

## ABSORCION DE CLORO POR DISOLUCIONES ACUOSAS DE SULFATO FERROSO Y ACIDO SULFURICO

POR

F. CAMACHO RUBIO (\*) y F. DIAZ GONZALEZ

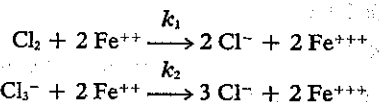
Departamento de Química Técnica  
Universidad de La Laguna

Recibido el 27 de junio de 1981

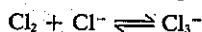
**RESUMEN.**—Se ha estudiado experimentalmente la absorción de cloro por disoluciones acuosas de sulfato ferroso a 25 °C, en presencia de ácido sulfúrico para evitar la hidrólisis del cloro absorbido. Como contactor gas-líquido se ha utilizado una columna de laboratorio de esferas y cilindros de área interfacial conocida.

Los resultados obtenidos se han interpretado utilizando el modelo de la difusividad turbulenta e indican que simultáneamente a la transferencia, en la fase líquida tiene lugar una reacción química de segundo orden entre el cloro y el ion ferroso con una constante de velocidad de reacción de 212 L/molg s.

La discrepancia entre los resultados obtenidos y los previstos por la ecuación propuesta por Hikita, Asai y col., para la constante cinética, ha sido resuelta reinterprelando los resultados finales de estos autores, lo que ha puesto de manifiesto que en presencia de iones cloruros la reacción tiene lugar por dos caminos paralelos



debido a que en la fase líquida se establece el equilibrio de asociación



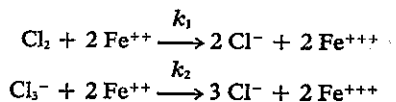
A partir de los resultados experimentales de estos autores se han obtenido las siguientes ecuaciones para la variación de ambas constantes cinéticas con la temperatura

$$\begin{aligned} k_1 &= 8,86 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{10570}{RT}\right) \text{ L/molg s} \\ k_2 &= 8,10 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{10940}{RT}\right) \text{ L/molg s} \end{aligned}$$

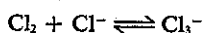
**SUMMARY.**—The chlorine absorption by aqueous solutions of ferrous sulphate has been experimentally studied at 25 °C in the presence of sulfuric acid, in order to avoid the hydrolysis of the absorbed chlorine. A laboratory column based in a model of spheres and cylinders, with interfacial area known has been used as gas-liquid contactor.

Using the turbulent diffusivity model, the results obtained have been interpreted, and these results suggest that a second order reaction between chlorine and ferrous ion occurs in the liquid phase simultaneously with the mass transfer, with a rate constants of 212 L/gmol s.

The discrepancy observed for the rate constants data between our results and the results from the proposed equation by Hikita, Asai et al., has been resolved by a new interpretation of the final results from Hikita, Asai et al.; so it is necessary to suppose that two parallel ways for the reaction in presence of  $\text{Cl}^-$  occurs



That supposition is due to the established association equilibrium in the liquid phase



From the experimental results of Hikita, Asai et al., the temperatura dependence of the rate constants have been obtained according to the following equations

$$\begin{aligned} k_1 &= 8.86 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{10570}{RT}\right) \text{ L/gmol s} \\ k_2 &= 8.10 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{10940}{RT}\right) \text{ L/gmol s} \end{aligned}$$

(\*) Actualmente en la Universidad de Granada, Dpto. de Química Técnica.

## INTRODUCCION

En un trabajo anterior se ha estudiado la absorción de cloro por disoluciones acuosas de sulfato ferroso y cloruro de hidrógeno, analizándose fundamentalmente la influencia de la temperatura (1). El método que se utilizó para la interpretación de los resultados consistió en comparar las curvas  $\Phi$  frente a  $q$  obtenidas experimentalmente con las calculadas por el modelo de la difusividad turbulenta como una función cuadrática de la distancia a la interfase (2) para distintos valores de

$$\beta = \frac{k[\text{Cl}_2]_i}{b} \quad [1]$$

lo que permitió obtener los valores de la constante cinética para las tres temperaturas utilizadas y a partir de ellos la expresión

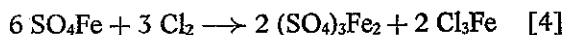
$$k = 1,4 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{10600}{RT}\right) \quad [2]$$

