

FISICO-QUIMICA METALURGICA

VOLATILIZACIÓN DE ELEMENTOS

Clase 11

Prof. Dr. Leandro Voisin A.

Soluciones Multicomponentes (Parámetro de Interacción, ε)

- Las soluciones complejas o multicomponentes son aquellas en donde existe un solvente base y 2 o más solutos en solución,
- El Equilibrio termodinámico y la distribución de cada soluto en sistemas heterogéneos estará determinado por el efecto propio de dicho elemento y por la presencia de los otros solutos que afectan las fuerzas interatómicas en el sistema.
- Si consideramos un sistema ternario compuesto por 2 solutos X e Y disueltos en un solvente. γ_X será función de la concentración de ambos solutos, es decir:

$$\gamma_X = \gamma_X^X + \gamma_X^Y$$

- Si consideramos un sistema ternario compuesto por 2 solutos X e Y disueltos en un solvente. γ_X sera función de la concentración de ambos solutos, es decir:

$$\gamma_X = \gamma_X^X + \gamma_X^Y$$

donde:

γ_X^X es el coef. de actividad para X a una concentración específica en la solución binaria del solvente con el elemento X .

γ_X es el coef. de actividad para X a la misma concentración de X en la solución ternaria.

γ_X^Y es una medida del efecto de Y sobre γ_X en la solución.

- Se ha determinado que con un bajo nivel de error γ_X^Y es una función logarítmica de la concentración de Y e independiente de la concentración de X y puede ser expresada de la siguiente forma:

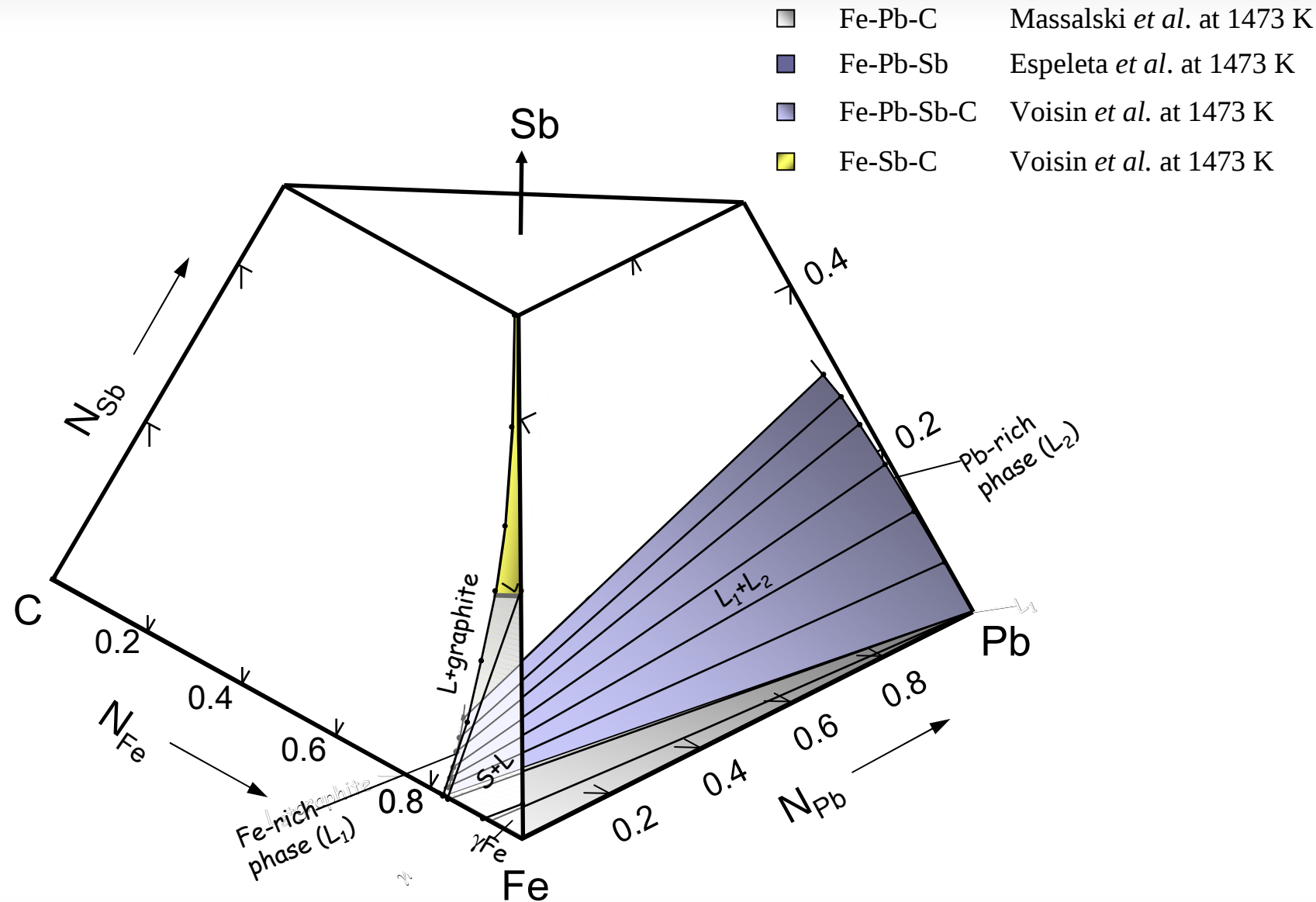
donde:

$$\frac{\partial \ln \gamma_X^Y}{\partial N_Y} = \epsilon_X^Y$$

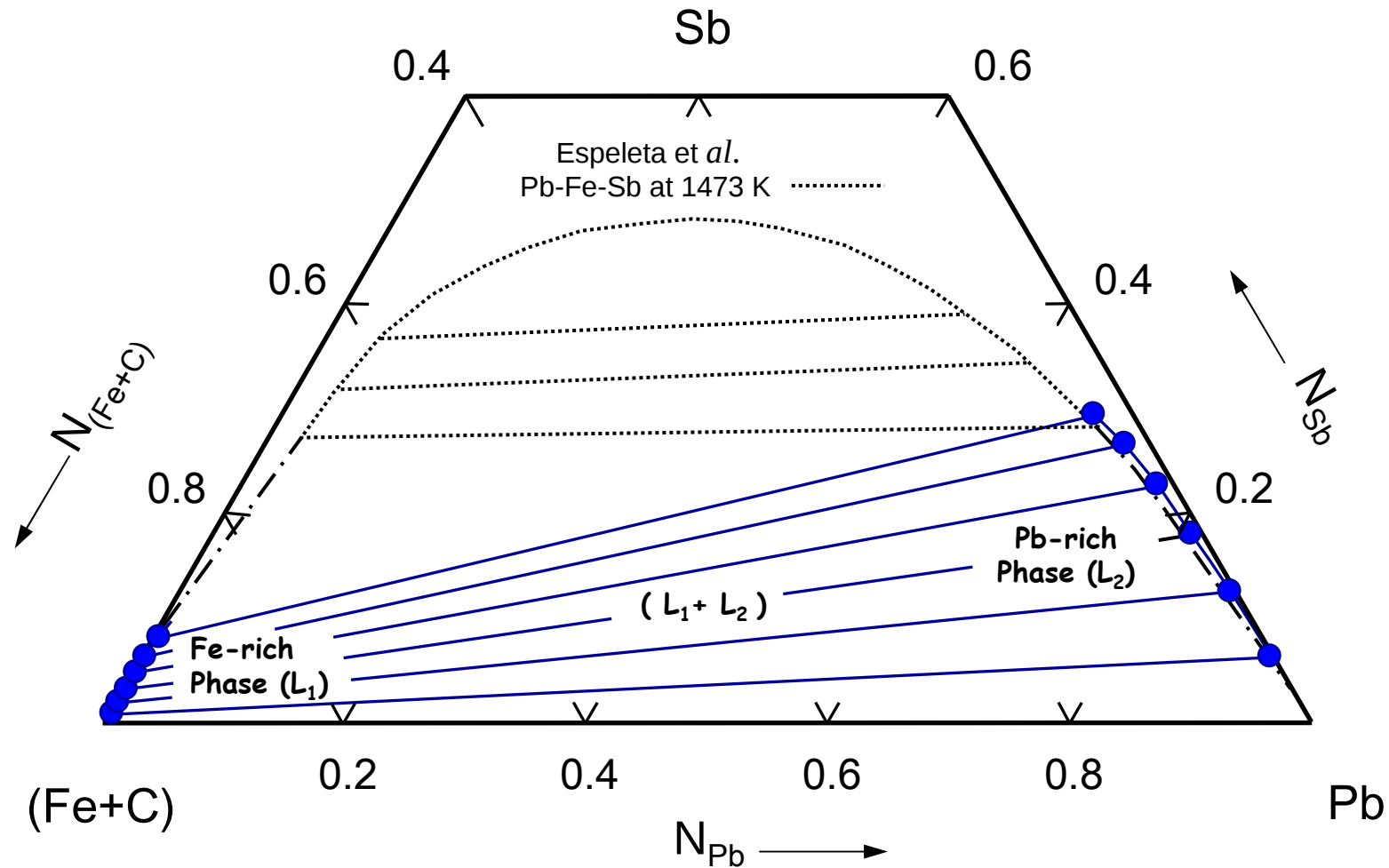
ϵ_X^X se conoce como parámetro de interacción de Y sobre X..

