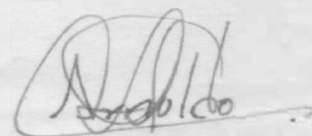


REPUBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALURGICO
FACULTAD DE METALURGIA
MOA - HOLGUIN

TRABAJO DE DIPLOMA

TITULO: CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS DE LA REDUCCION
DE MINERAL OXIDADO DE NIQUEL CON ADITIVO - - -
(PERITA).-

AUTOR: ARNOLDO GONGORA ALFONSO



TUTOR: LIC. CARLOS ISAGUIRRE BOMILLA



MOA - HOLGUIN 1994
"AÑO XXVI DE LA REVOLUCION"



M-0305
2000

M-0305
2000
P. F. P. P.

I N D I C E

PAGINA

DEDICATORIA.

AGRADECIMIENTO

RESUMEN

INTRODUCCION.

CAPITULO NO.1

CONSIDERACIONES GENERALES ACERCA DE-
MINERALES LATERICOS Y SU PROCESAMIENT
TO.-

1 - 5

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA -
REDUCCION DE MINERALES.....

5 - 8

PRINCIPALES PLANTAS DE LA EMPRESA --
"ERNESTO CHE GUEVARA"

9

DESCRIPCION DEL PROCESO TECNOLOGICO-
DE LA PLANTA DE HORNO DE REDUCCION..

9 -12

PARTICULARIDADES SOBRE EL PROCESO DE
REDUCCION.

12 -13

PRINCIPIOS QUIMICOS EN QUE SE FUNDA-
MENTA LA REDUCCION DEL MINERAL EN EL
HORNO.

13 -18

CAPITULO No.2

EFFECTIVIDAD DE LA UTILIZACION DEL PE
TROLEO ADITIVO COMO AGENTE REDUCTOR-
EN EL PROCESO CARON.

19

PERSPECTIVAS DE LA UTILIZACION DE LA
PIRITA EN EL PROCESO CARON COMO AGEN
TE REDUCTOR.

19 -21

FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO-
DE REDUCCION.

21 -24

TERMODINAMICA DEL PROCESO DE REDUC
CION.

24 -26

CAPITULO NO.3

CALCULOS DE LOS PARAMETROS TERMODINA

I N D I C E

PAGINA

MICOS FUNDAMENTALES Y REACCIONES PRINCIPALES COMO (CO, H ₂ , S ₂ , FeS ₂)	27 - 31
ANALISIS DE LOS RESULTADOS. . . .	32 - 33
CONCLUSIONES.	34
RECOMENDACIONES.	35
BIBLIOGRAFIA.	
ANEXOS.	

D E D I C A T O R I A

Dedico este trabajo de diploma a mis padres, que con su ayuda material y espiritual contribuyeron a que pudiera llegar a la etapa final de mis estudios.-

A G R A D E C I E N T O

A todos aquellos, que de una forma u otra han contribuido con la realización de este trabajo.-

R E S U M E N

En el presente trabajo de diploma se realiza una valoración termodinámica sobre la reducción de mineral oxidado de níquel, empleando aditivo como la (pirita) para lo cual se usó el método termodinámico de Gibbs-Helmthz.- - Según los resultados obtenidos con la adición de pirita, se lograron alcanzar índices más favorables de la reducción de minerales oxidados de níquel y cobalto.- El mismo cuenta de tres capítulos, 68 tablas y 7 gráficos.-

INTRODUCCION

La tecnología carbonato-amoniaca de procesamiento de los minerales níquelíferos-lateríticos desarrollado por M.H. Carón en 1920 es aplicada actualmente en nuestro país en la planta de níquel "RENE RAMOS LATOURT" y en la Empresa Che Guevara de Moa, ambas en la Provincia de Holguín.-

Otras dos plantas grandes en el mundo utilizan esta tecnología la de Greenvale, en Australia (1972) y la de Mariadugue, en Monoisland, Filipinas (1975).-

