos se hicieron en base a la cloración que ocurre de acuerdo a la reacción (40).

De este modo proponen que la cantidad de cloro requerida aumenta tan rápidamente como la fracción de Fe₂O₃ disminuye en el lecho. En la figura 14 se observa que para la eliminación de alrededor del 97% de Fe₂O₃ se necesitan casi 1.5 veces la cantidad de cloro de la requerida estequiométricamente hablando.

Como se podrá notar, no hay una concordancia con

los resultados obtenidos por ambos grupos de investigadores ya que Rabie y col.³⁶ proponen una relación de CO-Cl₂ de 1:3 y Doraiswamy y col.¹³ sostienen que la relación óptima es de 1:6. Rabie y col.³⁶ atribuyen esta discrepancia al hecho de que la fluidización efectiva es mayor en sus experimentos - que la usada por el grupo de Doraiswamy y esto repercute - en un mejor contacto entre los sólidos y el gas.

3.6 EFECTO DE LA PRE-REDUCCION

Sankaran y col.¹ sometieron a la muestra de ilmenita por clorar a reducción a 950°C en una corriente de hidrógeno durante 120 minutos para determinar los efectos de esta variable; la muestra reducida (conteniendo el 98.5% de hierro en estado metálico) la cloraron con ácido clorhídrico a 800°C.

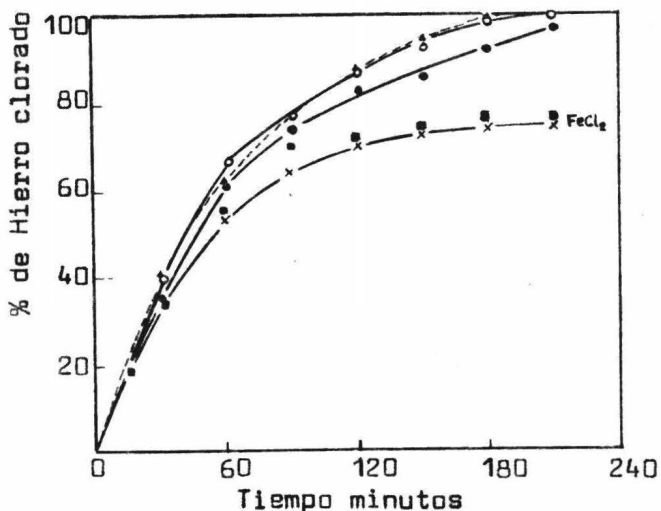
El producto de cloración -predominantemente cloruro ferroso- ofreció considerables dificultades experimentales debido a la obstrucción de un extremo de la salida. La rapidez de cloración del hierro de la muestra pre-reducida, se muestra en la figura 15 y se encontró que es similar a la de la muestra no reducida.

3.7 EFECTO DE LA PRE-OXIDACION

Para estudiar los efectos que tenía la pre-oxidación de la muestra sobre la cloración, Sankaran y col.¹ tostaron ilmenita en aire a 1050°C durante 120 minutos. La muestra oxidada conteniendo 0.8% de FeO se cloró durante 180 minutos con ácido clorhídrico en un intervalo de temperaturas entre los 800° y los 1100°C .

FIGURA 15

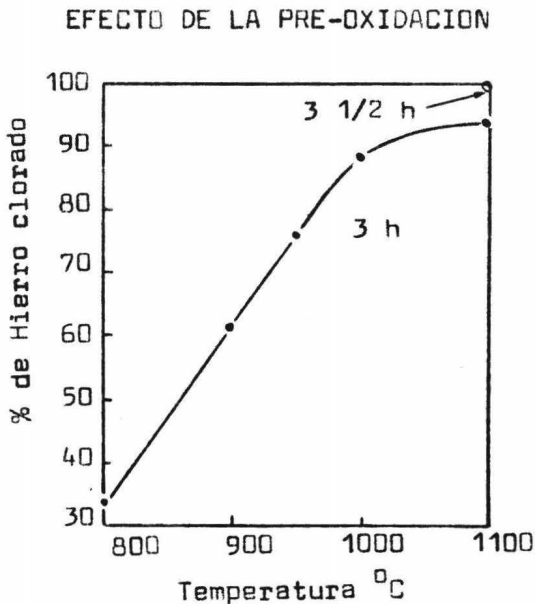
EFECTO DE LA PRE-REDUCCION



Fe total { malla 36 (B.S.S.) - ●
 { malla 200 (B.S.S.) - ○
 { pre-reducida - ▲
Como FeCl₂ { malla 36 (B.S.S.) - ×
 { malla 200 (B.S.S.) - ■

El porcentaje de hierro clorado a diferentes temperaturas se muestra en la figura 16; éste aumentó desde el 33.5% hasta el 88% cuando la temperatura se incrementó desde los 800 hasta los 1100°C para alcanzar el 94% de hierro clorado. El hierro eliminado estuvo constituido principalmente de cloruro férrico. El porcentaje de pérdida de TiO_2 fué del orden del 1.2% a 1100°C. Al prolongar la cloración a -- 1100°C durante 210 minutos, el hierro eliminado aumentó al 99%. La cloración de ilmenita pre-oxidada no produjo cloruro ferroso sólido y no se presentaron dificultades experimentales, la temperatura de cloración para la eliminación efectiva del hierro fué mayor para la muestra pre-oxidada.

FIGURA 16



3.8 EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA

Como se podrá observar en el siguiente capítulo,- el efecto de la transferencia de masa sobre la rapidez de - reacción tiene un efecto significativo ya que de esta consi- deración se desarrollan los modelos matemáticos básicos pa- ra explicar la cinética de la reacción.

Kivnick y Hixson³⁷ así como Wetherill y Furnas³⁹ - observaron que la transferencia de masa tiene influencia so- bre la cinética de la reducción de minerales ferrosos por - hidrógeno y monóxido de carbono en cama fija.

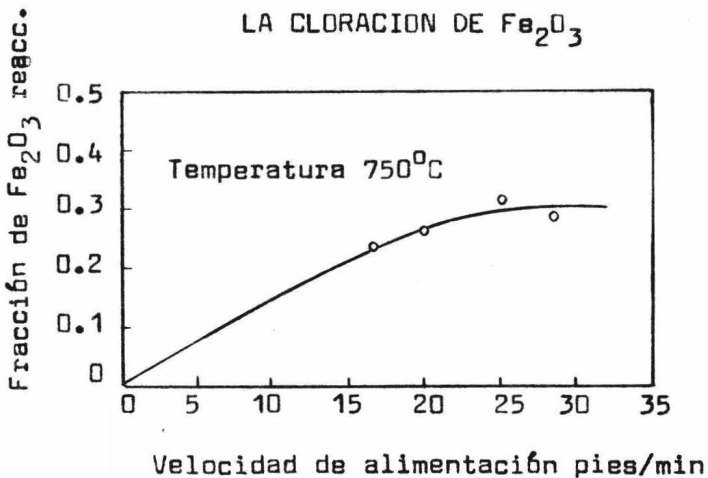
Doraiswamy y col.¹³ proponen que a bajas veloci- dades del clorador, la película del líquido rodeando a las - partículas sólidas probablemente ofrece considerable resis- tencia al transporte de reactivos y productos entre el volú- men de la corriente del gas y las superficies sólidas, par- ticularmente para casos donde la reacción química es rápida. Por esta razón los datos de velocidad implicando lechos fi- jos son frecuentemente obtenidos a velocidades suficiente- mente altas para eliminar el efecto de la transferencia de masa, el efecto de estas velocidades altas es frecuentemente impráctico en lechos fluidizados.