- Considerando una expansión de Taylor podremos entonces describir el coeficiente de actividad de un soluto en una solución ternaria como una función polinomial:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X &= \ln \gamma_X^o + N_X \cdot \epsilon_X^X + N_Y \cdot \epsilon_X^Y \dots \\ &\dots + N_X^2 \cdot \rho_X^X + N_Y^2 \cdot \rho_X^Y + N_X N_Y \rho_X^{(X,Y)} \end{aligned}$$

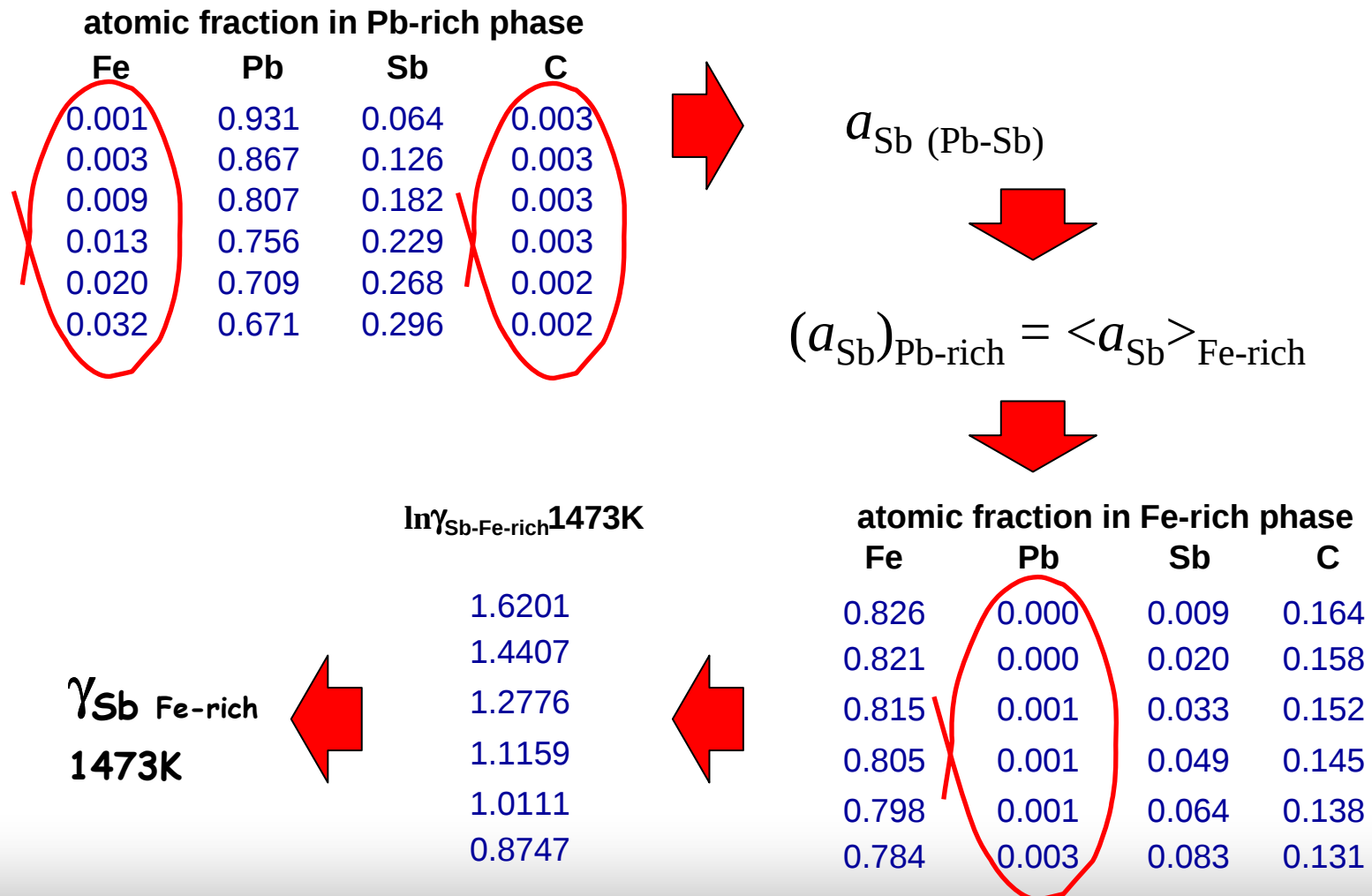


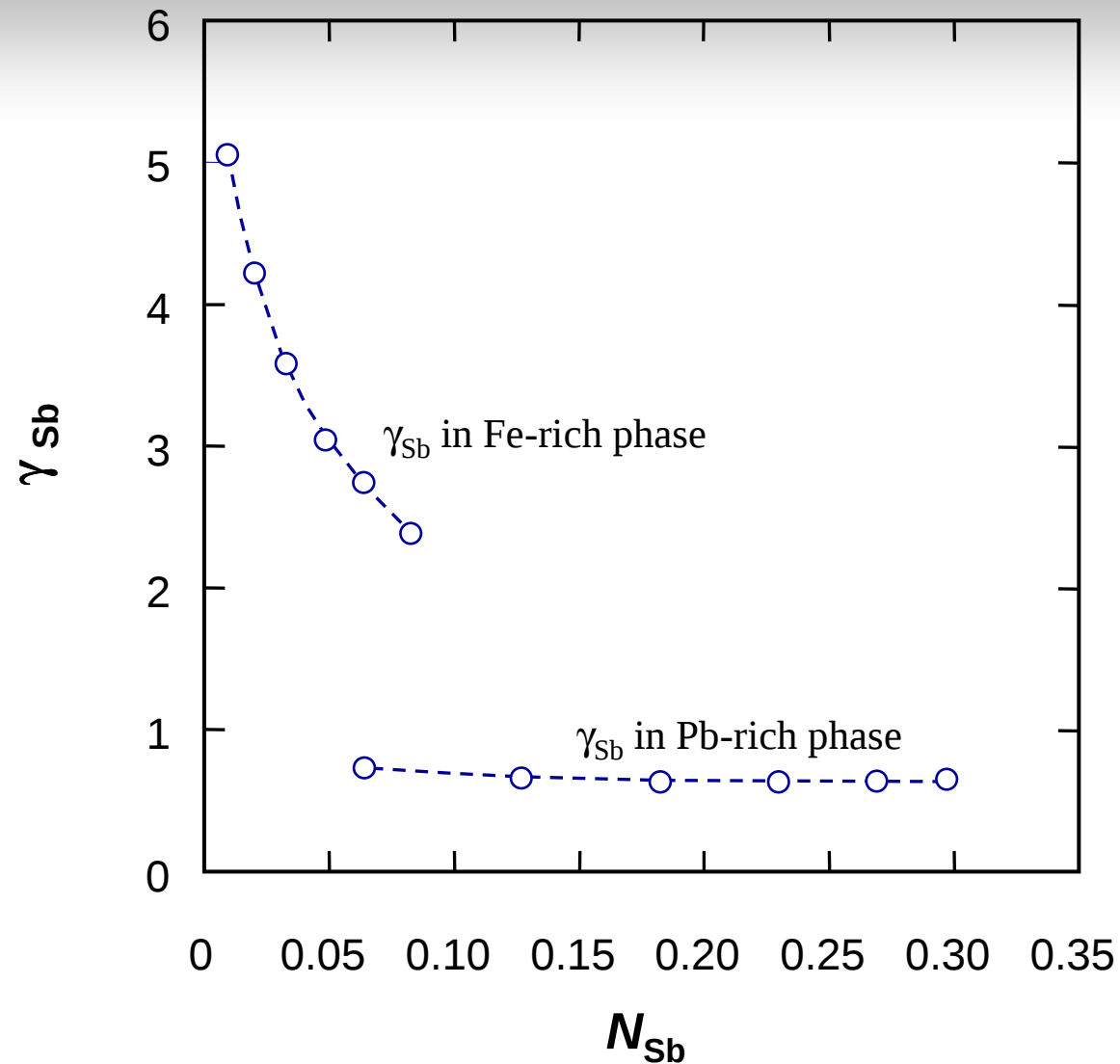
Phase relations in the Fe-Pb-Sb-C quaternary system at 1473 K



