



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

ESTUDIO DE LA PIROCONVERSIÓN DE CLORURO FERROSO A HEMATITA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA
QUÍMICA - METALURGIA**

PRESENTA:

GERARDO SANJUAN SANJUAN

TUTOR:

José Antonio Barrera Godínez
FACULTAD DE QUÍMICA.
UNAM

MÉXICO, D.F. NOVIEMBRE 2012



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: Dr. Chavez Castellanos Ángel Enrique

Secretario: Dra. Rivera Santillan Rosa Elva

Vocal: Dra. Lapidus Lavine Gretchen

1^{er}. Suplente: Dr. Hernandez Morales Jose Bernardo

2^{do}. Suplente: Dr. Barrera Godínez José Antonio

Lugar donde se realizó la tesis:

**Laboratorio 212 Extractiva Edificio D y Cubículo 8 del
Departamento de Ingeniería Química Metalurgica
Facultad de Química UNAM**

TUTOR DE TESIS: Dr. Barrera Godínez José Antonio

FIRMA

Resumen

La piroconversión de cloruro ferroso tetrahidratado es un proceso que junto con el despojo galvánico constituye una alternativa sustentable para la eliminación y recuperación de hierro dentro del proceso hidrometalúrgico del zinc. Obteniéndose como producto primordial cristales de hematita, principal óxido de hierro en la obtención de acero.

El motivo del trabajo es investigar el efecto de la relación agua-oxígeno que se pone en contacto con el cloruro ferroso para llevar a cabo la reacción. Así como, el efecto de aumentar la velocidad de la corriente gaseosa.

Para este propósito, se diseñó un dispositivo experimental donde se modificaron las condiciones de agua, aire y velocidad para realizar la piroconversión a 400 grados Celsius. Los productos obtenidos se analizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X y MEB. Además de medir las cinéticas de conversión.

De este modo se observaron los cambios en la composición de los productos finales y los tiempos de conversión. Se encontró que la relación agua-oxígeno es muy influyente sobre los productos finales del proceso. Siendo necesario una relación mayor de 5 para obtener únicamente cristales de hematita con un bajo contenido de impurezas. Además, el aumento en la velocidad de la corriente gaseosa reduce el tamaño de los cristales y disminuye los tiempos de reacción.

Abstract

The pyroconversion of ferrous chloride tetrahydrate is a process which, in addition with galvanic stripping, constitute sustainable alternative for the removal and recovery of iron within hydrometallurgical process for zinc extraction. The main product during the pyroconversion process is crystalline hematite, which is the principal oxide actuator on steel manufacturing. According to this, the present work has the aim to investigate the effect of both increasing gaseous stream, as well as water/oxygen ratio. For this purpose, we design and built an experimental device that controls reaction conditions to perform pyroconversion at 400°C either varying water, air, and stream rate of gases. Samples obtained were analyzed by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy; kinetics of conversion also was established. Experiment results show that, water-oxygen ratio determine if hematite will be obtained. At least a ratio of 5 is necessary to get only hematite crystals with a low content of impurities. Furthermore, increasing gaseous stream reduces the size of the crystals and decreases reaction times.

Índice

1. Introducción	1
1.1. El hierro en la hidrometalurgia del zinc	1
1.2. El problema de la jarosita	4
1.3. Alternativas a la producción de jarosita	5
1.4. Despojo galvánico y piroconversión	7
1.5. Justificación	8
1.6. Problemática	9
1.7. Hipótesis	10
1.8. Objetivo	10
2. Antecedentes y fundamentos teóricos	12
2.1. Hematita	12
2.1.1. Aplicaciones	13
2.1.2. Síntesis	13
2.2. Piroconversión	15
2.2.1. Termodinámica	15
2.2.2. Diagrama de predominancia	17
2.2.3. Mecanismo controlante	19
2.3. Modelo del núcleo sin reaccionar	20
2.3.1. Control por difusión en la película gaseosa	20
2.3.2. Control por reacción química	21

3. Metodología	23
3.1. Plan de la experimentación	23
3.1.1. Factores de la piroconversión	24
3.2. Dispositivo experimental	28
3.3. Diseño del experimento	33
3.3.1. Relación de agua-oxígeno	33
3.3.2. Determinación de los efectos	33
3.3.3. Caracterización de productos	37
3.4. Aplicación de los modelos	38
4. Resultados y análisis	44
4.1. Caracterización del cloruro ferroso	44
4.2. Relación agua-oxígeno	46
4.3. Pruebas basadas en diseño factorial	50
4.3.1. Diagrama de efectos	52
4.3.2. Gráficos de interacción	53
4.4. Caracterización de productos	56
4.4.1. Difracción de rayos X	56
4.4.2. Microscopía electrónica de barrido	58
4.4.3. Separación de sólidos	63
4.5. Cinética de conversión	66
4.5.1. Mecanismo controlante	71
4.5.2. Discusión	74
5. Conclusiones	78
6. Bibliografía	79
7. Apéndice	88

I	Desarrollo del diseño factorial	89
II	Caracterización de productos	94
III	Técnicas de eliminación de hierro y despojo galvánico	99

Índice de figuras

1-1. Diagrama de flujo simplificado del proceso hidrometalúrgico del zinc [7].	3
2-1. Formación de subproductos en la piroconversión de 100 a 1000°C [35].	16
2-2. Diagrama de predominancia del sistema Fe-Cl-O-H, a 400°C.	18
2-3. Diagrama de predominancia $Fe - O - Cl$ a 800°C [52].	19
3-1. Dispositivo experimental utilizado en la piroconversión. a) Sistema de bombeo, b) evaporación, c) reactor, d) separación de sólidos, e) medición de la conversión.	28
4-1. Difractograma de un cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ utilizado en la experimentación.	45
4-2. Fotografías obtenidas con MEB de los productos obtenidos en la experimentación cuando η tiene valores de: a) 3.0, b) 4.0, c) 4.5, d) 5.0, e) 7.0 y f) 20.0, a 400°C.	48
4-3. Diagrama de efectos para el experimento factorial 3^2	53
4-4. Tiempo de conversión vs relación agua-oxígeno, ordenados por número de Reynolds.	54
4-5. Tiempo de conversión vs número de Reynolds, ordenados por la relación agua-oxígeno.	54
4-6. Difractograma de la muestra $\eta_2 Re_{p2}$ obtenida de la experimentación a 400°C.	57

4-7. Fotografías de partículas de hematita obtenida de la piroconversión (10000X) correspondientes a las combinaciones: a) $\eta = 5$, b) $\eta = 10$, c) $\eta = 15$, con $Re_p = 20$, a $400^\circ C$	59
4-8. Fotografías de partículas de hematita obtenida de la piroconversión (10000X) correspondientes a las combinaciones: d) $\eta = 5$, e) $\eta = 10$, f) $\eta = 20$, con $Re_p = 70$, a $400^\circ C$	60
4-9. Fotografías de partículas de hematita obtenida de la piroconversión (10000X) correspondientes a las combinaciones: g) $\eta = 5$, h) $\eta = 10$, i) $\eta = 15$, con $Re_p = 100$, a $400^\circ C$	62
4-10. Espectro EDS obtenido de la combinación $\eta_2 Re_{p2}$	63
4-11. Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo a $Re_p = 20$ y $400^\circ C$	66
4-12. Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo a $Re_p = 70$ y $400^\circ C$	67
4-13. Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo a $Re_p = 100$ y $400^\circ C$	67
4-14. Respuestas térmicas del cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ para los diferentes niveles de Re_p	70
4-15. Comparación entre la cinética experimental de la corrida $\eta = 5$ y $Re_p = 20$ contra los modelos de núcleo decreciente.	72
4-16. Resultados de la cinética experimental de la corrida $\eta = 10$ y $Re_p = 70$, comparados con los modelos de núcleo decreciente.	73
5-1. Difractograma de la muestra $\eta_1 Re_{p1}$	95
5-2. Difractograma de la muestra $\eta_2 Re_{p3}$	96
5-3. Difractograma de la muestra $\eta_3 Re_{p1}$	96
5-4. Difractograma de la muestra $\eta_3 Re_{p3}$	97
5-5. Espectro EDS obtenido de la combinación $\eta_2 Re_{p1}$	97
5-6. Espectro EDS obtenido de la combinación $\eta_3 Re_{p2}$	98

Índice de tablas

1.1. Tecnologías de precipitación de hierro en la lixiviación de zinc.	4
3.1. Diseño experimental modificando la relación de agua-oxígeno dentro de la corriente gaseosa.	34
3.2. Diseño factorial con valores de cada nivel.	34
3.3. Datos y constantes para realizar los cálculos de los tiempos de conversión.	42
3.4. Datos obtenidos para el análisis de los tiempos de conversión para el proceso.	43
4.1. Resultados de la caracterización de cada muestra incrementando la relación agua-oxígeno de la corriente gaseosa.	46
4.2. Tiempos de conversión del cloruro ferroso a hematita obtenidos del diseño factorial.	51
4.3. Espaciamentos interplanares y planos cristalográficos obtenidos del difractograma.	56
4.4. Estimación de tiempos de conversión a partir de los modelos de núcleo decreciente.	74
5.1. Matriz de diseño para analizar los experimentos.	91
5.2. Tabla de respuestas contrastes A y B.	93
5.3. Tabla de respuestas contrastes AB.	93
5.4. Espaciamentos interplanares de las tres señales más intensas de cada combinación del diseño factorial.	98

Capítulo 1

Introducción

1.1. El hierro en la hidrometalurgia del zinc

La producción mundial de zinc en 2010 fue de 12 millones de toneladas, donde México ocupó el séptimo lugar con 550 mil toneladas por debajo de países como China, Perú, Australia, EUA, India y Canadá.[1]. Los estados de Zacatecas, Chihuahua y San Luis Potosí son los principales productores de zinc [2]. Casi el 50 % del consumo anual es utilizado para el galvanizado del acero, otras aplicaciones son dentro de la industria espacial, automotriz (piezas de fundición), diversos tipos de aleaciones (bronce, latón) y en avances tecnológicos como baterías. Lo anterior indica la gran importancia de este metal en nuestro país y para el mundo.

En la actualidad, más del 80 % del suministro de Zinc en el mundo se origina por el proceso hidrometalúrgico [3]. Este proceso consta de diversas etapas: tostación, lixiviación, purificación y electrólisis, como se muestra en la Figura 1-1 (obteniéndose un metal con 99.995 % de pureza (SHG)). Los concentrados de zinc se calcinan con aire a $900^{\circ}C$, para oxidar la blenda (principal mena de zinc) formando ZnO . Cantidades importantes de hierro se encuentran sustituyendo al zinc dentro de la red cristalina en la esfalerita (ZnS) o como una impureza en los concentrados, por lo que al calcinarse, el hierro forma ferrita de zinc ($ZnO \cdot Fe_2O_3$). El óxido de zinc se disuelve fácilmente con ácido sulfúrico

diluido pero para disolver la ferrita es necesaria una lixiviación a $90 - 95^{\circ}C$, con la cual se tiene una alta recuperación de zinc (más del 95 %). La lixiviación ácida caliente de las ferritas da como resultado la solubilización del hierro. Dado que los concentrados de zinc contienen de 3 – 18 % de hierro [4], la lixiviación genera una alta concentración, alrededor de 10 a 30 g/L de Fe en el electrolito de zinc. Típicamente, la cantidad del residuo de hierro está entre un tercera o sexta parte por tonelada de zinc al final de la lixiviación [5], [6]. En la etapa de purificación, la disolución del hierro promueve la corrosión del ánodo y su acumulación junto con el plomo en los depósitos de zinc. Esta acumulación interfiere en la eliminación de otros metales (Cu, Co, Cd), dentro de la solución. Por este motivo es de vital importancia separar el hierro presente en la solución antes de la etapa de purificación. La solución ya purificada se vierte en celdas de electrólisis, constituidas por ánodos de plomo y de cátodos de aluminio. Esta operación se realiza entre $30 - 40^{\circ}C$ y permite al zinc depositarse en el cátodo, de dónde 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 m^2 , puede alcanzar 3 $ton/día$. El zinc obtenido es muy puro, con menos de 50 ppm de impurezas, siendo el plomo la principal impureza. Finalmente el zinc obtenido es fundido y moldeado en lingotes para ser comercializado en la industria [7].

El hierro constituye una impureza muy grave en los procesos hidrometalúrgicos del zinc y debe ser removido por causar una drástica disminución en la eficiencia de corriente durante la electrólisis. La eliminación del hierro es una dificultad importante para la industria desde hace muchas décadas y es directamente responsable de la baja recuperación de zinc. Generalmente el hierro se retira de las soluciones de lixiviación por precipitación [5], existiendo principalmente tres técnicas de precipitación utilizadas que producen: goethita, hematita o jarosita. Este último producto es el de mayor aplicación (desarrollado a mediados de 1960) y que permite la precipitación de hierro de una forma fácil aumentando la recuperación de zinc.

La mayoría de estos residuos han sido clasificados como peligrosos por contener algu-

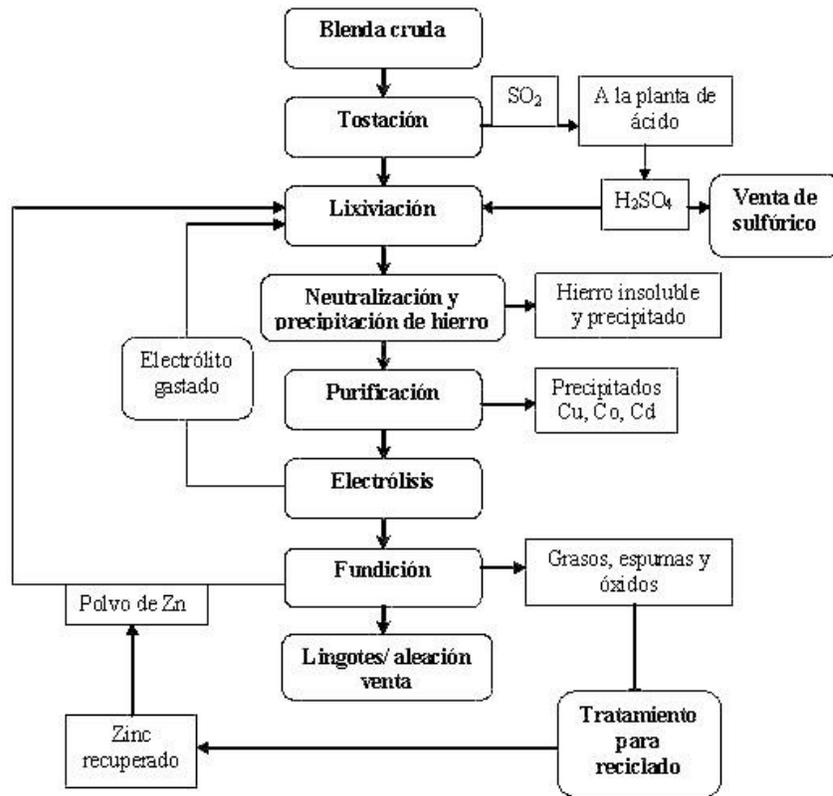


Figura 1-1: Diagrama de flujo simplificado del proceso hidrometalúrgico del zinc [7].

nas impurezas metálicas como Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, As, y hacen que el material no sea aprobado por las normas de la EPA (*Environmental Protection Agency*: Agencia de Protección del Medio Ambiente de EUA) organismo encargado de proteger la salud humana y el medio ambiente: aire, agua y suelo. Información general sobre los productos de la precipitación del hierro se ilustran en la Tabla 1.1 [8].

Para la disposición de los residuos de jarosita, los rellenos sanitarios son una opción muy costosa y técnicamente cuestionable, pues estudios han revelado que la exposición de residuos que contienen metales pesados a condiciones atmosféricas causan problemas ambientales [9]. El cumplir los criterios del proceso, así como las legislaciones ambientales han obligado a prestar atención en la manera en la que se elimina el hierro, sobre todo si los concentrados contienen impurezas en cantidades suficientes que permitan la

Tabla 1.1: Tecnologías de precipitación de hierro en la lixiviación de zinc.

Proceso	precipitado mineral	Residuo		Composición (%)		
		t/t mineral	volumen	Fe	Zn	S
Jarosita	$X - Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	0.40	Alto	25-30	4-6	10-12
Goethita	$-FeOOH$	0.25	Medio	40-45	5-10	2.5-5
Hematita	Fe_2O_3	0.18	Bajo	50-60	0.5-1	2-3

recuperación de dicho elemento. Lo que obliga a tratar y depositar los residuos en sitios especiales para su contención pues 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 modificar el proceso de la jarosita para su reciclaje o promover un procedimiento distinto de eliminación del hierro [10].

1.2. El problema de la jarosita

Durante este proceso una gran cantidad de jarosita en forma de barro se libera y se almacena en diferentes tipos de contenedores cerrados o depósitos sellados en las instalaciones de la unidad de producción. La mayor cantidad de jarosita se genera principalmente en España, Holanda, Canadá, Francia, Australia, Yugoslavia, Corea, México, Noruega, Finlandia, Alemania, Argentina, Bélgica y Japón [11]. En la Unión Europea cerca de 600,000 toneladas de residuos de zinc se producen todos los años [12]. En el caso de México, la planta electrolítica de zinc Met-Mex de Grupo Peñoles deposita jarosita en vertederos desde 1987; su producción ronda las 264,000 toneladas al año [13], todo esto implica un gran gasto en su traslado y almacenaje.

Algunos países han expresado su preocupación en cuanto al peligro ambiental y prevención de la contaminación por el almacenamiento y eliminación de estos residuos. Por el momento se han llevado a cabo algunas modificaciones con el fin de obtener una alta recuperación de zinc y la producción de un residuo más puro. Una modificación consiste

en realizar neutralizaciones previas de la solución del ácido con zinc calcinado. La incorporación de pre-neutralizaciones y el lavado de jarosita por etapas conduce a una mayor recuperación de zinc (98 – 99 %) [14]. También se están tomando medidas para recuperar elementos valiosos y transformar el material en otras formas menos dañinas para el medio ambiente, por ejemplo producir materiales para la construcción como ladrillos, bloques, cemento, etc. [12],[15].

Estas modificaciones tuvieron un triunfo parcial; de hecho la jarosita producida actualmente es más pura pero no está totalmente libre de metales pesados y sulfatos por lo que sigue siendo una gran incógnita ofrecer una respuesta viable para este problema. Se ha investigado la posibilidad de convertir jarosita en hematita [16], [17], con el propósito de hacer un producto comercial pero no se ha tenido éxito debido a que la hematita al provenir de la jarosita no está totalmente libre de impurezas (Zn, Zr, Ga, Ge, etc.), lo cual evita su aceptación dentro de la industria del acero y únicamente podría ser vendido a fabricantes de cemento pero en cantidades muy pequeñas.

1.3. Alternativas a la producción de jarosita

Todos los hechos conducen a tener que evitar la producción de jarosita por lo que ofrecer nuevas formas de separar el hierro toma un mayor interés. En principio, la extracción por disolventes ofrece la posibilidad de separar y concentrar el hierro [14]. El electrolito impuro contiene al hierro en forma de catión. La extracción por disolventes del ion férrico a partir de una disolución ácida como la del sulfato de zinc procedente de la lixiviación ofrece una alternativa al método de precipitación convencional [18]. Las impurezas de hierro en la disolución ácida se eliminan mediante la extracción selectiva de Fe^{3+} usando un extractante orgánico. La disolución acuosa es separada del orgánico y tratada por un procedimiento de purificación convencional. El Fe^{3+} puede ser extraído del orgánico como un producto comercial para el tratamiento del agua o pigmentos de óxido de hierro. De hecho, se ha demostrado que la extracción del Fe^{3+} en disolventes, como el di-(2

- etilhexil) ácido fosfórico (D2EHPA) es viable, pero el separar el hierro del disolvente resulta muy complicado, ya que se requiere de un pH muy bajo (por ejemplo una concentración 6*N* de ácido clorhídrico [18]). Es decir, se requieren altas concentraciones ácidas para poder separar el hierro cargado. A pesar de probar diferentes extractantes o incluso hasta mezclas, no se ha logrado el éxito. Actualmente, es posible llevar a cabo el despojo de los disolventes cargados de Fe^{3+} con una disolución de ácido débil o por medios más sofisticados como el despojo hidrolítico (*hidrolytic stripping*), método en el que el hierro cargado en la disolución se mezcla con ácido versático y agua dentro de una autoclave a $200^{\circ}C$ para producir pigmentos de óxido de hierro [19].

Sin embargo, la extracción de Fe^{3+} de las fases orgánicas sigue siendo un gran problema. Recientemente se ha observado que el Fe^{2+} se retira de los disolventes cargados de una manera relativamente sencilla. Este hecho se estudió usando SO_2 gaseoso como reductor para acelerar el despojo del Fe^{3+} cargado en D2EHPA, donde el mecanismo consiste en la extracción de Fe^{3+} seguido de una reducción a Fe^{2+} en fase acuosa; el uso repetido de este procedimiento arrojó un contenido de 50 g/l de hierro [20]. De igual manera se probó con H_2 gaseoso como reductor para extraer Fe^{2+} en ácido sulfúrico [21]. El problema con estos métodos son las altas presiones, temperaturas y el difícil control del reductor.

La extracción por disolventes puede alcanzar una separación muy eficaz, pero no ha sido utilizada para eliminar el hierro dentro de los flujos del proceso, en gran parte por los problemas para retirar el hierro cargado, los altos costos de operación, su difícil aplicación así como el procesar grandes volúmenes de disolución por un bajo valor de hierro. Sin embargo, los costos asociados por la extracción con disolventes de hierro podrían reducirse significativamente mediante la combinación de la extracción y precipitación de un residuo estable [22]. Por ejemplo, el tener altos concentrados de hierro en el licor permite la generación económica de un producto siempre y cuando este sea comercializable. En la mayoría de los procesos para la eliminación del hierro, la disolución concentrada de hierro se descarta o neutraliza para formar lodos que deben ser almacenados. Se han propuesto

numerosos estudios para desarrollar diversos procesos de separación de hierro, pero un proceso verdaderamente viable todavía no emerge.

1.4. Despojo galvánico y piroconversión

El despojo galvánico [23] es un proceso electroquímico espontáneo, que ofrece una alternativa viable para la extracción de cationes en disolventes orgánicos convencionales. Implica el uso de metales sólidos que permitan la reducción (en este caso de Fe^{3+} a Fe^{2+}) directamente en el disolvente orgánico para retirar los iones del metal más fácilmente a presión atmosférica y temperatura ambiente. El procedimiento es esencialmente una alternativa electroquímica del proceso convencional de extracción por disolventes. Se han desarrollado diversos tipos de despojo galvánico para complementar los procedimientos existentes, sobre todo cuando un catión es difícil de separar de los licores de lixiviación [24]. Esta técnica es viable y aceptable ambientalmente. Otra característica son las tasas de reacción relativamente rápidas, a pesar de usar extractantes orgánicos que son muy pobres conductores electrolíticos. El objetivo del despojo galvánico es la incorporación de una fuerza motriz electroquímica para complementar la fuerza química. Por ejemplo, Fe^{3+} es difícil de separar en D2EHPA pero en forma reducida como Fe^{2+} es relativamente fácil. La extracción y los despojos obtenidos en la práctica siempre han sido los más altos debido a que no se realizan reacciones secundarias.

Diversos estudios muestran los efectos de diferentes parámetros para la remoción de hierro, por ejemplo el uso de zinc metálico, polvos de hierro, chatarra de acero como reductores, la identificación de posibles beneficios económicos y la pureza de los productos [25]. Pruebas experimentales demostraron obtener hierro electrolítico y cristales de sulfato ferroso como subproductos [26]. Aunque el hierro electrolítico posee una alta pureza no tiene una aplicación industrial que exija un gran consumo; igualmente sucede con el sulfato ferroso, sal utilizada como agente reductor para la eliminación de cromatos en cementos y en la purificación de agua y tintes. Aun así dicho sulfato tiene un

mercado limitado, por lo que una sola planta de zinc cubriría el consumo total de toda Norteamérica.

Por esta razón se ha mostrado la facilidad de obtener cloruro ferroso [27], [28], modificando el medio ácido de sulfúrico a clorhídrico, lo que beneficia la extracción de hierro dentro de la fase orgánica [29], [30], y permite obtener una disolución saturada de cloruro ferroso sin tantas impurezas y de donde se puede cristalizar $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, pero de igual forma esta sal no tiene la suficiente demanda para los volúmenes generados en la hidrometalurgia del zinc. Debido a que el despojo galvánico genera un producto comercializable pero que no es requerido en gran volumen, se ha propuesto un proceso subsecuente, con base en que es posible convertir los cloruros en óxidos a determinadas condiciones [31]. Se demostró que esta sal ferrosa puede ser procesada por el proceso denominado piroconversión [32], [33], obteniéndose hematita con un alto contenido de hierro y un bajo nivel de impurezas. A diferencia de la hematita hidrotermal obtenida en lugar de la jarosita, este producto de alta pureza puede ser aceptable dentro del mercado siderúrgico, el cual es muy grande [25]. De este modo, se propone una mejor solución a la problemática de la separación del hierro dentro del proceso hidrometalúrgico de zinc, evitando la producción de jarosita, un residuo obtenido en grandes cantidades, no comerciable, dañino al medio ambiente y que perjudica la economía del proceso.

1.5. Justificación

El despojo galvánico acoplado con el proceso de la piroconversión en la hidrometalurgia del zinc, es una alternativa viable para eliminar el hierro en forma ambientalmente sustentable y rentable a diferencia de otros procesos de precipitación. A partir de simulaciones se ha concluido que tanto el despojo como la piroconversión acoplados dentro de procesos convencionales de la hidrometalurgia del zinc no alteran los balances de masa, ni la producción y permiten su aceptación industrial. Además, son procesos viables y sustentables por generar productos y subproductos útiles en la industria [34]. La conver-

sión del cloruro ferroso tetrahidratado a hematita es un proceso que junto con el despojo galvánico se desea aplicar a nivel industrial, dicho tema de estudio ya ha sido experimentado arrojando buenos resultados debido a que los únicos consumos que se tendrían son agua, aire, chatarra de acero (como reductor) y no se tendría consumo neto de ácido ni de fase orgánica, ya que estos se reciclan en un circuito cerrado.

