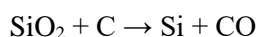


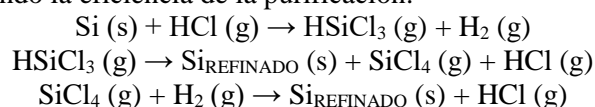
### Ejemplo de balance macroscópico de materia (Refinación de silicio)

La producción de silicio fotovoltaico es clave en la fabricación de celdas solares, cuyo bajo impacto ambiental y los recientes avances en su eficiencia las han posicionado como una de las principales opciones para la obtención de energía eléctrica. Fabricar silicio fotovoltaico comienza con la producción de silicio con pureza de grado metalúrgico. Para ello dióxido de silicio se reduce con carbón siguiendo la reacción:



Este silicio grado metalúrgico se debe purificar para poder ser usado en las celdas solares, para ello se pueden usar métodos químicos o metalúrgicos [1]. A continuación se presentan aplicaciones de balances macroscópicos de materia para ambos escenarios.

1.- El método químico de purificación de silicio, denominado proceso Siemens, consiste en la producción de triclorosilano a partir de silicio y ácido clorhídrico, para posteriormente depositar el silicio purificado en filamentos metálicos. Este depósito se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, obteniéndose como subproductos ácido clorhídrico y tetracloruro de silicio, este último reacciona con el hidrogeno incrementando la eficiencia de la purificación:



Considere como base de cálculo 100 g de silicio, estos se desean refinar con una mezcla de HCl e H<sub>2</sub>. La composición del gas usado para la refinación es 80 % HCl y 20 % H<sub>2</sub>, y se ingresa un 20% de exceso del HCl necesario para refinar el silicio inicial, esto último con la finalidad de asegurar la conversión completa del mismo. Al finalizar el proceso se obtiene una mezcla de gases con la siguiente composición química: 68.2135 % HCl, 27.3782 % H<sub>2</sub>, 2.3202% HSiCl<sub>3</sub> y 2.0881 % SiCl<sub>4</sub>.

Nos interesa conocer la cantidad de silicio refinado que se obtiene de éste proceso.

Comenzamos realizando un esquema del proceso descrito, colocando todos los datos conocidos que tenemos. En esta primera aproximación (Figura 1) no colocamos la información que nos proporcionan las reacciones químicas (términos fuente del proceso). Nótese que a pesar de que las reacciones se llevan a cabo de manera simultánea en la realidad, en el esquema se separaron con la finalidad de visualizar mejor la información que podemos obtener del proceso.

Tabla I.- Masa molar de los elementos que participan en el proceso:

Elemento	Si	C	O	Cl	H
M [g g-mol <sup>-1</sup> ]	28.086	12.011	15.999	35.453	1.008