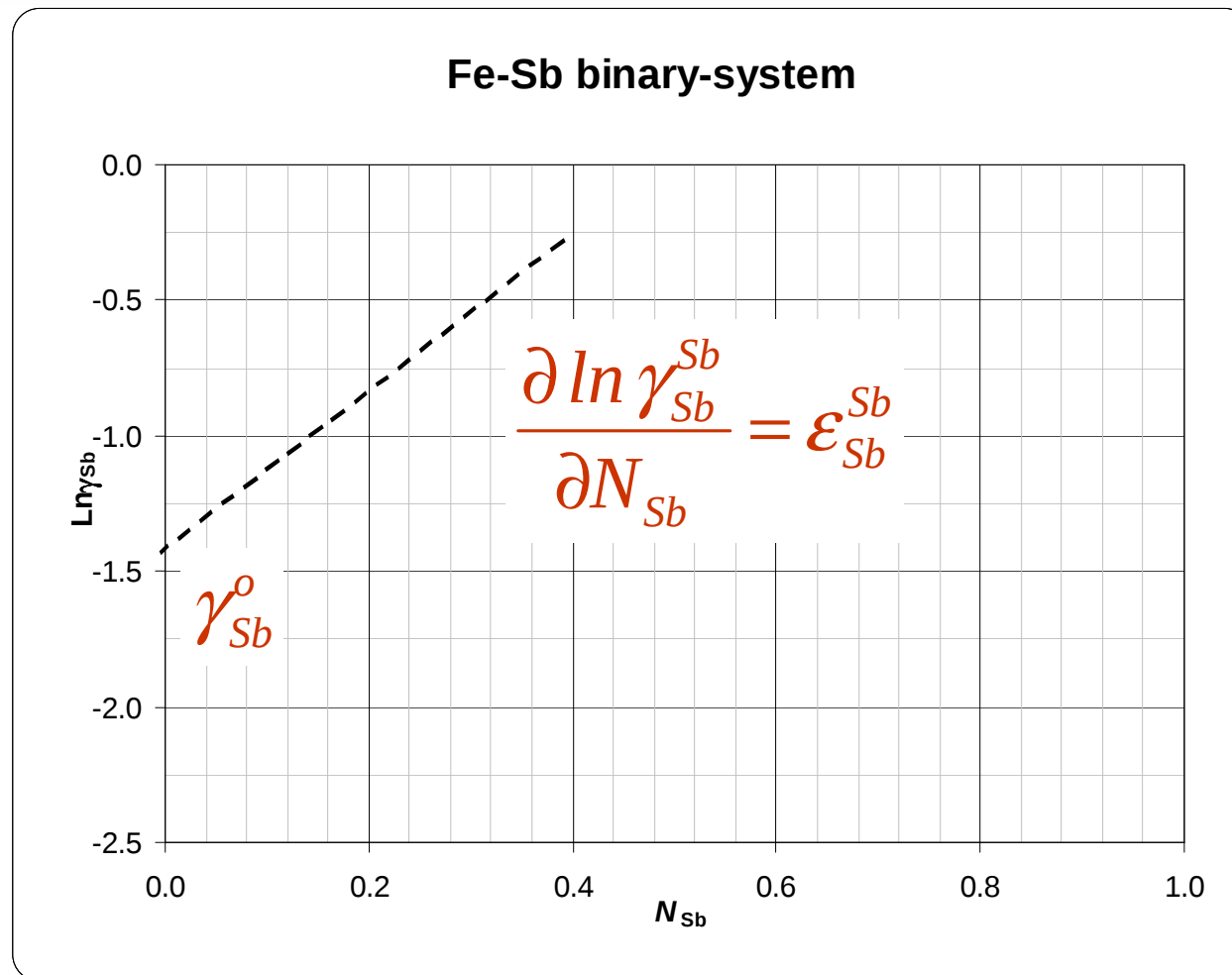
Phase relations in the Pb-(Fe+C)-Sb pseudo ternary system at 1473 K

Determination of γ_{Sb} at the phase boundaries in the miscibility gap of the Fe-Pb-Sb system saturated with carbon at 1473 K





Activity coefficient of antimony at the phase boundaries in the miscibility gap of the Fe-Pb-Sb system saturated with carbon at 1473 K (standard state : pure liquid Sb)



Activity coefficient of antimony in Fe-Sb binary system at 1473 K
(standard state : pure liquid Sb)

Determination of ε_X^C in the Fe-X-C ternary system Fe: solvent, X,C: solutes

a) Wagner's formalism

$$\ln \gamma_X = \varepsilon_X^X N_X + \varepsilon_X^C N_C + \rho_X^X N_X^2 + \rho_X^C N_C^2 + \dots$$

$$\dots + \rho_X^{(X,C)} N_X N_C + \ln \gamma_X^0$$

b) Darken's quadratic formalism

$$\ln \gamma_X = -2\alpha_{\text{Fe-X}} N_X + (\alpha_{\text{X-C}} - \alpha_{\text{Fe-X}} - \alpha_{\text{Fe-C}}) N_C + \alpha_{\text{Fe-X}} N_X^2 + \dots$$

$$\dots + \alpha_{\text{Fe-C}} N_C^2 + (\alpha_{\text{Fe-X}} + \alpha_{\text{Fe-C}} - \alpha_{\text{X-C}}) N_X N_C + \ln \gamma_X^0$$

Relationship with Wagner's 1st and 2nd order interaction coefficients

$$\varepsilon_X^X = -2\alpha_{\text{Fe-X}}$$

$$\varepsilon_X^C = (\alpha_{\text{X-C}} - \alpha_{\text{Fe-X}} - \alpha_{\text{Fe-C}})$$

$$\rho_X^X = \alpha_{\text{Fe-X}}$$

$$\rho_X^C = \alpha_{\text{Fe-C}}$$

$$\rho_X^{(X,C)} = (\alpha_{\text{Fe-X}} + \alpha_{\text{Fe-C}} - \alpha_{\text{X-C}})$$

