



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

5

2EJ

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION Y RECUPERACION (RECICLADO) DE CHATARRA DE ALUMINIO (LATAS)



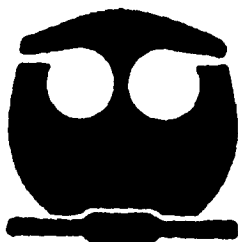
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA:

HECTOR EDUARDO CASTILLO ESPINOSA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: PROF. EUSEBIO CÁNDIDO ATLATENCO TLAPANCO**

**VOCAL: PROF. JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA**

**SECRETARIO: PROF. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA**

**1er. SUPLENTE: PROF. SERGIO GARCÍA GALÁN**

**2do. SUPLENTE: PROF. GERARDO ARAMBURO PÉREZ**

**Sitio donde se desarrollo el tema: Laboratorio de Fundición, Departamento de  
Ingeniería Química Metalúrgica.  
Facultad de Química, Edificio D, UNAM**

Asesor del tema:   
I.Q.M. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco

Supervisor Técnico:   
M. en C. Carlos González Rivera

Sustentante:   
Hector Eduardo Castillo Espinosa

**Contenido**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1.- INTRODUCCIÓN.....</b>                                     | <b>1</b>  |
| <b>2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>                             | <b>3</b>  |
| <b>2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....</b>                         | <b>3</b>  |
| <b>2.2. EFECTO DE LAS IMPUREZAS Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS</b> |           |
| <b>ALEACIONES QUE CONFORMAN LAS LUB'S.....</b>                   | <b>6</b>  |
| <b>2.2.1. HIDROGENO Y METALES LIGEROS.....</b>                   | <b>7</b>  |
| <b>2.3. PRINCIPALES TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE</b>      |           |
| <b>IMPUREZAS.....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>2.3.1. TRATAMIENTO DE VACIO Y GAS INERTE.....</b>             | <b>9</b>  |
| <b>2.3.2. ELIMINACIÓN POR BURBUJEO CON GAS REACTIVO.....</b>     | <b>10</b> |
| <b>2.3.3. LIMPIADO CON REACTIVO QUÍMICO.....</b>                 | <b>10</b> |
| <b>2.3.4. ELIMINACIÓN DE PARTÍCULAS.....</b>                     | <b>10</b> |
| <b>3.- PROBLEMÁTICA Y PARÁMETROS.....</b>                        | <b>14</b> |
| <b>3.1 MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DE MAGNESIO EN ALUMINIO.....</b> | <b>14</b> |
| <b>3.1.1.- MÉTODOS DE CLORACIÓN.....</b>                         | <b>14</b> |
| <b>3.1.2.- MÉTODOS QUE EMPLEAN FUNDENTES SÓLIDOS.....</b>        | <b>16</b> |
| <b>3.1.3.- MÉTODOS ELECTROLÍTICOS.....</b>                       | <b>17</b> |
| <b>3.2. SELECCIÓN DE LA TÉCNICA DE REMOCIÓN DE MAGNESIO.....</b> | <b>18</b> |
| <b>4.- ALTERNATIVAS PARA EL RECICLADO DE LUB'S.....</b>          | <b>19</b> |
| <b>4.1 PROCESO ALCOA.....</b>                                    | <b>20</b> |
| <b>4.2 ALEACIONES FACTIBLES DE PRODUCIRSE A PARTIR DEL</b>       |           |
| <b>PRODUCTO OBTENIDO POR FUNDICIÓN.....</b>                      | <b>21</b> |
| <b>5.- VIABILIDAD DEL PROCESO.....</b>                           | <b>24</b> |
| <b>5.1 DIAGRAMA DE FLUJO PROPUESTO.....</b>                      | <b>24</b> |
| <b>6.-CONCLUSIONES.....</b>                                      | <b>29</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA.....</b>   | <b>31</b> |
| <b>FIGURAS.....</b>  | <b>34</b> |
| <b>APENDICE A.....</b>   | <b>45</b> |
| <b>APENDICE B.....</b>   | <b>48</b> |
| <b>APENDICE C.....</b>   | <b>51</b> |

## **1.- INTRODUCCIÓN**

En la actualidad uno de los problemas con respecto a materiales para la producción de bienes de consumo es el reciclado, principalmente en lo que respecta a aluminio y sus aleaciones. En México el reciclado de materiales, como proceso, no está claramente establecido ya que no se cuenta con sistemas de acopio ni con sistemas de clasificación de chatarras que permitan su recuperación o reciclado, básicamente en el caso de aluminio y sus aleaciones. Este es un problema grave ya que nuestro país no cuenta con yacimientos de mineral de aluminio (bauxita) para producir aluminio primario. Debido a la problemática anterior, México debe importar ya sea bauxita o aluminio primario, e incluso chatarra clasificada, con la consecuente pérdida de divisas

Una de las alternativas a la importación es el proceso de reciclado para poder producir, por tanto, aluminio secundario para el mercado nacional. Por otra parte una fuente mal aprovechada hasta el momento, es la chatarra de lata de aluminio, ya que en su mayoría va a parar a los basureros. Una lata vacía tirada equivale a perder para siempre el equivalente a la mitad de su contenido en volumen de gasolina<sup>(1)</sup>.

Desde el punto de vista energético, se conoce que al utilizar la chatarra de aluminio el consumo de energía para producir una pieza es de solo el 5% con respecto a la energía necesaria cuando se produce aluminio primario partiendo desde el mineral.

Este ahorro es la razón principal para que se deban establecer procesos de reciclado y de que se este utilizando cada vez más aluminio secundario.

Durante los primeros 85 años de los 100 años de historia del aluminio como un metal comercial, el reciclado en el mundo creció firmemente quizá cerca del 20% de la cantidad de la industria primaria del aluminio.<sup>(3)</sup>

Un cambio dramático ocurrió cuando se presentaron dos eventos importantes: el éxito de las bebidas en lata de aluminio y el impacto de la primera crisis de energía. Estos eventos cubrieron una reevaluación significativa del papel estratégico del reciclado en la industria del aluminio y estimuló el desarrollo tecnológico para los procesos de reciclado.

Tomando como referencia a los Estados Unidos se estima que 60 millones de familias consumieron 60 billones de bebidas enlatadas en 1984; cerca de la mitad de estas latas son regresadas para el reciclado.

Por lo anterior, es importante que en nuestro país se inicien estudios para diseñar procesos efectivos que puedan recuperar en gran cantidad este tipo de aluminio.

En este trabajo se hace una revisión de los diferentes tipos de procesos que existen para el reciclado de las latas, analizando los parámetros involucrados y la problemática, incluyendo también sugerencias y propuestas de los procesos factibles de instalarse en México.

## 2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

### 2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

Aún con las ventajas expuestas, de la activa velocidad creciente del reciclado, existen problemas inherentes en los procesos de recuperación como es el caso de la fundición. El problema principal es que la composición del metal fundido obtenido de las LUB (latas usadas de bebidas) es un factor importante para establecer los usos del metal producido. Esto puede entenderse mejor examinando las aleaciones que conforman la lata.

Los límites de composición de estas aleaciones son dados por la asociación del aluminio (AA) y aparece en la tabla I.

|                    | %Mg              | %Mn              | %Si(máx)              | %Fe(máx)              |
|--------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>AA5182</b>      | <b>4.0 - 5.0</b> | <b>0.20-0.50</b> | <b>0.20</b>           | <b>0.35</b>           |
| <b>punto medio</b> | <b>4.5</b>       | <b>0.35</b>      |                       |                       |
| <b>AA3004</b>      | <b>0.8 - 1.3</b> | <b>1.0 - 1.5</b> | <b>0.30</b>           | <b>0.70</b>           |
| <b>punto medio</b> | <b>1.05</b>      | <b>1.25</b>      |                       |                       |
| <b>LUB fundido</b> |                  |                  |                       |                       |
| <b>calculado.</b>  | <b>1.91</b>      | <b>1.03</b>      | <b>----</b>           | <b>----</b>           |
| <b>LUB fundido</b> |                  |                  |                       |                       |
| <b>practico.</b>   | <b>1.30</b>      | <b>1.03</b>      | <b>0.16 &gt; =0.5</b> | <b>0.35 &gt; =0.7</b> |

**Tabla I. Datos de composición para este estudio.**

La lata está compuesta aproximadamente de 25% de aleación AA5182 y 75% de aleación AA3004. (fig. 1)

Varios productores de estas aleaciones indudablemente tienen límites de composición estrecha, por lo tanto esto es la causa de la presentación de los datos de la tabla I.

Los puntos medios para manganeso y magnesio expuestos en estos rangos se usan para ilustrar el problema, estos puntos medios aparecen en la tabla I.

La composición esperada para las LUB's puede ser calculado como el promedio del peso de las dos aleaciones, es decir contenidos de manganeso dados de 1.03% y de magnesio de 1.91%.

En la práctica el magnesio contenido en una LUB fundida es altamente variable y dependiente de la técnica de fusión, esto es debido a la reactividad química de el magnesio a la temperatura de fusión de la aleación y es subsecuentemente preferencial a la oxidación de las aleaciones.

Los contenidos típicos de magnesio en una LUB son 1.3% este valor y el de el contenido de manganeso calculado también aparecen en la tabla I.

Observando la tabla I, vemos que la LUB fundida contiene demasiado manganeso para ser convertido totalmente a una aleación AA5182 y demasiado magnesio para ser convertida totalmente a una aleación AA3004 . Ambos usos de LUB requieren la adición de aluminio primario para diluir necesariamente estos elementos de aleación a niveles aceptables.



Cuando el nivel de LUB's recicladas es bajo, este metal reciclado desplaza volumétricamente solamente una pequeña cantidad de aluminio primario de la carga total del horno. El impacto composicional de LUB's es despreciable debido a la gran dilución efectiva hecha por el aluminio primario. Como el nivel del reciclado tiende a crecer, las LUB's son una porción más grande en los requerimientos de la producción.

El uso de aluminio primario ha decrecido y también su habilidad inherente a diluir. La consecuencia es que las LUB's son ahora el mayor factor en la determinación de la composición del metal fundido.

En orden de maximizar el uso de las LUB's en la producción de lámina nueva para la obtención de latas, el control de la composición es el mayor reto.

La tabla I muestra también las concentraciones máximas para hierro y silicio en las aleaciones AA, estos fragmentos de impurezas pueden tener una mayor influencia sobre la cantidad de LUB's que pueden ser usadas en la producción de láminas para latas.

El silicio que se establece en la composición entra al sistema en forma de arena, vidrio y arcilla la cual reacciona con el aluminio líquido para introducir silicio dentro del metal. La implementación de programas para inspeccionar visualmente dentro de las latas, el uso de cribas y mejoras en la técnica de fusión son las bases para la eliminación de este problema.

Si la dilución fuera la única opción para el control de la composición, ésta sería claramente una limitante a la cantidad de LUB's que podrían ser usadas

para obtener una nueva lámina.