El proceso de tecnología carbonato-amoniaca permite el procesamiento de mezclar dos menas presentes en la lateritas níquelíferas, la limonita y la serpentina con una alta recuperación de los reactivos utilizados (NH_3YCO_2).- Condiciones de corrosión no muy severas y sin el empleo de sofisticados materiales y equipos.-

La experiencia operativa de la planta de níquel ha demostrado que los esquemas originales del proceso Carón no permiten extracciones de níquel mayores del 75% para los minerales mezclados de limonita y serpentina, cuando el mineral procesado era predominantemente limonítico podían esperarse mayores extracciones, o lo contrario, cuando una fracción serpentina alta reflejada con valores del por ciento de hierro menores del 35%. Se demostró, por tanto que en la fracción limonítica se lograban extracciones altas del orden del 85 al 90% de níquel y en la serpentina bajas extracciones del orden del 50 al 60% de níquel.-

En 1950 M.H. Carón demostró en experimentos realizados a

nivel de laboratorio que mediante la adición de pirita y compuestos clorurados como el NaCl (Sal común) durante la reducción del mineral, conlleva a mejorar en la extracción de níquel, principalmente en la fracción serpentínica, iniciando con ello la era de las investigaciones empleando -- aditivos (pirita, petróleo, azufre y cloruro de sodio) en la reducción.--

Según las investigaciones llevadas a cabo por Demetrio - Prosilla y S.S. Tovachorn a escala semi-industrial, utilizando reductores sólidos a una temperatura de 1050 a 1100-^oC hace aproximadamente 20 años indican que el 50 al 60% - del hierro se metaliza, lo cual trae como consecuencia una disminución de la velocidad de sedimentación y a pesar de los altos extractables, el proceso no es recomendable constituyendo la razón fundamental por lo cual hay que elaborar algún procedimiento en el que se obtenga altos índices de extracción de níquel y cobalto para a la vez obtener una - velocidad de sedimentación tal que no se convierta en una - factor limitante del proceso.--

A finales de la década del 60 se plantea la utilización del fool-oil como agente reductor y se concluyó que su utilización disminuye la temperatura de reducción del mineral de 950 a 750^oC dando la posibilidad de la utilización de - los hornos Herreshoff, la experiencia y la realidad que lo - gremos alcanzar con el uso de agente reductores durante el proceso de reducción selectiva de las menas níquelíferas - dependen en gran medida de la efectividad que logremos obtener del contacto gas-sólido, característicos de las reac -

ciones heterogéneas y se obtienen mejores rendimientos -- del proceso, variando significativamente las concentraciones de reductores en toda la masa mineral.-

Según investigaciones realizadas por el Ing. José Castellano Suárez acerca de la reducción selectiva de minerales serpentínicos empleando aditivos, se investigó la cinética de la reducción de los minerales serpentínicos empleando diferentes aditivos (pirita y cloruro de sodio) , - Se estableció que la adición de cloruro de sodio no favorecería el -- proceso de reducción selectiva de los óxidos y minerales de níquel.-

Los estudios realizados por microscopía electrónica, indicaron que la distribución de níquel en la masa del mineral reducido era uniforme y no se concentraba con un núcleo ó gránulo, los estudios de fase del mineral reducido y las colas de lixiviación indicaron que el níquel (no extraído) -- que está asociado a los compuestos refractarios, en su mayor parte, participa de alguna forma en ferrita sustituidos probablemente por aluminio.-

Según investigaciones tecnológicas para aumentar la recuperación de níquel por el esquema carbonato-amoniaco, -- con la adición (pirita) permitió alcanzar una recuperación de níquel de 82% (en la serpentina).- La posibilidad de realizar la reducción en condiciones moderadas (200°C a más baja que la propuesta por otros autores) además de disminuir el consumo de combustible, ofrece la posibilidad de implantar la tecnología en la instalación industrial existente.-