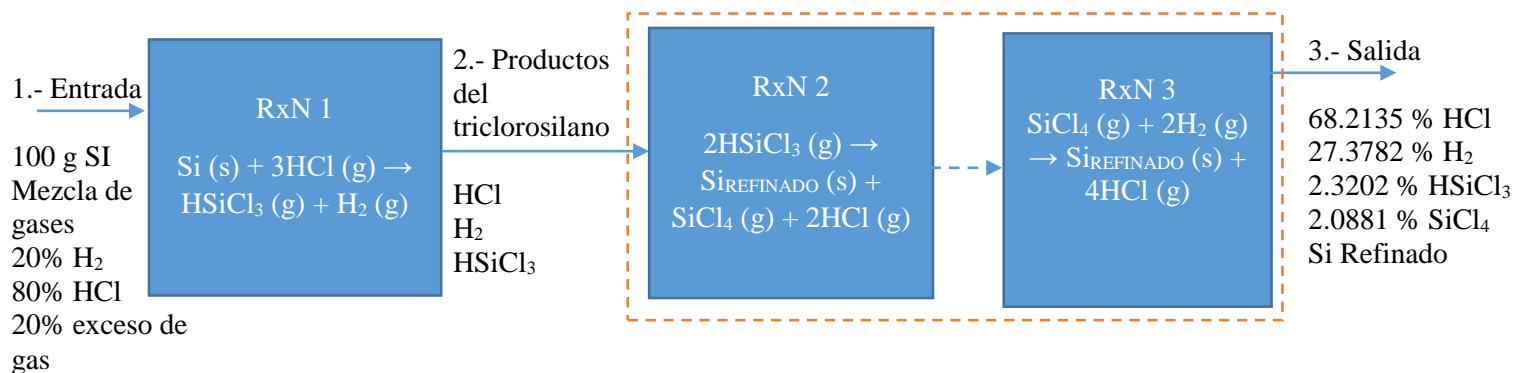


Figura 1.- Esquema del proceso de refinación química del silicio.

Comenzamos calculando los términos fuente de aquellas reacciones en donde conocemos la información de la totalidad de productos y/o reactivos que se consumen o producen en la misma, en este caso, únicamente conocemos estos datos (completos) de la primera reacción, ya que al existir un exceso de HCl nos aseguramos que todo el silicio impuro reaccionara para formar triclorosilano.

Comenzamos calculando el término fuente de Si, ya que es nuestra base de cálculo:

$$G_{Si,RXN1} = -100g \text{ Si} \left( \frac{1 \text{ mol Si}}{28.086 \text{ g Si}} \right) = -3.561 \text{ mol Si}$$

Ya que la ecuación de balance para este silicio es:

$$E + G = 0$$

Se sabe que ese término fuente debe corresponder a la entrada con el signo contrario, por lo que:

$$E_{Si,1} = 100g \text{ Si} \left( \frac{1 \text{ mol Si}}{28.086 \text{ g Si}} \right) = 3.561 \text{ mol Si}$$

A partir de ese primer término fuente, podemos conocer los términos fuente del resto de reactivos, además de la cantidad que entra al sistema (considerando que se ingresa un exceso de la mezcla de gases).

$$G_{HCl,RXN1} = 100g \text{ Si} \left( \frac{1 \text{ mol Si}}{28.086 \text{ g Si}} \right) \left( \frac{3 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Si}} \right) = -10.681 \text{ mol HCl}$$

$$E_{HCl,1} = 10.681 \text{ mol HCl} \left( \frac{120\%}{100\%} \right) = 12.818 \text{ mol HCl}$$

Con la cantidad de HCl que entra y conociendo la composición de la mezcla se obtiene la cantidad de H<sub>2</sub> que ingresa al sistema:

$$E_{H_2,1} = 12.818 \text{ mol HCl} \left( \frac{20\% H_2}{80\% HCl} \right) = 3.204 \text{ mol H}_2$$

Finalizamos calculando los términos fuente de los productos de la reacción:

$$G_{H_2,RXN1} = 100g Si \left( \frac{1 \text{ mol Si}}{28.086 g Si} \right) \left( \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Si}} \right) = 3.561 \text{ mol H}_2$$

$$G_{HSiCl_3,RXN1} = 100g Si \left( \frac{1 \text{ mol Si}}{28.086 g Si} \right) \left( \frac{1 \text{ mol HSiCl}_3}{1 \text{ mol Si}} \right) = 3.561 \text{ mol HSiCl}_3$$

A partir de los balances se calculan las salidas:

$$S_{Si,1} = 0 \text{ mol Si}$$

$$S_{HCl,1} = 12.818 \text{ mol HCl} - 10.681 \text{ mol HCl} = 2.137 \text{ mol HCl}$$

$$S_{H_2,1} = 3.204 \text{ mol H}_2 + 3.561 \text{ mol H}_2 = 6.765 \text{ mol H}_2$$

$$S_{HSiCl_3,1} = 3.561 \text{ mol HSiCl}_3$$

Estos datos obtenidos se agregan al esquema del proceso, con lo cual ya se presentan la totalidad de datos conocidos (ver Figura 2):