Para estudiar esto, Doraiswamy y col.¹³ hicieron una serie de corridas para determinar si la transferencia de masas ejerce influencia sobre la rapidez de reacción, -- estos experimentos se condujeron a 750°C y con una relación CO-Cl₂ de 1.6. El peso de la ilmenita y la velocidad de la alimentación gaseosa se variaron independientemente desde 50 hasta 85 g y de 16.83 a 28.6 pies/min respectivamente, -- manteniendo entre tanto una relación inicial constante de W/F en 1610. Los datos presentados en la tabla XVI y graficados en la figura 24 son el resultado de estas experimentaciones.

FIGURA 24

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE LA ALIMENTACION SOBRE

LA CLORACION DE Fe₂O₃



Esta figura nos indica que a bajas velocidades, - la conversión aumenta apreciablemente con un incremento de la velocidad hasta llegar a un valor de 25 pies/min, donde la conversión prácticamente se vuelve independiente de la velocidad.

Doraiswamy y col.¹³ observaron en su investigación que la rapidez de reacción no aumenta indefinidamente con - la velocidad del gas alimentado como podría suponerse si la transferencia de masa entre las dos fases de fluidización, - fuera el paso controlante, sino que tiende a estabilizarse en un límite, esto indica afirman estos investigadores, que la resistencia a la difusión a través de la película rodeando las partículas sólidas es tal vez el paso controlante de la transferencia de masa entre las dos fases del lecho fluidizado, este hecho también es sugerido por Shen y Johnstone.²⁸

De los trabajos experimentales anteriormente presentados se ve que existen discrepancias entre los diferentes autores; sin embargo es obvio que, dadas las diferentes fuentes de procedencia de las muestras, existen factores de carácter mineralógico que influyen grandemente en los resultados experimentales de cada uno de los investigadores.

Algunos de los factores referidos, son la estructura cristalina, textura, inclusiones, tamaño de partícula, policristalinidad, porosidad, orientación superficial, dislocaciones e impurezas disueltas.

En un estudio hecho por A.P. Prosser,⁴¹ se muestra que estos factores pueden ser tan importantes como la temperatura y la concentración de reactivos en la determinación de la rapidez de algunas reacciones químicas de interés comercial.



QUÍMICA

TABLA XVI

EFFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA SOBRE LA CLORACION DE OXIDO DE HIERRO

Corrida No.	Gasto de Cl_2 cm^3/min	Gasto de Co cm^3/min	Velocidad de la alimentación gaseosa total pies/min	Peso de la carga g	Peso de Fe_2O_3 que ha reaccionado g	Peso del residuo g	Balance total - de masa % de error	Fracción en peso de Fe_2O_3 que ha reaccionado
55	270	430	16.83	50	4.3	45.12	-1.16	0.239
61	320	510	20.20	60	5.68	59.96	-0.60	0.263
36	400	640	25.24	75	8.55	66.34	-0.15	0.319
65	455	725	28.60	85	8.85	75.35	-0.94	0.290

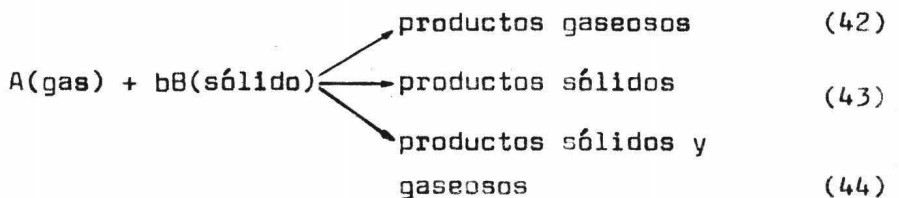
C A P I T U L O I V

" MODELOS CINETICOS DE LAS REACCIONES GAS-SOLIDO NO CATALIZADAS."

4.1 GENERALIDADES

En este capítulo analizaremos los modelos cinéticos que han propuesto algunos investigadores para explicar la cinética de la reacción de cloración selectiva del hierro en la ilmenita. Creemos conveniente antes de mostrar los modelos referidos anteriormente, presentar los modelos matemáticos desarrollados por Levenspiel y col.³⁸ para representar la cinética de las reacciones gas-sólido no catalizadas.

Las reacciones en las cuales toman parte un gas y un sólido (como es el caso de nuestras reacciones de cloración), se pueden representar por la ecuación general:



Existen algunas reacciones en las cuales los reactivos sólidos no cambian de tamaño, únicamente en su lugar

queda una ceniza; esto ocurre cuando el sólido por reaccionar contiene una gran cantidad de impurezas, ó si se forma un producto estable en las ecuaciones (43) ó (44).

Algunos ejemplos de las reacciones donde no hay cambio de tamaño son :

- i).- La separación de los metales de sus óxidos reaccionando en atmósferas reductoras.
- ii).-El tostado (oxidación) de minerales sulfurosos para formar óxidos metálicos
- iii).-La protección de superficies metálicas, como el platinado, etc.

4.2 PRESENTACION DE LOS MODELOS BASICOS

Para las reacciones gas-sólido no catalizadas, se proponen dos modelos básicos :

- (a) Modelo de "Conversión Progresiva"
- (b) Modelo del "Centro no reaccionante"

En el primero de los modelos se describe un gas reactivo el cuál penetra a la partícula y reacciona con esta en todas direcciones, probablemente a diferentes velocidades en los diferentes lugares dentro de dicha partícula; de esta

manera el sólido es convertido progresivamente con el tiempo.

En el segundo modelo, se considera que la reacción ocurre primero en la corteza exterior de la partícula, pudiéndose instalar posteriormente la zona de reacción dentro del mismo sólido, dejándolo convertido completamente en un sólido inerte nos referiremos a él con el nombre de "ceniza". En este modelo siempre existe la posibilidad de que haya un centro que no reacciona, el cuál, conforme la reacción progresa disminuye de tamaño.

De los modelos citados anteriormente el que más se aproxima a la realidad es el modelo del centro no reaccionante.

4.3 MODELO DEL CENTRO NO REACCIONANTE PARA PARTICULAS ESFERICAS SIN CAMBIO DE TAMAÑO

Este modelo fué desarrollado primeramente por Yagi y Kunii³² (1955) quiénes propusieron que una reacción determinada podría desarrollarse en cinco etapas :

Etapa I : Difusión del reactivo gaseoso a través de la película circundante a la partícula, hacia la superficie sólida.

Etapa II : Difusión y penetración del reactivo gaseoso a través de la cubierta de ceniza, hacia la superficie del centro no reaccionante.

Etapa III: Reacción del gas con el sólido en la superficie de reacción.

Etapa IV : Difusión de los productos gaseosos a través de la ceniza hacia la parte exterior de la superficie del sólido.