En una revisión bibliográfica sobre la reducción de óxidos empleando aditivos (petróleo y pirita).-

se observa que a pesar del elevado número de investigaciones realizadas, el mecanismo y el estado que define el -- proceso de reducción de óxido de hierro y de otros óxidos fáciles de reducir, aún no se han estudiado lo suficiente-- mente y ello está relacionado con la complejidad de estos procesos y con la influencia de factores tales como la na-- turaleza y las propiedades de las fases que interacción -- y las condiciones térmicas del proceso.--Además no se for-- mulan las reacciones, ni los gráficos de variación de --- energía libre en función de la temperatura, ni los de la-- constante de equilibrio, ni explica como llegar a las --- ecuaciones generales.--

Objetivos del trabajo.-- En este trabajo nos proponemos-- realizar la valoración termodinámica para la reducción de minerales lateríticos de ~~menas~~ níquelífera de Moa (Yaci-- miento de Punta Gorda) empleando diferentes aditivos (pi-- rita, petróleo y carbono)

CAPITULO #1CONSIDERACIONES GENERALES ACERCA DE LOS MINERALESLATERITICOS Y SU PROCESAMIENTO:

Las masas cubanas de mayor importancia a escala industrial se encuentran formando una extensa faja a través de la parte Norte de la Provincia de Holguín, al Este de Cuba. Sus minerales son altamente lixiviables con un alto contenido de hierro y aluminio.-

Los minerales lateriticos están compuestos por:-

- Magnetita $(Fe_3 O_4)$
- Hemátita $(Fe_2 O_3)$
- Goethita $(Fe_2 O_3 \cdot H_2 O)$
- Serpentina $(3 MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 9 H_2 O)$
- Cuarzo (SiO_2)
- Cromita $(FeO \cdot Cr_2 O_3)$
- Maghemita $(Fe_2 O_3)$

MAGNETITA

No se conoce el origen de la denominación del mineral, su composición química es FeO (31%) $Fe_2 O_3$ (68%) Fe 72% .-

Su estructura cristalina es similar a la de la espinela de color negro amarillo, es muy magnetico .-

Hematita; Esta puede encontrarse en forma triagonal, estable y cubica e inestable.-Su composición química es:

Fe (70%) algunas veces contiene titanio y magnesio como -
mezcla y amorfo.- Se observan porciones insignificantes-
de agua, su color varia de negro de hierro al gris de ace-
ro.-

Gobbtita :- Está compuesta por Fe_2O_3 (89%) agua (10%)-
este último suele ser mayor al señalado en la formula has-
ta 12 a 14% es de color pardo oscuro negro.-

Serpentina:- Su composición química es MgO (43%) SiO_2
(44,4%) agua, 12,9%, siempre se registran impurezas como-
 FeO , Fe_2O_3 .-

Cromita:- Pertenecen al grupo de la espinela cromíferas
(MgFe) (Cr, Al, Fe) $_2\text{O}_4$, su composición química está dada --
por Cr_2O_3 (varia del 18 al 62%), del 0 al 18% de Mg del -
6 al 16% Al_2O_3 , del 0 al 33%.-- Fe_2O_3 del 2 al 30% es de -
color negro.-

Cuarzo:- Es uno de los minerales más abundante en la -
corteza terrestre, su composición química corresponde a -
la composición teórica de las variedades transparentes --
incoloras.- En Base a estudios realizados por medio de di-
fracción de Rayos X y análisis térmicos, los minerales --
lateríticos se clasifican en dos grupos:- Limoníticos y -
Serpentinicos.-

Por regla general la limonita es el mineral predominan-
te en el material de la zona superior y por esta razón se
ha aplicado de una forma general, el mineral del tipo li-
monita es aquel mineral de grado comercial que mide más -
de 35% en Fe ya que está compuesto por una mezcla de oxi-
do de hierro, principalmente hematita, magnetita y goethi-
ta.-

El contenido de agua en este es muy variable y el hierro se considera con más del 35%.— Este porcentaje disminuye con la profundidad hasta encontrar la serpentina dura — Este indica que ha habido algún enriquecimiento secundario del níquel.—

La serpentina es uno de los minerales que presentan gran interés para su estudio, debido a las transformaciones que experimenta durante el tratamiento térmico.— Este es un silicato magnésico hidratado cuya fórmula se presentó anteriormente y su composición química más generales es MgO 43%, Si O₂ 44% Agua 12%.—