El reciclado a más altas velocidades de estos niveles saturarían el mercado, el valor de las LUB's declinaría y los comerciantes competirían con otras formas de chatarras, cuando esto suceda en unos pocos años las LUB's, como material de reciclado, serán aprovechadas por la industria secundaria del aluminio.

La presencia del magnesio en el metal fundido degrada composicionalmente la producción de aleaciones fundidas. Este hecho justificó económicamente y estimuló a la industria para desarrollar tecnologías de reciclado efectivas.

En la Fig. 2 se observa que el porcentaje de latas de bebidas para reciclado aumenta constantemente y las expectativas consideran que este porcentaje seguirá incrementándose. Ahora bien, con respecto al consumo de todas las latas de aluminio, la tendencia se inclina a una disminución. Lo anterior crea una actitud de reto a la industria; este reto consiste en usar todas las LUB's recicladas para hacer nuevas láminas para latas y al mismo tiempo controlar la composición por otros métodos diferentes a la dilución con aluminio primario. Hacia el encuentro de este reto la industria tiene que hacer un progreso significativo en el diseño de procesos óptimo en el reciclado de las latas de aluminio.

## **2.2. EFECTO DE LAS IMPUREZAS Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS ALEACIONES QUE CONFORMAN LAS LUB'S.**

Las tres principales formas de impurezas que están asociadas a las aleaciones de aluminio son: hidrógeno disuelto, metales alcalinos (Li, Na, K), metales de tierras alcalinas (Óxidos de Bario, Calcio, Estroncio) e inclusiones no metálicas.

La impureza menos significativa puede ocasionar problemas en la producción de aleaciones de aluminio, la formación de intermetálicos primarios no deseados pueden causar problemas significantes en productos fabricados.

Fragmentos no deseados de metales como hierro, cobre o silicio pueden ser considerados una impureza cuando entran en la corriente de chatarra y causan problemas en el control de la composición.

En la tabla II se presentan las inclusiones comunes en aleaciones de aluminio.

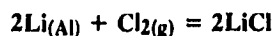
| Tipo de Inclusión   | Formula Química                  | Forma                  | Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | Rango de tamaño, $\mu$ |
|---------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Alumina             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Partículas en escoria  | 3.97                          | 0.2 - 5000             |
| Magnesia            | MgO                              | Partículas en escoria  | 3.58                          | 0.1 - 5000             |
| Espínela            | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Partículas en escoria  | 3.6                           | 0.1 - 5000             |
| Sílice              | SiO <sub>2</sub>                 | Partículas             | 2.66                          | 0.5 -                  |
| Cloruros            | Varios                           | Partículas             | 1.98-2.16                     | 0.1 - 5                |
| Fluoruros           | Varios                           | Partículas             | 1.98-2.16                     | 0.1 - 5                |
| Carburo de aluminio | Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>   | Partículas             | 236                           | 0.5 - 25               |
| Nitruro de aluminio | AlN                              | Partículas en escoria  | 3.26                          | 10 - 50                |
| Diboruro de titanio | TiB <sub>2</sub>                 | Partículas Aglomeradas | 4.5                           | 1 - 30                 |

**Tabla II. Inclusiones Comunes en aleaciones de Aluminio**

### 2.2.1. HIDROGENO Y METALES LIGEROS.

En aluminio líquido se tienen disueltos H, Li, Ca y Na, que son químicamente más reactivos que la matriz de aleación de aluminio. Esta reactividad permite la eliminación de impurezas, ya sea por métodos químicos o por medio de vacío. Como un ejemplo, en la eliminación de impurezas

químicamente, para el caso del litio se tiene:



En la práctica real, el proceso de eliminación requiere de varios pasos secuenciales. Por ejemplo, si se efectuara el proceso de eliminación de impurezas por medio del burbujeo de un gas inerte, con respecto al aluminio, dentro del metal líquido. los pasos normales en la eliminación de una impureza química cuando no hay reacción química, serán los siguientes:

1. Transporte dentro de la masa líquida hacia la vecindad de la burbuja por convección.
2. Transporte a través de la capa superficial de la burbuja por difusión.
3. Adsorción química sobre la superficie de la burbuja.
4. Difusión dentro del gas del interior de la burbuja.
5. Expulsión desde la burbuja en la superficie del metal líquido cuando la burbuja rompe.

Esta serie de pasos se ilustran en la fig. 3

Cuando existe reacción química el paso (d) es remplazado por la reacción química que ocurre sobre la superficie de la burbuja. Si el producto de la reacción química es un gas, este difundirá al interior de la burbuja, si el producto es una sal esta permanecerá adherida a la superficie de la burbuja.

## **2.3. PRINCIPALES TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS.**

### **2.3.1. TRATAMIENTO DE VACÍO Y GAS INERTE.**

El tratamiento de vacío y purgado con gases inertes dependen de los gradientes de concentración de que se dispongan durante la eliminación de la impureza.

Entre mayor sea la concentración (o más correctamente, la actividad química) de la impureza en el metal líquido que en la burbuja o en el vacío anexo que se provoque, habrá una fuerza impulsora que permita la eliminación de la impureza. La termodinámica puede ser usada para predecir la presión de vapor de cada elemento a un nivel de concentración de 1% como una función de la temperatura en el aluminio fundido. Estos valores son presentados en la Fig. 4.

Reduciendo la presión por debajo de la línea de equilibrio de la especie de interés, el elemento puede ser removido por difusión (gradiente de concentración) utilizando vacío o gas inerte. Es posible remover hidrógeno y sodio por este método.

Para el procedimiento de vacío, la cinética de eliminación puede ser acrecentada por el incremento del área superficial, agitando el metal, etc. Mezclando o diseñando una cascada de metal líquido abierta a la atmósfera se elimina sodio a través de la oxidación del metal que acompaña al proceso.

En el purgado de gas para eliminar impurezas, los gases inertes tales como Ar ó N<sub>2</sub> son usados para limpiar el metal fundido, las impurezas difundirán dentro

de las burbujas donde la presión parcial de las especies es cero. La reacción continuará hasta que la atmósfera de las burbujas alcance el equilibrio químico con el metal líquido. Para velocidades de eliminación significantes, muchas burbujas pequeñas son requeridas y también que suficiente área superficial este disponible.

### **2.3.2. ELIMINACIÓN POR BURBUJEO CON GAS REACTIVO.**

El limpiado con gases reactivos es similar al caso de los gases no reactivos pero con una diferencia básica, la reacción del cloro sobre la superficie de las burbujas o en la burbuja con el elemento de impureza conservará la presión parcial del elemento como cero y permite que la reacción continúe.

Generalmente los gases reactivos tienen más alta conversión o velocidades de eliminación que los gases no reactivos.

### **2.3.3. LIMPIADO CON REACTIVO QUÍMICO.**

Pocos compuestos químicos como  $\text{AlF}_3$  y  $\text{NaSiF}_6$  reaccionan con impurezas de metales alcalinos y pueden ser usados para removerlas del aluminio fundido. Un ejemplo es el sistema ALCAN'S TAC. Este usa un crisol de arcilla como contenedor de un reactor agitado dentro del cual se adiciona  $\text{AlF}_3$ , con unos pocos minutos, la concentración de sodio y litio puede ser disminuida en aproximadamente 95%, en rangos de 1 ppm.

### **2.3.4. ELIMINACIÓN DE PARTÍCULAS.**

La eliminación de inclusiones o partículas es basada generalmente en los

métodos de separación física y por lo tanto es practicada en forma diferente a la eliminación de hidrógeno y metales ligeros.

Existen dos técnicas para esto:

a) Sedimentación/Flotación

b) Filtración

a) Sedimentación/Flotación.

Muchas inclusiones son más pesadas que las aleaciones fundidas de aluminio ( $\rho=2.3 \text{ g/cm}^3$ ) como se ve en la tabla anterior. Dando suficiente tiempo, bajo condiciones estables, las partículas se sedimentarán al fondo del horno de acuerdo a la ley de Stoke`s.

$$v = \frac{d^2 g(\rho_s - \rho_f)}{18\eta}$$

donde:

$v$  = velocidad terminal de la partícula (m/s)

$d$  = diámetro de la partícula (m)

$g$  = constante gravitacional (m/s<sup>2</sup>)

$\rho_s$  = densidad de la partícula (kg/cm<sup>3</sup>)

$\rho_f$  = densidad del fluido (kg/m<sup>3</sup>)

$\eta$  = viscosidad del fluido (N sec/m<sup>2</sup>)

Esta relación es la justificación para la sedimentación en el horno en el período de retención para remover las inclusiones finas, sin embargo en el caso de las partículas muy pequeñas en un horno real la circulación convectiva del líquido debida a los gradientes térmicos inhibirá la acción del sedimentado.

En realidad después de un lapso de tiempo no se alcanza beneficio, únicamente se gana un tiempo adicional de retención. Unos pocos compuestos como inclusiones tales como cloruros y sales de fluoruros tienen una densidad menor y flotarán hacia la superficie, la densidad del aglomerado puede llegar a ser la misma que la del aluminio fundido y la partícula no será separada por sedimentación o flotación.

#### **Comportamiento de la burbuja durante la flotación.**

Burbujas tal como las usadas para el flujo de hidrógeno, pueden coleccionar a las inclusiones y flotarlas hacia la superficie del metal líquido como en la flotación de minerales usada en la industria extractiva, adiciones de  $Cl_2$ , como fundente, pueden crear sales sobre la superficie de la burbuja la cual será más efectiva en su efecto sobre las inclusiones humedeciendo y llevando estas hacia la superficie. Esta es una razón para el uso de fundentes en el horno.

#### **b) Filtración.**

Pasar el metal fundido a través de un medio de filtración puede ser un método muy efectivo para la eliminación de inclusiones y es practicada con muchas variaciones en la industria del aluminio.

Existen básicamente dos métodos de filtración:

**Filtrado de pasta:** Donde se efectúa el atrapamiento mecánico de las partículas sobre la superficie del filtro y una capa de partículas cerámicas. Los filtros de espuma cerámica trabajan por este método y son eficientes para partículas de aproximadamente 30 micrones.

**Filtrado de cama.-** Las inclusiones son capturadas por el suministro de un fluido con flujo turbulento para interceptarlas y separarlas sobre la superficie del



**filtro. Estos tipos de filtros tienden a trabajar mejor sobre tamaños de inclusiones más pequeños que en el caso anterior.**

**Muchos factores afectan la eficiencia de un filtro y los diferentes tipos de filtros serán más sensitivos a algunos factores que otros.**

**En general los factores que afectan la eficiencia del filtrado son:**

- **Bajo flujo de metal, esto disminuye la velocidad de la partícula y aumenta la eficiencia de captura.**
- **Mayor área superficial.**
- **Filtros que tienen tanto pasta como filtros de camas son más eficientes.**
- **Filtros grandes y gruesos son usualmente mejores.**

### **3.- PROBLEMÁTICA Y PARÁMETROS.**

#### **3.1 MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DE MAGNESIO EN ALUMINIO.**

Dado que para nuestro caso en particular de LUB's se reporta un nivel de 1.0 - 1.25 % en peso de magnesio, es necesario eliminar el exceso de este elemento para cumplir con las especificaciones establecidas.