Etapa V : Difusión de los productos gaseosos a través de la película del gas que se encuentra en el fluido

En frecuentes ocasiones alguna de estas etapas no existe y podemos considerar que el paso que oponga mayor resistencia es el que controlará la velocidad.

A continuación desarrollaremos las ecuaciones de conversión para reacciones irreversibles elementales (no considerando las etapas 4 y 5), comenzaremos con partículas de forma esférica en las cuales las etapas I,II y III controlan en cada caso la rapidez de la reacción, posteriormente haremos extensivo este desarrollo a partículas no esféricas y a condiciones en las cuales el efecto combinado de las

tres resistencias se considera conjuntamente.

4.3.1 Control ejercido por la difusión a través de la película del gas

El perfil de la concentración para el reactivo gaseoso se muestra en la figura 17, en esta figura observamos que no hay reactivo sobre la superficie; la concentración - como fuerza directriz está dada por $C_{Ag} - C_{As}$ siendo esta constante en cualquier momento durante el transcurso de la reacción. Derivaremos las ecuaciones cinéticas sobre la superficie disponible, ó sea la superficie exterior de la película S_{ex} .

De la estequiometría de las ecuaciones (42), (43) y (44), observamos que:

$$dN_B = b dN_A \quad (45)$$

entonces:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} &= -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = \\ &= b k_g (C_{Ag} - C_{As}) = b k_g C_{Ag} = \text{constante} \end{aligned} \quad (46)$$

si ρ_B = densidad molar de B en el sólido

y V = volúmen de una partícula

la cantidad de B presente en una partícula es :

$$N_B = \rho_B V = \frac{\text{Moles de B}}{\text{cm}^3 \text{ de sólido}} (\text{cm}^3 \text{ de sólido}) \quad (47)$$

La disminución del volúmen del centro no reaccionante, es decir la desaparición de dN_B moles de sólido acompañada por bdN_A moles de gas, se encuentra dada por la siguiente relación :

$$- dN_B = - bdN_A = - \rho_B dV = - \rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad (48)$$

Para obtener la velocidad de reacción en términos de la disminución del centro no reaccionante sustituimos la ec. (48) en la (42) :

$$- \frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = - \frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bK_g C_{Ag} \quad (49)$$

donde: K_g = Coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la partícula.

Rearreglando e integrando encontramos la disminución del centro no reaccionante con el tiempo :

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r^2 dr_c = b k_g C_{Ag} \int dt \quad \text{ó} \quad t = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \left[1 - \frac{r_c}{R} \right]^3 \quad (50)$$

Definamos a τ como el tiempo para ejecutar la - - reacción totalmente.

Cuando $r_c = 0$ en la ec. (50) obtenemos:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \quad (51)$$

Para conversión completa se puede obtener el radio del centro no reaccionante en términos de tiempo fraccional, combinando las ecuaciones (50) y (51) :

$$1 - X_B = \frac{\text{vol. del centro no reaccionante}}{\text{vol. total de la partícula}} = \frac{\frac{4}{3}(\pi r_c)^3}{\frac{4}{3}(\pi R)^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (52)$$

ó sea :

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad (53)$$

De este modo obtenemos la relación entre tiempo, radio y conversión, esto se muestra en las figuras 18 y 19.

FIGURA 17

REPRESENTACION DE UNA PARTICULA REACCIONANDO CUANDO
LA DIFUSION A TRAVES DE LA PELICULA GASEOSA
ES LA RESISTENCIA CONTROLANTE

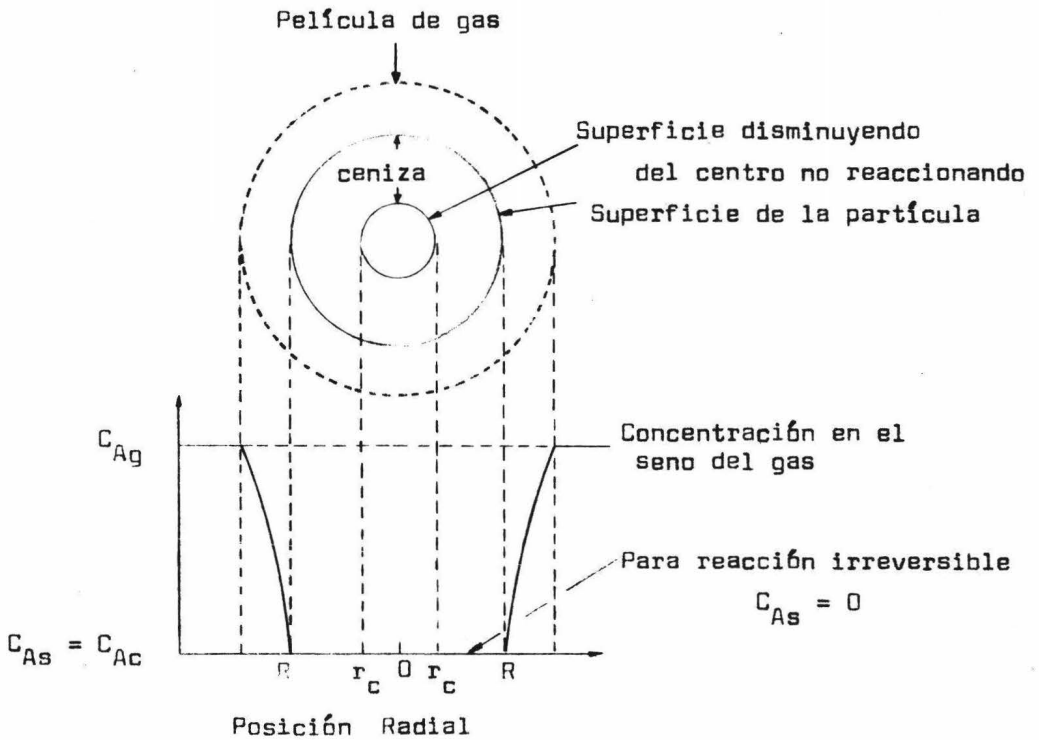


FIGURA 18

PROGRESO DE LA REACCION DE UNA PARTICULA ESFERICA CON
EL FLUJO QUE LA RODEA MEDIDO EN TERMINOS
DE TIEMPO PARA REACCION COMPLETA