Las rocas serpentínicas forman una extensa faja a través de las Provincias Orientales, al Este de Cuba, igualmente aparece la Serpentina (ilásteritas) que contienen níquel en las Provincias de Pinar del Río y Camagüey.—

Según estudios que se han realizado sobre la descomposición térmica de la serpentina se sabe que están presentes dos efectos; endotérmico a una temperatura máxima de 650°C en que la serpentina se convierte en silicato de magnesia con la molécula de H₂O (MgSiO₃·nH₂O) y óxido de magnesia (MgO), aquí se evapora parte del agua de constitución, seguido de su segundo efecto, entre 790 y 810°C exotérmico, donde se determina la deshidroxilación y ocurre la transformación del silicato de magnesia con la molécula de agua con olivino.— Según el siguiente esquema de reacción
$$\text{MgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{MgSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{MgSiO}_4 + \text{MgSiO}_3$$

El níquel se presenta en el mineral en forma de silicatos complejos hidratados y como un óxido u óxidos, todo —

De composición desconocida.- Sabemos sin embargo por trabajos experimentales sobre la reducción de minerales, que el mineral alto en hierro o limonita se puede reducir a temperaturas bajas y con una concentración más débil de agentes de reducción que el mineral de serpentina .-

Una recuperación satisfactoria se ha conseguido con limonita a temperaturas de reducción entre 755 a 810°K.-Mientras que temperaturas de alrededor de 1005°K se tienen que utilizar para conseguir la recuperación satisfactoria del níquel de mineral de tipo serpentina.-Además se sabe que la cantidad de calor durante la ignición o reducción no afecta la recuperación de níquel de mineral de limonita, sin embargo este factor es de gran importancia en el caso de los minerales y silicatos.-

Calentando la serpentina hasta solamente 977°K en una atmósfera oxidante antes de la reducción se ha comprobado que afecta adversamente la recuperación de níquel.- La velocidad de calentamiento del mineral serpentínico bajo condiciones de reducción, también constituye una consideración importante, si una muestra de serpentina es calentada en presencia de gas cobre de 810 a 991°K a un ritmo de aumento de 256°K/min, la recuperación por lixiviación será, digamos de un 90%.- Una muestra duplicada bajo las mismas condiciones de concentración de gas reductor, pero a un ritmo de aumento de 258°K/min, dará una recuperación por lixiviación de solamente de un 80%.-

Mientras mayor sea el ritmo de calentamiento, más pobre será la recuperación, sin importar las condiciones de re-

ducción.- Se ha verificado una correlación entre el ritmo-calentamiento durante la reducción y la liberación del agua combinada del mineral, la que creemos explica satisfactoriamente la razón del por qué, cuando el ritmo de calentamiento es alto la recuperación es pobre.-

Los minerales lateríticos son procesados en nuestro país mediante la tecnología hidrometalúrgica con el fin de extraer el níquel y el cobalto contenido en lo mismo, estos son:

- Tecnología ácida a altas temperaturas y presiones que se desarrolla en la Empresa Comandante "Pedro Soto Alba" en esta se utiliza el mineral limonítico.-
- Tecnología carbonato amoniacal, más conocida por el proceso Carón, donde se utiliza previo proceso pirometalúrgico con la consiguiente reducción del mineral con gas-reductor (SO/H_2).- Se aplica en la Empresa Comandante "Rene Ramos Latour" de Nicaro, también se emplea una variante de ella en la Empresa Comandante "Che Guevara" de Moa en ambas industrias el mineral utilizado es una mezcla de limonita con serpentina en una relación aproximada de 3:1.- Ver también en el libro "El Niobio"

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA REDUCCIÓN DE MINERALES:

El proceso de reducir el mineral es un fenómeno químico. El mecanismo de reducción ocurre en los hornos de reducción fundamentalmente controlado por la difusión y absorción de la masa gaseosa dentro de las partículas y de la película gaseosa que rodea la partícula.-