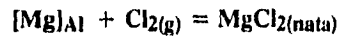
No obstante los límites de tolerancia que puedan marcar las normas, el reciclado de chatarra requiere de tratamientos de refinación para cumplir con las especificaciones. Dentro de los elementos minoritarios que componen la chatarra de aluminio el magnesio es el principal elemento que debe removerse debido a su mayor reactividad frente al aluminio y otros elementos aleantes. La remoción selectiva de magnesio puede llevarse a cabo empleando cualquiera de los métodos que se citan a continuación:

##### **3.1.1.- MÉTODOS DE CLORACIÓN.**

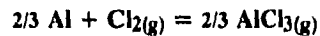
Este tipo de métodos son los mas comúnmente empleados para remover el exceso de magnesio de las aleaciones usadas en procesos de inyección a presión. Consisten en burbujear cloro gaseoso en el metal líquido para que reaccione con el magnesio y forme cloruro de magnesio el cual se dirige a la superficie del baño líquido y se remueve como una nata.

De acuerdo a valores termodinámicos, el cloro reacciona preferentemente con el magnesio o cualquier otro metal con energía libre de formación de cloruro más negativa que la del cloruro de aluminio (fig. 5).

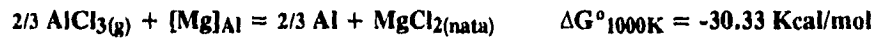
Según la reacción:



No obstante, de acuerdo al efecto másico, es el aluminio el que reacciona primero según la siguiente reacción:



Sin embargo, el  $\text{AlCl}_3$  producido en la reacción anterior se consume rápidamente conforme a la siguiente reacción:



Permitiendo así, la remoción del magnesio del aluminio líquido.

Según los cálculos mostrados en el apéndice A, se determinó que con el empleo de  $\text{Cl}_2$  como removedor se logran niveles teóricos de magnesio residual del orden de  $2.12 \times 10^{-5} \%$  en peso, valor que nos indica que teóricamente la mayor parte del magnesio puede ser eliminado.

Los métodos de cloración son utilizados en la industria debido a que ofrecen eficiencias tan altas como del 99%, pero tienen la desventaja de producir emisiones contaminantes tales como  $\text{Cl}_2$  no consumido o  $\text{AlCl}_3$  las cuales además, ocasionan problemas de corrosión a las estructuras metálicas de las plantas de fundición.

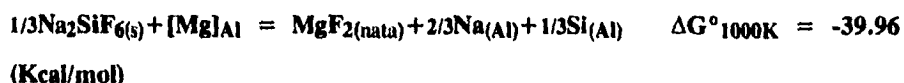
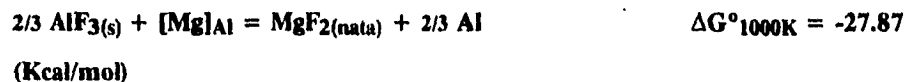
### 3.1.2.- MÉTODOS QUE EMPLEAN FUNDENTES SÓLIDOS.

En este tipo de métodos, el magnesio contenido en el metal líquido se hace reaccionar con algún compuesto sólido que permita obtener un producto el cual sea fácil de eliminar, (preferentemente un producto gaseoso).

Consisten básicamente en adicionar los reactivos, mezclarlos en el baño metálico y dar tiempo suficiente para que se completen las reacciones de remoción y que los productos de reacción se eleven a la superficie del metal líquido.

Entre los compuestos empleados en estos métodos, la literatura menciona los haluros de aluminio,  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KAlF}_4$  y  $\text{SiO}_2$ .

Con la adición y mezclado de  $\text{AlF}_3$  o  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  al baño metálico, el magnesio se remueve en forma de fluoruro según las siguientes reacciones:



Empleando datos de la literatura y de acuerdo a los cálculos termodinámicos que se muestran en el apéndice B, se deduce que utilizando  $\text{AlF}_3$  como compuesto removedor se pueden alcanzar niveles de magnesio del orden de  $7.34 \times 10^{-5}$  % en peso, para el caso de la remoción de magnesio con  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , los cálculos efectuados en el apéndice C muestran que el nivel de magnesio teórico mínimo es del orden de  $1.66 \times 10^{-7}$  % en peso.

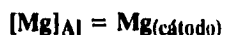
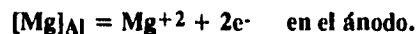
La ventaja principal del empleo de fundentes sólidos es que durante el proceso de remoción no producen emisiones contaminantes de compuestos clorados. Las bajas velocidades de reacción, la producción de grandes cantidades de escoria y la generación de humos son algunos de los inconvenientes que limitan la aplicación de estos métodos a industrias pequeñas.

### 3.1.3.- MÉTODOS ELECTROLÍTICOS.

Estos métodos se basan en dos propiedades del magnesio, su mayor potencial anódico o mayor reactividad y su menor densidad respecto al aluminio.

Los métodos electrolíticos consisten en cubrir la chatarra fundida con un electrolito constituido por una mezcla de haluros de metales alcalinos o alcalinotérreos y pasar una corriente entre el metal líquido que actúa como ánodo y un cátodo inerte sumergido en el electrolito. Al aplicar un voltaje entre los dos electrodos el magnesio se deposita en el cátodo.

En el trabajo de Tiwari y Howie<sup>(27)</sup> se presenta un proceso para la eliminación de magnesio empleando un método electrolítico cuyo diagrama esquemático se muestra en la figura 6. Las reacciones que involucra este proceso son:



Emplearon chatarra con un contenido inicial de magnesio de 1.2% en peso y las pruebas las realizaron en un horno eléctrico prototipo con capacidad para refinar 250 Kg de aluminio fundido. El proceso se llevó a cabo a una densidad de corriente promedio cercana al 83% logrando reducir el contenido de magnesio a menos de 0.1% en peso.

Aunque la principal ventaja de los métodos electrolíticos radica en que se puede eliminar magnesio sin contaminar el ambiente, el empleo a gran escala de estos procesos se encuentra limitado por el alto consumo de energía eléctrica.

### **3.2. SELECCIÓN DE LA TÉCNICA DE REMOCIÓN DE MAGNESIO.**

Comparando los tres métodos presentados para la remoción de magnesio, los métodos electrolíticos son los que ofrecen mayores ventajas en cuanto a que no producen emisores contaminantes como el caso de los métodos de cloración, sin embargo su aplicación industrial esta restringida por el alto consumo de energía eléctrica.

Por otra parte los procesos que involucran cloro, tales como el proceso Derham, ofrecen eficiencias altas (97%, aproximadamente), que a primera instancia los hace atractivos para eliminar magnesio. Sin embargo, los altos costos de mantenimiento, la gran cantidad de escoria que generan y principalmente la contaminación ambiental que producen, los hace cada vez menos aceptables como métodos de remoción.

No obstante que los métodos que emplean fundentes sólidos tienen el inconveniente de la generación de escorias y de una cinética de reacción lenta,

ofrecen algunas ventajas sobre los métodos de cloración:

a) Empleando  $\text{AlF}_3$ , por ejemplo, se evita la etapa intermedia de la formación de  $\text{AlCl}_3(\text{g})$ .

b) Bajo la condición de que el proceso se realiza a presión y temperatura constantes, la comparación de los valores de  $\Delta G^\circ$  de las reacciones de remoción proporciona una indicación directa de la espontaneidad de las mismas.

De los cálculos realizados en el presente trabajo, el valor de  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta G^\circ = -39.96$  Kcal/mol) para la reacción con  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  muestra mayor ventaja respecto al  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta G^\circ = -30.33$  Kcal/mol) para la reacción de cloración y al  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta G^\circ = -27.87$  Kcal/mol) para la reacción con  $\text{AlF}_3$ .

c) Utilizando el criterio de equilibrio termodinámico en términos de la energía libre de Gibbs, G, La concentración de magnesio en el equilibrio puede ser otro punto de comparación. Es claro que el  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ofrece la mayor ventaja al obtenerse un nivel teórico de magnesio del orden de  $1.66 \times 10^{-7}$  % en peso mientras que estos niveles con cloro y  $\text{AlF}_3$  son del orden de  $2.12 \times 10^{-5}$  % en peso y  $7.34 \times 10^{-5}$  % en peso respectivamente.

#### **4.- ALTERNATIVAS PARA EL RECICLADO DE LUB'S.**

##### **4.1 PROCESO ALCOA.**

Actualmente se ha desarrollado un proceso (ALCOA) para la recuperación de las LUB's el cual esta basado en la gran diferencia de temperaturas entre el punto de fusión de las aleaciones AA5182 y AA3004.(figura 7). Inicialmente esta fusión incipiente esta limitada a los límites de grano.

Cuando se usan estas condiciones las tapas de aleación AA5182 de las LUB's son extremadamente sensibles a la fractura, por lo que con un golpeteo ligero se causa la fragmentación transformando las tapas en pequeñas hojuelas, separándolas de los cuerpos de las latas y mediante un simple cribado se separan las aleaciones antes de la fusión.

Los rangos de fusión de las aleaciones se describen en la tabla III.

| <b>Aleación</b> | <b>Rango de fusión (°C)</b> |
|-----------------|-----------------------------|
| <b>AA5182</b>   | <b>580 - 636</b>            |
| <b>AA3004</b>   | <b>629 - 654</b>            |

**Tabla III. Rangos de fusión para las aleaciones que conforman las LUB's**

Claramente se observa que la aleación AA5182 comienza a fundir aproximadamente 49°C antes de que comience la fusión de la aleación AA3004. En este proceso la humedad y las lacas orgánicas son removidas en un tratamiento



térmico anterior a la fusión. El proceso de decapado en el sistema ALCOA se lleva a cabo con un quemador de gas en un horno rotatorio, sin embargo se ha descubierto que las operaciones en el horno a una temperatura debajo del rango de fusión de la AA5182 puede ser usado como paso clave en la separación de las aleaciones.

La fig.(8) muestra una fotomicrografía de un corte transversal de la aleación AA5182 de una lata que fue generada en el horno rotatorio de decapado. Es claro que los granos alargados de un alto trabajado mecánico no se aprecian. Los granos equiaxiales demuestran que la aleación fue recristalizada durante el tratamiento. Otra fracción muy notable es el vacío visto en el campo de los límites de grano.

Las tapas de las LUB's son muy débiles cuando varias de los límites de grano son fundidos. Un suave movimiento en el horno rotatorio es suficiente para causar fragmentación. Este tipo de movimientos de las latas a la salida del horno, muestran que la separación de las aleaciones es completa al 100%, para después ser clasificados por tamaño con un simple cribado.

#### **4.2 ALEACIONES FACTIBLES DE PRODUCIRSE A PARTIR DEL PRODUCTO OBTENIDO POR FUNDICIÓN.**

Para este estudio en particular se consideran a las aleaciones AA5182 y AA3004 correspondientes a los grupos de aleaciones de aluminio 3XXX y 5XXX respectivamente.