Determination of ε_{Sb}^C in the Fe-Sb-C ternary system at 1473 K

Fe: solvent, Sb,C: solutes

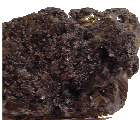
lineal formalism		quadratic formalism			
$\ln \gamma_{Sb}^0$	-1.4	$\ln \gamma_{Sb}^0$	-1.4	ρ_{Sb}^{Sb}	-1.5
ε_{Sb}^{Sb}	3.0	ε_{Sb}^{Sb}	3.0	ρ_{Sb}^C	-5.4
ε_{Sb}^C	17.0	ε_{Sb}^C	18.6	$\rho_{Sb}^{(Sb,C)}$	-18.6
STD.DEV.	1.0	STD.DEV.	0.6		

Raoultian activity coefficient of antimony in the Fe-Sb system saturated with carbon (the reference of activity is pure liquid) at 1473K is expressed by the following equations:

$$\ln \gamma_{Sb} = -1.4 + 3.0 N_{Sb} + 18.6 N_C - 1.5 N_{Sb}^2 - 5.4 N_C^2 - 18.6 N_{Sb} N_C$$

Volatilización de elementos (Recuperación y eliminación)

Minerales predominantes de arsénico

	Mineral	Formula química	% másico de As	Gravedad específica	Dureza
	Arsenolita	As_2O_3	75.74	3.7~3.72	1~2
	Realgar	AsS	70.03	3.56	1~2
	Oropimente	As_2S_3	60.91	3.4~3.5	1.5~2
	Arsenopirita	FeAsS	46.01	6.0~6.2	5~6
	Enargita	Cu_3AsS_4	19.03	4.36~4.55	3~4

- *Abundancia en la corteza terrestre: 2 ppm ($5 \cdot 10^{-4}$ %) (52^{vo}).*
- *En la litósfera los minerales dominantes de As son del tipo $M(II)AsS$ con (M(II): Fe, Ni o Co) siendo el más común y la principal fuente económica la arsenopirita ($FeAsS$)*
- *Otros sulfuros importantes son la enargíta (Cu_3AsS_4), el oropimente (As_2S_3) y el realgar (AsS), estos últimos son tóxicos y reactivos.*
- *Otras fuentes importantes son los arseniuros (-III) de MB tales como la cobaltita ($CoAsS$) y la skuterudita ($CoAs_3$).*

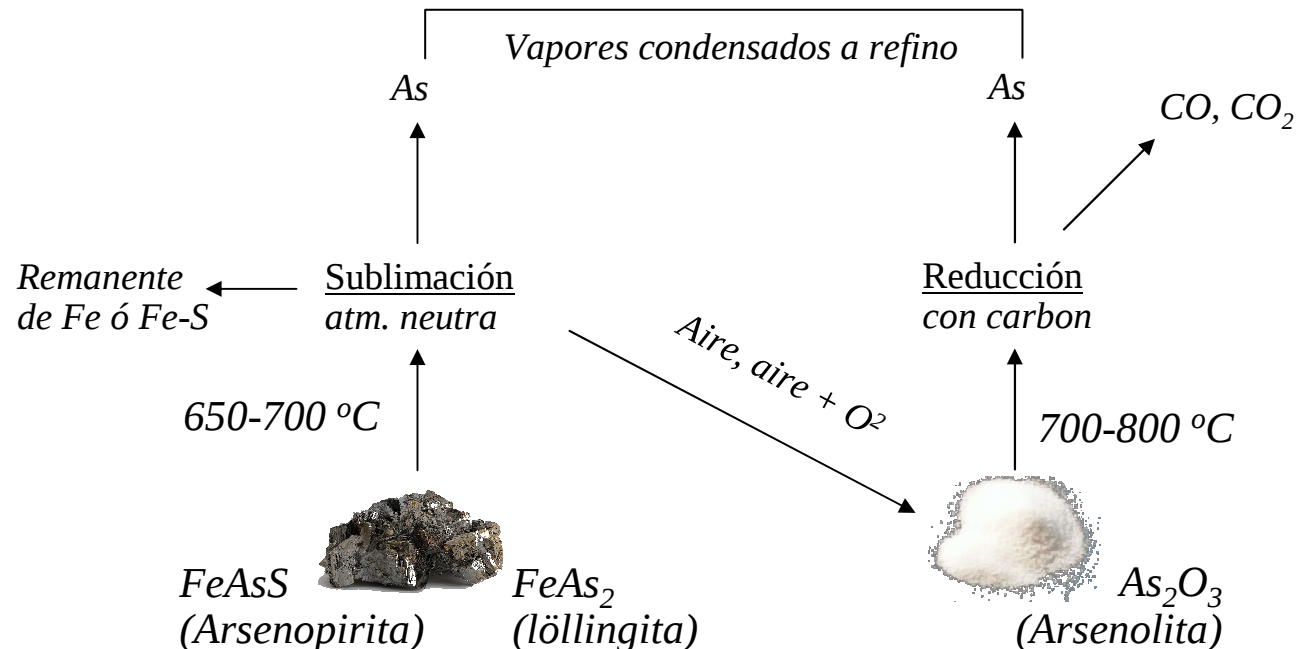
- En los arseniatos (+V) predominan los óxidos tales como la minetita $(\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl})$ y la eritrina $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, y raramente los arseniatos (+III) AsO_3^{3-} en reemplazo de los (+V), AsO_4^{3-} .
- También se encuentra As en formas orgánicas. Cenizas volcánicas, minerales de As meteorizados, aguas subterráneas, comidas, aguas, suelos y aire.

Producción mundial de As_2O_3 [Mton]

	2002	2003	2004	2005	2006	% 2006
Bélgica	1000	1000	1000	1000	1000	1.7
Chile	8000	8000	8000	11500	11500	19.4
China	40000	40000	30000	30000	30000	50.7
Francia	1000	1000	1000	1000	1000	1.7
Maruecos	-	-	-	6900	6900	11.7
Kazakistan	1500	1500	1500	1500	1500	2.5
México	1946	2000	1800	1650	1300	2.2
Perú	2970	3000	3500	3600	3500	5.9
Rusia	1500	1500	1500	1500	1500	2.5
Otros	1184	900	1200	790	1000	1.7
TOTAL	59100	58900	49500	59400	59200	100

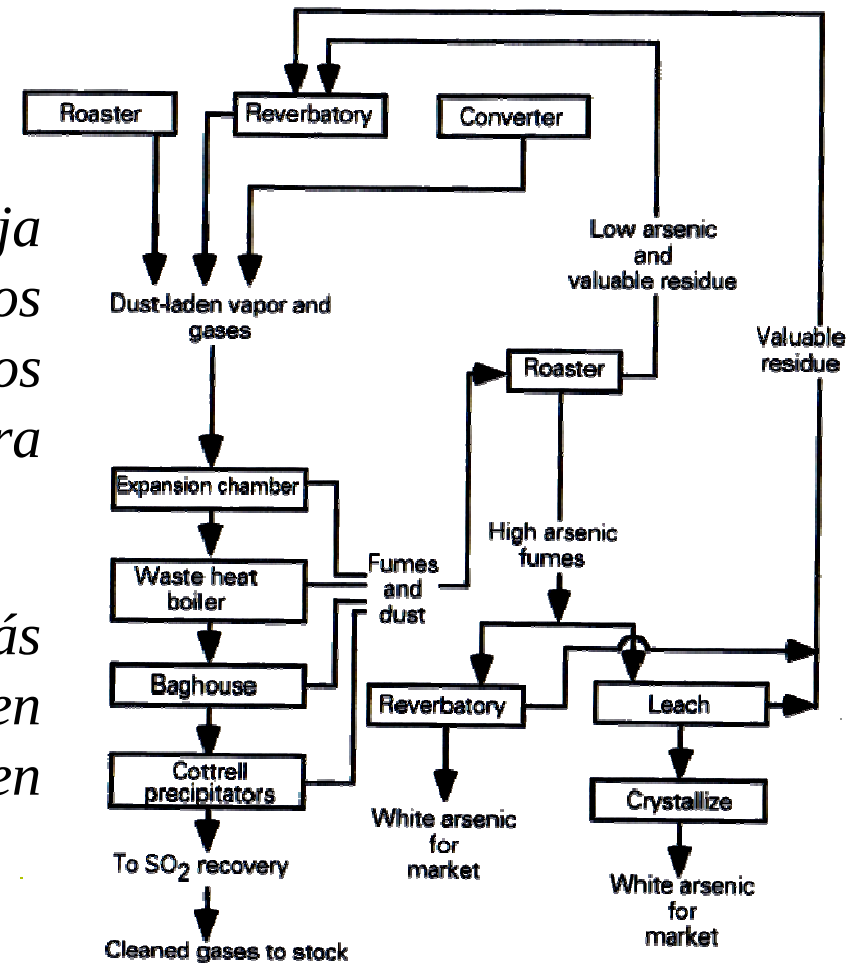
U.S. Geological Survey Minerals Commodity Summaries 2007

