



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DEL MECANISMO
CONTROLANTE DE LA
PIROCONVERSIÓN DEL CLORURO
FERROSO TETRAHIDRATADO A
HEMATITA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
METALÚRGICO
PRESENTA**

GERARDO SANJUAN SANJUAN



MÉXICO, D.F.

2009



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: Profesor: FIDEL REYES CARMONA
VOCAL: Profesor: JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ
SECRETARIO: Profesor: ALBERTO INGALLS CRUZ
1er. SUPLENTE: Profesor: José Bernardo Hernández Morales
2° SUPLENTE: Profesor: Jorge Sergio Téllez Martínez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INGENIERÍA DE PROCESOS METALÚRGICOS. DPTO. ING. METALÚRGICA F.
QUÍMICA UNAM**

ASESOR DEL TEMA: DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

SUSTENTANTE: GERARDO SANJUAN SANJUAN

A mis Padres; Ambrosio Y Paula,
Mis hermanos Rosario y Alfredo
y claro a Itzel Jazmín...pks!

Agradecimientos

Agradecer es simplemente hacer un recuento de todas las personas que se involucran en un mismo objetivo y siguen ahí hasta la terminación del mismo.

Principalmente agradezco a mis padres, (principales patrocinadores) quien a lo largo de todo este tiempo me apoyaron en todo; Ambrosio y Paula muchas gracias, sin su apoyo esto se reduce a solo un intento.

Hermanos, Alfredo “tebo”, Rosario “chicharito” ustedes patrocinaron casi al final pero gracias por toda su ayuda tiempo atrás.

Itzel J. (pks) gracias por involucrarte en todo esto, tú has vivido parte importante en esto muchas gracias por tu animo, tu confianza y ayuda.

Dr. Jose Antonio Barrera Godínez por su tiempo, conocimiento y dedicación para la elaboración de este trabajo.

Dr, Fidel Reyes Carmona por sus platicas, preguntas constructivas y la atención que siempre mostro para el desarrollo del presente estudio.

M. en C. Alberto Ingalls Cruz por su apoyo, participación y cuestionamientos a la escritura de este trabajo, fueron de mucha ayuda.

M en C. Luis Soto por todos los datos experimentales utilizados en este trabajo.

DGAPA-UNAM por el apoyo a través del proyecto “Generación de óxido férrico a partir de electrolitos impuros de zinc”. IN106509-3 2008-9

A todos los compañeros de metalurgia; Luis “zucoso” por apoyarme con las materias y trabajos, Tulio, Gerardo “Ierri”, Lalo “lalo-lalo”, Ulises “cuyo”, Eduardo “negro”, “wuawuaras” , Monserrat gracias por hacer equipo conmigo no hubiera sido tan divertido llevar el estrés solo.

A mi familia, Rocío, Silvano, Cano, Dalia y los demás compañeros y amigos que me encontré en el camino y se vieron involucrados en la misma situación que yo.

Así también a nuestra máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México que gracias a esta institución he encontrado amigos, experiencias, formación humana y lo más importante conocimiento.

A todos ustedes Muchas Gracias!!!

Resumen

La conversión del cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a hematita (Fe_2O_3) es un proceso que se desea desarrollar como parte de la generación de una alternativa sustentable para la eliminación y recuperación del hierro en el proceso hidrometalúrgico del zinc. Debido a la importancia de este proceso, es necesario estudiar los mecanismos de transporte, para determinar el mecanismo controlante. La reacción involucrada se estudió experimentalmente midiendo su conversión en función del tiempo. Esta conversión se lleva a cabo en un reactor, donde un cristal de cloruro puro se pone en contacto con una corriente de aire y vapor de agua a una temperatura constante. Los resultados de conversión experimentales se comparan contra las predicciones hechas con base en el modelo del núcleo sin reaccionar. Para el caso en el cual se tiene un control por la difusión del oxígeno proveniente del aire a través de una capa gaseosa difusiva alrededor de la partícula, las predicciones del modelo se verifican y validan con base en los datos experimentales; concluyéndose que este es el mecanismo controlante del proceso

Índice

1. Introducción	1
1.1. Separación de hierro en la hidrometalúrgia del zinc	1
1.2. Objetivo	4
2. Fundamentos teóricos	5
2.1. Proceso hidrometalúrgico del zinc	5
2.2. Procesos de eliminación de hierro	7
2.2.1. Precipitación de Goethita	7
2.2.2. Precipitación directa de Hematita	8
2.2.3. Precipitación de Jarosita	9
2.3. Despojo Galvánico	10
2.4. Piroconversión	11
2.5. Modelos físicos y modelos matemáticos	12
2.6. Verificación y Validación	14
2.7. Hipótesis del estado cuasiestable	15
2.8. Mecanismo controlante	16
2.9. Determinación del régimen de flujo de un fluido	16
2.9.1. Flujo en un tubo	17
2.9.2. Flujo alrededor de una esfera	18
3. Desarrollo del modelo	21

3.1.	Análisis termodinámico de la piroconversión	21
3.2.	Análisis de la Piroconversión	21
3.2.1.	Mecanismos de transporte de Masa	23
3.2.2.	Simplificaciones y consideraciones para el modelo de la piroconversión	25
3.2.3.	Condiciones del sistema.	28
3.3.	Modelo para control por transporte en película	29
3.3.1.	Balance Microscópico	29
3.3.2.	Balance Macroscópico	30
3.4.	Modelo para control por reacción química	33
3.5.	Aplicación de los modelos	34
3.5.1.	Determinación del régimen de flujo de los gases reaccionantes . . .	34
3.5.2.	Parámetros para evaluar la conversión de la partícula	38
3.5.3.	Secuencia de cálculo para las curvas de conversión	41
3.5.4.	Datos de entrada	43
3.5.5.	Datos Calculados	46
4.	Procedimientos experimentales	49
4.1.	Experimentación	49
4.1.1.	Reactivos	49
4.1.2.	Dispositivo experimental	49
4.2.	Condiciones experimentales	53
4.3.	Medición de la conversión	53
4.4.	Ejecución de la prueba	54
5.	Resultados y análisis de resultados	56
5.1.	Experimentación	56
5.1.1.	Determinación del tiempo muerto	58
5.2.	Determinación del régimen del flujo de los gases reaccionantes	59
5.3.	Verificación de los modelos	62

5.4. Validación de los modelos	64
5.5. Modelo para control por reacción química	64
5.5.1. Constante de la velocidad de reacción	64
5.5.2. Conversión para control por reacción	66
5.6. Modelo para control por difusión en la película gaseosa	67
5.7. Uso del modelo	69
5.7.1. Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de la piroconversión	69
5.7.2. Efecto del tamaño de partícula en el porcentaje de conversión	72
5.7.3. Efecto del flujo de agua en el porcentaje de conversión	73
6. Conclusiones	77
7. Bibliografía	78

Índice de figuras

2-1. Diagrama de flujo simplificado del proceso hidrometalúrgico del zinc.	7
2-2. Diagrama de flujo para eliminar el hierro en el proceso hidrometalúrgico del zinc y producir hematita de alta pureza.	12
2-3. Perfil de velocidades para un fluido en condiciones: laminar, de transición y turbulento.	18
2-4. Líneas de corriente para un fluido que fluye junto a una esfera a), b) patrón simétrico de líneas de corriente a bajos números de Reynolds; c) distorsión inicial del patrón del flujo para números de Reynolds moderado, d) separación en la región de la ley de Newton, e), f) la separación de la capa límite, está se mueve hacia delante para números muy grandes de Reynolds.	20
3-1. Sistema bajo estudio.	22
3-2. Comportamiento de la partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a diferentes tiempos de reacción.	22
3-3. Esquema de la sección transversal de una partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en contacto con la corriente de gas donde se muestran los mecanismos de transporte de masa y los perfiles de concentración.	25
4-1. Dispositivo experimental para la piroconversión	50
4-2. Temperaturas dentro del horno eléctrico en función de la distancia y la temperatura nominal en el controlador	52

5-1. Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo para 400, 450 y 500°C	57
5-2. Porcentaje de conversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a 400°C respecto al tiempo presentando los resultados experimentales con y sin tiempo muerto . . .	60
5-3. Perfil de $f(X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O})$ contra t a 450°C con la línea de tendencia	65
5-4. Conversiones de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo, tanto experimentales como predichas por el modelo de control por reacción química, para 400, 450 y 500°C	66
5-5. Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo, tanto experimentales como predichas por el modelo de difusión de oxígeno en la película gaseosa, para 400, 450 y 500°C	68
5-6. Porcentaje de conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo predicha por el modelo a diferentes valores de temperatura con un flujo de H_2O de 0.72g/min	70
5-7. Efecto del tamaño del cristal en el porcentaje de conversión de cloruro ferroso a hematita con un flujo de H_2O de 0.72g/min y a 450°C	73
5-8. Influencia del flujo de agua sobre el porcentaje de conversión a 400°C . .	74
5-9. Influencia del flujo de agua sobre el porcentaje de conversión a 450°C . .	75
5-10. Influencia del flujo de agua sobre el porcentaje de conversión a 500°C . .	76

Índice de tablas

3.1. Datos para calcular la viscosidad de aire y vapor de agua	44
3.2. Datos usados para la fracción mol de oxígeno.	44
3.3. Datos requeridos para la fracción mol y la concentración de oxígeno.	45
3.4. Datos para el Coeficiente de difusión de oxígeno en la película de gas.	45
3.5. Valores para calcular el tiempo de conversión total de la partícula para los dos modelos.	46
3.6. Datos obtenidos para el análisis del fluido.	47
3.7. Datos obtenidos del modelo de difusión en la película gaseosa.	48
3.8. Datos obtenidos del modelo de reacción química.	48
5.1. Condiciones experimentales para la piroconversión de cloruro ferroso tetrahidrata- do.	56
5.2. Resultados experimentales registrados y corregidos por el tiempo muerto a $400^{\circ}C$	59
5.3. Resultados experimentales de la piroconversión de cloruro ferroso tetrahidrata- do.	61
5.4. Resultados obtenidos del análisis realizado a la corriente de la mezcla de gases a $450^{\circ}C$	62
5.5. Resultados obtenidos del modelo de la conversión de cloruro ferroso tetrahidrata- do para su verificación	63
5.6. Resultados de los valores de las líneas de tendencia y de las constantes de velocidad de reacción para cada temperatura	65

5.7. Tiempos para alcanzar 80% de conversión en función del flujo de agua y temperatura de reacción	71
5.8. Tiempo de conversión al 80% para distintos radios de partícula	72
5.9. Relación entre los flujos de aire y vapor de agua	74

Capítulo 1

Introducción

1.1. Separación de hierro en la hidrometalurgia del zinc

Alrededor del 85 % de la producción mundial de zinc se realiza mediante el proceso hidrometalúrgico que incluye tostación, lixiviación, purificación y electrólisis [1]. En el año 2006 la producción de Zinc en el mundo fue de 9.989 millones de toneladas métricas, donde México produjo alrededor de 479000 toneladas [2]. Esto indica la enorme importancia económica, ambiental y social de este metal para nuestro país y para el mundo.

El hierro es una impureza comúnmente encontrada en los distintos procesos hidrometalúrgicos convencionales del zinc. En estos procesos el hierro ocurre tanto como una impureza sustitucional en la red cristalina. El hierro se presenta en forma de pirita (FeS_2) ocluida en el sulfuro de zinc, como resultado el contenido de hierro es alrededor del 8 %. Al tostarse la blenda (esfalerita, ZnS), principal mena para la producción de zinc alrededor de $900^\circ C$, el hierro se presenta como espinela ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) junto con la calcina, la cual contiene del 85 % a 90 % de óxido de Zinc y un 10 % a un 15 % de ferrita. En consecuencia, después de la lixiviación, los licores contienen de 10 a 30 g/L de Fe provocando una drástica disminución en la eficiencia del electrobeneficio. Por lo anterior, el

hierro representa una de las principales impurezas en los procesos hidrometalúrgicos de extracción de zinc y debe ser separado [1].

Convencionalmente, hay diversos procesos de separación de hierro por precipitación que remueven el hierro del licor de lixiviación. Estos procesos se basan en la formación de precipitados de hierro como la jarosita ($X[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$), goethita ($FeO(OH)$) y hematita (Fe_2O_3). Estos procesos presentan diferentes problemas debido a que contienen pequeñas cantidades de zinc soluble así como otros elementos como arsénico y cadmio. Lo que obliga a tratar y depositar los residuos en sitios especiales para su contención dado que no son aprovechables y no representan ningún beneficio. Las regulaciones ambientales han forzado a la industria del zinc a buscar medios por los cuales se separe el hierro de una manera limpia y eficiente para prevenir o minimizar los daños al ambiente. Debido a esto las soluciones son fundamentalmente dos: o se modifica el proceso de la jarosita para su reciclaje o se promueve un procedimiento distinto de precipitación del hierro de las ya existentes [3].

En los últimos años se han buscado y estudiando nuevas formas de separación del hierro en el proceso de lixiviación del zinc. También el aprovechamiento de los recursos minerales y la preocupación por el medio ambiente, motivan a desarrollar nuevas técnicas o procesos, con el propósito de que sean nobles con el medio ambiente y que se obtengan productos aprovechables. Varios procesos han sido implementados con buenos resultados en la eliminación de hierro, pero se requieren métodos aún más eficaces. Uno de estos métodos es el proceso del despojo galvánico, una técnica capaz de producir una solución acuosa concentrada de hierro donde posteriormente se pueden obtener diferentes precipitados de hierro. Inclusive se ha demostrado la efectividad del despojo galvánico para obtener $FeSO_4$ [4], pero dicha sal tiene un mercado muy limitado, por lo que una sola planta de zinc cubriría el consumo total de toda Norteamérica.

También se ha demostrado que por el despojo galvánico se puede obtener cloruro ferroso, pero de igual forma esta sal no tiene la suficiente demanda que sería necesaria para comercializar la totalidad de este producto obtenido en la hidrometalurgia del zinc.

Por lo tanto, la única alternativa para que esta sal ferrosa sea asimilable por la industria, es su transformación a un producto que sea consumible por una industria consumidora de hierro en grandes volúmenes, en este caso la siderúrgica.

En años posteriores se demostró que está sal ferrosa puede ser procesada por la vía de la piroconversión a hematita [5], [6], donde la hematita obtenida contiene el más alto contenido de hierro en comparación con otros precipitados, además de contener un bajo nivel de impurezas.

Por esta razón se ha estudiado incipientemente en los últimos años el Despojo galvánico para obtener cristales ferrosos, principalmente el cloruro ferroso tetrahidratado, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, seguido de una Piroconversión para la obtención de hematita cuyo mercado siderúrgico es muy grande [7].

El despojo galvánico acoplado con la piroconversión, e implantados en el proceso hidrometalúrgico del zinc, es una alternativa viable para eliminar el hierro en forma sustentable y rentable, a diferencia de los otros procesos de precipitación. Y, con esto dar una mejor solución a la problemática de la separación del hierro dentro de los procesos hidrometalúrgicos del zinc. Así como, disminuir la producción de jarosita, un residuo obtenido en grandes cantidades que no es comerciable y es dañino al medio ambiente, perjudicando con esto la economía del proceso.

De hecho, la piroconversión a partir de cristales puros de cloruro ferroso tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) no ha sido estudiada principalmente porque involucra la obtención de un producto barato a partir de uno caro. No obstante, debido al potencial de este proceso y a las ventajas que ofrece, se le debe estudiar para determinar los mecanismos que lo controlan para poderlo simular antes de su escalamiento a planta piloto. Por lo cual, en este trabajo se estudia la cinética de la conversión de cristales de cloruro ferroso tetrahidratado puro a hematita con objeto de simular al proceso en un futuro.

1.2. Objetivo

Debido a la importancia que representa el estudio del despojo galvánico seguido de la Piroconversión para la eliminación del hierro en los procesos hidrometalúrgicos del zinc, este trabajo tiene por objetivo dilucidar cual es el mecanismo controlante del proceso de piroconversión. Partiendo de la hipótesis de que el posible mecanismo controlante este dado por el transporte de masa.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Proceso hidrometalúrgico del zinc

La obtención del zinc tiene sus orígenes en los yacimientos metalíferos de donde se extraen minerales como: el sulfuro de zinc conocido como esfalerita (principal mena de zinc); smithsonita (carbonato); hemimorfita, (silicato) y franklinita (óxido). Su extracción puede efectuarse en las minas a cielo abierto o en yacimientos profundos y luego se realiza la separación de los concentrados por un proceso de flotación. A la salida de este proceso, se recogen diferentes concentrados de zinc. Con el fin de obtener el metal bruto, la industria metalúrgica del zinc utiliza principalmente procedimientos por vía húmeda, hidrometalurgia.

La hidrometalurgia del zinc consiste en la producción, purificación o la eliminación de metales o de componentes de metales a través de reacciones químicas. Este método es principalmente utilizado en el tratamiento de las menas que tienen un alto contenido de hierro como impureza. El proceso se desarrolla en cuatro fases que son respectivamente: tostación, lixiviación, purificación y electrólisis.

Tostación En la tostación se transforma el sulfuro en óxido de zinc. El dióxido de azufre obtenido permitirá obtener ácido sulfúrico que, por una parte entrará en el proceso de

fabricación de fertilizantes, y por otra parte continuará su proceso hacia la etapa siguiente denominada lixiviación. El dióxido de azufre que se obtiene gracias a este proceso es transformado en ácido sulfúrico, mientras que el concentrado de zinc, después de la tostación, es llamado calcina [8].

Lixiviación Durante la lixiviación, la calcina se trata mediante una solución de ácido sulfúrico (180-190 g/l). Esta operación se realiza a una temperatura de aproximadamente 60°C y dura entre una y tres horas. Sin embargo, la lixiviación del zinc provoca la disolución del hierro, donde el ion férrico promueve la corrosión del ánodo así como la acumulación de plomo y hierro en los depósitos del zinc. Esta acumulación interfiere para la eliminación del cobre, cadmio y cobalto, durante los subsecuentes pasos de la purificación del electrolito. En esta fase, queda todavía un porcentaje que varía entre 10 y 25 % de zinc insoluble que es recuperado por operaciones complementarias [8].

Purificación de la solución Después de la lixiviación, algunos elementos externos están todavía presentes en la solución. Su eliminación se realizará con la ayuda de polvo de zinc. La cantidad necesaria de polvo de zinc depende del porcentaje de impurezas que contiene la solución. Esta purificación dura entre una y ocho horas. Al final del proceso, se recuperan las partículas de zinc por filtración [8].

Electrólisis Una vez purificada la solución, se vierte en depósitos de electrólisis (tanques de cemento revestidos de PVC), constituidos por ánodos de plomo y de cátodos de aluminio. Esta operación necesita entre 30 y 40°C y va a permitir al zinc depositarse en el cátodo de donde se le desprenderá por pelaje (o stripping) a cada 24, 48 o 72 horas, según el caso. La producción por celda que contiene hasta 86 cátodos de 1,6 m², puede alcanzar 3 t/día. El zinc obtenido es muy puro (99,995 %). Contiene menos de 50 ppm de impurezas, siendo el plomo la principal. Finalmente el zinc obtenido es fundido y moldeado en lingotes, que es como será comercializado en el mercado industrial [8].