Toda la variedad de aleaciones comerciales que se encuentran en estos

grupos son factibles de producirse a partir del fundido de LUB's, ya sea mediante la dilución con aluminio primario o la adición de elementos de aleación, en general se consideran aquellas cuyo objetivo práctico es la fabricación de lámina, por ejemplo del tipo 7020, 7075.

**Grupo 3XXX aleaciones de Aluminio-Manganeso**  
ver diagrama de fases Al-Mn, (figura 9)

**Efecto de las impurezas.**

Por lo general , las impurezas presentes en las aleaciones aluminio-manganeso son: hierro, silicio y cobre. Sin embargo, en algunas aleaciones de este grupo, se especifican contenidos de cobre que van de un 0.20 a un 0.30% como máximo y dicho elemento tiene un efecto significativo sobre las características de corrosión. El hierro entra en solución sólida en el  $MnAl_6$  y el manganeso en el  $FeAl_3$ . El hierro tiene el efecto de reducir la solubilidad del sólido del manganeso en las aleaciones de aluminio-manganeso y es posible hacer adiciones desde 0.6% hasta 1.2% de manganeso con el propósito de inhibir el crecimiento de grano en el recocido del material forjado.

El propósito de la adición de magnesio en este tipo de aleaciones es el de mejorar las propiedades mecánicas, así como también la reducción de la densidad de las aleaciones.

**Grupo 5XXX: Aleaciones de Aluminio-Magnesio.**  
ver diagrama de fases Al-Mg.(figura 10).

Las dos impurezas más importantes de estas aleaciones es el silicio y el hierro. El primero se combina con el magnesio para formar el compuesto binario  $Mg_2Si$  y éste a menudo se puede ver en las microsecciones como partículas pequeñas de color gris o azul. El silicio se combina preferencialmente de esta manera, por lo que queda poco de él disponible para la formación de otros siliciuros; en consecuencia, el hierro, cuando está presente como impureza, tiende a estar como  $FeAl_3$  y no como los compuestos ternarios  $\alpha$  ( $FeSi$ ) y  $\beta$  ( $FeSi$ ).

## **5.- VIABILIDAD DEL PROCESO.**

### **5.1 DIAGRAMA DE FLUJO PROPUESTO.**

Como una posible alternativa para el reciclado de latas de aluminio, el presente trabajo propone un proceso para efectuarlo, este se presenta en forma de diagrama. Para diseñarlo se tomo en cuenta la información anteriormente presentada, así como una visión de la industria nacional con el objeto de determinar su viabilidad de implementarse.

El diagrama de flujo que se propone presenta en su línea principal la preparación de las LUB`s antes de la fusión; después de la fusión se proponen dos rutas a seguir, una que es la producción de aleaciones comerciales y otra que incluye posteriormente la fabricación de nuevas latas.

En el proceso de fusión se indicará el proceso de refinación a seguir si es por inyección de gases reactivos o fusión al vacío .

En la línea de la escoria en la cual se plantea un proceso de recuperación de aluminio y obtención de subproductos. Esta última línea consiste en el tratamiento de los elementos presentes en la escoria: silicatos, nitratos, cloruros, fluoruros, etc., considerados generalmente como contaminantes, sin embargo es posible tratarlos y recuperarlos mediante métodos lixiviantes, principalmente, y de fusión a temperaturas cercanas a 1380 °C.

Existen otros procesos que involucran el tratamiento de estas escorias como la carboclorinación pero estos están alejados de los objetivos de este trabajo.

El precalentamiento de la carga ocupa un sitio importante en el consumo de

energía y por lo tanto se considera la posibilidad de que este calentamiento se lleve a cabo con los gases de salida del horno.

Se considera también un control estricto sobre las densidades de las escorias en la etapa de fusión de manera que las pérdidas de metal sean disminuídas y si es posible tratar de manejar esas escorias para la obtención de subproductos como alúmina de alta pureza para la fabricación de refractarios.

Se sugiere principalmente que el horno para la fusión sea de preferencia de inducción donde se maneja una eficiencia de energía del 60 % y las pérdidas del fundido están en un rango entre 1-1/2 y 6%.

Para el decapado son posibles los tratamientos con reactivos químicos, aunque el método más efectivo y costeable es mediante un proceso térmico. El tratamiento térmico para remover la pintura de la superficie del aluminio requiere un control cuidadoso tanto de temperatura como de la cantidad de oxígeno . El límite de temperatura superior es el punto de fusión del aluminio, pero debajo de esa temperatura el aluminio es oxidado a una velocidad dependiente del contenido del oxígeno en la atmósfera.

La fig. 11 muestra que a una temperatura de 500 °C todo el recubrimiento se ha eliminado. Calentando encima de esta temperatura es obvio la ganancia en peso de la muestra.

Los gases emitidos en el proceso de decapado contienen la siguiente composición:

**CO < 100 mg/m<sup>3</sup>**

**Hidrocarburos , 20 mg/m<sup>3</sup>**

**Oxido de nitrógeno 100 ppm**

**HCl y HF < 10 mg/m<sup>3</sup>**

**SO<sub>2</sub> < 2 mg/m<sup>3</sup>**

En cuanto al equipo de fusión, la elección del horno no es sencilla, puesto que además de la seguridad de abastecimiento y del combustible o de la energía por kilogramo de metal fundido deben ser considerados otros factores, tales como el costo inicial del equipo de fusión, gastos de instalación y mantenimiento, condiciones relativas de trabajo en el área de fusión, control de la temperatura, método de colada y calidad relativa del fundido en los diferentes tipos de horno.

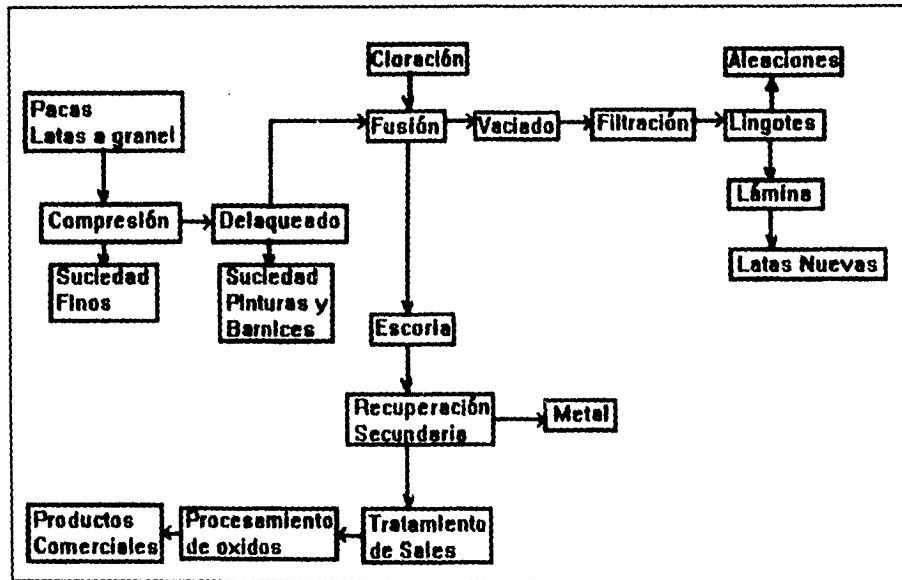
En general la mejor calidad del metal, el control de la temperatura más exacto y las óptimas condiciones de trabajo en el área de fusión se obtienen usando hornos eléctricos.

El baño de metal de un horno de reverbero es más susceptible a la formación de óxidos que el de los hornos de crisol abiertos o el de los hornos de inducción de baja frecuencia ya que en aquel está expuesta a la atmósfera mayor superficie de fundido por kilogramo de metal. Los hornos de reverbero que están equipados con bombas de recirculación en los lados, en algunos casos un vórtice se genera para empujar el metal bajo el baño para incrementar la velocidad de fusión y disminuir las pérdidas de metal.

Alternativamente la chatarra de LUB's puede ser trabajada por el pudelado de una sal protectora a través del baño, permitiendo temperatura de

proceso más bajas y por tanto aumentar la velocidad de alimentación de chatarra, sin embargo este método se utiliza cuando no hay problemas en la disponibilidad de las sales.

El diagrama de Flujo propuesto para el proceso de reciclado de latas de aluminio (LUB) es:



Este proceso, como se indicó anteriormente, presenta dos rutas en el producto obtenido; uno en el cual el producto se utiliza para fabricar aleaciones comerciales como las descritas, el otro en donde el producto se utiliza para

fabricar lamina y posteriormente latas.

Además presenta el tratamiento de la escoria, para que en una recuperación secundaria se recupere el metal contenido en la misma, y por otro lado se puede tratar a la escoria para recuperar materiales útiles en proceso de fabricación de cementos, refractarios, etc.

Se considera que este proceso, expuesto en el diagrama, tiene una alta probabilidad de poder implantarse en la industria nacional, aunque requiera de equipo relativamente costoso, el hecho de que se pueda recuperar en un alto porcentaje al aluminio contenido en las latas y de que sepueda procesar a los subproductos, haría que este proceso fuera altamente rentable.



## **6.-CONCLUSIONES.**

Como se ha señalado, el reciclado de aluminio tiende a convertirse en una práctica común en países industrializados y aquellos en vías de desarrollo, ya que el aprovechamiento racional de estos recursos, como en el caso de chatarra de aluminio, permite un ahorro de energía en los procesos de producción, además de ahorrar agua y recursos naturales no renovables. Por otro lado, la problemática ambiental también es mejorada, ya que se evita generar la cantidad excesiva de desperdicios, al reciclar estos materiales.

Existen en nuestro país fuentes alternativas de chatarra de aluminio (LUB's), que requieren la participación del gobierno y la sociedad para poder ser recuperados y utilizados nuevamente.

Como una de las limitantes al proceso de reciclado de Aluminio es la eliminación de impurezas (principalmente Mg), se estudiaron desde el punto de vista termodinámico el uso de varios fundentes comerciales para la eliminación de dicho metal, y así contar con un criterio que nos permita seleccionar un método eficiente de producción. De este análisis se encontró que con el  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se obtendrían los niveles más bajos de Mg. Esta afirmación está sujeta a consideraciones de tipo cinético, las cuales se recomienda su seguimiento en un próximo trabajo.

Por último, se revisaron los procesos industriales más importantes de reciclado, y entre ellos encontramos que el proceso ALCOA's representa la alternativa más viable para la obtención de nuevas latas sin el uso de aluminio primario.