Sin embargo, el proceso de la piroconversión no cuenta con una propuesta de conversor de posible aplicación industrial. Anteriormente, se han hecho estudios sobre la termodinámica de la reacción y se diseñó un prototipo que permitió cuantificar tiempos de conversión [33], [35]. Dicha información ayudó para determinar el mecanismo controlante [36], encontrándose que la difusión en la película gaseosa obliga a obtener tiempos de conversión de alrededor de 30 minutos. Aún con esta información se requiere conocer más sobre la influencia de diversos factores, así como ensayar diversas propuestas de reactor con el que se puedan realizar conversiones más eficientes. Con base a lo anterior es plenamente justificable, desde el punto de vista ingenieril y económico, desarrollar un nuevo estudio sobre la piroconversión.

1.6. Problemática

El desarrollo de un nuevo estudio en la piroconversión enfrenta dos problemas. En estudios termodinámicos [33], [35], se consideró al $FeCl_2$ anhídrido en la reacción que describe la piroconversión. Se concluyó que para obtener Fe_2O_3 y evitar la formación de especies indeseables ($FeOCl$, $FeCl_2$, $FeCl_3$) es necesario mantener un ambiente húmedo en la atmósfera donde se realiza la reacción. En realidad este cloruro se produce en forma tetrahidratada $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Por tal motivo es primordial determinar experimentalmente la relación agua-oxígeno que debe de mantenerse en el sistema para poder obtener los productos deseados.

El segundo problema se relaciona con tratar de aumentar la rapidez del proceso; es decir acelerar el mecanismo controlante o cambiar al mecanismo controlante. Ante-

riormente, se determinó que el transporte de masa limitaba el proceso, en especial, la formación de una película gaseosa que obligaba a la difusión de los productos y reactivos a través de ésta, promoviendo tiempos largos de conversión [36]. Este fenómeno surge cuando al poner en contacto aire y vapor de agua con una partícula de cloruro ferroso, se forma una capa gaseosa alrededor de la partícula entorpeciendo el avance de la reacción. Dado que se busca promover el proceso para su aplicación industrial es necesario establecer las condiciones bajo las cuales se tengan menores tiempos y mejores rendimientos de conversión.

1.7. Hipótesis

Con base a lo anterior, se establece como primera hipótesis que las aguas de hidratación del cristal de cloruro ferroso aportan la cantidad de humedad requerida para poder obtener cloruro de hidrogeno y hematita como principales productos en la piroconversión. Además, un exceso de humedad en el ambiente puede entorpecer el avance de la reacción.

Por otro lado, un incremento en la velocidad de los gases que se ponen en contacto con la partícula de cloruro, reducirá el espesor de la película gaseosa, reduciendo los tiempos de conversión y modificando el mecanismo controlante a un control por reacción química.

1.8. Objetivo

Con el propósito de probar las hipótesis del trabajo se propone alcanzar los siguientes objetivos:

- Determinar la relación de agua-oxígeno que debe mantenerse en el sistema para poder obtener hematita.
- Estudiar la influencia del exceso de agua y el régimen del flujo de la corriente gaseosa que se pone en contacto con el cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ sobre las variables de respuesta de la piroconversión.

- Identificar el mecanismo controlante.

Capítulo 2

Antecedentes y fundamentos teóricos

2.1. Hematita

Las partículas de óxido de hierro han ganado un creciente interés debido a las propiedades que se obtienen de acuerdo a su tamaño, morfología (esférica, cilíndrica, elipsoidales) y forma (película, nanocristales, cristales). Se les encuentra naturalmente como mineral asociado en rocas ígneas y como inclusión en muchos minerales. También, en forma de producto de sublimación, siendo el más conocido la hematita cuya fórmula química es $\alpha - Fe_2O_3$. Es un mineral extremadamente estable y usualmente es el producto final de la transformación de otros óxidos de hierro. La hematita posee una estructura cristalina base hexagonal (hcp) con parámetros de red $a = 0.5034$ nm y $c = 1.3752$ nm. Existen 6 unidades (Fe_2O_3 , 5 átomos) por celda unitaria. La hematita también puede ser descrita mediante indexación al sistema romboédrico, en el cual $a_{rh} = 0.5427$ nm y $\alpha = 55.3^\circ$ (inclinación de los planos entre sí), con 2 unidades de fórmula por celda. Su color es principalmente función del tamaño de las partículas o cristales [37]. Un color púrpura oscuro se aprecia en cristales con diámetros menores de $0.01 \mu\text{m}$ fase nano, el color rojo en granos finos con diámetro entre $0.01 - 10 \mu\text{m}$ y colores grises en granos gruesos con

diámetros mayores a $10\ \mu\text{m}$. Los cristales de hematita sintética presentan morfologías que dependen de las condiciones bajo las cuales fueron obtenidos, por ejemplo plaquetas hexagonales u octagonales, romboedros, discos, barras, ejes, esferas, elipsoides, etc.[38].

2.1.1. Aplicaciones

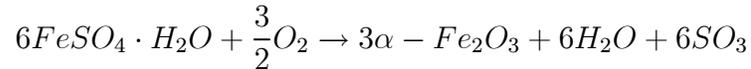
Su principal uso es como materia prima para la producción de hierro y acero. Su aplicación en el campo de pinturas y pigmentos se encuentra muy desarrollada debido a su resistencia a la acción de ácidos y bases. Su acción protectora se asocia al empaquetamiento de las láminas que forman una película a partir de la pintura, esto retrasa la penetración de la humedad y de sustancias corrosivas como iones de sulfato o cloruros [39]. La diversidad de los pigmentos es muy amplia, incluyendo pinturas magnéticas, pigmentos para caucho, papel, linóleo, cerámicas y baldosas, etc. También, se usa en cosméticos para lo cual es preferible obtenerla de manera sintética para evitar trazas de arsénico y evitar producir daños en las personas [40]. Debido a su dureza, la hematita se utiliza como agente abrasivo para pulir vidrio, metales preciosos y diamantes [41]. Igualmente, tiene usos como catalizador en diferentes procesos químicos [42]. Su capacidad absorbente se aprovecha para la fabricación de sensores de gas [43]. En años recientes se han estudiado nanocristales de hematita para promover su aplicación en celdas foto electroquímicas [44]. Otras aplicaciones son: tratamiento de aguas residuales [45], baterías de litio [46] y electrónica de alta temperatura [47].

2.1.2. Síntesis

Debido a las diversas aplicaciones que existen para la hematita se ha originado el estudio de su síntesis mediante diversas técnicas, algunas a nivel laboratorio, mientras que otras ya se aplican en la industria. Las síntesis industriales que se llevan a cabo producen una pureza en el rango de 97 – 99.99 %. En general, en los procesos se debe de ser muy cuidadoso para controlar propiedades como la morfología y distribución de los tamaños de partícula.

Los procesos basados en transformaciones en estado sólido, involucran el calentamiento de óxidos o sales de hierro en hornos rotatorios bajo una atmósfera oxidante. Dichos procesos dan como resultado pigmentos que se suspenden en agua, se filtran, lavan y se secan. Se obtienen tamaños apropiados de partícula por medio de molienda. En estos casos la materia prima puede ser $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (caparrosa), $FeCl_2$, $FeCl_3$ y todos los hidróxidos y carbonatos de hierro.

Por ejemplo la caparrosa se transforma a hematita, en dos etapas, primero se deshidrata el sulfato ferroso heptahidratado y posteriormente se calcina a $650^\circ C$.



El producto es de alta calidad, de color rojo intenso. Este proceso tiene la ventaja de producir un subproducto vendible, su desventaja es la producción de gases residuales e impurezas insolubles que deben ser desechados de una manera ambientalmente segura.

Recientemente se han desarrollado procesos que relacionan el calentamiento de $FeCl_3$ y Fe a $500 - 1000^\circ C$ para formar complejos de Fe^{3+} que luego son oxidados a hematita; el tamaño de las partículas puede variar $5 - 75 \mu m$ dependiendo de su uso como pinturas. Otro tipo de proceso es a partir de sales de hierro a altas temperaturas en presencia de aire, por ejemplo:



Obteniéndose, hematita de baja calidad [48], [49]. De hecho, esta reacción no ha sido estudiada principalmente porque involucra la obtención de un producto barato a partir de uno caro.

Otros métodos buscan la reducción a través de compuestos orgánicos o por precipitación con base a soluciones, técnicas de laboratorio; sol-gel, microemulsión, sonoquímicos,

solvotérmico, entre otros [50]. Una variedad de técnicas se han utilizado para fabricar películas delgadas de óxido de hierro como deposición por láser pulsado (PLD), sputtering, electrodeposición y pulverización catódica [51]. El problema de estas modernas técnicas es la complejidad de los equipos y las condiciones y el manejo de reactivos, lo que dificulta su implantación a nivel industrial.

2.2. Piroconversión

Se denomina como piroconversión al proceso donde una sal se convierte a un nuevo compuesto mediante su oxidación con aire u oxígeno a temperaturas elevadas. En este trabajo, se considera la piroconversión de cristales de cloruro ferroso obtenido de la cristalización de una solución saturada para obtener como producto final hematita.

2.2.1. Termodinámica

La reacción 2.1, página 14, representa a la reacción de la piroconversión de cloruro ferroso en un ambiente húmedo con oxígeno, para obtener hematita y cloruro de hidrogeno. Mediante un paquete comercial "*Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*" (FACT), se desarrollaron estudios termodinámicos [33], [35], en los que se consideraron las posibles especies que podrían obtenerse ya sea en fase sólida, líquida y gaseosa, inclusive aquellas que podrían presentarse en solución acuosa. Por medio del cálculo en el equilibrio de la reacción, el *software* minimizó la energía libre determinando actividades y fugacidades de todos aquellos componentes que se formarían. De esta forma se encontraron aspectos importantes sobre la reacción: los productos que termodinámicamente son posibles de obtener y las condiciones favorables para la formación de hematita. Los resultados se calcularon en un intervalo de temperatura de $100 - 1000^{\circ}\text{C}$ y una atmósfera de presión.

Temperatura de la reacción y especies no deseables

Las actividades y concentraciones de los productos se calcularon a partir de cantidades estequiométricas de cloruro ferroso, oxígeno y agua. Los resultados permitieron vislumbrar los compuestos que se obtienen a cada temperatura; de este modo se estableció la viabilidad termodinámica y un rango de temperatura para dicha reacción.

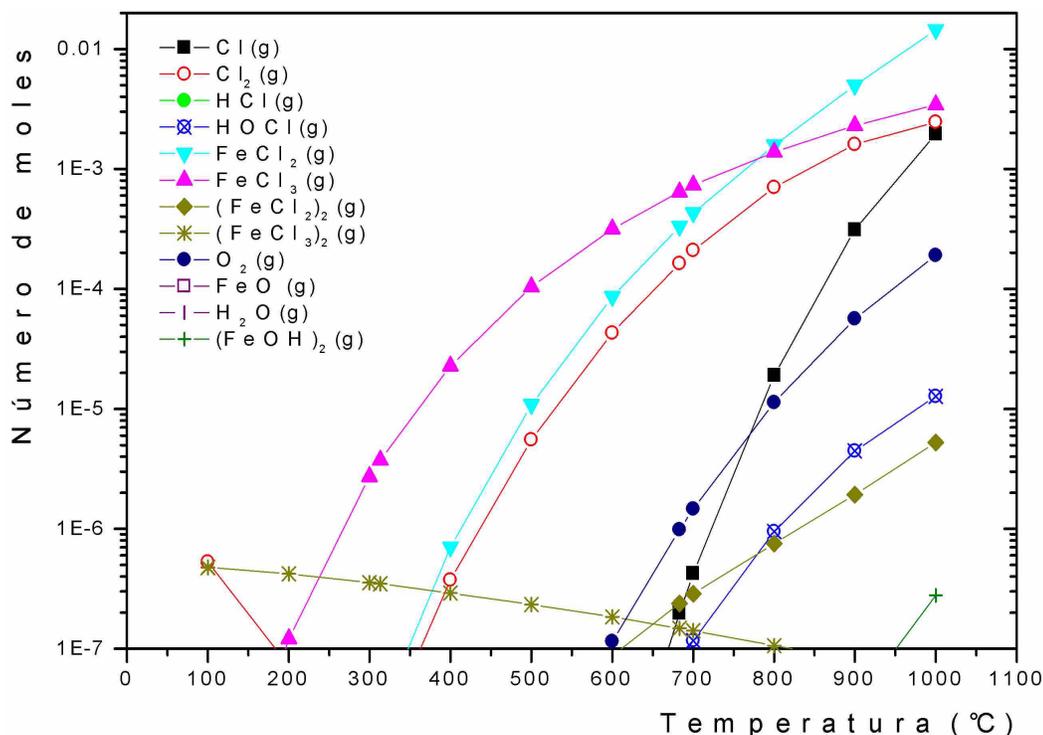


Figura 2-1: Formación de subproductos en la piroconversión de 100 a 1000°C [35].

Por ejemplo, debajo de 600°C se evita la formación de Cl , $FeCl_2$ y $HOCl$, compuestos volátiles que son indeseables. A temperaturas inferiores se obtienen productos como $FeOCl$, $FeCl_2$ y $FeCl_3$. El rango de temperatura que permite minimizar la formación de especies indeseables e incluso evitarlos es de 400 – 500°C. Inclusive esto se comprobó experimentalmente [33].

Influencia de la estequiometría sobre la reacción

Una vez conocido el comportamiento en función de la temperatura, se determinó el efecto de la presencia y ausencia de agua. Nuevamente con ayuda del programa FACT se simuló el sistema a diferentes temperaturas, pero ahora variando la proporción de agua (2, 4 y 6 moles de H_2O) cuando se hacen reaccionar dos moles de $FeCl_2$ y media mol de oxígeno.

Se concluyó que la cantidad de productos formados (Fe_2O_3 y HCl) prácticamente es la misma no importando la cantidad de agua (en un rango de $200 - 700^\circ C$) pero conforme se alimenta más cantidad de agua en el sistema ciertas especies como $FeOCl$, $FeCl_2$ y $FeCl_3$ ya no se producen. De esta manera la cantidad de moles de agua al inicio de la reacción tiene un efecto importante sobre la cantidad de moles de los productos, observándose que se requieren estequiometrías de 4 o más moles de agua por cada 2 moles de cloruro ferroso para la formación de hematita.

2.2.2. Diagrama de predominancia

Con la seguridad de que la hematita y el cloruro de hidrógeno son las especies predominantes, se construyó un diagrama de predominancia del sistema $Fe - Cl - O - H$ a $400^\circ C$. Para su trazado se tomaron en cuenta los diagramas realizados a 450 y $425^\circ C$, [35], [33], considerando fases condensadas puras; los ejes están en escala logarítmica de la presión parcial de oxígeno y de la relación de las presiones parciales de agua y de cloruro de hidrógeno, (ver Figura 2-2).

A partir del diagrama más lo encontrado del análisis termodinámico es claro que el cloruro ferroso coexiste con la hematita y la magnetita dependiendo de la concentración de oxígeno; en el mismo diagrama es claro ver que una elevada presión de oxígeno favorece la formación de hematita. Un contenido elevado de HCl incrementa la formación de cloruros. Por esta razón, mezclas gaseosas con un exceso de vapor de agua son las adecuadas para garantizar que el sólido más estable sea la hematita. Por otro lado, una ausencia de H_2O o un exceso de aire dentro del sistema favorecerá la formación de cloro

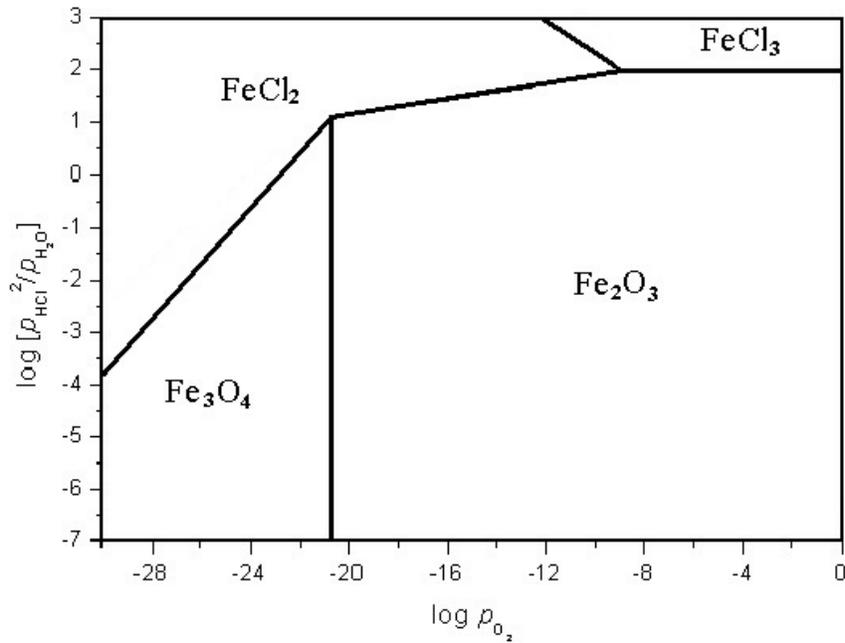


Figura 2-2: Diagrama de predominancia del sistema Fe-Cl-O-H, a 400°C.

gaseoso, modificando la reacción 2.1 a:



Ésta reacción es indeseable debido a la alta reactividad del cloro gaseoso con los óxidos metálicos (producto), por lo que ayudaría a la reformación de cloruros. Un claro ejemplo de esto se tiene al observar el diagrama de $\text{Fe} - \text{O} - \text{Cl}$ a 800°C [52], donde una alta presión parcial de cloro y una baja presión parcial de oxígeno hace más estable al cloruro férrico (ver Figura 2-3). Es decir, se tendría cloruro férrico volátil en lugar de obtener hematita. Además este gas requiere materiales y manejos especiales adicionales, lo cual incrementaría el costo del proceso. Es conveniente producir HCl y no Cl_2 ya que el primero puede ser comercializado o puede alimentarse al despojo galvánico para cerrar el circuito de cloro en el proceso.

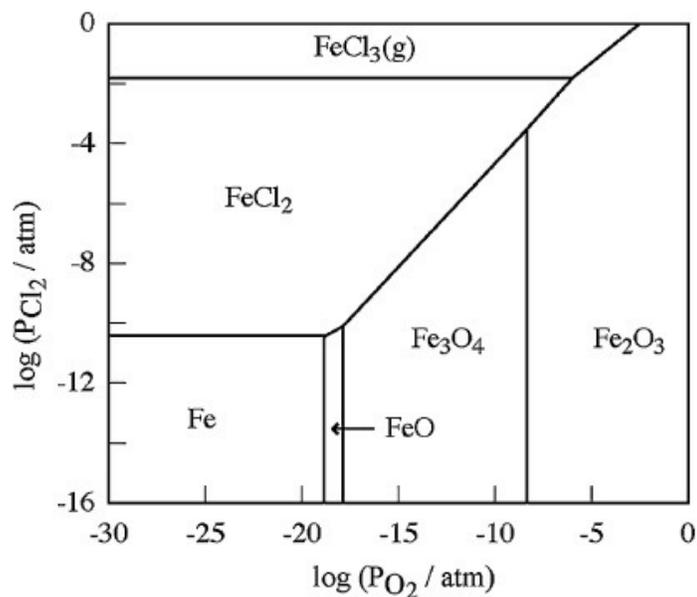


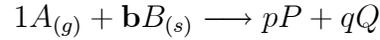
Figura 2-3: Diagrama de predominancia $Fe - O - Cl$ a 800°C [52].

2.2.3. Mecanismo controlante

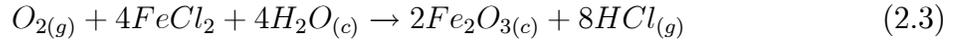
Además del análisis termodinámico, se estableció un dispositivo experimental en el cual se determinaron los tiempos de conversión [36]. Físicamente las pruebas consistían en hacer pasar una corriente gaseosa de vapor de agua y aire caliente a través de un tubo donde se colocaba un cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, el avance de la reacción se medía indirectamente. Considerando que el sistema es sólido-fluido, se establecieron como posibles mecanismos controlantes la difusión en la película gaseosa, difusión a través de capa de los reactivos y/o productos y la reacción química. Mediante el uso del modelo de núcleo sin reaccionar y los resultados obtenidos mediante el dispositivo se determinó que la etapa controlante es la difusión en la película gaseosa; se descartó el mecanismo de la difusión a través de una capa de producto, ya que mediante las observaciones experimentales se observó que el cristal disminuía de tamaño por lo que no constituye una resistencia apreciable [36]. Durante la reacción se formaban pequeñas partículas que se desprendían del cristal original.

2.3. Modelo del núcleo sin reaccionar

el modelo del núcleo sin reaccionar es un caso extremo que se utiliza para simular reacciones sólido-gas [53]. Se aplicó anteriormente para el proceso de piroconversión del cloruro ferroso tetrahidratado [36]. El modelo considera una reacción heterogénea que se expresa como:



Al considerar la reacción 3.2, página 25, se ve que A corresponde a una mol de gas (O_2) que se pone en contacto con \mathbf{b} moles del sólido B ($FeCl_2$) para formar los productos P y Q ($Fe_2O_{3(c)}$, $HCl_{(g)}$, $H_2O_{(g)}$). Así, la reacción de interés es:



Por relaciones estequiométricas se deduce el parámetro \mathbf{b} , que se expresa como:

$$\mathbf{b} = \frac{4 \text{ gmol } FeCl_2}{1 \text{ gmol } O_2}$$

El modelo del núcleo sin reaccionar plantea varias posibles etapas como controlantes. A continuación se detalla cada una de ellas.

2.3.1. Control por difusión en la película gaseosa

Esta variante del modelo considera una partícula esférica de $FeCl_2$ con radio inicial R_0 , donde el control se da por la difusión de oxígeno a través de la película de gas que se genera alrededor de la partícula, el tiempo de conversión que se obtiene es [53]:

$$t = \frac{\rho_{FeCl_2} R_0^2}{2\mathbf{b}C_{O_2s}\check{D}} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

Para usar la ecuación 2.4, se requieren de parámetros como el coeficiente de difusión \check{D} . En este caso, el contra flujo es muy importante debido a que se forman muchos

moles de productos gaseosos por cada mol de oxígeno que tiene que difundir hasta la superficie del cristal donde se realiza la reacción química. **Otra cantidad importante es la concentración de oxígeno en el seno del gas C_{O_2s} , la densidad molar, ρ , de $FeCl_2$ y el radio de la partícula R .** La relación entre la fracción convertida X y el radio es:

$$X_{FeCl_2} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \quad (2.5)$$

Finalmente, sustituyendo 2.5 en 2.4 se llega a una expresión que permite determinar el grado de conversión de la partícula del $FeCl_2$ en función del tiempo:

$$\frac{t}{\tau_{dif}} = 1 - (1 - X_{FeCl_2})^{2/3} \quad (2.6)$$

Donde τ_{dif} expresa el tiempo de conversión total suponiendo control por difusión, es decir el tiempo al cual la partícula ha reaccionado por completo.

$$\tau_{dif} = \frac{\rho_{FeCl_2} R_0^2}{2bC_{O_2s}\tilde{D}} \quad (2.7)$$

Rescribiendo la ecuación en función de la conversión se tiene:

$$X_{FeCl_2} = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_{dif}} \right)^{3/2} \quad (2.8)$$

2.3.2. Control por reacción química

Para un control por reacción química, **ORDEN DE LA REACCION** la ecuación que representa la fracción convertida en función del tiempo se escribe como [53]:

$$\frac{t}{\tau_{rxn}} = 1 - (1 - X_{FeCl_2})^{1/3} \quad (2.9)$$

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

$$\tau_{rxn} = \frac{\rho_{FeCl_2} Ro}{\mathbf{b} k_s C_{O_2s}} \quad (2.10)$$

Al igual que en el primer modelo ρ es la densidad molar del $FeCl_2$, Ro es el radio aproximado del cristal, \mathbf{b} es el coeficiente estequiométrico de la reacción 2.3, página 20, y C_{O_2s} es la concentración del oxígeno en el seno del fluido. En esta expresión se presenta k_s , la cual es la constante de velocidad de reacción. Finalmente al dejar la expresión en función de la fracción convertida es:

$$X_{FeCl_2} = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_{dif}}\right)^3 \quad (2.11)$$

Capítulo 3

Metodología

La metodología empleada para este estudio consistió en generar información para resolver la problemática planteada. La manera de abordar el problema consistió en: la planificación de un diseño de experimentos. La construcción de un dispositivo para realizar la piroconversión y el análisis de los resultados experimentales para determinar los efectos de los principales factores. Para esto es necesario: caracterizar los productos obtenidos, medir los tiempos de conversión y compararlos con los tiempos obtenidos mediante los modelos de núcleo decreciente para vislumbrar el mecanismo controlante de la piroconversión.

3.1. Plan de la experimentación

El plan experimental consiste en primero comprobar la hipótesis de que únicamente con las aguas de hidratación se satisface la humedad requerida para obtener hematita en la piroconversión, además de determinar los efectos que causa cuando se varía la relación agua-oxígeno en la corriente gaseosa aplicando un diseño enfocado a un solo factor. Este diseño experimental consta en evaluar un solo parámetro o factor mientras los demás se mantienen constantes. Posteriormente, para el estudio de la influencia de los factores sobre la piroconversión se desarrolló un diseño estadístico de tipo factorial. Este tipo de

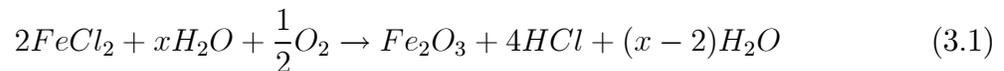
diseño permite plantear experimentos de forma que se varíen simultáneamente distintos factores, evitando cambios en la misma dirección o que se tengan corridas redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información obtenida permite ver efectos combinados de distintos factores permitiendo obtener información con el mínimo número de experimentos y con la menor incertidumbre posible. De esta manera se consideran los factores de interés dentro de la piroconversión y se definen las variables de respuesta

3.1.1. Factores de la piroconversión

Se denomina factor a aquel fenómeno que potencialmente causa variación en la respuesta del proceso y sobre la cual el experimentador tiene control. Siempre es necesario estimar los factores de mayor relevancia en un proceso, **sobre aquellos que no la tienen**. Para este estudio se consideran dos factores; la cantidad de agua que se alimenta junto con el oxígeno para hacer reaccionar el cloruro ferroso y la velocidad de la corriente gaseosa. El asignar distintos valores a estos factores, un valor medible, se conoce como nivel. En este trabajo los niveles se establecen considerando las limitaciones del dispositivo, para evitar salirse del dominio experimental. Pero con la certeza que esos niveles permitan obtener un buen análisis de resultados. Otros factores como la temperatura y tamaño de partícula afectan el proceso. En este caso, se controlan y se mantienen como constantes dentro de la experimentación.