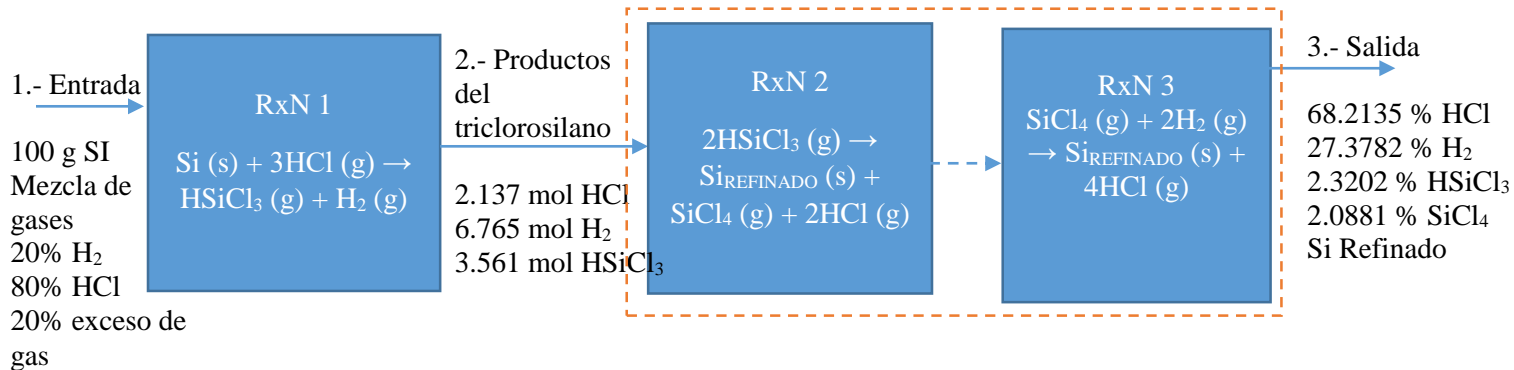


Figura 2.- Esquema del proceso de refinación química del silicio con todos los datos conocidos.

Dado que tenemos reacciones simultaneas en el sistema, es conveniente plantear la totalidad de las ecuaciones de balance de todos los componentes, con la finalidad de obtener los términos fuente de todas las reacciones involucradas, en este caso, al tener toda la información de la primera reacción podemos únicamente considerar las dos siguientes (ver sistema delimitado por el recuadro naranja de la Figura 2), con lo que se trabaja con un sistema reducido que facilita el manejo de los datos.

Planteamos los balances para cada componente:

HSiCl<sub>3</sub>

$$E_{HSiCl_3} + G_{HSiCl_3,RXN2} - S_{HSiCl_3} = 0$$

$$3.561mol + G_{HSiCl_3,RXN2} - 0.023202n_{g,3} = 0$$

SiCl<sub>4</sub>

$$G_{SiCl_4,RXN2} + G_{SiCl_4,RXN3} - S_{SiCl_4} = 0$$

$$G_{SiCl_4,RXN2} + G_{SiCl_4,RXN3} - 0.020881n_{g,3} = 0$$

HCl

$$E_{HCl} + G_{HCl,RXN2} + G_{HCl,RXN3} - S_{HCl} = 0$$

$$2.137mol + G_{HCl,RXN2} + G_{HCl,RXN3} - 0.682135n_{g,3} = 0$$

H<sub>2</sub>

$$E_{H_2} + G_{H_2,RXN3} - S_{H_2} = 0$$

$$6.765 mol + G_{H_2,RXN3} - 0.273782n_{g,3} = 0$$

Si Refinado

$$G_{Si,RXN2} + G_{Si,RXN3} - S_{Si} = 0$$

Relacionamos los términos fuente mediante la estequiometria de reacción, para lo cual despejamos los mismos de las ecuaciones de balance, de esta manera podemos reducir el número de incógnitas que nos arroja el sistema de ecuaciones inicial:

Ecuación 1:

$$3.561mol + G_{HSiCl_3,RXN2} - 0.023202n_{g,3} = 0$$

$$G_{HSiCl_3,RXN2} = 0.023202n_{g,3} - 3.561mol$$

Ecuación 2:

$$G_{HSiCl_3, RXN2} = - \left( \frac{2 \text{ mol } HSiCl_3}{1 \text{ mol } SiCl_4} \right) G_{SiCl_4, RXN2}$$

$$- \left( \frac{1}{2} \right) G_{HSiCl_3, RXN2} + G_{SiCl_4, RXN3} - 0.020881 n_{g,3} = 0$$

Ecuación 3:

$$G_{HSiCl_3, RXN2} = - \left( \frac{2 \text{ mol } HSiCl_3}{2 \text{ mol } HCl} \right) G_{HCl, RXN2}$$

$$G_{SiCl_4, RXN3} = - \left( \frac{1 \text{ mol } SiCl_4}{4 \text{ mol } HCl} \right) G_{HCl, RXN3}$$

$$2.137 \text{ mol} - G_{HSiCl_3, RXN2} - 4G_{SiCl_4, RXN3} - 0.682135 n_{g,3} = 0$$

Sustituimos ecuación 1 en 2:

$$- \left( \frac{1}{2} \right) (0.023202 n_{g,3} - 3.561 \text{ mol}) + G_{SiCl_4, RXN3} - 0.020881 n_{g,3} = 0$$

$$-0.011601 n_{g,3} + 1.7805 \text{ mol} + G_{SiCl_4, RXN3} - 0.020881 n_{g,3} = 0$$

$$1.7805 \text{ mol} + G_{SiCl_4, RXN3} - 0.03248 n_{g,3} = 0$$

$$G_{SiCl_4, RXN3} = 0.03248 n_{g,3} - 1.7805 \text{ mol}$$

Sustituimos la ecuación 1 y 2 en 3:

$$2.137 \text{ mol} - 0.023202 n_{g,3} + 3.561 \text{ mol} - 4(0.03248 n_{g,3} - 1.7805 \text{ mol}) - 0.682135 n_{g,3} = 0$$

$$2.137 \text{ mol} - 0.023202 n_{g,3} + 3.561 \text{ mol} - 0.129928 n_{g,3} + 7.122 \text{ mol} - 0.682135 n_{g,3} = 0$$

$$12.82 \text{ mol} - 0.835265 n_{g,3} = 0$$

$$n_{g,3} = \frac{-12.82 \text{ mol}}{-0.835265}$$

$$n_{g,3} = 15.3484 \text{ mol}$$

Con esto resolvemos la cantidad de moles de gas que se obtienen al final del proceso, y obtenemos información de los términos fuente para conocer la cantidad de compuestos que participan en cada reacción.

Con esta información nos es posible calcular la masa de silicio refinado que se obtuvo al final del proceso.

De las ecuaciones 1 y la sustitución de 1 en 2:

$$G_{SiCl_4,RXN3} = 0.03248(15.3484 \text{ mol}) - 1.7805 \text{ mol}$$

$$G_{SiCl_4,RXN3} = -1.2820 \text{ mol}$$

$$G_{HSiCl_3,RXN2} = 0.023202(15.3484 \text{ mol}) - 3.561 \text{ mol}$$

$$G_{HSiCl_3,RXN2} = -3.2049 \text{ mol}$$

Calculamos los términos fuente de Si:

$$G_{Si,RXN2} = -\left(\frac{1 \text{ mol Si}}{2 \text{ mol HSiCl}_3}\right)(-3.2049 \text{ mol HSiCl}_3)$$

$$G_{Si,RXN2} = 1.60245 \text{ mol Si}$$

$$G_{Si,RXN3} = -\left(\frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiCl}_4}\right)(-1.2820 \text{ mol SiCl}_4)$$