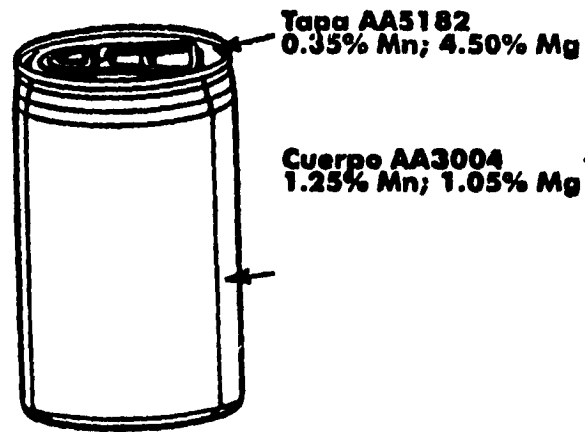
**Sin embargo, el diagrama de flujo propuesto en este trabajo, representa una alternativa para obtener altos rendimientos y además se requeriría de menor consumo energético, lo cual representa un atractivo más para su implementación a nivel industrial en nuestro país.**

**BIBLIOGRAFIA.**

1. Taylor, Jarret .**"Recycle and Secondary Recovery of Metals".1990.**
2. Stewart, Donald.**"Recycling and the enviroment II" light Metals 1993.**
3. Roman Moguel, Guillermo. **"Estrategias y sistemas de recuperacion de chatarra de aluminio."IMEDAL 1992.**
4. Bowman A., Kenneth **"ALCOA ´s USED BEVERAGE CAN (UBC), alloy separation process", Recycle and Secondary Recovery of Metals, 1990, pp.429-445.**
5. Taylor, Jarret **"Vacuum Refining as a process option in recycling aluminum scrap.", Recycle and Secondary Recovery of Metals, 1990, pp.97 - 105.**
6. J. Méndez N. y Castillejos, A.H.**"Tratamiento y Obtención de subproductos de escorias de fundición de aluminio secundario.", Tercer Panel Internacional del procesamiento del aluminio IMEDAL 1994, pp 97-111.**
7. Van Linden, J.**"The Aluminum Industry and Recycling a Synergistic Parthership.", Recycling and the enviroment II. pp. 41-53.**
8. Villanueva A., J.**"Tratamiento De Las Aleaciones De Aluminio."curso AFS, 1992.**
9. Johnston and Peterson, Ray D.**"The role of magnesium in fluxing UBC."Recycle and Secondary Recovery of Metals, 1990. pp 417 - 429.**
10. Lewy Elsner, S.**"Situación de la recuperación del Aluminio en México."Tercer Panel Internacional del procesamiento del aluminio IMEDAL, 1994.**
11. Peterson Ray D.**"Common Impurities in Aluminum Alloys." Tercer Panel Internacional del procesamiento del aluminio IMEDAL, 1994.**
12. R.D Peterson and P.A. Wells.**"The effect of fluxing gas composition on removal kinetics for hydrogen and light metals", Metallurgical Society, Warrendale P.A., 1992, pp 891-898.**

13. J.F Murphy and J.J. Lukasko "Vacuum Distillation of magnesium and zinc from aluminum scrap", *Recycling and the environment II*, 1993, pp 1061-1065.
14. Van Linden, J. "Aluminum Recycling from Junkyard to Boardroom.", *Recycling and the environment II*, 1993, pp. 41-53.
15. *Recycling and the environment II*, 1993, pp 35-45.
16. Friend W.H. Mc.Cormick, "Engineering Considerations for the Design of new aluminum recycling facilities.", *Recycle and Secondary Recovery of Metals*, 1990, pp. 457 - 463.
17. D. V. Neff ."Efficient Melting of low density scrap." *Recycling and the environment II*, 1993, pp. 51 - 65.
18. P. N. Crepeau and M.L. Fenyas."Solid Fluxing Practices for aluminum melting.", *Modern Casting*, 1992, pp. 28 - 32.
19. Roman Moguel, G, "Aluminio secundario clasificación procesamiento y expectativas.", *5to. Congreso nacional del aluminio IMEDAL*, 1993, pp 48-56.
20. J. R. Schmahl and N. J. Davidson, "Ceramic Foam Filter Technology for Aluminum Foundries.", *Modern Casting*, Julio 1993.
21. M.J. Lessiter."Understanding Inclusions in Aluminum Castings.", *Modern Casting*, enero 1993.
22. O.H. Perry."Decoating of aluminum products." *Recycling and the environment II*, 1993, pp. 1039 - 1044.
23. Otto Hans J. "Experience with Tilting melting furnaces Incorporating recuperation and charge preheating.", *Recycle and Secondary Recovery of Metals*, 1990, pp 823-831.
24. Wojciechowski, J. "Dross treatment Process.", *3er. Panel internacional del aluminio IMEDAL*, 1994.
25. Roth, T. A. ."The application and Teaching of recycling as a part of an engineering college production processes Course.", *Recycle and Secondary*

- Recovery of Metals, 1990, pp. 533-543.
26. D. V. Neff, "Chlorination Technology in aluminum Recycling.", *Recycling and the environment II*, 1993, pp 1053 - 1060.
27. Hinojosa Sanmiguel, A., "Inyección de sales reactivas en una aleación Al-Si 380 líquida para la remoción de magnesio", Tesis de Maestría, CINVESTAV, abril, 1994.
28. E. Grulezki, "Closset the treatment of liquid aluminium-silicon alloys", AFS, USA, 1990.
29. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5a. Ed., Pergamon Press, Gran Bretaña, 1979.
30. Barrand, R. Gadeau, *Enciclopedia del aluminio*, URMO, España, 1981.



**Figura 1. Mezcla de aleaciones en Latas de aluminio.**

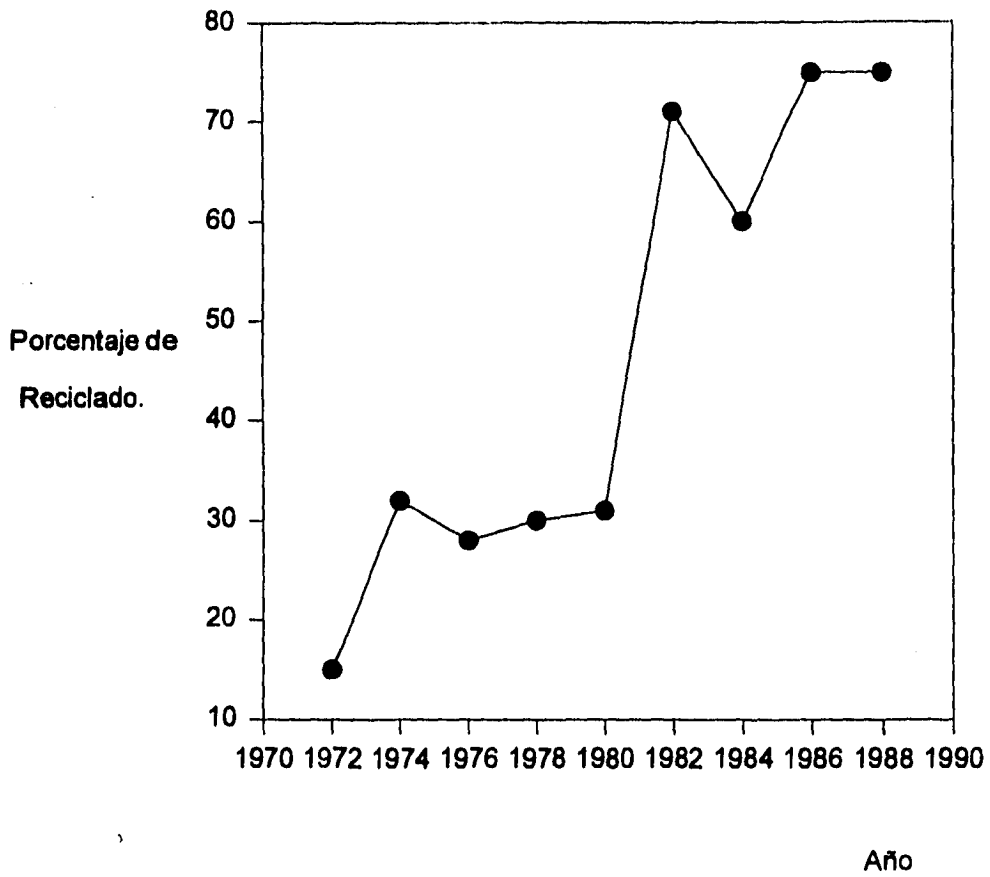


Figura 2. Latas de bebidas recicladas en Estados Unidos.

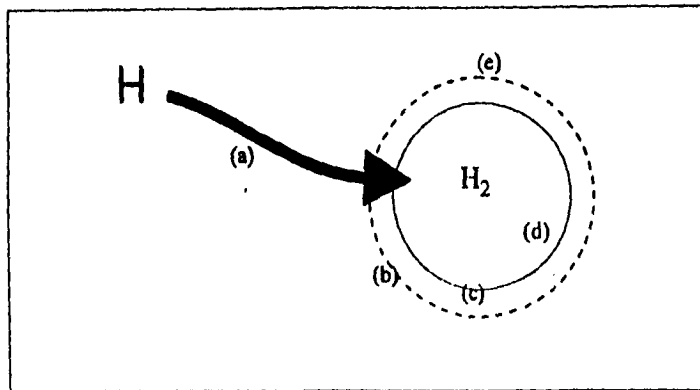


Figura 3. Mecanismos de transporte involucrados en la eliminación de hidrógeno

- a.- Transporte del fundido en el bulk a la vecindad de la burbuja por convección.
- b.- Transporte a través de la capa superficial de la burbuja por difusión.
- c.- Adsorción química sobre la superficie de la burbuja.
- d.- Difusión dentro del gas de la burbuja interior.
- e.- Expulsión de la burbuja a la superficie del fundido cuando la burbuja rompe.



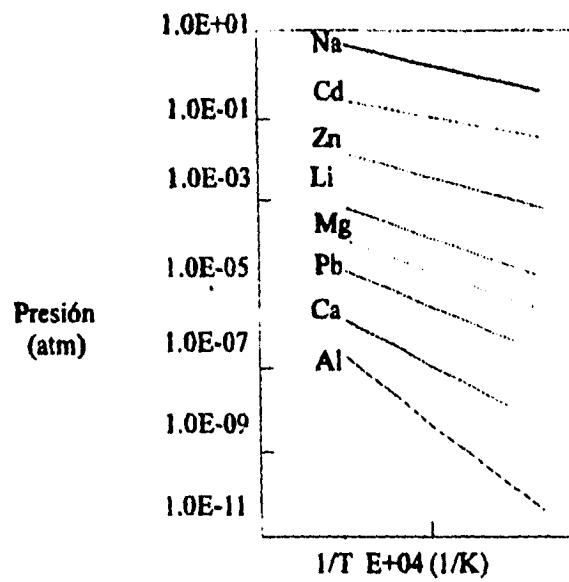


Figura 4. Presión de vapor de los elementos seleccionados.