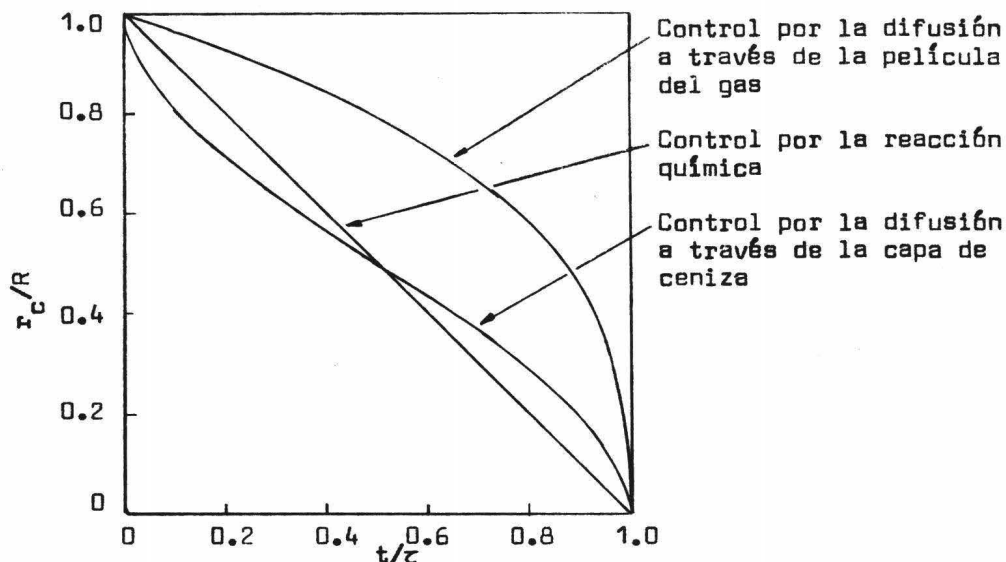
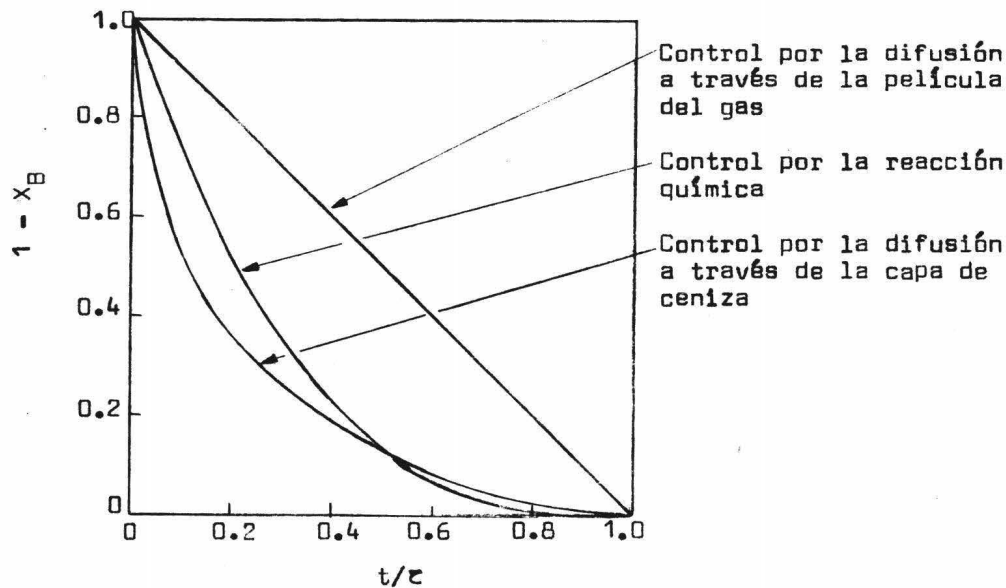


FIGURA 19

PROGRESO DE LA REACCION DE UNA PARTICULA ESFERICA CON
EL FLUJO QUE LA RODEA MEDIDO EN TERMINOS
DE TIEMPO PARA CONVERSION COMPLETA



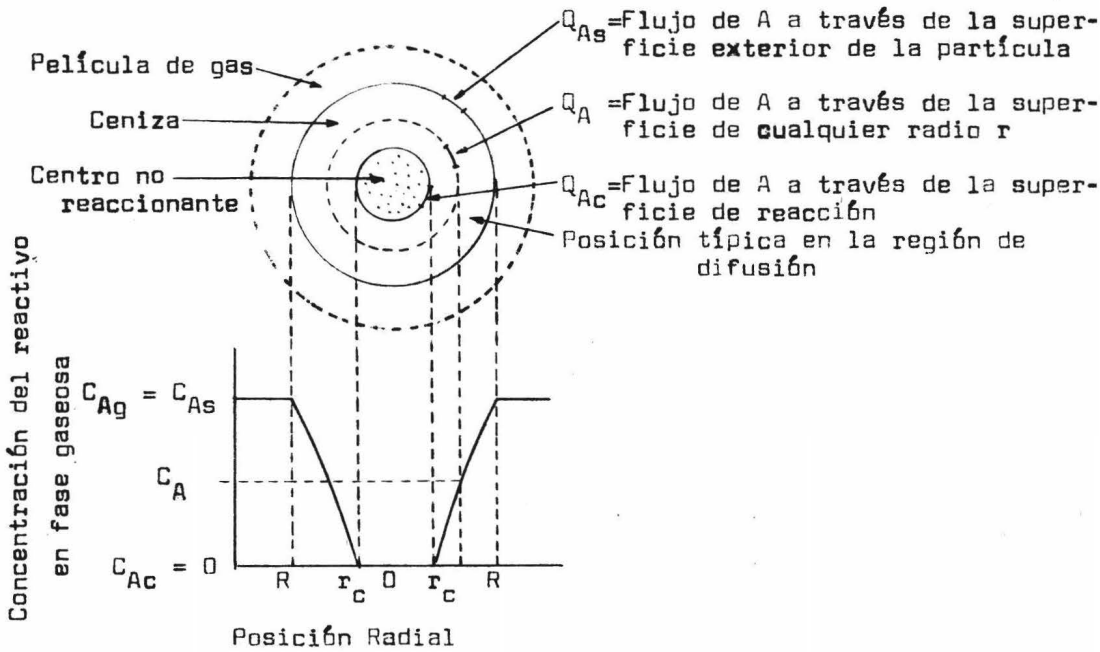
4.3.2 Control ejercido por la difusión a través de la capa de ceniza.

En la figura 20 se ilustra este control. Para llegar a una ecuación tal como la de la ecuación (50), tendremos que llevar a cabo un análisis en dos etapas. Primero examinaremos una partícula típica reaccionando parcialmente describiremos las relaciones de flujo para esta condición y a continuación aplicaremos estas relaciones para todos los valores de r_c , es decir, integraremos a r_c entre R y 0 .

Para estas condiciones (dadas en la figura 20) el reactivo A y las vecindades del centro no reaccionante se dirigen hacia el centro de la partícula. La disminución del centro no reaccionante es menor que la velocidad de flujo de A hacia éste, por un factor con un valor de alrededor de 1000, el cuál es aproximadamente la relación de densidades del sólido al gas. De lo anterior, consideraremos el gradiente de concentración de A en la capa de ceniza en cualquier momento, el centro no reaccionante es estacionario. Así la velocidad de reacción de A en cualquier momento esta dada por su velocidad de difusión hacia la superficie de reacción :

FIGURA 20

REPRESENTACION DE UNA PARTICULA REACCIONANDO CUANDO
LA DIFUSION A TRAVES DE LA CAPA DE CENIZA
ES LA RESISTENCIA CONTROLANTE



$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi r^2 Q_{AB} = 4\pi r^2 Q_{AC} = \text{constante} \quad (54)$$

Expresando el flujo de A dentro de la capa de ceniza por la ley de Fick para contradifusión equimolecular, la cuál expresa que:

$$J_A = -D_{AB} \frac{\delta C_A}{\delta z} \quad (55)$$

donde:

D_{AB} = coeficiente de difusión del constituyente A en una solución B, (la cuál es una medida de su movilidad de difusión).

