



---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE HEMATITA MEDIANTE LA  
PIROCONVERSIÓN DEL CLORURO FERROSO**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

**CARLOS ANTONIO SUÁREZ ROA**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

MÉXICO, D.F.



2002

**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

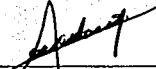
**Jurado asignado:**

**Presidente      Prof. Dr. José Antonio Barrera Godínez**  
**Vocal          Prof. M. en C. Antonio Huerta Cerdán**  
**Secretario     Prof. M. en C. Arturo Ortega Rodríguez**  
**1er. Suplente   Prof. Dr. Rosa Elva Rivera Santillan**  
**2do. Suplente   Prof. M. en C. Faustino Juárez Sánchez**

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Laboratorio 09, Edificio D Facultad de Química, Ciudad Universitaria**

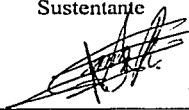
**Asesor**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. José Antonio Barrera Godínez**

**Supervisor Técnico**

  
\_\_\_\_\_  
**M. en C. Alberto Ingalls Cruz**

**Sustentante**

  
\_\_\_\_\_  
**Carlos Antonio Suárez Roa**

A mis padres Carlos Suárez y Mary Cande Roa

Por su apoyo, cariño y confianza que me han dado durante

todo este tiempo, a ellos con amor

A mis hermanos Susana, Alejandro, Lourdes y Karina

A mis amigos Doe Israel Figueroa Garcia,

Luis Soto Castro y Baudelio Ramirez Hinojosa

A mis compañeros Verónica Mtz, Claudia Flores, Dario Escobar,

Agustin Ruiz, Edgar Onofre, Ventura Becerril, Vicente Alvarez,

Arturo Chong, Carlos Gonzales.

## AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. José Antonio Barrera Godínez por su esfuerzo y dedicación en la realización de este trabajo.

Al M. en C. Arturo Ortega Rodríguez por su ayuda y colaboración en el desarrollo del presente estudio.

A la M. en C. Patricia Altuzar Coello por las facilidades otorgadas para realizar los análisis de difracción de RX.

Al I. Q. Iván Puente Lee por las facilidades otorgadas para la realización del análisis químico.

Al Sr. Gabriel Nieto Reséndiz por su apoyo en el laboratorio de Procesado de Minerales.

Al M. en C. Alberto Ingalls Cruz por su participación en la realización de este trabajo.

Al I. Q. M. Gerardo Aramburo Pérez por las facilidades otorgadas en la fabricación del equipo.

A todos ellos gracias

## Resumen

El hierro es una impureza indeseable en el proceso de obtención de zinc y el proceso convencional para eliminarlo es la precipitación en forma de jarosita. La generación de este precipitado ha tenido repercusiones a nivel ambiental, energético, y económico, dando paso a la búsqueda de nuevas alternativas tanto ambientalmente sustentables como económicas para la eliminación del hierro. El proceso de despojo galvánico ha sido una alternativa viable para la eliminación del hierro en forma de una sal pura de hierro (II) con el anión y la concentración deseada. Con la producción de cristales hidratados de cloruro ferroso se a probado la eficacia de este proceso. Sin embargo, la cantidad de hierro a eliminar durante la obtención de zinc es gigantesca, y por lo tanto la producción de una sal ferrosa sería incosteable por el pequeño mercado actual. Así la opción es la producción de nuevos productos de hierro útiles para la industria siderúrgica, la cual puede procesar grandes volúmenes de óxido de hierro con alto contenido de hierro y concentraciones bajas de fósforo, azufre, silicio, y otras impurezas. Por lo que este trabajo estudia la producción de hematita a partir del cloruro ferroso producido por el despojo galvánico. Los aspectos termodinámicos y cinéticos de la conversión son partes fundamentales de este trabajo. Las condiciones óptimas de conversión se deducen a través de un análisis termodinámico seguido de una

# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
1.1	La jarosita y el medio ambiente . . . . .	3
1.2	El despojo galvánico . . . . .	5
1.3	Objetivo . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Revisión de la literatura</b>	<b>7</b>
2.1	Hidrometalurgia del zinc . . . . .	7
2.1.1	Precipitación de la Goethita . . . . .	9
2.1.2	Precipitación directa de Hematita . . . . .	9
2.1.3	Precipitación de Jarosita . . . . .	10
2.2	Despojo galvánico . . . . .	10
2.3	Neutralización ácido-base . . . . .	12
2.4	Cristalografía . . . . .	14
2.5	Fluorescencia de rayos - X . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Metodología</b>	<b>21</b>
3.1	Análisis termodinámico . . . . .	21



3.1.1	Reacción química considerada . . . . .	22
3.1.2	Especies indeseables . . . . .	23
3.1.3	Diagrama de predominancia . . . . .	23
3.1.4	Reacción indeseable de formación de cloro . . . . .	28
3.1.5	Efecto de oxígeno y agua . . . . .	29
3.2	Procedimiento experimental . . . . .	31
3.2.1	Reactivos y equipos . . . . .	31
3.2.2	Ejecución del experimento . . . . .	34
3.3	Caracterización de la hematita . . . . .	39
3.3.1	Difracción de rayos X . . . . .	39
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB) . . . . .	40
3.3.3	Fluorescencia de rayos X . . . . .	41
4	Resultados y discusión de resultados . . . . .	43
4.1	Predicciones termodinámicas . . . . .	43
4.1.1	Efecto de la temperatura . . . . .	43
4.1.2	Efecto del agua . . . . .	46
4.1.3	Especies indeseables . . . . .	50
4.1.4	Diagrama de predominancia . . . . .	53
4.2	Cinética de la conversión . . . . .	55
4.3	Caracterización de la hematita . . . . .	62
4.3.1	Difracción de rayos X . . . . .	62
4.3.2	Microscopía electrónica de barrido . . . . .	63

4.3.3 Fluorescencia de rayos - X . . . . .	67
5 Conclusiones	75
6 Bibliografía	77
A Fotografías	81

✓

# Tablas

3.1	Entalpías, energías libres y logaritmos de las constantes de formación de las especies mas estables a 700 K . . . . .	24
3.2	Condiciones experimentales iniciales para solución industrial y despojo galvánico	38
4.1	Efecto del número de moles de agua y la temperatura sobre la composición al equilibrio del sistema . . . . .	69
4.2	Resultados de la corrida con solución industrial y despojo galvánico . . . . .	70
4.3	Resultados de las corridas con solución industrial y despojo galvánico . . . . .	71
4.4	Tiempo de conversión total calculado asumiendo las geometrías y mecanismos indicados para la conversión de solución industrial y despojo galvánico . . . . .	72
4.5	Resultado del análisis químico realizado en el Microscopio Electrónico de Barrido para la solución industrial y despojo galvánico . . . . .	73
4.6	Resultados del análisis químico por fluorescencia de solución industrial y despojo galvánico . . . . .	74
4.7	Análisis cualitativo general . . . . .	74

# Figuras

2.1	Diagrama de flujo del proceso de despojo galvánico para la eliminación del hierro	11
2.2	Método de construcción geométrica para determinar el punto de equivalencia	13
2.3	Sistema hexagonal, división romboédrica o trigonal	16
3.1	Temperaturas dentro del horno eléctrico en función de la distancia	36
3.2	Esquema del dispositivo experimental utilizado para convertir el cloruro ferroso de óxido de hierro	37
4.1	Entalpia del sistema en función de la temperatura	44
4.2	Energía libre de reacción del sistema en función de la temperatura	45
4.3	Moles de los componentes principales en función de la temperatura para dos moles de agua iniciales	46
4.4	Moles de los componentes principales en función de la temperatura para cuatro moles de agua iniciales	47
4.5	Moles de los componentes principales en función de la temperatura para seis moles de agua iniciales	48
4.6	Número de moles del agua y cloruro de hidrógeno para un parámetro de $x=8$ , en un intervalo de temperatura de 100 a 1000°C	49

4.7	Número de moles de las especies que se forman en un intervalo de temperaturas de 100 a 1000°C . . . . .	50
4.8	Presión parcial de cloro en función de la presión parcial de oxígeno . . . . .	51
4.9	Presión parcial del cloruro de hidrógeno en función de las presiones parciales de agua y oxígeno, a 700 K . . . . .	52
4.10	Presión parcial del cloruro de hidrógeno en función de las presiones parciales de agua y oxígeno, a 800 K . . . . .	53
4.11	Diagrama de predominancia del sistema Fe, Cl, O y H, a 427°C . . . . .	54
4.12	Gráfica del efecto del tiempo sobre el pH medido en la columna de absorción durante la neutralización de HCl emanado por la reacción a 400°C . . . . .	56
4.13	Gráfica de titulación de HCl con potasa (KOH), cristales de despojo galvánico a 400°C, mostrando el punto y el tiempo de equivalencia. . . . .	57
4.14	Porcentaje de piroconversión en función del inverso de la temperatura para los cristales sintéticos y despojo galvánico . . . . .	60
4.15	Difractograma de difracción de rayos x para el polvo de hematita obtenida de la experimentación a 400°C . . . . .	62
4.16	Hematita a 5000X obtenida a 475°C, solución despojo galvánico . . . . .	63
4.17	Espectros EDS de Microscopio Electrónico de Barrido para Hematita con los solución industrial . . . . .	65
4.18	Espectros EDS de Microscopio Electrónico de Barrido para Hematita con los solución despojo galvánico . . . . .	66
A.1	Hematita a 5000X obtenida a 400°C, solución industrial . . . . .	81

A.2 Hematita a 5000X obtenida a 425°C, solución industrial . . . . . 82

A.3 Hematita a 5000X obtenida a 450°C, solución industrial . . . . . 82

A.4 Hematita a 5000X obtenida a 475°C, solución industrial . . . . . 83

A.5 Hematita a 5000X obtenida a 450°C, solución industrial . . . . . 83

A.6 Hematita a 5000X obtenida a 400°C, solución despojo galvánico . . . . . 84

A.7 Hematita a 5000X obtenida a 425°C, solución despojo galvánico . . . . . 84

A.8 Hematita a 5000X obtenida a 450°C, solución despojo galvánico . . . . . 85

A.9 Hematita a 5000X obtenida a 500°C, solución despojo galvánico . . . . . 85

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 La jarosita y el medio ambiente

La presencia del hierro como impureza en el proceso hidrometalúrgico del zinc, aluminio, y otros metales, es y ha sido un problema permanente para el medio ambiente. En este proceso el hierro es la impureza más abundante y difícil de eliminar; con este hierro se forman diferentes precipitados peligrosos como goethita, hematita y el más comúnmente conocido como jarosita. Este precipitado es almacenado en presas, se utiliza como material de relleno o simplemente se apila. Aunque este precipitado se lave numerosas veces, es un material inestable y siempre acarrea impurezas ocultas en el precipitado como son indio, arsénico, estaño, cadmio, y plomo, entre otros metales y elementos tóxicos. Estos elementos tóxicos se disuelven con la lluvia y al paso del tiempo se incorporan a los mantos acuíferos y en general al medio ambiente.

La producción de Zinc en el mundo es de cerca de 7.4 millones de toneladas métricas por año, donde México ocupa el sexto lugar mundial de producción con al menos 377860.6

toneladas anuales. El hierro precipita principalmente como jarosita, goethita y hematita, es decir que se producen cerca de 1.1 millones de toneladas métricas por año de desperdicios peligrosos y en México se generan casi 151144 toneladas anuales de jarosita, con un promedio diario de 414 toneladas, siendo un foco constante de contaminación de la industria.

La jarosita que se genera por vía húmeda a una tasa de 580 Kg por tonelada de zinc electrolítico, el cual ocupa un volumen de  $0.9 \text{ m}^3$  de espacio de relleno en la Tierra. Su coeficiente de permeabilidad es de  $10^{-6} \text{ m/s}$ , por lo que los iones de metales pesados contenidos en estos residuos pueden difundir hacia el seno de la solución, lixiviante al paso del tiempo, se incorporándose al medio ambiente. [1]

La jarosita es un material lixiviable, así que se requieren permisos especiales para el almacenaje y el manejo de estos residuos. En consecuencia el costo para la construcción de sitios de máxima seguridad, incluyendo el costo por presas de encapsulado y sitios de restauración es muy alto. En otros países las presas de jarosita quieren prohibirlas lo antes posible; Por eso se ha investigado tratar los residuos de jarosita con plomo fundido, incrementando el costo del proceso de extracción del zinc. [1]

Aun peor, debido a su alto contenido de sulfuros y zinc, estos materiales no se pueden utilizar como materias primas en la industria siderúrgica. Sin embargo, todos los residuos de hierro generados por las plantas electrolíticas de zinc, por medio de cualquier proceso ó tratamiento, eventualmente deben tener propiedades que los hagan aceptables para el medio ambiente.

Varios procesos han sido implementados con buenos resultados en la eliminación de estos desechos peligrosos, pero se requieren métodos aun más eficaces y uno de ellos es el despojo galvánico seguido de la piroconversión.



## 1.2 El despojo galvánico

La presencia del hierro en el procesos de lixiviación del zinc, así como el aprovechamiento de los recursos minerales y la preocupación por el medio ambiente, cada día se procura desarrollar nuevas técnicas o procesos, para optimizar la extracción de minerales y al mismo tiempo reducir los contaminantes.

El despojo galvánico es una técnica novedosa que permite eliminar el hierro del proceso hidrometalúrgico del zinc en forma de una solución concentrada de hierro. Esta técnica es una variante de la extracción por solventes, en la cual el paso del despojo es controlado y auxiliado por una reacción electroquímica.

En el caso particular de la eliminación de hierro contenido en el electrolito impuro de zinc, la reacción electroquímica es la reducción del ión férrico con hierro (chatarra de acero) o con zinc metálico (granalla). Las reacciones químicas involucradas y los efectos de las principales variables de operación ya se han presentado y se encuentran publicados en la literatura [2]. El despojo galvánico es capaz de producir una solución acuosa concentrada de hierro en vez de un precipitado.

Sin embargo, debido al gran volumen, la única alternativa para que esta sal ferrosa sea asimilable por la industria, es su transformación a un producto que sea consumible por una industria consumidora de hierro en grandes volúmenes, en este caso la siderúrgica.

## 1.3 Objetivo

Obtención de hematita mediante la piroconversión del cloruro ferroso generado el despojo galvánico.

Esta obtención se analizará primero termodinámicamente y posteriormente se hará el seguimiento experimental de la cinética del proceso de piroconversión del cloruro ferroso a hematita. Finalmente se caracterizará el producto obtenido para conocer sus propiedades.

## Capítulo 2

# Revisión de la literatura

### 2.1 Hidrometalurgia del zinc

El zinc generalmente es depositado electrolíticamente, proveniente de soluciones acuosas o de sales fundidas. Sin embargo, en la industria solo se han utilizado electrolitos acuosos (soluciones de sulfato de zinc en ácido sulfúrico diluido). Otros procesos propuestos en la industria es la producción electrolítica de polvo de zinc, cuyo proceso no ha sido de importancia para esta. La producción electrolítica de zinc (electrobeneficio) mediante soluciones de sulfato de zinc en ácido sulfúrico ha sido desarrollada en las últimas décadas. Siendo aproximadamente el 80% de la producción mundial total en nuestros tiempos, lo cual es obtenido por este proceso, sin embargo existe un gran número de problemas que deben ser resueltos hoy en día, principalmente en la preparación de electrolitos puros de zinc.[16]

La recuperación del zinc se incremento en el proceso de extracción por vía húmeda (hidrometalurgia) y esto se debió a la disolución del zinc en los residuos de lixiviación neutra usando altas temperaturas y concentraciones de ácido.

Los concentrados de zinc como esfalerita ( $ZnS$ ), que primeramente es convertido a calcina ( $ZnO$ ) por la oxidación al contactó con el aire a altas temperaturas, alrededor de  $900^{\circ}C$ . El contenido de hierro en la esfalerita en forma de ferrita ( $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ), donde cerca del 85% a 90% es óxido de Zinc y un 10% a un 15% se encuentra como ferrita.