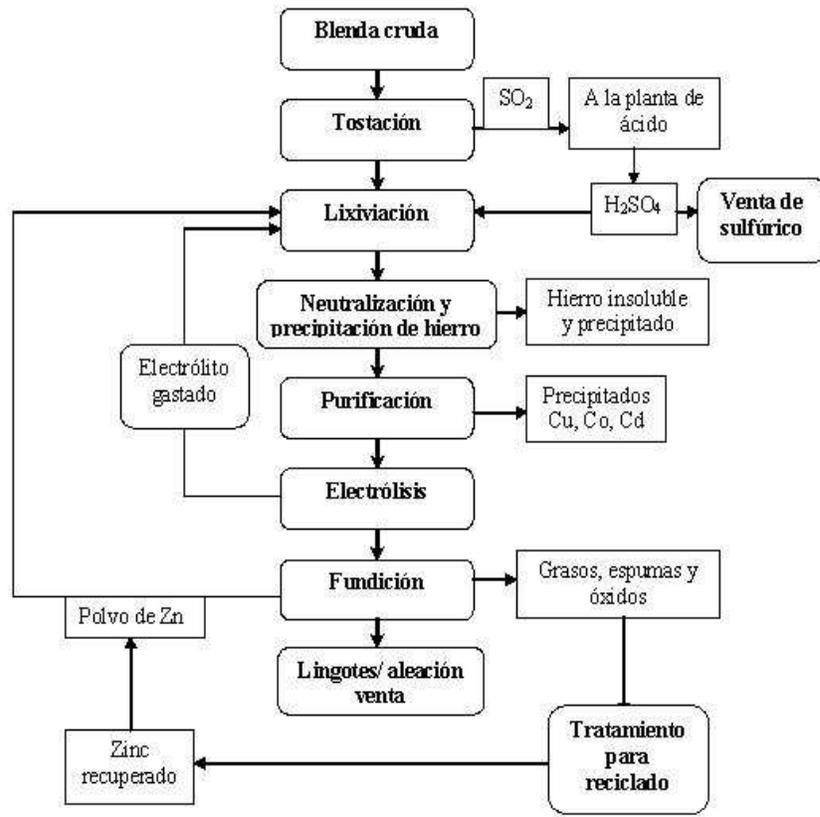


Figura 2-1: Diagrama de flujo simplificado del proceso hidrometalúrgico del zinc.

2.2. Procesos de eliminación de hierro

En las últimas décadas se han utilizado tres procesos para eliminar el hierro de los circuitos de lixiviación del zinc. Estos son los procesos de precipitación de hematita, goethita y jarosita.

2.2.1. Precipitación de Goethita

En Balen (Bélgica) la compañía Vieille Montagne S.A. (Societe de la Vieille Montagne, 1968) [9], desarrolló un método para la precipitación del hierro de la disolución de zinc. Este método involucra al hierro procedente del ataque ácido que se reduce al estado

ferroso por la adición de concentrado de blenda. Esta disolución se reoxida a $95^{\circ}C$ y pH 4, por medio de aire u oxígeno, precipitando el mineral sintético $FeO(OH)$ (goethita).

Este proceso de separación está perfectamente desarrollado a nivel industrial con una aplicación del 29% en las plantas de zinc a nivel mundial [3], aunque su implantación no es tan amplia como el proceso de la jarosita. Tiene, sin embargo, claras ventajas en cuanto a volumen de residuos pues de acuerdo con la fórmula, la goethita contiene 21% de hierro, 3% de zinc, 1% de plomo, 0.01% de cadmio y 0.2% de arsénico.

No obstante, los productos contienen pequeñas cantidades de zinc y variables cantidades de metales pesados por lo que su deposición ha de ser controlada. Dichos residuos se pueden tratar vía pirometalurgia para obtener óxido de hierro el cual puede utilizarse en la industria siderúrgica. Sin embargo, con un alto costo de inversión, por lo que la obtención de goethita no representa ningún beneficio para la industria.

2.2.2. Precipitación directa de Hematita

Por otro lado, la compañía japonesa Dowa M. instaló en Arika, Japón, otro método dirigido a un mejor control medioambiental, la precipitación directa de hematita, utilizada también por la compañía alemana Ruhr-Zink en Datteln, [9]. La planta japonesa propuso un tratamiento de lixiviación del residuo procedente de esta etapa, en la cual se utilizan autoclaves de acero inoxidable de gran capacidad, con un total de 880 metros de longitud (20 de 44 metros cada una) con temperaturas de operación que van de 170 a $200^{\circ}C$, con la inyección de vapor de agua y dióxido de azufre en la disolución, a una presión de dos atmósferas. Primeramente se precipita el cobre con sulfuro de hidrógeno. La disolución se neutraliza con cal, para eliminar sulfato como yeso, y a pH 5 se precipitan los metales presentes incluyendo el germanio y el arsénico. Posteriormente, en un autoclave de titanio, se procede a la oxidación, a alta temperatura y presión, precipitando un mineral artificial de hierro, hematita. Finalmente en las dos últimas autoclaves es necesario enfriar la solución a $50^{\circ}C$ con el paso de agua. Este precipitado llega a tener una concentración de 70% de hierro [3].

Sin embargo, este proceso fue abandonado por la mayoría de las empresas por ser una técnica compleja que requiere condiciones de alto costo de operación y por ser un procedimiento económicamente pobre. Debido a que la hematita obtenida industrialmente tiene un costo de 25 dólares por tonelada de zinc un precio muy por arriba del costo en la obtención de la goethita. Por tal motivo este proceso se aplicó un 1% en las plantas de zinc a nivel mundial.

2.2.3. Precipitación de Jarosita

La Compañía Asturiana de Zinc S.A., junto con dos compañías extranjeras, una noruega: Norzink A.S., y otra australiana: Electrolytic Zinc Company of Australia [9], demostraron que el hierro podía separarse muy bien de la solución como un precipitado llamado jarosita, donde se tiene la ventaja de ser un proceso eficiente, relativamente barato y fácil de aplicar.

La jarosita es un compuesto que se precipita como $X[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$. Donde X puede ser los siguientes cationes: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Rb^+ , Pb_2^+ , H_3O^+ y H^+ . La precipitación como tal se consigue entre 80 y 100°C, con la adición de un metal alcalino o iones amonio y con control de la acidez entre 1 y 1.5 de pH.

En la Planta de Zinc de Peñoles, Torreón Coahuila [10], una vez que el hierro ha sido precipitado como jarosita, se neutraliza adicionando hidróxido de calcio en una proporción de 12 a 15% en peso de jarosita seca. Después los residuos son transportados hacia los depósitos a una distancia de 2 km y compactados en un 80 a 90%.

Con la precipitación de la jarosita se elimina el hierro contenido en los licores de lixiviación, recuperado la disolución del zinc alrededor de un 96-98% aumentando, así, la recuperación de zinc del mineral. Sin embargo, se producen hasta 400 kg de jarosita por tonelada de zinc [11], por lo que su producción es de gran volumen y requiere de una gran capacidad de almacenaje. Tradicionalmente, las empresas de zinc lo almacenan en presas, balsas, depósitos aislados del entorno para utilizarlo como material de relleno o simplemente se apila. Se tienen evidencias cada vez mayores de que las condiciones

atmosféricas afectan a la estabilidad de la jarosita [12], debido a sus propiedades de adsorción y retención de agua, se hace un material inestable que produce una eliminación de los metales solubles ocasionando problemas ecológicos. Esto da como resultado un producto peligroso por su alto poder contaminante.

Aunque este precipitado se lave numerosas veces, siempre acarrea sustancias perjudiciales para el medio ambiente, dado que la jarosita presenta contenidos de elementos como 0.21 % de arsénico, 0.09 % de cadmio, 4.7 % de plomo [12] y otros en menor cantidad como Ga, Ge, Sb, Tl, pero también contiene valores que no son aprovechados, como plata (166 *g/ton*), zinc (5.7 %) y el propio hierro (25-34 %). En especial, se tiene una gran preocupación en el ámbito ambiental, ya que el 51 % de las plantas productoras utilizan el proceso de precipitación de la jarosita.

2.3. Despojo Galvánico

El despojo galvánico es una técnica novedosa que permite eliminar el hierro del proceso hidrometalúrgico del zinc en forma de solución concentrada de hierro. Esta técnica es similar a la extracción por disolventes en el sentido que involucra dos pasos: el cargado de la fase orgánica con la especie deseada para posteriormente despojarla a una solución acuosa.

Esta última etapa llamada despojo incluye, además de la transferencia de masa en fase orgánica y acuosa, una reacción oxido-reducción (electroquímica), la cual favorece y controla el despojo galvánico. Cuando la reacción oxido-reducción ocurre simultáneamente con el despojo se dice que es un despojo galvánico simultáneo. Por lo contrario, cuando la reacción oxido-reducción y la del despojo se realizan en etapas o reactores distintos se denomina despojo galvánico separado [4].

Una de las ventajas de este proceso es que brinda la capacidad de separar especies que no son capaces de despojarse por la extracción por solventes común. En el caso particular esta técnica puede eliminar el hierro contenido en el electrolito impuro de zinc.

Mediante un sistema de flujo continuo con una recirculación de la fase orgánica y la disolución despojante, se obtiene una solución concentrada de cloruro ferroso y finalmente se lleva a cabo la cristalización de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ un paso intermedio entre el despojo y antes de la Piroconversión. Por lo tanto el despojo galvánico es capaz de producir una solución acuosa concentrada de hierro de la cual se generaran cristales de cloruro ferroso.

2.4. Piroconversión

La Piroconversión es el proceso por medio del cual se convierte una sal en otro compuesto a altas temperaturas. En este caso se considera la piroconversión de cristales de cloruro ferroso obtenidos de la cristalización por medio de la solución de cloruro ferroso concentrada, que es generada en el despojo galvánico.

La hematita obtenida por este proceso el cual involucra una oxidación con aire en un ambiente húmedo, presenta el más alto contenido de hierro en comparación con los otros precipitados; además de contener un bajo nivel de impurezas. El producto principal de la piroconversión del cloruro es hematita sólida en forma de micropartículas sueltas con diámetros de 1 a 10 μm y como subproductos HCl . Tanto la termodinámica del proceso como la cinética de este se continúan estudiando, sin embargo, los resultados que se han obtenido en los diferentes trabajos [6], [11], [5] permiten vislumbrar grandes avances así como la bondad de su uso principalmente cuando se acopla al despojo galvánico y se integran al proceso hidrometalúrgico del zinc. La obtención de un producto como la hematita no tiene un gran valor comercial pero cuenta con el mercado más consumidor grande de hierro dentro de la industria metalúrgica, la producción de acero.

La Figura 2-2 muestra el diagrama de flujo para la eliminación del hierro en los procesos hidrometalúrgicos por medio del despojo galvánico seguido de la piroconversión.

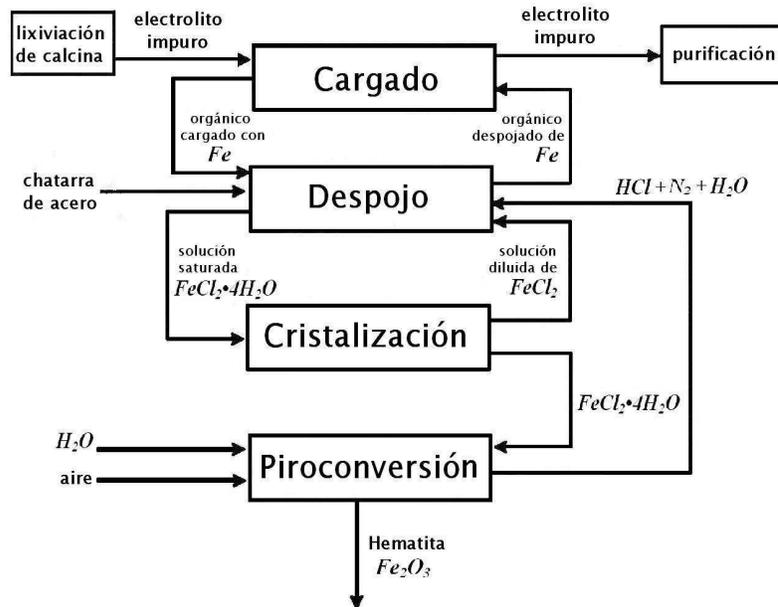


Figura 2-2: Diagrama de flujo para eliminar el hierro en el proceso hidrometalúrgico del zinc y producir hematita de alta pureza.

2.5. Modelos físicos y modelos matemáticos

Un modelo es una abstracción formal de un sistema o proceso, que se acerca a la realidad, una representación necesariamente imperfecta de ésta. Su principal objetivo es poder aplicarlos para la solución de problemas específicos. Esto ha demostrado ser una herramienta muy eficaz para fines de diagnóstico, tales como la solución de problemas, la mejora de procesos, su optimización y el desarrollo de nuevos procesos [13].

Se entiende por modelo físico aquel que trata de reproducir fenómenos mediante escenarios físicos simplificados considerando los principios de similitud térmicos, hidrodinámicos o másicos y representar de una manera realista el sistema o algún aspecto particular de un proceso. Su objetivo es descubrir las leyes que gobiernan el comportamiento de los sistemas.

Se considera un modelo matemático como el conjunto de ecuaciones algebraicas o

ecuaciones diferenciales que cuantitativamente representa un proceso, o algún aspecto de interés dentro de un proceso. Se entiende por representación matemática la formulación en términos analíticos y lógicos del fenómeno que se quiere simular, o sea que se concibe la matemática en su más amplia acepción aunque incluye tanto la matemática continua como la lógica matemática, teorías de optimización entre otros aspectos.

Los principales usos de los modelos matemáticos consisten en mejorar la comprensión general del comportamiento de un proceso y las interrelaciones entre las principales variables. También, desempeñan estudios sobre el efecto de variables y con esto proporcionar un medio para optimizar el proceso. Puede ayudar en la evaluación y la planificación de la planta de ensayos e inclusive evaluar la viabilidad de un proceso. Es útil en la planificación de experimentos de laboratorio y a escala.

Los modelos matemáticos pueden clasificarse como:

1. Modelo matemático teórico se desarrolla a partir de leyes físicas básicas, con un mínimo de error o de un ajuste empírico. Es posible construirlos al hacer una representación matemática cuantitativa del proceso. Estas representaciones están conformadas por ecuaciones diferenciales parciales, que junto con las condiciones de frontera, tienen que ser resueltas numéricamente.
2. Modelo matemático semi-empírico se desarrollan con base a las leyes físicas, pero contienen dentro de la representación del sistema cierta cantidad de empirismo debido a que algunos de los datos no existen o se debe a la complejidad de las ecuaciones que son difíciles de resolver. La gran mayoría de los modelos matemáticos utilizados entran en esta categoría.
3. Modelo matemático de entrada-salida tipo caja negra son modelos que no están basados sobre leyes físicas, sino que representan una total relación empírica entre las principales variables de proceso.

Para seleccionar cual modelo matemático debe emplearse para resolver un determinado problema, las características del mismo problema indican cual es más conveniente

de usar, así como conocer los factores o recursos disponibles, pues en algunos casos es conveniente inclinarse por uno de los tres enfoques debido a la experiencia y facilidad que se tiene.

Un modelo mecanístico es aquel que considera el hecho de que un determinado transporte o mecanismo de reacción ha sido postulado para sobre este desarrollar el modelo, los modelos teórico y semi-empírico se consideran mecanísticos. [14]

Dependiendo del problema que se desee resolver, el desarrollo de estos modelos mecanísticos se basa en el establecimiento de balances sobre (a) Un elemento de volumen infinitesimal en el cual se obtendrán ecuaciones diferenciales complejas, (b) un volumen de control diferencial que dará ecuaciones diferenciales más simples y (c) un balance macroscópico que da lugar a ecuaciones algebraicas o simples relaciones diferenciales.

2.6. Verificación y Validación

Una de las tareas más importantes y difíciles a las que se debe enfrentar un modelo es su validación y su verificación. Se entiende por validación al proceso de comparar las predicciones del modelo con el comportamiento del fenómeno, básicamente es comparar la ejecución del modelo con la realidad. El proceso de comparar el código del programa con el modelo para garantizar que el código es una implementación correcta del modelo se conoce como Verificación. Esta enfoca la consistencia interna de un modelo, mientras que la validación se relaciona con la correspondencia entre el modelo y la realidad. De forma más sencilla, la verificación comprueba que la implementación del modelo de simulación (programa) corresponde al modelo, mientras que la validación comprueba que el modelo corresponde con la realidad [15].

Cada modelo se valida respecto a sus objetivos. No se puede decir que un modelo válido para un propósito lo tenga que ser necesariamente para otros. La validación supone, a menudo, una comparación del mismo aspecto del modelo frente a los datos del mundo real. Su objetivo es producir un modelo que represente el comportamiento de un sistema

lo suficientemente próximo como para que este pueda sustituir al sistema con el objetivo de experimentar determinados aspectos del mismo así como aumentar la credibilidad de los resultados proporcionados.

Algunos de los métodos para la verificación de un modelo implican la comprobación del código, otro involucra comprobaciones visuales al ejecutar el modelo y ver cómo se comporta, así mismo, colocar interactivamente determinadas condiciones para forzar que se produzcan ciertos eventos y con esto crear condiciones extremas, para comprobar que el modelo se comporta de la forma esperada [15].

En realidad, más que intentar demostrar que un modelo es correcto lo que se hace es probar si el modelo es impreciso o incorrecto. Cuantas más pruebas experimentales se realicen sin poder probar que el modelo es incorrecto más confianza se tendrá en el mismo. Por lo que el objetivo de la validación y de la verificación es aumentar la confianza de las predicciones del modelo.

2.7. Hipótesis del estado cuasiestable

Se entiende por estado cuasiestacionario un sistema másico, aquel donde la reacción forma un plano o una intercara de reacción, y la velocidad del componente, que permite el desarrollo de la reacción, es de mayor magnitud que la velocidad de la intercara. Suponiendo que el componente reaccionante (fluido) al llegar a la superficie del sólido (partícula) reacciona inmediatamente, se forma un plano de reacción (una superficie sólida o la que está en contacto con el fluido), conforme la partícula reacciona este plano se va desplazando. De aquí que este movimiento exprese la velocidad de avance de la intercara mientras la velocidad del componente se interpreta como la velocidad del oxígeno para hacer contacto con la superficie. Lo anterior permite aplicar dos pasos para implementarlo en el desarrollo del modelo.

El primer paso consiste en aplicar una percepción microscópica del sistema, por ejemplo resolviendo la ecuación de continuidad en estado estable para el componente de in-

terés, en la región donde se presenta el gradiente de concentración y ocurre su transporte. De esta manera se trata de deducir una ecuación que refleja la diferencia de concentraciones, esta se puede realizar mediante un balance diferencial para expresar la velocidad del flujo del componente reaccionante en forma del flux del componente de interés y que involucra la fuerza motriz. Esta fuerza suele ser la diferencia entre concentraciones en el seno del gas y en plano de reacción.

El segundo paso consiste en aplicar una percepción macroscópica en otra región del sistema y en utilizar el flux obtenido en el primer paso para definir una entrada, salida o una generación en la ecuación general de balance. Es importante definir de manera correcta la acumulación del componente en el balance de materia y mantener una homogeneidad dimensional.