Es interesante comparar este resultado con la ecuación propuesta por Hikita, Asai y col. (3) a partir de sus experimentos de absorción en un tanque agitado

$$k = 4,31 \cdot 10^9 \exp\left(0,283 I - \frac{10070}{RT}\right) \quad [3]$$

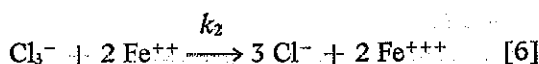
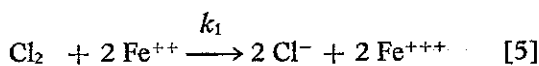
observándose que, si bien la energía de activación aparente coincide prácticamente, esta última ecuación pone de manifiesto una influencia muy intensa de la fuerza iónica,  $I$ , sobre la constante cinética.

Como la fuerza iónica de la disolución cambia de manera muy apreciable por la absorción de cloro



de acuerdo con la ecuación [3] la constante cinética variará con el grado de conversión de ferroso a férrico de la disolución utilizada y, por tanto, el valor de  $\beta$ . Esta circunstancia hace incompatible el método utilizado en (1) para la interpretación de los experimentos con la ecuación [3].

Por otra parte, Crabtree y Schaefer (4) estudian espectrofotométricamente la cinética de la oxidación del ion ferroso por cloro en fase acuosa a 30 °C y llegan a la conclusión de que en presencia de iones cloruro la reacción tiene lugar por dos caminos paralelos



obteniendo los siguientes valores para las constantes cinéticas

$$k_1 = 163 \text{ L/molg s} \quad ; \quad k_2 = 910 \text{ L/molg s}$$

A conclusiones semejantes llega también Sysoeva (5) por métodos puramente cinéticos, sin la interferencia de la transferencia de materia.

Estos últimos resultados parecen sugerir que es la presencia de iones cloruro, y no la fuerza iónica in-

discriminada, la que influye sobre la constante cinética de una manera esencial.

En este trabajo se ha estudiado la absorción de cloro por disoluciones acuosas de sulfato ferroso y ácido sulfúrico con una doble finalidad:

a) Utilizar una disolución absorbente que en el momento inicial esté exenta de iones cloruro, para tratar de explicar la discrepancia indicada antes.

b) Completar el trabajo anterior (1), en el sentido de analizar la influencia del caudal de fase líquida que determina fundamentalmente el valor del parámetro  $b$  de la difusividad turbulenta, es decir, la otra variable de operación que aparece en la expresión de  $\beta$ , ecuación [1].

## TECNICA EXPERIMENTAL

La técnica experimental ha sido ya descrita en publicaciones anteriores (6) (1). Las condiciones experimentales fueron las mismas que en (1), salvo las que se indican explícitamente en la interpretación de los resultados.

En todos los experimentos realizados se utilizó una columna de 10 unidades de relleno, lo que corresponde a un área interfacial

$$A_i = 0,00807 \text{ m}^2$$

El método de análisis coincide también con el utilizado en (1).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Experimentos previos indicaron que una concentración de ácido sulfúrico del orden de 1 M era suficiente para asegurar la no influencia de la hidrólisis del cloro en la cinética de la absorción. Por esta razón se utilizó una disolución 1,04 M en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y 0,95 M en  $\text{SO}_4\text{Fe}$  como fase líquida de partida, que se recirculaba de un experimento a otro hasta conseguir el agotamiento total del ion ferroso. Se realizaron tres series de experimentos a 25 °C, variando de una a otra el caudal de fase líquida.

De acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía, para la segunda constante de disociación del ácido sulfúrico (7) y para su coeficiente de actividad iónico medio (8), en los cálculos de la fuerza iónica se consideró que el anión bisulfato permanece en la disolución sin disociar.

Para el cálculo del coeficiente de absorción física se utilizaron las ecuaciones

$$k_1^0 = \frac{2}{\pi} \sqrt{bD} \quad [7]$$

$$b = 720 (\text{Re})^{1,10} (\text{Ts})^{0,65} \text{ s}^{-1} \quad [8]$$

deducidas en un contactor gas-líquido del mismo tipo que el empleado en esta investigación. En cuanto a las propiedades físicas de la fase líquida necesarias para el cálculo de los números adimensionales de Reynolds,  $\text{Re}$ , y tensión superficial,  $\text{Ts}$ , se determinaron experimentalmente las viscosidades y se estimaron la densidad y la tensión superficial a partir de los datos para los sistemas binarios:  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4\text{Fe}$ , que se encuentran en la bibliografía (9).