J_A = relación del flujo al gradiente de concentración (descrito para una dirección determinada, en este caso empleando z para tal objeto).

El signo negativo enfatiza que la difusión ocurre en la dirección de una caída en la concentración.

Observando en nuestro modelo que Q_A y dC_A/dr son positivos:

$$Q_A = D_B \frac{dC_A}{dr} \quad (56)$$

donde: D_B = coeficiente de difusión efectiva para el reactivo gaseoso en la capa de ceniza.

Combinando las ecuaciones (54) y (56) obtendremos para cualquier :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathcal{D}_B \frac{dC'_A}{dr} = \text{constante} \quad (57)$$

Integrando a través de la capa de ceniza desde R hasta r_c , obtendremos:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi \mathcal{D}_B \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A \quad (58)$$

$$\text{ó :} \quad -\frac{dN_A}{dt} = \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi \mathcal{D}_B C_{Ag} \quad (59)$$

esta expresión representa a una partícula reaccionando en cualquier instante.

Para la segunda parte del análisis relacionaremos el tamaño del centro no reaccionante con el tiempo.

Para un tamaño determinado del centro no reaccionante, dN_A/dt es constante, aumentando el espesor de la capa de ceniza mientras disminuye el centro no reaccionante y disminuyendo a la vez la velocidad de difusión de A.

Ya que la ecuación (59) contiene tres variables, t, N_A y r_c , no podrá ser integrada sin que una de estas variables sea eliminada. Se puede eliminar N_A en términos de r_c

(como se hizo en el análisis del control por la difusión a través de la película, la relación es dada por la ecuación (48), reemplazando en la ecuación (59), donde separando variables e integrando:

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^r \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b D_B C_{Ag} \int_0^t dt \quad (60)$$

$$\text{ó: } t = \frac{\rho_B R^2}{6b D_B C_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (61)$$

Para cuando $r_c = 0$ (conversión completa) el tiempo requerido es:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b D_B C_{Ag}} \quad (62)$$

La progresión de la reacción en términos de tiempo requerido para conversión completa se encuentra dada por:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (63)$$

y en términos de conversión fraccional:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 (1 - x_B)^{2/3} + 2 (1 - x_B) \quad (64)$$

Los resultados de estas ecuaciones se encuentran ilustrados gráficamente en las figuras 18 y 19.

4.3.3 Control ejercido por la reacción química

La figura 21 ilustra gráficamente este tipo de control. Ya que el progreso de la reacción no es afectado por la presencia de la ceniza, la cantidad de material que se encuentra reaccionando es proporcional a la superficie del centro no reaccionante disponible. De la estequiometría de las ecuaciones (42), (43) y (44) y de lo mencionado anteriormente:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bK_s C_{Ag} \quad (65)$$

donde: K_s = constante de la rapidez de primer orden para la superficie de reacción.

Interpretando N_B en términos de la disminución del radio (como en la ecuación 48):

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = bK_s C_{Ag} \quad (66)$$

integrando:

$$-\rho_B \int_{r_0}^{r_c} dr_c = bK_s C_{Ag} \int_0^t dt \quad (67)$$

$$\delta : \quad t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{Ag}} (R - r_c) \quad (68)$$

Cuando $r_c = 0$ (conversión completa) el tiempo requerido - (τ) para tal es :

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}} \quad (69)$$

Para encontrar la disminución del radio ó aumento de la conversión fraccional en términos de τ :

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - x_B)^{1/3} \quad (70)$$

Los resultados se encuentran graficados en las figuras 18 y 19.

4.4. MODELOS DESARROLLADOS PARA PARTICULAS NO ESFERICAS

4.4.1 Partículas de formas diferentes

En la tabla XV se resumen una serie de ecuaciones de conversión-tiempo para partículas de forma diferente a la esférica.

FIGURA 21

REPRESENTACION DE UNA PARTICULA REACCIONANDO CUANDO LA REACCION QUIMICA ES LA RESISTENCIA CONTROLANTE SIENDO LA REACCION $A(g) + bB(s) = \text{PRODUCTOS}$

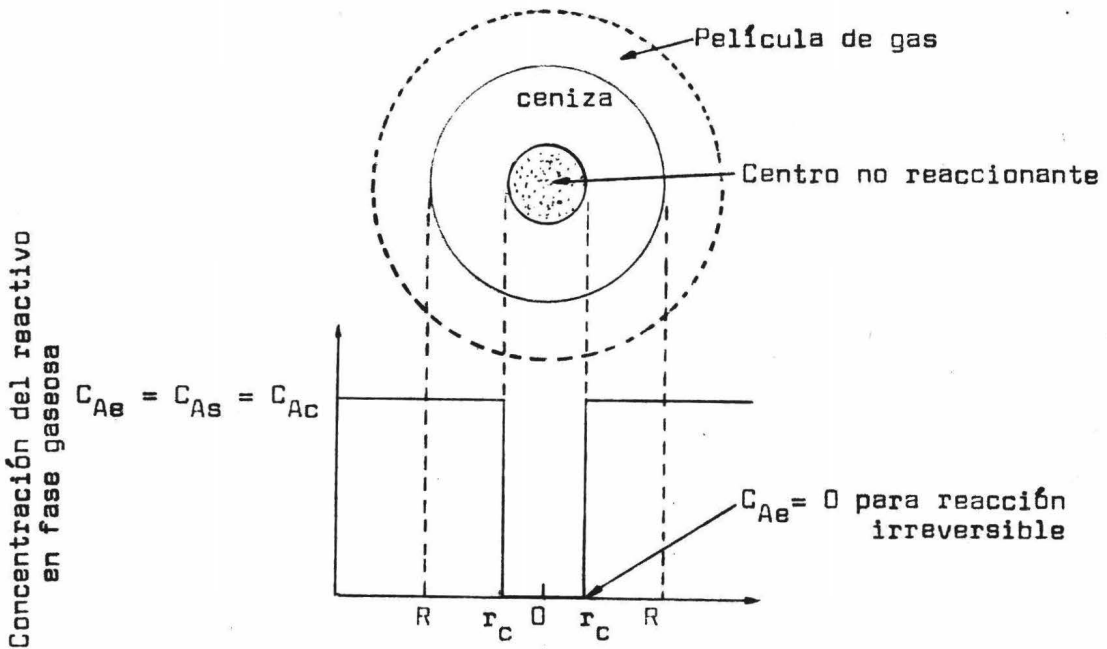


TABLA XV

EXPRESIONES DE CONVERSION-TIEMPO PARA DIVERSAS FORMAS DE PARTICULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

	Control por difusión a través de la peli- cula	Control por difusión a través de la cen- za	Control por la reac- ción química
PLANAS	$\frac{t}{\tau} = X_B$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$
$X_B = 1 - \frac{l}{L}$	$\tau = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{Ag}}$
CILINDRICAS	$\frac{t}{\tau} = X_B$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1-X_B) \ln(1-X_B)$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{1/2}$
$X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$	$\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_g C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$
ESFERICAS	$\frac{t}{\tau} = X_B$ (11)	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B)$ (18)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{1/3}$ (23)
$X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$	$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$ (10)	$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}}$ (17)	$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$ (22)