Relación de agua-oxígeno (η) en la piroconversión

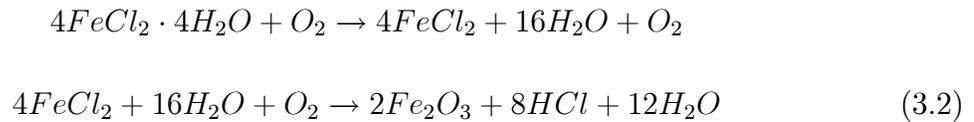
Los estudios termodinámicos plantearon la reacción de la piroconversión como:



Donde se concluyó que ésta tiene validez para estequiometrías donde x es mayor a 4 moles de agua por cada 2 moles de $FeCl_2$ y las cuales son indispensables para

la formación de hematita. Debido a que se consideró al cloruro deshidratado, se debe conocer con certeza la forma en que las aguas de hidratación del cristal actúan durante la conversión. Dado que el cloruro se encuentra tetrahidratado es necesario replantear el análisis para establecer una relación que considere el agua que se alimenta al sistema. Por otro lado, se sabe que un exceso de aire o una ausencia de agua originan Cl_2 , lo que hace indispensable conocer la relación agua-oxígeno para asegurar la formación de cloruro de hidrógeno.

Con base a la hipótesis de que las aguas de hidratación satisfacen la cantidad de humedad necesaria, conforme el cloruro se deshidrata, la reacción que representa el proceso es:



Haciendo una comparación para la relación agua-oxígeno cuando se parte de una mol de cloruro ferroso, en la reacción 2.1, página 14 se deben tener $4 \frac{gmol H_2O}{gmol O_2}$, y en la reacción 3.1 la relación debe de ser mayor a $8 \frac{gmol H_2O}{gmol O_2}$. En la reacción 3.2, se tiene $16 \frac{gmol H_2O}{gmol O_2}$ si se considera toda el agua de la deshidratación, una relación mayor que las anteriores, de este modo se argumenta que es muy probable obtener hematita a partir de las aguas de hidratación.

Por otro lado, como se busca conocer el efecto del exceso de agua en la corriente gaseosa, se define al cociente η como la relación molar de agua-oxígeno que se alimenta al proceso:

$$\eta = \frac{\text{moles de agua}}{\text{moles de oxígeno}}$$

Este cociente tendrá valores positivos y debido a que el oxígeno siempre está presente en la reacción, queda matemáticamente bien definido, evitando singularidades. El cociente permite manipular el exceso de agua que se alimenta durante el proceso. Al definir valores de η se obtiene la relación molar de agua-oxígeno y por lo tanto las cantidades de aire y agua que deben ser alimentadas a lo largo de cada prueba. Este factor considera

únicamente las entradas de agua y de oxígeno, despreciando el efecto del nitrógeno, el cociente queda definido por:

$$\eta = \frac{n_{H_2O}^{aire} + n_{H_2O}^{alimentada}}{n_{O_2}^{aire}}$$

La suma incluye tanto a las moles de agua que provienen de la humedad del aire como a las que se suministran al sistema. En el caso del oxígeno, la única alimentación proviene del aire. Conforme avance la reacción en función del tiempo el valor del cociente se verá afectado por la cantidad de oxígeno que reaccione y por el agua que se desprenda del cristal, por lo que este parámetro sólo se define al inicio del experimento pero los flujos tanto de agua y de aire no se modificaran hasta haber terminado cada prueba. De esta manera la relación agua-oxígeno es el primer factor dentro del diseño factorial y los valores quedan restringidos por el dominio experimental

Número de Reynolds de partícula en el reactor basado en el diametro de la partícula

Cuando se determinó el mecanismo controlante para el primer dispositivo de la piroconversión [36], se aplicó el modelo de núcleo decreciente para el caso de control por difusión en la película gaseosa, que generalmente se establece en sistemas con bajos números de Reynolds y conducen a concluir que la presencia de una película gaseosa alrededor de la partícula controla el proceso. Es sabido que un aumento en la velocidad de los gases puede conducir al adelgazamiento de la película difusiva lo que provocaría que el transporte del oxígeno sea más rápido con el consiguiente posible cambio del mecanismo controlante. Debido a esto, se aumentará la velocidad de los gases que se ponen en contacto con la partícula de cloruro ferroso esperando que el mecanismo controlante se modifique a reacción química. Así, el segundo factor que se considera es la velocidad de la corriente de los gases que se ponen en contacto con el cristal de cloruro ferroso y pasa por el reactor. La manera correcta de considerar la velocidad en un sistema sólido-fluido es por medio del número de Reynolds. Por lo tanto, el segundo factor que se maneja es el número de Reynolds relacionado con la partícula. En sistemas donde se hace reaccionar

una sola partícula este número se define como [54]:

$$\text{Re}_p = \frac{d_p u_b \rho}{\mu} \quad (3.3)$$

Donde u_b es la velocidad en el seno del fluido o relativa a la partícula, d_p es el diámetro de la partícula, ρ y μ la densidad y viscosidad del fluido, respectivamente.

Variables de respuesta

A la variable que se mide como resultado de la experimentación se le denomina variable de respuesta; depende de los factores que intervienen. En este estudio la variable que permite ver el efecto de los factores es el tiempo que tarda en reaccionar la partícula de cloruro ferroso o el tiempo de conversión. Este tiempo varía, dependiendo de los distintos niveles que tengan los factores y permite la comparación de los diversos valores que se obtengan en la experimentación. La medición del avance de la reacción se puede hacer mediante la neutralización de un subproducto y con base en ésta determinar los tiempos de conversión. De acuerdo a la reacción de piroconversión, el cloruro ferroso reacciona y libera cloruro de hidrógeno gaseoso $HCl_{(g)}$. Este gas puede absorberse totalmente y neutralizarse cuantitativamente.

Finalmente, con ayuda de la estequiometría de la reacción 3.2, se puede conocer la cantidad de cloruro ferroso que ha reaccionando para un tiempo determinado. El hecho de primero determinar la relación agua-oxígeno que debe mantenerse en el sistema para obtener HCl , para luego desarrollar el diseño factorial donde se miden los tiempos de conversión hacen poco probable la formación de $Cl_{2(g)}$, que podría entorpecer las mediciones.

Otras variables de respuesta como la composición química y la morfología de los productos sólidos también se toman en cuenta para este estudio.



Figura 3-1: Dispositivo experimental utilizado en la piroconversión. a) Sistema de bombeo, b) evaporación, c) reactor, d) separación de sólidos, e) medición de la conversión.

3.2. Dispositivo experimental

El dispositivo experimental es de gran importancia por permitir generar información útil y su diseño debe ser relativamente económico, práctico y flexible. La manera de su construcción y de las condiciones de operación debe minimizar errores y facilitar la obtención de los resultados experimentales. Para la construcción de un dispositivo experimental se considera tanto el diseño de experimento como las características de la reacción de piroconversión. De esta manera, el dispositivo se constituye de diversas secciones, cada una de las cuales desarrolla una función específica para tener un mejor control de las variables involucradas y sobre todo permitir modificarlo fácilmente sin necesidad de hacer grandes cambios. La Figura 3-1 presenta el dispositivo experimental para realizar las pruebas de piroconversión y se describe a continuación.

Cristalizador

La función de esta sección consiste en proveer los cristales de cloruro ferroso hidratado. Estos se hacen reaccionar, por tal razón, es necesario su preparación por medio de su precipitación a partir de una solución pura y saturada de cloruro ferroso. Para obtener los cristales se partió del compuesto $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ marca Mallinckrodt con 99 % de pureza. En un vaso de vidrio con tapa de 3 aberturas, se disolvió cloruro férrico con agua desionizada hasta obtener una solución saturada de $FeCl_3$. La reducción del ion férrico a ion ferroso, requiere de un medio ácido (pH cercano a uno) esto se logra agregando HCl concentrado. Además, se adicionan trozos de hierro que sirven como agente reductor. La disolución se agita constantemente y se calienta por arriba de los $80^\circ C$ por casi 30 minutos. Finalmente la solución se deja enfriar lentamente para que la nucleación y el crecimiento permitan obtener cristales de tamaños aproximadamente de un centímetro de diámetro y formas poliédricas cuasi esféricas.

Sistema de bombeo

Esta parte del dispositivo sirve para inyectar al reactor los flujos controlados de agua y aire. Consta de 3 bombas peristálticas Cole-Palmer de 6 a 600 rpm, 6 cabezales números 20(2), 15(2), 16 y 13; las mangueras que se utilizaron fueron Masterflex Tygon. Dos bombas eran destinadas para alimentar aire y una (con el cabezal más pequeño) era para el agua. Dichas bombas se calibraban antes de cada corrida experimental teniendo así la seguridad de que las cantidades de agua y aire eran las que se deseaba.

Sistema de evaporación

En el proceso de piroconversión se requiere inyectar vapor de agua y para generarlo se parte de agua líquida. Así, este apartado del dispositivo permite evaporar el agua de alimentación y calentar el aire. El evaporador consta de un serpentín de acero inoxidable T-304 de calibre 20 con 7 vueltas, que se encuentra dentro de un horno eléctrico. El serpentín tiene dos tubos de entrada (alimentación de agua y aire) y en el otro extremo

un tubo donde se tiene la salida de los gases. En este extremo se conecta una manguera de alta presión (uso industrial), para poder conectar el serpentín con la entrada del reactor. Toda parte fuera del horno se aisló con lana de vidrio para evitar la condensación del vapor.

Reactor

Debido a que se busca aplicar este proceso dentro de la industria, el uso de un reactor del tipo de lecho fluidizado puede ser muy conveniente. Este tipo de reactores son comunes para diversos procesos de tostación. Por ejemplo, la corriente gaseosa a una alta velocidad provoca que las partículas dentro del reactor tiendan a separarse lo que ocasiona un mejor contacto del sólido con los gases. Inclusive un mayor incremento de la velocidad puede arrastrar los productos fuera del reactor. De acuerdo a las similitudes con un reactor industrial de este tipo, se hace pasar una corriente gaseosa de manera ascendente para tratar de ver si hay un arrastre de productos.

El reactor se construyó con vidrio de borosilicato y se divide en 2 segmentos: un tubo tipo L donde se reciben los gases del sistema de evaporación y el reactor mismo. El reactor es un tubo que se conecta por la parte inferior al tubo en L con un diámetro interno de 1 cm y una altura de 15.5 cm con un tapón poroso en su interior a 2.5 cm del extremo inferior que sirve para distribuir los gases homogéneamente dentro del tubo. En la parte superior del reactor se acondicionó un alimentador de compuerta para introducir el cristal. Este alimentador tiene un codo de 90° para facilitar el flujo de los gases y favorecer la medición del avance de la reacción. Todo el reactor está dentro de un horno eléctrico de resistencia de forma tubular con un diámetro exterior de 20 cm, un diámetro interno de 5 cm y una altura de 28 cm. Dicho horno se trabaja en un rango de 400 a 500°C.

Sistema de separación de sólidos

Debido a que la piroconversión genera partículas sólidas muy pequeñas, que forman un polvo, es preciso recuperarlas a partir de la corriente gaseosa. Este problema consiste en recolectar y separar los polvos de la corriente gaseosa conforme avanza la reacción. El utilizar ciclones es la solución más viable y fácil de implementar. Se construyó un ciclón de vidrio de borosilicato con dimensiones basadas en ciclones tipo Stairmand para un alto rendimiento de recolección. Para su diseño preciso se requiere de parámetros (distribución de tamaño de partícula, caída de presión, velocidad de entrada, velocidad de saltación) que son desconocidos; por esto, el diámetro del ciclón se aproximó mediante:

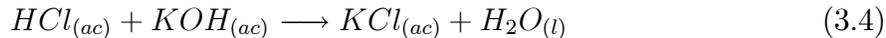
$$D_c = \sqrt[2]{\frac{Q/v}{0.1}}$$

Esta ecuación, presentada en [55], utiliza el flujo volumínico y la velocidad de los gases para obtener un diámetro del ciclón. El valor obtenido fue de 3 cm aunque debido a la complicación de su fabricación se utilizó un diámetro de 4 cm. El ciclón se conecta en serie con la salida del reactor y con la entrada del sistema de medición de la conversión; se calienta alrededor de $350^{\circ}C$ para evitar la condensación de gases en sus paredes. En la descarga del ciclón, se colocó un pequeño frasco para recibir las partículas. El calentamiento del ciclón se consigue mediante una cinta calefactora y se aisló con lana de vidrio.

Sistema de la medición de la conversión

Se conforma de un tubo de vidrio en cuyo extremo se reciben los gases provenientes de la salida del ciclón. La salida del tubo se conecta a una columna empacada con esferas de vidrio y llena de agua, donde se condensan los gases de reacción. El $HCl_{(g)}$ contenido en los gases de reacción se absorbe en agua formando ácido clorhídrico y luego este ácido

se neutraliza de acuerdo con la siguiente reacción:



La cual es rápida, cuantitativa y se usa para estimar la conversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a Fe_2O_3 en función del tiempo de reacción. Se utilizó fenolftaleína al 1% como indicador y cantidad conocida de KOH . Inicialmente se adiciona una cantidad de KOH y conforme transcurre la reacción, se observa un cambio de viré en la columna y en este momento se registra el tiempo transcurrido con ayuda de un programa de cómputo donde los tiempos se guardan cuando se tecléa un botón. Al mismo instante, se adiciona otra cantidad de KOH y se repite el procedimiento hasta el final de la reacción. De este modo, se pudo cuantificar el porcentaje de avance de la reacción en incrementos constantes de 3 a 5% dependiendo de las condiciones experimentales ya que el incremento del flujo de gases complica la lectura de los tiempos ocasionando que se genere un error en la medición. Con esta información, se estudia el efecto de los factores y la cinética de reacción en la piroconversión.

Cada instrumento utilizado en el dispositivo se calibró individualmente para tener control sobre la temperatura dentro del reactor y sobre los flujos de agua y aire. También, se realizaron corridas preliminares para desarrollar habilidad en el manejo del dispositivo y evitar inconvenientes al realizar las pruebas. De igual forma, se determinó cada nivel para cada uno de los factores y se estableció su rango de trabajo.

El control de la relación agua-oxígeno, η , se pudo manejar en el intervalo de 0.5 – 36, límites que se determinaron por la capacidad de las bombas de aire y agua. El mínimo flujo de las bombas es de 0.5 ml/min. Para modificar el número de Reynolds de partícula, se aumentaba o disminuía el flujo de los gases además de hacer estimaciones de las propiedades de las mezclas gaseosas. **Aunque no fue posible medir estas propiedades como la viscosidad, el flujo de la corriente gaseosa siempre se media antes de cada prueba.**

Una limitante fue que, al manejar altas velocidades, se tenía la posibilidad de sobre

presurizar el reactor y así perder el control del dispositivo.

3.3. Diseño del experimento

3.3.1. Relación de agua-oxígeno

Para comprobar la hipótesis de que las aguas de hidratación son suficientes para proporcionar la humedad requerida en el sistema y obtener hematita con cloruro de hidrogeno como principales productos. Así como, observar el efecto que produce un exceso de agua en la corriente gaseosa mediante la variación de η . Se realizan corridas experimentales donde se hace reaccionar un cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ con un peso aproximado de 1 g a $400^\circ C$. Debido a que el diseño es de un solo factor las demás variables permanecerán constantes en cada una de las pruebas. En general las pruebas constaron en hacer reaccionar el cloruro ferroso tetrahidratado dentro de diferentes ambientes húmedos referido por el factor η . Cada prueba se dejó reaccionar hasta ya no observar cambios en los gases de la salida, después de unos minutos se retiraban los productos sólidos para su posterior caracterización. De esta forma se determinó la humedad requerida con la cual se obtiene hematita como producto principal.

En la Tabla 3.1, página 34, se muestran los diversos valores para el factor η en cada experimento. Los valores se van incrementando hasta el máximo valor que el dispositivo permitió manejar. El número de Reynolds no se especifica debido a que los flujos de agua y aire fueron los más bajos posibles, buscando que este factor no influyera en la respuesta. Posteriormente se verá el efecto de ambos factores.

3.3.2. Determinación de los efectos

Una vez determinada la relación agua-oxígeno que debe mantenerse en el sistema para la obtención de hematita, se realiza la segunda parte de la experimentación, siguiendo un diseño factorial 3^2 . Se consideran los dos factores de interés: la relación agua-oxígeno

Tabla 3.1: Diseño experimental modificando la relación de agua-oxígeno dentro de la corriente gaseosa.

Corrida	Factor (η)	Corrida	Factor (η)
1	0.5	7	6.0
2	3.0	8	6.5
3	4.0	9	7.0
4	4.5	10	13.0
5	5.0	11	20.0
6	5.5	12	33.0

(η) y el número de Reynolds (Re_p), modificando cada uno en 3 niveles diferentes.

La Tabla 3.2 presenta el diseño factorial que consta de 9 corridas experimentales, la columna de los factores presenta el valor de los tres distintos niveles que se combinan durante la experimentación. La última columna representa simbólicamente cada combinación de los factores. Por ejemplo, la corrida 7 representada por $\eta_1 Re_{p3}$ simboliza la combinación del factor η en el nivel más bajo y Re_p en el nivel más alto.

Al definir los niveles de estos factores, las variables como flujos de agua y aire quedan perfectamente definidas para su alimentación al reactor. La temperatura se mantiene constante a $400^\circ C$ y nuevamente se hace reaccionar una partícula de un gramo de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en cada corrida experimental.

Tabla 3.2: Diseño factorial con valores de cada nivel.

Corrida	Factores		Combinación
	η	Re_p	ηRe_p
1	5	20	$\eta_1 Re_{p1}$
2	10	20	$\eta_2 Re_{p1}$
3	15	20	$\eta_3 Re_{p1}$
4	5	70	$\eta_1 Re_{p2}$
5	10	70	$\eta_2 Re_{p2}$
6	15	70	$\eta_3 Re_{p2}$
7	5	100	$\eta_1 Re_{p3}$
8	10	100	$\eta_2 Re_{p3}$
9	15	100	$\eta_3 Re_{p3}$

Aleatorización y réplicas

El orden en que se realizan las corridas experimentales puede influir en los resultados, por diversos factores, desconocidos para el experimentador, por ejemplo, el aprendizaje que se va adquiriendo, la variación de las condiciones experimentales asignadas a cada una de las corridas, el uso de los instrumentos de medición entre otros posibles factores que afectan el resultado, aunque en pequeña medida. Por esa razón, el orden en que se efectuaron los experimentos no es en el orden que se presentan, únicamente, se hizo la distinción para primero determinar la cantidad de humedad requerida para obtener hematita y posteriormente desarrollar el diseño factorial. El orden de las pruebas dentro de cada diseño fue aleatorio, de este modo se evita tener efectos producidos por factores escondidos, que el experimentador desconoce.

Con el uso de los diseños experimentales se busca determinar los efectos que ocasionan los dos factores sobre la variable de respuesta. El grado de precisión con que se estiman estos efectos, como resultado de los experimentos, se puede aumentar repitiendo las corridas experimentales de cada combinación de tratamiento a un número determinado de veces. El hecho de tener réplicas permite estimar el efecto del error experimental, al disponer de medidas tomadas bajo las mismas condiciones experimentales. Es deseable que el número de réplicas sea igual para cada combinación de tratamientos. Por esta razón, para este estudio se realizaron dos réplicas por cada experimento. La manera de comprobar si la variación observada en las respuestas se debe a un efecto real y no a errores experimentales, es mediante la estimación del error experimental. en este trabajo se estimó mediante el cálculo de la desviación estándar entre las réplicas de cada experimento.

Ejecución del experimento

La realización de las corridas experimentales se llevó a cabo ejecutando los siguientes pasos.

1. Montar el dispositivo experimental verificando que todos los sistemas estén perfec-

- tamente limpios y conectados.
2. Encender el horno del sistema de evaporación y el horno cilíndrico que contiene al reactor, para precalentarlos a $120^{\circ}C$.
 3. Cuando se alcanza la temperatura de precalentamiento se aumenta la temperatura de forma gradual hasta alcanzar en el primero $700^{\circ}C$ y en el segundo $400^{\circ}C$.
 4. A partir del diseño experimental se obtienen los valores para cada factor. Posteriormente en una hoja de cálculo se realizan los balances de masa para obtener los flujos de alimentación de agua, aire y poder alcanzar dichos factores.
 5. Se fijan los flujos de agua y aire, encendiendo las bombas y se asegura que se alcanzan dichos flujos, observando que la temperatura dentro del horno permanezca constante.
 6. Se monta el sistema de la medición de la conversión, se añade un volumen conocido (precisamente medido y valorado) de una disolución de KOH en la columna empacada que contiene agua destilada.
 7. Se encienden las cintas calefactoras para elevar la temperatura del ciclón y se verifica que no existan fugas en cada conexión.
 8. Se toma un cristal de cloruro ferroso tetrahidratado $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ y se pesa para verificar que su peso sea próximo a **un gramo** (± 0.02 g).
 9. Rápidamente se introduce el cristal en el reactor y se inicia el cronómetro.
 10. Se observa la columna para detectar el vire del color de la fenoltaleína y se registra el tiempo, **tratando de observar la misma tonalidad**.
 11. Inmediatamente se agrega otra cantidad igual que la inicial de KOH . Esto se realiza sucesivamente hasta el final de la reacción de piroconversión.

12. Se registran los tiempos hasta ya no observar un cambio de vire en la columna empacada y se suspende la alimentación de agua y aire. Posteriormente se apaga cada uno de los componentes del dispositivo.
13. Se recupera la muestra que todavía permanece dentro del reactor y la que se tiene en el ciclón.
14. La muestra se divide para su posterior caracterización.

De esta manera para cada prueba se obtienen tiempos para los cuales se consumen cantidades conocidas de hidróxido de potasio en la columna empacada y por relaciones estequiométricas obtenidas de las reacción es posible conocer la conversión de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a Fe_2O_3 con respecto al tiempo.

3.3.3. Caracterización de productos

Además, de obtener los tiempos de conversión, es necesario identificar el producto obtenido. Por lo tanto, se realiza una caracterización de cada producto sólido obtenido en la experimentación. Para esto se utilizan las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro de polvos marca Siemens D-5000, para obtener los difractogramas de las muestras, buscando identificar los compuestos cristalinos presentes en los productos recolectados al finalizar de cada prueba experimental. Las muestras se redujeron a un polvo fino utilizando un mortero de ágata, se colocaron en un portamuestras dentro del difractómetro y se analizaron a una velocidad de barrido de $5^\circ/\text{min}$. Posteriormente se generó un espectro de cada polvo. Con la base de datos PDF (Powder Diffraction File) y mediante un ordenador se identificó de manera cualitativa los patrones que mejor se ajustan a los picos del difractograma imponiendo restricciones en la composición química. En especial se buscaban los picos característicos al óxido de hierro $\alpha - Fe_2O_3$, utilizando la tarjeta *JCPDS* 33 – 0664.

Ya que los difractogramas recogen datos sobre la intensidad de los picos en función del ángulo en que se difracta, es posible determinar mediante su indexación, información sobre los planos cristalográficos que originan la difracción. Mediante la ley de Bragg:

$$(2d\sin\Theta = \lambda)$$

Se estimaron los espaciamientos de red (d), en todos los difractogramas, se empleo una radiación de Cobre (K_{α}) con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Microscopia electrónica de barrido

La caracterización morfológica de las muestras de hematita se realizó con el equipo JOEL JSM-5900LV, Scanning Electron Microscope, el cual proporciona información tanto cuantitativa como cualitativa. Se observaron los tamaños y la morfología de los productos, así como, microanálisis químico por dispersión de energía de rayos X (EDS) para determinar los elementos presentes en puntos o áreas específicas de la muestra. **Esto al comparar las energías de los picos obtenidos en el espectro con energías de emisión de rayos X conocidas.**

3.4. Aplicación de los modelos

La implementación de los dos modelos del núcleo sin reaccionar se realizan en una hoja de cálculo, donde se hace un balance de masa de la piroconversión de acuerdo con la reacción 3.2, página 25, y conociendo la cantidad de agua y aire necesarios para reaccionar con una masa definida de cloruro ferroso tetrahidratado. Posteriormente, se incluyen datos sobre dimensiones del reactor, flujos establecidos, temperatura de los hornos, así como valores requeridos para calcular la viscosidad de los gases, el número de Reynolds, la concentración de oxígeno en el seno del fluido y el coeficiente de difusión. Finalmente, con estos valores se procede a utilizar las expresiones de los modelos para evaluarlos con el propósito de compararlos con los resultados experimentales y ver si alguno de ellos

describe la conversión de la partícula en función del tiempo.

Balance de materia

Con base en la reacción 3.2, página 25, se calculan las cantidades tanto de agua como de aire necesarios para hacer reaccionar un gramo de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Además, la temperatura del aire y la humedad relativa porcentual se registran para poder verificar el coeficiente η .

Viscosidad de la corriente gaseosa

La viscosidad de la mezcla de aire y vapor de agua alimentados al reactor se estiman por medio de la teoría de Chapman y Enskog, que utiliza la teoría de Lennard-Jones [56]. Para el cálculo se requiere conocer 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 $\kappa T/\varepsilon$. Con estos datos, la viscosidad se calcula para el aire y el agua a la temperatura deseada mediante la ecuación:

$$\mu = 2.6710^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (3.5)$$

Posteriormente, para calcular la viscosidad de las mezcla de vapor de agua y aire se usa:

$$\mu_{Mezcla} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} = \frac{x_i \mu_i}{x_i \phi_{ii} + x_j \phi_{ij}} + \frac{x_j \mu_j}{x_i \phi_{ji} + x_j \phi_{jj}} \quad (3.6)$$

donde ϕ_{ij} se define como:

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad (3.7)$$

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

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (3.8)$$

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-Jones, peso molecular, diámetro de la molécula y la integral de colisión referidos al aire.