El trabajo realizado se ha demostrado que el empleo de aditivos permite realizar la reducción en condiciones moderadas con alto rendimiento, tanto de níquel como de cobalto.-

Para poder alcanzar una recuperación de níquel óptima resulta necesario reducir el mineral dentro del estrecho margen existente entre 750 a 800°C ya que la eficiencia de la reducción disminuye rápidamente a temperaturas tanto inferiores como superiores a este rango, a temperatura baja se produce una reducción incompleta y a superiores ocurre transformaciones de fase.-

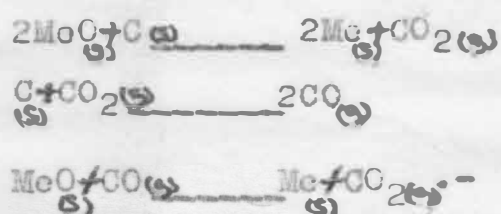
Para el proceso de reducción se puede emplear diferentes aditivos, uno de lo más importante y con el que mayor resultado se ha obtenido es el petróleo combustible o fuel-oil, que no es más que una mezcla de hidrocarburos acíclico o alifático, cuyas principales constituyentes son:- Carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno, los primeros son combustibles y el oxígeno es carburante.-

En el sistema de reducción se tienen dos fases, una sólida y una gaseosa, las reacciones heterogéneas de las interfases gas-sólido dependen en gran medida de la difusión de los reactivos y productos en la superficie específica expuesta a la fase gaseosa, con concentración y distribución uniforme del reductor en la masa mineral.-

Según el mecanismo, esto se logra cuando se utiliza el petróleo como agente reductor, este debe ser distribuido uniformemente en la masa de mineral antes de someterlo a una reducción.-

Durante el calentamiento y a temperaturas superiores a 500°C, se produce la descomposición del petróleo dentro de la masa de mineral distribuyéndole parte de los poros y depositando carbón activado.-

De esta forma se crean focos aditivos productores de monóxido (CO) esto se puede representar mediante la siguientes ecuaciones.-



Debido al mecanismo propuesto se crean zonas con elevadas concentraciones de reductores, por lo que la homogenización del mineral durante el proceso de reducción favorece al incremento notable de la concentración de monóxido de carbono en la masa de mineral, provocando un aumento significativo en la velocidad de reducción.-

El incremento del contenido de monóxido de carbono es hidrógeno en los gases reductores disminuye especialmente el tiempo necesario de reducción del níquel y el cobalto, a la vez que aumenta ligeramente la extracción de los mismos.- Según consideraciones se demuestra que cuando se utiliza petróleo como aditivo la velocidad superficial del gas pobre puede disminuirse considerablemente (40 a 50%) y la granulometría del mineral aumentarse hasta 1 mm sin que se afecte la extracción de los metales.-

Los resultados de la reducción selectiva para diferentes adiciones de petróleo, demostraron que la homogeniza-

ción continua del mineral durante el proceso produce un incremento notable de la extracción de níquel.-

Las investigaciones sobre el uso de petróleo aditivo en escala industrial dieron beneficios económicos positivos.- Los rendimientos del proceso dependen del contenido de hierro en el mineral siendo más efectiva para la fracción serpentínica.-

Pruebas a escala de banco confirmaron la importancia de la forma de mezclado del petróleo en el mineral.-

Los resultados experimentales de la reducción del mineral mezclando con petróleo y briqueteado demostraron que la adición de petróleo permite aumentar la recuperación de níquel en más de un 4% y disminuir el tiempo de retención en 1,8 veces en comparación con el proceso convencional.-

La utilización de petróleo aditivo a escala industrial permitió disminuir el consumo de gas pobre.- Es importante realizar una buena mezcla del mineral con el petróleo antes de la reducción para garantizar alta efectividad y rendimientos elevados del proceso cuando la homogenización del mineral y el petróleo no es idónea se requiere altos consumo de reductor y el mineral reducido contiene cantidades apreciables de carbón.+

La inyección del petróleo directamente al horno aunque es la vía más práctica da lugar a una baja eficiencia en el aprovechamiento del mismo .-