- El arsénico se recupera principalmente como subproducto durante el procesamiento de BM (Cu, Pb, Zn, Sn, Au y Ag) ricos en dicho elemento el cual es considerado impureza afectando las propiedades electromecánicas de los BM refinados.



Obtención directa

- Actualmente, siendo que existe una baja demanda mundial de arsénico, los óxidos (As_2O_3 impuros) generados en los procesos de BM son almacenados para su futuro refino.
- En países con normas ambientales más estrictas, son encapsulados o fijados en compuestos más estables insolubles en agua (arseniato de Ca y Fe).



Obtención de As_2O_3 de alta pureza desde una fundición de cobre típica

- El arsénico presenta tres estados predominantes de oxidación (-III, +III y +V) siendo el primero el más común (arseniuros: aleaciones de compuestos intermetálicos).
- Los compuestos en donde se encuentra presente el As en su estado de oxidación (+III) son llamados arseniatos y en su mayoría corresponden a compuestos orgánicos.
- Los compuestos en donde se encuentra presente el As en su estado de oxidación (+V) son llamados igualmente arseniatos y en su mayoría corresponden a oxicompuestos inorgánicos estables.
- El As puede formar enlaces consigo mismo generando iones As_4^{3-} .
- En su estado (+III) la estequiometría del As se ve afectada por la presencia del par aislado de electrones.

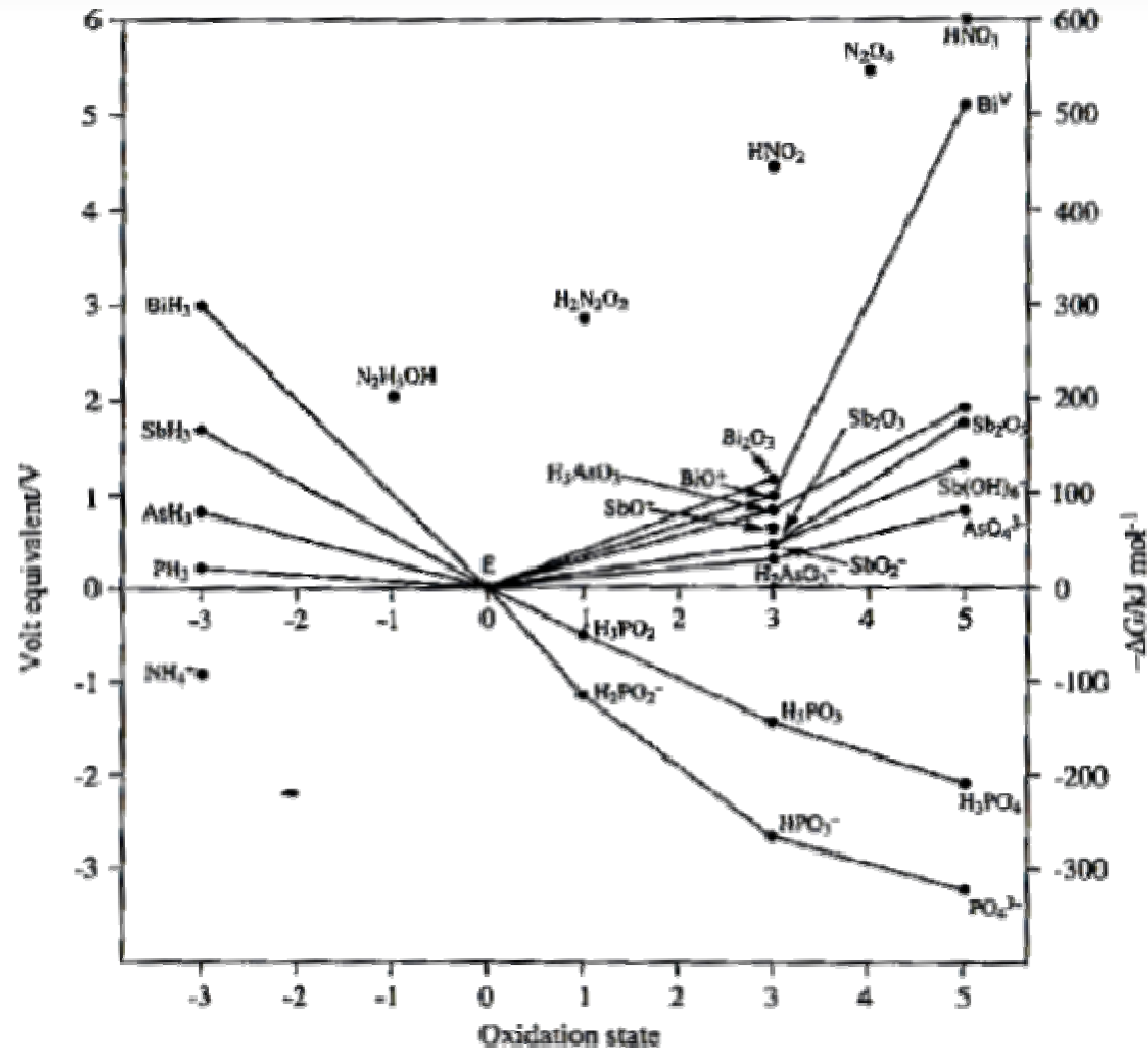
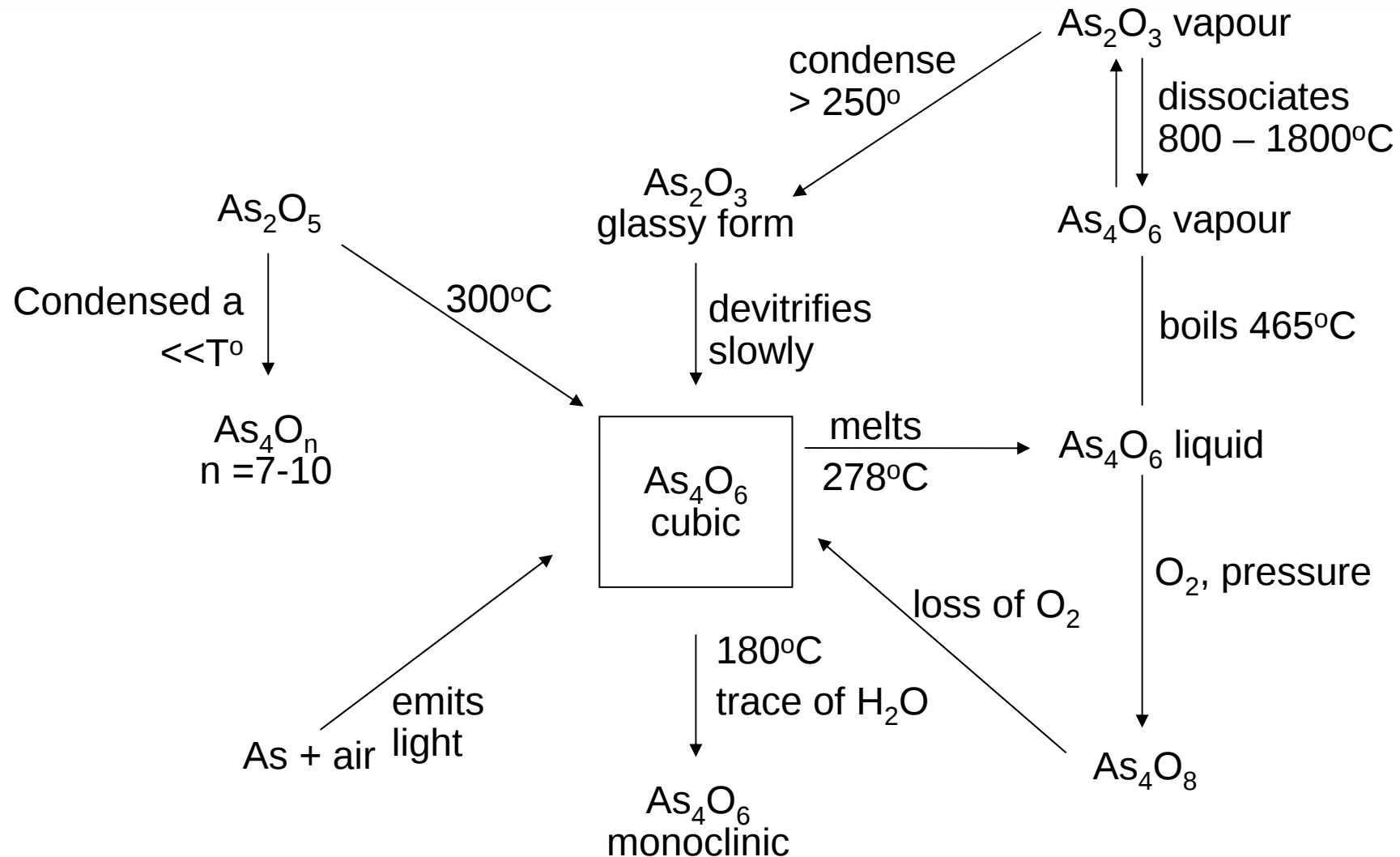