$$G_{Si,RXN3} = 1.2820 \text{ mol Si}$$

Sustituyendo en el balance para Si refinado:

$$S_{Si} = G_{Si,RXN2} + G_{Si,RXN3}$$

$$S_{Si} = 1.60245 \text{ mol Si} + 1.2820 \text{ mol Si}$$

$$S_{Si} = 2.88445 \text{ mol Si}$$

Que convertidos a masa son:

$$S_{Si} = 2.88445 \text{ mol Si} \left( \frac{28.086 \text{ g Si}}{1 \text{ mol Si}} \right)$$

$$S_{Si} = 81.0127 \text{ g Si}$$

Que son los gramos que silicio que se obtendrían a partir de cada 100 g de silicio metalúrgico que ingresa al proceso.

NOTA:

En caso de que se dividiera en 3 subsistemas el problema, habría que considerar que están conectados, particularmente en este problema los dos últimos compartirían la salida de la reacción 2 con la entrada a la reacción 3. Por ejemplo para el HCl:

Subsistema 2:

$$E_{HCl,Sub2} - S_{HCl,Sub2} + G_{HCl,RxN2} = 0$$

$$2.137 \text{ mol} - S_{HCl,Sub2} + G_{HCl,RxN2} = 0$$

Subsistema 3:

$$E_{HCl,Sub3} - S_{HCl,Sub3} + G_{HCl,RxN3} = 0$$

$$E_{HCl,Sub3} - 0.682135 S_{Sub3} + G_{HCl,RxN3} = 0$$

En este caso la salida del subsistema 2 y la entrada del subsistema 3 son la misma corriente, por lo que:

$$S_{HCl,Sub2} = E_{HCl,Sub3}$$

Con lo que se pueden acoplar ambas ecuaciones, quedando:

$$2.137 \text{ mol} - 0.682135 S_{Sub3} + G_{HCl,RxN3} + G_{HCl,RxN2} = 0$$

Que terminaría coincidiendo con el planteamiento en que ambos subsistemas se juntan:

$$2.137 \text{ mol} + G_{HCl,RxN2} + G_{HCl,RxN3} - 0.682135 n_{g,3} = 0$$

Por lo que la solución del problema es la misma independientemente de este planteamiento.

2.- El método de purificación metalúrgico consiste en lo que se denomina refinación por zonas. Barras de silicio grado metalúrgico son pasadas a través de una bobina de inducción que funde una pequeña región del mismo, esta región fundida solidifica conforme la barra avanza. La zona fundida concentra las impurezas en una pequeña región al final de la barra, que se remueve mecánicamente al final del proceso. Típicamente, se requiere repetir el proceso varias veces para alcanzar la pureza deseada.

Una barra de 2 cm de diámetro y 100 cm de largo se somete a este proceso, obteniéndose al final una barra de 90 cm de largo refinada y una barra de 10 cm que contiene todos los elementos no deseados. La Tabla I muestra la composición inicial de la barra en % volumen y la eficiencia de refinación de cada elemento no deseado presente:

Tabla II.- Composición y eficiencia de refinación de la barra inicial:

Elemento	Si	Al	Fe	Mn	Ti
% Vol. [%]	95.1	1.1	2.3	0.7	0.8
$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.33	2.7	7.86	7.43	4.51
Ef. [%]	-----	99	97	97	98

A manera de ejemplo, una eficiencia del 99 % en el aluminio implica que de cada 100 g de aluminio que presente la barra inicial, únicamente 1 g permanecerá en el silicio tras la refinación.

En un esquema del proceso coloque los siguientes datos:

- La composición en % másico y la masa de la barra de silicio inicial.
- La masa final de la barra de silicio refinado.
- La masa final de la barra que contiene todas las impurezas del silicio.
- La composición final en % másico de la barra de silicio refinado.
- La composición final en % másico de la barra que contiene las impurezas del silicio.