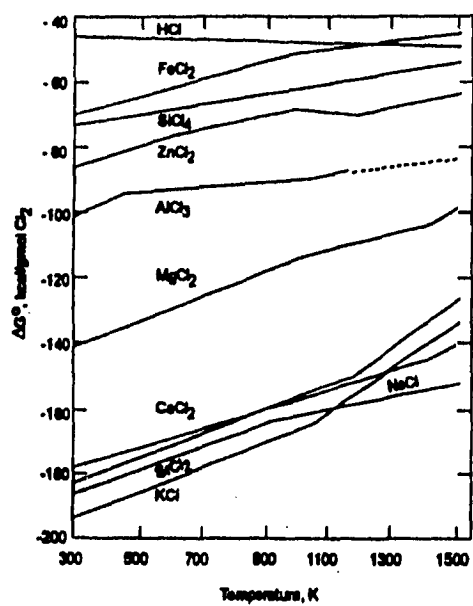


Figura 5. Energías libres de formación de Cloruros.

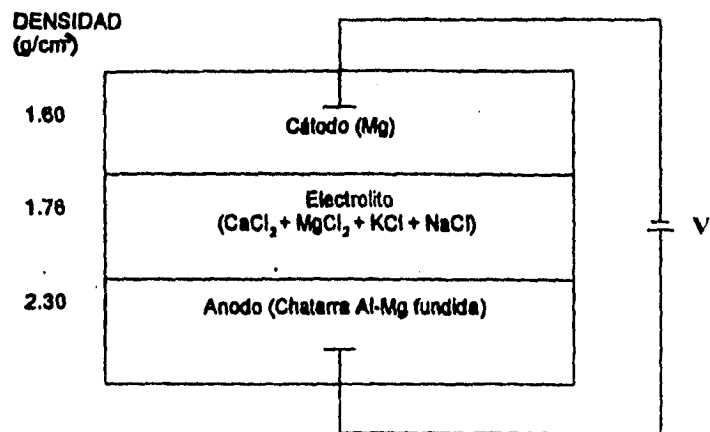
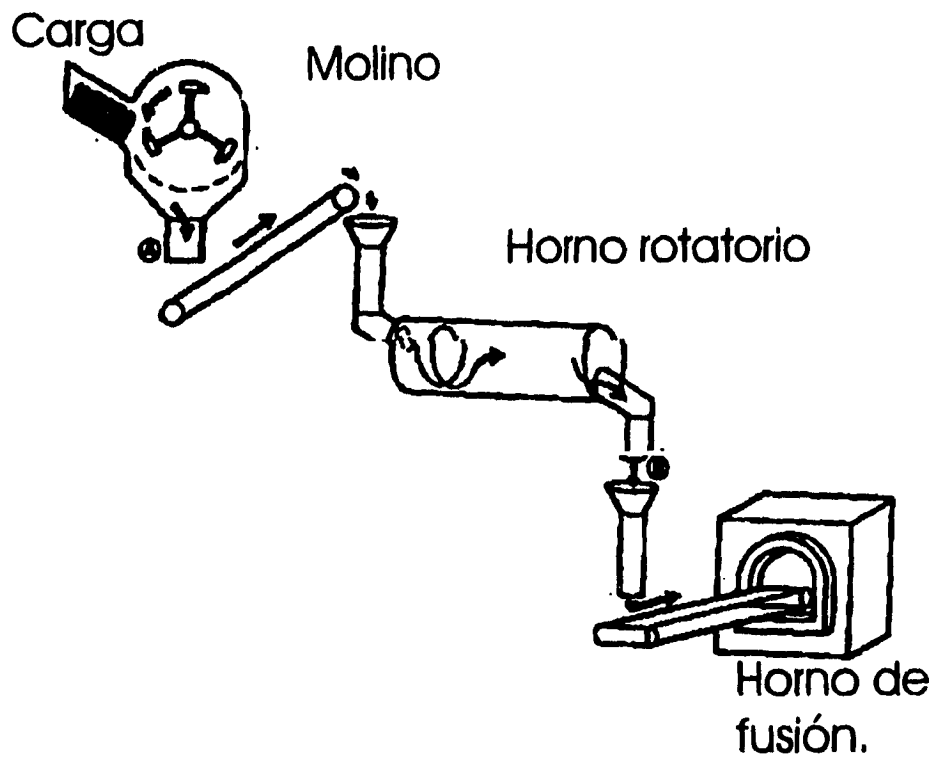
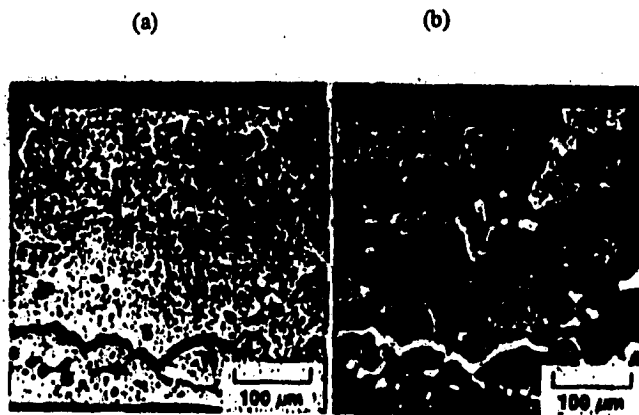


Figura 6 . Diagrama esquemático de un método electrolítico de remoción de magnesio.



**Figura 7. Proceso ALCOA.**



**Figura 8. Fotomicrografía de la aleación AA5182.**

**(a) Sin luz polarizada. (b) Con luz polarizada.**

**Corte transversal de la aleación AA5182 de una lata generada en el horno rotatorio de decapado. Granos equiaxiales muestran la recrystalización de la aleación durante el tratamiento.**

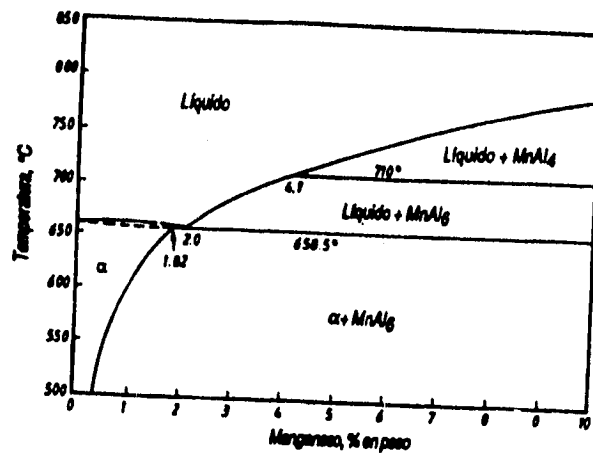


Figura 9. Diagrama de Equilibrio Aluminio - Manganeso.

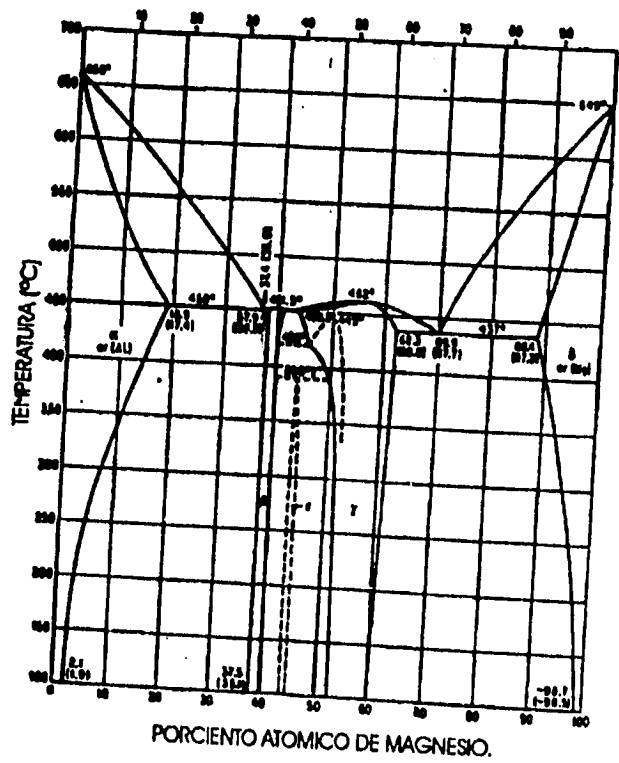


Figura 10. Diagrama de equilibrio Aluminio Magnesio

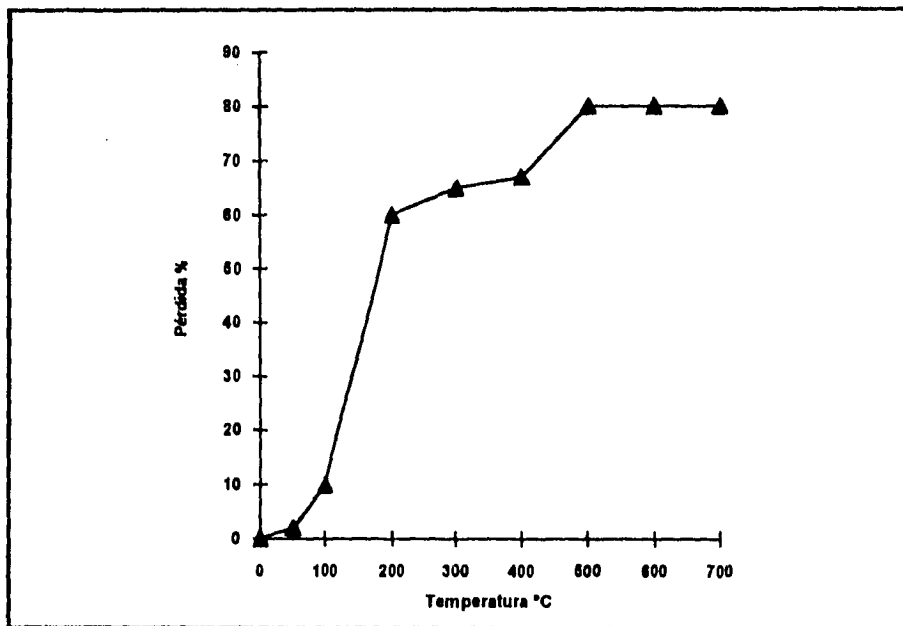
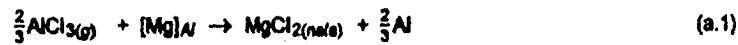


Figura 11. Efecto de la temperatura en el decapado de las latas.



APENDICE A

CALCULO DEL NIVEL DE MAGNESIO TEORICO MINIMO QUE PUEDE OBTENERSE AL UTILIZAR  $\text{Cl}_2$  COMO REMOVEDOR.