Diagrama del estado de oxidación de los pnictógenos en soluciones ácidas y alcalinas.



Relaciones entre los óxidos de arsénico

- Vapor pressures of volatile elements in alloys are of importance as the fundamental data for recovering or eliminating the valuable or detrimental components by means of volatilization.

Vapour pressure of arsenic

- The predominant gas species of arsenic are As , As_2 , As_3 and As_4 thus the total pressure of arsenic, $p_{\text{As},t}$ is the summa of those partial pressures.
- Using the equilibrium constants for the reactions to make the gaseous species from pure liquid arsenic at determined temperature and combining the activity values of arsenic by using thermodynamic eqs., the iso total pressure lines of arsenic in a system can be calculated.

Para un sistema ternario, de dos componentes MB con bajas presiones de vapor y con arsénico como tercer componente, las ecuaciones necesarias para determinar la presión total de vapor del elemento volátil son:

$$p_{As,t} = p_{As} + p_{As_2} + p_{As_3} + p_{As_4}$$

$$G_{123}^{ex} = N_1 N_2 L_{12}^{(0)} + N_1 N_2 L_{12}^{(1)} (N_1 - N_2) + N_1 N_3 L_{13}^{(0)} + N_1 N_3 L_{13}^{(1)} (N_1 - N_3) \\ + N_2 N_3 L_{23}^{(0)} + N_2 N_3 L_{23}^{(1)} (N_2 - N_3) + N_1 N_2 N_3 [v_1 L_1 + v_2 L_2 + v_3 L_3]$$

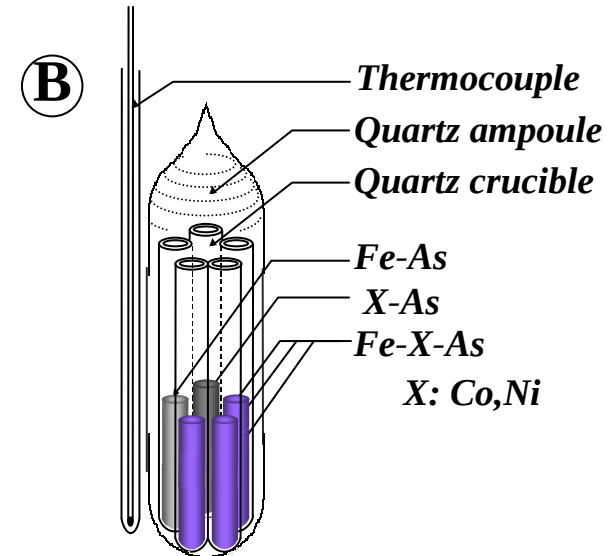
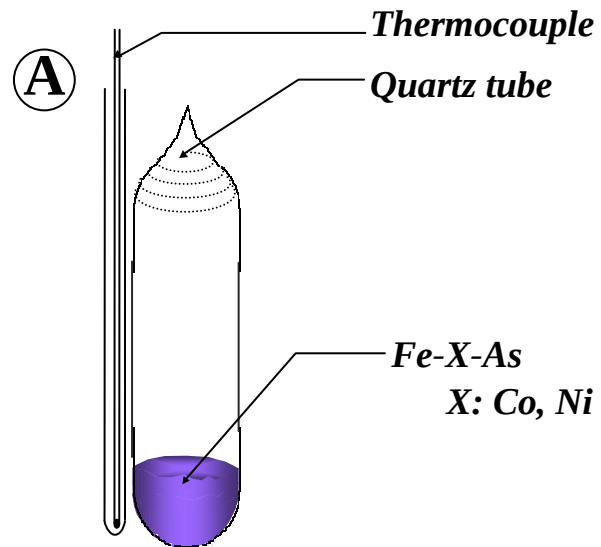
$$\bar{G}_i^{ex} = G_{123}^{ex} + (1 - N_i) \left(\frac{\partial G_{123}^{ex}}{\partial N_i} \right)_{N_j / N_k}$$

where N_i is the composition of component i in mole fraction, $L_{ij}^{(n)}$ is the $(n+1)$ th Redlich-Kister coefficient of the binary subsystem i - j , L_1 , L_2 and L_3 are coefficients of the 1-2-3 ternary system and $v_i = N_i / (N_1 + N_2 + N_3)$.

Phase Relations and Activities in Liquid Fe-Ni-As and Fe-Co-As ternary Alloys at 1423 K

- *Phase relations in the range of dilute As were studied.*
- *As activities were measured at 1423 K.*
- *Fe, Co and Ni activities were calculated.
(Gibbs-Duhem integration method)*
- *Integral molar free energies of mixing for the alloying
elements was regressively expressed.
(Redlich-Kister-Muggianu polynomial formula)*