La ferrita se forma espontáneamente al tostarse por la combinación de los óxidos de hierro y zinc a la temperatura de operación. La calcina es lixiviada y retornada al electrolito con un ligero pH ácido y llevado dentro de una solución de electrolito impuro. El zinc ferrítico ( $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ) no es disuelto bajo estas condiciones el cual es llamado "residuo de lixiviación neutra". [2] Este residuo de lixiviación neutra es acumulado junto a la planta con un bajo contenido en la recuperación de Zn el cual es económicamente aceptable.

La lixiviación de zinc ferrítico incrementa sobre la extracción del zinc, teniendo como consecuencia la disolución del hierro en el zinc ferrítico, donde el ion ferrítico promueve la corrosión del ánodo así como la acumulación del plomo y el hierro en los depósitos del zinc e interfiriendo con la eliminación del cobre, cadmio y cobalto, durante los subsecuentes pasos de la purificación del electrolito. Donde el mayor problema que se encuentra en la lixiviación y la purificación del licor es la separación del zinc y el hierro.

En los procesos mas recientes, la lixiviación con grandes cantidades de ácido ha sido desechada. De esta forma, el calcinado y el ácido (electrolito agotado) son añadidos simultáneamente a tanques de lixiviación, la cantidad de ácido debe ser la exacta requerida para disolver el óxido de zinc. Se pueden obtener altas disoluciones de zinc solamente con concentrados con contenidos menores o igual al 3% Fe. El hierro en concentraciones mayores es disuelto en la misma extensión que el zinc. Los residuos sólidos obtenidos contienen alrededor de 20% Zn y 30% Fe. [16]

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 hematita, goethita y jarosita.

### **2.1.1 Precipitación de la Goethita**

En el proceso de precipitación de goethita, la solución que proviene de una primera lixiviación en caliente es mezclada con concentrado de zinc. Este se disuelve reduciendo el hierro a su estado divalente, precipitando azufre elemental. El exceso de concentrado de zinc y el azufre elemental son recirculados al proceso de tostación. Mediante la alimentación de oxígeno de forma controlada, con un pH de 2-3.5, y con intervalos de temperatura de 70-90°C, se precipita la goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). [16]

### **2.1.2 Precipitación directa de Hematita**

En este proceso a diferencia del de la goethita, los residuos son sometidos a una lixiviación reductora. Los sólidos insolubles obtenidos así como el licor, son colocados en autoclaves para su calentamiento, haciendo que el azufre se funda, bañando al exceso de blenda de zinc formando así pequeños pellets. La solución pasa a la segunda etapa donde se precipitará la hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sometiendo a la solución a un calentamiento de 200°C y una presión de oxígeno 10-15 bar en un autoclave. [16]

El proceso de precipitación directa de hematita fue abandonado por la mayoría de las empresas por ser una técnica compleja y por ser un proceso económicamente pobre.

### 2.1.3 Precipitación de Jarosita

El proceso de precipitación de jarosita se encuentra un compuesto de Fe (III) el cual se precipita como  $X[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  donde X puede ser los siguientes cationes  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{NH}_4^+$  añadiendo un metal alcalino o iones amonio. Los rangos de pH para llevar a cabo la precipitación de la jarosita se encuentran entre 1 y 1.5, así como una temperatura por arriba de los  $180^\circ\text{C}$  y un contenido de ácido de (60-90 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ó la otra alternativa es utilizar una temperatura de  $95^\circ\text{C}$  con concentración de ácido (5-10 g/L).

La disolución del zinc alcanzado por el proceso de jarosita es alrededor de un 96-98% siendo este un sustituto del proceso del hidróxido de hierro. Sin embargo, existen problemas causados por el hecho de que la jarosita contiene pequeñas cantidades de zinc soluble y debe ser depositado en sitios especiales para desechos. [16]

## 2.2 Despojo galvánico

El proceso de despojo galvánico, que es una técnica derivada del proceso de extracción por solventes: se ha propuesto como una alternativa viable para separar al hierro en forma de una solución acuosa concentrada de una sal ferrosa. Esta es una técnica novedosa, en la cual la etapa de despojo incluye, además de la transferencia de masa entre la fase orgánica y acuosa, una reacción oxido-reducción (electroquímica), la cual favorece y comúnmente controla el despojo. Cuando la reacción de oxido-reducción ocurre simultáneamente con el despojo, se dice que es un despojo galvánico simultáneo. Por lo contrario, cuando la reacción de oxido-reducción y la del despojo se realizan en etapas o reactores distintos, se denomina despojo galvánico separado. [3,8]

Cabe mencionar que cuando se utiliza el despojo galvánico separado, la reacción ocurre dentro de la fase orgánica, lo cual implica el uso de un metal sólido que proporciona la fuerza impulsora electroquímica o galvánica para alterar el estado de oxidación o modificar el equilibrio del sistema, permitiendo la reducción de iones metálicos facilitando el despojo a pesar de la baja conductividad de la fase orgánica.

La figura 2.1 muestra el diagrama de flujo que se propone para la eliminación de hierro por el proceso de despojo galvánico en la hidrometalurgia del zinc.

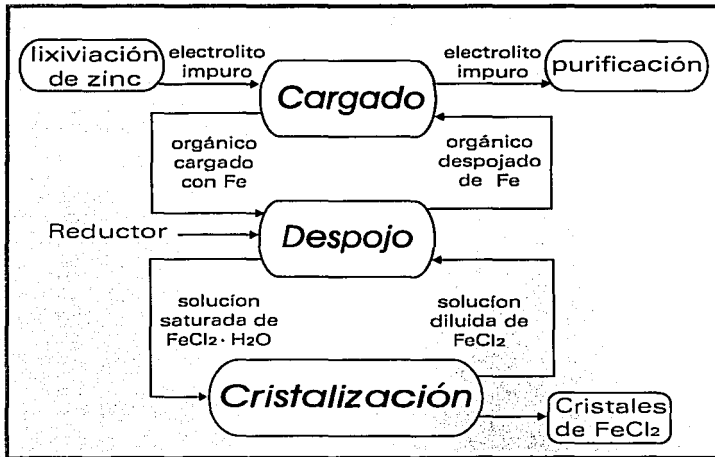


Figura 2.1: Diagrama de flujo del proceso de despojo galvánico para la eliminación del hierro

## 2.3 Neutralización ácido-base

Para determinar la concentración de una solución, es común utilizar una segunda solución de concentración conocida, llamada solución estándar, que experimenta una reacción química específica con una solución de concentración desconocida, a este procedimiento se le conoce como titulación. El punto en el que han reaccionado cantidades estequiométricamente equivalentes, se le conoce como punto de equivalencia (P.E.) de la titulación. [10,11]

Hay varios caminos para determinar el punto de equivalencia, entre estos se encuentran los siguientes:

- Método de la semialtura, el cual consiste en trazar una gráfica de pH en función de los mililitros de la solución valorante, se escoge un punto medio en el pH como punto de equivalencia finalmente, se baja una línea perpendicular a la línea base.
- Método de la primera derivada, se traza la gráfica de los valores de  $\frac{\Delta pH}{\Delta vol}$  en función de los mililitros de la solución valorante, la cual se obtendrá una curva en la cual se trazara una línea recta, atravesando esta.
- Método es la construcción de un rectángulo alrededor del punto de equivalencia, se traza las líneas en el orden indicado e ilustrado en la Figura 2.2.
  1. Trace una línea que pase por la porción recta ascendente del pH
  2. Prolongue una línea (2) desde la porción final de la curva para cortar la línea (1), creando el punto A
  3. De la misma manera obtenga el punto B, pero con la porción inicial de la curva.



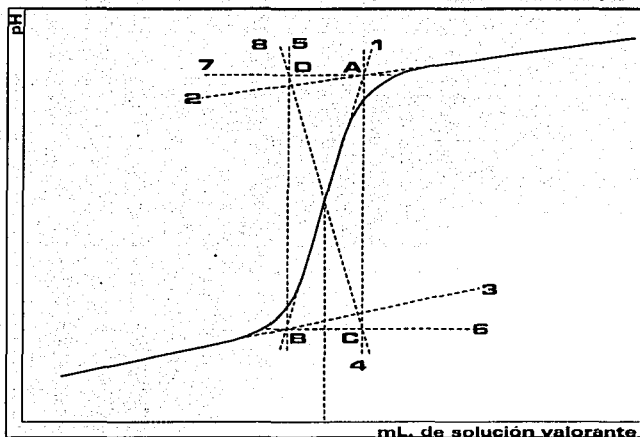


Figura 2.2: Método de construcción geométrica para determinar el punto de equivalencia

4. A través de A, trace una línea paralela al eje de pH
  5. A través de B, trace una línea paralela al eje de pH
  6. A través de B, trace una línea paralela al eje de mL, lo cual creara el punto C
  7. A través de A, trace una línea paralela al eje de mL, lo cual creara el punto D
  8. Una los puntos D y C con una línea recta. La intersección con las líneas en el centro de un rectángulo que se ha construido alrededor del punto de equivalencia.
- Este método se utiliza para curvas de valoración que no son simétricas.

## 2.4 Cristalografía

Una expresión de la forma externa del arreglo de los átomos el cual forma un mineral es conocido como cristal. Un cristal tiene forma de poliedro, un sólido geométrico, con un número específico de caras, bordes y esquinas, el cual es consistente con la geometría del empaquetado de los átomos dentro del cristal. Los posibles tipos de cristales en el mundo mineral son claramente limitados. Si los cristales parecen complicados a simple vista, esto es debido en muchos casos, a que se combinan algunas formas básicas en varios caminos dentro de las diferentes e irregulares formas. [14,15]

Dado que los cristales son cuerpos geométricos estos pueden ser estudiados de forma puramente descriptiva desde un punto de vista geométrico. Las primeras observaciones acerca de la morfología se pueden realizar a simple vista, con la ayuda de un transportador, más tarde se implementó el uso del microscopio para los pequeños cristales. La utilización del microscopio permitió la medición de ángulos por medio de un transportador de proyección ya que los cristales pequeños son de gran importancia.

Los elementos de simetría son operaciones geométricas las cuales determinan la repetición de propiedades similares geoméricamente y físicamente, las relaciones pueden ser diversas, como la dirección de rotación alrededor del eje (A); o la reflexión transversal a un plano de superficie (P); o a través de invertir el punto central (C). El centro de simetría es el punto medio común a las líneas las cuales conectan puntos similares en un cristal. Los planos de simetría dividen al cristal en dos partes simétricas, la operación se llama reflexión. El eje de simetría es una dirección o una línea imaginaria, el cual el cristal puede rotar en un ángulo de  $360^\circ$ .

Los grados de simetría de un cristal están dados por un conjunto de elementos simétricos comunes a estas propiedades, pueden ser reveladas solo por una serie de experimentos químicos y físicos. Los sistemas geométricos son los siguientes:

- Sistema isométrico en el cual se encuentran algunos minerales como la plata, cobre, oro, platino, fluorita, etc.
- Sistema hexagonal (división hexagonal) se encuentran algunos minerales como el grafito, molibdenita, covelita, etc.
- Sistema hexagonal (trigonal o división romboédrica) la cual se encuentran algunos minerales como la calcita, hematita, siderita, bismuto, etc.
- Sistema tetragonal donde se encuentran algunos de los minerales como la casiterita, zirconio, vesuvianite, etc.
- Sistema ortorrómbico donde aparecen algunos minerales como sulfuros, barita, celestita, etc.
- Sistema monoclinico donde se puede encontrar a los siguientes minerales micas, azurita, etc.
- Sistema triclinico en la cual aparece la albita, piroxanagite, etc.

La hematita se encuentra clasificada dentro del sistema hexagonal, en la división romboédrica o trigonal, en la ilustración 2.3 muestra las diferentes formas simples cristalinas.

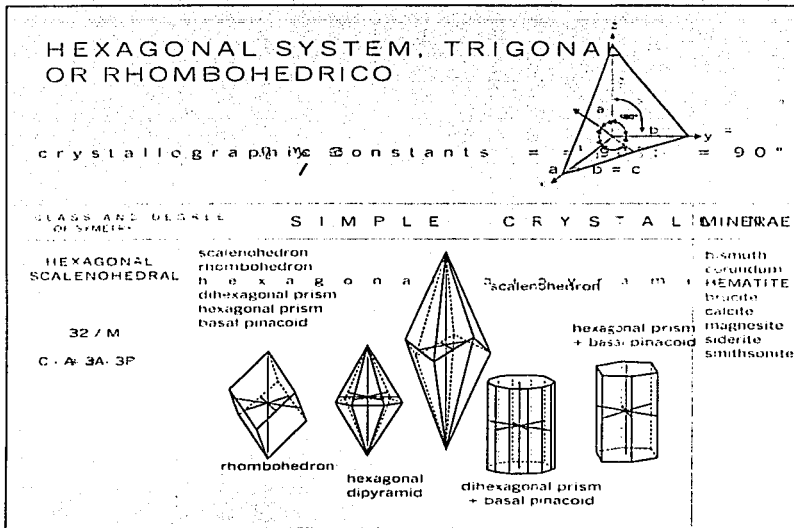


Figura 2.3: Sistema hexagonal, división romboédrica o trigonal

## 2.5 Fluorescencia de rayos - X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de alta frecuencia y de energía intermedia entre las regiones ultravioleta y gamma del espectro. La energía de rayos X es convenientemente medida en electrón - Volts (eV), como muchas otras radiaciones electromagnéticas; los rayos X poseen una forma de onda senoidal, de tal forma que pueden ser caracterizados por su longitud de onda. Se considera que la región de los rayos X en el espectro se extiende desde 0.1 hasta aproximadamente 100 keV (120 a 0.12 Å°).

Sin embargo, la región de interés en el análisis por espectrometría de rayos X se restringe de 1 a 20 keV (12 a 0.6 Å°). El fenómeno se produce a partir de la excitación por

radiación de rayos X sobre muestras preparadas con fines de análisis. La interacción de la radiación del haz primario con átomos de la muestra causa ionización de electrones de orbitales discretos. Durante el subsiguiente rearreglo electrónico por el cual los átomos entonces excitados regresan a su estado estable, se emite fluorescencia de rayos X de energía característica de un elemento. La intensidad de emisión de esta radiación característica se mide con un espectrómetro de rayos X disponible y se compara con los obtenidos de una muestra estándar.

Los componentes principales son: a) Un tubo de rayos X que emite radiación policromática empleada para excitar a la muestra, b) un espectrómetro de rayos X, utilizado para detectar la fluorescencia de rayos X en el espectro emitido por la muestra. El espectrómetro consiste de varios colimadores para mantener una adecuada resolución del espectro, un cristal que difracta los rayos X, un detector de rayos X es normalmente un contador de flujo proporcional de gas o contador de centelleo y finalmente un goniómetro mecánico para mantener la correcta relación angular entre estos componentes.

Las principales relaciones de operación del tubo de rayos X son: 1) la selección del material del ánodo del tubo de rayos X, 2) filtros para el haz primario y 3) optimización de potencial y corriente durante la operación del tubo. Los colimadores en el espectrómetro consisten de una serie de laminillas paralelas de metal espaciadas típicamente  $150 \mu\text{m}$  (fina) ó  $450 \mu\text{m}$  (gruesa), que actúan como una serie de ranuras para el espectrómetro de acuerdo a las características del haz emitido y al grado de resolución requerido.

Es necesario seleccionar el campo de difracción del cristal para cubrir un campo completo de longitud de ondas requeridas para el análisis. La selección del cristal debe contemplar una adecuada dispersión angular y una alta reflectividad.