Finalmente, la solubilidad del cloro en la fase líquida y su difusividad en la misma se calcularon

por los métodos indicados en los trabajos anteriores (10) (1).

Los resultados obtenidos en las tres series de experimentos se indican en las tablas I, II y III, en las que se observa que la concentración inicial de sulfato ferroso utilizada, 0,95 M, permite una variación del parámetro  $q$  desde 1 a 40 aproximadamente.

TABLA I

Absorción de cloro por disoluciones acuosas de  $SO_4Fe_2$ ; 1 M en  $SO_4H_2$

$Q_L = 6,49$  L/h ;  $T = 25^\circ C$

[Fe <sup>++</sup> ] <sub>i</sub> M	[Fe <sup>++</sup> ] <sub>s</sub> M	$k_1$ m/h	$q$	$\Phi$
0,950	0,870	1,417	39,91	3,72
0,914	0,835	1,412	38,72	3,71
0,881	0,803	1,400	37,42	3,67
0,812	0,791	1,280	34,69	3,36
0,764	0,697	1,224	33,35	3,21
0,723	0,656	1,230	31,36	3,23
0,640	0,576	1,191	28,02	3,13
0,603	0,541	1,159	26,48	3,04
0,530	0,471	1,113	23,41	2,92
0,493	0,437	1,067	21,93	2,80
0,420	0,367	1,019	18,76	2,67
0,343	0,294	0,951	15,34	2,50
0,319	0,270	0,956	14,26	2,51
0,292	0,247	0,882	13,11	2,31
0,242	0,203	0,768	10,88	2,02
0,174	0,141	0,657	7,78	1,72
0,152	0,121	0,620	6,78	1,63
0,132	0,103	0,583	5,87	1,53
0,109	0,080	0,583	4,73	1,53
0,092	0,065	0,545	3,95	1,43
0,076	0,051	0,505	3,20	1,33
0,060	0,036	0,487	2,41	1,28
0,046	0,027	0,386	1,86	1,01
0,024	0,006	0,365	0,75	0,96

TABLA II

Absorción de cloro por disoluciones acuosas de  $SO_4Fe_2$ ; 1 M en  $SO_4H_2$

$Q_L = 8,05$  L/h ;  $T = 25^\circ C$

[Fe <sup>++</sup> ] <sub>i</sub> M	[Fe <sup>++</sup> ] <sub>s</sub> M	$k_1$ m/h	$q$	$\Phi$
0,914	0,849	1,428	38,86	3,33
0,881	0,815	1,463	37,69	3,41
0,812	0,753	1,319	35,11	3,08
0,764	0,708	1,263	33,30	2,95
0,723	0,667	1,269	31,59	2,96
0,640	0,584	1,287	28,20	3,00
0,520	0,481	1,142	23,65	2,67
0,493	0,444	1,147	22,02	2,68
0,454	0,409	1,064	20,47	2,48
0,420	0,376	1,045	18,95	2,44
0,344	0,300	1,055	15,48	2,46
0,319	0,278	0,987	14,44	2,30
0,292	0,253	0,944	13,25	2,20
0,265	0,230	0,851	12,10	1,99
0,194	0,164	0,737	8,82	1,72
0,174	0,147	0,663	7,93	1,55
0,152	0,125	0,666	6,88	1,55
0,132	0,105	0,670	5,92	1,56
0,109	0,085	0,596	4,83	1,39
0,092	0,069	0,574	4,05	1,34
0,076	0,053	0,574	3,25	1,34
0,060	0,039	0,526	2,51	1,23
0,046	0,028	0,451	1,86	1,05
0,024	0,008	0,403	0,81	0,94