2.8. Mecanismo controlante

En un sistema se pueden distinguir diferentes pasos, etapas o mecanismos de transferencia. Todas las etapas no tienen porque ofrecer la misma resistencia a la transferencia. Cuanto mayor es la resistencia que presenta una etapa o mecanismo, mayor es el gradiente de concentración a través de la misma. En general, el mecanismo controlante se refiere a la etapa de transferencia que ofrece la mayor resistencia. Si comparativamente las otras etapas ofrecen una menor resistencia, la ecuación de velocidad puede escribirse en función del mecanismo controlante únicamente [16].

2.9. Determinación del régimen de flujo de un fluido

La importancia de analizar el comportamiento de los gases reaccionantes en un sistema sólido-fluido se debe a que la piroconversión está influenciada por el régimen del fluido que se pone a reaccionar con el cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. El sistema está compuesto por un sólido en contacto con un gas, entonces el fluido (corriente de gas) es la fase involucrada

debido a que se pone en contacto con el sólido para iniciar la reacción.

2.9.1. Flujo en un tubo

Primeramente, se debe conocer el comportamiento del fluido o la corriente de gas dentro del tubo vacío. Por lo que los mecanismos que intervienen para este problema son:

Flujo laminar, el mecanismo de transporte es exclusivamente molecular. El perfil de velocidades tiene forma parabólica, donde la velocidad máxima se encuentra en el eje del tubo y la velocidad es igual a cero sobre la pared del tubo.

Flujo turbulento, el movimiento del fluido se da en forma desordenada, las partículas se mueven al azar, sus trayectorias se encuentran formando pequeños remolinos. Debido a esto, la trayectoria de una partícula se puede predecir hasta una cierta escala, pero aun así resulta ser impredecible.

Para determinar que mecanismo está involucrado, en el transporte de momentum existe un parámetro de distinción para saber si el fluido se comporta de manera laminar o turbulenta. Esto se discierne usando el número de Reynolds, el cual es un número adimensional que relaciona las fuerzas inerciales entre las fuerzas viscosas. Se define como:

$$N_{Re} = \frac{du\rho}{\mu} \quad (2.1)$$

Para un fluido cualquiera que circula en un tubo redondo, d simboliza el diámetro del tubo, u la velocidad del fluido, ρ la densidad del fluido y μ la viscosidad. Los regimenes que se establecen [17] son:

1. $N_{Re} \leq 2100$. El flujo se mantiene estacionario, e interactúa con base a esfuerzos tangenciales y es flujo laminar.
2. $2100 \leq N_{Re,p} \leq 4000$. Este régimen se denomina de transición.
3. $N_{Re,p} \geq 4000$. Este régimen es caracterizado por un movimiento desordenado, no

estacionario y tridimensional. Flujo turbulento.

En la Figura 2-3 se observa el perfil de velocidad en un flujo laminar, de transición y turbulento.

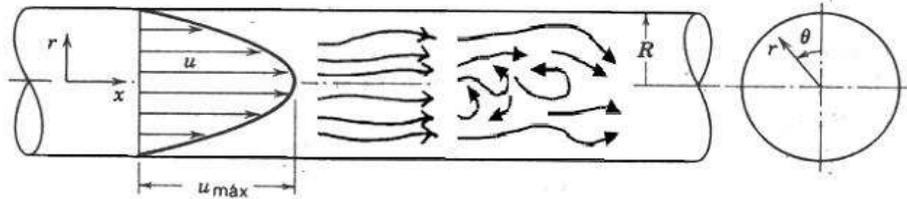


Figura 2-3: Perfil de velocidades para un fluido en condiciones: laminar, de transición y turbulento.

Determinando este parámetro se puede estimar si el fluido se comporta de manera laminar o turbulenta, dentro del tubo de cuarzo. No obstante esto depende de la fineza de la experimentación.

2.9.2. Flujo alrededor de una esfera

Un sistema que implica la presencia de un sólido dentro de un tubo requiere de tener el conocimiento del perfil de velocidades alrededor del sólido y ver como se ve afectado la interacción sólido-fluido. En la literatura [18], se reportan estudios sobre la interacción de un sólido esférico. En casos generales es conveniente evaluar el número de Reynolds de la partícula que se define como:

$$N_{Re,p} = \frac{2Rou_b\rho}{\mu} \quad (2.2)$$

Donde u_b es la velocidad relativa del fluido con respecto a la partícula y corresponde a la velocidad del seno del fluido.

El valor de $N_{Re,p}$ puede dividirse en 4 regiones donde también es posible determinar el coeficiente de arrastre que es una función del número de Reynolds de la partícula [18].

Este coeficiente denota cuando la fuerza de arrastre (Cd) es de interés, lo cual ocurre cuando la partícula y el fluido se encuentran en movimiento. Estas regiones son:

1. $10^{-3} \leq N_{Re,p} \leq 2$. Se considera un flujo reptante o región de la ley de Stokes donde el coeficiente de arrastre es: $Cd = \frac{24}{N_{Re,p}}$
2. $2 \leq N_{Re,p} \leq 500$. Región intermedia.
3. $500 \leq N_{Re,p} \leq 210^5$. Región de la ley de Newton donde: $Cd \approx 0.44$.
4. $N_{Re,p} \geq 210^5$. Región donde el coeficiente de de arrastre tiene un valor bajo de 0.09.

Para poder determinar la región en la que se desarrolla el flujo de fluidos en el sistema sólido-fluido es necesario evaluar el $N_{Re,p}$ del sistema. Por lo que es importante conocer el valor de la viscosidad de la mezcla de los gases, la densidad de la partícula, el diámetro de la partícula, la velocidad relativa del fluido y el diámetro del tubo por donde pasa el fluido.

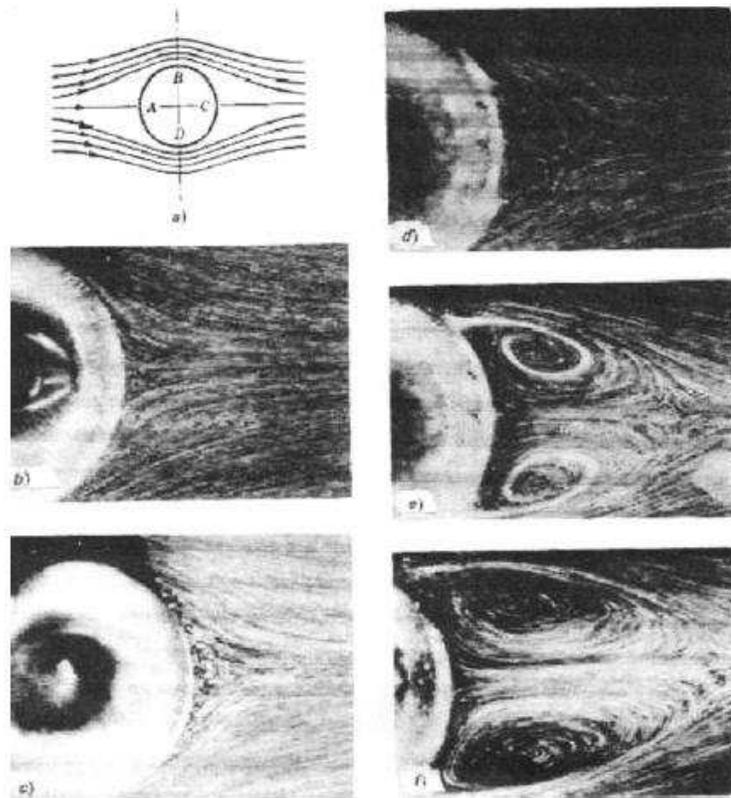


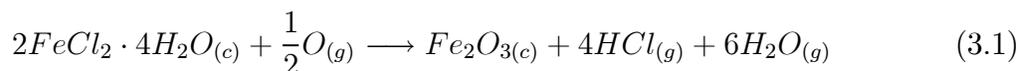
Figura 2-4: Líneas de corriente para un fluido que fluye junto a una esfera a), b) patrón simétrico de líneas de corriente a bajos números de Reynolds; c) distorsión inicial del patrón del flujo para números de Reynolds moderado, d) separación en la región de la ley de Newton, e), f) la separación de la capa límite, está se mueve hacia delante para números muy grandes de Reynolds.

Capítulo 3

Desarrollo del modelo

3.1. Análisis termodinámico de la piroconversión

El proceso de piroconversión ha sido termodinámicamente estudiado y se han publicado algunos resultados experimentales [5],[19]. Los análisis termodinámicos efectuados predicen los diferentes óxidos de hierro que se producen así como los posibles compuestos que se podrían formarse en un rango de temperatura de 100 a 1000°C. Inclusive, se ha demostrado que el proceso es espontáneo, endotérmico y eficiente. Experimentalmente, se obtuvieron micropartículas de óxido de hierro, [19]; De donde, la reacción química propuesta para describir el proceso de la conversión es:



3.2. Análisis de la Piroconversión

Aplicando la metodología del análisis de los procesos sobre el dispositivo experimental, se puede definir el sistema bajo estudio como la región del tubo de cuarzo donde se tiene un cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en contacto con la corriente de aire y vapor de agua. La Figura 3-1 muestra un sistema sólido-fluido, donde el sólido es el cristal del cloruro mientras

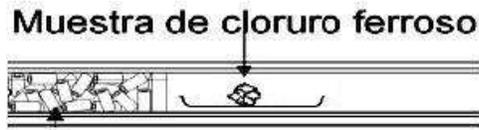


Figura 3-1: Sistema bajo estudio.

que el fluido es la corriente de aire y vapor de agua mezclados. Para tener una mejor percepción de lo que ocurre durante la piroconversión, es conveniente considerar una partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. De este modo para el esquema del sistema, el cual se ilustra con la Figura 3-2, se propone que una partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ al estar en contacto con el oxígeno, la superficie de la partícula se va deshidratando y oxidando de manera que se forman micropartículas de hematita, las cuales se desprenden del trozo de cloruro por lo que la partícula decrece de tamaño con el tiempo.



Figura 3-2: Comportamiento de la partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a diferentes tiempos de reacción.

La reacción que describe la piroconversión es del tipo heterogéneo, éste se caracteriza por darse en dos o más fases, en el que regularmente se controla por la rapidez de la reacción química o por la transferencia de masa de los diversos reactantes hacia la

superficie de contacto de las dos fases. De acuerdo a la reacción y debido a que interviene el fluido (gas reaccionante) que ha de transportarse a través de la fase fluida hasta la superficie del sólido. Si el sólido es de tipo poroso, este ha de difundir hacia el interior de la partícula. El gas reaccionante estará en contacto sobre la superficie activa y se transformará químicamente en el producto, el cual posteriormente, difundirá al exterior de la partícula. Es evidente que en el sistema heterogéneo como el que se concibe, la conversión del cristal a hematita depende de ya sea de uno o de varias etapas que se desarrollan consecutivamente.

En el proceso de la piroconversión se descartan los mecanismos de transporte de energía, ya que no limitan al proceso como sí lo hace el transporte de masa. Y el mecanismo más relevante como la convección que se puede originar por la corriente de gas circundante hacia el plano de reacción está regido por la dinámica del fluido.

3.2.1. Mecanismos de transporte de Masa

Para el problema de la conversión, los mecanismos participantes de transporte de masa son:

1. Transporte de oxígeno del seno del gas hasta el plano de reacción en la intercara sólido-gas a través de la película gaseosa que rodea a la partícula.
2. Reacción química heterogénea, la cual ocurre en la intercara sólido-fluido, ver reacción 3.1, página 21.
3. Transporte del vapor de agua generado por la reacción desde el plano de reacción hasta el seno del gas, generando la película gaseosa a través de la cual ocurre el transporte de masa.
4. Transporte de vapor de HCl generado por la reacción desde el plano de reacción hasta el seno del gas, generando la película gaseosa a través de la cual ocurre el transporte de masa.

A partir de la experimentación se sabe que el producto sólido (hematita) se desprende del cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Por lo tanto no existe una capa de producto sólido, por consiguiente la difusión a través de una capa de producto no puede ser el mecanismo controlante.

De aquí que los posibles mecanismos controlantes son la reacción química heterogénea y la difusión a través de la película gaseosa. No se ha demostrado que la reacción química es instantánea, por lo que esta puede considerarse un mecanismo controlante en la transformación a hematita. Por otro lado, dado que la partícula está en un reactor donde se hace pasar una corriente de gas, la velocidad superficial del gas en la superficie de la partícula es baja. Esto provoca que el espesor de la película formada alrededor de la partícula sea considerablemente importante y quizá pueda convertir a este transporte en el mecanismo controlante de la transformación del cloruro. Además, examinando la reacción de piroconversión 3.1, de la página 21 se puede ver que se producen alrededor de 20 moles de gas (vapor de agua y HCl), que se desprenden de cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ por cada mol de O_2 . De esta forma los productos gaseosos forman una película alrededor de la partícula, la cual limita el transporte de oxígeno hacia el plano de reacción. Por lo tanto, se puede especular que el mecanismo controlante puede ser la difusión de oxígeno a través de la película de gas que rodea la partícula de cloruro como se ilustra en la Figura 3-3.

De esta manera el fenómeno más influyente en la piroconversión es el transporte de masa. De aquí que se tienen dos posibles mecanismos controlantes: el avance de la reacción química y la difusión en la película gaseosa. Como se demuestra y se justifica más adelante, el mecanismo controlante es el transporte de oxígeno a través de una película de gas que se forma debido a los gases generados por la reacción (HCl , H_2O) y por el gas estancado (N_2). Ahora el modelo se desarrolla para determinar la conversión del cristal de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo.

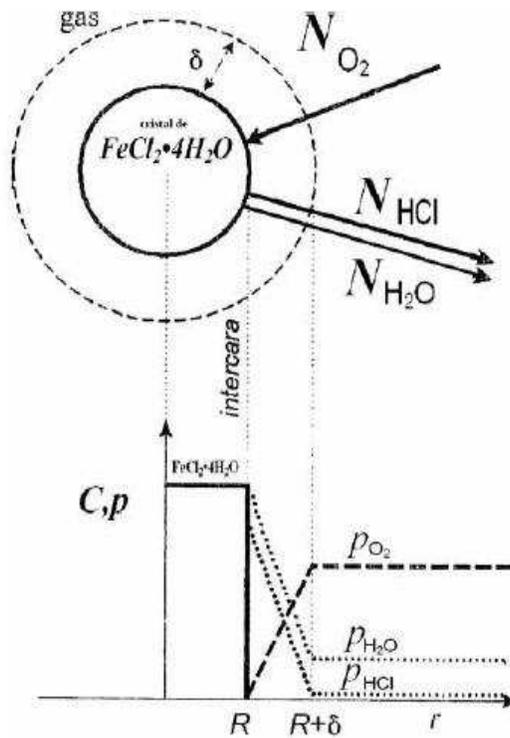


Figura 3-3: Esquema de la sección transversal de una partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en contacto con la corriente de gas donde se muestran los mecanismos de transporte de masa y los perfiles de concentración.

3.2.2. Simplificaciones y consideraciones para el modelo de la piroconversión

Para el desarrollo del modelo es necesario tomar un conjunto de simplificaciones y suposiciones que permitan describir al proceso de un modo aceptable. Además estas deben ayudar a desarrollar ecuaciones que puedan ser resueltas ya sea de forma exacta o de forma numérica. Las simplificaciones utilizadas para el desarrollo del modelo son:

1. Las partículas de cloruro tiene una forma irregular, por lo que su forma se aproxima más a una esfera que a un cubo o a otra geometría y como es necesario seleccionar un sistema de referencia que represente de la mejor manera los cristales de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Para el sistema de referencia se consideran coordenadas esféricas

que expresan de la mejor manera los vectores perpendiculares a la superficie de la partícula.

2. La película gaseosa rodea perfectamente a la partícula y debido a que la reacción se lleva a cabo exclusivamente en la superficie de la partícula, se descartan los gradientes en dirección tangencial o azimutal y solo se considera el transporte en dirección radial.
3. El cristal del cloruro ferroso es una partícula compacta. Aunque los cristales de cloruro son masivos y presentan frecuentes maclas, estas no generan poros, grietas ni defectos que puedan producir porosidad.
4. Se tiene una velocidad de reacción tal que se promueve la formación de un plano de reacción en la superficie de la partícula, en preferencia a una zona de reacción.
5. Se considera como mecanismo controlante la difusión del oxígeno a través de la película de gas que se genera sobre el plano de reacción. Puesto que la reacción se lleva a cabo en la superficie del cristal, las cantidades molares de gas producen una película alrededor de la partícula, dado a que se producen aproximadamente 20 moles de gas como producto por cada mol de O_2 . Esto ocurre cuando se pone en contacto con media mol de cloruro.
6. Se supone un sistema cuasiestable, para modelar el fenómeno de la piroconversión dado que se puede afirmar que la velocidad del transporte del oxígeno es mayor a la velocidad del avance del plano de reacción.
7. La disminución del tamaño de la partícula no afecta considerablemente la dinámica del fluido. Por lo que la película difusiva que se genera en la superficie de la partícula mantiene un espesor constante mientras esta reacciona.
8. Es necesario resolver la ecuación de continuidad para el oxígeno y de ahí obtener un flujo. Razón por la cual es forzoso conocer el espesor de la capa difusiva y dado

que este valor se desconoce, es necesario estimar el flux de oxígeno. De una forma alternativa una relación que permite simplificar el cálculo de transporte de masa y es muy utilizada para definir el flux se expresa de la siguiente manera:

$$N_A = k_g [C_{As} - C_{Ac}] \quad (3.2)$$

Esta expresión define el flux como una función del gradiente de concentraciones, considerando el coeficiente de transporte de masa. Con base en no conocer el espesor de la capa límite generada por los gases. La dinámica del fluido y la transferencia de masa de oxígeno a través de la película gaseosa se pueden evaluar mediante el coeficiente de transporte de masa.

9. El coeficiente de transferencia de masa está en función de la geometría del sistema, de la velocidad y propiedades del fluido. Para determinar el coeficiente de transferencia de masa (k_g), se toma en cuenta una correlación propuesta por Froessling [20]. Esta se obtiene a partir de mediciones prácticas de transferencia de masa. Y se aplica por lo general, en partículas donde existe resistencia de transporte de masa a partir de un fluido.

$$\frac{k_g d_p}{\check{D}} = 2 + 0.6 \left(\frac{\mu}{\rho \check{D}} \right)^{1/3} \left(\frac{d_p u \rho}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

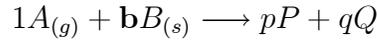
10. Se considera que el sistema sólido-partícula sigue el régimen de Stokes, donde el coeficiente de transporte de masa es similar al inverso del diámetro de partícula, $k_g \sim \frac{1}{d_p}$ para valores bajos de diámetros de partícula d_p y bajas velocidades (u). Entonces k_g se puede expresar como:

$$k_g = \frac{2\check{D}}{d_p} = \frac{\check{D}}{R} \quad (3.4)$$

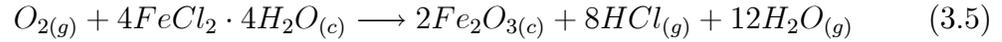
Donde \check{D} es el coeficiente de difusión, y R el radio de la partícula.

11. Se sigue la estequiometría derivada de la reacción química ecuación 3.1, página 21. Por medio de la cual se establecen relaciones para conocer las velocidades de transporte de los compuestos de interés.