El contador de rayos X es empleado para medir la intensidad (cuentas por segundo CPS) del haz de rayos X difractado. Los contadores empleados para espectrometría de rayos X están diseñados según el tamaño del pulso de salida que es proporcional a la energía detectada del fotón de rayos X; esto permite la compensación de algunos efectos de interferencia por discriminación de pulsos altos. Normalmente se emplean dos tipos de contadores, los de flujo proporcional de gas y de centelleo.

En un programa de análisis normalmente se utiliza de acuerdo a diseño, discos de vidrio para la determinación de la mayoría de elementos contenidos en una muestra y elementos ligeros ó pellets o briquetas preparadas de polvo mezclado con cera, para el análisis de elementos trazas y elementos pesados.

Bajo distintas condiciones de operación a menudo se requieren diferentes tubos de rayos X para cada programa, lo más conveniente es operar los instrumentos bajo una serie de condiciones para sesiones que duren semanas o aún meses para minimizar desviaciones y permitir que el instrumento sea estable. Los detectores se seleccionan normalmente en función de la línea más intensa de un elemento, para algunos elementos (ligeros) las líneas K y para otros las líneas (después del elemento Ba) L y M, además de la selección para evitar interferencias por traslape de las líneas. La selección de cristal analizador en conjunto con el colimador (fino o grueso) dependerá del grado de exactitud-precisión requerido en los resultados según el criterio analítico.

Por medio de la notación Siegbahn que es la convención más comúnmente utilizada para identificar líneas de rayos X por espectroscopistas analíticos. La notación Siegbahn se basó en la intensidad relativa de las líneas observadas en el espectro de rayos X y fue formulada a la vez que las correspondientes transiciones electrónicas en orbitales no fueron completamente

explicadas. Se identifican tres series de líneas importantes analíticamente: Las series K, L y M; cada serie corresponde a una emisión de rayos X derivada de la transición requerida para llenar una vacancia en los orbitales K, L, y M respectivamente tomando como base el modelo atómico de Bohr muy simplificado. Dentro de cada serie, las líneas de rayos X son subclasificadas de acuerdo a su intensidad relativa observada, las líneas  $L\alpha$  son más intensas que las líneas  $L\beta$  que a su vez son más intensas que las líneas  $L\gamma$ . La división de estas líneas se denotan por un subíndice (1, 2, 3, etc). La notación completa para una línea individual es por ejemplo:  $K\alpha_1$ ,  $L\beta_3$ , etc.

La energía de la arista de absorción corresponde precisamente a la energía requerida para ionizar un electrón del orbital K de un átomo. Este fenómeno tiene consecuencias analíticas importantes, puesto que un fotón de rayos X de energía justamente por debajo de la arista de absorción es transmitido eficientemente por el elemento; sin embargo, justo arriba de la arista de absorción es fuertemente absorbido por la muestra, puesto que se promueve la ionización fotoeléctrica de un electrón de la capa K.

La arista de absorción puede observarse gráficamente como una discontinuidad al trazar el coeficiente de atenuación de masa Vs. la energía de rayos X, la tendencia muestra una disminución del coeficiente de atenuación de masa conforme se incrementa la energía de rayos X y la discontinuidad se muestra como un incremento instantáneo (salto). [14]

# Falta Página

1 | 8



# Capítulo 3

## Metodología

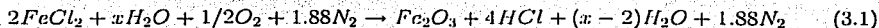
La metodología seguida en este trabajo consistió primordialmente en una análisis termodinámico del proceso, seguido de una verificación mediante experimentos. Estos experimentos fueron a su vez utilizados para medir la cinética del proceso. El producto obtenido fue caracterizado.

### 3.1 Análisis termodinámico

Por medio de estos análisis termodinámicos se podrán establecer las condiciones favorables para la formación de hematita. Los análisis termodinámicos que se efectuaron correspondieron a la predicción de las diferentes especies de óxidos de hierro así como los posibles compuestos que se podrían formar en un rango de temperatura de 100 a 1000°C.

### 3.1.1 Reacción química considerada

La reacción química propuesta para el proceso de piroconversión de cloruro ferroso es:



En la reacción 3.1 las moles de agua se representan con una  $x$ , siendo 2 moles la mínima cantidad a reaccionar, por esta razón  $x \geq 2$ . Por la relación estequiométrica que guarda el nitrógeno y el oxígeno en el aire se tienen los coeficientes mostrados.

La reacción 3.1 muestra que para poder producir una mol de hematita necesariamente se requerirá  $x$  moles de agua, con respecto a 2.38 moles de aire y 2 moles de cloruro ferroso.

Con la ayuda del Software FACT y la reacción 3.1 se desarrolló el cálculo de una serie de reacciones al equilibrio, ya que este software cuenta con una amplia y actualizada base de datos termodinámicos y algoritmos.

Para la realización de estos cálculos se tomaron en cuenta todas las posibles especies en fase sólida, líquida y gaseosa, inclusive aquellas que podrían estar en una solución acuosa. Los módulos utilizados para la realización de estos cálculos fueron Reacción y Equilibrio; este software minimiza la energía libre determinando las actividades y fugacidades de todos aquellos componentes que se encuentran en equilibrio, evaluando simultáneamente las concentraciones y las cantidades.

Las condiciones iniciales que se alimentaron al software FACT, fueron las moles indicadas en la reacción 3.1, así como la presión de 1.0 atmósfera y se hizo una selección de los constituyentes puros a una temperatura de 100°C.

### 3.1.2 Especies indeseables

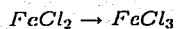
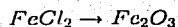
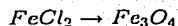
Se realizaron diversos cálculos, entre ellos se encuentra la obtención del número de moles de los diferentes óxidos y compuestos formados al equilibrio, de igual modo para predicción de las actividades y la composición de los compuestos estables en un intervalo de temperaturas de 100 a 1000°C, a demás de llevarse a cabo una selección de valores para el parámetro  $x$ . Además se realizan los cálculos para predecir por medio de las presiones parciales del  $\text{Cl}_2$  gaseoso y del  $\text{O}_2$ .

La información generada se obtuvo en forma de una gigantesca tabla contenida en un archivo. Con la ayuda del Software MapleV Releas5 y con Microcal Origin 4.1 se construyeron las gráficas para mostrar el efecto de la temperatura en las variables termodinámicas del sistema.

### 3.1.3 Diagrama de predominancia

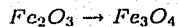
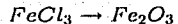
Con objeto de poder determinar las condiciones más favorables para el desarrollo de la reacción química, se realizó la construcción de un diagrama de predominancia entre las especies Fe-O-Cl-H, dibujando los equilibrios entre las reacciones principales y considerando sólidos puros. Los cálculos termodinámicos para el diagrama de predominancia se realizarán a una temperatura de 427°C (700 K).

Para la realizar este diagrama se establecieron los equilibrios entre las siguientes especies:



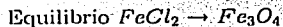
Especie	Entalpía	Energía libre	$\log(K_f)$
	<i>Kcal</i> <i>mol</i>	<i>Kcal</i> <i>mol</i>	
$FeCl_2$	-80.171	-60.358	18.845
$FeCl_3$	-77.608	-62.988	19.666
$Fe_2O_3$	-194.982	-152.286	47.546
$Fe_3O_4$	-263.526	-211.818	66.132
$H_2O$	-58.708	-49.916	15.585
$O_2$	0.0	0.0	0.0
$HCl$	-22.365	-23.602	7.369

Tabla 3.1: Entalpías, energías libres y logaritmos de las constantes de formación de las especies más estables a 700 K

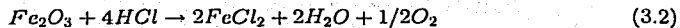


En la Tabla 3.1 se muestran los datos termodinámicos con los cuales se realizaron los cálculos a 700K.

A continuación se muestra dos ejemplos del procedimiento de los cálculos realizados para el diagrama de predominancia para las especies Fe-O-H-Cl a 700 K (427°C).



Reacción



Donde la constante de equilibrio de la reacción se puede escribir de la siguiente forma

$$K = \frac{a_{(FeCl_2)}^2 \cdot p_{(H_2O)}^2 \cdot p_{(O_2)}^{1/2}}{a_{(Fe_2O_3)} \cdot p_{(HCl)}^4} \quad (3.3)$$

Sacando logaritmo a la constante y acomodando los términos se tiene

$$\log K = 2 \log a_{(FeCl_2)} + 2 \log p_{(H_2O)} + 1/2 \log p_{(O_2)} - \log a_{(Fe_2O_3)} - 4 \log p_{(HCl)} \quad (3.4)$$

Para obtener el valor de la constante de equilibrio se usan los valores de  $\log K$  los cuales se encuentran reportados en la Tabla 3.1 en la página 22.

$$\log K = 2 * 18.845 + 2 * 15.585 + 0.5 * 0 - 47.546 - 4 * 7.369$$

Evaluando el valor de  $\log K$

$$\log K = -8.162$$

Reagrupando los términos considerando las actividades del  $FeCl_2$  y  $Fe_2O_3$  como 1 por ser un sólidos puro y fases independientes

$$\log K = \frac{-2 \log p_{(HCl)}^2}{2 \log p_{(H_2O)}} + 1/2 \log p_{(O_2)}$$

Factorizando y despejando  $\log p_{(HCl)}^2 / p_{(H_2O)}$

$$\log p_{(HCl)}^2 / p_{(H_2O)} = 1/4 \log p_{(O_2)} + 1/2 \log K \quad (3.5)$$

Dando valores a  $\log p(O_2)$  se obtienen los puntos por los cuales pasan estas líneas rectas.

Cálculos realizados a 700K

Equilibrio  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$

Reacción



Donde la constante de equilibrio de la reacción se puede escribir de la siguiente forma.

$$K = \frac{a_{(Fe_2O_3)}^3}{a_{(Fe_3O_4)}^2 \cdot p_{(O_2)}^{1/2}} \quad (3.7)$$

Sacando logaritmo a la constante y acomodando los términos se tiene

$$\log K = 3 \log a(Fe_2O_3) - 1/2 \log p(O_2) - 2 \log a(Fe_3O_4) \quad (3.8)$$

De nuevo se calcula un  $\log K$ , usando los valores que se encuentran reportados en la Tabla 3.1 de la página 22.

$$\log K = 3 * 47.546 - 0.5 * 0 - 2 * 66.132$$

Evaluando el valor de  $\log K$

$$\log K = 10.374$$

Reagrupando los términos considerando las actividades del  $FeCl_2$  y  $Fe_2O_3$  como 1 por ser un sólidos puros y fases independientes

$$\log K = -0.5 \log p(O_2)$$

despejando  $\log p(O_2)$

$$\log p(O_2) = -2 * \log K = -20.75$$

Esta ecuación representa una línea vertical en la gráfica. Así se continuó reacción por reacción, luego se establecieron las zonas de predominancia y se evaluaron las intersecciones entre las líneas. Con esta información, el diagrama de predominancia se graficó con el software SigmaPlot Versión 5.0 SPSS.

El cálculo de las líneas de la trayectoria de los gases de la reacción 3.1 se realizaron con la variación de las moles del gas, se muestra el siguiente ejemplo:

De la reacción 3.1 para  $x= 4$

Para el lado izquierdo de la reacción 3.1. es decir las condiciones iniciales o impuestas en el sistema.

$$\log_{10}(p(O_2)) = \frac{1/2 \text{mol}(O_2)}{4 \text{mol}(H_2O) + 1/2 \text{mol}(O_2) + 1.88 \text{mol}(N_2)} \quad (3.9)$$

Evaluando  $\log_{10}(p(O_2))$  se tiene

$$\log_{10}(p(O_2)) = -1.10585$$

Para el lado derecho de la reacción 3.1, es decir de los productos de la reacción cuando este tiende al equilibrio

$$\log_{10} p \left( \frac{(HCl)^2}{(H_2O)} \right) = \frac{(4^2 \text{mol}(HCl) / (4 \text{mol}(HCl) + 2 \text{mol}(O_2) + 1.88 \text{mol}(N_2)))^2}{(2 \text{mol}(H_2O) / (2 \text{mol}(HCl) + 2 \text{mol}(O_2) + 1.88 \text{mol}(N_2)))} \quad (3.10)$$

Evaluando se llega a  $\log_{10} p\left(\frac{(HCl)^2}{(H_2O)}\right)$  y ahora

$$\log_{10} p\left(\frac{(HCl)^2}{(H_2O)}\right) = 6.56 \times 10^{-3}$$

Los mismos cálculos se realizan para 6 y 8 moles de agua y se grafican en el diagrama de predominancia con el software SigmaPlot versión 5.

### 3.1.4 Reacción indeseable de formación de cloro

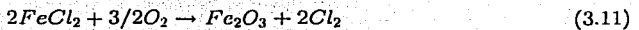
Con objeto de poder determinar las condiciones de formación de cloro en la reacción química

3.11 se realizaron los siguientes cálculos.

A continuación se muestra el procedimiento que se realizó para calcular la reacción de formación de cloro con el Software con temperatura inicial de 700 K.

Cálculos realizados a 700 K

Especies Reacción



Donde la constante de equilibrio  $K$  es la siguiente

$$K = \frac{a_{(Fe_2O_3)} \cdot p_{(Cl_2)}^2}{a_{(FeCl_2)}^2 \cdot p_{(O_2)}^{3/2}} \quad (3.12)$$

Sacando logaritmo a la constante de equilibrio y acomodando términos se obtiene

$$\log K = \log a_{(Fe_2O_3)} + 2 \log p_{(Cl_2)} - 2 \log a_{(FeCl_2)} - 3/2 \log p_{(O_2)} \quad (3.13)$$

Los valores de los logaritmos para las especies se encuentran reportados en la Tabla 3.1 de la página 22.



$$\log K = 47.546 + 2 * 0 - 2 * 18.845 - 3/2 * 0$$

Evaluando  $\log K$

$$\log = 9.856$$

Reacomodando los términos de la presión parcial del  $\text{Cl}_2$  como función de la presión parcial del  $\text{O}_2$

$$\log p(\text{Cl}_2) = 3/4 \log p(\text{O}_2) + 1/2 \log K \quad (3.14)$$

Sé grafica con la siguiente instrucción

*with(plots):*

*plot(F( x ), x=evalf(log10(.001))..evalf(log10(10)), labels=[logPO2, logPCL2]);*

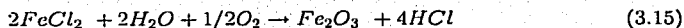
### 3.1.5 Efecto de oxígeno y agua

Los siguientes cálculos se realizaron con el fin de observar que comportamiento presenta la presión parcial del  $\text{HCl}$  en función de las presiones parciales del  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  con condiciones iniciales de temperatura de 700 y 800 K con la ayuda del Software MapleV Release5

Cálculos realizados a 700 K

Especies  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$

Reacción



Donde la constante de equilibrio  $K$  es la siguiente

$$K = \frac{a_{(Fe_2O_3)} \cdot p_{(HCl)}^4}{a_{(FeCl_2)}^2 \cdot p_{(O_2)}^{1/2} \cdot p_{(H_2O)}^2} \quad (3.16)$$

Sacando logaritmo a la constante de equilibrio y reacomodando términos se tiene

$$\log K = \log a_{(Fe_2O_3)} + 4 \log p_{(HCl)} - 2 \log a_{(FeCl_2)} - 1/2 \log p_{(O_2)} - 2 \log p_{(H_2O)} \quad (3.17)$$

Los valores de los logaritmos para las especies se encuentran reportados en la Tabla 3.1 de la página 22

$$\log K = 47.546 + 4 * 7.369 - 2 * 18.845 - 1/2 * 0 - 2 * 15.585$$

Evaluando  $\log K$

$$\log K = 8.162$$

Se obtiene las ecuaciones en función de las presiones

$$\log K = 4 \log p_{(HCl)} - 1/2 \log p_{(O_2)} - 2 \log p_{(H_2O)} \quad (3.18)$$

Despejando el  $\log p_{(HCl)}$  se obtiene la presión parcial de HCl en función del  $O_2$  y  $H_2O$

$$\log p_{(HCl)} = (-1/4) * (-1/2 \log p_{(O_2)} - 2 \log p_{(H_2O)} - \log K) \quad (3.19)$$

reagrupando términos

$$F(x) = \log p_{(HCl)}, x = \log p_{(O_2)}, y = \log p_{(H_2O)}$$

La función se escribe de la siguiente manera

$$F(x) = 1/8(x) + 1/2(y) + 2.04050 \quad (3.20)$$

Se grafica con la siguiente instrucción

```
x1:=evalf(log10(.0001));x2:=evalf(log10(10));y1:=x1;y2:=x2;
plot3d(F(x,y):x=x1..x2,y=y1..y2,labels=[logPO2,logPH2O,logPHCl]);
```

Cálculos similares se han realizado con la temperatura de 800 K.