A.1 DATOS TERMODINAMICOS<sup>(23)</sup> EMPLEADOS PARA EL CALCULO DEL  $\Delta G^\circ$  A  $T = 1000\text{K}$  DE LA REACCION (a.1)

| ELEMENTO O COMPUESTO | FUNCION TERMODINAMICA      | T(K)       | VALOR DE LA FUNCION TERMODINAMICA                       | UNIDADES  |
|----------------------|----------------------------|------------|---|-----------|
| Al                   | $\Delta H^\circ$           | 298        | 0   | cal/mol   |
|                      | $C_p$ (s)                  | 298 - 933  | $4.94 + 2.98 \times 10^{-3}T$                           | cal/K mol |
|                      | $C_p$ (l)                  | 933 - 2400 | 7.6   | cal/K mol |
|                      | $\Delta H_f$               | 933        | 2500  | cal/mol   |
|                      | $S^\circ$                  | 298        | 6.77  | cal/K mol |
| $\text{AlCl}_3$      | $\Delta H^\circ(\text{g})$ | 298        | -139700   | cal/mol   |
|                      | $C_p$ (g)                  | 298 - 1800 | $19.8 - 2.64 \times 10^{-5}T^2$                         | cal/K mol |
|                      | $S^\circ(\text{g})$        | 298        | 75.12   | cal/K mol |
| Mg                   | $\Delta H^\circ$           | 298        | 0   | cal/mol   |
|                      | $C_p$ (s)                  | 298 - 922  | $5.33 + 2.45 \times 10^{-3}T - 0.103 \times 10^{-5}T^2$ | cal/K mol |
|                      | $C_p$ (l)                  | 922 - 1000 | 7.8   | cal/mol   |
|                      | $\Delta H_f$               | 922        | 2100  | cal/mol   |
|                      | $S^\circ$                  | 298        | 7.81  | cal/K mol |
| $\text{MgCl}_2$      | $\Delta H^\circ$           | 298        | -153300   | cal/mol   |
|                      | $C_p$ (s)                  | 298 - 987  | $18.9 + 1.42 \times 10^{-3}T - 2.06 \times 10^{-5}T^2$  | cal/K mol |
|                      | $C_p$ (l)                  | 987 - 1500 | 22.1  | cal/K mol |
|                      | $\Delta H_f$               | 987        | 10300   | cal/mol   |
|                      | $S^\circ$                  | 298        | 21.42   | cal/K mol |

A.2 CALCULO DEL  $\Delta G^\circ$  A 1000K DE LA REACCION (a.1)

$$\Delta G^\circ_{1000K} = \Delta H^\circ_{1000K} - (1000K)\Delta S^\circ_{1000K} \quad (a.2)$$

A.2.1 CALCULO DEL  $\Delta H^\circ_{1000K}$ 

$$\Delta H^\circ_{1000K} = \Delta H^\circ_{298K} + \int_{298K}^{1000K} \Delta C_p dT + \Delta H^\circ_{f, MgCl_2} + \frac{2}{3} \Delta H^\circ_{f, Al} - \Delta H^\circ_{f, Mg} \quad (a.3)$$

$$\Delta H^\circ_{298K} = \Delta H^\circ_{298K, MgCl_2} + \frac{2}{3} \Delta H^\circ_{298K, Al} - \frac{2}{3} \Delta H^\circ_{298K, AlCl_3} - \Delta H^\circ_{298K, Mg} \quad (a.4)$$

$$\int_{298K}^{1000K} \Delta C_p dT = \int_{298}^{822} \Delta C_{p1} dT + \int_{822}^{933} \Delta C_{p2} dT + \int_{933}^{987} \Delta C_{p3} dT + \int_{987}^{1000} \Delta C_{p4} dT \quad (a.5)$$

$$\Delta C_p = C_{p, MgCl_2} + \frac{2}{3} C_{p, Al} - \frac{2}{3} C_{p, AlCl_3} - C_{p, Mg} \quad (a.6)$$

$$\Delta C_{p1} = 3.663 + 0.943 \times 10^{-3} T - 0.197 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta C_{p2} = 1.193 + 3.393 \times 10^{-3} T - 0.300 \times 10^5 T^{-2} \quad (a.7)$$

$$\Delta C_{p3} = 2.966 + 1.420 \times 10^{-3} T - 0.300 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta C_{p4} = 6.166 + 1.760 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H^\circ_{298K} = -60166.66 \text{ cal/mol} \quad (a.8)$$

$$\Delta H^\circ_{1000K} = -47338.23 \text{ cal/mol} \quad (a.9)$$

A.2.2 CALCULO DEL  $\Delta S^\circ_{1000K}$ 

$$\Delta S^\circ_{1000K} = \Delta S^\circ_{298K} + \int_{298K}^{1000K} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{\Delta H^\circ_{f, MgCl_2}}{T_f} + \frac{2}{3} \frac{\Delta H^\circ_{f, Al}}{T_f} - \frac{\Delta H^\circ_{f, Mg}}{T_f} \quad (a.10)$$

$$\Delta S_{298K}^{\circ} = S_{298K, MgCl_2}^{\circ} + \frac{2}{3} S_{298K, Al}^{\circ} - \frac{2}{3} S_{298K, AlCl_3}^{\circ} - S_{298K, Mg}^{\circ} \quad (a.11)$$

$$\int_{298K}^{1000K} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \int_{298}^{922} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT + \int_{922}^{933} \frac{\Delta C_{p2}}{T} dT + \int_{933}^{987} \frac{\Delta C_{p3}}{T} dT + \int_{987}^{1000} \frac{\Delta C_{p4}}{T} dT \quad (a.12)$$

$$\Delta S_{298K}^{\circ} = -31.96 \text{ cal/K mol} \quad (a.13)$$

$$\Delta S_{1000K}^{\circ} = -17.01 \text{ cal/K mol} \quad (a.14)$$

Sustituyendo (a.9) y (a.14) en (a.2) se encuentra que:

$$\Delta G_{1000K}^{\circ} = -30328.23 \text{ cal/mol} (-30.33 \text{ kcal/mol}) \quad (a.15)$$

### A.3 CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO A 1000K DE LA REACCION (a.1)

$$\ln K = - \frac{\Delta G_{1000K}^{\circ}}{R(1000K)} \quad (a.16)$$

Sustituyendo (a.15) en (a.16) se obtiene:

$$\ln K = 15.26 \quad (a.17)$$

La expresión para la constante de equilibrio de la reacción (a.1) es:

$$K = \frac{(a_{MgCl_2})(a_{Al})^{2/3}}{(a_{AlCl_3})^{2/3}(a_{Mg})} \quad (a.18)$$

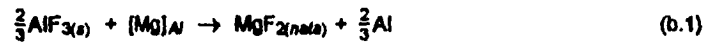
• Suponiendo que se está tratando el caso de una solución ideal ( $a_{Mg} = X_{Mg}$ ) y considerando que el  $MgCl_2$  y el  $Al$  son puros y que el  $AlCl_3$  es un gas puro a 1 atm de presión, la constante de equilibrio se expresa de la siguiente manera:

$$K = \frac{1}{X_{Mg}} \quad (a.19)$$

de donde se encuentra que  $X_{Mg}$ , la fracción mol de magnesio en aluminio en el equilibrio es  $2.36 \times 10^{-7}$  ( $\cong 2.12 \times 10^{-5}$  % en peso).

APENDICE B

CALCULO DEL NIVEL DE MAGNESIO TEORICO MINIMO QUE PUEDE OBTENERSE AL UTILIZAR AIF<sub>3</sub> COMO COMPUESTO REMOVEDOR.



B.1 DATOS TERMODINAMICOS<sup>(26)</sup> EMPLEADOS PARA EL CALCULO DE  $\Delta G^\circ$  a T = 1000K DE LA REACCION (b.1)

| ELEMENTO O COMPUESTO | FUNCION TERMODINAMICA    | T(K)       | VALOR DE LA FUNCION TERMODINAMICA                       | UNIDADES  |
|----------------------|--------------------------|------------|---|-----------|
| Al                   | $\Delta H^\circ$         | 298        | 0   | cal/mol   |
|                      | $C_p$ (s)                | 298 - 933  | $4.94 + 2.96 \times 10^{-3}T$                           | cal/K mol |
|                      | $C_p$ (l)                | 933 - 2400 | 7.6   | cal/K mol |
|                      | $\Delta H_f$             | 933        | 2500  | cal/mol   |
|                      | $S^\circ$                | 298        | 6.77  | cal/K mol |
| AlF <sub>3</sub>     | $\Delta H^\circ$         | 298        | -361000   | cal/mol   |
|                      | $C_p$ (α)                | 298 - 727  | $17.27 + 10.96 \times 10^{-3}T - 2.3 \times 10^{-5}T^2$ | cal/K mol |
|                      | $C_p$ (β)                | 727 - 1000 | $20.93 + 3 \times 10^{-3}T$                             | cal/K mol |
|                      | $\Delta H(\alpha-\beta)$ | 727        | 150   | cal/mol   |
|                      | $S^\circ$                | 298        | 15.89   | cal/K mol |
| Mg                   | $\Delta H^\circ$         | 298        | 0   | cal/mol   |
|                      | $C_p$ (s)                | 298 - 922  | $5.33 + 2.45 \times 10^{-3}T - 0.103 \times 10^{-5}T^2$ | cal/K mol |
|                      | $C_p$ (l)                | 922 - 1000 | 7.8   | cal/K mol |
|                      | $\Delta H_f$             | 922        | 2100  | cal/mol   |
|                      | $S^\circ$                | 298        | 7.81  | cal/K mol |
| MgF <sub>2</sub>     | $\Delta H^\circ$         | 298        | -268500   | cal/mol   |
|                      | $C_p$ (s)                | 298 - 1536 | $16.93 + 2.52 \times 10^{-3}T - 2.2 \times 10^{-6}T^2$  | cal/K mol |
|                      | $S^\circ$                | 298        | 13.68   | cal/K mol |

B.2 CALCULO DEL  $\Delta G^\circ$  A 1000K DE LA REACCION (b.1)

$$\Delta G_{1000K}^\circ = \Delta H_{1000K}^\circ - (1000K)\Delta S_{1000K}^\circ \quad (b.2)$$