Densidad de la corriente de gas y concentración de oxígeno

La densidad de la mezcla de los gases se calcula suponiendo a la mezcla como un gas ideal:

$$\rho_{Mezcla} = \frac{M_{Mezcla}P}{RT} \quad (3.9)$$

Donde P es la presión en el sistema, T es la temperatura del reactor y R es la constante de los gases ideales.

De la misma manera se calcula la concentración de oxígeno en el seno del fluido:

$$C_{O_2s} = \frac{Px_{O_2}}{RT} \quad (3.10)$$

Número de Reynolds para la partícula

El numero de Reynolds para la partícula se evalúa con la ecuación 3.3, ver página 27.

$$Re_p = \frac{2R_o u_b \rho_{Mezcla}}{\mu_{Mezcla}} \quad (3.11)$$

Donde la velocidad en el seno del fluido, u_b , se calcula a partir del flujo volumínico de los gases y el área neta en el reactor. El radio promedio de la partícula se mide para cada corrida.

Coefficiente de difusión de la película de los gases

La película gaseosa alrededor de la partícula se forma por la producción de H_2O , HCl y la presencia de N_2 que se alimenta al sistema. El cálculo del coeficiente de difusión de oxígeno a través de la película, se expresa como $\check{D} = D_{O_2-(H_2O, N_2, HCl)}$ y se calcula con una correlación basada en la teoría cinética a baja presión en el sistema. Inicialmente se calcula el coeficiente de difusión binario como:

$$\frac{PD_{AB}}{(p_{cA}p_{cB})^{1/3}(T_{cA}T_{cB})^{5/12}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}} = \mathbf{a} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}} \right)^{\mathbf{c}} \quad (3.12)$$

Las temperaturas, presiones críticas y las constantes \mathbf{a} y \mathbf{c} se toman de la literatura [57],[58],[59]. Con los valores de la ecuación 3.12 se tiene el coeficiente de difusión de A en un sistema binario B . El subíndice A corresponde a O_2 mientras que el subíndice B corresponde a H_2O , N_2 y HCl . El coeficiente de difusión efectivo en sistemas de gases multicomponentes se puede predecir con precisión al extender la ecuación de Stefan-Maxwell [60] considerando una mezcla estática para la cual aplica la siguiente expresión:

$$D_{Am} = \frac{1 - x_A}{n \sum_{j=2} \frac{x_j}{DA_j}} = D_{O_2-(H_2O, N_2, HCl)} = \frac{1 - x_{O_2}}{\frac{x_{HCl}}{D_{O_2-HCl}} + \frac{x_{N_2}}{D_{O_2-N_2}} + \frac{x_{H_2O}}{D_{O_2-H_2O}}} \quad (3.13)$$

Constante de la velocidad de reacción de primer orden

El valor de esta constante se evalúa a partir de los resultados experimentales y suponiendo que la piroconversión es controlada cinéticamente. El valor de k_s se estima mediante la pendiente de la ecuación 2.9, cuando ésta se expresa de forma lineal.

$$f(X_{FeCl_2}) = mt + a \quad (3.14)$$

Sustituyendo la ecuación 2.10 en 2.9 se obtiene:

$$1 - (1 - X_{FeCl_2})^{1/3} = \frac{\mathbf{b}k_s C_{O_2s} t}{\varrho_{FeCl_2} R_o} \quad (3.15)$$

Con base en los resultados experimentales se puede construir la gráfica de la ecuación 3.15, esencialmente una relación entre la $f(X_{FeCl_2})$ y el tiempo, t . Aplicando una regresión lineal basada en 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:

$$k_s = m \frac{\varrho_{FeCl_2} R_o}{\mathbf{b} C_{O_2s}} \quad (3.16)$$

El coeficiente de correlación (R^2) permite validar las aproximaciones de k_s con lo que se busca un valor próximo a 1 y confirmar que la correlación de la ecuación 3.15 es válida.

Datos de entrada

En la Tabla 3.3 se presentan los datos para realizar los cálculos, así como la simbología utilizada junto con sus respectivas unidades. Otros valores que no se presentan son referidos de donde se tomaron.

Tabla 3.3: Datos y constantes para realizar los cálculos de los tiempos de conversión.

Datos	símbolo	valor
Peso del cristal	m	1 g
Temperatura ambiente	T°	25°C
Presión	P	1 atm
Radio inicial de la partícula	R_o	0.5 cm
Temperatura del reactor	T	400°C
Radio del reactor	R_{tubo}	0.75 cm
Constantes	símbolo	valor
Gas ideal	\mathfrak{R}	82.05 $\frac{cm^3 atm}{gmolK}$
Densidad de $FeCl_2$ [61]	ρ_{FeCl_2}	3.16 $\frac{g}{cm^3}$
Masa molecular $FeCl_2$	M_{FeCl_2}	126.751 $\frac{g}{gmol}$
Densidad molar de $FeCl_2$	$\varrho_{FeCl_2} = \frac{\rho_{FeCl_2}}{M_{FeCl_2}}$	2.49 $\times 10^{-2} \frac{gmol}{cm^3}$
Coficiente estequiométrico	\mathbf{b}	$\frac{gmol FeCl_2}{gmol O_2}$

Datos calculados

Los datos más relevantes que se obtienen de los cálculos realizados se presentan en la Tabla 3.4. Estos valores servirán para analizar los modelos de núcleo decreciente sobre los resultados experimentales.

Tabla 3.4: Datos obtenidos para el análisis de los tiempos de conversión para el proceso.

Datos	símbolo
Número de Reynolds de partícula	Re_p
Relación agua-oxígeno	η
Tiempo de conversión total	$\tau_{dif} (s)$
Tiempo de conversión total	$\tau_{rxn} (s)$
Fracción de conversión	X_{FeCl_2}

Capítulo 4

Resultados y análisis

Este capítulo presenta los resultados y el análisis enfocado al estudio de la piroconversión. En principio, se presentan los resultados de la primera etapa experimental, en la que se adicionó un exceso de agua en la corriente gaseosa para ver su efecto sobre los productos de la reacción. Posteriormente, se usa el diseño factorial para conocer la influencia de los factores sobre las variables de respuesta. En el transcurso se presenta la caracterización de los productos obtenidos. Finalmente, se compara la cinética de reacción observada con los modelos de núcleo decreciente.

4.1. Caracterización del cloruro ferroso

La obtención de cristales de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ para llevar a cabo la piroconversión es una parte trascendental de este estudio. Tener un alto grado de impurezas o simplemente no partir del compuesto puede originar errores significativos en los productos obtenidos, así como en el análisis de los resultados. Los cristales obtenidos tenían una coloración verde pálido o azul-verde, se presentaban de manera individual o agrupada, permitiendo la formación de maclas de contacto lo que originaba cristales aglutinados. A lo largo de toda la experimentación siempre se utilizaron cristales individuales con tamaños próximos a un centímetro de diámetro. Mediante la técnica de difracción de rayos X se analizaron

cristales provenientes del cristalizador.

La Figura 4-1, presenta el difractograma generado a partir de un cristal. La imagen permite ver que el patrón que más se acopla pertenece al $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, los picos que se empalman son los de mayor intensidad. Las señales de compuestos que no presentan esta relación no se encuentran dentro de la muestra. Las pequeñas señales que se llegan a ajustar indican la presencia de impurezas cristalinas debidas a reactivos que no reaccionaron completamente o subproductos de la reacción. Sin embargo, estas señales son muy pocas y presentan poca intensidad, lo que demuestra que se tiene bajo contenido de impurezas (menores al 5%) y que, en efecto, los cristales pertenecen a cloruro ferroso tetrahidratado.

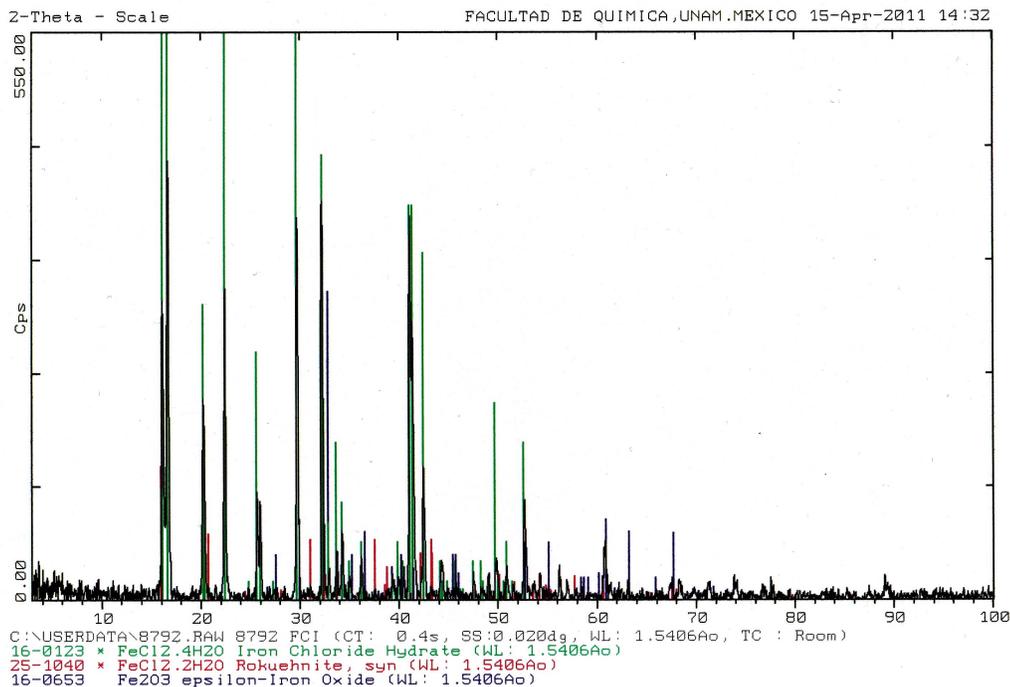


Figura 4-1: Difractograma de un cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ utilizado en la experimentación.

4.2. Relación agua-oxígeno

Se desarrollaron las pruebas para determinar si las aguas de hidratación satisfacen la humedad requerida para obtener hematita según se describe en la reacción 3.2, página 25, así como, las pruebas para determinar el efecto del exceso de agua dentro de la corriente gaseosa, mediante el cociente η . Se caracterizaron los productos sólidos obtenidos en cada una de las pruebas, los resultados se presentan de manera resumida en la Tabla 4.1, donde se especifica el valor del cociente η , los compuestos encontrados al realizar difracción de rayos X y el microanálisis químico a cada uno de los productos finales de la reacción.

Tabla 4.1: Resultados de la caracterización de cada muestra incrementando la relación agua-oxígeno de la corriente gaseosa.

η	Rayos X, compuestos	EDS, % masa		
		Fe	O	Cl
0.5	$FeCl_2 \cdot 2H_2O, FeCl_3 \cdot 2H_2O$	37.18	20.04	42.78
3.0	$FeCl_2 \cdot 2H_2O, FeCl_3 \cdot 2H_2O, FeO \cdot OH$	46.65	24.03	29.32
4.0	$FeCl_2, FeO \cdot OH, Fe_2O_3$	61.96	20.06	17.98
4.5	$FeCl_2, Fe_2O_3, Fe_2O_3 \cdot H_2O$	63.00	35.80	1.20
5.0	Fe_2O_3	70.76	29.03	0.21
5.5	Fe_2O_3	70.69	29.20	0.11
6.0	Fe_2O_3	70.54	29.26	0.20
6.5	Fe_2O_3	70.32	29.52	0.16
7.0	Fe_2O_3	70.27	29.56	0.17
13.0	Fe_2O_3	70.29	29.61	0.10
20.2	Fe_2O_3	70.14	29.70	0.16
33.0	Fe_2O_3	70.31	29.46	0.23

Los resultados de la difracción de rayos X indican que conforme se incrementa la cantidad de agua dentro de la corriente gaseosa para hacer reaccionar el cloruro ferroso, la obtención de hematita se hace más predominante como producto final. Cuando únicamente se hace reaccionar el cloruro tetrahidratado con aire, se obtienen cloruro ferroso y cloruro férrico, lo que rechaza la hipótesis de que únicamente con las aguas de hidratación se proporcione la humedad necesaria para obtener hematita. La tercera columna de la tabla presenta la composición másica porcentual de un microanálisis puntual realizado a

cada una de las muestras. Concordante con la segunda columna, se ve que al incrementar el valor de η , el porcentaje de cloro encontrado en los productos disminuye mientras las cantidades de hierro y oxígeno se acercan más a la composición másica teórica de la hematita que es de 70 % Fe y 30 % oxígeno.

En los experimentos donde la corriente gaseosa contenía una baja cantidad de humedad se tuvo la presencia de diversos compuestos, seguramente porque la descomposición del cloruro ferroso no es completa o las condiciones favorecen a otras reacciones. Por ejemplo el cloruro férrico se puede obtener al hacer reaccionar cloruro ferroso con cloro gaseoso a temperaturas elevadas [62]; anteriormente se mencionó que una ausencia de humedad en el ambiente originaba cloro gaseoso dentro de la piroconversión.

Por otra parte algunas rutas de síntesis para obtener lepidocrocita [63], [64] o para la obtención de goethita ($FeO \cdot OH$) [65], usan como precursor cloruro ferroso y normalmente se obtienen bajo condiciones oxidantes o en ambientes húmedos a diversas temperaturas.

La Figura 4-2 presenta seis fotografías tomadas con ayuda del MEB a los productos finales de la experimentación; cada recuadro presenta la morfología de las partículas cuando el factor η toma valores de 3.0, 4.0, 4.5, 5.0, 7.0 y 20. Es posible ver que donde la relación de agua-oxígeno es menor a un valor de 5 la morfología de los productos es muy diversa y los microanálisis indican la presencia de cloro. En cambio, cuando la relación toma valores de 5.0 ó mayores la cantidad de cloro se ve disminuida y se tienen partículas uniformes con forma de plaquetas hexagonales u octagonales, morfología muy frecuente de los macrocristales de hematita. Es importante señalar que la morfología de la hematita varía según el método utilizado para su obtención [49]. En este caso, los cristales obtenidos tienen una geometría romboédrica. Conforme se aumentó la humedad dentro de la corriente gaseosa no se observaron cambios en la composición ni en la morfología.

Una observación importante a lo largo de la experimentación es que al realizar las corridas con poca cantidad de agua, se producía un gas de color amarillento y los polvos recolectados presentaban una coloración naranja. En general cuando se forma

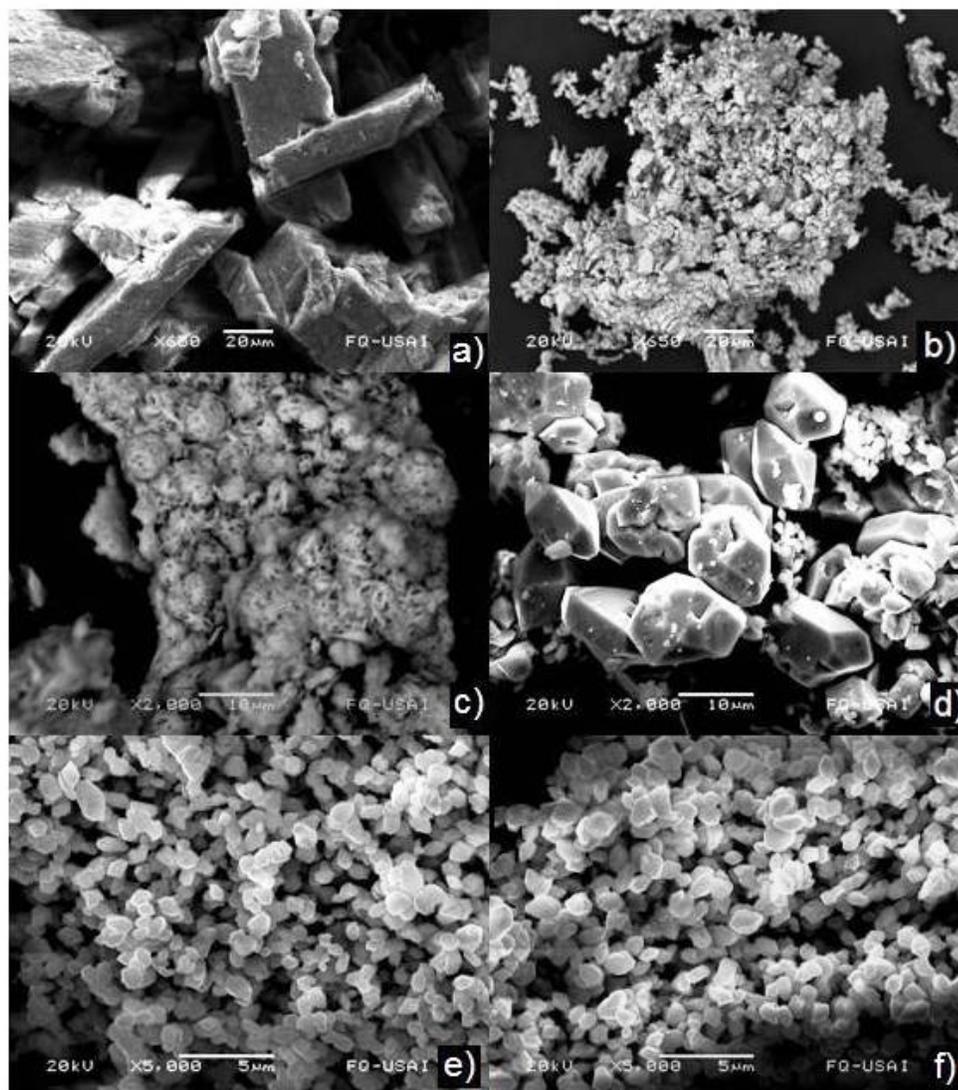
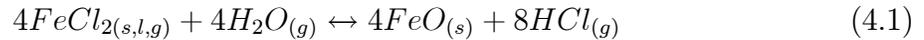


Figura 4-2: Fotografías obtenidas con MEB de los productos obtenidos en la experimentación cuando η tiene valores de: a) 3.0, b) 4.0, c) 4.5, d) 5.0, e) 7.0 y f) 20.0, a 400°C .

cloro gaseoso, se presenta un gas de color amarillento y como se concluyó en los estudios termodinámicos la ausencia del agua en el sistema facilita su generación. Entre tanto, las muestras donde el contenido de agua se incrementa, la presencia del gas amarillento disminuye y se obtienen vapores densos de color blanco, característicos del cloruro de hidrógeno, los polvos poseen un color marrón-rojizo. El óxido de hierro presenta diversas tonalidades rojizas, dependiendo del tipo de pureza y cristalización. Aunque se observó la misma tonalidad de rojo-marrón en las muestras donde el cociente η tenía un valor por encima de 4, los resultados de la difracción de rayos X permitieron concluir que a pesar de que se obtienen polvos con un color característico de la hematita, aún se tiene la presencia de impurezas.

Apartir de los resultados se ve una clara tendencia entre la humedad presente en la corriente gaseosa y con los productos finales. Un incremento de la relación η favorece la obtención de hematita dentro del proceso de la piroconversión. De esta forma valores iguales o mayores a 5 satisfacen la humedad requerida en el sistema para obtener cristales, ya sea como aglomerados o individuales y dispersos.

A pesar de los diversos estudios que involucran la conversión de cloruros metálicos a óxidos, la descomposición de $FeCl_2$ a Fe_2O_3 aun no se entiende por completo y los mecanismos de reacción son todavía un tanto desconocidos [66]. Por ejemplo, no es claro si primero el cloruro ferroso con el vapor de agua produce wustita (FeO) y después el producto se oxida a hematita siguiendo las reacciones:



o si el $FeCl_2$ pasa a férrico y este es inmediatamente oxidado. De hecho, no se ha proporcionado una explicación indiscutible del fenómeno durante la conversión de hierro a hematita. Sin embargo, generalmente es aceptado que las reacciones 4.1 y 4.2 presentan los mecanismos para la obtención de hematita [67]. Tomando en cuenta estas reacciones

se ve que si en algún momento hay una deficiencia de agua, la primer reacción no se podrá realizar y por lo tanto la segunda tampoco. Quizá debido a esto en las primeras pruebas se tuvo la presencia de $FeCl_2$ o de $FeO \cdot OH$, debido a la falta de presencia de agua para realizarse la reacción.

Finalmente, los resultados confirman la importancia de la humedad requerida en el sistema para evitar la formación de cloro gaseoso así como evitar la formación de productos no deseables, que entorpecerían la obtención del óxido de hierro [68]. La velocidad de la corriente gaseosa no se consideró en esta etapa, pues únicamente se enfocó a encontrar la relación agua-oxígeno que experimentalmente permitiera la obtención de hematita no importando los tiempos de conversión.

4.3. Pruebas basadas en diseño factorial

Una vez determinada la relación agua-oxígeno mínima en la corriente gaseosa, se realizó la segunda parte de la experimentación para observar la influencia de los factores sobre los tiempos de conversión del cristal de cloruro ferroso. Conforme el diseño presentado en la Tabla 3.2, página 34, se determinaron los tiempos de conversión cuando se hace reaccionar un gramo de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a $400^\circ C$. Con ayuda del sistema para medir la conversión fue posible cuantificar el avance de la reacción por encima del 90%. La Tabla 4.2 presenta en la primera columna las combinaciones de los factores. Las dos columnas posteriores entregan los tiempos para cada réplica cuando se alcanza el 90% de conversión. Los tiempos que se reportan se convirtieron del sistema sexagesimal al decimal. La penúltima columna tiene la respuesta promedio y la última la desviación estándar entre las réplicas.

Al considerar las respuestas promedio se manejan valores sobre los cuales están distribuidas las respuestas en cada réplica. El valor más grande de la desviación estándar entre las replicas es de 0.07 minutos, alrededor de 5 segundos diferencia que podría deberse a la imprecisión experimental. En el caso de las nueve combinaciones se tienen tiempos

Tabla 4.2: Tiempos de conversión del cloruro ferroso a hematita obtenidos del diseño factorial.

Combinación de factores	Replicas		Respuesta promedio	
	i	ii	t (<i>min</i>)	$\sigma(\pm)$
η_1 Re _{p1}	8.7	8.82	8.76	0.06
η_2 Re _{p1}	10.49	10.53	10.51	0.02
η_3 Re _{p1}	14.25	14.07	14.21	0.04
η_1 Re _{p2}	6.05	6.17	6.11	0.06
η_2 Re _{p2}	7.53	7.57	7.55	0.02
η_3 Re _{p2}	8.9	9.02	8.96	0.06
η_1 Re _{p3}	4.16	4.3	4.23	0.07
η_2 Re _{p3}	5.55	5.67	5.61	0.06
η_3 Re _{p3}	7.3	7.36	7.33	0.03

que difieren hasta 10 minutos entre una combinación y otra, mientras que la mínima diferencia es de 0.2 minutos, (12 segundos en sistema sexagesimal). Esta pequeña diferencia quizá no indique un cambio importante entre las dos combinaciones pero debido a que es mayor que la diferencia entre las replicas es posible interpretar los resultados y considerar que los valores son significativos de la combinación entre los factores y no son fruto de la imprecisión en la experimentación.

En caso de haber obtenido variaciones mayores entre las replicas sería necesario realizar más pruebas para mejorar el control sobre el sistema y asegurar que los resultados son significativos y las corridas son reproducibles. Los resultados corresponden solamente al tiempo en que se alcanzó dicho avance de conversión, las cinéticas se presentan más adelante para su posterior análisis.

Ya que es necesario un buen análisis para confirmar con mayor precisión los efectos que ocasiona cada factor en los tiempos de conversión, se manejaron tres niveles por cada factor. Lo que hace más complejo el tratamiento de los resultados y su análisis. Por tal razón, se procede a utilizar métodos estadísticos que permitan un óptimo manejo de los resultados. En el **Apéndice Desarrollo del diseño factorial** se presenta la secuencia del tratamiento de los resultados y de los cálculos que permitieron cuantificar los efectos de cada factor y de sus interacciones.

Se considera como un efecto, el cambio observado en la variable de respuesta atribuido al cambio de un factor, a través de los distintos niveles. Debido a que se diseñó un experimento basado en sólo dos factores y con tres niveles cada uno, se requieren dos efectos o contrastes para medir el efecto de un solo factor y 4 para ver la interacción de los dos factores a tres niveles cada uno, de esta manera se definen 8 efectos. A , B y AB son efectos que sirven para comparar las interacciones. En general A_1 , compara el efecto del nivel 1 con el efecto del nivel 3 correspondientes al factor η . A_2 , compara el efecto del nivel 2 con el promedio de los efectos de los niveles 1 y 3, del mismo factor. Tanto A_1 y A_2 miden el efecto del factor η . De forma similar B_1 y B_2 , miden el efecto del número de Reynolds. Los cuatro contrastes, AB_1 , AB_2 , AB_3 , y AB_4 , comparan el efecto de las diferencias de niveles del factor η , a diferentes niveles del Re_p .

4.3.1. Diagrama de efectos

En el apéndice se muestra el cálculo de cada uno de los 8 efectos, mediante las tablas de respuesta. La Figura 4-3, presenta el diagrama de efectos que compara sus magnitudes para poder vislumbrar cual es el factor de mayor importancia sobre la variable de respuesta. La línea horizontal representa el efecto global promedio o el efecto identidad que tiene un valor de 8.14. Los efectos se trazan verticalmente a este eje y sus longitudes son proporcionales a su magnitud [69].

El diagrama permite ver que el efecto B_1 es el más notorio, seguido de A_1 , con efectos moderados se tiene a B_2 , débiles interacciones de AB_1 , AB_2 , y muy débiles interacciones de AB_3 . Casi no se presenta un efecto de A_2 y AB_4 . El efecto B_1 representa el factor del número de Reynolds, en especial la comparación de los extremos: los niveles 1 y 3. Posteriormente se tiene A_1 que implica el factor η . Nuevamente se tiene el otro factor que involucra al Re_p . Los factores restantes presentan interacciones muy débiles.