## 3.2 Procedimiento experimental

### 3.2.1 Reactivos y equipos

El desarrollo experimental involucró la preparación de los reactivos, la construcción del dispositivo, la realización de las pruebas y la caracterización del producto.

#### Reactivos

- Cloruro Ferroso es la materia prima con la cual se realizaron los experimentos. Estos experimentos se llevaron a cabo con dos tipos de cristales de cloruro ferroso tetrahidratados. Los cristales Industriales (A) se obtuvieron por la cristalización de 1 litro de una solución saturada de cloruro ferroso que fue proporcionada por la empresa Cloruro Ferrico S.A. de C.V. Los cristales DG (Despojo Galvánico) de experimentación (B) se obtuvieron como producto del proceso de despojo galvánico de una solución de Zn, realizada en el laboratorio de metalurgia extractiva de postgrado.

- Agua des-ionizada, fue proporcionada por la Facultad de Química, por medio del departamento de Ingeniería Metalúrgica.
- El Hidróxido de Potasio KOH de la marca Mallinckrodt con una pureza de 87.9%.
- Fenolftaleína al 1% como indicador de pH.

### Equipo

**Sistema de bombeo** El bombeo se utilizó para inyectar un flujo controlado de agua y aire en el reactor.

Este sistema cuenta con una bomba peristáltica Cole-Palmer de 6 a 600 rpm, tres cabezas N°18, una N°15 y una N°13, de la marca Cole-Palmer las mangueras que se utilizaron fueron Masterflex Tygon (fuel y lubricant) N°13, Tygon (food) N°15 y 18.

**Sistema de evaporación** Dado que el agua se inyecta líquida y al reactor debe de entrar en forma gaseosa, se insertó un evaporador. El sistema de evaporación cuenta con un serpentín de acero inoxidable T-304 de calibre 20 con 7 vueltas (el tubo de acero inoxidable T-304 es de 0.008 metros de diámetro exterior y aproximadamente 2 metros de largo), un mechero Bunsen con una flama oxidante.

**Reactor** El reactor está formado por un tubo de cuarzo, el cual mide 1 metro de longitud, 0.05 metros de diámetro exterior, 0.045 metros de diámetro interior, a los 0.33 metros de longitud, se colocó una pared de lana mineral perforada. La cámara de precalentamiento de gases se encuentra empaqueta con tubo de vidrio de 0.005 metros de diámetro y aproximadamente 0.02 metros de longitud, un tapón de hule del número 5 sella la cámara de

precalentamiento, el tapón cuenta con dos orificios uno para el tubo de la conexión con el serpentín y otro para el termopar tipo K de cromel - alumel. el cual se introduce hasta la cámara combustión, sellando esta cámara se tiene un tapón de hule del número 5, a 0.02 metros de la entrada de la cámara de combustión se encuentra un tubo de vidrio 0.05 metros en forma de L para la salida de los gases.

**Horno eléctrico** El horno de tubo eléctrico fue fabricado en la Facultad de Química, Área Metalurgia, el horno es de 0.453 m de largo, con un diámetro externo de 0.275 metros, el diámetro interno es de 0.05 metros la armadura es de lámina de acero inoxidable. El horno calienta por resistencia. El controlador de temperatura es ATTO CM12 y un termopar tipo K de cromel-alumel.

**Sistema de absorción de gases** La columna de absorción se encuentra formada por un vaso de 500 mililitros Kimax con 3 bocas laterales a la mitad del vaso, donde una de las bocas se utiliza para el electrodo combinado de vidrio, la segunda para el termómetro Fisher Scientific de  $-5$  a  $50^{\circ}\text{C}$ , y la tercera para la entrada de los gases de salida del reactor. Para facilitar la absorción de los gases de reacción, la columna se empaquetó con tubo de vidrio en secciones de 0.005 m por 0.02 m de longitud aproximadamente.

**Sistema de medición del pH** El sistema de medición del pH cuenta con un electrodo combinado de vidrio de la marca Cole - Palmer, graficador Cole - Palmer y un pH-metro Corning pH-meter 125.

### 3.2.2 Ejecución del experimento

El procedimiento experimental consta de cuatro partes, cristalización, calibración, construcción del sistema, experimentación y caracterización de la muestra.

#### Cristalización

**Cristales Industriales** La empresa Cloruro Férrico S.A. de C.V proporcionó una solución saturada de cloruro ferroso con la cual se procedió a realizar una cristalización. La cristalización se llevó a cabo colocando la solución en un matraz de dos bocas, con una capacidad de 2 litros; se cortó 0.05 Kg de alambre de acero en tiras de 0.005 metros de longitud aproximadamente, los cuales se sometieron a un decapado con ácido clorhídrico y agua con una relación de 2:1, por espacio de 30 minutos agitándolos esporádicamente. Este alambre se agregó a la solución, así como 0.05 litros de ácido clorhídrico concentrado. Luego el matraz se colocó dentro de un baño maría para favorecer la reacción de reducción del cloruro férrico, contaminante de la solución, una de las bocas del matraz se selló y la otra boca fue conectada a una bomba de vacío para absorber el vapor de agua así como el hidrógeno que se desprende de la reacción. El tiempo de permanencia se encuentra en función del tiempo de la reacción del hierro con el ácido clorhídrico, después de haber reaccionado el ácido clorhídrico, se hace una filtración en caliente para eliminar las tiras de Fe, así como las impurezas que liberó éste. Después de filtrado se deja enfriar la solución en el baño maría y bajo vacío para favorecer el crecimiento de los cristales.

**Cristales de Despojo Galvánico** Se corrió el proceso de despojo galvánico para generar solución de cloruro ferroso concentrado usando fierro como reductor. Esta solución se

almacenó y debido a esto se oxidó. Para eliminar el cloruro férrico, se realizó el mismo procedimiento hecho para la solución industrial.

### Calibración

**Bomba peristáltica** A partir de las condiciones del análisis termodinámicos se calcularon los flujos de agua y aire alimentados al proceso. Después, la bomba peristáltica se calibró para mezclar y alimentar flujos controlados, fijando el flujo a 10 rpm.

**Graficador y pH-metro** La calibración del pH-metro se llevó a cabo convencionalmente con tres soluciones buffer de pH=10, pH=7 y pH=4. Similarmente, el graficador el cual se calibró con las siguientes condiciones, velocidad de avance del papel a 30 cm/hr y un potencial de entrada de 50 mV.

**Horno eléctrico** Se realizó un análisis térmico del horno para saber como variaba la temperatura a lo largo de éste. Se fijó la temperatura con el controlador y se esperó a que alcanzara el equilibrio y se mantuvo la temperatura a lo largo del tubo de reacción. El rango optimo se dió en un intervalosde 20 a 25 cm, así como el lapso de tiempo en que se tardaba para alcanzar la temperatura deseada, el cual se encuentra entre 15 y 20 minutos dependiendo de la temperatura de precalentamiento como se muestra en la ilustración 3.1.

### Instalación del sistema

**Instalación del sistema de bombeo y evaporador** La instalación comienza con la conexión de la bomba peristáltica Cole-Palmer y los cabezales de número 13, 15 y 18; Las mangueras de las cabezas número 18 y 15 se conectan en serie para tener una sola salida

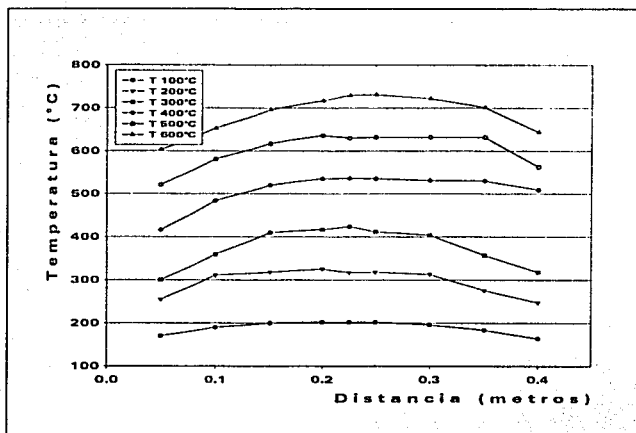


Figura 3.1: Temperaturas dentro del horno eléctrico en función de la distancia

de aire, la cual va a ir conectada a una de las puntas de la conexión en ( Y ) de tubo de acero inoxidable T-304 de 0.008 metros, el cabezal número 13 se conectará con en el otro extremo de la conexión ( Y ); La cual a su vez se conectara a la entrada del serpentín de tubo inoxidable T-304 que se hizo anteriormente, cuidando que esta parte del sistema no se presenten fugas de agua o aire, posteriormente se coloca debajo del serpentín un mechero Bunsen.

**Instalación del reactor** El extremo de salida del serpentín se conectará con la cámara de precalentamiento de los gases del reactor, el cual se encuentra dentro del horno eléctrico. La cámara de reacción del reactor por medio de la salida de los gases se conectara a la columna de absorción.



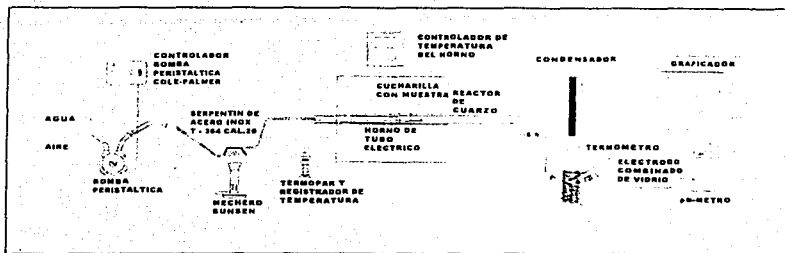


Figura 3.2: Esquema del dispositivo experimental utilizado para convertir el cloruro ferroso de óxido de hierro

**Instalación de la columna de absorción y pH-metro** La columna de absorción ya debe de tener instalado el termómetro, el electrodo combinado de vidrio, el empaquetado de vidrio, así como la solución de Hidróxido de Potasio (KOH) y una gota de indicador de pH (fenoftaleína al 1%), el pH-metro debe de estar previamente calibrado.

### Ejecución de la corrida

La experimentación se inicia con el precalentamiento del horno a  $100^{\circ}\text{C}$ , así como el encendido del mechero Bunsen del serpentín cuando el horno alcanza unos  $100^{\circ}\text{C}$  aproximadamente; se comienza a aumentar la temperatura del horno gradualmente hasta alcanzar los  $400^{\circ}\text{C}$  en el interior del reactor. El sistema de bombeo se enciende a 10 rpm. y se monitorea constantemente hasta observar que la temperatura en la cámara de reacción alcance los  $400^{\circ}\text{C}$  y esta permanezca constante. Posteriormente se pesa aproximadamente  $1.000 \pm 0.001\text{g}$  de cristales de cloruro ferroso en una balanza analítica, y se colocan sobre una cucharilla de vidrio, y rápidamente se introducen hasta el fondo de la cámara de reacción en el reactor,

cerrando inmediatamente esta para evitar el descenso de la temperatura. Se deja reaccionar hasta no observar cambio en la curva de pH en el graficador, se retira la cucharilla con la muestra dejándose enfriar y después se registra el peso en una balanza analítica Sartorius BP210S con 4 cifras significativas. Se repite el mismo procedimiento para las temperaturas de 425, 450, 475 y 500°C. La Tabla 3.2 presenta las condiciones iniciales de experimentación.

Muestra	Peso de $FeCl_2$	pH inicial	Temperatura	Aire	Agua
	<i>g</i>		$^{\circ}C$	$\frac{g}{min}$	$\frac{g}{min}$
IND1	1.076±0.001	12.57	404	0.154	1.003
IND2	1.049±0.001	11.95	426	0.154	1.003
IND3	1.016±0.001	11.86	452	0.154	1.003
IND4	1.006±0.001	12.69	476	0.154	1.003
IND5	1.015±0.001	12.35	503	0.154	1.003
DG1	1.019±0.001	12.47	400	0.154	1.003
DG2	1.031±0.001	12.53	425	0.154	1.003
DG3	1.032±0.001	12.20	450	0.154	1.003
DG4	1.000±0.001	12.19	477	0.154	1.003
DG5	1.024±0.001	12.35	506	0.154	1.003

Tabla 3.2: Condiciones experimentales iniciales para solución industrial y despojo galvánico

### 3.3 Caracterización de la hematita

La caracterización del producto se llevó a cabo por dos diferentes técnicas de análisis para determinar los compuestos y las posibles impurezas. Las técnicas utilizadas fueron:

- Difracción de rayos X
- Microscopio electrónico de barrido (MEB)
- Fluorescencia de rayos X

#### 3.3.1 Difracción de rayos X

Mediante esta técnica es posible descifrar o identificar cualitativamente los compuestos cristalinos (no amorfos) presentes en un sólido. Esta técnica se aplica para la identificación inmediata de las muestras obtenidas de la conversión.

##### Equipo

Se empleó un difractómetro de polvos marca SIEMENS D-5000, con radiación de Cu con monocromador de grafito y velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ . El programa empleado es el Difracc AT, version 3.3 Socabim Siemens 1993, base de datos PDF-2 utilizando el JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards), del ICDD (International Center for Diffraction Data 1999).

##### Preparación de la muestra

La muestra se redujo a un polvo fino y homogéneo utilizando un mortero de ágata, se montó en un porta muestras, el cual posee un pequeño hueco que se rellena uniformemente con la

muestra, y se coloca en el cilindro de difracción. Cada muestra permaneció analizándose por un espacio de 40 minutos, se desmontó y se procedió a ser interpretada en la computadora por medio del procesador Diffract AT. Este software produjo para cada muestra un conjunto de posibles compuestos cristalinos. Estos se seleccionaron en base a las intensidades de los picos en los ángulos coincidentes y en base a la composición química de la muestra, según los estándares.

### **3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La utilización de esta técnica nos provee de información acerca de la morfología así como de su composición química en la superficie de un material por medio de una análisis químico elemental con rayos X.

#### **Equipo**

La caracterización de las muestras se realiza con el equipo JOEL JSM - 5900LV, Scanning Electron Microscope con un rango de aumentos de X90-x300000, con un detector de rayos X de la marca Oxford, éste cuenta con un espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS), con él cual los rayos X son detectados por un detector semiconductor de Si(Li) colocado en un extremo del detector.

#### **Preparación de la muestra**

Para la preparación de la muestra se colocó un vaso de precipitado de 250 mL seco, con una pequeña cantidad de muestra, posteriormente se colocó en un ultrasonido para su disgregación durante 15 minutos, después se colocó un portamuestra con una cinta adherente

de grafito, y por medio de una bomba manual se introdujo una corriente de aire para que solo unas cuantas partículas de la muestra cayeran sobre el portamuestras. Por medio de un portamuestras se coloca dentro de la cámara de vacío del microscopio, con un vacío de 25 Pascales.

#### **Técnica fotográfica**

El voltaje de trabajo es de 20KV y una presión de 25 Pascales. En el software se hace la selección de la velocidad de barrido lenta para la toma de fotografía y la imagen se digitaliza y se observa en el monitor.

### **3.3.3 Fluorescencia de rayos X**

Mediante la utilización de esta técnica se pueden hacer análisis químicos cuantitativos así como semi-cuantitativos, realizando un barrido de todos los elementos metálicos y pesados.