Por lo tanto al considerar la reacción 3.1, página 21, se puede expresar de la siguiente manera:



Donde A corresponde al gas (O_2) que se pone en contacto con el sólido B ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) para formar los productos P y Q ($Fe_2O_{3(c)}$, $HCl_{(g)}$, H_2O). Así, la ecuación 3.1 se enuncia como:



Mediante la estequiometría se puede deducir el valor del parámetro \mathbf{b} , el cual se expresa como:

$$\mathbf{b} = \frac{4gmolFeCl_2 \cdot 4H_2O}{1gmolO_2}$$

12. Los gases siguen el comportamiento del gas ideal ya que se requieren determinar propiedades de la mezcla de los gases. Y esta ley es un tanto más precisa cuando más alta sea la temperatura y más baja la presión. Donde las aproximaciones se encuentran dentro del límite del 5% de error.
13. Se considera un sistema isotérmico, debido a que los mecanismos de transporte de energía no limitan la conversión.

3.2.3. Condiciones del sistema.

Las condiciones se establecen mediante un análisis físico del proceso. Se ha mencionado que al poner a reaccionar una partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ con oxígeno, la partícula va reduciendo su tamaño, debido a que el producto de la reacción (Fe_2O_3) se desprende por

su mismo peso. Por lo tanto, físicamente se establece la condición inicial de la reacción: cuando el tiempo es igual a cero, la partícula tiene un radio inicial R_0 , y esto se expresa como:

$$R = R_0, \quad t = 0 \quad (3.6)$$

Conforme el cristal reacciona va disminuyendo su tamaño, la *condición final* se alcanza cuando la partícula reacciona totalmente, así para un tiempo τ , el valor del radio es igual a cero.

$$R = 0, \quad t = \tau \quad (3.7)$$

Las anteriores condiciones se aplican para el inicio y el final de la conversión, pero a un determinado tiempo t la partícula presenta un radio R . Condición temporal:

$$R = R, \quad t = t \quad (3.8)$$

3.3. Modelo para control por transporte en película

Con la simplificación de que el mecanismo controlante es la difusión del oxígeno a través de la película de gas que se genera sobre el plano de reacción, se desarrolla el modelo que permita predecir la conversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a hematita.

3.3.1. Balance Microscópico

Aplicando al sistema una percepción microscópica en la película de gas y que el mecanismo controlante es el transporte de oxígeno. La ecuación 3.2 se reescribe para el oxígeno como:

$$N_{O_2} = k_{gO_2} [C_{O_2s} - C_{O_2c}] \quad (3.9)$$

Donde el gradiente se considera como diferencia de la concentración de oxígeno en el seno de gas C_{O_2s} y la concentración de oxígeno en la intercara C_{O_2c} . Por otro lado, dado

que el oxígeno al llegar a la intercara inmediatamente reacciona y se consume totalmente en el plano de reacción, se considera una concentración nula e igual a cero y sólo se considera la concentración de oxígeno en el seno de gas (C_{O_2s}). De este modo el flux molar de oxígeno queda como:

$$N_{O_2} = k_g [C_{O_2s}] \quad (3.10)$$

Como el coeficiente de transferencia de masa se puede estimar con base en la ecuación 3.4; sustituyendo en la ecuación 3.10, se tiene:

$$N_{O_2} = \frac{\check{D}}{R} C_{O_2s} \quad (3.11)$$

Esta relación define el flux de oxígeno que se da a través de la capa difusiva que rodea a la partícula del cloruro ferroso tetrahidratado.

3.3.2. Balance Macroscópico

En base a lo anterior, se realiza un balance macroscópico molar de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ dentro de la partícula y se hace un balance de materia utilizando la ecuación:

$$E + G = S + Ac \quad (3.12)$$

En esta ecuación se involucran las entradas (E), salidas (S), acumulación (Ac) y generación del cloruro (G); por lo tanto, ahora se evalúan los términos correspondientes.

No hay entradas de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a la partícula,

$$E = 0$$

Tampoco hay salidas de este compuesto en la partícula,

$$S = 0$$

Debido a la reacción existe un consumo de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, por lo tanto, el consumo del cloruro se puede interpretar con la generación. En la medida en que se considere la razón de ganancia o pérdida con el signo apropiado.

Además, teniendo en cuenta la estequiometría se puede relacionar el flux de oxígeno con el consumo de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ utilizando el parámetro \mathbf{b} , de manera que

$$\mathbf{b}N_{O_2} = N_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} \quad (3.13)$$

Introduciendo esta relación estequiométrica en la definición de flux, ecuación 3.11, página 30, se tiene una expresión que expresa el consumo de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en términos de la concentración de oxígeno en el seno del gas.

$$N_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} = \mathbf{b}N_{O_2} = \mathbf{b} \frac{\check{D}}{R} [C_{O_2s}] \quad (3.14)$$

Esta expresión representa el consumo de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, en términos del cociente flujo/área de reacción. Para introducir este flux al balance macroscópico, como un término de generación es necesario multiplicar a este parámetro por el área de la partícula; $4\pi R^2$, así se obtiene la expresión que representa la generación:

$$G = -\mathbf{b} \frac{\check{D}}{R} [C_{O_2s}] (4\pi R^2) \quad (3.15)$$

Por otro lado, la acumulación de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en la partícula se define como:

$$A_c = \frac{d(\text{moles de } FeCl_2 \cdot 4H_2O \text{ en la partícula})}{dt} = \frac{d\left(\frac{\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} V_p}{M_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}}\right)}{dt} \quad (3.16)$$

El volumen de la partícula V_p se puede aproximar al de una esfera, la densidad ($\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}$) y el peso molecular del cloruro ferroso tetrahidratado ($M_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}$) son

constantes e independientes del tiempo. Por lo tanto, la acumulación queda como:

$$Ac = \left(\frac{\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}}{M_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}} \right) \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)}{dt} = \varrho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \quad (3.17)$$

Donde ϱ_B es la densidad molar de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Sustituyendo las expresiones correspondientemente para la generación y la acumulación en el balance, ecuación 3.12 de la página 30, se obtiene:

$$0 + \left(-\mathbf{b} \frac{\check{D}}{R} [C_{As}] 4\pi R^2\right) = 0 + \varrho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \quad (3.18)$$

Simplificando y separando las variables

$$RdR = -\frac{\mathbf{b}\check{D}C_{O_2s}}{\varrho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}} dt \quad (3.19)$$

Integrando la ecuación y aplicando las condiciones inicial y final: (ecuaciones 3.6 y 3.7, página 29)

Se llega a la siguiente expresión:

$$\tau_{dif} = \frac{\varrho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} R_o^2}{2\mathbf{b}C_{O_2s}\check{D}} \quad (3.20)$$

Donde τ_{dif} expresa el tiempo de conversión total.

Ahora, para obtener una expresión en función del tiempo se vuelve a integrar la ecuación 3.19 con las siguientes condiciones final y temporal.

$$\begin{aligned} R &= R, & t &= t \\ R &= 0, & t &= \tau \end{aligned}$$

Se obtiene:

$$t = \frac{\varrho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} R_o^2}{2\mathbf{b}C_{O_2s}\check{D}} \left[1 - \left(\frac{R}{R_o} \right)^2 \right] \quad (3.21)$$

Se sabe que existe una relación entre la fracción convertida y el radio para una esfera la cual está dada por:

$$X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \quad (3.22)$$

Finalmente sustituyendo 3.22 en 3.21, se tiene una expresión que permite determinar el grado de conversión de la partícula del $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en función del tiempo:

$$\frac{t}{\tau_{dif}} = 1 - (1 - X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O})^{2/3} \quad (3.23)$$

Esta expresión coincide con la ecuación (30) mostrada en Levenspiel [21].

Rescribiendo la ecuación en función de la conversión se tiene:

$$X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} = 1 - \left(\frac{-t + \tau_{dif}}{\tau_{dif}} \right)^{3/2} \quad (3.24)$$

Con esto se tiene una ecuación que predice la conversión de la partícula en función del tiempo.

3.4. Modelo para control por reacción química

Inicialmente se planteó que el proceso de la piroconversión presentaba como posibles mecanismos controlantes la reacción química heterogénea y la difusión en la película gaseosa. De una manera similar a como se obtuvo el modelo para la conversión del cloruro ferroso controlado por el mecanismo de difusión en la capa gaseosa se puede obtener una expresión para el mecanismo por reacción química. La expresión resulta ser la ecuación (23) de Levenspiel [21].

La ecuación 3.25 implica que el control por reacción química y se transcribe como:

$$\frac{t}{\tau_{rxn}} = 1 - (1 - X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O})^{1/3} \quad (3.25)$$

Así, el tiempo de conversión total para este mecanismo, τ_{rxn} , se expresa como:

$$\tau_{rxn} = \frac{\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} Ro}{\mathbf{b} k_s C_{O_2s}} \quad (3.26)$$

Al igual que en el primer modelo ρ es la densidad molar del $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, Ro es el radio aproximado del cristal, \mathbf{b} es el coeficiente estequiométrico de la reacción 3.1, página 21, y C_{O_2s} es la concentración del oxígeno en el seno del fluido. La única diferencia es que en esta expresión se presenta k_s , la constante de velocidad de reacción.

3.5. Aplicación de los modelos

Antes de aplicar los modelos matemáticos se requiere determinar ciertos aspectos que los integran. Una vez conocidos estos parámetros como tipo de fluido, viscosidad de la corriente gaseosa, entre otros, se procede a tomar los modelos y evaluarlos para conocer cual de ellos describe la conversión de la partícula en función del tiempo. Esta conversión puede ser evaluada utilizando una hoja de cálculo, introduciendo los valores y expresiones necesarias.

3.5.1. Determinación del régimen de flujo de los gases reaccionantes

Primeramente, se debe conocer el comportamiento de la corriente de gas dentro del tubo y como se ve afectada por la interacción fluido-partícula. Para esto se procedió a evaluar el N_{Re} , para el tubo y el $N_{Re,p}$ para la partícula, por medio de una hoja de cálculo. Para evaluar los números de Reynolds inicialmente se calculan la viscosidad de la mezcla de los gases, la densidad de la corriente de gas y la velocidad del fluido en el tubo vacío y en presencia de la partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Viscosidad de la corriente gaseosa

Para estimar la viscosidad de la corriente de gas se utiliza la teoría de Chapman y Enskog basada en la teoría de Lennard-Jones [22]. Este método sirve para calcular la viscosidad de una mezcla de gas de baja densidad. Los valores para estimar la viscosidad de la corriente de gas requiere del conocimiento de los parámetros de Lennard-Jones (ε/κ), peso molecular del gas (M), diámetro de la molécula (σ), temperatura absoluta en grados Kelvin (T) y la integral de colisión (Ω_μ) que es función de $\kappa T/\varepsilon$. Primeramente se calcula la viscosidad de cada especie y luego la de la mezcla, la fórmula que se utiliza es:

$$\mu = 2.6710^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (3.27)$$

Posteriormente, con las viscosidades de cada especie se utiliza la siguiente ecuación para calcular la viscosidad de la mezcla.

$$\mu_{Mezcla} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n X_j \phi_{ij}} = \frac{X_i \mu_i}{X_i \phi_{ii} + X_j \phi_{ij}} + \frac{X_j \mu_j}{X_i \phi_{ji} + X_j \phi_{jj}} \quad (3.28)$$

Para aplicar esta ecuación, ϕ_{ij} se define como:

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad (3.29)$$

Los símbolos x_i y x_j son las fracciones molares que se calculan como:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (3.30)$$

Y μ_i y μ_j son las viscosidades de las especies de vapor de agua (i) y aire (j). En este caso se considera el aire como un solo componente, para simplificar el cálculo, debido a que la literatura presenta parámetros de Lennard, peso molecular, diámetro de la molécula y la

integral de colisión referidos al aire.

Densidad de la corriente de gas

La densidad de la mezcla de los gases se calcula con base en la suposición de que el gas sigue el modelo del gas ideal. Entonces a partir de la ecuación del gas ideal la densidad se expresa como:

$$\rho_{Mezcla} = \frac{M_{Mezcla}P}{RT} \quad (3.31)$$

El peso molecular del gas se aproxima mediante la siguiente relación:

$$M_{Mezcla} = M_i X_i + M_j X_j \quad (3.32)$$

De la misma manera los valores de X_i y X_j son las fracciones molares, M_i y M_j son las masas moleculares de agua y aire.

Flujo volumínico del fluido

Conociendo los valores de los flujos másicos de entrada en la corriente de aire y vapor de agua es posible conocer los flujos molares a la entrada del reactor aplicando las conversiones pertinentes. Para el aire y el vapor de agua se tiene que:

$$W_{Aire} = \frac{g_{Aire}}{min} * \frac{1gmol_{Aire}}{M_{Aire}} = \frac{n_{aire}}{s} \quad (3.33)$$

$$W_{H_2O} = \frac{g_{H_2O}}{min} * \frac{1gmol_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{n_{agua}}{s} \quad (3.34)$$

Para conocer los moles totales de la mezcla que entran en la corriente de gas por segundo, se suman los moles de agua y aire.

$$\frac{n_{Mezcla}}{s} = \frac{n_{agua}}{s} + \frac{n_{aire}}{s} \quad (3.35)$$

Conociendo el flujo molar que entra en la corriente (n_{Mezcla}/s) es posible estimar el flujo volumínico (V) de acuerdo a la siguiente expresión

$$V = \frac{\frac{n_{Mezcla}}{s} RT}{P} \quad (3.36)$$

Sí el flujo volumínico se divide entre el área normal al flujo se puede conocer la velocidad de la mezcla de los gases.

$$u_{Mezcla} = \frac{V}{A_{transversal}} \quad (3.37)$$

Estimación de la velocidad del gas

Es necesario calcular dos velocidades, la primera es la velocidad del fluido en el tubo sin partículas y la segunda es cuando el tubo contiene la partícula de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Velocidad del tubo en ausencia de partículas Para conocer la velocidad de la mezcla de gases (u_{Mezcla}), el flujo volumínico se divide entre el área transversal del tubo de cuarzo, la velocidad se expresa como:

$$u_{Mezcla} = \frac{V}{A_{tubo}} \quad (3.38)$$

Velocidad del fluido-partícula. El cálculo se hace de manera similar, únicamente cambia el área, la cual se reduce y debido a la presencia de la partícula dentro del tubo ($A_{tubo-partícula}$) esta se define como:

$$A_{tubo-partícula} = A_{tubo} - A_{partícula}$$

Así, la velocidad del fluido considerando la partícula se calcula como:

$$u_{fluido-partícula} = \frac{V}{A_{tubo-partícula}} \quad (3.39)$$

Número de Reynolds para el tubo

Con las velocidades se puede evaluar el comportamiento del gas cuando pasa por el tubo vacío calculando el número de Reynolds mediante la ecuación 2.1.

$$N_{Re} = \frac{2R_{tubo}u_{Mezcla}\rho_{Mezcla}}{\mu_{Mezcla}} \quad (3.40)$$

Número de Reynolds para la partícula

De la misma manera se calcula el número de Reynolds para la partícula con la ecuación 2.2.

$$N_{Re,p} = \frac{2R_{ou\text{-}fluido\text{-}part\acute{u}cula}\rho_{Mezcla}}{\mu_{Mezcla}} \quad (3.41)$$

Con los valores del N_{Re} se puede determinar el régimen del flujo de los gases en el reactor.

3.5.2. Parámetros para evaluar la conversión de la partícula

La ecuación que describe la conversión de la partícula en función del tiempo, involucra la concentración del oxígeno en el seno de la corriente gaseosa en el reactor, el coeficiente de difusión en la corriente gaseosa y el tiempo de conversión total. Estos parámetros se calculan a continuación.

La concentración en el seno del fluido de oxígeno

El cálculo de la concentración en el seno del gas de oxígeno, se considera un comportamiento de gas ideal, por lo tanto, se expresa como:

$$C_{AS} = C_{O_2s} = \frac{PX_{O_2}}{M_{O_2}RT} \quad (3.42)$$

Para calcular la fracción molar es necesario tomar en cuenta las especies de oxígeno, nitrógeno y vapor de agua que se alimentan en la corriente, la fracción molar de oxígeno

se puede obtener con la siguiente ecuación.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^m n_j} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2} + n_{H_2O}} = X_{O_2} \quad (3.43)$$

Y la composición del aire se considera como 79 % de nitrógeno y 21 % de oxígeno.

Coefficiente de difusión de la película de los gases

Se forma una película de los gases alrededor de la partícula debido a la producción de H_2O y HCl , además se considera que el nitrógeno está estancado en el sistema. Estos gases impiden el libre transporte de oxígeno hacia la intercara de reacción; por lo que, resulta necesario calcular el coeficiente de difusión de oxígeno en esta película, el cual se expresa como $\check{D} = D_{O_2-(H_2O, N_2, HCl)}$ y se calcula por medio de una correlación basada en la teoría cinética a baja presión en el sistema.

Considerando que la película está constituida de varios componentes, resulta necesario calcular el coeficiente de difusión binario en esta película, el cual se expresa como:

$$\frac{PD_{AB}}{(p_{cA}p_{cB})^{1/3}(T_{cA}T_{cB})^{5/12}(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B})^{1/2}} = \mathbf{a}\left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}}\right)^{\mathbf{c}} \quad (3.44)$$

Para utilizar esta expresión, las temperaturas, presiones críticas y las constantes \mathbf{a} y \mathbf{c} se toman de la literatura [23],[24],[25].

La ecuación 3.44 sirve para obtener el valor del coeficiente de difusión en un sistema binario D_{AB} , la difusión de A en B . Por lo tanto, en la ecuación 3.44 el subíndice A corresponde a O_2 mientras que el subíndice B corresponde a la mezcla gaseosa de H_2O , N_2 y HCl . El coeficiente de difusión se calcula suponiendo que el oxígeno se difunde con vapor de agua, después con nitrógeno y por último con HCl .

Para el coeficiente de difusión efectivo en sistemas de gases multicomponentes se puede predecir con precisión al extender la ecuación de Stefan-Maxwell[26], para una mezcla estática donde se tiene la siguiente expresión:

$$D_{Am} = \frac{1 - X_A}{n \sum_{j=2} \frac{X_j}{DA_j}} \quad (3.45)$$

La expansión de la ecuación para la difusión del componente a través de una mezcla estática de los gases H_2O , N_2 y HCl pasa a:

$$D_{O_2-(H_2O, N_2, HCl)} = \frac{1 - X_{O_2}}{X_{HCl}/D_{O_2-HCl} + X_{N_2}/D_{O_2-N_2} + X_{H_2O}/D_{O_2-H_2O}} \quad (3.46)$$

Constante de la velocidad de reacción

Se desconoce el valor de esta constante pero se puede evaluar a partir de los resultados experimentales. El valor de k_s se estima mediante la pendiente de la ecuación 3.25 cuando esta se representa como una línea recta de la forma.

$$f(X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}) = mt + a \quad (3.47)$$

Sustituyendo la ecuación 3.26 en 3.25 y linearizando se obtiene:

$$1 - (1 - X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O})^{1/3} = \frac{bk_s C_{O_2s}}{\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} Ro} t \quad (3.48)$$

Con los resultados experimentales se puede construir la gráfica de la ecuación 3.48, para definir la conducta entre $f(X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O})$ y el tiempo, t . Por el método de mínimos cuadrados, se obtienen valores para la pendiente (m) y la ordenada al origen (a). Conociendo la pendiente de la ecuación, que en este caso es el inverso de τ_{rxn} , la constante de velocidad de reacción, k_s , se puede obtener como:

$$k_s = m \frac{\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} Ro}{bC_{O_2s}} \quad (3.49)$$

Utilizando la ecuación 3.49 y los valores de los parámetros ya mencionados también

se puede estimar el tiempo de conversión total para control por este mecanismo τ_{rxn} .