TABLA III

Absorción de cloro por disoluciones acuosas de  $SO_4Fe_2$ ; 1 M en  $SO_4H_2$

$Q_L = 10,50$  L/h ;  $T = 25^\circ C$

[Fe <sup>++</sup> ] <sub>i</sub> M	[Fe <sup>++</sup> ] <sub>s</sub> M	$k_1$ m/h	$q$	$\Phi$
0,914	0,863	1,451	39,16	2,92
0,881	0,831	1,434	37,88	2,89
0,838	0,791	1,353	36,38	2,72
0,764	0,717	1,367	33,38	2,75
0,723	0,677	1,362	31,82	2,74
0,640	0,594	1,357	28,43	2,73
0,560	0,516	1,321	25,02	2,66
0,530	0,489	1,249	23,79	2,51
0,493	0,452	1,255	22,21	2,53
0,454	0,418	1,121	20,57	2,26
0,420	0,384	1,107	19,14	2,23
0,344	0,310	1,043	15,72	2,10
0,319	0,285	1,054	14,59	2,12
0,292	0,259	1,009	13,40	2,03
0,265	0,235	0,939	12,20	1,89
0,228	0,199	0,911	10,44	1,83
0,194	0,168	0,814	8,92	1,64
0,152	0,129	0,748	6,98	1,51
0,132	0,110	0,703	5,99	1,41
0,109	0,088	0,675	4,88	1,36
0,092	0,073	0,620	4,10	1,25
0,076	0,056	0,633	3,30	1,27
0,060	0,043	0,552	2,56	1,11
0,046	0,029	0,545	1,86	1,10

De estas tablas puede obtenerse fácilmente por interpolación gráfica los valores del factor de aceleración química  $\Phi$  para valores dados del parámetro  $q$  y utilizando la figura 4 de (1) determinar el valor de  $\beta$  correspondiente (tabla IV).

TABLA IV

$Q_L$ L/h	$q$	$\Phi$	$\beta$
6,45	30	3,20	0,145
6,45	20	2,76	0,165
6,45	10	1,94	0,135
8,05	30	2,96	0,120
8,05	20	2,54	0,130
8,05	10	1,89	0,125
10,50	30	2,67	0,095
10,50	20	2,27	0,095
10,50	10	1,69	0,085

Puede observarse que los resultados obtenidos indican ya que las tres series de experimentos pueden ajustarse a una de las líneas  $\Phi$  frente a  $q$  de  $\beta$  constante previstas por el modelo de la difusividad turbulenta, como se comprueba en las figuras 1, 2 y 3, en las que se comparan los resultados experimentales con la línea teórica prevista por el modelo citado para el valor medio de  $\beta$ .

En la tabla V se indican, para cada una de las series de experimentos realizadas, los valores medios de  $b$  y  $k_1^0$  calculados mediante las ecuaciones [8] y [7], así como los valores medios de los  $\beta$  obtenidos anteriormente. A partir de estos resultados, mediante la ecuación [1] es posible determinar la constante cinética, cuyos valores también se indican en esta tabla.