#### **Equipo**

La caracterización de la muestra por fluorescencia se realizó en un equipo SIEMENS SRC 3000 Sequential X – ray Spectrometer el cual cuenta con los detectores de flujo y centelleo, con un ánodo de rodio.

#### **Preparación de la muestra**

La preparación de la muestra consistió en hacer una pastilla pesando 0.15 g de muestra y 0.015 g de cera, se mezclaron en un mortero de ágata. Posteriormente se pesaron una masa de 4 g de ácido bórico, la cual se puso en una charola dentro del compactador, se distribuyó

uniformemente sobre la charola, de un diámetro de 34mm, y se deposita la muestra, cuidando que quede centrada. las condiciones de prensado fueron durante un minuto a una presión constante de 25 ton.

## Capítulo 4

# Resultados y discusión de resultados

### 4.1 Predicciones termodinámicas

#### 4.1.1 Efecto de la temperatura

Con respecto a la reacción 3.1, los valores utilizados para el parámetro  $x$ , se tomaron de manera que se pudiera analizar el efecto de la cantidad de agua en la reacción. Los valores seleccionados fueron 2, 4 y 6. para cada uno de los valores de  $x$ , donde las reacciones fueron calculadas en el equilibrio por medio del programa FACT.

#### Entalpía

En la ilustración 4.1 muestra el efecto de la temperatura en la entalpía de sistema, calculada con el software FACT con un parámetro de  $x=6$  moles, en un rango de temperatura de 100 a 1000°C y una atm de presión.

Se observa que la entalpía crece a medida que aumenta la temperatura, éste aumento se

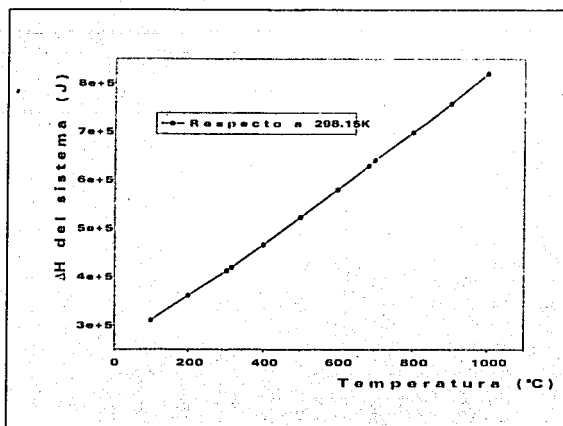


Figura 4.1: Entalpía del sistema en función de la temperatura

da de forma lineal con una pendiente positiva, en un rango de  $3.10e^5$  a  $8.20e^5$  J. La entalpía es el calor ganado o cedido a un sistema a una presión constante. Dado que la entalpía del sistema es positiva, es decir endotérmica, el comportamiento de éste es el de absorber energía, al aumentar la temperatura. La entalpía positiva indica que el  $\Delta H$  de los productos es mayor que el  $\Delta H$  de los reactivos. El comportamiento lineal que presenta se debe a que el  $C_p$  de reacción del sistema permanece constante.

### Energía libre

La ilustración 4.2 muestra el efecto de la temperatura en la energía libre del sistema (respecto a 298.15K), calculada con en el software FACT con un parámetro de  $X=6$  moles, en un intervalo de temperatura de 100 a 1000°C y una atmósfera de presión.



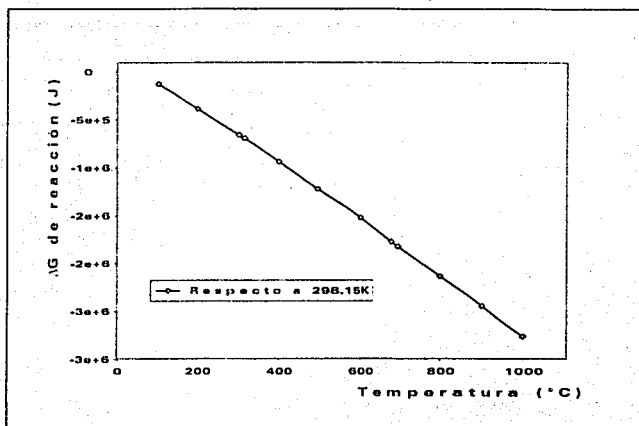


Figura 4.2: Energía libre de reacción del sistema en función de la temperatura

Se observa que el  $\Delta G_r$  es negativo, aumentando de forma lineal con una pendiente negativa al aumentar la temperatura, en un rango  $-1.24e^6$  a  $-2.76e^6$  J. La energía libre de reacción indica si la reacción es espontánea, el  $\Delta G$  de reacción del sistema es negativo, lo cual nos indica que la reacción se lleva de forma espontánea, como se observa en la ilustración 4.1 de la página 42 el  $\Delta H$  es positivo así como  $\Delta S$  que no se muestra. La termodinámica indica que si el  $\Delta H$  (entalpía) y el  $\Delta S$  (entropía) son positivos el  $\Delta G$  será positivo a temperaturas bajas y negativo a temperaturas altas, es decir que la reacción será no espontánea a temperaturas bajas pero se convierte en espontánea al elevar la temperatura.

### 4.1.2 Efecto del agua

En las ilustraciones 4.3 a 4.5 se muestra el efecto de la temperatura en el comportamiento de los números de moles de las especies obtenidas con un parámetro de 2, 4 y 6 moles de agua respectivamente, en un rango de temperatura de 100 a 700°C y una atmósfera de presión.

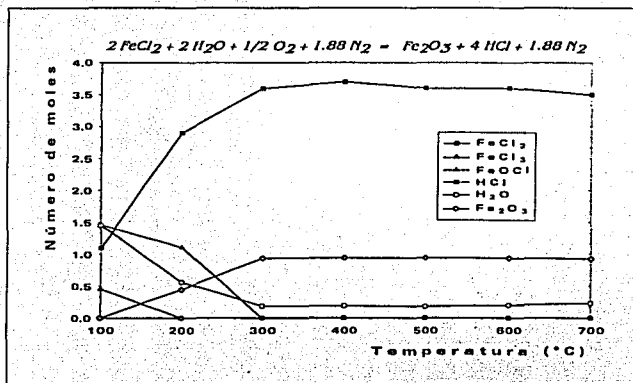


Figura 4.3: Moles de los componentes principales en función de la temperatura para dos moles de agua iniciales

Se observó que a una temperatura de 100°C la formación de las especies como el FeCl<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub>, es nula. La especie FeOCl ya no se formó a una temperatura de 200°C. Las moles de agua resultante también tienden a disminuir de 4 a 2 moles permaneciendo constante en un rango de temperatura de 200 a 700°C.

En cambio el número de moles de las especies HCl y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empieza a aumentar permaneciendo constantes en un rango de temperatura de 200 a 700 °C. Siendo posible obtener hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), teniendo 4 moles de agua y en rangos de temperatura de 300 a 700°C

además de obtener agua.

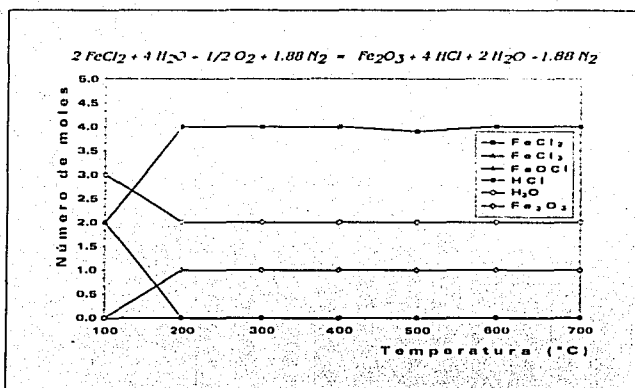


Figura 4.4: Moles de los componentes principales en función de la temperatura para cuatro moles de agua iniciales

Para un parámetro de 6 moles de agua, como se muestra en la ilustración 4.5 las especies como el  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , ya no se producen. Con respecto al  $\text{FeOCl}$ , la formación de éste disminuye hasta hacerse casi cero en un rango de temperatura de  $200^\circ\text{C}$  y permaneciendo constante hasta los  $700^\circ\text{C}$ . Las moles de agua también disminuyen de 6 a 4 a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , al igual que las otras tres especies permanecen constantes hasta los  $700^\circ\text{C}$ .

Las moles de especies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{HCl}$  se incrementan en un rango de  $200^\circ\text{C}$  y permanecen constante hasta los  $700^\circ\text{C}$ , así que también es posible obtener hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con una relación de 6 moles de agua, con rango de temperatura de  $200$  a  $700^\circ\text{C}$ .

Analizando las tres ilustraciones (4.3 a 4.5) se observa que a rangos de temperatura de  $400^\circ\text{C}$  los cloruros se descomponen en presencia del agua, formando hematita y cloruro de

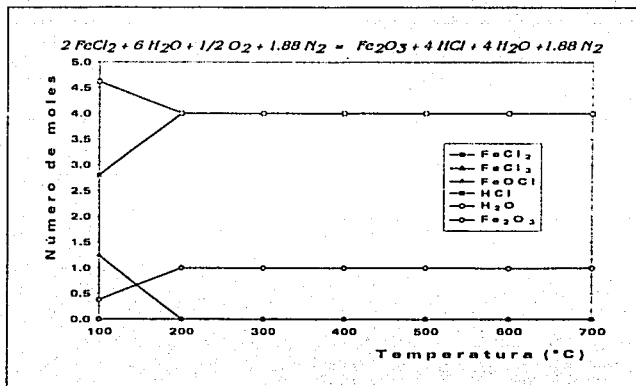


Figura 4.5: Moles de los componentes principales en función de la temperatura para seis moles de agua iniciales

hidrógeno. Como se puede apreciar, la cantidad de moles de agua al inicio tienen un efecto sobre las moles de los productos, dependiendo de la temperatura de reacción, observándose que estequiometrías de 4 o más moles de agua por cada 2 moles de cloruro ferroso son indicadas para asegurar la formación de hematita.

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos del efecto de la temperatura y de las moles de agua inicial en la reacción.

Como se puede observar el rango de temperatura adecuados es de 400 a 500°C. La adición de agua de 6 moles o más son también recomendables. En la ilustración 4.5 junto con la Tabla 4.1 se puede observar, que para un parámetro de 2 moles la formación de FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeOCl y el H<sub>2</sub>O es nula o casi cero excepto para el agua, que aunque disminuye no llega a cero a partir de una temperatura de 300°C, permaneciendo constante hasta un rango de

700°C. En el caso del HCl y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se observa que el número de moles empieza a aumentar y permanecen constantes en un rango de temperatura de 300 a 700°C. Así que es posible obtener hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), teniendo 2 moles de agua y en rangos de temperatura de 300 a 700°C.

En la ilustración 4.6 muestra el efecto de la temperatura en el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  y HCl para un parámetro de  $x=8$ , en un rango de temperatura de 100 a 1000°C y una atmósfera de presión.

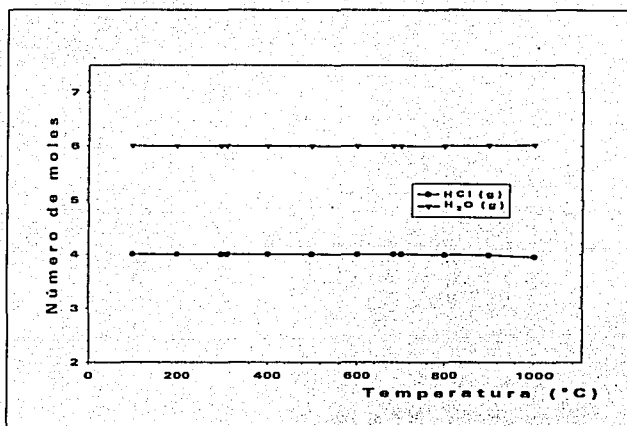


Figura 4.6: Número de moles del agua y cloruro de hidrógeno para un parámetro de  $x=8$ , en un intervalo de temperatura de 100 a 1000°C

En la ilustración 4.6 se observa que las moles de vapor de agua, así como la de cloruro de hidrógeno permanecen constantes en un intervalo de 100 a 700°C, pasando esta temperatura se observa una ligera disminución en la producción de cloruro de hidrógeno, en cambio el

vapor de agua tiene un ligero aumento, esto es para una estequiometría de 8 moles de agua.

### 4.1.3 Especies indeseables

Las especies no deseables también se consideran para ver como se puede evitar su generación.

La ilustración 4.7 muestra el efecto de la temperatura sobre el número de moles de las especies indeseables más abundantes usando 6 moles de agua, en un intervalo de temperatura de 100 a 1000°C y una atmósfera de presión.

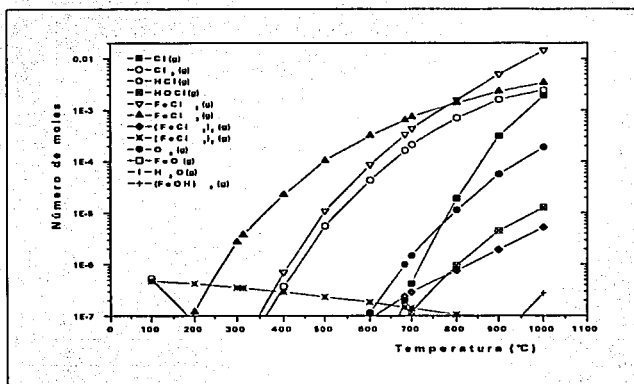
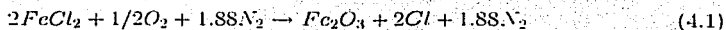


Figura 4.7: Número de moles de las especies que se forman en un intervalo de temperaturas de 100 a 1000°C

En la ilustración 4.7 se ve que a temperaturas por arriba de 700°C, el cloruro férrico así como el cloruro ferroso son estables, siendo la cantidad formada considerable. Dado que su presencia es indeseable porque ambos son volátiles, es claro que se debe usar una temperatura baja.

## Cloro gaseoso

Se sabe que el exceso de aire o la ausencia de  $H_2O$  en el sistema generaría la formación de cloro gaseoso, favoreciendo la reacción de formación de hematita ( $Fe_2O_3$ ):



Pero esta reacción no es deseable por que el cloro es una agente oxidante, el cual es inaceptable en un sistema reductor como despojo galvánico. En la ilustración 4.8 muestra la predicción de la formación de  $Cl_2(g)$ .

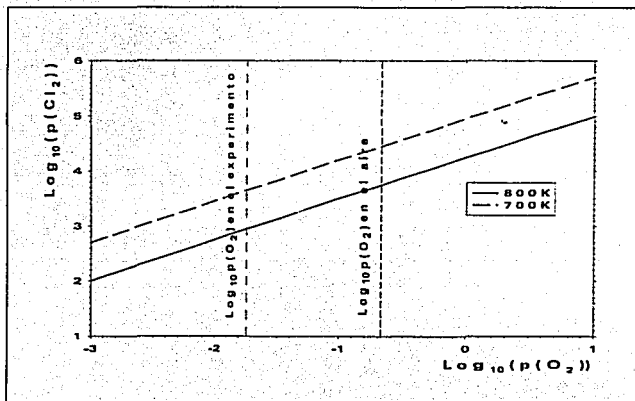


Figura 4.8: Presión parcial de cloro en función de la presión parcial de oxígeno

Las ilustraciones 4.8 muestra que termodinámicamente la producción de cloro gaseoso se puede llevar acabo a una atmósfera en una intervalo de temperatura de 700 a 800 K, observándose que a temperaturas altas como 800 K la presión parcial del cloro gaseoso

disminuye como se muestra en la ilustración 4.8 , lo cual indica que la ausencia de agua afecta críticamente a nuestro sistema. Las líneas verticales punteadas sobre el eje de la presión parcial de oxígeno indican la presión parcial de oxígeno en el aire y la usada en el experimento. La formación de cloro gaseoso debe evitarse ya que es dañino por ser un agente oxidante, siendo peligroso ya que irrita las vías respiratorias y a los ojos.