La información que se puede rescatar del diagrama es la importante interacción del número de Reynolds con los tiempos de conversión. Ambos factores (B_1 y B_2) presentan la mayor magnitud, en comparación con el factor del cociente agua-oxígeno pues sólo un

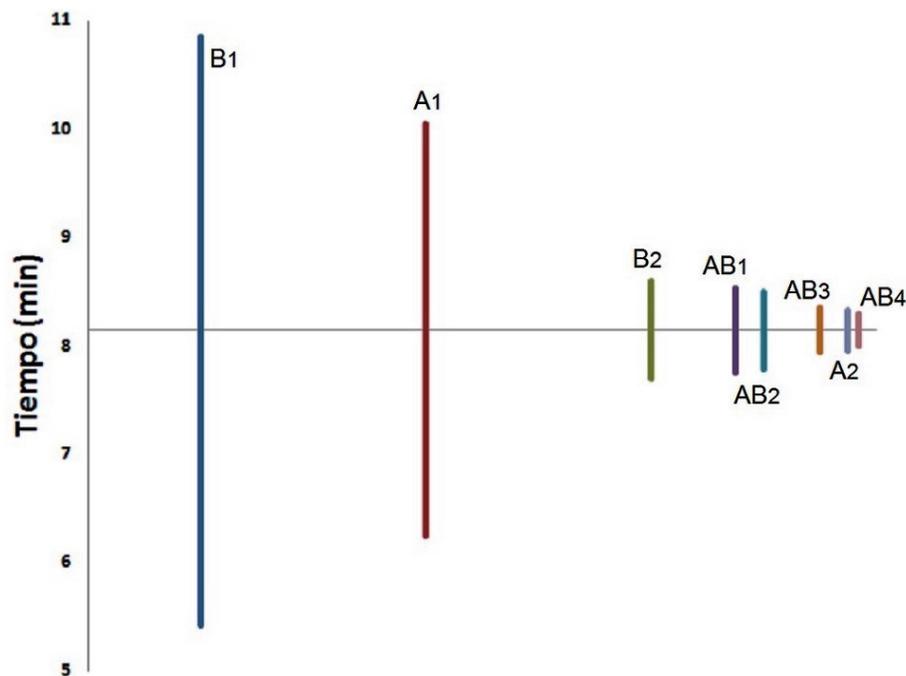


Figura 4-3: Diagrama de efectos para el experimento factorial 3^2 .

nivel es relevante mientras que el segundo (A_2) presenta un efecto débil. Las magnitudes de estas interacciones revelan que al modificar la velocidad de la corriente gaseosa que se pone en contacto con el cristal de cloruro ferroso se producen mayores cambios en los tiempos de conversión, que al modificar la cantidad de agua. También, se observa que las interacciones entre los dos factores no presentan una gran influencia.

4.3.2. Gráficos de interacción

A continuación se presentan los gráficos de interacción. En ellos se muestran 9 puntos que corresponden a las respuestas de las combinaciones de tratamientos, mostrados en la Tabla 4.2. Estos gráficos permiten visualizar el grado de interacción entre los efectos principales y el cambio en la variable de respuesta.

La Figura 4-4, muestra como varían los tiempos de conversión cuando cambia la relación agua-oxígeno. Se aprecia un efecto lineal ascendente en la variable de respuesta,

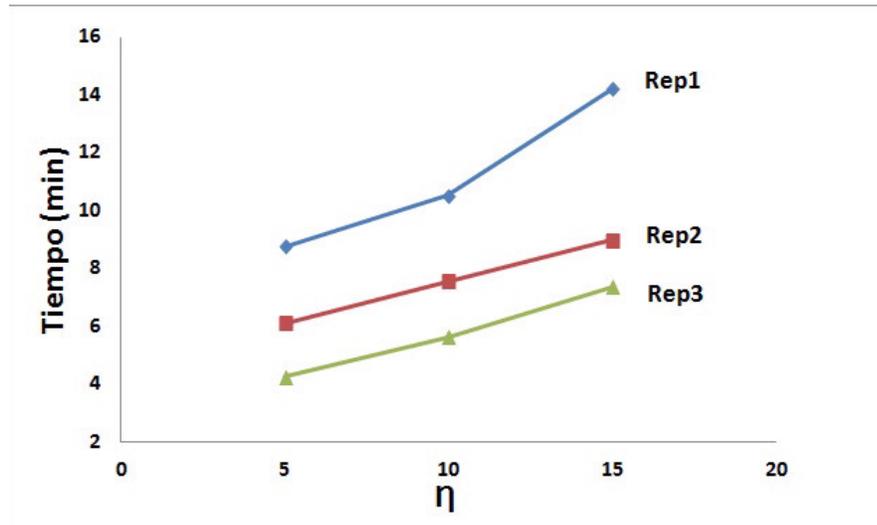


Figura 4-4: Tiempo de conversión vs relación agua-oxígeno, ordenados por número de Reynolds.

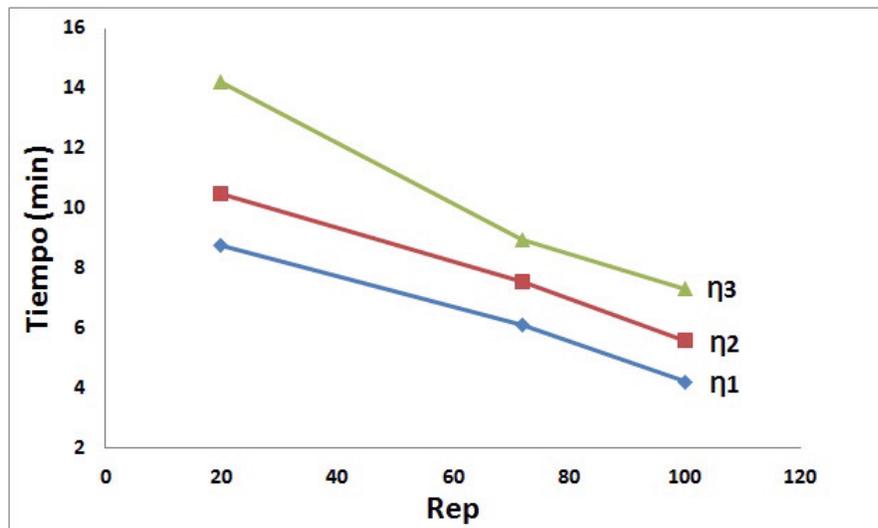


Figura 4-5: Tiempo de conversión vs número de Reynolds, ordenados por la relación agua-oxígeno.

a medida que el factor η aumenta. Debido a que las líneas no son horizontales con el eje y presentan una pendiente, existe un efecto sobre la variable de respuesta debido a este factor. Conforme el valor η se incrementa los tiempos de conversión también aumentan, la tendencia de los resultados se ve claramente en los tres niveles del número de Reynolds. Aunque en la línea del primer nivel del factor Re_p no se tiene un comportamiento completamente lineal como en los niveles 2 y 3 se puede inferir que para niveles superiores el comportamiento tendrá la misma dirección ascendente. Se aprecia que a mayor Re_p se tiene menor tiempo de conversión.

Por otro lado la Figura 4-5, correspondiente al número de Reynolds, presenta nuevamente un efecto lineal pero descendente, el comportamiento es similar para cada nivel de η . Lo que significa de nuevo que un aumento en el número de Reynolds disminuye los tiempos de conversión. Es decir el proceso se acelera.

Ambos gráficos presentan líneas que no se entrecruzan esto determina que no existe una interacción importante entre los dos factores. Esta conjetura se apoya en el diagrama de efectos donde las magnitudes de los efectos AB son muy débiles.

El análisis del diseño factorial permite ver los efectos que causan los factores sobre la variable de respuesta, para este caso un incremento del factor η provoca un mayor tiempo de conversión. Mientras que un incremento en el número de Reynolds disminuye los tiempos de conversión. Por otro lado, las interacciones entre los dos factores no muestran una gran relevancia. El efecto de mayor magnitud es el número de Reynolds y este es el factor que se debe controlar para optimizar el proceso. Dentro de la piroconversión se tienen menores tiempos de conversión cuando la relación agua-oxígeno en la corriente gaseosa es la mínima y la velocidad con la que se pone en contacto con el cloruro ferroso es alta, esto podría deberse a que el incremento de la velocidad mejora el contacto de los gases con la partícula y al tener la humedad requerida en el sistema se favorece el avance de la reacción.

4.4. Caracterización de productos

El análisis estadístico de los resultados, permitió identificar el efecto de los dos factores sobre el tiempo de reacción al 90 % de conversión. Sin embargo, sólo se consideraron los tiempos de conversión y no se sabe si la modificación de estos factores afecta otras variables de respuesta como la composición química final o la morfología de los productos sólidos. Por lo que en esta sección se presenta la caracterización de los productos obtenidos de las nueve combinaciones del diseño experimental.

4.4.1. Difracción de rayos X

Se realizó la difracción de rayos X a cada una de las muestras obtenidas en las corridas experimentales. Cada difractograma se comparó con un patrón donde se observó que las posiciones de todos los máximos coinciden con los picos característicos del óxido de hierro $\alpha - Fe_2O_3$. No se observaron líneas de difracción correspondientes a otras fases, lo cual indica que la muestra no tiene cantidades importantes de impurezas. La Figura 4-6 presenta el difractograma de la muestra $\eta_2 Re_{p2}$ combinación central entre los 3 niveles de cada factor donde se observa el traslape de las señales con las líneas del patrón de hematita. Los difractogramas de las otras combinaciones presentan el mismo comportamiento; algunos se presentan en el **Apéndice Caracterización de productos**.

El difractograma se indexó para obtener los planos cristalográficos que originan la difracción. Los espacios interplanares (d) y los ángulos de intensidades relativas (2Θ) se comparan con valores reportados en la literatura (Tabla 7.13 de [49]).

Tabla 4.3: Espaciamentos interplanares y planos cristalográficos obtenidos del difractograma.

Ángulos de refracción	Espacios Interplanares d		Planos cristalográficos
Θ	Teórico[49]	$\eta_2 Re_{p2}$	hkl
33°	2.69	2.699	104
36°	2.51	2.518	110
54°	1.690	1.695	116

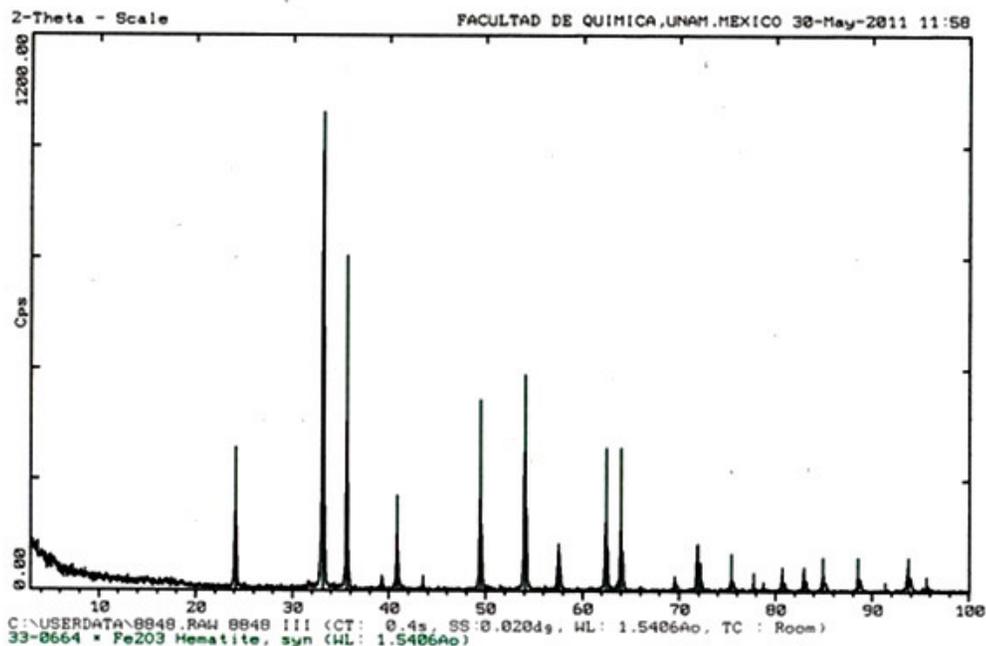


Figura 4-6: Difractograma de la muestra η_2 Re_{p2} obtenida de la experimentación a 400°C .

En la Tabla 4.3, se presentan los espaciamentos de red comparados con los reportados en la literatura, donde se observa que los valores son muy próximos. Únicamente, se tomaron en cuenta las tres señales más intensas; la última columna en esta tabla presenta los índices de Miller, tres números que en conjunto especifican cristalográficamente los planos principales. Los polvos de hematita provenientes de la piroconversión presentan planos preferenciales de la fase cristalina (104), (110) y (116). Las demás muestras tienen intensidades en los mismos ángulos de difracción y los espaciamentos de red tuvieron variaciones de ± 0.05 (ver Anexo). Todos los difractogramas presentaron señales en forma de picos agudos, esto generalmente se ve cuando el producto es altamente cristalino. Además, si la muestra presentara sólidos amorfos, estos provocarían la dispersión de señales en todas las direcciones, lo que generaría interferencias. Este tipo de interferencias no son perceptibles en los difractogramas lo que ayuda a concluir que cada corrida experimental produjo un alto grado de cristalinidad y de pureza.

4.4.2. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los productos se observó con ayuda del microscopio electrónico de barrido. Las imágenes que se presentan corresponden a los productos obtenidos cuando el factor η cambia y el número de Reynolds se mantiene constante. La Figura 4-7, donde se manejó el nivel más bajo en el número de Reynolds (a, b y c), muestra cristales con diámetros entre 1 y $0.5\ \mu\text{m}$. Al incrementar el factor η no se aprecia un efecto sobre la morfología, aunque en la muestra donde se tuvo la mayor cantidad de agua dentro de la corriente gaseosa (c), se tiene una distribución más homogénea del tamaño de las partículas. Probablemente, esto ocurre debido a que este tratamiento tuvo el mayor tiempo de conversión y en cierto modo los cristales tuvieron más tiempo para desarrollarse.

Cuando se incrementa el número de Reynolds al segundo nivel ($Re_p = 70$) se observa que la distribución en los tamaños de partícula es más irregular, teniéndose cristales muy finos soportados sobre cristales grandes (ver Figura 4-8). Análogamente, en la muestra donde se tiene la mayor cantidad de agua (f), se obtienen nuevamente cristales de mayor tamaño. Los tiempos de conversión al 90 % aumentan e indican que conforme el valor de η aumenta, los tiempos se incrementan.

Finalmente la Figura 4-9, presenta las combinaciones con el nivel $Re_p = 100$; aquí se pueden ver cristales muy pequeños, con tamaños inferiores a $0.5\ \mu\text{m}$. Pero no se percibe un cambio notable al modificar la cantidad de agua. Con esto, se confirma que variaciones en el número de Reynolds provocan un mayor cambio en la morfología de los cristales que al modificar la relación agua-oxígeno. Respecto a la forma de los cristales, las imágenes dejan ver que se tienen cristales con superficies planas y uniformes, algunos poseen forma hexagonal mientras que otros romboédrica. Por ejemplo en el inciso (c) se tienen cristales hexagonales con ángulos de 60° y en algunos casos ángulos de 120° . Esto es debido a que la formación de un hexágono se compone de seis triángulos equiláteros donde se tienen ángulos de 60° . En el inciso (f) se observa un prisma hexagonal geometría del sistema cristalino. En el inciso (a) se tiene una distribución menos homogénea pero se ven cristales en forma de prismas donde son característicos los planos (110), en la mayoría

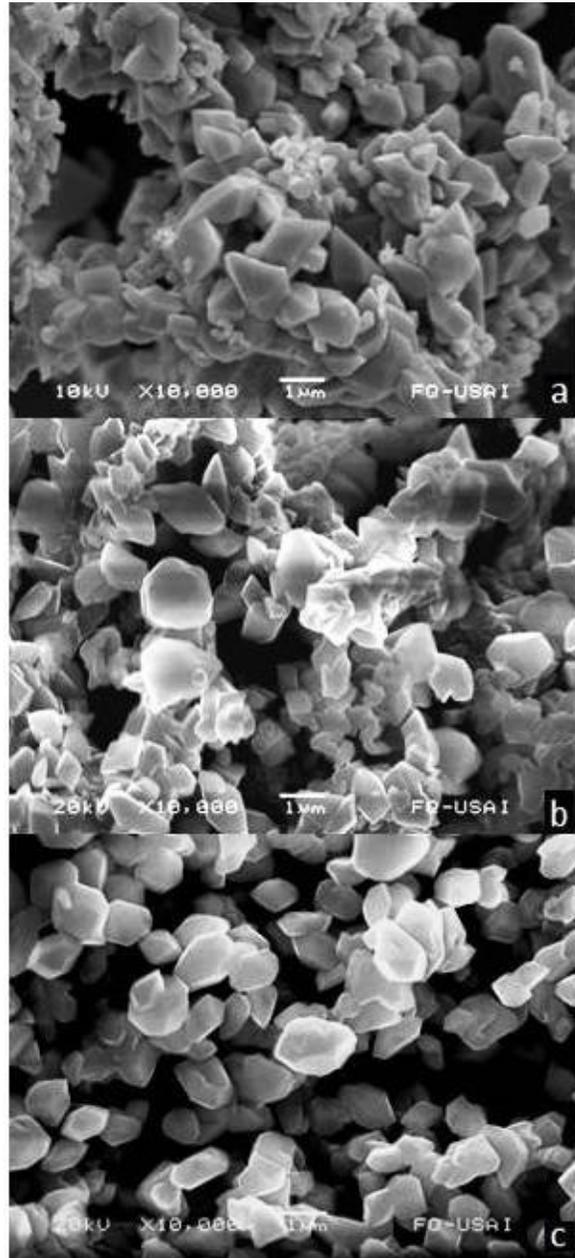


Figura 4-7: Fotografías de partículas de hematita obtenida de la piroconversión (10000X) correspondientes a las combinaciones: a) $\eta = 5$, b) $\eta = 10$, c) $\eta = 15$, con $Re_p = 20$, a $400^\circ C$.

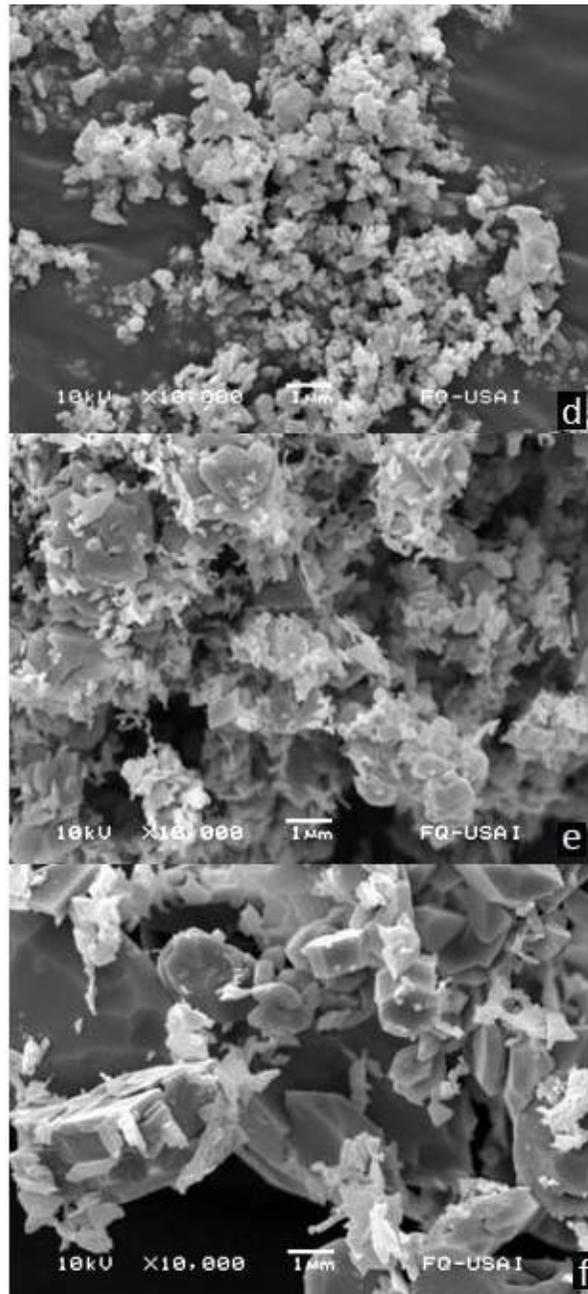


Figura 4-8: Fotografías de partículas de hematita obtenida de la piroconversión (10000X) correspondientes a las combinaciones: d) $\eta = 5$, e) $\eta = 10$, f) $\eta = 20$, con $Re_p = 70$, a $400^\circ C$.

de las geometrías romboédricas los planos (104) y (116) son muy frecuentes.

Por otro lado, se realizaron microanálisis puntuales a cada corrida y no se encontraron cantidades detectables de cloro. La Figura 4-10 presenta el espectro EDS obtenido de la combinación $\eta_2 Re_{p2}$ a $400^\circ C$. Dicha imagen es el espectro que se genera, donde se indican los elementos que se encuentran presentes. La diminuta presencia de carbono se debe a la cinta adhesiva que se utilizó para fijar las partículas de polvo en el portamuestra. Se observa un ligero pico de cloro en el espectro, esto indica que su presencia no es alta pero se tienen vestigios ya que la conversión no se llevo al 100 %. Sin embargo, la cantidad es muy pequeña ya que no forma un pico bien definido como sucede con el carbono. Los porcentajes máxicos de las muestras varían entre 70.32 – 69.98 % de Fe, 29.76 – 29.56 % de O y de 0.26 – 0.16 de cloro; nuevamente estos porcentajes se acercan a la composición másica de la hematita.

En todas las corridas experimentales se encontraron cristales de hematita y no se encontraron impurezas ni cantidades de cloro significativas; **aunque, se realizó una inspección muy meticulosa en cada muestra.** Estos resultados deben de tomarse con cierta precaución, ya que corresponden a áreas específicas o puntuales lo que podría dar la posibilidad de tener contenidos de impurezas o restos de cloruros en otras áreas dentro de los productos, sobre todo en aquellas pruebas donde se obtuvieron tiempos muy cortos de conversión. **Pero inclusive al tener esta precaución, el contenido de impurezas es muy bajo.**

Para obtener hematita con una distribución más homogénea en su morfología y tamaño es importante ver cuáles son las condiciones que favorecen al desarrollo de los cristales. En principio, cuando se tienen tiempos cortos de conversión la reacción se realiza con rapidez, lo que obliga a que los átomos y la formación de enlaces no puedan disponerse ordenadamente ocasionando un escaso desarrollo de cristales. Debido al contacto continuo entre la corriente gaseosa con la superficie del cristal de cloruro ferroso, existen limitaciones espaciales, es decir hay un crecimiento simultáneo de cristales próximos en cada área donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. Si la velocidad del

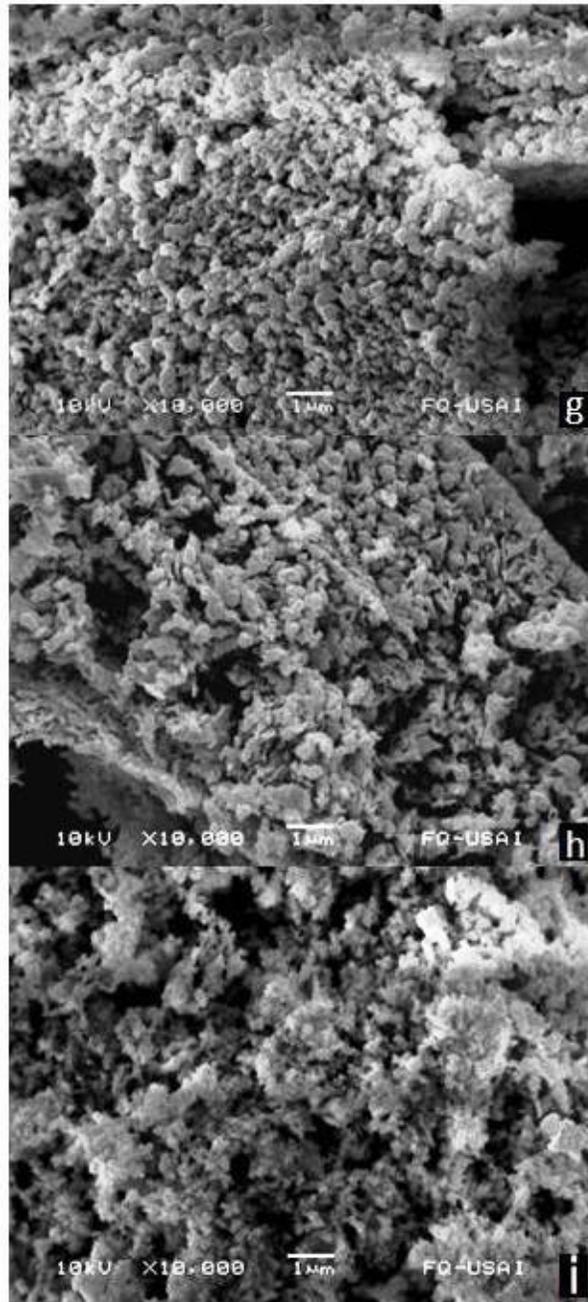


Figura 4-9: Fotografías de partículas de hematita obtenida de la piroconversión (10000X) correspondientes a las combinaciones: g) $\eta = 5$, h) $\eta = 10$, i) $\eta = 15$, con $Re_p = 100$, a $400^\circ C$.

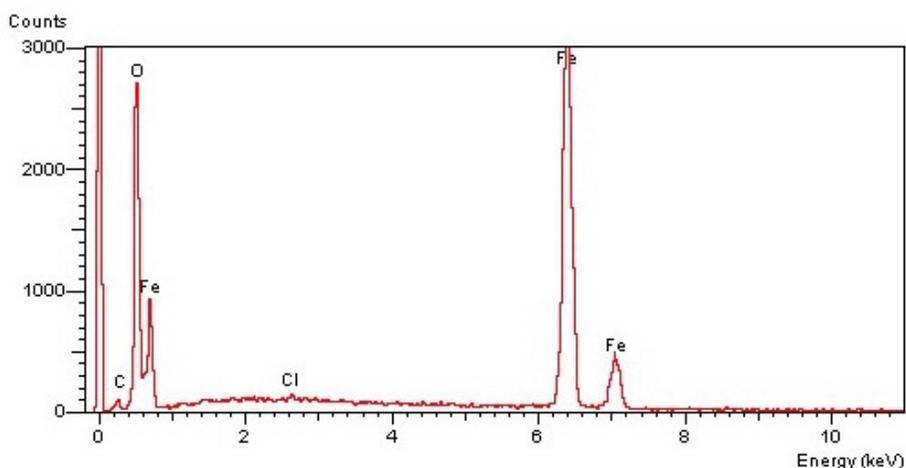


Figura 4-10: Espectro EDS obtenido de la combinación $\eta_2 \text{Re}_{p2}$.

fluido es capaz de separar los pequeños cristales que se van formando estos no podrán adquirir una forma geométrica bien definida además de tener diferentes tamaños. En algunos casos parece como si pequeños cristales se desprendieran de una misma superficie (e y f). Otra observación es que conforme la velocidad del gas se incrementa el desarrollo de los cristales se dificulta; caso contrario, cuando la velocidad es lenta y se tiene un buen desarrollo en el tamaño y morfología de los cristales. Si se requiere una distribución más homogénea en los tamaños de hematita, se puede realizar una recristalización donde además se puedan eliminar impurezas y homogeneizar el tamaño de los cristales.