4.4.2 Combinación de las resistencias

Como se explicó anteriormente en una reacción no solamente una resistencia en particular controla dicha reacción, sino que se ejerce una acción simultánea de todas las resistencias. Ya que estas actúan en serie y son lineales con la concentración, encontraremos expresiones combinando las ecuaciones (49), (59) y (66) con sus fuerzas directrices individuales, eliminando las concentraciones intermedias, se observa que el tiempo para alcanzar cualquier etapa de conversión es la suma de los tiempos necesarios si cada resistencia actuara por separado.

$$t_{\text{total}} = t_{\text{película}} + t_{\text{ceniza}} + t_{\text{reacción}} \quad (71)$$

para conversión completa :

$$Z_{\text{total}} = Z_{\text{película}} + Z_{\text{ceniza}} + Z_{\text{reacción}} \quad (72)$$

así las resistencias individuales se pueden combinar directamente para dar cualquier etapa de conversión :

$$-\frac{1}{S_{\text{ex}}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{b C_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{R(R-r_c)}{-r_c D_e} + \frac{R^2}{r_c^2 k_s}} \quad (73)$$

ó :

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{b C_A / \rho_B}{\frac{r_c^2}{R^2 k_g} + \frac{(R-r_c)R}{R D_e} + \frac{1}{k_s}} \quad (74)$$

La importancia relativa de cada una de las tres resistencias varía conforme la reacción progresa ó conforme r_c disminuye.

Considerando la progresión total de una partícula de tamaño constante desde antes de reaccionar hasta que es convertida completamente, encontraremos que las acciones relativas en promedio de estas tres resistencias están dadas por:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} = \bar{K}_s C_A = \frac{C_A}{\frac{1}{K_g} + \frac{R}{2D_e} + \frac{3}{K_s}} \quad (75)$$

Yagi y Kunii³² (1955), Shen y Smith³³ (1956) y White y Carberry (1965) derivaron varias expresiones de esta forma.

4.5 DETERMINACION DEL PASO CONTROLANTE DE LA RAPIDEZ

La cinética y el paso que controla se puede deducir observando como en una reacción, determinan la conversión progresiva, la temperatura de operación y el tamaño de partícula.

TEMPERATURA : Frecuentemente la etapa química es mucho más

sensitiva que la física, experimentos a diferentes temperaturas distinguen fácilmente entre la difusión a través de la ceniza ó a través de la película, la primera como reacción química y la otra como paso controlante.

TIEMPO : Las figuras 18 y 19 muestran la conversión progresiva de sólidos esféricos controlando en cada caso, la reacción química, la difusión a través de la película y la difusión a través de la ceniza. La comparación de los resultados de corridas cinéticas con estas curvas predichas indican el paso que controla la rapidez. Sin embargo la diferencia entre la difusión en cenizas y la reacción química como pasos controlantes no es grande y puede confundirse, cuando los datos experimentales son muy pobres.

Se pueden preparar curvas análogas a las de las figuras 18 y 19 para otras formas de sólidos usando las ecuaciones de la tabla XV.

TAMAÑO DE PARTICULA : Para partículas que no cambian de tamaño (pero de formas diferentes), las ecuaciones (61), (68) y (50) muestran el tiempo necesario para alcanzar la misma conversión fraccional y están dadas por :

$t \propto R^{1.5 \text{ a } 2.0}$ Para cuando controla la difusión a través de la película (los exponentes decrecen conforme aumenta el número de Reynolds) (76)

$t \propto R^2$ Para cuando controla la difusión a través de la -
ceniza (77)

$t \propto R$ Para cuando controla la reacción química (78)

Realizando corridas cinéticas con diferentes tamaños de partículas se logran hacer distinciones entre reacciones en las cuales controlan ya sean los pasos químicos ó los físicos.

RESISTENCIA DE LA PELICULA VS. RESISTENCIA DE LA CENIZA :

Cuando durante la reacción se forma una capa de ceniza dura y sólida, la resistencia del reactivo en fase gaseosa a través de esta ceniza es frecuentemente mucho mayor que la formada por la película del gas que rodea a la partícula. La resistencia formada por la película del gas en una partícula donde la ceniza no es escamosa se puede considerar despreciable. Concluyendo, la resistencia efectuada por la ceniza no es afectada por los cambios en la velocidad del gas.

DETERMINACION DE LA RESISTENCIA EJERCIDA POR LA PELICULA GASEOSA : Se puede estimar la magnitud de la resistencia hecha por la película por correlaciones dimensionales, si la rapidez observada para el control por la película es se-

mejante a la calculada, se puede determinar que esta es la que controla en realidad.

RESISTENCIAS INDIVIDUALES VS. RESISTENCIA TOTAL : Realizando una gráfica de coeficientes de velocidad individuales como una función de la temperatura (tal como la figura 22), - los coeficiente totales pueden no ser mayores que cualquiera de los individuales. Con estas observaciones y un pequeño programa experimental, programado cuidadosamente podemos descubrir cuál mecanismo es el que controla. Esto se ilustra con el ejemplo de la reacción entre carbón puro y oxígeno, (figura 23).