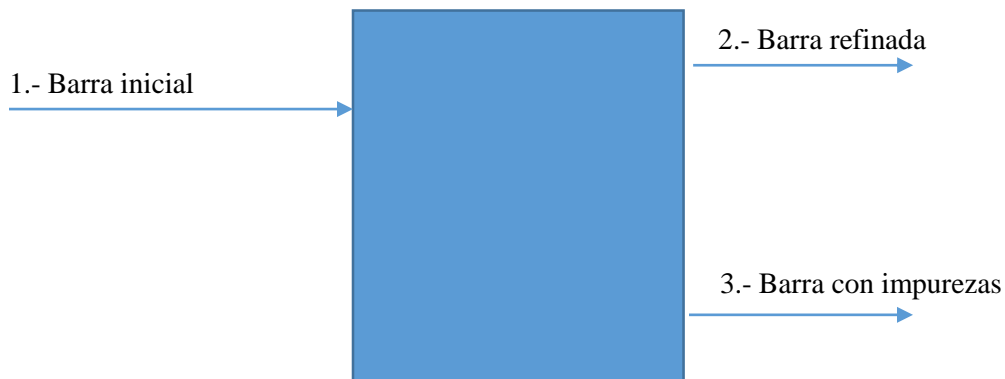


Figura 3.- Esquema del proceso de refinación por zonas de silicio.



Comenzamos calculando el volumen y la masa de la barra inicial:

$$V_{barra} = \pi r^2 h = \pi(1 \text{ cm})^2(100 \text{ cm}) = 314.1593 \text{ cm}^3$$

Para el cálculo de la masa vamos a hacer la consideración de que la masa que aporta cada elemento será proporcional a la densidad y % volumen del mismo:

$$m_i = V_{barra} \left( \frac{\% \text{ vol } i}{100 \%} \right) \rho_i$$

$$m_{total} = \sum m_i$$

$$\% \text{ masa } i = \frac{m_i}{m_{total}} * 100\%$$

Tabla III.- masa y % másico de los elementos

Elemento	% Vol	$\rho$	m (g)	% masa
Si	95.1	2.33	696.1236	88.1256
Al	1.1	2.70	9.3305	1.1812
Fe	2.3	7.86	56.7937	7.1898
Mn	0.7	7.43	16.3394	2.0685
Ti	0.8	4.51	11.3348	1.4349
Total	100.0	////	789.9220	100

Dentro de los datos se nos proporciona la eficiencia de refinación de cada elemento, con la cual podemos calcular la masa final que habrá del mismo, mediante la siguiente expresión:

$$m_{final,i} = m_i \frac{(100 \% - Ef)}{100 \%}$$

Por otra parte hay que considerar que el volumen de las barras que se obtienen al finalizar el proceso ya está previamente establecido:

$$V_{barra \text{ refinada}} = \pi r^2 h = \pi(1 \text{ cm})^2(90 \text{ cm}) = 282.7433 \text{ cm}^3$$

$$V_{barra \text{ impurezas}} = \pi r^2 h = \pi(1 \text{ cm})^2(10 \text{ cm}) = 31.4159 \text{ cm}^3$$

El volumen final que nos aportará cada elemento se puede calcular con la siguiente expresión:

$$V_{final,i} = \frac{m_{final,i}}{\rho_i}$$

Dado que el cálculo es repetitivo y se realizará para cada elemento, no es necesario presentarlo por separado y es conveniente reportar los resultados en tablas.

Tabla IV.- Masa final de los elementos refinados

Elemento	Eficiencia %	m (g)	masa final (g)	Volumen final
Al	99	9.3305	0.0933	0.0346
Fe	97	56.7937	1.7038	0.2168
Mn	97	16.3394	0.4902	0.0660
Ti	98	11.3348	0.2267	0.0503
Total			2.5139	0.3676

La barra que contiene las impurezas aun presenta una cierta cantidad de silicio, el cual no se puede considerar como una eficiencia, en este caso, hay que realizar un balance de materia para poder calcular la cantidad de silicio remanente en dicha barra.