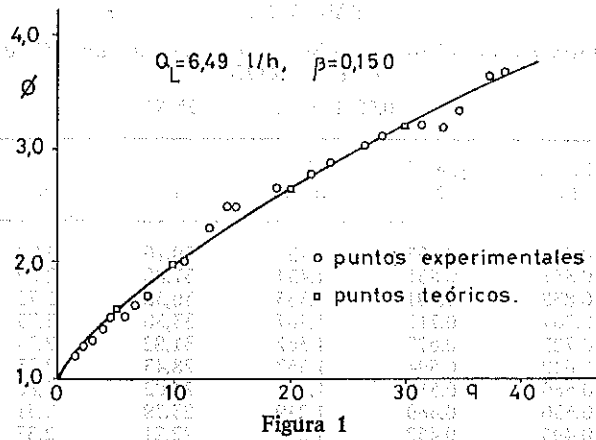


Figura 1

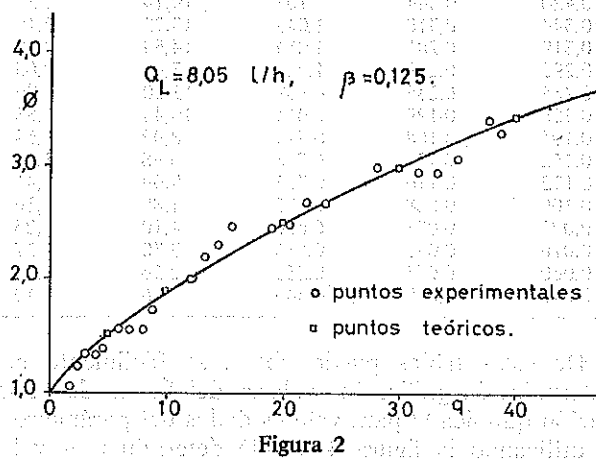


Figura 2

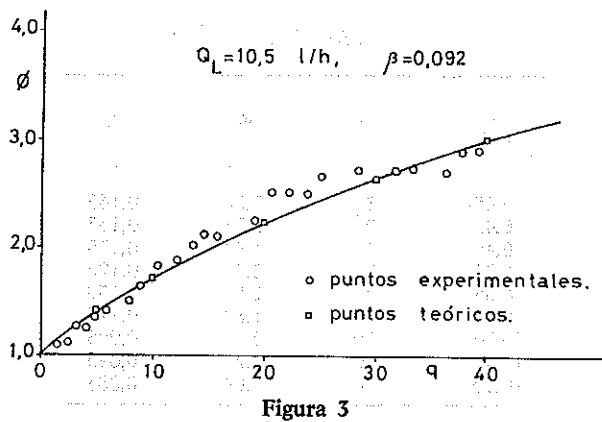


Figura 3

TABLA V

$Q_L$ , L/h	$b$ , $s^{-1}$	$k_i^0$ , m/h	$\beta$	$k$ , L/molg s
6,49	29,2	0,381	0,150	205
8,05	37,1	0,429	0,125	217
10,50	49,7	0,497	0,092	214

Los valores obtenidos de la constante cinética coinciden prácticamente, lo que indica la aplicabilidad del modelo de la difusividad turbulenta, ya que la temperatura y la composición de la fase líquida fueron las mismas en las tres series de experimentos.

Sin embargo, a lo largo de cada serie de experimentos la composición de la fase líquida cambia,

Estado inicial:	Estado final:
1,04 M $SO_4H_2$	1,04 M $SO_4H_2$
0,95 M $SO_4Fe$	0,317 M $(SO_4)_3Fe_2$
	0,317 M $Cl_3Fe$

y, por consiguiente, la fuerza iónica

$$I_0 = 4,84 \quad I_F = 7,70$$

de manera que utilizando la ecuación propuesta por Hikita, Asai y col. (3), la constante cinética en cada serie variaría de 705 L/molg s a 1585 L/molg s. Por el contrario, los resultados obtenidos en esta investigación parecen indicar que la constante cinética en cada serie de experimentos debe variar poco, puesto que los puntos experimentales se ajustan a una línea de  $\beta$  constante y su valor resulta muy inferior: 212 L/molg s.

En nuestra opinión, la influencia que Hikita, Asai y col. (3) encuentran de la fuerza iónica sobre la constante cinética es debida a la concentración de iones cloruro y a la reacción de asociación del cloro con los mismos. Téngase presente que estos autores emplean exclusivamente ácido clorhídrico o cloruros, por lo que la fuerza iónica, en lo que respecta a los aniones, es debida exclusivamente al ion cloruro.

Si se tiene en cuenta la asociación del cloro molecular con el ion cloruro para dar ion tricloruro y los resultados publicados por Crabtree y Schaefer (4), es evidente que la oxidación del ion ferroso puede tener lugar no sólo por cloro molecular disuelto, sino también por el anión tricloruro; por tanto, la velocidad de reacción vendrá dada por

$$r = k_1 [Fe^{++}] [Cl_2] + k_2 [Fe^{++}] [Cl_3^-] \quad [9]$$

admitiendo que el equilibrio de asociación se mantiene en la fase líquida en cada instante

$$[Cl_3^-] = K_A [Cl^-] [Cl_2] \quad [10]$$

y por tanto,

$$r = (k_1 + k_2 K_A [Cl^-]) [Fe^{++}] [Cl_2] \quad [11]$$

Cuando Hikita, Asai y col. ignoran la reacción de asociación están considerando como cloro molecular disuelto físicamente la suma de las concentraciones de cloro molecular y anión tricloruro

$$r = k_{ap} [Fe^{++}] ([Cl_2] + [Cl_3^-]) \quad [12]$$

con lo cual la constante cinética determinada por estos autores será

$$k_{ap} = \frac{k_1 + k_2 K_A [Cl^-]}{1 + K_A [Cl^-]} \quad [13]$$

ecuación que puede ponerse en la forma

$$k_{ap} (1 + K_A [Cl^-]) = k_1 + k_2 K_A [Cl^-] \quad [14]$$

mediante los valores de  $k_{ap}$  determinados por estos autores y los de la constante de asociación determinados en un trabajo previo (10), así como las concentraciones de iones cloruro de sus experimentos,

es posible comprobar la ecuación [14] de forma gráfica.