FIGURA 22

VELOCIDAD DE REACCION OBSERVADA COMPARADA CONTRA
LAS RESISTENCIAS INDIVIDUALES

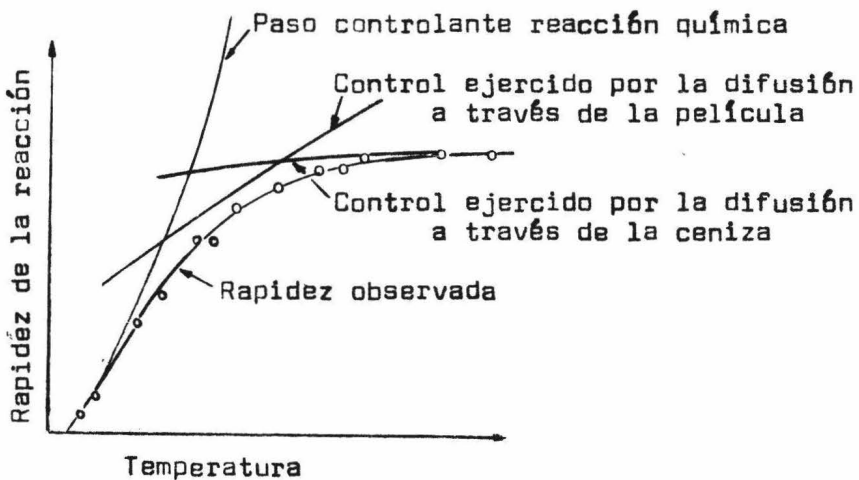
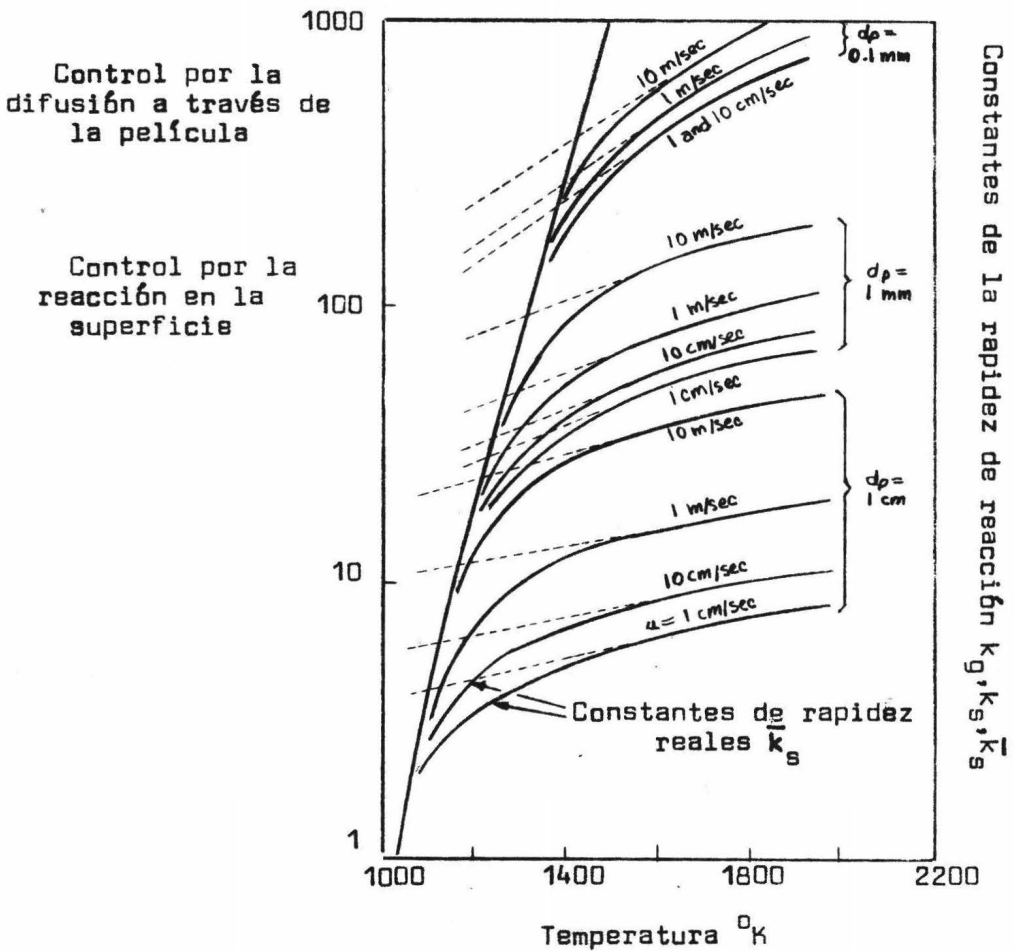


FIGURA 23

RAPIDEZ DE COMBUSTION DE PARTICULAS DE CARBON PURO
ADAPTADA POR YAGI Y KUNII³² (1955)



4.6 PRESENTACION DE LOS MODELOS MATEMATICOS PARA LA CLORACION DE ILMENITA

A continuación expondremos los modelos matemáticos obtenidos de los reportes de algunos investigadores y los compararemos con los desarrollados teóricamente en la primera parte de este capítulo.

Aunque sin proponer ningún modelo matemático para explicar la cinética de la reacción, Sankaran y col.¹ realizaron experimentos para determinar la cinética de la cloración de briquetas de ilmenita a 800°C con ácido clorhídrico durante períodos de tiempo entre 15 y 210 minutos. La cantidad de hierro eliminado de estas muestras durante los diferentes períodos de reacción se muestra en la figura 15. Como se observará la velocidad de cloración del hierro es más ó menos uniforme durante los primeros 60 minutos, en los cuales del 61.4 al 66.7% del hierro es clorado. Sin embargo la velocidad de reacción decae hasta obtenerse el 97.6%; la cloración completa se realizó a los 210 minutos.

Doraiswamy y col.¹³ presentan un análisis cinético hecho sobre la base de que la velocidad la controla

la resistencia ejercida por la reacción química y que esta es semejante para aquellas reacciones gaseosas, las cuales son catalizadas por superficies sólidas, tomando como base los modelos desarrollados por Hougen y Watson³¹ para este tipo de reacciones.

Después de hacer una serie de consideraciones y correlaciones, proponen un modelo del tipo :

$$r = \frac{k_p p_{CO} p_{Cl_2}}{(1 + K_1 p_{CO} + K_2 p_{CO_2} + K_3 p_{Cl_2})^2} \quad (79)$$

Lakshmanan y col.²⁹ critican el trabajo de Doraiswamy¹³ haciendo notar que se observa un notable aumento en la rapidez de reacción con el tiempo pero solo a 900°C e indican que un exámen de los datos reportados por ellos concluye que el reactor fué operado con cantidades insuficientes de cloro a esa temperatura y que tal vez es por esto que los resultados obtenidos son similares a los de un sistema de reacción catalítica.

Aun cuando el mecanismo propuesto por Doraiswamy y col.¹³ no se ajusta a un tipo de reacciones gas-sólido no catalizadas, la conclusión que hace Lakshmanan de los resultados del investigador antes mencionado en relación a la

cantidad insuficiente de cloro con que fué operado el reactor, nos parece que no es la condición determinante de tales resultados y que probablemente otras condiciones de operación y consideraciones hechas por los investigadores influyen en sus conclusiones.

El análisis que presenta Lakshmanan y col.²⁹ está basado en la consideración de que la velocidad de la pérdida de peso del sólido es proporcional al área superficial expuesta y de esto obtienen la siguiente ecuación :

$$\frac{w}{w_0}^{1/3} = A - B\theta \quad (80)$$

donde:

w_0 = peso inicial del lecho

w = peso del lecho al tiempo θ

Este grupo de investigadores realizaron gráficas de $(w/w_0)^{1/3}$ vs. θ de las cuales obtubieron una expresión - que se ajustó a tales resultados :

$$1 - \frac{w}{w_0}^{1/3} = C = B\theta^n \quad (81)$$

Encontraron que la constante "n" es independiente a todas las variables de operación y que tiene un valor de 0.75 en esta ecuación.

Como podemos observar, este modelo se asemeja al desarrollado por Levenspiel³⁸ para cuando la velocidad está controlada por la resistencia ejercida por la difusión a través de la película del gas (ecuación 53).

Dunn³⁰ describe un estudio del proceso más que una investigación cinética en la cual minerales titaníferos son beneficiados por cloración, encontramos de los resultados obtenidos por este investigador que la rapidez de la reacción es proporcional al paso de TiO_2 en el reactor, sin embargo no llega a ningún modelo matemático desarrollado de sus investigaciones.

Ostberg⁴ al igual que Dunn más que un estudio cinético hace una descripción del proceso comparando la cloración de la ilmenita con diversos agentes reductores tales como : carbón sólido, monóxido de carbono e hidrógeno. Asume que la rapidez de reducción solo es ligeramente dependiente de la temperatura. Sus observaciones nos indican que la difusión gaseosa es el paso controlante de la velocidad de reacción pudiendo asumir que ésta tendría la forma de la ecuación para cuando el paso controlante es la difusión a través de la película gaseosa (ecuación 53).