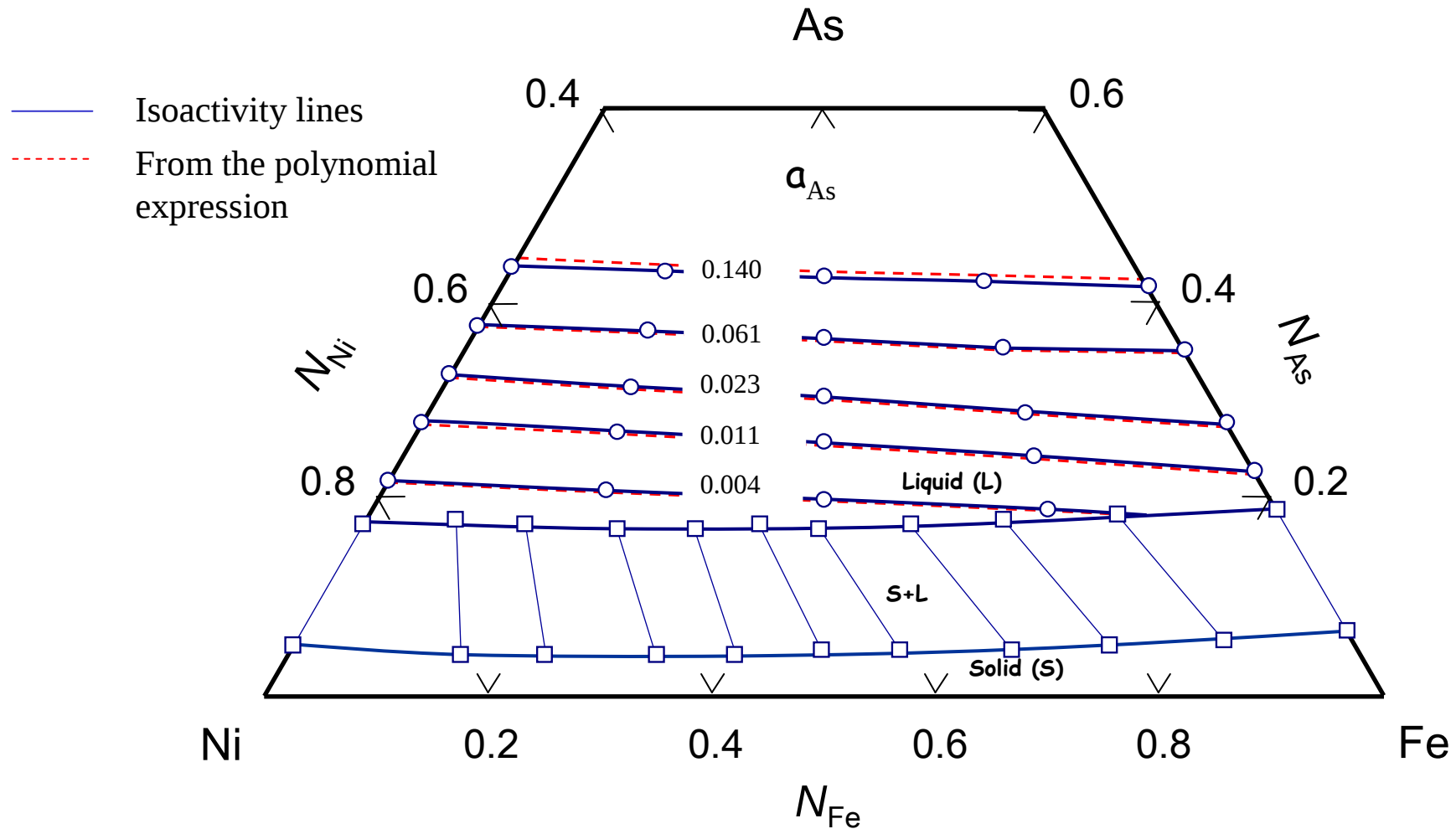
Presiones de vapor del arsénico



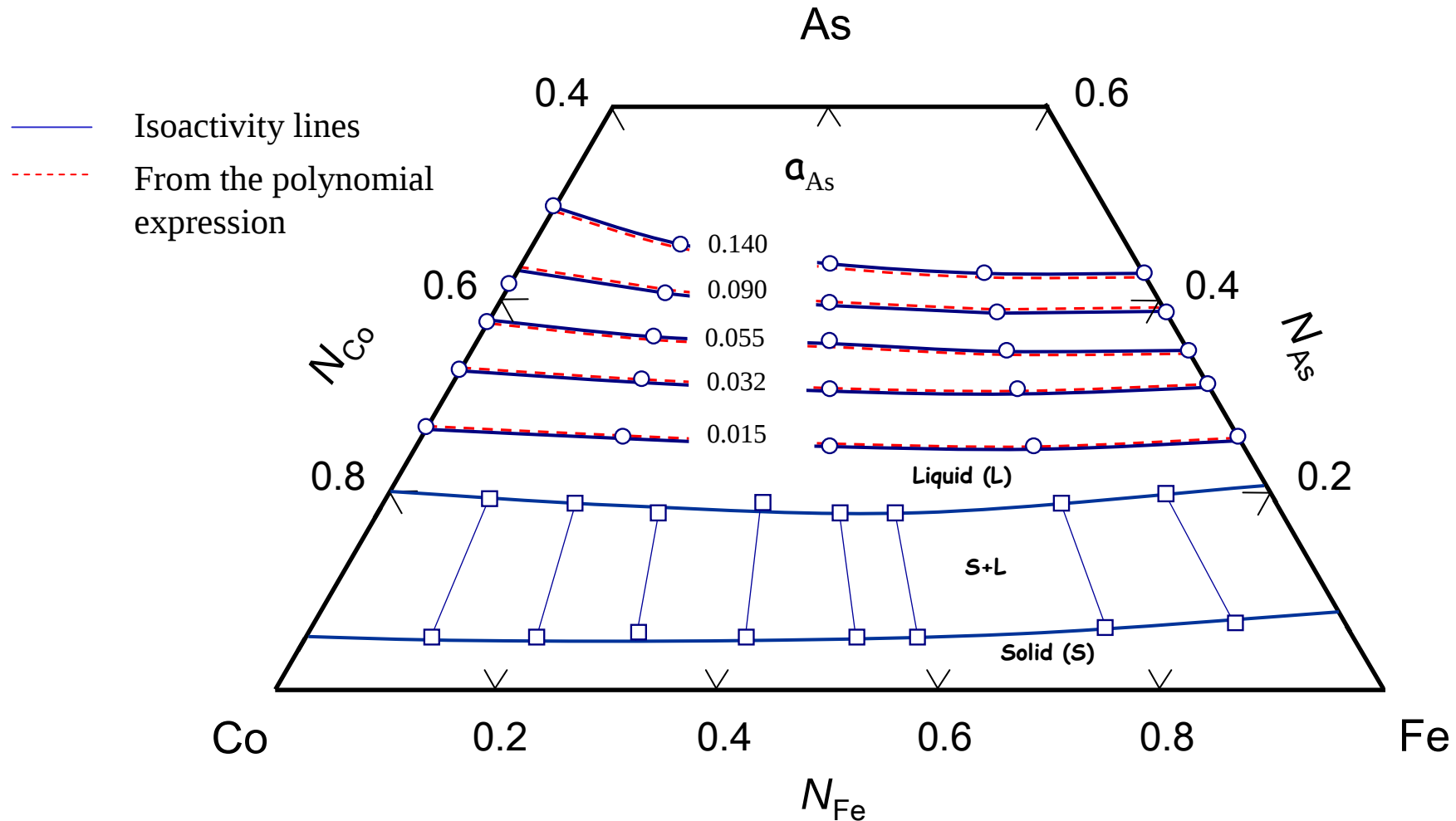
Experimental method

Determination	A Two phase region	B Activities
Method	Isothermal quartz tube	Isothermal Isopiestic cell
Temperature	1423 K	1423 K
Equilibrium time	12 hrs.	7 days
Analysis method	Optical microscope and EPMA	ICP