Al estar preestablecida la dimensión de ambas barras, podemos calcular cuánto silicio se obtendrá al restar el volumen de elementos removidos, comenzando por calcular la cantidad de silicio que tenemos en la barra final:

$$V_{final,barra\ refinada,Si} = V_{barra\ refinada} - V_{impurezas,barra\ refinada}$$

$$V_{final,barra\ refinada,Si} = 282.7433\text{ cm}^3 - 0.3676\text{ cm}^3$$

$$V_{final,barra\ refinada,Si} = 282.3757\text{ cm}^3$$

$$m_{Si,barra\ refinada} = V_{final,barra\ refinada,Si} * \rho_{Si}$$

$$m_{Si,barra\ refinada} = 657.9353\text{ g}$$

Para obtener la masa final, agregamos la masa de los elementos de aleación remanentes:

$$m_{barra\ refinada} = 657.9353\text{ g} + 2.5139\text{ g}$$

$$m_{barra\ refinada} = 660.4492\text{ g}$$

De cuyos datos mediante un balance de masa sencillo se puede obtener la masa de cada elemento que presentará la barra que condensa las impurezas:

$$m_{\text{barra con impurezas},i} = m_i - m_{\text{barra refinada},i}$$

Y con la totalidad de las masas podemos calcular la composición de todas las barras:

$$\% \text{ masa} = \frac{m_i}{m_{\text{total}}} * 100\%$$

Tabla V.- Masa de la barra con impurezas y la barra refinada y composición final

Elemento	Masa inicial (g)	Masa barra refinada (g)	Masa de la barra con impurezas (g)	% masa de la barra refinada	% masa de la barra con impurezas
Si	696.1236	657.9353	38.1883	99.6194	29.4992
Al	9.3305	0.0933	9.2372	0.0143	7.1342
Fe	56.7937	1.7038	55.0899	0.2580	42.54
Mn	16.3394	0.4902	15.8492	0.0742	12.24
Ti	11.3348	0.2267	11.1081	0.0343	8.5791
Total	789.9220	660.4492	129.4773	100	100

Finalizamos colocando los resultados del balance en un esquema (ver Figura 4).

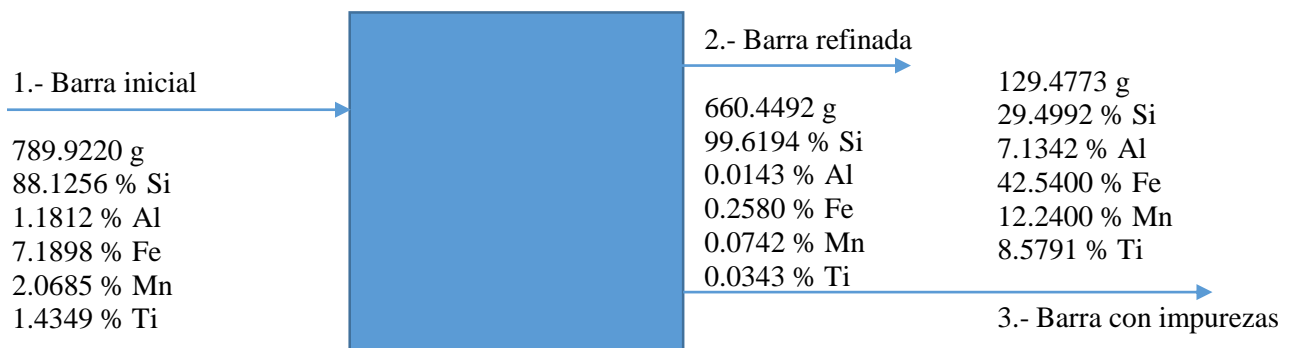


Figura 4.- Esquema del proceso de refinación por zonas de silicio con la composición de las salidas.

Referencia:

[1] BRAGA, A. F. B., et al. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. *Solar energy materials and solar cells*, 2008, vol. 92, no 4, p. 418-424.