Este investigador como el anterior no propone -
ningún modelo matemático para la ecuación de la rapidez -
de reacción y únicamente indica que esta es acelerada al
pre-oxidar la muestra.

D I S C U S I O N Y C O N C L U S I O N E S

El beneficio de metales para su uso comercial, puede llevarse a cabo por la cloración selectiva de sus impurezas, como en el caso específico de la ilmenita tratado en este trabajo. Aún más estos procesos pueden ser más interesantes desde el punto de vista económico, si se considera la recuperación del metal que pudiera ser clorado en el proceso y la de los metales que son tratados de aislar.

Este punto es tratado en el inciso 1.4.4 del capítulo I del cuál se puede concluir que para el caso específico de la cloración de la ilmenita, el titanio formado como tetracloruro de titanio puede ser aislado al reducir el cloruro con otro metal.

Del estudio realizado en el capítulo II de este trabajo, se concluye que la viabilidad de la cloración desde el punto de vista termodinámico, es más adecuada cuando el agente clorador usado es el cloro. La espontaneidad de la reacción puede ser acelerada por el uso de un agente reductor tal como el monóxido de carbono.

El modelo matemático desarrollado por Lakshmanan²⁹ para representar la cinética de la cloración selectiva del hierro en ilmenita, es el que más se asemeja a los modelos matemáticos básicos para reacciones gas-sólido no catalizadas desarrollados por Levenspiel³⁸ para cuando el control ejercido por la difusión a través de la película del gas rodeando a las partículas.

Este hecho nos podría inclinar a pensar que éste sería el modelo más adecuado para representar esta reacción sin embargo, la falta de información experimental nos impide dar una conclusión y obviamente solamente disponiendo de este tipo de información se podría proponer un modelo matemático confiable que pudiera representar la reacción.

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

- 1.- Sankaran, C., Misra, R. N. & Bhatnagar, P.

Selective Chlorination of iron from ilmenite with hydrochloric acid gas.

Advances in extractive metallurgy proceeding of a symposium held in London in April, 1967 Elsevier Publishing, Co. Inc.

- 2.- Robertson, A. H. & Banning L. H.

Preparation and chlorination of titano ferrous slags from Idaho ilmenites.

Trans. Am. Inst. Min. Engrs. ,203, 1955, 1334-42

- 3.- Trottier, M.

Raw material to products operation.

Paper presented at sixth all Canadian conference American Foundrymen Association Montreal, Nov. 1956

- 4.- Ostberg, G.

Solid state reduction of ilmenite

Jerkont, Annlr., 144, 1960, 46-76

- 5.- Samanta, S., Sampath, U. S. & Bhatnagar, P. P.

Indian patent 96 661, 1964

6.- Berkslade, J.

Titanium its occurrence, chemistry and technology

The Ronald Press Co. Inc. New York, 1949

7.- Wilska S.

Production of titania concentrate by leaching
ilmenite with hydrochloric acid.

Suomen Kemistilehti, 29A, 1956, 247-62

Chem. Abstr. 51, 1957, 3946

8.- Anderson, W. W. & Rowe, L. W.

U.S. Patent, 2 731, 327, 1956

9.- Gaskin, A. J. & Ringwood, A. E.

Australian Patent 222 517, 1959

10.- Sharova, A. K. & Fotiev, A. A.

Production of titanium dioxide from the production
of a reducing melt of sodium sulfate with ilmenite
concentrate.

Chem. Abstr. , 53, 1959, 20717

11.- Daubenspeck, J. M. & Toomey, R.D.

U.S. Patent 2.758 019, 1956

12.- Booge, J. E.

U.S. Patent, 2 183 365, 1939

13.- Bijawat, H., Kunte, M. & Doraiswamy, L.

Chlorination of ilmenite in a fluidized bed

Chem. Engr. Prog., 55, Oct. 1959, 80-8

14.- Kellogg, H.H.

Thermodynamic relationships in chlorine metallurgy

Journal of metals, June 1950

Trans. AIME, Vol. 188, p. 862-72

15.- Kubachewski, E. A.

Metallurgical Thermochemistry

16.- Selected Values of chemical thermodynamic properties

Nat. Bur. Standards, Published in installments beginning. March 31, 1947

17.- Hougen O. A. & Watson K. M.

Chemical Process Principles. Part II

John Wiley & Sons, New York, 1947

18.- Maier C. G.

U.S. Bur. Mines Bull. 436 (1942)

- 19.- Ellingham, H.
Jnl. Soc. Chem. Ind. (London)
(May 1944) 125
- 20.- Dannatt C. & Ellingham H.
Disc. Far. Soc. (1948) 4, 126
- 21.- Racine, J.
Bull. Soc. Chim. France (1947) 1075-1077
- 22.- Racine, J.
Bull. Soc. Chim. France (1949) 50-53
- 23.- Mantell, C.
Industrial Electrochemistry
Mc Graw Hill Pub. Co., New York, (1940)
- 24.- Kroll, W.
Trans. Electrochem. Soc. (1940) 78, 35-74
- 25.- Annon
Metal Ind. (London) (1947) 70, 363
- 26.- Waggaman, W. & Gee E.
Chem. Eng. News (1948) 26, 377-381

27.- Betterton, J.

AIME (1933) TP 504

28.- Shen, C. & Johnstone H.

Chem. Eng. Progr., 48, 220 (1952)

29.- Lakshmanan, C., Hoelscher, H. & Chemakesavan, D.

Chem. Eng. Science, 1965, Vol. 20 pp 1107-1113

30.- Dunn, W.

Jr. Trans. Met. Soc. AIME (1960) 218, 6

31.- Hougen O. A. & Watson K. M.

Chemical Process Principles. Part III

John Wiley & Sons, New York, 1947

32.- Yagi, S. & Kunii, D.

5th Symposium (International) on combustion

Reinhold, New York, 1955, p. 231

Chem. Eng. (Japan), 19, 500 (1955)

33.- Shen, J. & Aochi, J. M.

Eng. Chem. Fundamentals, 4, 293 (1965)

34.- Yagi, S. & Aochi, T.

Paper presented at the Society of Chemical Engineers
Japan

- 35.- Wen, C. & Hashinger, R.
A.I.Ch.E. Journal, 6, 220 (1960)
- 36.- Rabie, A., Saada, M. & Ezz, S.
Upgrading of Egyptian ilmenite by partial
chlorination.
Advances in metallurgy proceeding of a symposium
held in London in April, 1967
Elsevier Publishing, Co. Inc.
- 37.- Kivnick, A. & Hixson A.
Chem. Eng. Progr., 48, 394 (1952)
- 38.- Levenspiel, O.
Chemical Reaction Engineering
John Wiley & Sons, New York (1972)
- 39.- Wetherill, W.H. & Furnas, C.
Ind. Eng. Chem., 26, 988 (1934)
- 40.- Pehlke, D.
Unit Processes of extractive metallurgy
American Elsevier Publishing Co. Inc.
New York, (1973)
- 41.- Prosser, A. P.
Influence of mineralogical factors on the rates
of chemical reaction of minerals.