En la figura 4 se ha realizado la representación indicada para los datos de Hikita, Asai y col. correspondientes a 25 °C. Se observa en ella que la ecuación [14] se cumple muy aceptablemente. Por regresión lineal se obtiene

$$k_{ap}(1 + K_A [Cl^-]) = 146 + 167 [Cl^-] \quad ; \quad r^2 = 0,993$$

y teniendo en cuenta el valor de  $K_A$  a 25 °C,

$$k_1 = 146 \text{ L/molg s} \quad ; \quad k_2 = 858 \text{ L/molg s}$$

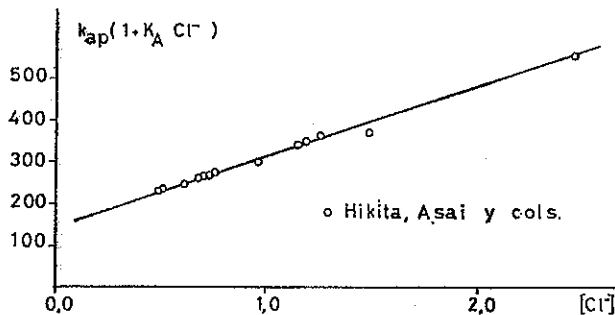


Figura 4

Para las otras temperaturas utilizadas por estos autores no es posible comprobar gráficamente la ecuación [14], ya que sólo realizan dos experimentos; sin embargo, es posible calcular las constantes cinéticas individuales. Los valores obtenidos se han

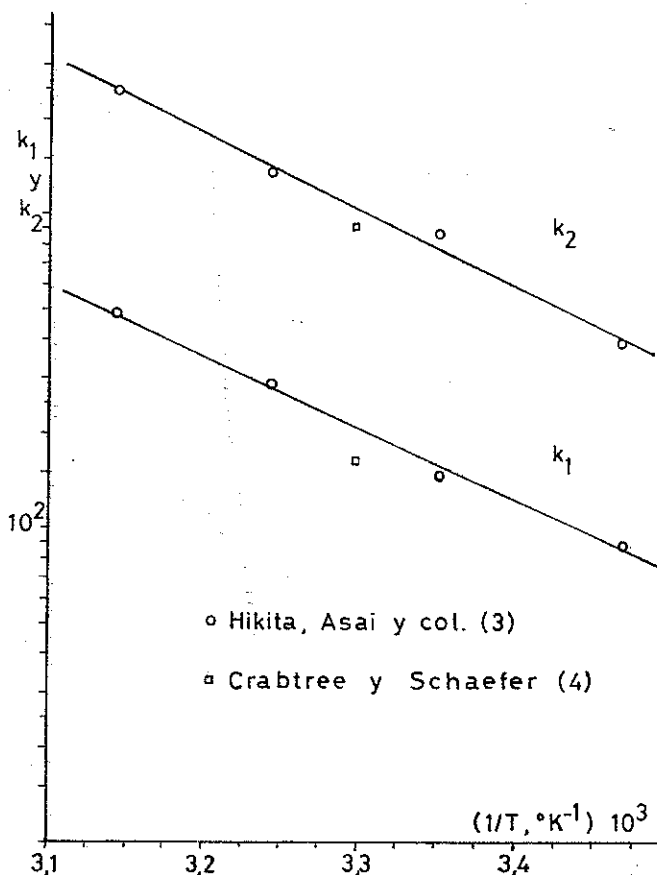


Figura 5

representado en la figura 5 en coordenadas semilogarítmicas frente a la inversa de la temperatura absoluta, junto con los valores determinados por Crabtree y Schaefer (4) para la temperatura de 30 °C por un método puramente cinético sin interferencia de la transferencia de materia. De la observación de esta figura es evidente la consistencia de esta reinterpretación de los datos finales de Hikita, Asai y col. (3).