### Cloruro de hidrógeno

Para analizar el efecto de la  $p(\text{H}_2\text{O})$  y la  $p(\text{O}_2)$  se construyeron las siguientes figuras que muestran el efecto de estas variables sobre la  $p(\text{HCl})$  en el sistema. En la ilustración 4.9 y 4.10 que muestra a la presión parcial del HCl como una función de las presiones parciales del  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  para dos diferentes temperaturas 700 y 800 K.

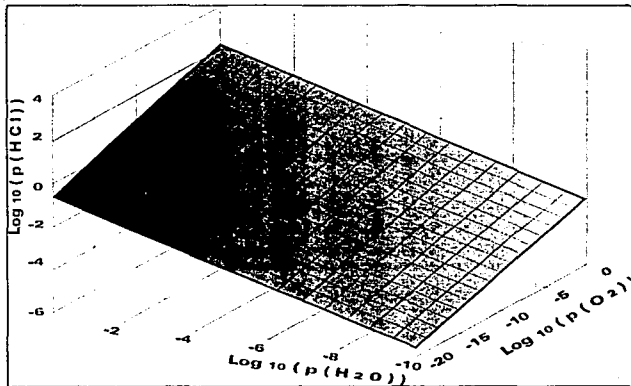


Figura 4.9: Presión parcial del cloruro de hidrógeno en función de las presiones parciales de agua y oxígeno, a 700°K



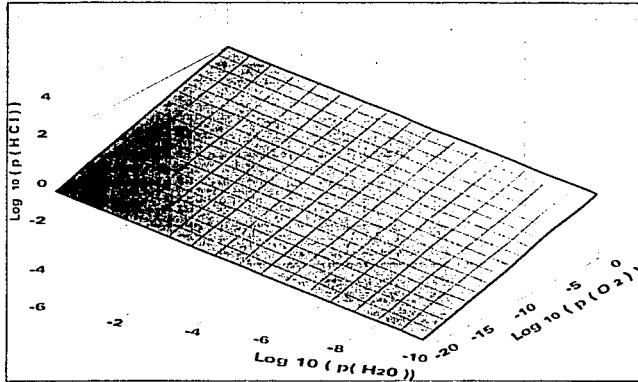


Figura 4.10: Presión parcial del cloruro de hidrógeno en función de las presiones parciales de agua y oxígeno, a  $800\text{ K}$

En estas ilustraciones 4.9 y 4.10 se ve que aumentando las presiones parciales del oxígeno y agua la formación de ácido clorhídrico se incrementa a  $700\text{ K}$  y a  $800\text{ K}$ . Se observa también que la temperatura no afecta considerablemente a la formación de ácido clorhídrico, en este caso para  $700\text{ K}$  a  $800\text{ K}$ , pero la formación de ácido clorhídrico disminuye levemente haciéndose casi imperceptible al aumentar la temperatura. Por lo que se concluye que ambos componentes se deben alimentar al reactor y aumentando simultáneamente.

#### 4.1.4 Diagrama de predominancia

A continuación se presentan los resultados de la elaboración del diagrama de predominancia para las especies Fe-Cl-O-H, ilustración 4.11.

En el diagrama de predominancia trazado (ilustración 4.11) muestra las especies forma-

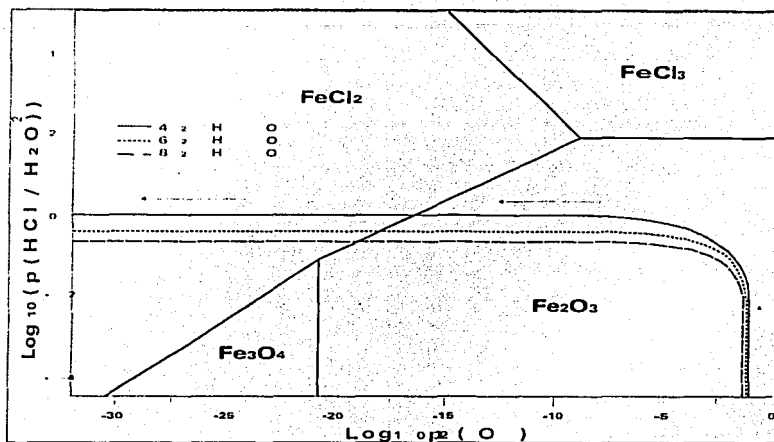


Figura 4.11: Diagrama de predominancia del sistema Fe, Cl, O y H, a 427°C

das como óxidos y cloruros, así como las condiciones y su predominio en el sistema como fases condensada pura a 427°C (700 K). Se muestran también las posibles trayectorias de conversión a diferentes cantidades de agua con las líneas discontinuas y flechas.

De la Ilustración 4.11. Se observa que el cloruro ferroso coexiste con la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), dependiendo de la presione parcial del oxígeno así como la relación de presiones parciales del ácido clorhídrico y agua. Mediante este diagrama se puede observar que un exceso de aire favorece la formación de hematita, mientras que una alta relación de ácido clorhídrico, tiende a favorecer la formación de cloruros. Por lo que teóricamente se podría producir cualquiera de éstos óxidos.

Sobre este diagrama se trazaron las trayectorias de reacción (variación de la composición del gas), las cuales se muestran como líneas discontinuas. A partir de la ubicación de estas

trayectorias, se puede concluir que la fase estable en el sistema será la hematita. Esto es motivado por que la fase gaseosa entrante en el reactor hace que el sólido estable sea la hematita. Solo si el sistema fuera "batch" el oxígeno se podría consumir permitiendo la obtención de magnetita. Si el contenido de humedad es muy bajo los cloruros se volverán estables. Incluso, si se aumenta el potencial de oxígeno, con baja humedad, el cloruro férrico tendera a formarse. Por lo tanto estas condiciones se evitaran manteniendo una adecuada relación de  $H_2O$  a aire. Así que, una mezclas gaseosas con un exceso de vapor de agua respecto al aire, como las que se muestran en la ilustración 4.11, son las adecuadas para garantizar que el sólido más estable que se forme sea la hematita ( $Fe_2O_3$ ).

Por la tendencia indicada por las trayectorias es evidente que un exceso de agua será favorable. Sin embargo no se debe adicionar demasiada agua para minimizar el consumo de energía en la evaporación del agua. Aunque parte del calor contenido se puede recuperar condensando los gases de reacción.

## 4.2 Cinética de la conversión

Los resultados durante la experimentación con cristales industriales y los de despojo galvánico, se pueden dividir en la obtención de la cinética de conversión a hematita ( $Fe_2O_3$ ) y ácido clorhídrico (HCl) como subproducto y la caracterización del producto.

Por medio de las graficas obtenidas de la neutralización del cloruro de hidrógeno contenido en los gases de reacción con la potasa, se siguió la cinética de la reacción. Mediante la técnica del rectángulo [4] se localizó el tiempo y el punto de equivalencia en cada una de las graficas. Dado que las graficas que se obtuvieron para las diferentes pruebas fueron similares. Sólo se

muestra la primera, la cual fue obtenida a 400°C

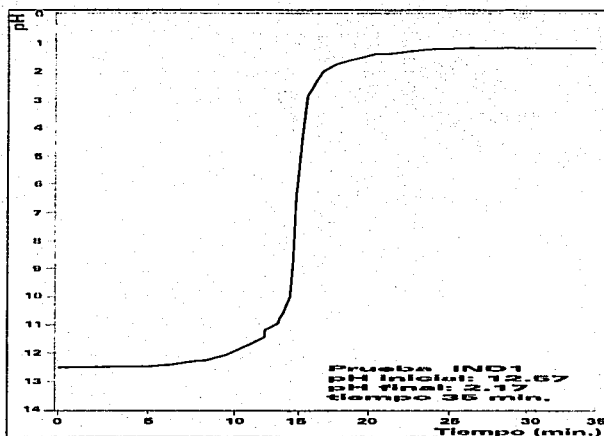


Figura 4.12: Gráfica del efecto del tiempo sobre el pH medido en la columna de absorción durante la neutralización de HCl emanado por la reacción a 400°C

La ilustración 4.13 corresponde a la prueba con cristales del despojo galvánico a 400°C, En esta gráfica se muestran los trazos realizados para la obtención del punto y tiempo de equivalencia. Los resultados de estos tiempos se reportan en la Tabla 4.2y 4.3.

A continuación se presenta la Tabla 4.2 con los resultados obtenidos por los cristales sintéticos y de despojo galvánico.

En esta tabla se presentan las condiciones iniciales: (como el peso del cloruro ferroso y las moles correspondientes a este), se muestran también el número de moles y la concentración de la potasa, el volumen de la solución colocada en la columna de absorción, y el pH inicial. Los pesos de los cristales de cloruro ferroso varían. Aunque se trato de pesar un gramo,

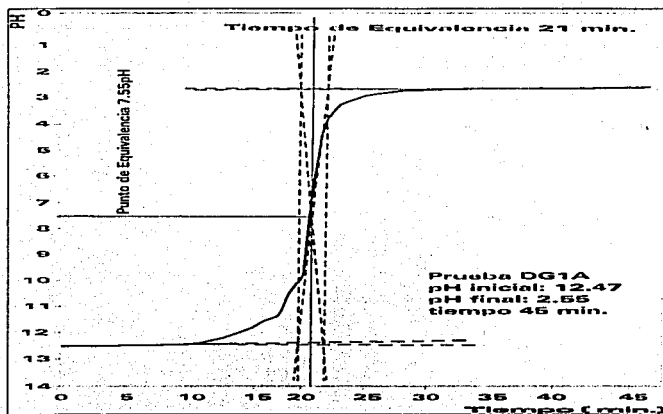


Figura 4.13: Gráfica de titulación de HCl con potasa (KOH), cristales de despojo galvánico a 400°C, mostrando el punto y el tiempo de equivalencia.

fue difícil ajustar el peso debido al tamaño y peso de cada cristal, además de que no era conveniente tener a los cristales expuesto a la atmósfera por mucho tiempo ya que este se oxida rápidamente a cloruro férrico.

Los cristales de cloruro ferroso obtenidos por el proceso de despojo galvánico son mas uniformes en su peso y forma que los obtenidos de forma sintética con la solución industrial, el promedio de cristales utilizados fueron 3 para los de despojo galvánico, y de forma de aglomerado o maclas para los cristales sintéticos.

Se sabe que los cristales eran efectivamente de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  por su color y por que uno de ellos fue sometido a un profundo análisis termogravimetrico que indicó su contenido de agua.

Un factor importante es la cristalización del cloruro ferroso, ya que por ser un compuesto inestable al medio ambiente su manipulación se complica. Se intento mantener la solución al vacío mientras cristalizaba, para evitar su oxidación a cloruro ferrico, lo cual se logró casi totalmente ya que la solución se tornaba un color más verdoso con el paso de los días, indicación de se encontraba una parte del cloruro ferroso oxidado, como cloruro ferrico que es de color rojizo.

Los cristales obtenidos de la solución industrial presentaban un color verde, y sólo algunos se presentaron como cristales individuales ya que la mayoría se encontró en forma de maclas, a diferencia de los cristales de despojo galvánico su color era azul agua e individuales, pero su tamaño era variado. Los cristales se dejaron en el seno de la solución por espacio de dos días alcanzando un tamaño aproximado de 6 x 6 mm, en ambos casos, después de algunos días de realizadas las pruebas se observaron los cristales y no se presentaron cambios en el tamaño, pero si en el color de la solución la cual se observaba más oscura.

Con la diferencia de tamaño ya mencionado anteriormente, también se encuentra asociado a una variación en el peso de estos, ya que no llegaron a pesar mas de 0.400 g para los cristales individuales, y alrededor de 0.300 g para las maclas. Debido ha esta diversidad de pesos en los cristales y a su inestabilidad en el medio ambiente se vio limitado el proceso de pesado, teniendo pesos mayores a un gramo que era la cantidad establecida, como se muestra en la Tabla 4.3.

La Tabla 4.3 muestra el pH y el tiempo de arranque, este se tomó de las graficas, teniendo como referencia el punto donde se observó el comienzo del cambio de pH. Esta variable se puede asociar al inicio de la reacción de conversión. Los puntos y tiempos de equivalencia se leyeron de las gráficas, como se muestra en la ilustración 4.13, por medio de la tecnica

del rectángulo. Se muestran el peso de la hematita y el número de moles de esta, el pH final, el cual se tomo hasta que no se observó cambio en éste, se muestra la temperatura promedio de cada prueba, y el % de reacción. el cual es obtenido al dividir las moles de cloruro ferroso entre la potasa equivalente a HCl que reaccionó, donde se puede ver que el % de piroconversión se encuentra en un rango de 85 al 90% para los cristales sintéticos, mientras que para los de despojo galvánico se encuentran en un rango del 89 al 91%.

Con estos tiempos y la fracción convertida se procedió a determinar el mecanismo controlante de sistema, utilizando las ecuaciones de difusión en una placa, cilindro, esfera y en partículas pequeñas.

Para determinar el mecanismo controlante se procedió a elaborar la Tabla 4.4. Asumiendo los mecanismos controlantes y las geometrías y usando las ecuaciones aplicables a partículas con capa de producto dada por Levenspiel[17], se calcularon los tiempos de conversión total. Reconociendo que un proceso suele estar controlado por él o los mecanismos cuyo tiempo de conversión total es más grande, se estima conservadoramente el tiempo de conversión total de cada corrida como la suma de las dos mayores para la esfera.

Por los resultados obtenidos para las pruebas realizadas con cristales industriales el mecanismo controlante se encuentra muy probablemente regido por el modelo de capa de producto y reacción química para una esfera. Al igual que las pruebas con cristales de despojo galvánico, estos mismos mecanismos son los controlantes, por lo que se puede afirmar que el proceso de piroconversión se encuentra controlado por la difusión en la capa del producto y la reacción química.

La ultima columna que corresponde al tiempo total de piroconversión, es la suma de los tiempos de los dos modelos de mecanismos controlantes, observándose que los tiempos de

conversión para los cristales del despojo galvánico son ligeramente mayores. Considerando los tiempos para alcanzar alrededor del 90% de conversión y los tiempos totales se ve que no son grandes y que por lo tanto el tiempo residencia de alrededor de una hora o menor es lo que conservadoramente se requeriría en un reactor industrial.

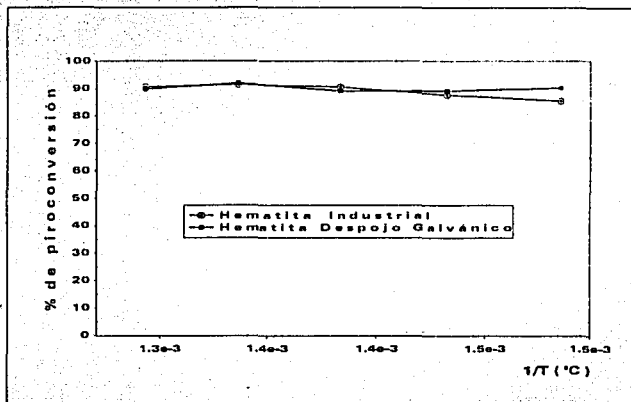


Figura 4.14: Porcentaje de piroconversión en función del inverso de la temperatura para los cristales sintéticos y despojo galvánico

En la ilustración 4.14 muestra el porcentaje de piroconversión de los cristales de cloruro ferroso industrial y despojo galvánico a Hematita contra el inverso de la temperatura. Se observa que para las pruebas con los dos tipos de cristales se encuentran en el mismo rango del 90%, es decir una conversión elevada.

Se observa que el % de piroconversión para los cristales industrial disminuye al elevar la temperatura, mientras que para los cristales de despojo galvánico se mantienen constante.