4.4.3. Separación de sólidos

En lo que respecta a la separación de sólidos de la corriente gaseosa, el uso del ciclón fue de utilidad ya que se recolectaron productos de la reacción. No todo el polvo llegó a la descarga, aunque una cantidad significativa quedó adherida a las superficies internas del ciclón o en los tubos de conexión. Se presentaron algunos inconvenientes: por ejemplo, cuando la velocidad de los gases es elevada las partículas más finas no sólo son

arrastradas fuera del reactor sino incluso salen del ciclón y llegan al sistema de medición. Las partículas de color marrón generaron problemas en la columna empacada pues modificaban el color del vire y entorpecían contabilizar el avance de la reacción. En contraste, si el flujo de la corriente gaseosa es bajo, los polvos en el interior del reactor no se pueden expulsar obligando a esperar al final de la reacción para poder retirarlos. Aún con estos inconvenientes, el dispositivo experimental permitió separar los sólidos de la corriente gaseosa, así como retirar los productos del reactor. La cantidad que se hacía reaccionar era de un gramo de cloruro ferroso por lo que al finalizar la reacción se esperaba obtener 0.40 g de productos sólidos (hematita); pero, debido a que partículas pequeñas llegaban a la columna empacada o se adherían a las paredes del reactor, era muy difícil realizar un análisis cuantitativo. Por tal razón sólo se califica el desempeño del ciclón como bueno, siempre y cuando la velocidad de la corriente gaseosa sea la conveniente para una buena operación, con el problema de evitar perder las partículas más finas.

Acercas de la posibilidad de aplicar la tecnología de un lecho fluidizado para realizar la piroconversión, la experimentación permitió percibir algunos aspectos relevantes. En principio, es posible arrastrar los productos y retirarlos del reactor cuando el flujo de los gases es ascendente. Sabiendo que el comportamiento de la fluidización depende del tipo de partículas, mediante su caracterización y utilizando la clasificación propuesta por Geldart [70], las partículas obtenidas de la piroconversión son del tipo C, pues la densidad del óxido es muy alta y los polvos que se obtienen son muy finos.

Si bien este tipo de partículas es muy difícil de fluidizar, se observó que la humedad de la corriente gaseosa puede facilitar esta acción ya que permitía su aglomeración. La mayoría de los polvos que se retiraron del reactor, eran aglomerados. Esta aglomeración entre partículas permite una buena recolección pues se incrementa el tamaño de los productos y la adherencia entre partículas depende de la cantidad de agua. En muestras donde la cantidad de humedad es mínima, las partículas difícilmente se aglomeran y las de menor tamaño se arrastran sin dificultad, el problema radica en que las cantidades son pequeñas y por su tamaño se arrastran hasta la columna empacada. Un valor de η

por encima de 20 provoca que los polvos tengan una alta humedad, lo que incrementa la fuerza cohesiva entre las partículas de tal manera que el gas no puede fluidizar los sólidos y únicamente, se forman ductos ó agujeros por donde los gases pasan. Esto complica el avance de la reacción al no tener un buen contacto entre el sólido y el fluido. En un punto intermedio, por ejemplo en los niveles 2 y 3 de la relación agua-oxígeno, se obtienen pequeños cúmulos que pueden transportarse fuera del reactor y no impiden el desarrollo de la reacción. De esta forma, aunque se tienen partículas muy finas el incrementar este factor hace posible llevar a cabo la fluidización de los productos.

El proceso de la piroconversión se representa por una reacción sólido-fluido, genera polvos de pequeños tamaños que pueden ser retirados del reactor con ayuda de la corriente gaseosa, el empleo de un ciclón ayuda a la recolección y separación de los productos. Sin embargo, es necesario hacer un análisis cuantitativo para conocer la distribución de los tamaños de partículas además, de un estudio sobre el tipo de fluidización que se pueda tener dentro del reactor. El manejo de altas velocidades en la corriente gaseosa obliga a tener un mejor contacto entre los reactantes lo que implica la disminución en los tiempos de conversión pero se generan cristales de hematita muy pequeños y de morfología un poco irregular porque se tiene un grado de cristalización menor.

Es factible que se arrastren fuera del reactor pequeñas partículas de cloruro ferroso sin reaccionar. En la experimentación no se encontraron cantidades significativas de cloruros porque los flujos que se alcanzaron con el dispositivo experimental son relativamente bajos. En caso de que esto ocurriera, una manera de evitar que salga material sin reaccionar es implementando un sistema de recirculación para que los residuos que todavía no se transforman a hematita puedan regresar al reactor y finalizar su transformación para incrementar la eficiencia del proceso.

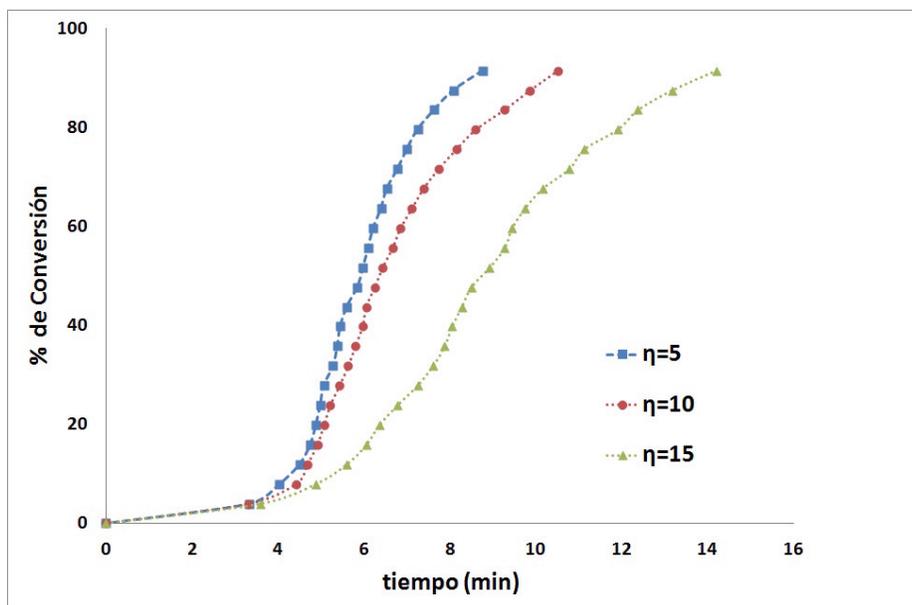


Figura 4-11: Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo a $Re_p = 20$ y $400^\circ C$.

4.5. Cinética de conversión

Líneas atrás se utilizaron los tiempos a los cuales se alcanzó el 90% de conversión para determinar el efecto de los dos factores sobre la piroconversión; en esta sección se presenta el comportamiento cinético obtenido y el avance de la reacción en función del tiempo. Las Figuras 4-11, 4-12 y 4-13 presentan las 9 combinaciones que se realizaron dentro del diseño factorial, el orden en que se agrupan es bajo el mismo nivel del número de Reynolds y se indica el valor que adquirió el cociente η . Cada punto representa el porcentaje de conversión a su respectivo tiempo.

En general, las graficas dejan ver que cuando se incrementa el valor de η , el avance de la reacción se retarda (el tiempo para alcanzar un porcentaje de conversión dado). Este incremento se hace más notorio con el mayor nivel de η . El comportamiento que se observa en las curvas de conversión indica que un valor de η mayor a 15 retrasa el avance de la reacción. Todas las curvas presentan un desplazamiento en los primeros porcentajes

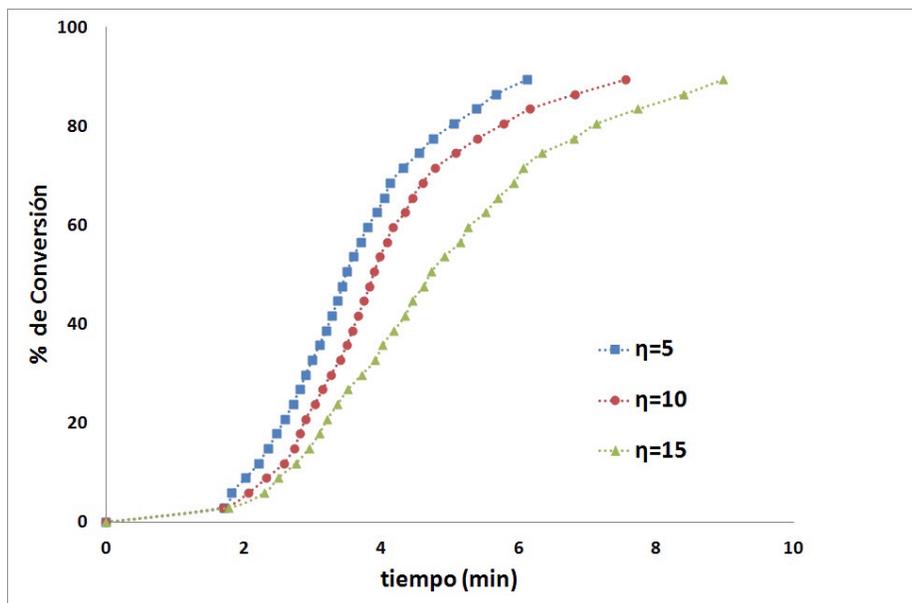


Figura 4-12: Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo a $Re_p = 70$ y $400^\circ C$.

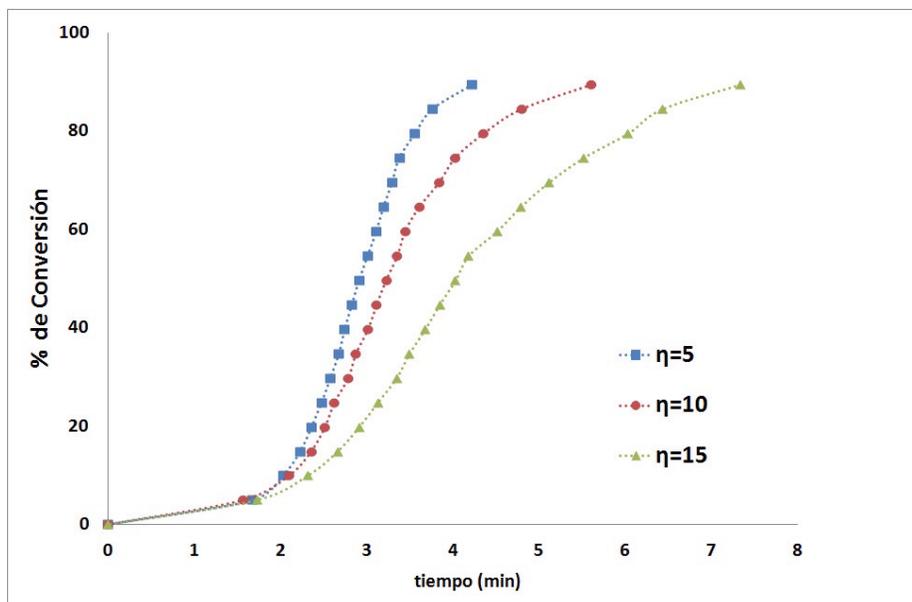
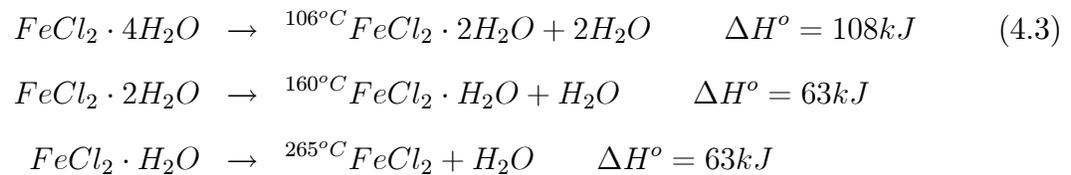


Figura 4-13: Conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo a $Re_p = 100$ y $400^\circ C$.

de conversión, posteriormente conforme avanza el tiempo la conversión se lleva a cabo de manera constante. La explicación de estos desplazamientos al inicio de la conversión se puede deber a dos situaciones. La primera es atribuida a la técnica empleada para el seguimiento de la cinética, puesto que al iniciar la reacción los gases producidos tienen que fluir a lo largo de todo el reactor antes de llegar a la columna empacada donde son neutralizados. Aunque el flujo de la corriente gaseosa es muy bajo no es posible generar un retraso tan grande como el que se observa. Por ejemplo, para el nivel más bajo del número de Reynolds, el flujo de aire se encuentra por encima de 400 ml/min, el volumen aproximado entre el reactor más los ductos es de aproximadamente 40 cm³, lo que generaría un retraso máximo de 6 segundos.

La otra razón radica en el desempeño del cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, el cual se alimenta al reactor, inicialmente a una temperatura ambiente. La temperatura dentro del reactor es de 400°C junto con la corriente de aire y vapor de agua. Se esperaría que al agregar el cristal se iniciara la piroconversión pero por lo planteado en la reacción 3.2, página 25, cabe la posibilidad de que la deshidratación del cloruro ferroso comience y posteriormente se inicie la transformación a hematita.

Algunos trabajos han presentado el mecanismo de deshidratación de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ el cual ocurre conforme se aumenta la temperatura del medio, lo que genera una serie de reacciones endotérmicas [71], [72], [73], [74]:



Además al poner en contacto un cuerpo frío en un ambiente caliente es indiscutible que existirá una transferencia de energía, lo que incrementará la temperatura del cristal hasta provocar su deshidratación. Con base en esto es muy probable que el cristal eleve

su temperatura comenzando a deshidratarse y posteriormente reaccione.

Una manera de estimar el tiempo que tarda un cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en elevar su temperatura hasta donde ya no se tenga presencia del agua de hidratación a $400^\circ C$, fue realizando un balance de energía en el sólido, despreciando que existen gradientes térmicos internos. Cuando el cristal se sitúa dentro del reactor las condiciones térmicas están influenciadas de manera simultánea por convección, **radiación** y la evaporación del agua de hidratación. Por otra parte conforme el agua se evapora la masa del cristal disminuirá respecto al tiempo, por lo que el balance queda como:

$$m_p C_{p_p} \frac{dT}{dt} = h A_p (T_\infty - T) + \frac{dm_p}{dt} H_{fg} + A_p \epsilon_p \sigma (T_\infty^4 - T^4) \quad (4.4)$$

Donde m_p es la masa de la partícula, C_{p_p} la capacidad calorífica del cristal, h la constante de convección. A_p el área superficial, H_{fg} el calor latente del agua. La emisividad y la constante de stephan-Boltzmann se representan como ϵ_p y σ .

Desafortunadamente, es muy poca la información sobre la deshidratación y no se conoce la variación de la fracción sólida respecto al tiempo (dm/dt) bajo estas condiciones. Sin embargo, se cuenta con algunos datos sobre la cinética bajo condiciones no isotérmicas [74] y se tiene el conocimiento de la variación del calor latente de deshidratación y la capacidad calorífica en los pasos de deshidratación [75]. Por otro lado cuando comienza la evaporación del agua, la densidad sufre cambios significativos estos valores se encuentran reportados para cada especie hidratada [48]. De este modo se puede considerar una variación del tamaño del cristal pero únicamente en cada paso de la deshidratación.

El coeficiente de convección se estimó mediante la correlación de Whitaker [76], para flujos alrededor de una esfera valida para $3.5 < Re < 8 \times 10^4$. El agua adsorbida en la superficie del cristal no se considero junto con el mecanismo de radiación.

La solución exacta de la ecuación 4.4 es de la forma:

$$\frac{T - T_\infty}{T_i - T_\infty} = e^{-at} + \frac{b}{a(T_i - T_\infty)} (1 - e^{-at}) \quad (4.5)$$

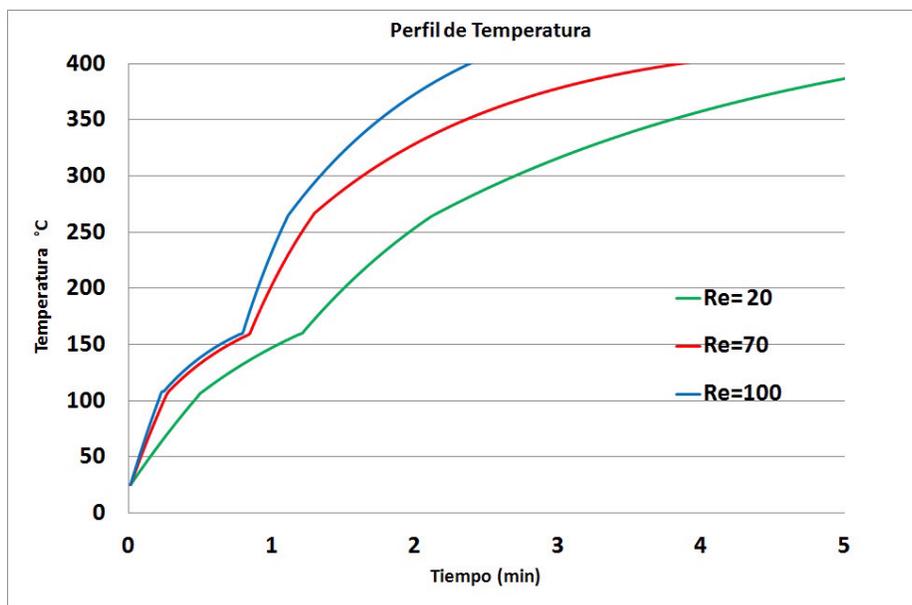


Figura 4-14: Respuestas térmicas del cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ para los diferentes niveles de Re_p .

Donde $a = \frac{hA_p}{\rho V_p C_{pp}}$ y $b = \frac{\varphi H_{fg}}{\rho V_p C_{pp}}$ son valores que varían según el paso de deshidratación. La masa de la partícula (m_p) se deja en función del volumen y la densidad. Para la variación de dm/dt se consideran las constantes cinéticas φ reportadas en [74] cuando se utiliza el método de Coats-Redfern, técnica muy utilizada en estudios no isotérmicos cuando la velocidad de calentamiento es constante, relacionando de manera lineal la fracción de la muestra que ha reaccionado con la temperatura y la energía de activación mediante un ajuste de constantes cinéticas [77]. Esta ecuación se evaluó para un cristal de 1 cm de diámetro con una temperatura inicial de $25^\circ C$.

La Figura 4-14 presenta tres respuestas térmicas correspondientes a cada número de Reynolds. Se aprecia que conforme este factor aumenta, el tiempo en que comienza a elevarse la temperatura disminuye. Al comparar el desplazamiento promedio de los tiempos iniciales de conversión 3.3, 1.7 y 1.5 minutos para los Re_p de 20, 70 y 100 las temperaturas se encuentran por arriba de los $300^\circ C$. Aunque los resultados del balance se deben de tomar con mucha cautela debido a las simplificaciones, se puede ver que estos tiempos

podrían explicar el desplazamiento que se tiene sobre la cinética de la piroconversión. Probablemente la temperatura se incrementa en menor tiempo si se toma en cuenta el mecanismo de radiación pero por otro lado la evaporación del agua es sumamente endotérmica lo que causará una disminución de la temperatura de los alrededores. Quizá el cristal no se deshidrate por completo para luego oxidarse. Es más probable que conforme se vaya deshidratando y se tenga cloruro ferroso anhídrido en la superficie, esté reaccione para producir Fe_2O_3 . Un evento importante se puede suscitar al desprenderse las aguas de hidratación, ya que este fenómeno podría entorpecer el libre contacto del oxígeno con la superficie del cristal, ocasionando que el mecanismo de difusión tenga un efecto significativo.

4.5.1. Mecanismo controlante

En estudios pasados se estableció que el proceso de la piroconversión podía estar controlado por los mecanismos de difusión a través de la película gaseosa o por reacción química. El control individual de estos mecanismos se representó mediante el modelo de núcleo decreciente. Los modelos se aplicaron y compararon con los resultados de las nueve corridas experimentales. Anteriormente, se explicó que el desplazamiento en las primeras mediciones de la conversión pudo originarse por la deshidratación del cloruro ferroso, además en las lecturas de la cinética se consideraron a partir de la reacción 2.1, página 14, donde no se considera el cloruro tetrahidratado sino el ferroso para la formación de HCl . Por esta razón es justificable eliminar el desplazamiento de los tiempos de conversión. Su corrección se hizo como en técnicas cromatográficas; en las cuales se obtiene un tiempo denominado “muerto”, donde no se tiene contacto de los gases con la muestra que se analiza; este tiempo se resta a las demás mediciones. Entre las 9 corridas, el desplazamiento es aproximadamente el mismo para cada nivel del número de Reynolds. Así para el primer nivel Re_{p1} , el valor que se restó fue de 3 minutos, en Re_{p2} 1.7 min y finalmente en Re_{p3} fue de 1.5 minutos.

La Figura 4-15, presenta los resultados experimentales de la corrida $\eta_1 Re_{p1}$, los

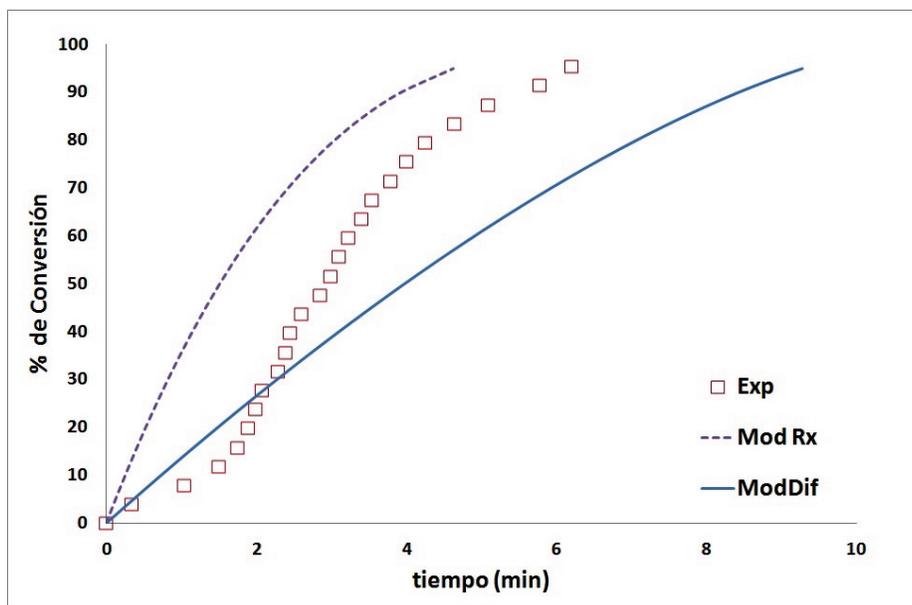


Figura 4-15: Comparación entre la cinética experimental de la corrida $\eta = 5$ y $Re_p = 20$ contra los modelos de núcleo decreciente.

cuadrados representan los porcentajes de conversión en función del tiempo. La línea continua presenta los resultados del modelo por control de difusión en la película gaseosa (Mod Dif) mientras la línea discontinua señala el comportamiento si se tiene un control por reacción química (Mod Rx). Se aprecia que ninguno de los modelos concuerda con los resultados experimentales. Una tendencia similar se observó en la Figura 4-16, que presenta los resultados de la combinación $\eta_2 Re_{p2}$. Aunque la correspondencia entre el modelo y los resultados no son del todo precisas, en general sólo el modelo por reacción presenta acercamiento a la cinética experimental.

Nuevamente se recurre a un análisis considerando los tiempos al 90% de conversión (Tabla 4.4, página 74), **se facilitan los tiempos de conversión sin el desplazamiento originado y los obtenidos a partir de los modelos de núcleo decreciente**. La tabla permite comparar los tiempos y se puede ver que aunque los resultados del modelo de reacción química no están del todo alejados, algunas corridas presentan diferencias. Si bien los resultados podrían arrojar una tendencia de control por reacción química las

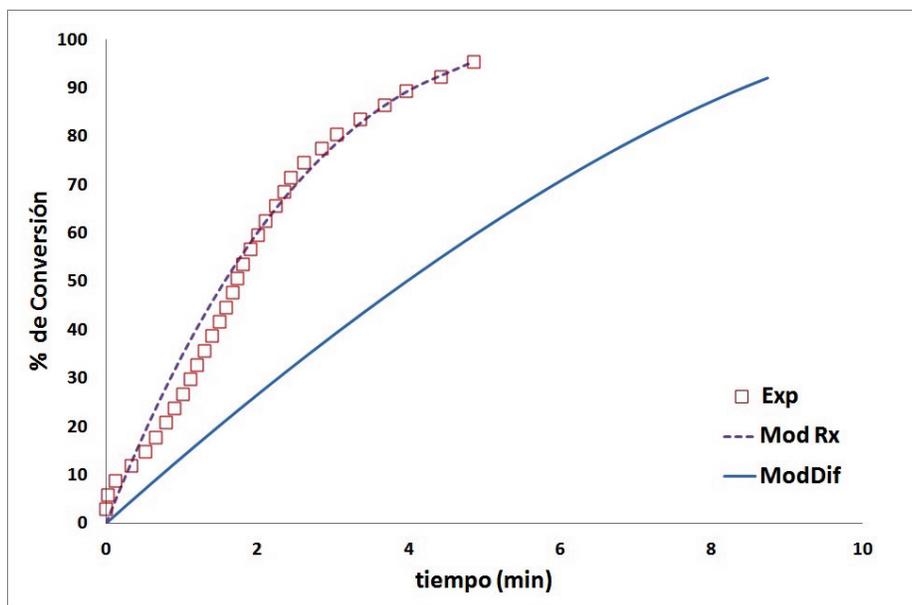


Figura 4-16: Resultados de la cinética experimental de la corrida $\eta = 10$ y $Re_p = 70$, comparados con los modelos de núcleo decreciente.

cinéticas experimentales no se superponen a los perfiles del modelo. Los modelos utilizados no son aplicables en casos donde exista un gradiente de temperaturas ni tampoco cuando se dan cambios estructurales durante el curso de la reacción. Dado que la reacción 2.1, página 14, es exotérmica en una zona estrecha dentro de la partícula se pueden producir frentes de deshidratación y de reacción junto con alteraciones en la estructura debido a la nucleación de productos sólidos. Estos fenómenos ocurren a lo largo de la piroconversión; en un inicio por la diferencia de temperaturas entre el cristal y el medio de reacción, luego la deshidratación que se lleva a cabo (endotérmica) y finalmente la obtención de productos sólidos de hematita (exotérmica). En general, con la magnitud de calores de reacción y deshidratación, la temperatura local difícilmente será constante, especialmente considerando la rapidez de la reacción. Por lo que, hacer la suposición de un sistema isotérmico es totalmente erróneo e impide la aplicación de estos modelos.