Por ajuste de los datos de estos autores, sin incluir el de Crabtree y Schaefer, se obtiene

$$k_1 = 8,96 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{10570}{RT}\right) \text{ L/molg s} \quad ; \quad r^2 = 0,995$$

$$k_2 = 8,10 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{10940}{RT}\right) \text{ L/molg s} \quad ; \quad r^2 = 0,991$$

Obsérvese que las energías de activación de ambas constantes son prácticamente iguales. Esto explica que los diversos autores coincidan en el valor de la energía de activación, aunque no tengan en cuenta las dos reacciones que tienen lugar de forma independiente, sobre todo teniendo presente la pequeña variación con la temperatura de la constante del equilibrio de asociación (10).

## NOMENCLATURA

- $b$  Parámetro de la difusividad turbulenta,  $D_T = b x^2$ .
- $[Cl_2]_i$  Concentración de cloro en la interfase gas-líquido.
- $D$  Difusividad.
- $[Fe^{++}]_0$  Concentración de ion ferroso en el seno de la fase líquida.
- $h$  Altura de una unidad de relleno.
- $I$  Fuerza iónica de la disolución.
- $k$  Constante cinética.
- $k_1$  Coeficiente de transferencia de materia.
- $k_1^0$  Coeficiente de absorción física.
- $L_m$  Caudal de mojado de la fase líquida,  $Q_L / \text{perímetro mojado}$ .
- $q$  Parámetro adimensional,  $[Fe^{++}]_0 / [Cl_2]_i$ .
- $Q_L$  Caudal de fase líquida.
- $Re$  Núm. adimensional de Reynolds,  $4 L_m \rho / \mu$ .
- $T_s$  Núm. adimensional de tensión superficial,  $\mu^2 / h \sigma \rho$ .
- $x$  Distancias a la interfase.
- $\beta$  Parámetro adimensional definido por la ec. [1].
- $\Phi$  Factor de aceleración química,  $k_1 / k_1^0$ .
- $\mu$  Viscosidad.
- $\rho$  Densidad.
- $\sigma$  Tensión superficial.

## BIBLIOGRAFIA

- CAMACHO RUBIO, F. y DÍAZ GONZÁLEZ, F.; estos ANALES, 79, 405 (1983).
- CAMACHO RUBIO, F., DELGADO DÍAZ, S., DÍAZ RODRÍGUEZ, F. y HERNÁNDEZ ARMAS, J.; *Acta Compostelana*, 14, 51 (1977).

3. HIKITA, H., ASAI, S., ISHIKAWA, H. y SAITO, Y.; *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 607 (1975).  
 4. CRABTREE, J. H. y SCHAEFER, P. W.; *Inorg. Chem.*, **5**, 1348 (1966).  
 5. SYSOEVA, V. V.; *Zh. Prikl. Kim. (Leningrado)*, **44**, 2558 (1971).  
 6. CAMACHO RUBIO, F., DELGADO DÍAZ, S., DÍAZ RODRÍGUEZ, F. y LIMIÑANA DE LA FE, G.; *estos ANALES*, **72**, 285 (1976).

7. KLOTZ; Tesis, Universidad de Chicago (1940).  
 8. HARNED, H. S. y HARNED, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 27 (1935).  
 9. TIMMERMANS, J.; «The Physico-Chemical Constants of binary Systems in concentrated solutions», vols. III y IV, Interscience Publishers, Londres (1960).  
 10. CAMACHO RUBIO, F., DÍAZ GONZÁLEZ, F., MORENO JIMÉNEZ, V. y CLEMENTE PANIAGUA, J. A.; *estos ANALES*, **76**, 397 (1980).

El presente artículo describe el estudio de la actividad de los iones en soluciones acuosas de electrolitos fuertes y débiles. Se han determinado los coeficientes de actividad de los iones en función de la concentración y de la fuerza iónica de la solución. Los resultados obtenidos se comparan con los reportados en la literatura para el mismo sistema. Se discute el efecto de la fuerza iónica y de la naturaleza del electrolito en la actividad de los iones.

En este trabajo se estudia la actividad de los iones en soluciones acuosas de electrolitos fuertes y débiles. Se han determinado los coeficientes de actividad de los iones en función de la concentración y de la fuerza iónica de la solución. Los resultados obtenidos se comparan con los reportados en la literatura para el mismo sistema. Se discute el efecto de la fuerza iónica y de la naturaleza del electrolito en la actividad de los iones.