Por lo que se puede observar de los resultados obtenidos es posible obtener hematita por



el proceso de piroconversión. Sin embargo, el seguimiento de la cinética de la reacción no fue eficiente, ya que al condensarse una parte del gas en el extremo de la salida del reactor, se produjeron gotas de ácido las cuales tardaban en descender hasta el seno de la solución neutralizante, lo cual se veía reflejado en el cambio de pH unos minutos después, evitando que el sistema fuera sensible al progreso de la reacción. Un factor por el cual no se obtuvieron los resultados deseados fue por la técnica utilizada al medir o seguir la cinética de la reacción, la cual fue poco sensible en el proceso, y esto se ve reflejado en los tiempos de reacción, y esto es debido a la forma que se realizó la captación de los gases a la salida del reactor, y como se menciono anteriormente en el empaquetado de la columna de absorción.

Otro punto crítico que afectó el seguimiento de la cinética fue el empaquetado de la columna de absorción, ya que dependiendo de esto, las burbujas de gas podían tomar diferentes caminos, en ocasiones pasando sobre o cerca del bulbo del electrodo, produciendo cambios drásticos en el pH.

En algunas ocasiones debido al empaquetado las burbujas del gas subían muy lentamente ocasionando que el pH cambiara uniformemente, y en otras lo hacían demasiado rápido produciéndose oscilaciones erráticas.

En un experimento en el cual se agotó el suministro de agua, se observó que durante el proceso de conversión en ausencia de agua se producía un gas amarillento en el interior del reactor, y por medio del análisis termodinámico ahora se predice que se trató de cloro gaseoso.

## 4.3 Caracterización de la hematita

### 4.3.1 Difracción de rayos X

A continuación se muestra en la ilustración 4.15 el difractograma obtenido por la difracción de rayos X del polvo de hematita a 400°C.

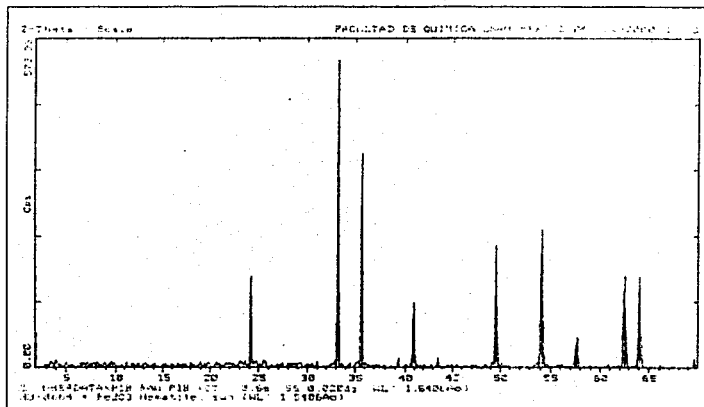


Figura 4.15: Difractograma de difracción de rayos x para el polvo de hematita obtenida de la experimentación a 400°C

El patrón muestra los picos característicos en la difracción de rayos x en la hematita, estos picos fueron comparados con el estándar del software del equipo de difracción. La longitud de onda así como la intensidad de difracción son característico de cada compuesto, por lo que dos compuestos no pueden presentar los mismos picos, como se observa las líneas (estándar del software de hematita) coinciden con los ángulos e intensidades de difracción del producto obtenido, por lo que se concluye que es hematita.

### 4.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La fotografía que a continuación se presenta son de la hematita obtenida por piroconversión de los cristales de cloruro ferroso extraídos de la solución industrial y de despojo galvánico a las diferentes temperaturas. Se muestran también los espectros generados por el detector junto con el análisis realizado.

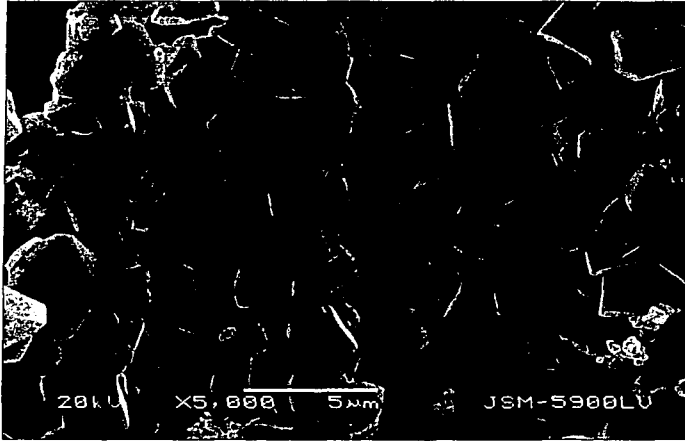


Figura 4.16: Hematita a 5000X obtenida a 475°C, solución despojo galvánico

Como se ve en la ilustración 4.16 empieza a haber una tendencia a la homogenización en el tamaño y forma de los cristales, se observa una forma más definida en sus formas y tamaños de éstos. El tamaño promedio de los cristales es de 3.5  $\mu\text{m}$ .

Como se puede ver en el apéndice A se obtuvieron distribuciones de tamaños de cristales de Hematita en cada una de las muestras, acentuándose más esta diferencia para la prueba a 400°C (ilustración A.1 y A.6). Conforme se aumentó la temperatura de conversión, se dió

una ligera tendencia a disminución del tamaño de partícula así como a su homogenización. Sin embargo, se presentan formas menos definidas al menos a 5000X.

La Hematita presenta un sistema cristalino hexagonal, con ángulos de  $120^\circ$ . Principalmente en las ilustraciones A.6, A.7, 4.16 se puede apreciar más detalladamente que los ángulos entre las caras son de  $120^\circ$ , cabe recordar que el sistema cristalino hexagonal tiene diferentes formas de presentarse, en algunos cristales se observa que los ángulos son de  $90^\circ$ , esto se puede provenir del cloruro ferroso tetra-hidratado ya que este presenta un sistema cristalino monoclinico.[15 ] ver pagina14.

Por medio de la comparación entre la formación de los cristales obtenidos y los sistemas cristalinos de la Hematita, se ve claramente que es hematita lo que se obtuvo mediante la piroconversión del cloruro ferroso. De forma general comparando los resultados con respecto a las imágenes obtenidas por medio del microscopio electrónico de barrido de la Hematita proveniente de los cristales de cloruro ferroso industrial y de despojo galvánico se puede observar que la hematita proveniente de los cristales industriales tienen un tamaño y forma irregular, mientras que la hematita obtenida por despojo galvánico se presenta de forma y tamaño más constante, observándose maclas de cristales para ambos casos.

Dado la relevancia de impurezas como el azufre, fósforo, o cloro, se obtuvieron los espectros EDS para determinar la presencia de éstas y otras impurezas relevantes para la utilización de una hematita en la industria siderúrgica

El espectros EDS obtenidos de la muestras IND1A y DG2B se presentan en la ilustraciones 4.17 y 4.18 mostrando indicios de presencia de cloro, oxígeno, carbón, aluminio, silicio, manganeso, hierro, cobre y azufre.

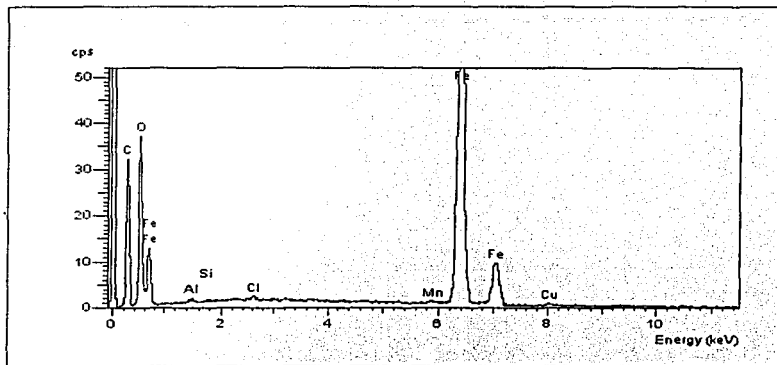


Figura 4.17: Espectros EDS de Microscopio Electrónico de Barrido para Hematita con los solución industrial

La presencia del carbón en 4.17 y 4.18 se debe a la cinta adhesiva (de carbón) la cual se utilizó para fijar las partículas de polvo de la muestra. Además no se puede tener carbón ya que las condiciones oxidantes del sistema evitarían la incorporación de éste. Se observa un ligero pico de Cl en ambos espectros, lo cual indica su presencia en las muestras y esto puede deberse a que las conversiones obtenidas no fueron del 100%, como se muestran en la Tabla 4.3. Las concentraciones de Al, Si, Mn, Cu, y el S en la ilustración 4.18 son casi imperceptibles y éstos pueden provenir de la chatarra utilizada para la reducción del cloruro férrico o de la solución misma que se utilizó para la cristalización, ya que proviene de la industria. Es normal que el acero contenga cantidades residuales de Al, Si, y Mn. En el espectro 4.18 el azufre podría provenir de los ácidos utilizados en el proceso de despojo galvánico.

El sistema de análisis EDS involucra "software" que permite expresar la concentración

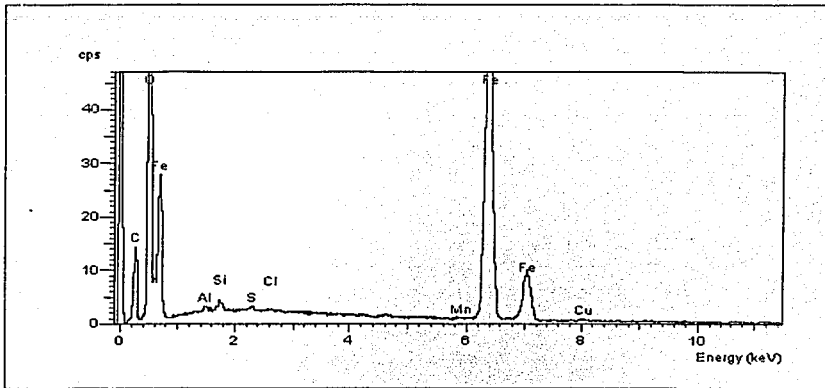


Figura 4.18: Espectros EDS de Microscopio Electrónico de Barrido para Hematita con los solución despojo galvánico

de los elementos en función de sus óxidos. El análisis químico se realiza con el método cuantitativo ZAF, analizando los elementos combinados con oxígeno y con un sistema de resolución de 62 eV. La Tabla 4.5 muestra la composición obtenida por EDS expresada como óxidos.

Se observa que el principal componente encontrado es la Hematita en un rango de 96 al 99%, y el elemento que se encontró en menor concentración es el azufre con un rango de 0.01 a 0.35% de  $\text{SO}_3$ .

Los cristales de cloruro sintético provienen de una solución industrial, que fue obtenida mediante el decapado de aceros y alambrrn. Esto quizá puede explicar la presencia de elementos como el sodio, aluminio, silicio, manganeso, cobre y azufre.

El cobre (Cu) también podría provenir de las pruebas preliminares realizadas con un

serpentín de cobre, el cual al sufrir una reacción de óxido- reducción por el contacto con el fuego del mechero Bunsen y el vapor, por lo cual pudo haberse volatilizado contaminando la pared de lana mineral que separa la cámara de precalentamiento con la de conversión y posteriormente a las muestras.

El contenido de azufre (S) en las muestras de hematita es de 0.02% (la prueba con mayor contenido), el cual es superior al del estándar de Hematita, el cual contiene 0.003%. Esta concentración posiblemente no sea real y se verificará con un segundo método de análisis.

### 4.3.3 Fluorescencia de rayos - X

A continuación se presentan en la Tabla 4.6 los resultados del análisis químico realizado por fluorescencia de rayos X:

Los elementos encontrados en las muestras fueron Si, Al, Ca, K, P, Fe, Cl, S, se observa que por medio de fluorescencia se encontraron elementos como calcio, potasio, fósforo, cloro, los cuales no se detectaron con el análisis de microscopio electrónico de barrido, estos resultados provienen de un análisis semi-cuantitativo, ya que no se contaba con una mayor cantidad disponible para realizar el análisis cuantitativo.

Se puede observar que el Fe, el cual se presenta en forma de Hematita, se encuentra en un rango de 99.6 a 99.8% y el Cl, el cual es el elemento con mayor presencia en la muestra, se encuentra en un rango de 0.1 a 0.3 %

Comparando con los análisis realizados con el microscopio electrónico de barrido los contenidos de los elementos son 10 veces menores que los obtenidos por la técnica de fluorescencia. La presencia del S y el P afecta los resultados esperados, pero el contenido de Fe

aun es mayor que el hierro en la hematita siderúrgica.

Se realizó un análisis cualitativo a las muestras de hematita para detectar elementos y concentraciones. La Tabla 4.7 muestra el análisis cualitativo a las muestras de manera general.

En forma general, la composición de las impurezas aunque son las mismas en ambas muestras industrial y despojo galvánico, se observa una mayor concentración en la hematita industrial, al menos en Mn y Ca.



T °C	H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	FeOHCl	HCl	H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Comentarios
	inicial		final					
	moles							
100	2	4.7E-7	0.452	1.458	1.1	1.45	0.000	<i>FeCl<sub>2(s)</sub>, FeCl<sub>3(s)</sub>, FeOCl<sub>(s)</sub></i>
	4	6.3E-7	0.0	2.0	2.0	3.00	0.000	<i>FeCl<sub>2(s)</sub>, FeOCl<sub>(s)</sub></i>
	6	6.5E-7	0.0	1.243	2.8	4.62	0.379	
200	2	3.0E-4	0.0	1.106	2.9	0.56	0.446	<i>FeCl<sub>2(s)</sub>, FeOCl<sub>(s)</sub></i>
	4	1.5E-4	0.0	0.0	4.0	2.00	0.999	
	6	1.1E-6	0.0	0.0	4.0	4.00	1.000	
300	2	5.6E-3	0.0	0.0	3.6	0.19	0.937	<i>FeCl<sub>2(s)</sub></i>
	4	4.2E-6	0.0	0.0	4.0	2.00	1.000	
	6	2.9E-7	0.0	0.0	4.0	4.00	1.000	
400	2	3.0E-3	0.0	0.0	3.7	0.19	0.940	Estequiometría aceptable
	4	0	0.0	0.0	4.0	2.00	1.000	
	6	0	0.0	0.0	4.0	4.00	1.000	
500	2	1.4E-3	0.0	0.0	3.6	0.18	0.940	Estequiometría no aceptable
	4	0	0.0	0.0	3.9	2.00	0.999	
	6	0	0.0	0.0	4.0	4.00	1.000	Estequiometría aceptable
600	2	0	0.452	1.458	1.1	0.20	0.936	Se forman diversos compuestos conteniendo
	4	0	0.0	2.0	2.0	2.00	0.999	
	6	0	0.0	1.243	2.8	4.00	0.999	
700	2	0	0.0	1.106	2.9	0.23	0.924	H, Cl, y Fe, además de los cloruros de fierro gaseoso
	4	1.3E-3	0.0	0.0	4.0	2.00	0.997	
	6	6.4E-4	0.0	0.0	4.0	4.00	0.999	

Prueba	FeCl <sub>2</sub>		HCl	KOH		volumen	pH
	iniciales						
	g	mol	mol	mol	M	L	
IND1	1.076	5.079E-3	1.016E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	12.57
IND2	1.049	4.951E-3	9.903E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	11.95
IND3	1.016	4.796E-3	9.592E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	11.86
IND4	1.006	4.748E-3	9.497E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	12.69
IND5	1.015	4.791E-3	9.582E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	12.35
DG1	1.019	4.810E-3	9.620E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	12.47
DG2	1.031	4.866E-3	9.733E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	12.35
DG3	1.032	4.871E-3	9.743E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	12.20
DG4	1.000	4.720E-3	9.441E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	12.19
DG5	1.024	4.833E-3	9.667E-3	8.68E-3	0.0217	0.400	12.35