B.2.1 CALCULO DEL  $\Delta H_{1000K}^\circ$

$$\Delta H_{1000K}^\circ = \Delta H_{298K}^\circ + \int_{298K}^{1000K} \Delta C_p dT + \frac{2}{3} \Delta H_{r,AI} - \frac{2}{3} \Delta H_{AF_3(\alpha-\beta)} - \Delta H_{r,Mg} \quad (b.3)$$

$$\Delta H_{298K}^\circ = \Delta H_{298K,MgF_2}^\circ + \frac{2}{3} \Delta H_{298K,AI}^\circ - \frac{2}{3} \Delta H_{298K,AF_3}^\circ + \Delta H_{298K,Mg}^\circ \quad (b.4)$$

$$\int_{298K}^{1000K} C_p dT = \int_{298}^{727} \Delta C_{p1} dT + \int_{727}^{922} \Delta C_{p2} dT + \int_{922}^{933} \Delta C_{p3} dT + \int_{933}^{1000} \Delta C_{p4} dT \quad (b.5)$$

$$\Delta C_p = C_{p,MgF_2} + \frac{2}{3} C_{p,AI} - \frac{2}{3} C_{p,AF_3} - C_{p,Mg} \quad (b.6)$$

$$\Delta C_{p1} = 3.380 - 5.260 \times 10^{-3} T - 0.5845 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta C_{p2} = 0.940 + 0.043 \times 10^{-3} T - 2.100 \times 10^5 T^{-2} \quad (b.7)$$

$$\Delta C_{p3} = -1.530 + 2.493 \times 10^{-3} T - 2.200 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta C_{p4} = 0.243 + 0.520 \times 10^{-3} T - 2.200 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_{298K}^\circ = -27833.33 \text{ cal/mol} \quad (b.8)$$

$$\Delta H_{1000K}^\circ = -28016.39 \text{ cal/mol} \quad (b.9)$$

B.2.2 CALCULO DEL  $\Delta S_{1000K}^\circ$

$$\Delta S_{1000K}^\circ = \Delta S_{298K}^\circ + \int_{298K}^{1000K} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{2}{3} \frac{\Delta H_{r,AI}}{T_f} - \frac{2}{3} \frac{\Delta H_{AF_3(\alpha-\beta)}}{T_{\alpha-\beta}} - \frac{\Delta H_{r,Mg}}{T_f} \quad (b.10)$$

$$\Delta S_{298K}^\circ = S_{298K,MgF_2}^\circ + \frac{2}{3} S_{298K,AI}^\circ - \frac{2}{3} S_{298K,AF_3}^\circ - S_{298K,Mg}^\circ \quad (b.11)$$

$$\int_{298K}^{1000K} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \int_{298}^{922} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT + \int_{727}^{922} \frac{\Delta C_{p2}}{T} dT + \int_{922}^{933} \frac{\Delta C_{p3}}{T} dT + \int_{933}^{1000} \frac{\Delta C_{p4}}{T} dT \quad (b.12)$$

$$\Delta S_{298K}^{\circ} = -0.21 \text{ cal/K mol} \quad (b.13)$$

$$\Delta S_{1000K}^{\circ} = -0.15 \text{ cal/K mol} \quad (b.14)$$

Empleando (b.9) y (b.14) y sustituyendo en (b.2) se encuentra que:

$$\Delta G_{1000K}^{\circ} = -27866.39 \text{ cal/mol} = (-27.87 \text{ kcal/mol}) \quad (b.15)$$

### B.3 CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO A 1000K DE LA REACCION (b.1)

$$\ln K = - \frac{\Delta G_{1000K}^{\circ}}{R(1000K)} \quad (b.16)$$

Sustituyendo (b.15) en (b.16) se obtiene:

$$\ln K = 14.02 \quad (b.17)$$

La constante de equilibrio de la reacción (b.1) se expresa como:

$$K = \frac{(a_{MgF_2})(a_{Al})^{2/3}}{(a_{AlF_3})^{2/3}(a_{Mg})} \quad (b.18)$$

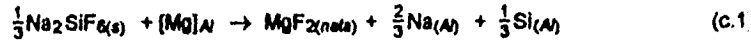
Considerando que el  $MgF_2$ , el Al y el  $AlF_3$  son puros y suponiendo que se está tratando el caso de una solución ideal ( $a_{Mg} = X_{Mg}$ ), la constante de equilibrio se expresa de la siguiente manera:

$$K = \frac{1}{X_{Mg}} \quad (b.19)$$

de donde se encuentra que  $X_{Mg}$ , la fracción mol de magnesio en aluminio en el equilibrio es  $8.15 \times 10^{-7}$  ( $\cong 7.34 \times 10^{-5}$  % en peso).

APENDICE C

CALCULO DEL NIVEL DE MAGNESIO TEORICO MINIMO QUE PUEDE OBTENERSE AL UTILIZAR  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  COMO COMPUESTO REMOVEDOR.



C.1 DATOS TERMODINAMICOS <sup>(25,26)</sup> EMPLEADOS PARA EL CALCULO DE  $\Delta G^\circ$  A  $T = 1000$  DE LA REACCION (c.1)

| ELEMENTO O COMPUESTO             | FUNCION TERMODINAMICA | T(K)       | VALOR DE LA FUNCION TERMODINAMICA                         | UNIDADES  |
|----------------------------------|-----------------------|------------|---|-----------|
| Mg                               | $\Delta H^\circ$      | 298        | 0   | cal/mol   |
|                                  | $C_p$ (s)             | 298 - 922  | $5.33 + 2.45 \times 10^{-3}T - 0.103 \times 10^{-5}T^2$   | cal/K mol |
|                                  | $C_p$ (l)             | 922 - 1000 | 7.8   | cal/K mol |
|                                  | $\Delta H_f$          | 922        | 2100  | cal/mol   |
|                                  | $S^\circ$             | 298        | 7.81  | cal/K mol |
| MgF <sub>2</sub>                 | $\Delta H^\circ$      | 298        | -268500   | cal/mol   |
|                                  | $C_p$ (s)             | 298 - 1536 | $16.93 + 2.52 \times 10^{-3}T - 2.2 \times 10^{-5}T^2$    | cal/K mol |
|                                  | $S^\circ$             | 298        | 13.68   | cal/K mol |
| Na                               | $\Delta H^\circ$      | 298        | 0   | cal/mol   |
|                                  | $C_p$ (s)             | 298 - 371  | $19.71 - 88.27 \times 10^{-3}T + 150 \times 10^{-6}T^2$   | cal/K mol |
|                                  | $C_p$ (l)             | 371 - 1200 | $8.965 - 4.594 \times 10^{-3}T + 2.542 \times 10^{-6}T^2$ | cal/K mol |
|                                  | $\Delta H_f$          | 371        | 630   | cal/mol   |
|                                  | $S^\circ$             | 298        | 12.25   | cal/K mol |
| Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> | $\Delta H^\circ$ (*)  | 298        | -677000   | cal/mol   |
|                                  | $C_p$ (*)             | 298 - 1000 | $40.7019 + 18.45 \times 10^{-3}T$                         | cal/K mol |
|                                  | $S^\circ$ (*)         | 298        | 57.69   | cal/K mol |
| Si                               | $\Delta H^\circ$      | 298        | 0   | cal/mol   |
|                                  | $C_p$                 | 298 - 1683 | $5.72 + 0.59 \times 10^{-3}T - 0.99 \times 10^{-5}T^2$    | cal/K mol |
|                                  | $S^\circ$             | 298        | 4.5   | cal/K mol |

(\*) Estos datos termodinámicos fueron tomados de un estudio<sup>(26)</sup> en el cual se llevó a cabo un procedimiento empírico para obtenerlos debido a que no están reportados en la literatura.

C.2 CALCULO DEL  $\Delta G^\circ$  A 1000K DE LA REACCION (c.1)

$$\Delta G_{1000K}^\circ = \Delta H_{1000K}^\circ - (1000K)\Delta S_{1000K}^\circ \quad (c.2)$$

C.2.1 CALCULO DEL  $\Delta H_{1000K}^\circ$ 

$$\Delta H_{1000K}^\circ = \Delta H_{298K}^\circ + \int_{298K}^{1000K} \Delta C_p dT + \frac{2}{3} \Delta H_{f,Ne} - \Delta H_{f,Mg} \quad (c.3)$$

$$\Delta H_{298K}^\circ = \Delta H_{298K, MgF_2}^\circ + \frac{2}{3} \Delta H_{298K, Ne}^\circ + \frac{1}{3} \Delta H_{298K, Si}^\circ - \frac{1}{3} \Delta H_{298K, Ne_2SF_6}^\circ - \Delta H_{298K, Mg}^\circ \quad (c.4)$$

$$\int_{298K}^{1000K} \Delta C_p dT = \int_{298}^{371} \Delta C_{p1} dT + \int_{371}^{922} \Delta C_{p2} dT + \int_{922}^{1000} \Delta C_{p3} dT \quad (c.5)$$

$$\Delta C_p = C_{p, MgF_2} + \frac{2}{3} C_{p, Ne} + \frac{1}{3} C_{p, Si} - \frac{1}{3} C_{p, Ne_2SF_6} - C_{p, Mg} \quad (c.6)$$

$$\Delta C_{p1} = 13.079 - 64.730 \times 10^{-3} T - 2.427 \times 10^5 T^{-2} + 100.000 \times 10^{-6} T^2$$

$$\Delta C_{p2} = 5.915 - 8.947 \times 10^{-3} T - 2.427 \times 10^5 T^{-2} + 1.895 \times 10^{-6} T^2 \quad (c.7)$$

$$\Delta C_{p3} = 3.445 - 6.497 \times 10^{-3} T - 2.530 \times 10^5 T^{-2} + 1.895 \times 10^{-6} T^2$$

$$\Delta H_{298K}^\circ = -42833.33 \text{ cal/mol} \quad (c.8)$$

$$\Delta H_{1000K}^\circ = -44501.83 \text{ cal/mol} \quad (c.9)$$

C.2.2 CALCULO DEL  $\Delta S_{1000K}^\circ$ 

$$\Delta S_{1000K}^\circ = \Delta S_{298K}^\circ + \int_{298K}^{1000K} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{2}{3} \frac{\Delta H_{f,Ne}}{T_f} - \frac{\Delta H_{f,Mg}}{T_f} \quad (c.10)$$

$$\Delta S_{298K}^\circ = S_{298K, MgCl_2}^\circ + \frac{2}{3} S_{298K, Ne}^\circ + \frac{1}{3} S_{298K, Si}^\circ - \frac{1}{3} S_{298K, Ne_2SF_6}^\circ - S_{298K, Mg}^\circ \quad (c.11)$$

$$\int_{298K}^{1000K} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \int_{298}^{371} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT + \int_{371}^{922} \frac{\Delta C_{p2}}{T} dT + \int_{922}^{1000} \frac{\Delta C_{p3}}{T} dT \quad (c.12)$$



$$\Delta S_{298K}^{\circ} = -3.69 \text{ cal/K mol} \quad (\text{c.13})$$

$$\Delta S_{1000K}^{\circ} = -4.54 \text{ cal/K mol} \quad (\text{c.14})$$

Sustituyendo (c.9) y (c.14) en (c.2) se encuentra que:

$$\Delta G_{1000K}^{\circ} = -39961.83 \text{ cal/mol} = (-39.96 \text{ kcal/mol}) \quad (\text{c.15})$$

### C.3 CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO A 1000K DE LA REACCION (c.1)

$$\ln K = - \frac{\Delta G_{1000K}^{\circ}}{R(1000K)} \quad (\text{c.16})$$

Sustituyendo (c.15) en (c.16) se obtiene:

$$\ln K = 20.11 \quad (\text{c.17})$$

La expresión para la constante de equilibrio de la reacción (c.1) es:

$$K = \frac{(a_{MgF_2})(a_{Na})^{2/3}(a_{Si})^{1/3}}{(a_{Na_2SiF_6})^{1/3}(a_{Mg})} \quad (\text{c.18})$$

• Suponiendo que se está tratando el caso de una solución ideal ( $a_{Mg} = X_{Mg}$ ) y considerando que el  $MgF_2$ , el Na, el Si y el  $Na_2SiF_6$  son puros, la constante de equilibrio se expresa de la siguiente manera:

$$K = \frac{1}{X_{Mg}} \quad (\text{c.19})$$

de donde se encuentra que  $X_{Mg}$ , la fracción mol de magnesio en aluminio en el equilibrio es  $1.85 \times 10^{-9}$  ( $\cong 1.66 \times 10^{-7}$  % en peso).