Con el coeficiente de correlación (R^2) es un índice estadístico que mide la relación lineal entre dos variables cuantitativas así, si el valor de R^2 es cercano a 1 indica una posible dependencia total entre las dos variables denominada relación directa, es decir que cuando una de ellas aumenta, la otra también lo hace en idéntica proporción. Este valor de alguna manera sirve para validar las aproximaciones de k_s a diferentes temperaturas; pues con un valor próximo a 1 establece que existe una correlación elevada de los valores experimentales, por lo tanto es necesario conocer el valor de este.

Tiempo de conversión total

Es necesario calcular el tiempo de conversión total para el modelo de difusión en la película gaseosa ecuación 3.20, página 32, así como para el modelo que establece la reacción química como mecanismo controlante ecuación 3.26, página 34. Para su evaluación es necesario conocer el valor de la concentración de oxígeno y para cada uno de los modelos se requiere el valor del coeficiente de difusión y la constante de velocidad de reacción, según sea el caso.

3.5.3. Secuencia de cálculo para las curvas de conversión

Una vez conocidas todas las expresiones necesarias para realizar los cálculos de conversión se procede a aplicar el procedimiento para la obtención de la fracción convertida en función del tiempo, el cual involucra el modelo por difusión en la película gaseosa y el modelo por reacción química. En ambos modelos se componen de dos pasos: el comportamiento del fluido, que es el mismo para los dos casos y la conversión de la partícula, la cual difiere muy poco de un modelo al otro.

Para determinar el régimen del flujo de corriente gaseosa en el reactor se aplican los siguientes pasos.

1. Asignar los valores a las variables requeridas para llevar acabo los cálculos

2. Determinar las fracciones molares de aire y agua (X_i, X_j), los valores de (ϕ_{ij}, ϕ_{ji}) y las viscosidades (μ_i, μ_j) para finalmente aplicar la ecuación 3.28 y conocer μ_{Mezcla} .
3. Con la ecuación 3.32 obtener el peso molecular de la mezcla M_{Mezcla} y después aplicando la ecuación 3.31 determinar el valor de ρ_{Mezcla} .
4. Estimar el flujo volumínico (V) y calcular las áreas de interés A_{tubo} y $A_{partícula}$.
5. Calcular las velocidades para el tubo vacío y para cuando se tiene la partícula.
6. Evaluar los números de Reynolds para el tubo y para la partícula.

Para determinar la conversión de la partícula en función del tiempo, perteneciente al modelo de difusión en la película gaseosa, se siguen los pasos en el orden señalado:

1. Asignar valores a cada uno de los datos que son necesarios para resolver las expresiones.
2. Calcular la fracción mol inicial (X_0) de oxígeno, vapor de agua y nitrógeno en la corriente de gas que se pone en contacto con el cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ antes de que comience la reacción.
3. Calcular la concentración de oxígeno en el seno del fluido.
4. Considerando que la piroconversión se lleva a cabo por medio de la reacción 3.1, página 21, se estiman las moles de las especies de H_2O , HCl , N_2 formados y se recalculan las fracciones mol para cada componente.
5. Calcular el coeficiente de difusión binario para el O_2 difundiendo en H_2O , N_2 y HCl , D_{O_2-HCl} , $D_{O_2-N_2}$ y $D_{O_2-H_2O}$, respectivamente.
6. Evaluar los resultados en la ecuación correspondiente para obtener $D_{O_2-(H_2O, N_2, HCl)}$.
7. Calcular el tiempo de conversión total τ_{dif} , ecuación 3.20, página 32.

8. Finalmente con el valor del tiempo de conversión total evaluar a diferentes valores de t en la expresión 3.24 página 33 para conocer la fracción de conversión.

La secuencia de los cálculos para el modelo de la cinética de reacción es la siguiente:

1. Asignar valores a cada uno de los datos requeridos para resolver las expresiones.
2. Calcular la fracción mol inicial (X_0) de oxígeno en la corriente de gas que se pone en contacto con el cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.
3. Calcular la concentración de oxígeno en el seno del fluido.
4. Con los resultados experimentales [6], más los valores requeridos sustituir en la ecuación 3.48, página 40, y construir graficas con los resultados.
5. Por el método de mínimos cuadrados obtener el valor de la pendiente (m), la ordenada al origen (a) y del coeficiente de correlación (R^2).
6. Sustituir en la ecuación 3.49, página 40 el valor obtenido de la pendiente y los valores necesarios, para obtener k_s .
7. Calcular el tiempo de conversión total τ_{rxn} , ecuación 3.26, página 34.
8. Por último evaluar los datos requeridos y evaluar a diferentes valores de t en la ecuación 3.25, página 33, para conocer la fracción de conversión.

3.5.4. Datos de entrada

Los datos usados para realizar el cálculo de las expresiones se muestran en esta parte. También, se presenta la simbología utilizada para cada propiedad o valor, así como los valores en las unidades que fueron utilizadas.

Datos para determinar el régimen del flujo de los gases reaccionantes

Los valores requeridos para el cálculo de las viscosidades se registran en la Tabla 3.1 y fueron obtenidos de la literatura para vapor de agua y aire [27],[28]. Similarmente, se procedió del mismo modo para el cálculo de la densidad de los gases, la velocidad del fluido, áreas de interés, las cuales se registran en la Tabla 3.2 y se obtuvieron de [19].

Datos	Símbolo	Agua	Aire
Peso molecular	$M(\frac{g}{gmol})$	18.016	28.855
Parámetros de Lennard-Jones	ε/κ	809.1	78.6
Diámetro de la molécula	$\sigma(\text{Å})$	2.641	3.711
Integral de colisión	Ω_μ	1.735	0.840

Tabla 3.1: Datos para calcular la viscosidad de aire y vapor de agua

Datos	Símbolo	Valor
Flujo másico de H_2O	W_{H_2O}	$0.6\frac{g}{min}$
Flujo másico de aire	W_{Aire}	$0.12\frac{g}{min}$
Temperatura	T	$723.15K$
Presión	P	$0.7697atm$
Radio inicial de la partícula	R_o	$0.5cm$
Radio del tubo de cuarzo	R_{tubo}	$2.25cm$
Constante de gas ideal	R	$82.05\frac{cm^3atm}{gmolK}$

Tabla 3.2: Datos usados para la fracción mol de oxígeno.

Datos para los parámetros de conversión de la partícula

Los valores requeridos para la conversión de la partícula se registran en las siguientes Tablas, es importante hacer notar que la temperatura cambia con la sección anterior.

Concentración de oxígeno en el seno del fluido Los datos que se registran en la Tabla 3.3, [19], son los flujos utilizados para obtener los moles, la fracción molar de oxígeno y posteriormente su concentración.

Datos	Símbolo	Valor
Flujo másico de H_2O	W_{H_2O}	$0.6 \frac{g}{min}$
Flujo másico de Aire	W_{Aire}	$0.12 \frac{g}{min}$
Temperatura	T	$673.15K$
Presión	P	$0.7697atm$
Masa molecular O_2	M_{O_2}	$32 \frac{g}{gmol}$
Constante de gas ideal	R	$82.05 \frac{cm^3 atm}{gmol K}$

Tabla 3.3: Datos requeridos para la fracción mol y la concentración de oxígeno.

Coefficiente de difusión del oxígeno en la película de los gases Los datos requeridos para las ecuaciones 3.44 y 3.46 se registran en la Tabla 3.4.

Datos	Símbolo	Valor
Constante de mezcla binaria no polar	a	$3.64 * 10^{-4}$
Constante de mezcla binaria no polar	c	2.334
Temperatura crítica de O_2	T_c	154.35
Presión crítica de O_2	p_c	49.7
Masa molecular N_2	M_{N_2}	$28.02 \frac{g}{gmol}$
Temperatura crítica de N_2	T_c	126.05
Presión crítica de N_2	p_c	33.5
Masa molecular H_2O	M_{H_2O}	$18.016 \frac{g}{gmol}$
Temperatura crítica de H_2O	T_c	647.55
Presión crítica de H_2O	p_c	219.5
Masa molecular HCl	M_{HCl}	$36.458 \frac{g}{gmol}$
Temperatura crítica de HCl	T_c	324.15
Presión crítica de HCl	p_c	81.58

Tabla 3.4: Datos para el Coeficiente de difusión de oxígeno en la película de gas.

Constante de la velocidad de reacción Los resultados experimentales son tomados de [6], y se presentan en el capítulo de resultados en la Tabla 5.3, página 61.

Los valores para estimar las constantes de velocidad de reacción $\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}$, Ro y b se toman de la Tabla 3.5. Con las ecuaciones 3.42 y 3.43, página 39 se calculó C_{O_2s} para cada temperatura utilizando los flujos de aire y vapor indicados en las condiciones experimentales, Tabla 5.1, página 56.

Tiempo de conversión total La Tabla 3.5 presenta los valores requeridos para calcular el tiempo de conversión total de difusión en la película τ_{dif} y el tiempo de conversión total para la reacción química τ_{rxn} .

Datos	Símbolo	Valor
Radio inicial de la partícula	R_0	$0.5cm$
Densidad de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ [29]	$\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}$	$3.16 \frac{g}{cm^3}$
Masa molecular $FeCl_2 \cdot 4H_2O$	$M_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}$	$198.814 g/mol$
Densidad molar de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$	$\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} = \frac{\rho_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}}{M_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}}$	$1.5894 * 10^{-2} \frac{g/mol}{cm^3}$
Coefficiente estequiométrico	b	$4 \frac{g/mol FeCl_2 \cdot 4H_2O}{g/mol O_2}$

Tabla 3.5: Valores para calcular el tiempo de conversión total de la partícula para los dos modelos.

Los valores de \check{D} y C_{As} deben de ser evaluados y después utilizados en la ecuación 3.20, página 32 para obtener τ_{dif} . Para el caso de τ_{rxn} se requiere conocer el valor de k_s . Por lo tanto, es necesario evaluar y obtener estos parámetros para calcular los tiempos de conversión total.

3.5.5. Datos Calculados

De la misma manera que en los datos de entrada se hace uso de los datos calculados para determinar el régimen del fluido y los parámetros que permiten evaluar la conversión de la partícula.

Datos calculados para determinar el régimen del flujo de los gases reaccionantes

Los datos que se obtienen al llevar a cabo el análisis de tipo de flujo se presentan en la Tabla 3.6. Del modelo de reacción química los datos calculados se presentan en la Tabla 3.8.

Datos	Símbolo
Fracción molar de H_2O	X_i
Fracción molar de Aire	X_j
Relación de la mezcla de H_2O en Aire	ϕ_{ij}
Relación de la mezcla de Aire en H_2O	ϕ_{ji}
Viscosidad de H_2O	$\mu_i \left(\frac{g}{cm \cdot s} \right)$
Viscosidad del Aire	$\mu_j \left(\frac{g}{cm \cdot s} \right)$
Viscosidad de la mezcla de gases	$\mu_{Mezcla} \left(\frac{g}{cm \cdot s} \right)$
Peso molecular de la mezcla de gases	$M_{Mezcla} \left(\frac{g}{gmol} \right)$
Densidad de la mezcla de gases	$\rho_{Mezcla} \left(\frac{g}{cm^3} \right)$
Flujo molar de H_2O en la corriente de gas	$n_{agua} \left(\frac{gmol}{s} \right)$
Flujo molar de Aire en la corriente de gas	$n_{aire} \left(\frac{gmol}{s} \right)$
Flujo molar de la mezcla en la corriente de gas	$n_{Mezcla} \left(\frac{gmol}{s} \right)$
Flujo volumínico de gases	$V \left(\frac{cm^3}{s} \right)$
Área transversal del tubo de cuarzo	$A_{tubo} (cm^2)$
Área de la partícula	$A_{particula} (cm^2)$
Velocidad del tubo vacío	$u_{Mezcla} \left(\frac{cm}{s} \right)$
Velocidad del fluido considerando la partícula	$u_{fluido-particula} \left(\frac{cm}{s} \right)$
Número de Reynolds para el tubo	N_{Re}
Número de Reynolds para la partícula	$N_{Re,p}$

Tabla 3.6: Datos obtenidos para el análisis del fluido.

Datos calculados para la conversión de la partícula

Al aplicar el modelo de difusión en la película gaseosa se obtienen los datos calculados, los cuales se presentan en una hoja de cálculo y en la Tabla 3.7.

Datos	Símbolo
Fracción molar inicial de O_2	X_{0O_2}
Fracción molar inicial de N_2	X_{0N_2}
Fracción molar inicial de H_2O	X_{0H_2O}
Fracción molar inicial de HCl	X_{0HCl}
Concentración en el seno de gas	$C_{O_2s}(\frac{gmol}{cm^3})$
Nueva fracción molar de N_2	X_{N_2}
Nueva fracción molar de H_2O	X_{H_2O}
Nueva fracción molar de HCl	X_{HCl}
Coefficiente de Difusión binario de N_2	$D_{O_2-N_2}(\frac{cm^2}{s})$
Coefficiente de Difusión binario de H_2O	$D_{O_2-H_2O}(\frac{cm^2}{s})$
Coefficiente de Difusión binario de HCl	$D_{O_2-HCl}(\frac{cm^2}{s})$
Coefficiente de Difusión de la película	$D_{O_2-(H_2O,N_2,HCl)}(\frac{cm^2}{s})$
Tiempo de conversión total	τ (s)
Fracción de conversión	$X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}$

Tabla 3.7: Datos obtenidos del modelo de difusión en la película gaseosa.

Datos	Símbolo
Fracción molar inicial de O_2	X_{0O_2}
Concentración en el seno de gas	$C_{O_2s}(\frac{gmol}{cm^3})$
Pendiente de la recta	m
Ordenada al origen	a
Coefficiente de correlación	R^2
Constante de la velocidad de reacción	$k_s(\frac{cm}{s})$
Tiempo de conversión total	τ_{rxn} (s)
Fracción de conversión	$X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}$

Tabla 3.8: Datos obtenidos del modelo de reacción química.

Capítulo 4

Procedimientos experimentales

En este capítulo se hace un recuento de los procedimientos y las condiciones experimentales utilizadas para obtener las curvas de conversión, es decir la fracción convertida en función del tiempo [6].

4.1. Experimentación

4.1.1. Reactivos

Para la experimentación se utilizan dos tipos de cristales de cloruro ferroso tetrahidratado. Un tipo se obtiene de una solución saturada de cloruro ferroso de la empresa Cloruro Ferrico S.A. de C.V. El otro tipo de cristales se obtiene como producto del proceso de despojo galvánico de una solución de Zn. También, se utiliza hidróxido de Potasio KOH (reactivo analítico), agua desionizada y Fenolftaleína al 1 %.

4.1.2. Dispositivo experimental

Los experimentos consultados involucran la construcción del dispositivo experimental donde se desarrollaron los experimentos isotérmicos de conversión del cloruro al óxido colocando muestras de cloruro ferroso tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) dentro del dispositi-

tivo mostrado en la Figura 4-1. Este dispositivo consta de las siguientes partes:

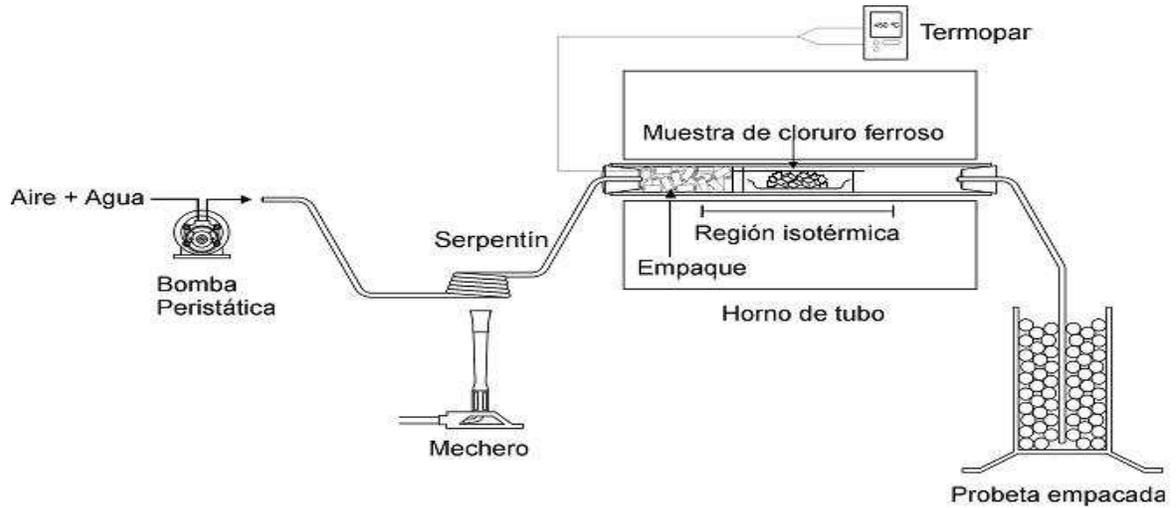


Figura 4-1: Dispositivo experimental para la piroconversión

Sistema de bombeo

Este sistema sirve para inyectar al reactor un flujo controlado constituido de vapor de agua y aire. Consta de una bomba peristáltica Cole-Palmert de 6 a 600 rpm, tres cabezas número 18, 15 y 13, marca Cole-Palmer, las mangueras que se utilizaron fueron Masterflex Tygon del número 13, 15 y 18.

Sistema de evaporación

Debido a que la corriente de gas que se inyecta al reactor, debe contener vapor de agua, se parte de agua líquida, fue necesario instalar un evaporador de agua. El evaporador consta de un serpentín de acero inoxidable T-304 de calibre 20 con 7 vueltas, un mechero Bunsen con una flama oxidante.

Reactor

El reactor está formado por un tubo de cuarzo, el cual mide 1 metro de longitud, 0.05 metros de diámetro exterior, 0.045 metros de diámetro interior. A los 0.33 metros de longitud, se coloca un tapón de lana mineral permeable. La cámara de precalentamiento de gases se conforma con cortes de tubo de vidrio de 0.005 metros de diámetro y aproximadamente 0.02 metros de longitud empacados entre la lana y un tapón de hule del número 5 que sirve para sellar la cámara de precalentamiento. El tapón de hule cuenta con dos orificios uno para el tubo proveniente del serpentín que transporta la mezcla gaseosa y otro para el termopar tipo K de cromel-alumel, el cual se introduce hasta la cámara de reacción. Sellando al reactor se tiene un tapón de hule con un capilar de vidrio de 0.05 metros en forma de L para la salida de los gases, el cual se introduce en la columna de absorción de gases.

Horno eléctrico

El tubo de cuarzo se encuentra dentro de un horno de tubo eléctrico de 0.453 metros de largo, con un diámetro externo de 0.275 metros, el diámetro interno es de 0.05 metros y la armadura es de lámina de acero inoxidable. El horno calienta por resistencia y el controlador de temperatura es marca ATTO CM12 se acopló con un termopar tipo K de cromel-alumel. Puesto que la reacción inicia cuando el horno la temperatura deseada durante un periodo de 15 y 20 minutos, la temperatura se mantiene homogénea a lo largo de todo el reactor, esto se presenta en la Figura 4-2, donde en intervalos de 0.25 m de distancia se aprecia que el horno eléctrico mantiene una temperatura homogénea en el reactor [6].