Presiones de vapor del arsénico

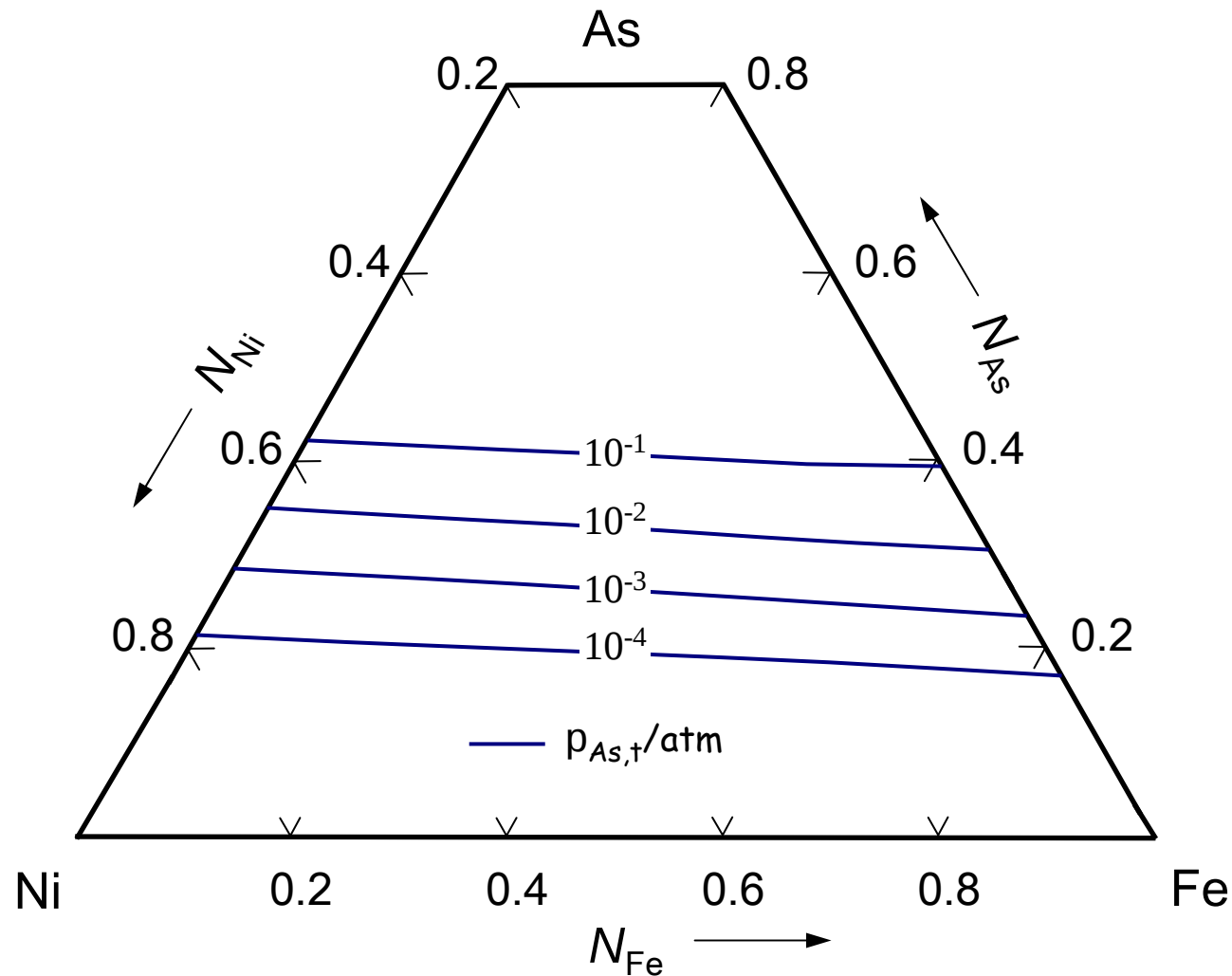


Phase relations and isoactivity lines of arsenic in the Fe-Ni-As system at 1423K (Reference Pure liquid As)



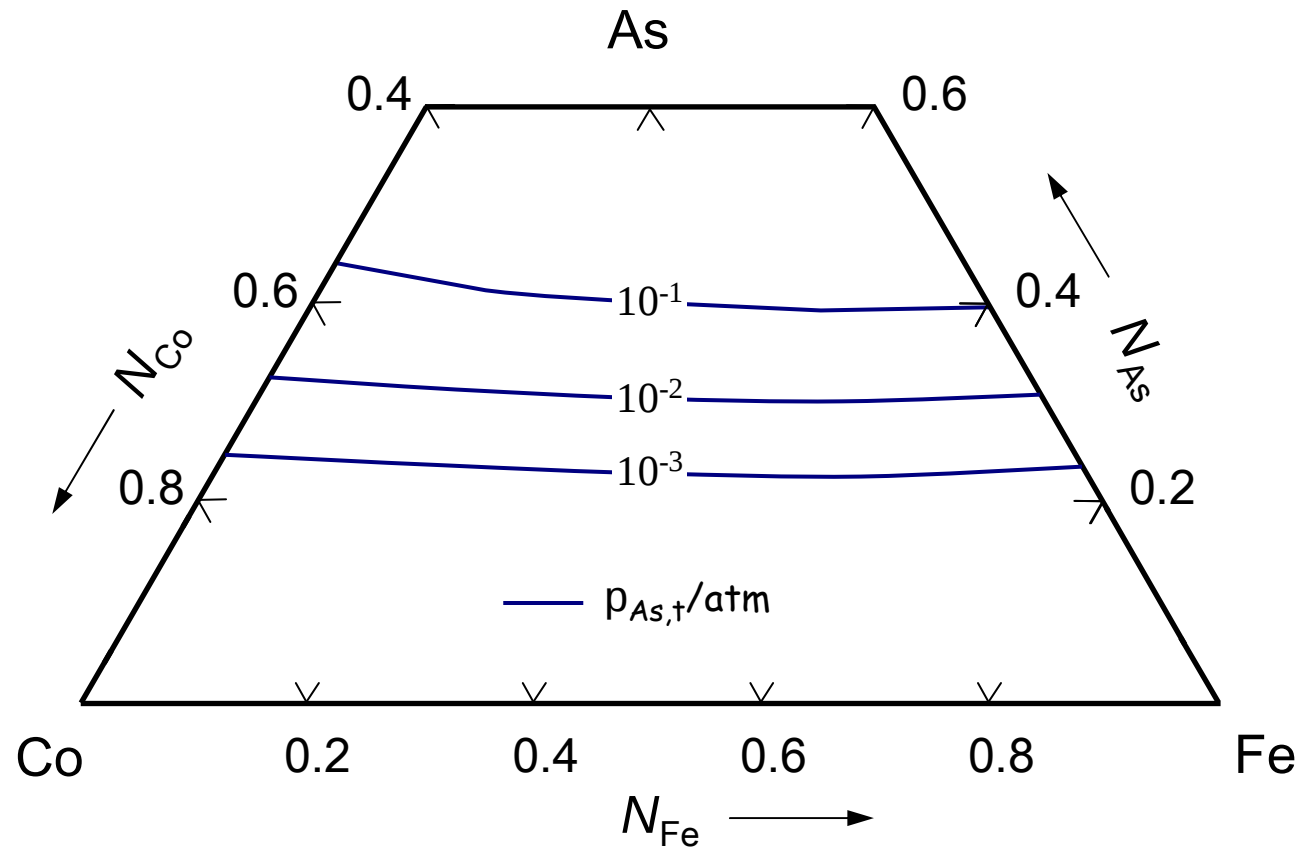
Phase relations and isoactivity lines of arsenic in the Fe-Co-As system at 1423K (Reference Pure liquid As)

Presiones de vapor del arsénico



Iso total pressure lines of arsenic in the liquid Fe-Ni-As system at 1423 K

Presiones de vapor del arsénico



Iso total pressure lines of arsenic in the liquid Fe-Co-As system at 1423 K

- Vaporization of an alloying element in a gas stream will be rapid when the vapor pressure exceeds 0.1 atm, while low when the pressure is less than 10^{-3} atm.
- According to this criterion, the elimination of arsenic by means of volatilization will be difficult for the Fe-Ni-As and Fe-Co-As alloys having the compositions near the liquidus lines. Hence, use of vacuum will be required for these alloys to enhance the volatilization.

ERROR: syntaxerror
OFFENDING COMMAND: --nostringval--

STACK:

```
/Title  
( )  
/Subject  
(D:20110411104001-04'00')  
/ModDate  
( )  
/Keywords  
(PDFCreator Version 0.9.5)  
/Creator  
(D:20110411104001-04'00')  
/CreationDate  
(Leandro Voisin A.)  
/Author  
-mark-
```