Además los modelos de núcleo decreciente especifican una etapa como determinante siendo más probable que en este proceso se tenga una contribución simultánea. El tipo

Tabla 4.4: Estimación de tiempos de conversión a partir de los modelos de núcleo decreciente.

Combinación de tratamientos	Conversión 90 % t (min)	Mod Dif t (min)	Mod Rx t (min)
$\eta_1 Re_{p1}$	5.76	8.57	4.03
$\eta_2 Re_{p1}$	7.51	8.96	6.04
$\eta_3 Re_{p1}$	11.21	15.04	8.66
$\eta_1 Re_{p2}$	4.41	8.42	4.18
$\eta_2 Re_{p2}$	5.85	8.8	5.42
$\eta_3 Re_{p2}$	7.26	9.02	6.77
$\eta_1 Re_{p3}$	2.73	9.36	2.53
$\eta_2 Re_{p3}$	4.11	10.13	4.11
$\eta_3 Re_{p3}$	5.83	10.38	5.79

de análisis mediante el uso de modelos tan simplificados, solo es conveniente cuando la cinética es simple y conocida. En este casos no se descarta su uso porque los modelos representan satisfactoriamente muchos sistemas reaccionantes. A pesar de encontrar que no son extrictamente válidos para el proceso de la piroconversión, pueden servir como punto de partida para el desarrollo de un modelo más complejo y próximo a la realidad.

4.5.2. Discusión

Con el análisis de los resultados obtenidos y con las observaciones realizadas a lo largo de la experimentación se puede dar una visión general sobre el proceso de la piroconversión.

En primer lugar, al agregar el cristal de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ dentro del reactor se genera un gradiente térmico entre la temperatura del cristal y la del medio, ocasionando que la superficie del cristal comience a elevar su temperatura y se propicie la evaporación de agua adsorbida con la de hidratación. Conforme la deshidratación avanza la densidad del cristal aumenta de 1.93 g/cm^3 para el cloruro tetrahidratado y podría incrementarse hasta 3.16 g/cm^3 para el cloruro anhídrido, lo que implicaría que el hierro se concentre superficialmente mientras el cristal disminuye su tamaño, hasta tener una concentración crítica de cloruro ferroso alrededor del 60 % de la masa inicial.

A tiempos cortos, se lleva a cabo la deshidratación superficial y la reacción de oxidación no se realiza del todo, por el entorpecimiento que provoca un exceso de agua en la superficie. A este fenómeno se puede adjudicar el desplazamiento temporal encontrado en la cinética de los diversos experimentos realizados, estimado en tiempos de 1.5 a 3 minutos. Hasta ese momento el cristal ha consumido algo de energía de los alrededores debido a la evaporación de agua para obtener el cloruro ferroso anhídrido.

Posteriormente, conforme aumenta la presencia de cloruro ferroso anhídrido, se lleva a cabo la conversión a hematita. Aunque no se tenga conocimiento del mecanismo real de reacción, su desarrollo depende fundamentalmente de la temperatura y la atmósfera circundante. Para la formación de hematita es necesario mantener una relación agua-oxígeno (η) igual o mayor de un valor de 5. Si esta relación no se cumple, se da lugar a que se lleven reacciones secundarias [48] que dependen de la temperatura o de la concentración de especies gaseosas. Por ejemplo:



Estas reacciones probablemente ocurren si la relación de $\eta \geq 5$ no se satisface, **quizá la reacción 4.6, donde a pesar de obtener hematita se genera cloro gaseoso**. Si además, la cantidad de oxígeno es insuficiente, se daría la reacción 4.7. Si la relación se cumple y se maneja el rango óptimo de temperatura $400 - 500^\circ C$, se obtendrán hematita y cloruro de hidrógeno como principales productos. Conforme transcurre la oxidación en la superficie de la partícula se forma una capa de producto que, con ayuda de la corriente gaseosa, se podrá retirar permitiendo descubrir una nueva superficie para que en ella continúe la oxidación. En una etapa final la diminuta partícula de cloruro ferroso puede desaparecer por su completa transformación o puede ser arrastrada por la corriente gaseosa.

El avance de la conversión se ve limitado por diversos mecanismos. Primero por la

transferencia de energía entre el cristal y los alrededores, seguido de fenómenos de evaporación (endotérmicos) debidos a la deshidratación. Posteriormente, con el inicio de la reacción química que genera cloruro de hidrógeno y la liberación de agua, el contacto de oxígeno con la superficie del cloruro ferroso se ve entorpecido porque su transporte es en contrasentido con los gases producidos por la reacción. Esto hace que el mecanismo de difusión de oxígeno a través de la película gaseosa tenga un efecto significativo. Cabe señalar que esta contradifusión no equimolar es muy dispareja puesto que se tiene una molécula de oxígeno por 8 moles de cloruro de hidrógeno y 12 moles de agua. Aunado a este fenómeno, el mecanismo de oxidación es exotérmico lo que puede aumentar la temperatura de la superficie. De esta forma se concluye que tanto la transferencia de energía como la de masa son de gran importancia para este proceso. Todo esto hace necesario el desarrollo de un modelo más riguroso considerando los gradientes térmicos el cual quedo fuera de los alcances de este trabajo. El nuevo reto radica en la escasa información de los fenómenos energéticos que se llevan a cabo y el desconocimiento de las propiedades termoquímicas involucradas.

Se debe mencionar que las técnicas termogravimétricas (DSC, TGA) tienen potencial para estudiar la reacción de piroconversión, ya que permiten evaluar parámetros cinéticos que ayudarían al desarrollo de un modelo más detallado. Debido a que se podrían medir velocidades de deshidratación bajo condiciones definidas de agua-oxígeno (η) y realizar pruebas no isotérmicas para evaluar parámetros cinéticos, encontrar mecanismos de reacción y energías de activación. Desafortunadamente, estos instrumentos no pudieron utilizarse, principalmente por ser sensibles a gases corrosivos como $HCl_{(g)}$, además de que existe la posibilidad de obtener cloro gaseoso.

Por otro lado, se observó que el régimen del flujo de los gases usado ayudó a disminuir los tiempos de conversión. El incremento en la velocidad de la corriente gaseosa quizá pudo remover los productos sólidos formados en la superficie evitando la formación de una capa de productos. Por el contrario, al manejar valores muy pequeños los tiempos se incrementaron, posiblemente porque los productos de reacción sólidos no se retiran de la

superficie y generan una resistencia al transporte de oxígeno. Las limitaciones experimentales no permitieron manejar flujos gaseosos mayores, pero la tendencia de los resultados así como la magnitud de los efectos hace factible pensar que cuando la velocidad de la corriente gaseosa se incrementa, el tiempo de conversión disminuye. De igual forma regulando la relación agua-oxígeno se evita la formación de especies no deseadas (como el cloro gaseoso) y se pueden disminuir los tiempos de conversión, pero la disminución no es tan grande como incrementando el número de Reynolds.

El producto final de la piroconversión, en este caso la hematita, depende fuertemente de las condiciones de reacción. Si se aumenta la velocidad de los gases, los cristales de hematita no tienen las condiciones para su crecimiento y se generan pequeños cristales con morfología muy irregular, si la velocidad es baja, los cristales crecen y la morfología mejora. Finalmente, se obtuvo un producto con alto grado de cristalinidad y de alta pureza. Este resultado es muy importante porque puede tener un gran impacto en el mercado del acero. El impacto radicaría en que al no tenerse impurezas de silicio, azufre, fósforo, manganeso, ni otros metales se podría utilizar dicha hematita dentro de procesos siderúrgicos más económicos y capaces de producir aceros más limpios de inclusiones.

Capítulo 5

Conclusiones

- La relación de agua-oxígeno que se alimenta al sistema, representada como η , es una variable muy influyente sobre el proceso de piroconversión.

- Valores de η con valores mayores o iguales a 5 aseguran la obtención de hematita en forma de cristales.

- Una mayor velocidad de la corriente gaseosa reduce los tiempos de conversión y reduce el tamaño de los cristales de Fe_2O_3 .

- La velocidad de la corriente gaseosa tiene un mayor efecto sobre los tiempos de conversión que la relación agua-oxígeno.

- La deshidratación y oxidación del cloruro ferroso, así como la formación de una película gaseosa, son los mecanismos más importantes en el proceso de la piroconversión.

Bibliografía

- [1] Mineral Commodity summaries 2012. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. p.188. 2012.
- [2] Tolcin, A.C. "*Mineral Commodity Summaries 2009 Zinc*", United States Geological Survey, Junio, 2011.
- [3] James, S.E. y Watson, J.L. "*Zinc Production a Survey of Existing Smelters and Refineries*", en Lead-Zinc 2000. TMS, p. 763-778.
- [4] Chen, T.T. y Cabri, L.T. "*Mineralogical overview of iron control in hydrometallurgical processing*", en Iron Control in Hydrometallurgy, Ellis Horwood, Inglaterra 1986, p. 19-55.
- [5] Dutrizac, J.E., Cigan, J.M. y O'Keefe, T.J. "*The physical chemistry of iron precipitation in the zinc industry*", en Lead-Zinc-Tin 80—World Symposium on Metallurgy and Environmental Control, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA 1980, p. 532-564.
- [6] Tainton, U.C. y Leyson, L.T. "*Electrolytic zinc from complex ores*", en Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (LXX),1924. p. 486-522.
- [7] Bray, L. J. "*Metalurgia extractiva de los metales no ferrosos*". John Wiley, New York, 1967, Cap 4.

- [8] Pelino, M., Cantalini, C. y Plescia, P. "*Treatment and recycling of goethite waste arising from the hydrometallurgy of zinc*", Hydromet., 40, 1996, p. 25-35.
- [9] Welham, N.J., Malatt, K.A. y Vukcevic, S. "*The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems*". A Review Miner. Eng., 13 (8-9), p. 911-931.
- [10] Torf, K.J. y Vliegen, J. "*The Union Miniere Goethite Process: Plant Practice and Future Prospects*", en Iron Control and Disposal, Proceedings of the Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy, Ottawa, Canada, Octubre 1996, p. 135-146.
- [11] Arslan, C. y Arslan, F. "*Thermochemical review of jarosite and goethite stability regions at 25 and 90°C*", Turk J Eng Environ Sci 27, 2003, p. 45-52.
- [12] Romero, M. y Ma. Rincon, J. "*Microstructural characterisation of a goethite waste from zinc hydrometallurgical process*", Mater Lett., 31, 1997, p. 67-73.
- [13] Documento-Met Mex Peñoles S.A. de C.V. Infraestructura y manejo de materiales al depósito sur. SEMARNAT. 2005.
- [14] Pammenter, R.V., Kershaw, M.G. y Horsham, T.R. "*The low contaminant jarosite process, further developments and the implementation of the process*", Iron Control in Hydrometallurgy, 1986, p. 603-617.
- [15] Asokan, P., Mohini S. y Shyam R. A. "*Jarosite characteristics and its utilisation potentials*", Science of The Total Environment Volume 359, India 2006, p. 232-243.
- [16] 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, Octubre 1996, p 659-674.

- [17] Dutrizac, J.E. "*Converting jarosite residues into compact hematite products*", J. Met., Enero, 1990, p. 36–39.
- [18] Nogueira, E.D., Refige, J.M. y Viegas, M.P. AIME Annual Meeting, Dallas, TX. E.D. 1982.
- [19] Monhemius, A.J., Teixeira, L.A.C. y Thorsen, G. "*The precipitation of hematite from iron-loaded Versatic acid solutions by hydrolytic stripping*", Hydrometallurgical Process Fundamentals, 1984, p. 647–661.
- [20] Majima, H., Izaki, T. y Sanuki, S. "*Reductive stripping of Fe(III)- loaded D2EHPA with aqueous solutions containing sulfur dioxide*", Metallurgical Transactions 16B, 1985, p. 187–194.
- [21] Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., Benguerel, E. y Houlachi, G. "*The recovery of iron from zinc sulphate–sulphuric acid processing solutions by solvent extraction or ion exchange*", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 18, 1998, p. 105–145.
- [22] Doyle-Garner, F.M. y Monhemius, A.J. "*Precipitation stripping of iron-loaded cation exchange extractants*", AIME Annual Meeting, New York, NY, 1985, TMS A 85-11.
- [23] O'Keefe, T.J. "*Method for stripping metals in solvent extraction*". US Patent No. 5,228,903, Julio 20, 1993.
- [24] Sun, J. y O'Keefe, T.J. "*An evaluation of steel scrap as a reducing agent in the galvanic stripping of iron from D2EHPA*", Minerals Engineering 15. 2002, p. 177–185.
- [25] Barrera, J.A., Sun, J. y O'Keefe, T.J. "*The galvanic stripping treatment of zinc residues for marketable iron product recovery*", Lead–Zinc, Octubre, 2000, p. 763–778.

- [26] Barrera, J.A. y O'Keefe, T.J. "*A Continuous Flow Evaluation of the Galvanic Stripping Process*", Separation Science, 34 (12), 2000, p 2395-2405.
- [27] Biswas, R.K. y Begum, D.A. "*Solvent Extraction of Fe³⁺ from chloride solution by D2EHPA in kerosene*", en Hidrometallurgy 50, 1998, p. 153-168.
- [28] Soto Castro, L. "*Obtención de cloruro ferroso mediante despojo galvánico*". México UNAM. Tesis de Licenciatura Fac. de Química 2002.
- [29] Principe, F. y Demopoulos, G.P. "*Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate-sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA*". Part I: Extraction. Hydrometallurgy 74, 2004, p. 93-102.
- [30] Principe, F. y Demopoulos, G.P. "*Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate-sulphuric acid solutions using organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA*" Part II. Stripping Hydrometallurgy 79, 2005, p. 97-109.
- [31] Evans, J. W. "*The Production of Inorganic Materials*". Ed Mcmillan Publishing Company. New York, p. 375.
- [32] Barrera, 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.
- [33] Suárez Roa, C. "*Obtención de Hematita mediante la piroconversión del cloruro ferroso*". México, UNAM. Tesis de Licenciatura. Fac. de Química, 2002.
- [34] Vazquez Gomez, O. "*Implantación del despojo galvanico y la piroconversión en la hidrometalurgia del zinc*". México UNAM. Tesis de Licenciatura. Fac. de Química. 2005.

- [35] Soto, L. "*Aplicación del Despojo Galvánico a la Extracción Hidrometalúrgica del Zinc*". México, UNAM. Tesis de Maestría. Posgrado de Ingeniería. Fac. Química, Noviembre, 2004.
- [36] Sanjuan Sanjuan, G. "*Determinación del mecanismo controlante de la Piroconversión de Cloruro Ferroso tetrahidratado a Hematita*". México, UNAM. Tesis de Licenciatura. Fac. de Química, 2009.
- [37] Lane, M.D. "*Midinfrared optical constants of calcite and their relationship to particle size effects in thermal emission spectra of granular calcite*", J. Geophys. Res., 104, 1994, p. 14099–14108.
- [38] Sunagawa, I. "*The morphology of minerals and The morphology of crystals*", Terra Scientific Publ. Co., Tokyo, Japan, 509-588.
- [39] Bourlinos, N. "*Surface modification of ultrafine magnetic iron oxide particles*". Chem. Mater., vol. 14, 2002, p. 3226-3228.
- [40] Cartes, E. Pigment Resin Tech., Dec, 1988. p. 4-7.
- [41] Samanta, S. "*Magnetic properties of Fe_2O_3 nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method*", Journal of magnetism and magnetic materials, Vol. 285, 2005, p. 296-302.
- [42] Plantier, K. "*Combustion wave speeds of nanocomposites Al/ Fe_2O_3 : the effects of Fe_2O_3 particle synthesis technique*", Combustion and flame, Vol. 140, 2005, p. 299-309.
- [43] Stahans, A., Serrano, S. y Medina, P. "*A quantum-chemical study of oxygen-vacancy defects in $PbTiO_3$ crystals*", Physica., B 381, 2006, p. 82.
- [44] Andradea, L. y Lopesa, T. "*Transient phenomenological modeling of photoelectrochemical cells for water splitting – Application to undoped hematite elec-*

- trodes*", International Journal of Hydrogen Energy Vol 36, Issue 1, Enero 2011, p. 175-188.
- [45] Dai, W. "*Nanoengineering of iron oxide and oxide/silica hollow spheres by sequential layering combined with sol-gel process*", Journal of colloid and interface science, Vol. 288 2005. p. 298-300.
- [46] Rivera, R. y Stashans, A. "*Effects of Nb impurity on orthorhombic PbZrO₃ crystals*", Physica Scripta., Vol. 78, 2008, p. 601.
- [47] Stashans, A. y Lunell, S. "*Semiempirical Calculations on WO₃ and MxWO₃ Crystals (M = H, Li, Na)*", Int. J. Quantum Chem., 63, 1997, p. 729.
- [48] Meyer, R. J. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8th ed., Verlag Chemie GmbH, Berlin 1932.
- [49] Cornell, R.M. y Schwertmann, U. "*The iron oxides; structure, properties, reactions, occurrence and uses*", New York. Ed VCH, 1996.
- [50] Acuña, C. y Echeverría, F. "*Síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados*", Nanoparticled iron oxides synthesis, Scientia et Technica Año XIII. Universidad Tecnológica de Pereira, 2007.
- [51] Goyal, R.N., Pandey, A.K., Kaur, D. y Kumar, A. J. Nanosci. Nanotechnol., 9. 2009, p. 4692.
- [52] Kanaria, N., Mishra, D. y Filippov, L. "*Kinetics of hematite chlorination with Cl₂ and Cl₂+O₂: Part I. Chlorination with Cl₂*", Thermochimica Acta 497, 2010, p. 52-59.
- [53] Levenspiel, O. "*Chemical reaction engineering and introduction to the design of chemical reactions*", John Wiley, New York, 1972. Cap 25.

- [54] Szekely, J. "*Fenómenos de flujo de fluidos en procesamiento de metales*", Noriega, México, 1988. p. 297-323.
- [55] Pérez, F., Ramírez, D. y Ramírez, J. "*Diseño óptimo de colectores ciclónicos*", Revista Ainsa. Núm 26, Medellín, 1994.
- [56] Poirier, D.R. y Geiger, G.H. "*Transport phenomena in materials processing*", The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, p.7-13.
- [57] Bird, R.B. "*Fenómenos de transporte*". Reverté, México, 1995, p.16-1,16-14.
- [58] Chang, R. "*Química*", 7 edición. McGraw-Hill, México, 2002, p. 451.
- [59] Creus, S. A. "*Instrumentación industrial*", Marcombo, México, 2005, p.109.
- [60] Hines, L. A., Maddox y N. Robert. "*Transferencia de Masa, Fundamentos y Aplicaciones*", Prentice-Hall. México, 1987, p. 39-41.
- [61] Density of Iron chloride tetrahydrate, Jun 2008.
<<http://www.absoluteastronomy.com>>
- [62] National Institute of Environmental Research, Korea, Survey on circulation volume and use pattern of iron dichloride in Korea, 2004.
- [63] Martin, R.L., Hay, P. J. y Pratt, L.R. J. Phys. Chem., A, 102, 3565, 1998
- [64] Misawa, T., Hashimoto, K. y Shimodoira, S. Corrosion Science, 14, 131, 1974.
- [65] Arroyane, C. "*El papel del NOx en la corrosión atmosférica del acero*". Tesis doctoral. Univ. Complutense. Madrid, 1995. p.61-64.
- [66] Peek, E.M.L. "*Chloride Pyrohydrolysis: Lixiviant Regeneration and Metal Separation*". PhD Thesis. Delft University of Technology, Netherlands, 1995.

- [67] Peek E., Goedhart O.F. y Van Weert G. "*Process Evaluation of Steel Pickle Liquor Pyrohydrolysis in a Commercial Keramchemie Fluid Bed Reactor*", Iron Control in Hydrometallurgy, 1996, p. 483-503.
- [68] Weckler, B. y Lutz, H.D. J. Solid State Inorg Chem., 35, 531, 1998.
- [69] Allende, H., Canessa, E. y Galbiati, J. "*Diseño de Experimentos Industriales*". Universidad Técnica Federico Santa María, 2005.
- [70] Geldart, D. "*Types of Gas Fluidization*". Powder Technology. 19(7), 1973. p. 285-294.
- [71] Wildermuth, E., Stark, H., Friedrich, G., Ebenhöch, F. L. y Kühborth, B. "*Iron Compounds*". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [72] Penfold, B.R. y Grigor, J. A. Acta Cryst., 12, 1959, p. 850.
- [73] James N. y Robert, G.A.R. "*A new isomorph of ferrous chloride tetrahydrate: A Mössbauer and X-ray crystallography study*", Journal of Physics and Chemistry of Solid 71, 2010, p. 1746-1753.
- [74] Vilcu, R. Roumanian Journal of Chemistry 37, 1992, p.1359–1364.
- [75] Shiemann, M., Wirtz, S. y Sherer, V. "*Spray roasting of iron chloride $FeCl_2$: laboratory scale experiments and a model for numerical simulation*". Powder technology, 228. 2012, p.301-308.
- [76] Whitaker, S. "*Forced Convection Heat Transfer Correlations for Flow in Pipes Past Flat Plates, Single Cylinders, Single spheres*". AICh EJ., 18, 1972, p. 361.
- [77] Coats, W. y Redfern, J. "*Kinetic parameters from thermogravimetric data*". Nature, London, Enero 4, 201, 1964, p.68-69.
- [78] Claassen, J.O., Meyer, E.H. y Sandenbergh, R.F. "*Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process*", Hydrometallurgy, 2002, p. 67,87-108.

- [79] Ismael, M. R. C. y Carvalho, J. M. R. "*Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy*", Minerals Engineering Vol 16, 2003, p. 31-39.
- [80] Barrera, J.A., Hernández M., J.B. y Soto C. "*Estudio del despojo galvánico para la posible sustitución del proceso de la jarosita en la obtención hidrometalúrgica del zinc*". XI Congreso Internacional de Metalurgia, Hermosillo, Son., Mayo, 2001, p.178-185.
- [81] Pophanken, H. "*Constructing operating and capping of the jarosite pond, galing*", Iron Control and Disposal. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, 1996, p. 613–626.
- [82] Chang, C.M., Gu, H. y O'Keefe, T.J. "*Galvanic stripping of iron from solvent extraction solutions from zinc residue leaching*", The Second International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy, 26th Annual Hydrometallurgical Meeting, The Hydrometallurgy Section of The Metallurgical Society of CIM, Ottawa, Canada, 1996.
- [83] Chia, L.M., Neira, M.P., Flores, C. y O'Keefe, T.J. "*Overview of galvanic stripping of organic solvents in waste materials treatment, extraction and processing for the treatment and minimization of wastes*", TMS Annual Meeting, San Francisco, CA, 1994, p. 279-292.
- [84] Box, G.E.P., Hunter, W.G. y Hunter, J.S. "*Estadística para experimentadores*". Ed. Reverté. Barcelona, 1989.
- [85] Ferré, J. y Rius, F. X. "*Técnicas de Laboratorio*". Universidad de Rovira y Virgili, España, 2002, p. 648-652.

Bibliografía complementaria

- [86] INEGI. "*La minería en México*". Edición 2007. Estadística de la Industria Minerometalúrgica (varios años)

- [87] Garcia A. y Valdez C. "*Jarosite Disposal Practices at the Peñoles Zinc Plant*", Iron Control and Disposal, en Proceedings of Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy, Ottawa, Canada, 1996, p. 643-650.
- [88] Ríos, I. S. "*Modelización*". Alianza Universidad, España, Madrid, 1995.
- [89] Szekely, J. "*The Mathematical and Physical Modelling of Metals Processing Operations*". Metallurgical Treatises, T.M.S, p. 277-289.
- [90] Sargent, R. G. "*Validation and Verification of Simulation Models*". Proceedings of the Winter Simulation Conference, 1999, p. 39-48.
- [91] Coulson J. M. y Richardson J. F. "*Ingeniería química*". Reverte, México, 1984.
- [92] Levenspiel, O. "*Flujo de fluidos e intercambio de calor*". Reverté, Barcelona, España, 1998, p.22-25.
- [93] Froessling, N. "*The evaporation of falling drops*". Gerland Beitr. Geophys., 1938.
- [94] 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.
- [95] Hirschfelder, J.O., Curtis, C.F., y Bird, R.B. "*Molecular theory of gases and liquids*". Wiley, New York, 1954.

Parte I

Desarrollo del diseño factorial

Con los resultados obtenidos del diseño factorial, en este espacio se desarrollan los procedimientos para el cálculo de los efectos que permitan analizar la influencia de los factores por separado y su interacción. El procedimiento se basó en las referencias [69], [84] y [85]

Construcción de la matriz de diseño

Para cuantificar los efectos, se construye la matriz de diseño, Tabla 5.1, donde el sentido horizontal representa la combinación de tratamientos y los efectos. Cada columna vertical representa un efecto, mediante una colección de valores y símbolos: el signo (+) denota cuando la respuesta se suma y (-) cuando se resta, esto para el cálculo del efecto en cada columna. Se mantiene un orden estándar dentro de las combinaciones de tratamiento (el primer subíndice varía más rápidamente que el segundo).