Sistema de absorción de gases

La columna de absorción o probeta empacada se encuentra formada por una columna de 500 mililitros Kimax con tres bocas laterales donde una de las bocas se utiliza para el electrodo combinado de vidrio, la segunda para el termómetro Fisher Scientific de -5

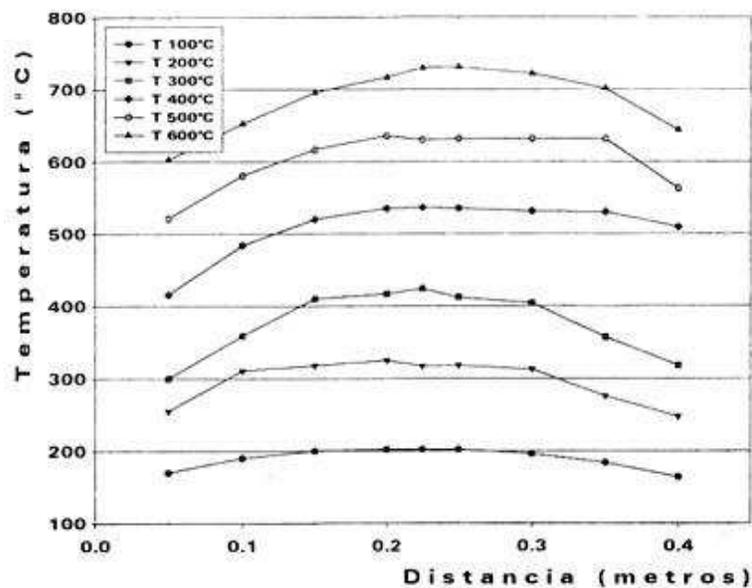


Figura 4-2: Temperaturas dentro del horno eléctrico en función de la distancia y la temperatura nominal en el controlador

a 50°C , y la tercera para la entrada de los gases de salida del reactor. La columna se empacó con un tubo de vidrio en secciones de 0.005 metros por 0.002 metros de longitud, ésto para facilitar la absorción de los gases de reacción.

Sistema de medición del pH

Este sistema cuenta con un electrodo combinado de vidrio y un graficador marca Cole-Palmer así como un pH-metro Corning pH-meter 125.

Instalación del sistema

La instalación comienza con el sistema de bombeo y el evaporador, se conecta la bomba peristáltica con las mangueras de las cabezas 15 y 18, éstas se conectan en serie para tener una sola salida de aire, la cual va conectada a una entrada del tubo de acero inoxidable del serpentín, el cabezal número 13 se conecta con el otro extremo de la conexión. Es importante revisar que no existan fugas de aire o agua, posteriormente se

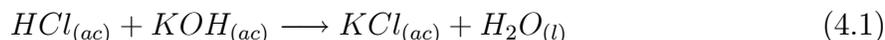
coloca debajo del serpentín un mechero Bunsen. Consecutivamente la salida del serpentín se conecta con la cámara de precalentamiento de los gases, el cual se encuentra dentro del horno eléctrico. La cámara por medio de la salida de los gases se conecta a la columna de absorción. Finalmente la columna de absorción, anticipadamente debe de tener instalado el termómetro, el electrodo combinado de vidrio, el empacado de vidrio, así como la solución de hidróxido de potasio (KOH) y una gota de indicador de pH (fenoftaleína al 1%). La bomba peristáltica, el graficador y el pH-metro deben estar previamente calibrados.

4.2. Condiciones experimentales

Para realizar la conversión a óxido de hierro (Fe_2O_3) se pesa alrededor de 1 gramo de muestra con un tamaño aproximado de 1 cm. La transformación se lleva a cabo al poner el cristal en contacto con un flujo continuo y controlado de (a) aire con un flujo de $0.120 \frac{g}{min}$ y (b) agua vaporizada a razón de $0.600 \frac{g}{min}$, a temperaturas controladas de 400, 450 y $500^\circ C$.

4.3. Medición de la conversión

Para medir el avance de reacción y en la medida que el cloruro ferroso tetrahidratado se convierte en hematita, se desprende cloruro de hidrógeno gaseoso $HCl_{(g)}$ que junto a los otros gases, se burbujan en la probeta empacada. El $HCl_{(g)}$ se disuelve en agua formando ácido clorhídrico el cual se neutraliza con el KOH presente en la columna de acuerdo a la siguiente reacción:



Con base en esta reacción que es rápida y cuantitativa se puede cuantificar la conversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a Fe_2O_3 por medio de relaciones estequiométricas con las cuales es

posible determinar el contenido de HCl en la corriente gaseosa de salida que se neutraliza con cantidades conocidas de KOH en la columna de absorción.

4.4. Ejecución de la prueba

La experimentación se lleva a cabo bajo los siguientes pasos.

1. Se enciende el horno y se precalienta a $100^{\circ}C$.
2. Se enciende el mechero Bunsen.
3. Cuando se alcanza la temperatura de precalentamiento se aumenta la temperatura de forma gradual hasta alcanzar los $400^{\circ}C$ en el interior del reactor.
4. El sistema de bombeo se enciende a 10 rpm, se monitorea hasta observar que la temperatura en la cámara permanezca constante.
5. Se añade inicialmente un volumen conocido de una disolución de KOH a la probeta empacada que contiene agua destilada, para neutralizar la cantidad producida de HCl por la reacción.
6. La muestra de cloruro ferroso tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) previamente pesada se coloca sobre la cucharilla de vidrio.
7. Rápidamente se introduce la cucharilla con la muestra hasta el fondo de la cámara de reacción en el reactor, cerrando inmediatamente para evitar un cambio en la atmósfera.
8. Al avanzar la reacción la presencia de fenolftaleína en la columna de absorción la solución muestra un cambio de color, indicando que el KOH se ha consumido y se toma el tiempo transcurrido.
9. Inmediatamente se agrega otra cantidad igual que la inicial de KOH .

10. Esto se realiza sucesivamente hasta el final de la reacción de piroconversión.
11. Al llevarse a cabo la reacción los gases que se desprenden y los que no reaccionan se burbujan en el sistema de absorción de gases.
12. Se deja reaccionar hasta no observar un cambio en la columna de absorción, se retira la cucharilla con la muestra dejándose enfriar.

De esta manera para cada prueba se obtuvieron los tiempos para los cuales se habían consumido totalmente cantidades conocidas de hidróxido de potasio en la columna de absorción y por relaciones estequiométricas obtenidas de las reacciones 3.1 y 4.1 es posible conocer la conversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a Fe_2O_3 con respecto al tiempo.

Capítulo 5

Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se presentan primeramente los resultados y el análisis de la misma primeramente enfocada en la experimentación [19], luego de la aplicación del modelo considerando la reacción química y la difusión de oxígeno en la película gaseosa como mecanismo controlante.

5.1. Experimentación

Los resultados experimentales de la conversión del cristal de cloruro ferroso tetrahidratado se muestran en la Figura 5-1, en la cual se presenta el avance de la conversión en función del tiempo a diferentes temperaturas y bajo las siguientes condiciones:

Datos	Valor
Radio partícula	$0.5cm$
Flujo másico de H_2O	$0.6g/min$
Flujo másico de aire	$0.12g/min$
Temperaturas	$400, 450, 500^{\circ}C$
Presión	$0.7697atm$

Tabla 5.1: Condiciones experimentales para la piroconversión de cloruro ferroso tetrahidratado.

En la Figura 5-1 se observa un desplazamiento en los tiempos iniciales de la conversión como consecuencia de la técnica empleada para medir el avance de la reacción de

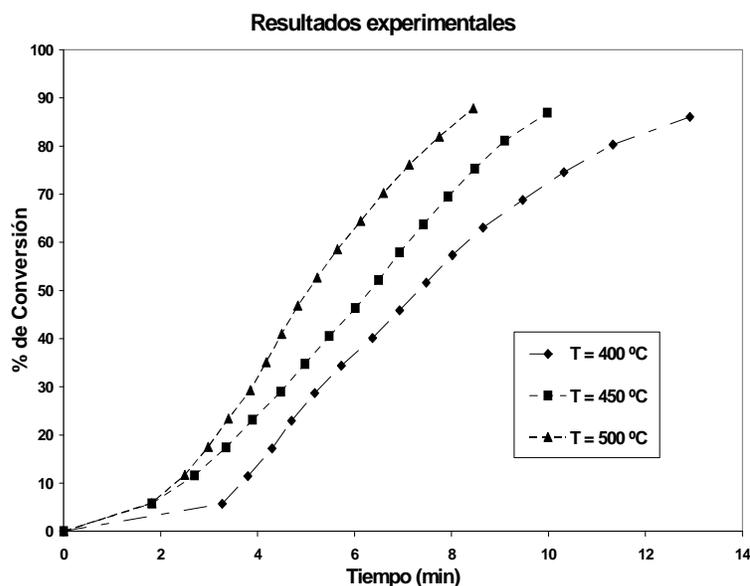


Figura 5-1: Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo para 400, 450 y 500°C

piroconversión.

Este desplazamiento se originó debido a la técnica empleada para el seguimiento de la cinética de la reacción, que consistía en la neutralización del cloruro de hidrógeno producido por la conversión con hidróxido de potasio en la columna empacada. Esta técnica genera un error en la medición del tiempo de conversión, puesto que al iniciar la reacción, los gases producidos fluyen a lo largo de todo el reactor antes de llegar hasta la columna empacada. También, se condensan en la salida del reactor gotas de ácido las que a su vez se acumulan tardando en hacer contacto con la solución neutralizante. Estos problemas condujeron a un retraso sistemático de unos minutos en la detección del cambio de pH evitando tener mediciones instantáneas y provocando un retraso que se refleja en los tiempos de conversión medida, este retraso se conoce como tiempo muerto.

Este error asociado en la medición del pH se corrigió del mismo modo que se hace en las técnicas cromatográficas; en las cuales, la muestra se volatiliza y se inyecta a una columna cromatográfica por lo que, el gas tarda en hacer contacto con la columna y se

genera un tiempo muerto. Su corrección implica determinar este tiempo muerto a partir de los resultados y restar este tiempo de los demás resultados.

5.1.1. Determinación del tiempo muerto

Para el experimento de la piroconversión, el tiempo muerto en la experimentación se determina considerando que el primer valor de tiempo representa el retraso de la medición. Los resultados a 400°C se graficaron y se extrapolaron el valor del tiempo muerto obteniendo un valor alrededor de 2.8 minutos. Este valor se obtuvo por extrapolación lineal del segundo y tercer punto experimental a una conversión de 0%.

Los datos experimentales se graficaron y el tiempo muerto se extrapolaron. El valor obtenido se restó a los demás tiempos. Para ejemplificar numéricamente este procedimiento, en la Tabla 5.2 se muestran los resultados experimentales a 400°C de la piroconversión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En el primer par de columnas se anotan los valores registrados tiempo y conversión, y en el segundo par de columnas contiene los mismos resultados pero corregidos con base en el ajuste del tiempo muerto.

Para efectos de comparación, ambos resultados se muestran en la Tabla 5.2. En la Figura 5-2 se observa que al eliminar el tiempo muerto de los resultados experimentales a tiempos cortos se tiene una tendencia en la curva de la conversión.

Este mismo procedimiento se aplicó a las corridas experimentales de 450 y 500°C y cuyas conversiones corregidas se muestran en la Tabla 5.3.

Para la corrida experimental a 450°C el valor del tiempo muerto fue de 2.4 minutos y para 500°C el tiempo muerto es aproximadamente de 1.7 minutos. Con esta corrección se facilita la interpretación de los resultados de la cinética de conversión ya que estos datos tienen más confiabilidad al ser utilizados para verificar y validar el modelo.

Valores registrados		Valores corregidos	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
(min)	(%)	(min)	(%)
0	0.00	0	0.00
3.27	5.74	0.4	5.74
3.8	11.47	0.93	11.47
4.3	17.21	1.43	17.21
4.7	22.95	1.83	22.95
5.18	28.69	2.31	28.69
5.73	34.42	2.86	34.42
6.37	40.16	3.5	40.16
6.93	45.90	4.06	45.90
7.48	51.64	4.61	51.64
8.02	57.37	5.15	57.37
8.65	63.11	5.78	63.11
9.47	68.85	6.6	68.85
10.32	74.59	7.45	74.59
11.33	80.32	8.46	80.32
12.92	86.06	10.05	86.06

Tabla 5.2: Resultados experimentales registrados y corregidos por el tiempo muerto a $400^{\circ}C$

5.2. Determinación del régimen del flujo de los gases reaccionantes

Tomando los valores requeridos de la Tabla 3.1 y 3.2, página 44 se evaluaron en una hoja de cálculo las ecuaciones correspondientes al régimen del flujo. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.4.

Los resultados de la Tabla 5.4 muestra todos los valores calculados, para analizar el comportamiento de la corriente gaseosa. A partir de los resultados se ve que el número de Reynolds para el tubo tiene un valor de 17.2967, un valor que indica que la corriente gaseosa se desarrolla dentro del régimen laminar, al cual el flujo del fluido se comporta de manera suave y ordenada. Este valor indica que las fuerzas viscosas pertenecientes a la mezcla de los gases no se ven entorpecidas por las fuerzas inerciales ocasionadas por la densidad y velocidad de los gases. Por lo tanto los gases se mueven en forma

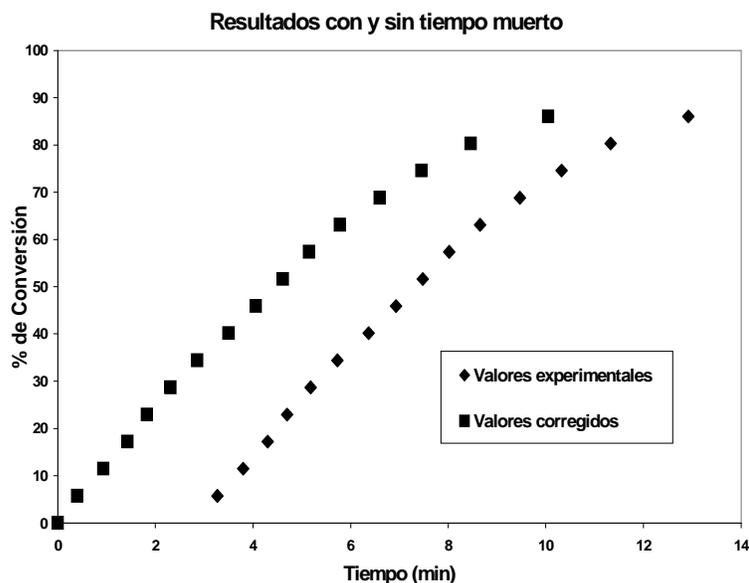


Figura 5-2: Porcentaje de conversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a $400^\circ C$ respecto al tiempo presentando los resultados experimentales con y sin tiempo muerto

de láminas paralelas sin entre mezclarse a lo largo de todo el tubo; desarrollando un perfil de velocidades, parabólico. De donde se puede considerar un flujo desarrollado y estacionario, como se ilustró en la Figura 2-3, página 18.

El número de Reynolds para la partícula es de 4.04338, este número excede al que define al régimen de flujo reptante. Por lo tanto, su valor sugiere que la corriente gaseosa al estar en contacto con el cristal de cloruro apenas alcanza a entrar en el régimen de transición.

De acuerdo con la Figura 2-4, página 20, que ilustra las líneas de corriente del fluido alrededor de una partícula, para cada uno de los regímenes señalados, se puede decir que aunque el sistema no se sitúe totalmente en el régimen de la ley de Stokes, ver el inciso C de esta figura, no se percibe un gran cambio de este régimen al de transición. Aunque se puede apreciar una formación incipiente de turbulencia y una ligera distorsión de las líneas de corriente.

El valor de la densidad de la mezcla gaseosa que es de $2.4925 \times 10^{-4} \frac{g}{cm^3}$. Esta es relati-

T = 400°C		T = 450 °C		T = 500 °C	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)
0	0.00	0	0.00	0	0.00
0.4	5.74	1.82	5.79	1.82	5.86
0.93	11.47	2.7	11.59	2.5	11.71
1.43	17.21	3.35	17.38	2.98	17.57
1.83	22.95	3.9	23.18	3.4	23.43
2.31	28.69	4.48	28.97	3.85	29.29
2.86	34.42	4.98	34.76	4.18	35.14
3.5	40.16	5.48	40.56	4.5	41.00
4.06	45.90	6.02	46.35	4.83	46.86
4.61	51.64	6.5	52.14	5.23	52.72
5.15	57.37	6.93	57.94	5.65	58.57
5.78	63.11	7.42	63.73	6.13	64.43
6.6	68.85	7.93	69.53	6.6	70.29
7.45	74.59	8.48	75.32	7.13	76.14
8.46	80.32	9.1	81.11	7.75	82.00
10.05	86.06	9.98	86.91	8.45	87.86

Tabla 5.3: Resultados experimentales de la piroconversión de cloruro ferroso tetrahidratado.

vamente pequeña; por lo tanto, la mezcla gaseosa es de baja densidad y más aún cuando se compara con la densidad del cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ de $3.16 \frac{g}{cm^3}$. Conjuntamente, la velocidad estimada de la corriente de gas en presencia de la partícula es $3.18441 \frac{cm}{s}$, una velocidad relativamente baja. Con esta baja velocidad, la gran diferencia que existe entre las densidades y sabiendo que el fluido se comporta laminarmente se puede pensar que la distorsión de las líneas de corriente es muy poca. Es más, el valor de la viscosidad de la mezcla gaseosa es de $1.9630 * 10^{-4} \frac{g}{cm \cdot s}$, este valor sugiere un dominio de las fuerzas viscosas sobre las fuerzas inerciales.

Asimismo, el valor, del número de Reynolds obtenido es muy cercano al límite del régimen de la ley de Stokes, que es un valor de 2. Por consiguiente, se puede considerar que el comportamiento de la mezcla de los gases no está muy lejano del régimen donde aplica la ley de Stokes. Por tal motivo este régimen puede ser aplicado al sistema. La implicación de este concepto es la aplicación del coeficiente de transporte de masa, por medio de la

Datos	Símbolo	Valor
Fracción molar de H_2O	X_i	0.8890
Fracción molar de Aire	X_j	0.1110
Relación de la mezcla de H_2O en Aire	ϕ_{ij}	3.13402
Relación de la mezcla de Aire en H_2O	ϕ_{ji}	2.58882
Viscosidad de H_2O	$\mu_i \left(\frac{g}{cm \cdot s} \right)$	$2.5179 * 10^{-4}$
Viscosidad del Aire	$\mu_j \left(\frac{g}{cm \cdot s} \right)$	$3.3313 * 10^{-4}$
Viscosidad de la mezcla de gases	$\mu_{Mezcla} \left(\frac{g}{cm \cdot s} \right)$	$1.9630 * 10^{-4}$
Peso molecular de la mezcla de gases	$M_{Mezcla} \left(\frac{g}{gmol} \right)$	19.2130
Densidad de la mezcla de gases	$\rho_{Mezcla} \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$2.4925 * 10^{-4}$
Flujo molar de H_2O en la corriente de gas	$n_{agua} \left(\frac{gmol}{s} \right)$	5.550610^{-4}
Flujo molar de Aire en la corriente de gas	$n_{aire} \left(\frac{gmol}{s} \right)$	6.931010^{-5}
Flujo molar de la mezcla en la corriente de gas	$n_{Mezcla} \left(\frac{gmol}{s} \right)$	6.243710^{-4}
Flujo volumínico de gases	$V \left(\frac{cm^3}{s} \right)$	48.14482
Área transversal del tubo de cuarzo	$A_{tubo} (cm^2)$	15.90431
Área de la partícula	$A_{partícula} (cm^2)$	15.11891
Velocidad del tubo vacío	$u_{Mezcla} \left(\frac{cm}{s} \right)$	3.02715
Velocidad del fluido considerando la partícula	$u_{fluido-partícula} \left(\frac{cm}{s} \right)$	3.18441
Número de Reynolds para el tubo	N_{Re}	17.29670
Número de Reynolds para la partícula	$N_{Re,p}$	4.04338

Tabla 5.4: Resultados obtenidos del análisis realizado a la corriente de la mezcla de gases a $450^\circ C$

correlación de Froessling, es aceptable para el modelo de la piroconversión. También, confirma que la dinámica de fluidos no se ve fuertemente afectada por la disminución del tamaño de la partícula cuando se lleva a cabo la reacción, pues la diferencia entre los números de Reynolds es muy pequeña lo que quiere decir que el fluido no experimenta de cambios considerables.