Tabla 4.2: Resultados de la corrida con solución industrial y despojo galvánico

Prueba	pH	P. E.	pH	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T. E.	T. I.	T	% de
	inicial	pH	final	g	mol	min	min	°C	reacción
IND1	12.40	6.90	2.17	0.302	1.679E-3	15	6	404	85.44
IND2	11.85	7.10	2.08	0.368	2.046E-3	17	6.3	426	87.64
IND3	11.70	7.10	1.85	0.370	2.057E-3	9	4	452	90.49
IND4	12.65	8.00	2.15	0.378	2.101E-3	13	6	476	91.38
IND5	12.10	7.00	2.45	0.360	2.001E-3	16	5	500	90.57
DG1	12.30	7.55	2.55	0.393	2.184E-3	21	10	400	90.22
DG2	12.10	7.35	2.15	0.376	2.090E-3	12	8	425	89.17
DG3	12.10	7.50	2.20	0.401	2.229E-3	22	8.3	450	89.08
DG4	12.00	7.50	1.90	0.390	2.168E-3	21	5	475	91.93
DG5	12.25	7.35	2.15	0.405	2.251E-3	12	5	500	89.78

Tabla 4.3: Resultados de las corridas con solución industrial y despojo galvánico

Prueba	Placa plana			Cilindro			Esfera			Tiempo de Conversión
	Film	Prod	Reac	Film	Prod	Reac	Film	Prod	Reac	total
IND1	17.6	20.5	17.6	17.6	26.1	24.3	17.6	43.2	21.9	65.1
IND2	19.4	22.1	19.4	19.4	27.5	26.2	19.4	43.4	23.8	67.2
IND3	9.9	11.0	9.9	9.9	13.2	13.0	9.9	19.6	11.9	31.5
IND4	14.2	15.6	14.2	14.2	18.5	18.4	14.2	26.9	16.9	43.8
IND5	17.7	19.5	17.7	17.7	23.4	23.1	17.7	34.7	21.1	55.8
DG1	23.3	25.8	23.3	23.3	31.1	30.6	23.3	46.4	27.9	74.3
DG2	13.5	15.1	13.5	13.5	18.4	17.9	13.5	28.2	16.3	44.5
DG3	24.7	27.7	24.7	24.7	33.9	32.9	24.7	51.9	29.9	81.8
SG4	22.8	24.8	22.8	22.8	29.3	29.3	22.8	42.1	26.9	69.0
DG5	13.4	14.9	13.4	13.4	18.1	17.6	13.4	27.2	16.1	43.3

Tabla 4.4: Tiempo de conversión total calculado asumiendo las geometrías y mecanismos indicados para la conversión de solución industrial y despojo galvánico

Prueba	Solución industrial					Solución despojo galvánico				
	IND1	IND2	IND3	IND4	IND5	DG1	DG2	DG3	DG4	DG5
Óxidos										
% $Al_2O_3$	0.33	0.33	0.22	0.42	0.37	0.66	0.50	0.50	0.26	0.02
% $SiO_2$	0.04	0.10	0.08	0.02	0.11	0.79	0.07	0.20	0.13	0.18
% $MnO$	0.42	0.51	0.38	0.29	0.48	1.77	0.55	0.31	0.13	0.26
% $Fe_2O_3$	98.34	97.63	98.12	98.26	98.07	96.36	98.21	98.21	99.15	99.06
% $CuO$	0.63	0.55	0.59	0.51	0.51	0.00	0.56	0.55	0.14	0.35
% $SO_3$	0.00	0.01	0.02	0.00	0.10	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.76	99.80	99.81	99.88	99.88	99.94	99.88	99.81	99.81	99.87

Tabla 4.5: Resultado del análisis químico realizado en el Microscopio Electrónico de Barrido para la solución industrial y despojo galvánico

Prueba	%Si	%Al	%Ca	%K	%P	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Cl	%S	Total
IND1	0.253	0.0688	0.0409	0.0488	0.0501	99.3	0.139	0.0762	100
IND2	0.055	0.029	0.0375	0.0	0.0292	99.6	0.294	0.0	100
IND3	0.0	0.0276	0.0	0.0	0.0	99.7	0.293	0.0	100
IND4	0.045	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	0.216	0.0286	100
IND5	0.0481	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	0.197	0.0264	100
DG1	0.0506	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	0.259	0.0	100
DG2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.334	99.6	0.337	0.0329	100
DG3	0.453	0.0258	0.0	0.0	0.0	99.5	0.375	0.0298	100
DG4	0.558	0.0	0.0	0.0	0.0	99.8	0.160	0.0	100
DG5	0.0606	0.0269	0.0	0.0	0.0	99.6	0.326	0.0	100

Tabla 4.6: Resultados del análisis químico por fluorescencia de solución industrial y despojo galvánico

Mayores %	Menores (0.1%)	Trazas (0.01%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	Cu, Cr, Ni, Ca, Cl, S, P, Si, Al, Mg (ID)

Tabla 4.7: Análisis cualitativo general

## Capítulo 5

### Conclusiones

- Los tiempos de conversión para un 90% de hematita se encuentra entre 30 a 65 minutos para los cristales industriales y 40 a 80 minutos para los cristales de despojo galvánico.
- La técnica experimental utilizada no fue muy sensible a la respuesta del sistema por lo que el tiempo de conversión total estimada es de alrededor de una hora son muy conservadores.
- Los mecanismos controlantes del proceso son probablemente la difusión (del agua, cloruro de hidrógeno u oxígeno) a través de la capa de hematita que se forma en la superficie del cristal del cloruro ferroso y la reacción química que la origina.

Falta

Página

7 | 4 |



## Capítulo 6

### Bibliografía

1. J. A. Barrera G., A. Ortega R., B. Hernández M. y A. Ingalls C., and T. J. O'Keefe. Galvanic stripping to prevent the jarosite production in the zinc extraction industry. Sep. Sci.
2. M. S. Moats and T. J. O'Keefe. Optimization of ferric ion reduction in di-ethylhexyl phosphoric acid by separate galvanic stripping. Sep. Sci.
3. J. A. Barrera G., A. Ortega R., B. Hernández M. y A. Ingalls C. Despojo galvánico de hierro para la hidrometalurgia del zinc. Sep. Sci.
4. J. A. Barrera G., A. Ortega R., B. Hernández M. y A. Ingalls C., C. A. Suárez R. Piroconversión del cloruro ferroso a hemátita como una alternativa al proceso de la jarosita. XXI Simposio Nacional de Siderurgia. Instituto Tecnológico de Morelia. 2000.p15-1 - 15-9.
5. J. A. Barrera G., A. Ortega R., B. Hernández M. y A. Ingalls C., C. A. Suárez R..

- L. Soto C. Estudio del despojo galvánico para la posible sustitución del proceso de la jarosita en la obtención hidrometalúrgica del zinc. Memorias del XI congreso internacional de metalurgia, Avances en metalurgia 2001, Hermosillo, Sonora, México 2001. p178-185.
6. S. E. James, J. L. Watson and J. Peter. Zinc production a survey of existing smelters and refineries. Lead-Zinc 2000 edited by J.E.Dutrizac, J.A. González, D. H. Henke, S. E. James and A.H. Siegmund. TMS, 2000. p205-225.
  7. L. I. Rosato and M.J. Agnew. Iron disposal options at Canadian electrolytic zinc. Lead - Zinc 2000 edited by J.E.Dutrizac, J.A. González, D. H. Henke, S. E. James and A.H. Siegmund. TMS, 2000. p77-89.
  8. J. Antonio Barrera Godfnez and T. J. O'Keefe. A continuous flow evaluation of the galvanic stripping proces. Sep. Sci. 34 (12) p 2395-2405.
  9. J. A. Barrera G., A. Ortega R., B. Hernández M. y A. Ingalls C. Galvanic Stripping: Review of an emerging technology for iron removal. Manuscrito para publicación 2000.
  10. Harold f. Walton, Principios y métodos de análisis químicos. Segunda edición, Editorial Reverte Mexicana S.A.
  11. Clifton E. Menloan, Robert M. Kiser, Problemas y experimentos en análisis instrumental. Primera edición en español 1973, Editorial Reverte Mexicana S.A.
  12. N.L. Piret. Dr A.E. Melin. Impact of environmental issues on iron removal process evolution in electroytic zinc production.

13. Willard Lincoln Roberts, George Robert Rapp, Jr., Julius Weber. Editorial Litton Encyclopedia of Minerals Educational Publishing, Inc 1974.
14. R.W.M.D Eye, M.Sc., Ph.D., A.R.I.C. E. Wair, M.A., D.Phil. X-Ray Powder Photography in inorganic chemistry. Editorial London Butterworths scientific, 1960.
15. Martin Prinz, George Harlow and Joseph Peters, Guide to rocks y minerals The American Museum of Natural History. Editorial Simon y Schuster's, 1978. A28, p509-530, Alemania, 1996.
16. Günter G. Graf Zinc. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Completely Revised Edition, Vol.
17. Octave Levenspiel. Chemical reaction engineering an introduction to the design of chemical reactions Editorial John Wiley and sons. Inc 1962

Falta

Página

7 | 8 |

# Apéndice A

## Fotografías

A continuación se muestran las fotografías de las muestras de hematita obtenidas a diferentes temperaturas y a partir de cloruro ferroso industrial o producido por el despojo galvánico.



Figura A.1: Hematita a 5000X obtenida a 400°C, solución industrial



Figura A.2: Hematita a 5000X obtenida a 425°C, solución industrial

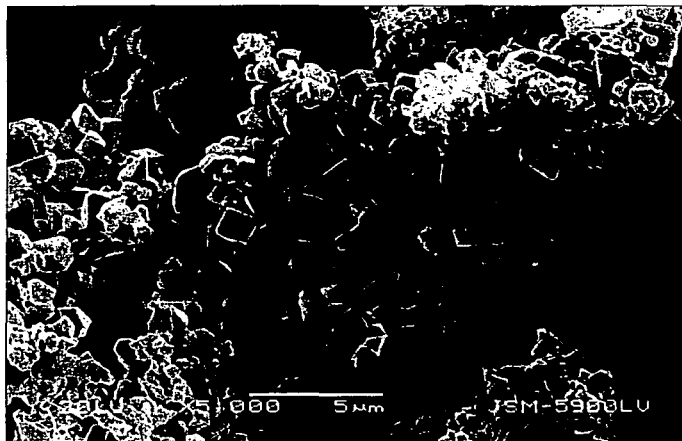


Figura A.3: Hematita a 5000X obtenida a 450°C, solución industrial

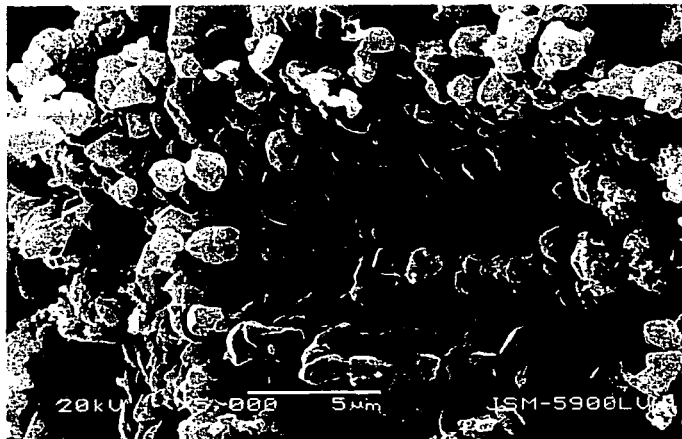


Figura A.4: Hematita a 5000X obtenida a 475°C, solución industrial



Figura A.5: Hematita a 5000X obtenida a 450°C, solución industrial

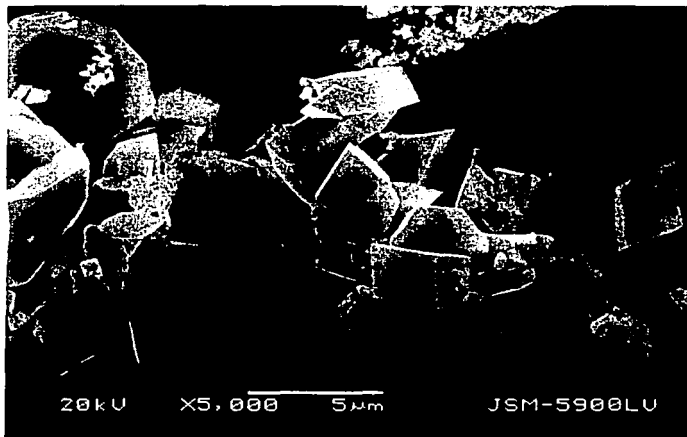


Figura A.6: Hematita a 5000X obtenida a 400°C, solución despojo galvánico

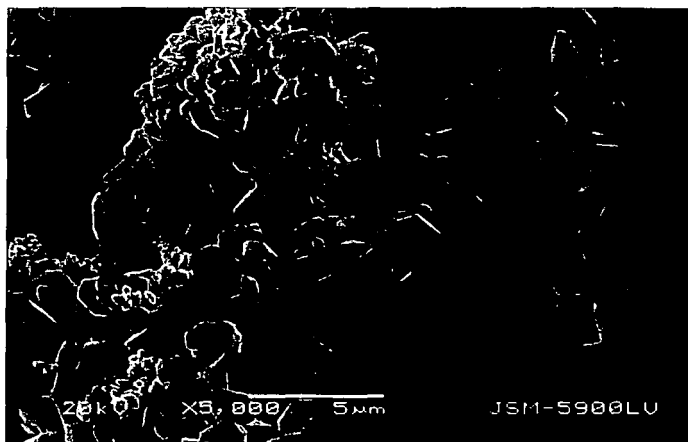


Figura A.7: Hematita a 5000X obtenida a 425°C, solución despojo galvánico



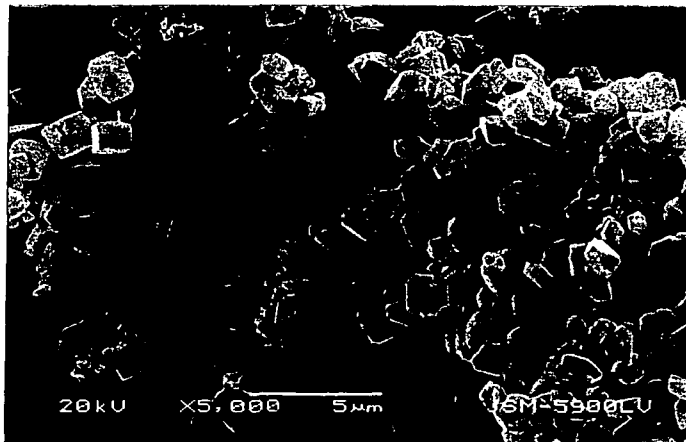


Figura A.8: Hematita a 5000X obtenida a 450°C, solución despojo galvánico

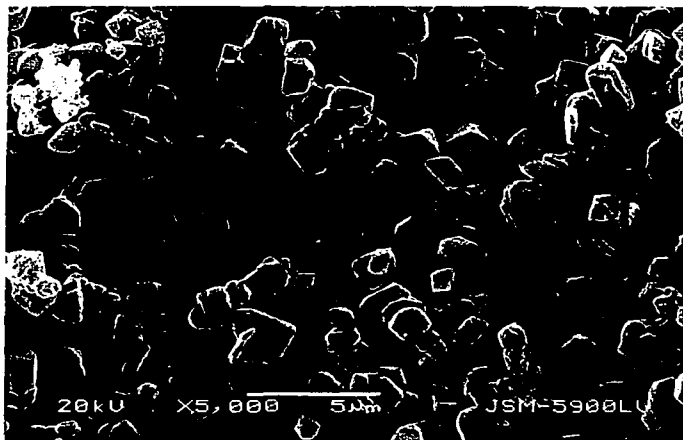


Figura A.9: Hematita a 5000X obtenida a 500°C, solución despojo galvánico