Un efecto se considera como un contraste si tiene tantos signos (+) como signos (-). Los efectos correspondientes A , B y AB son contrastes. El efecto 1 se asocia al promedio y por tal motivo no es un contraste. Dos efectos se pueden multiplicar, asignando un (+) si ambas componentes multiplicadas son iguales, y un (-) si son diferentes. Observe que el resultado de multiplicar A por B es precisamente la interacción AB . Si el resultado de multiplicar dos contrastes es un contraste, se dice que ambos son ortogonales. Sin embargo, A no es ortogonal consigo mismo, igualmente si multiplicamos cualquier efecto por sí mismo. Al multiplicar el efecto 1 por cualquier otro se tiene la misma observación, por esa razón se escoge el valor de 1 para designar el efecto promedio. Se requieren de dos contrastes para medir el efecto de un factor, debido a que en este estudio se considera la interacción de dos factores a tres niveles cada uno, se requieren de 4 contrastes.

La matriz de diseño permite conocer y calcular cada uno de los contrastes ortogonales para medir los efectos. El primer contraste, A_1 , sirve para comparar el efecto del nivel 1 con el efecto del nivel 3 correspondientes al cociente agua-oxígeno. El segundo, A_2 , compara el efecto del nivel 2 con el promedio de los efectos de los niveles 1 y 3, del mismo factor. Por eso, los dos primeros contrastes (A_1 , A_2) miden el efecto del factor η .

Tabla 5.1: Matriz de diseño para analizar los experimentos.

Combinación de factores	Efectos								
	1	A_1	A_2	B_1	B_2	AB_1	AB_2	AB_3	AB_4
$\eta_1 Re_{p1}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
$\eta_2 Re_{p1}$	1	0	-2	-1	1	0	0	2	-2
$\eta_3 Re_{p1}$	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1
$\eta_1 Re_{p2}$	1	-1	1	0	-2	0	2	0	-2
$\eta_2 Re_{p2}$	1	0	-2	0	-2	0	0	0	4
$\eta_3 Re_{p2}$	1	1	1	0	-2	0	-2	0	-2
$\eta_1 Re_{p3}$	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1
$\eta_2 Re_{p3}$	1	0	-2	1	1	0	0	-2	-2
$\eta_3 Re_{p3}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1

De forma similar, los dos siguientes, B_1 y B_2 , miden el efecto del número de Reynolds (Re_p). Los últimos cuatro contrastes, AB_1 a AB_4 , comparan el efecto de las diferencias de niveles de un factor, a diferentes niveles del otro. Por eso se dice que los cuatro miden diversos aspectos de la interacción entre η y Re_p .

Los contrastes se pueden tratar por medio de expresiones algebraicas y con ayuda de la matriz se pueden obtener, por ejemplo: $A_1 = (\eta_3 - \eta_1)(Re_{p1} + Re_{p2} + Re_{p3})$, de aquí se ve que se trata de una comparación entre los efectos de los niveles 1 y 3 del factor η . También tenemos: $B_2 = (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)(Re_{p1} - 2Re_{p2} + Re_{p3})$, comparación entre Re_{p1} y Re_{p2} con Re_{p3} combinados. Análogamente, los cuatro contrastes AB son:

$$\begin{aligned}
 AB_1 &= (\eta_3 - \eta_1)(Re_{p3} - Re_{p1}) \\
 AB_2 &= (\eta_3 - \eta_1)(Re_{p1} - 2Re_{p2} + Re_{p3}) \\
 AB_3 &= (\eta_1 - 2\eta_2 + \eta_3)(Re_{p3} - Re_{p1}) \\
 AB_4 &= (\eta_1 - 2\eta_2 + \eta_3)(Re_{p1} - 2Re_{p2} + Re_{p3})
 \end{aligned}$$

Tablas de respuestas

Para cuantificar los efectos de cada factor y de sus interacciones, se utiliza la tabla de respuesta, que se organiza de manera similar a la matriz de diseño. Las Tablas 5.2 y 5.3

contiene los ocho efectos correspondientes al diseño factorial. La Tabla 5.2 presenta los efectos relacionados por cada factor, a cada efecto se le asignan dos columnas haciendo la distinción entre el signo, (+) del lado izquierdo y (−) del lado derecho; los signos se toman de la matriz de diseño. En cada columna se anotan de manera horizontal las respuestas correspondientes a la combinación de tratamientos (4.2). En la Tabla 5.3 se examinan los cuatro efectos de interacción entre ambos factores. A diferencia de la primera tabla, cada una de las columnas de las interacciones dobles se disgrega en cuatro columnas en lugar de dos. En cada columna van las respuestas correspondientes a las combinaciones de tratamientos. En la parte inferior de ambas tablas se agregan filas para presentar la suma de las cantidades y otros cálculos a efectuar.

La fila que recibe el nombre de *Total* es la suma de los valores en cada columna, la fila rotulada *Factor* contiene los componentes de los contrastes. En el *Total ponderado*, se multiplica el total por el valor del factor. La fila nombrada *Neto* es el valor absoluto de la suma algebraica de los totales ponderados de cada contraste. El divisor corresponde al número de términos que hay en cada columna. El *Efecto* es el cociente entre el *Neto* y el *Divisor*. El *Rango* es el orden de magnitud de los efectos ordenados de mayor a menor.

Tabla 5.2: Tabla de respuestas contrastes A y B.

C. T.	1	A_1		A_2		B_1		B_2	
$\eta_1 Re_{p1}$	8.76	8.76		8.76		8.76		8.76	
$\eta_2 Re_{p1}$	10.51				10.51	10.51		10.51	
$\eta_3 Re_{p1}$	14.21		14.21	14.21		14.21		14.21	
$\eta_1 Re_{p2}$	6.11	6.11		6.11					6.11
$\eta_2 Re_{p2}$	7.55				7.55				7.55
$\eta_3 Re_{p2}$	8.96		8.96	8.96					8.96
$\eta_1 Re_{p3}$	4.23	4.23		4.23			4.23	4.23	
$\eta_2 Re_{p3}$	5.61				5.61		5.61	5.61	
$\eta_3 Re_{p3}$	7.33		7.33	7.33			7.33	7.33	
Total	73.27	19.1	30.5	49.6	23.67	33.48	17.17	50.65	22.62
Factor	1	-1	1	1	-2	-1	1	1	-2
T.Pondo	73.27	-19.1	30.5	49.6	-47.34	-33.48	17.17	50.65	-45.24
Neto	73.27	11.4		2.26		16.31		5.41	
Divisor	9	3		6		3		6	
Efecto	8.14	3.8		0.37		5.43		0.90	
Rango		2		7		1		3	

Tabla 5.3: Tabla de respuestas contrastes AB.

C. T.	AB_1		AB_2				AB_3				AB_4		
$\eta_1 Re_{p1}$	8.76		8.76				8.76				8.76		
$\eta_2 Re_{p1}$								10.51				10.51	
$\eta_3 Re_{p1}$		14.21		14.21			14.21				14.21		
$\eta_1 Re_{p2}$					6.11							6.11	
$\eta_2 Re_{p2}$													7.55
$\eta_3 Re_{p2}$						8.96						8.96	
$\eta_1 Re_{p3}$		4.23	4.23						4.23		4.23		
$\eta_2 Re_{p3}$										5.61		5.61	
$\eta_3 Re_{p3}$	7.33			7.33					7.33		7.33		
Total	16.09	18.44	12.99	21.54	6.11	8.96	22.97	10.51	11.56	5.61	34.53	31.19	7.55
Factor	1	-1	-1	1	2	-2	-1	2	1	-2	1	-2	4
T. Pond	16.09	-18.44	-12.99	21.54	12.22	-17.92	-22.97	21.02	11.56	-11.22	34.53	-62.38	30.2
Neto	2.35		2.85				1.61				2.35		
Divisor	3		4				4				8		
Efecto	0.78		0.71				0.40				0.29		
Rango	4		5				6				8		

Parte II

Caracterización de productos

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la difracción de rayos X, donde se presentan difractogramas, difractogramas con los espacios interplanares y EDS.

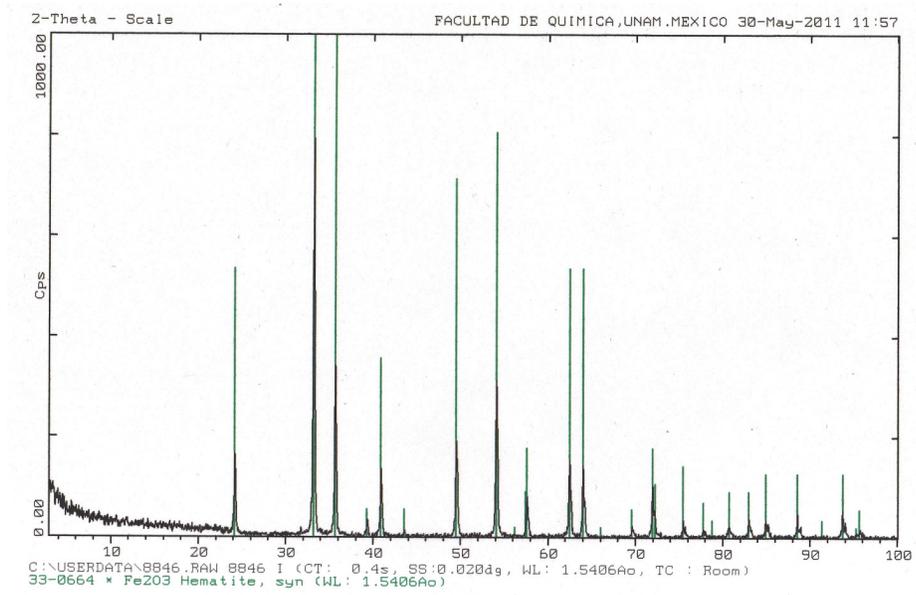


Figura 5-1: Difractograma de la muestra η_1 Re_{p1}.

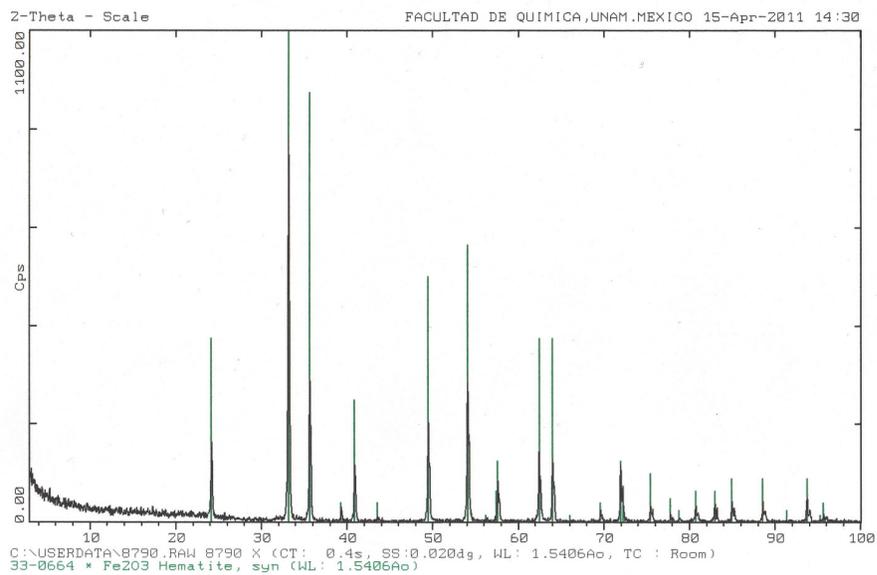


Figura 5-2: Difractograma de la muestra $\eta_2 \text{Re}_{p3}$.

Figura 5-3: Difractograma de la muestra $\eta_3 \text{Re}_{p1}$.

Figura 5-4: Difractograma de la muestra $\eta_3 \text{Re}_{p3}$.

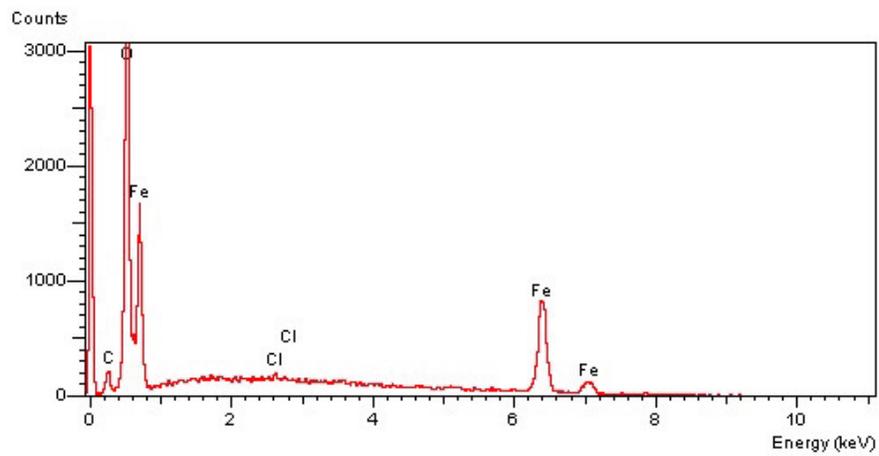


Figura 5-5: Espectro EDS obtenido de la combinación $\eta_2 \text{Re}_{p1}$.

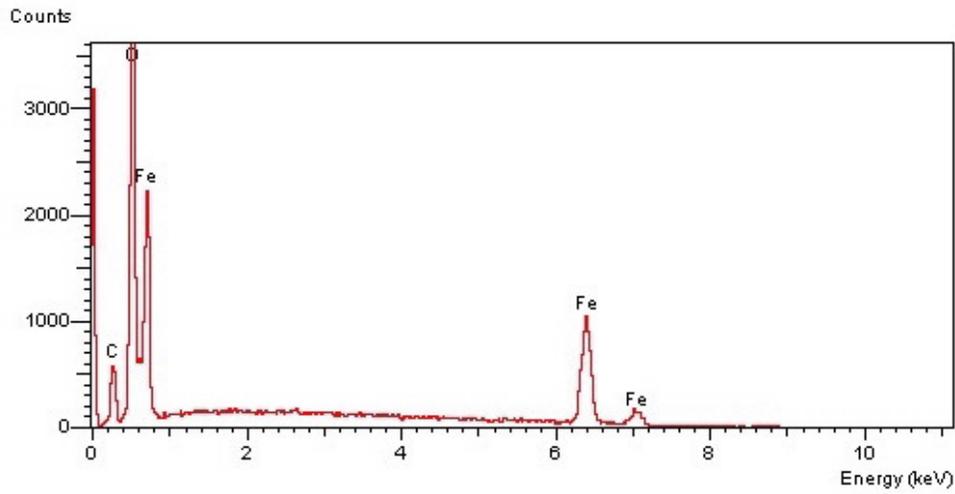


Figura 5-6: Espectro EDS obtenido de la combinación $\eta_3 Re_{p2}$.

Tabla 5.4: Espaciamientos interplanares de las tres señales más intensas de cada combinación del diseño factorial.

Θ	Ángulos de difracción		
	33°	36°	54°
Combinaciones	Espacio interplanar, d		
$\eta_1 Re_{p1}$	2.697	2.515	1.694
$\eta_2 Re_{p1}$	2.700	2.518	1.695
$\eta_3 Re_{p1}$	2.696	2.513	1.693
$\eta_1 Re_{p2}$	2.695	2.515	1.693
$\eta_2 Re_{p2}$	2.699	2.518	1.695
$\eta_3 Re_{p2}$	2.697	2.516	1.694
$\eta_1 Re_{p3}$	2.703	2.520	1.696
$\eta_2 Re_{p3}$	2.697	2.516	1.694
$\eta_3 Re_{p3}$	2.698	2.516	1.694
Teórico [49]	2.69	2.51	1.690

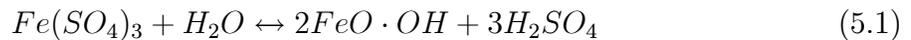
Parte III

Técnicas de eliminación de hierro y despojo galvánico

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 goethita, hematita y jarosita.

Precipitación de Goethita

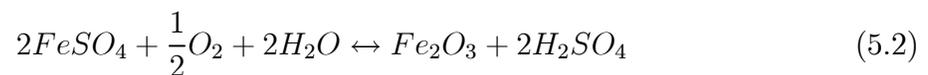
Método surgido en Balen (Bélgica) por la compañía Vieille Montagne S.A. (*Societe de la Vieille Montagne, 1968*) [78], para eliminar el hierro en la solución acuosa, el ión férrico no debe de exceder de 1 g/l. Para llegar a esta concentración se reducen los iones al estado ferroso, o se adiciona solución de hierro concentrado. La goethita es precipitada mediante la siguiente reacción:



Está reacción debe de llevarse a $80-90^\circ C$ y pH de 2-3, después es necesario neutralizar el ácido formado durante la reacción. La precipitación es lenta y conduce a la producción de una buena cristalización de $\alpha - FeO \cdot OH$, mientras que rapidezces de precipitación más altas conducen a la formación de (akaganeíta) $\beta - FeO \cdot OH$. La formación de este último es indeseable debido a que la filtración se hace más difícil. Normalmente, el residuo se lava con el fin de reducir el nivel de impurezas. Sin embargo, este lavado no es suficientemente eficiente [79]. Los precipitados contienen pequeñas cantidades de zinc (3%) y cantidades variables de metales pesados (1% Pb, 0.01% de Cd y 0.2% As), la goethita puede ser tratada vía pirometalúrgica para obtener óxidos de hierro, otros tratamientos pueden neutralizarla para su aplicación en la industria de la construcción. En ambos casos su obtención no presenta ningún beneficio para la industria y debido al elevado costo de inversión, provocan que su aplicación sea solo de 29% en las plantas de zinc [10].

Precipitación directa de hematita

La compañía Dowa M. instaló en Arika, Japón, otro método dirigido a un mejor control ambiental, la precipitación directa de hematita, utilizada también por la compañía alemana Ruhr-Zink en Datteln [78]. El proceso plantea el tratamiento de licores residuales procedentes de la lixiviación, donde por medio de autoclaves de acero inoxidable con gran capacidad (20 autoclaves de 44 metros cada una) a temperaturas de $170 - 200^{\circ}C$, una presión de dos atmósferas y la inyección de vapor de agua y dióxido de azufre. El proceso permite precipitar cobre con sulfuro de hidrógeno, luego la disolución se neutraliza para eliminar algunos sulfatos y con un pH de 5 se precipitan metales pesados incluyendo el germanio y arsénico. Posteriormente, en una autoclave de titanio se procede a la oxidación, con temperaturas mayores a $185^{\circ}C$ y atmósferas oxidantes ($pO_2 > 500KPa$), precipitando hematita artificial como se representa en la reacción siguiente:



De acuerdo con la literatura a $200^{\circ}C$ el hierro se elimina como hematita, pero al producirse ácido la concentración se eleva y forma $FeOH\text{SO}_4$. De tal manera que se tienen mezclas de $Fe_2O_3/FeOH\text{SO}_4$ en función de la concentración de hierro inicial. La disminución de la temperatura a $185^{\circ}C$ disminuye la concentración máxima de ácido permitido para la precipitación de hematita 56 g/l. Es decir, la presencia de sulfatos de zinc en la disolución desplaza el límite entre la fase $Fe_2O_3/FeOH\text{SO}_4$ a un nivel más alto de acidez y de temperaturas. Finalmente, en las dos últimas autoclaves es necesario enfriar la solución a $50^{\circ}C$ con el paso de agua. El producto final llega a tener una concentración de hasta 70% de hierro [10].

El requisito para operar altas temperaturas se refleja en los costos operativos. Por tal motivo la mayoría de las empresas abandonó esta técnica compleja y sólo 1% de las plantas de zinc la aplican a nivel mundial. Sin embargo, los problemas relacionados con el almacenamiento de residuos se reducen al mínimo debido a que la hematita producida

se vende a fabricantes de cemento. De hecho, la hematita obtenida no tiene calidad para ser utilizado en la industria del acero, pues para obtener hematita pura sólo se debe precipitar de una disolución de hierro pura. Éste puede ser obtenido mediante técnicas de extracción por disolventes ó una extracción selectiva para eliminar el hierro de los licoros de zinc [79].

Precipitación de jarosita

La Compañía Asturiana de Zinc S.A., junto con la noruega: Norzink A.S. y la australiana *Electrolytic Zinc Company of Australia* [78], demostraron que el hierro podía separarse muy bien de la disolución como un precipitado llamado jarosita, teniendo la ventaja de ser un proceso eficiente, relativamente barato y fácil de aplicar. La jarosita son complejos básicos de sulfato de Fe^{3+} y su formación está representada por el equilibrio siguiente:



Donde M puede ser: Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Li^+ , K^+ , Pb_2^+ , Ag^+ , Rb^+ o H^+ . La precipitación como tal se consigue entre 20 y 200°C, adicionando metales alcalinos ó iones amonio y control de la acidez entre 1 y 3 de pH. A bajas concentraciones ácidas no se produce ningún precipitado, con un pH alto, se tiene trazas de goethita y hematita. Resultados experimentales muestran que el proceso es muy dependiente de la temperatura, pH y tiempo de contacto. De hecho, el aumento de la temperatura de 70 a 110°C aumenta considerablemente la velocidad de precipitación. A fin de evitar los costos de autoclaves de alta temperatura, se seleccionó una temperatura de 97°C y se comprobó que el hierro se precipita fácilmente en varias horas. De acuerdo con esto las condiciones ideales para la formación de jarosita son a una temperatura de 95 a 100°C, pH de 1.5 a 1.8, con agitación vigorosa y la presencia de cristales de jarosita para iniciar la precipitación [79].

La debilidad del proceso de precipitación parece ser la co-precipitación de varios

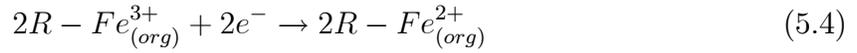
iones metálicos (Cu, Zn, Co, Ni, Mn, In, Ga, Ge, Al) presentes en la disolución. Aunque este precipitado se lave numerosas veces, siempre acarrea sustancias perjudiciales para el medio ambiente, contenidos de elementos como 0.21 % de arsénico, 0.09 % de cadmio, 4.7 % de plomo [16] y otros en menor cantidad como Ga, Ge, Sb, Tl; también contiene valores que no son aprovechados, como plata (166 g/ton), zinc (5.7 %) y el propio hierro (25 – 34 %).

Con la precipitación de la jarosita se elimina el hierro contenido en los licores de lixiviación, recuperando alrededor de un 96 – 98 % de zinc. Sin embargo, se producen hasta 400 kg de jarosita por tonelada de zinc [80], por lo tanto, se requiere de una gran capacidad de almacenaje. Tradicionalmente, las empresas lo almacenaban en presas, balsas, depósitos aislados para utilizarlo como material de relleno o simplemente lo apilaban; posteriormente se trato de purificarlo y reprocesarlo para producir ladrillos, cemento ó productos útiles en la construcción pero no se ha tenido éxito [12]. Además se tienen evidencias cada vez mayores de que las condiciones atmosféricas afectan a la estabilidad de la jarosita [16]; debido a sus propiedades de adsorción y retención de agua, se hace un material inestable, disolviéndose los metales solubles y ocasionando problemas ecológicos. Esto da como resultado un producto peligroso por su alto poder contaminante [81]. En especial, se tiene una gran preocupación ya que el 51 % de las plantas productoras utilizan el proceso de precipitación de la jarosita.

Despojo galvánico

El despojo galvánico es un proceso electroquímico espontáneo, que ofrece una alternativa viable para la extracción de cationes en disolventes orgánicos convencionales. Este proceso no solo ha sido estudiado para este caso, sino que se ha estudiado para separar otros cationes como Ag, Cd, Co, Pb, Cu, Ni, Au, Ce, con distintos tipos de extractantes; D2EHPA, fosfato de tributilo (TBP), LIX 864, etc. [82]. El procedimiento se identifica en la reducción de los iones metálicos (Fe^{3+} a Fe^{2+}) directamente en el disolvente orgánico, utilizando polvo de zinc como reductor.

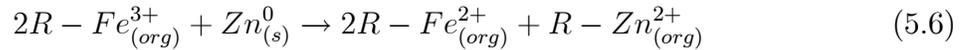
Reacción catódica:



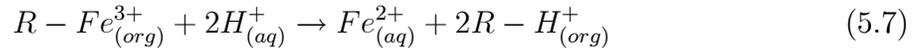
Reacción anódica



Reacción total



Después el metal se despoja del orgánico de la solución acuosa con un ácido diluido, esto es factible debido a la menor estabilidad de los iones ferrosos en extractantes como D2EHPA espesada mediante R :



Cuando la reacción óxido-reducción ocurre junto con el despojo se dice que es simultáneo. Por el contrario, si la reacción oxido-reducción se produce en el orgánico y la etapa del despojo se realizan en otra etapa se denomina despojo galvánico separado [26]. Algunos estudios [83], [82], indican que la eficiencia del despojo simultáneo es mayor para algunas reacciones de tipo redox. Sin embargo, la separación de las tres fases (fase orgánica, acuosa y metal reductor) en la extracción simultánea podría requerir un diseño muy sofisticado. Ya sea simultáneo (flujo continuo) o separado (por lotes) una característica del proceso es que las tasas de reacción son relativamente rápidas, a pesar de que los extractantes orgánicos son muy pobres conductores electrolíticos.

El valor que se ha obtenido en la práctica es alto debido a que en este proceso no ocurren reacciones secundarias, en particular la del hidrógeno. Un aspecto económico importante dentro del proceso de la separación galvánica es identificar las condiciones de trabajo que reduzcan al mínimo la cantidad relativa de los reductores. Otros son la eficiencia y la cantidad de eliminación de los iones de hierro. Finalmente al llevar a cabo

el despojo galvánico se obtiene como producto una disolución saturada de $FeCl_2$, a partir de la cual es posible cristalizar $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, [27], [28].

Despojo galvánico acoplado con la piroconversión

Finalmente, con el objetivo de analizar la viabilidad de llevar a cabo el despojo galvánico junto con la piroconversión, se han realizado balances de masa y modelos matemáticos donde se ha modificado el proceso convencional de la hidrometalurgia de zinc. Los resultados mostraron que no se altera considerablemente a los balances de masa dentro del proceso convencional; a diferencia del proceso de la jarosita donde se obtiene un residuo no reutilizable, la hematita obtenida puede ser comercializada. De esta manera su implementación presenta la ventaja de ser procesos sustentables, que generan subproductos útiles en la industria.