5.3. Verificación de los modelos

Una vez conocido el régimen del flujo y que los modelos están implementados en una hoja de cálculo, se tiene que verificar la consistencia interna y el buen funcionamiento. Para la verificación es necesario conocer los rangos que restringen los resultados. Dentro de los modelos el valor más restringido es la fracción de conversión $X_{FeCl_2-4H_2O}$ ya que

posee un rango de 0 a 1, esto debido a que la conversión no puede adquirir un valor mayor a uno. La verificación consiste en utilizar una condición del sistema que restrinja los resultados y hacer una evaluación que obligue a la hoja de cálculo a presentar un error. En este caso se aplica la condición final, que determina un radio igual a cero ($R = 0$) cuando la partícula reacciona totalmente, y el tiempo es el de conversión total. Al evaluar la condición en los modelos a tiempos mayores de τ_{dif} para la difusión en la película gaseosa y τ_{rxn} para el modelo por control de la reacción química, la hoja de cálculo debe presentar un mensaje para advertir que no pueden existir radios menores a cero.

Los datos requeridos para la verificación del modelo son los de entrada, mostrados en las Tablas 3.3 y 3.4, página 45, que se utilizaron junto con las condiciones experimentales, Tabla 5.1, página 56.

Los resultados obtenidos durante la verificación del modelo de difusión en la película gaseosa se registran en la Tabla 5.5.

Datos	Símbolo	Valor
Fracción molar inicial de O_2	X_{0O_2}	0.2101
Fracción molar inicial de N_2	X_{0N_2}	0.09028
Fracción molar inicial de H_2O	X_{0H_2O}	0.88870
Fracción molar inicial de HCl	X_{0HCl}	0
Concentración en el seno de gas	$C_{O_2s}(\frac{g\text{mol}}{\text{cm}^3})$	$2.9286 * 10^{-7}$
Nueva fracción molar de N_2	X_{N_2}	0.15825
Nueva fracción molar de H_2O	X_{H_2O}	0.50507
Nueva fracción molar de HCl	X_{HCl}	0.33668
Coefficiente de Difusión binario de N_2	$D_{O_2-N_2}(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}})$	3.49941
Coefficiente de Difusión binario de H_2O	$D_{O_2-H_2O}(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}})$	2.18349
Coefficiente de Difusión binario de HCl	$D_{O_2-HCl}(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}})$	2.16997
Coefficiente de Difusión de la película	$D_{O_2-(H_2O,N_2,HCl)}(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}})$	2.32179
Tiempo de conversión total	τ (s)	730.467
Fracción de conversión	$X_{FeCl_2 \cdot 4H_2O}$	1

Tabla 5.5: Resultados obtenidos del modelo de la conversión de cloruro ferroso tetrahidratado para su verificación

Como se muestra en la Tabla 5.5, el tiempo de conversión total a $400^\circ C$ es de 730.467

segundos. Si este tiempo se incrementa y se evalúa para obtener la fracción convertida de partícula, la hoja de cálculo manda un mensaje de error (`#¡NUM!`). Este mensaje indica que no es posible evaluar la fracción de conversión de la partícula a tiempos mayores a τ . Cuando se presenta el mensaje de error, se verifica que el modelo este correctamente representado en la hoja de cálculo y que sustente la condición final. De esta forma se verifica que se realizan predicciones concordando con las leyes físicas en las que se fundamentó el modelo. Este mismo procedimiento se realizó también para el modelo por control de reacción química, teniendo el mismo resultado. Así, de este modo se comprueba que los modelos fueron implementados correctamente en la hoja de cálculo y predicen valores esperados de acuerdo a las leyes físicas. Es conveniente explicar que esta prueba no valida el modelo, lo único que se busca con este procedimiento es comprobar que se cumplan las condiciones físicas, demostrar que el modelo hace predicciones y que no existen errores de sintaxis de las ecuaciones o errores de tipografía.

5.4. Validación de los modelos

Hasta ahora se ha demostrado que los modelos predicen de manera correcta y lógica bajo las condiciones establecidas, pero un modelo sólo es útil después de ser validado y que se ha comprobado que predice cercanamente lo que la naturaleza hace. Por esta razón a parte de ser verificado el modelo se valida mediante la comparación de los valores estimados y los resultados experimentales.

5.5. Modelo para control por reacción química

5.5.1. Constante de la velocidad de reacción

Utilizando la expresión 3.48, página 40 y con los resultados experimentales corregidos a 400° , 450° y $500^\circ C$ de la Tabla 5.3, página 61, se obtuvieron graficas de $\{1 - (1 - X_{FeCl_2-4H_2O})^{\frac{1}{3}}\}$ en función del tiempo, t . En la Figura 5-3 se presenta una función de

la fracción convertida a 450°C así como la correlación lineal generada por el método de mínimos cuadrados.

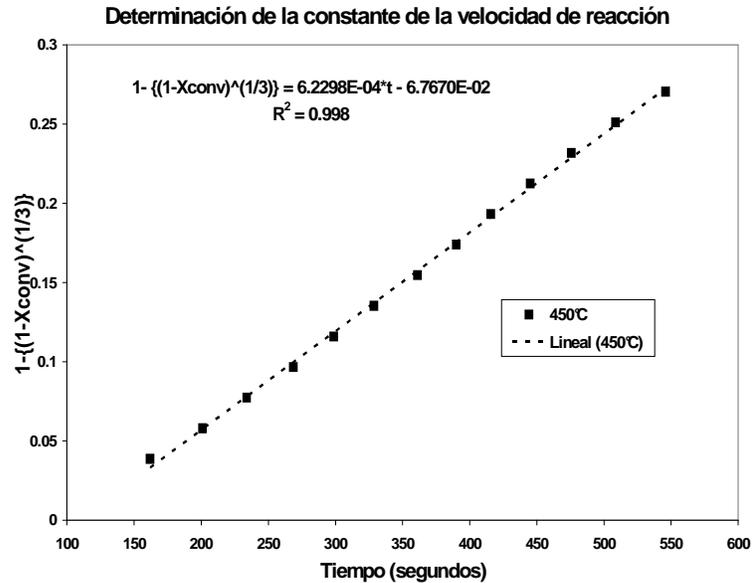


Figura 5-3: Perfil de $f(X_{\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}})$ contra t a 450°C con la línea de tendencia

De la Figura 5-3 se observa que el trazo de la línea de correlación es muy próximo a los valores calculados según la ecuación 3.48.

Esta tendencia también se observa para los perfiles a temperaturas de 400 y 450°C las cuales presentan un comportamiento similar, y sus respectivos parámetros de correlación se reportan en la Tabla 5.6. De igual modo en esta Tabla se reporta el valor obtenido de k_s para cada temperatura.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	m	a	R^2	$k_s \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right)$
400	5.7567×10^{-4}	1.0728×10^{-2}	0.995	3.3544
450	6.2298×10^{-4}	-6.7670×10^{-2}	0.998	3.8997
500	8.0536×10^{-4}	-8.3016×10^{-2}	0.996	5.3900

Tabla 5.6: Resultados de los valores de las líneas de tendencia y de las constantes de velocidad de reacción para cada temperatura

Es importante resaltar que las correlaciones obtenidas arrojaron un coeficiente de

correlación de muy cercano a 1.

5.5.2. Conversión para control por reacción

Con base a la suposición de que el mecanismo controlante de la velocidad del proceso de la piroconversión, del cloruro ferroso tetrahidratado en hematita, es la reacción química de primer orden respecto al oxígeno y con los valores de la constante de velocidad k_s . Se calcularon los perfiles de la piroconversión de cloruro ferroso tetrahidratado en función del tiempo mediante la ecuación 3.25, página 33. Los perfiles de conversión en función del tiempo para una partícula a 400, 450 y 500°C obtenidos del modelo se comparan con los perfiles obtenidos en la experimentación. Esto se presenta en la Figura 5-4.

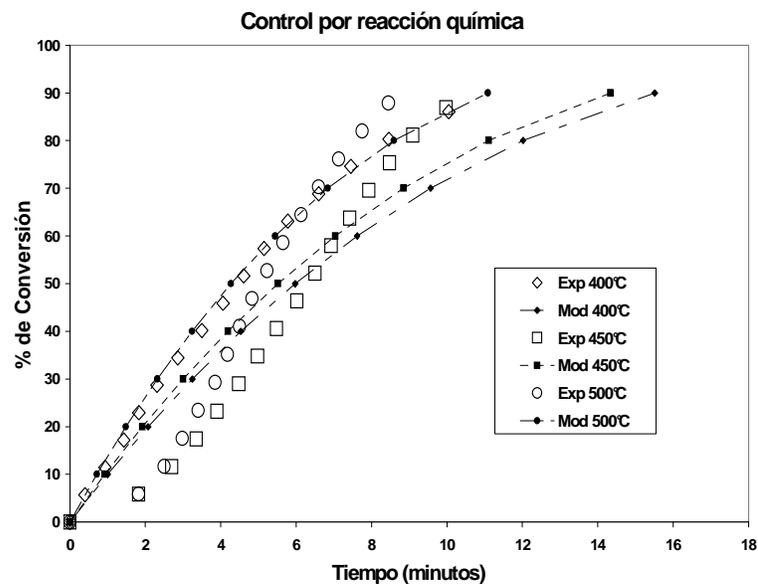


Figura 5-4: Conversiones de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo, tanto experimentales como predichas por el modelo de control por reacción química, para 400, 450 y 500°C

Tal como se muestra en la Figura los perfiles predichos para la conversión en el que el mecanismo controlante es la reacción química no son similares a los experimentales.

Inclusive se observa que los tiempos de conversión son mayores que los tiempos experimentales; por lo que, no se ve una concordancia entre ellos.

A ninguna temperatura se observa que las predicciones generadas a partir de suponer que la reacción química es el mecanismo controlante sean similares a los medidos experimentalmente. Inclusive se observa que los perfiles obtenidos mediante el modelo presentan tiempos de conversión mayores a los indicados por la experimentación.

Aunque la magnitud de la constante de velocidad de reacción es del mismo orden a las tres temperaturas, de todos modos no se puede afirmar que la reacción sea el mecanismo controlante para la piroconversión. Por lo que se demuestra que el proceso de piroconversión no se rige por este mecanismo.

5.6. Modelo para control por difusión en la película gaseosa

Similarmente al análisis aplicado para cuando se supone que el mecanismo controlante de la piroconversión era la reacción química, ahora se aplica el mismo procedimiento para cuando se supone que controla la difusión del oxígeno.

Los datos y condiciones introducidos a la hoja de cálculo, para cuando se supone que el mecanismo controlante es el transporte de oxígeno a través de la película difusiva alrededor de la partícula se registran en las Tabla 3.3 y 3.4, página 45, y Tabla 5.1, página 56. Las fracciones convertidas en función del tiempo para la piroconversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a 400, 450 y 500°C predichas por el modelo junto con las medidas experimentalmente representadas en la Tabla 5.3 y se comparan por medio de la Figura 5-5.

En la Figura 5-5 se observa que los perfiles de conversión a diferentes temperaturas predichos por el uso del modelo son muy similares a los experimentales. En la corrida experimental a 400°C el modelo de la piroconversión proporciona un perfil que se sobrepone al experimental. Un efecto similar se ve en la corrida a 450°C, en los resultados experimentales a 500°C el modelo presenta la misma tendencia. En general los resultados del

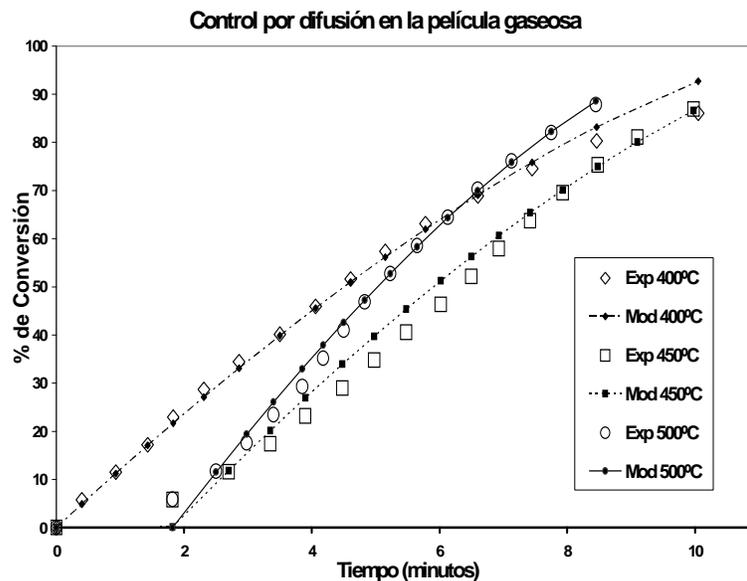


Figura 5-5: Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo, tanto experimentales como predichas por el modelo de difusión de oxígeno en la película gaseosa, para 400, 450 y 500°C

modelo matemático son convergentes y muy cercanos a los experimentales, presentando pequeñas variaciones debidas a que quizá experimentalmente se tiene siempre un error en las mediciones. Por consiguiente un modelo que predice resultados muy cercanos a los experimentales y con la misma tendencia que los observados durante la experimentación, nos conduce a establecer que el modelo es útil.

La validación y verificación del modelo no es la única manera de comprobar que el modelo hace predicciones buenas y cercanas a la realidad. Sin embargo, no es posible probar de manera absoluta que un modelo es válido, en su lugar, se habla de la confianza que se puede tener en el modelo para representar al fenómeno o proceso.

En este caso se cuenta con muy pocos resultados numéricos experimentales. Aun así, se garantiza que el modelo se ha validado y verificado en la medida en que los datos experimentales lo permiten. En realidad, más que intentar demostrar que el modelo es correcto lo que se hace es probar si el modelo es incorrecto. En el caso de la piroconver-

sión se desconoce la existencia de otros modelos que predigan la fracción de conversión respecto al tiempo involucrando todas las variables. Por lo tanto, el desarrollo del modelo desarrollado en este trabajo puede ser de gran importancia para trabajos futuros.

Y de acuerdo con los resultados el modelo para una partícula que se convierte bajo el control del transporte de oxígeno a través de una capa gaseosa difusiva alrededor de la partícula y las mediciones experimentales indica que el proceso está efectivamente controlado por este mecanismo. Por lo que, mediante este modelo ahora se podrá determinar el efecto de otras variables del proceso como lo son la temperatura y el tamaño de partícula

5.7. Uso del modelo

Una vez que han presentado los dos modelos tanto el que propone a la reacción química como el mecanismo controlante y el modelo de difusión en la película gaseosa, los resultados han demostrado que este último simula de manera satisfactoria los resultados experimentales. Por tal motivo con el uso de este modelo es posible determinar el efecto de otras variables que afectan la piroconversión del cristal a óxido de hierro (Fe_2O_3), como lo es la temperatura, el tamaño de partícula y el flujo de agua.

5.7.1. Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de la piroconversión

Para observar el efecto de la temperatura en la piroconversión se consideraron tres temperaturas 400, 450 y 500°C. Con estas temperaturas se obtuvieron las curvas de conversión a partir del modelo, los cuales se muestran en la Figura 5-6. Donde se presenta la influencia de la temperatura sobre los porcentajes de conversión de cloruro ferroso ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) en función del tiempo, para un flujo de agua de 0.72 g/min y un flujo de aire de 0.12 g/min y un tamaño de partícula de 0.5cm.

Para tener una mejor percepción del efecto de la temperatura se obtuvieron mediciones a un porcentaje de conversión para diferentes flujos de agua donde se observa que el

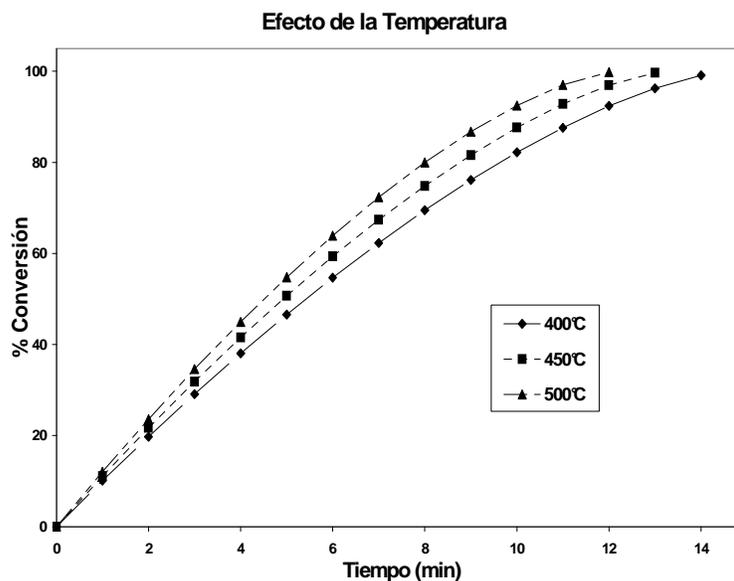


Figura 5-6: Porcentaje de conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo predicha por el modelo a diferentes valores de temperatura con un flujo de H_2O de $0.72\text{g}/\text{min}$

porcentaje de conversión es proporcional al tiempo y a la temperatura, esta tendencia se presenta en todos los porcentajes. Para observar este efecto, en la Tabla 5.7 se enlistan los tiempos para un 80 % de conversión obtenidos para cada una de las temperaturas.

En la Tabla 5.7, se observa que al incrementar la temperatura hay una disminución en los tiempos de conversión, este comportamiento se refleja en la Figura 5-6 donde se percibe que la mayor conversión a 500°C .

De los resultados obtenidos empleando el modelo se puede observar que el porcentaje de conversión se incrementa con el tiempo y la temperatura, ya que a un tiempo determinado, la conversión del cloruro ferroso es mayor a temperaturas elevadas. Por lo que, se puede decir que un incremento en la temperatura aumenta la conversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a Fe_2O_3 .

Sin embargo, aun cuando exista un incremento de temperatura en el proceso esta variable no ocasiona grandes disminuciones en los tiempos de conversión, como se señala

Flujo H_2O (g/min)	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tiempo al 80% de conversión (min)
0.12	400	2.50
0.12	450	2.27
0.12	500	2.08
0.24	400	3.93
0.24	450	3.56
0.24	500	3.26
0.48	400	6.78
0.48	450	6.16
0.48	500	5.63
0.72	400	9.63
0.72	450	8.76
0.72	500	8.01
0.96	400	12.48
0.96	450	11.35
0.96	500	10.38

Tabla 5.7: Tiempos para alcanzar 80% de conversión en función del flujo de agua y temperatura de reacción

en la Tabla 5.7 donde al incrementar 100° la temperatura en la piroconversión solamente se disminuye un máximo de dos minutos, un lapso de tiempo muy pequeño, además de que este efecto es independiente de la concentración de vapor de agua.

La disminución del tiempo de conversión debido a un incremento en la temperatura se hace posible debido a que la temperatura debe de acelerar el mecanismo controlante de la piroconversión. Es posible que se acelere la difusión de los reactivos (oxígeno) a través de la película gaseosa.

El otro mecanismo sensible a un incremento en la temperatura es la rapidez o la cinética del proceso. Este incremento se ve en las constantes de velocidad de reacción en la Tabla 5.6, página 65, donde al aumentar el valor de la temperatura se incremento la constante es decir, que la cinética de reacción se ve favorecida.

Es importante hacer énfasis en que el rango de temperatura $400 - 500^{\circ}C$ donde se desarrolla el análisis de la piroconversión es el más adecuado para llevar a cabo este proceso. Esto se señala en los análisis realizados en la literatura [6] donde se establece

que en un rango de 100 a 300°C la reacción 3.1, página 21, produce especies como $FeCl_2$, $FeCl_3$ y $FeOCl$. También, en el rango de 400 – 500°C la estequiometría es aceptable para la formación de HCl y Fe_2O_3 y por arriba de 500 hasta 700°C, se forman diversos compuestos de H , Cl , Fe , además de los cloruros de hierro gaseoso.

5.7.2. Efecto del tamaño de partícula en el porcentaje de conversión

Se simuló el cambio en el tamaño de la partícula. Tomando como base de comparación a un cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ con un radio aproximado de 0.5 cm y que pesaba alrededor de un gramo. Los distintos radios que se usaron para ver el efecto sobre la piroconversión fueron 0.25 cm, 0.5 cm, 0.75 cm y 1 cm y mediante el modelo se obtuvieron los perfiles de conversión mostrados en la Figura 5-7. En la Figura 5-7, se muestra la conversión en función del tiempo para distintos radios de partícula predichos mediante el modelo a 450°C.

En la Figura 5-7 se observa, que cuando el tamaño de la partícula se incrementa, el tiempo de conversión aumenta. Es importante notar que mientras las partículas aumentan su tamaño, los tiempos de conversión también se extienden, por ejemplo considerando a una conversión de 80% los tiempos para lograrla se reportan en la Tabla 5.8.

Radio de partícula	Tiempo de conversión al 80% (min)
0.25cm	2.2
0.5cm	8.76
0.75cm	19.71
1cm	35.03

Tabla 5.8: Tiempo de conversión al 80% para distintos radios de partícula

Se puede apreciar que el tamaño de partícula tiene un gran efecto sobre la piroconversión del cloruro ferroso, pues la variación en los tiempos es muy grande. Este comportamiento es posible debido a que al tener una partícula más pequeña el área superficial aumenta, provocando que la reacción dure menos al tener más área para el transporte

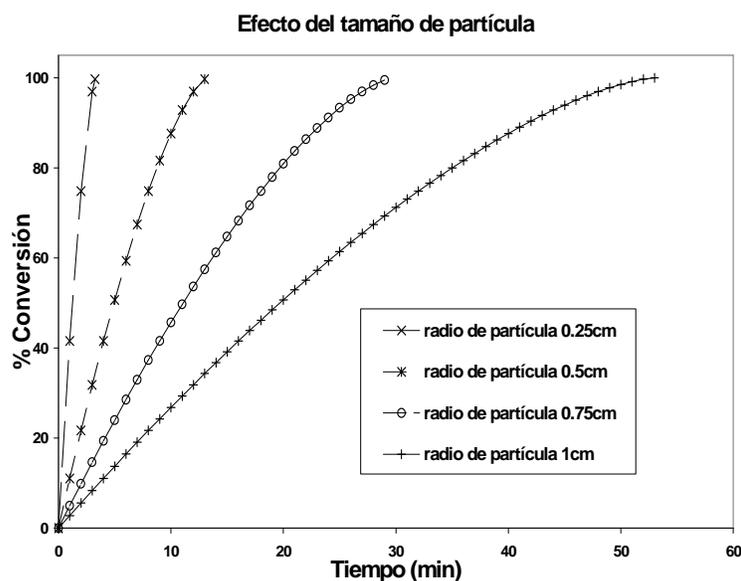


Figura 5-7: Efecto del tamaño del cristal en el porcentaje de conversión de cloruro ferroso a hematita con un flujo de H_2O de $0.72\text{g}/\text{min}$ y a 450°C

del oxígeno y por consiguiente de reacción. Además el espesor de la película difusiva que se genera alrededor de la partícula está relacionada con su tamaño, al tener grandes cristales probablemente el espesor de la capa sea mucho mayor y ésto obligue a tener grandes tiempos de conversión, mientras que con cristales de menor tamaño, el espesor de la capa puede que sea pequeño y que no disminuya el tiempo de piroconversión.

5.7.3. Efecto del flujo de agua en el porcentaje de conversión

En el proceso de la piroconversión los flujos de agua y de aire son variables muy importantes debido a que en la corriente que se alimenta al dispositivo involucra relaciones entre el vapor de agua y aire. Por lo que, se simuló el efecto de las relaciones de los flujos másicos de agua y aire. Para observar esta influencia el flujo de aire se mantuvo constante y el flujo de agua se modificó logrando así que las concentraciones de oxígeno y agua cambiaran en la mezcla gaseosa.

Las relaciones de los flujos máxicos utilizados para este análisis se presentan en la Tabla 5.9. Mientras que los perfiles obtenidos de la conversión se presentan en las Figuras 5-8, 5-9 y 5-10. Los resultados muestran que la influencia del flujo de agua sobre el porcentaje de la conversión para la obtención de hematita tiene un efecto notable donde se observa que cuando el flujo de agua disminuye, los tiempos de conversión son menores esto aplica a cualquier temperatura.

Relación	Flujo de aire (g/min)	Flujo de agua (g/min)
$1gH_2O/1gO_2$	0.12	0.12
$2gH_2O/1gO_2$	0.12	0.24
$4gH_2O/1gO_2$	0.12	0.48
$6gH_2O/1gO_2$	0.12	0.72
$8gH_2O/1gO_2$	0.12	0.96

Tabla 5.9: Relación entre los flujos de aire y vapor de agua

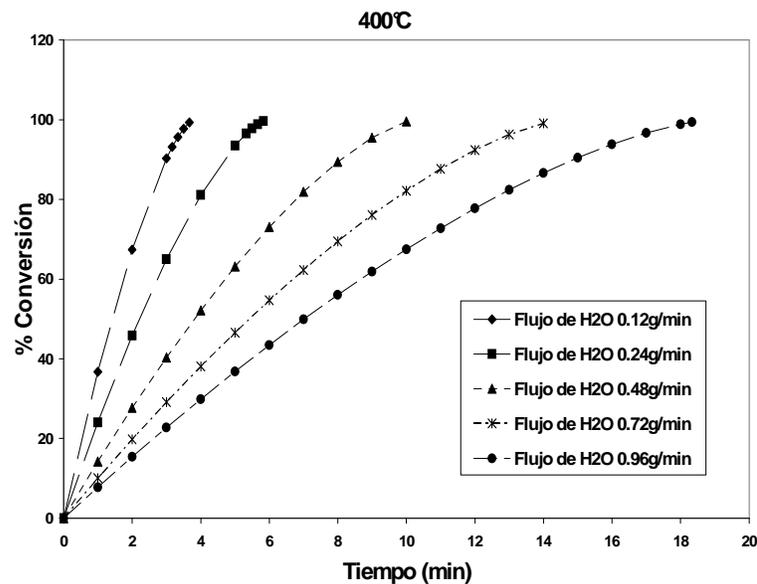


Figura 5-8: Influencia del flujo de agua sobre el porcentaje de conversión a $400^{\circ}C$

En la Tabla 5.7, página 71, se observa que a flujos menores de agua se obtiene un tiempo para 80 % de conversión menor que para flujos mayores.

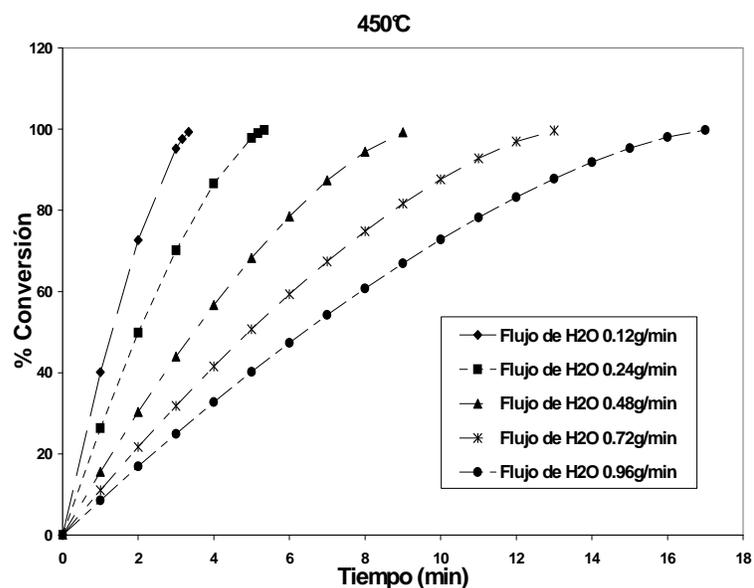


Figura 5-9: Influencia del flujo de agua sobre el porcentaje de conversión a 450°C

Con los resultados obtenidos, la influencia del flujo de agua establece que un aumento en la concentración del vapor de agua que se pone en contacto con el aire para reaccionar entorpece la transformación debido a que dificulta el transporte de oxígeno a la superficie de la partícula, esto se ve reflejado por el aumento en los tiempos de conversión. Este comportamiento se puede atribuir a que un exceso de agua bloquea el transporte de oxígeno provocando un incremento en la capa formada por los gases generados así como los mismos gases que entran en la corriente, se estancan y rodean la partícula. Por otro lado, es importante señalar que la presencia de agua en la reacción es muy importante pues impide la formación de especies como $FeOCl$, $FeCl_2$, $FeCl_3$.

Esto se estudió en [6] donde se observó que si el contenido de humedad en el sistema es muy bajo, la producción de diversos cloruros se volverá más estable que la de hematita. Por lo tanto, debe existir una relación adecuada entre aire y vapor de agua tal que se garantice que el sólido más estable sea Fe_2O_3 . La cantidad de moles de agua al inicio de la reacción tendrá un efecto sobre las moles de los productos dependiendo de las

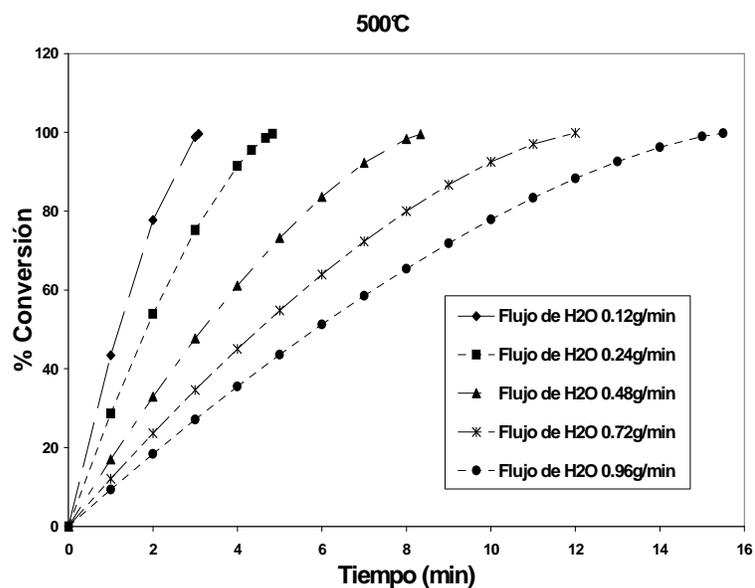


Figura 5-10: Influencia del flujo de agua sobre el porcentaje de conversión a 500°C

temperaturas de reacción, y se reporta que con estequiometrías de 4 o más moles de agua por cada 2 moles de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ son necesarias como mínimo para asegurar la formación de hematita. La adición de 6 moles de vapor de agua también es recomendable.

Con lo anterior, se puede estipular que existe un rango aceptable de la relación de flujos para la piroconversión; es decir de $4gH_2O/1gO_2$ a $6gH_2O/1gO_2$, se tiene una relación dentro de la estequiometría que favorece la formación de hematita. Según el modelo por control de difusión en la película gaseosa, se ve que no existe un incremento notable en los tiempos de conversión por la presencia del vapor de agua.

Capítulo 6

Conclusiones

Con los resultados obtenidos y el análisis cinético del proceso de la piroconversión se puede concluir lo siguiente:

A través de la aplicación del modelo de una partícula sólida aislada reaccionando con un fluido que se convierte bajo el control del transporte de oxígeno a través de una capa gaseosa difusiva alrededor de la misma. Se determinó que este es el mecanismo controlante de la velocidad de piroconversión del cloruro ferroso tetrahidratado a hematita en el rango de temperaturas de 400 a 500°C.

Con el análisis de este mecanismo y con el modelo se pudieron obtener los siguientes puntos importantes:

La temperatura no presenta un gran efecto sobre la conversión, debido a que termodinámicamente la reacción se da en un rango muy estrecho de 400 a 500°C.

Un aumento en la temperatura no disminuye considerablemente los tiempos de conversión. Por lo que no presenta una variable que manipule al sistema.

El tamaño de partícula es la variable más sensible para disminuir los tiempos de conversión, aunque una disminución en el tamaño no es conveniente para el posterior estudio del sistema.

El rango propuesto para la corriente de gases, considerando la relación estequiométrica de aire-agua es de $4gH_2O/1gO_2$ a $6gH_2O/1gO_2$.

Bibliografía

- [1] James, S.E., Watson, J.L. y Peter, J, 2000. "*Zinc Production a Survey of Existing Smelters and Refineries*", en Lead-Zinc 2000 TMS, p. 763-778.
- [2] INEGI. "*La minería en México*", edición 2007. Estadística de la Industria Minerometalúrgica (varios años).
- [3] Torf, K.J., Vliegen, J. "*The Union Miniere Goethite Process: Plant Practice and Future Prospects*", en Iron Control and Disponsal, Proceedings of Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy, Ottawa, Canada, Octubre 20-23, 1996. Edited by Dutrizac. p. 135-146.
- [4] Barrera Godínez, J.A. y O'Keefe, T.J. "*A Continuous Flor Evaluation of the Galvanic Stripping Process*", en Separation Science,2000. 34 (12). p 2395-2405.
- [5] Barrera, G. J.A., O'Keefe, T.J., Ortega R.A., Hernández M.J.B., Ingalls C.A. y Suárez R. C. "*Piroconversión del cloruro ferroso a hematita como una alternativa al proceso de la jarosita*", en XXI Simposio Nacional de Siderurgia. Instituto Tecnológico de Morelia 2000. p.15-19.
- [6] Suárez Roa, Carlos. "*Obtención de Hematita mediante la piroconversión del cloruro ferroso*". México, UNAM. Tesis de Licenciatura. F. Química, 2002.
- [7] Barrera Godínez, J. Antonio., O'Keefe, S. E. James. "*The galvanic stripping treatment of zinc residues for marketable iron product recovery*", en Lead – Zinc 2000. TMS. Warrendale PA, USA. 2000.

- [8] Bray, L. John. *"Metalurgia extractiva de los metales no ferrosos"*. John Wiley, New York, 1967, Cap 4.
- [9] Claassen, J. O., Meyer, E. H. O., Rennie, J., Sandenbergh, R. F. *"Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process"*. Hydrometallurgy, 2002. p. 67,87-108.
- [10] Garcia A. Y Valdez C. 1996. *"Jarosite Disposal Practices at the Peñoles Zinc Plant"*, en Iron Control and Disposal, en Proceedings of Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy, Ottawa, Canada, October 20-23, 1996 Edited by Dutrizac, J.E. y Harris, J.E. p. 643-650.
- [11] Barrera G., J.A., Ortega R., A., Hernández M., J.B., Ingalls C., A. y Suárez R., C y Soto C., L. *"Estudio del despojo galvánico para la posible sustitución del proceso de la jarosita en la obtención hidrometalúrgica del zinc"*, en Memorias del XI Congreso Internacional de Metalurgia Hermosillo Son. Mayo-Junio 2001. p.178-185.
- [12] Geldart, J., Ferron, C.J. y Fleming, C.A. *"Hydrothermal Processing of Kidd Creek Jarosites for Stabilization and Metal Recovery"*, en Iron Control and Disposal, Proceedings of Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy, Ottawa, Canada, October 20-23, 1996 Edited by Dutrizac. p. 659-674.
- [13] Ríos, Insua Sixto. *"Modelización"*. Alianza Universidad, España 1995.
- [14] Szekely, J. *"The Mathematical and Physical Modelling of Metals Processing Operations"*. En Metallurgical Treatises. T.M.S. p 277-289.
- [15] Sargent, Robert. G. *"Validation and Verification of Simulation Models"*. Proceedings of the 1999 Winter Simulation Conference, 39-48 pp.
- [16] Coulson J. M., Richardson J. F. *"Ingeniería química"*. Reverte, México, 1984.
- [17] Levenspiel, Octave. *"Flujo de fluidos e intercambio de calor"*. Reverté, Barcelona, España, 1998. p.22-25.

- [18] Szekely, Julian. *"Fenómenos de flujo de fluidos en procesamiento de metales"*. Noriega, México, 1988. p.297-323.
- [19] Soto, Luis. *"Aplicación del Despojo Galvánico a la Extracción Hidrometalúrgica del Zinc"*. México, UNAM. Tesis de Maestría. Posgrado de Ingeniería. F. Química, Noviembre, 2004.
- [20] Froessling, N. *"The evaporation of falling drops"*. Gerland Beitr. Geophys. 52: 170, 1938.
- [21] Levenspiel, Octave. *"Chemical reaction engineering and introduction to the design of chemical reactions"*. John Wiley, New York, 1972. Cap 25.
- [22] Poirier, O.R., Geiger, G.H. *"Transport phenomena in materials processing"*. The Minerals, metals and materials society. 1994. p.7-13.
- [23] Bird, R.Byron. *"Fenómenos de transporte"*. Reverté, México, 1995.p.16-1,16-14.
- [24] Chang, Raymond. *"Química"*. 7ª edición. McGraw-Hill, México, 2002. p.451.
- [25] Creus, Solé Antonio. *"Instrumentación industrial"*. Marcombo, México, 2005. p.109.
- [26] Hines, L. Anthony, Maddox, N. Robert. *"Transferencia de Masa, Fundamentos y Aplicaciones"*. Prentice-Hall. México, 1987. p.39-41.
- [27] Reid, R.C., Pausnitz, J.M. y Poling, B.E. *"The Properties of gases and liquids"*. McGraw-Hill, 4ta edición, New York, N.Y., 1987. Apendices A, B.
- [28] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., y Bird, R.B. *"Molecular theory of gases and liquids"*. Wiley, New York, 1954.
- [29] Density of Iron chloride tetrahydrate, Jun 2008.
<<http://www.absoluteastronomy.com>>