PRINCIPALES PLANTAS DE LA EMPRESA COMANDANTE "ERNESTO CHE GUEVARA"

La tecnología carbonato amoniacal consta de 5 plantas-fundamentales:-

- Planta de Secadero y Molino
- Planta de Hornos de Reducción.
- Planta de Lixiviación y Lavado.
- Planta de Recuperación de Amoníaco
- Planta de Sinterización

Descripción del proceso tecnológico de la planta de -- hornos de reducción.-

En la planta de hornos se realiza la primera operación de índole químico de todo el conjunto de operaciones que constituye la tecnología del proceso Carón empleando en la fábrica de Punta Gorda (la reducción).-

El objeto del proceso que se realiza en dicha planta es reducir el óxido de níquel a níquel metálico, haciéndolo apto para la lixiviación amoniacal.-Para ello el taller cuenta con la instalación de 24 hornos, 12 transportadores rotatorios e igual número de enfriadores.-

El mineral después de pasar por la sección de molida, es enviado a los silos mediante un transportador neumático, como forma de almacenaje, los cuales tienen una capacidad de 1500 T. cada uno (9000 en total), lo que facilita una operación en los hornos de unas 16 horas, posteriormente el mineral es enviado a las tolvas (12 en total) por medio de bombas.- estas tolvas permiten realizar una operación de unas 8 horas a cada horno.-

Una vez el mineral en las tolvas, este pasa a los dosificadores de pesaje automático que son los encargados de garantizar una alimentación uniforme al horno; a través del pesaje que este realiza de acuerdo al tonelaje fijado para la operación de 12 a 18 toneladas por hora.-Después que el mineral es pesado, se produce la descarga del mismo al sinfín alimentador, el cual transporta el mineral hacia el horno, hacia el hogar cero a través de la válvula doble de polvo, la cual al mismo tiempo que permite la alimentación al horno, sirve como sello para evitar que los gases calientes retornen a través del sinfín alimentador y afecte el equipo de pesaje.-

El mineral una vez dentro del horno es sometido al proceso de reducción, el que se logra estableciendo un perfil de temperatura dentro del mismo y una concentración determinada de gases reductores (CO-H_2).-

Para ello el horno dispone de doce cámaras de combustión con quemadores de alta presión para la combustión completa del petróleo.-El proceso de reducción se realiza en hornos de hogares múltiples tipo M17K-6,8 de 23,5 m.- De alto y 6,8 m de diámetro, con 17 hogares incluyendo el hogar cero.- Además este cuenta con un eje central, el cual se le articulan 68 brazos (4 en cada hogar), estos brazos tienen dispuestos dientes o paletas, lo que mediante la rotación del eje central facilitan el traslado del mineral de un hogar a otro; este se realiza en forma de zig-zag, ya que los hogares pares tienen su descarga por la periferia y los hogares impares por el centro .-

Por otro lado, los gases reductores en el horno se mueven a contracorriente con el mineral hasta su salida por la chimenea, los gases que salen arrastran consigo partículas -- muy finas de minerales, las cuales se hace necesaria recuperar para evitar mayores pérdidas en el proceso.-- Para ello nuestra planta cuenta con un sistema de limpieza de gases -- formados por un grupo de seis ciclones en cada horno, 12 -- electrofiltros (1 para cada horno y otros de reserva).-- Un filtro de manga para la purificación del aire del transportador neumático y el aire de succión de las tolvas de los hornos.-- El mineral recuperado en los ciclones cae por gravedad al horno a través del hogar cero o del hogar no.1.-- El mineral que se recupera en los electrofiltros es transportado hacia la tolva, debajo de la cual se encuentran unas bombas neumáticas de 12 toneladas por hora de capacidad, las cuales envían el mineral a las tolvas de los molinos para -- más tarde ser bombeadas hasta los silos, formando así el -- reciclaje a los hornos.--

Composición de los gases que van a los electrofiltros -- H_2 (1,2%), CO_2 (10,2%), SO_2 (0,1%), CS (3,0%), N_2 (el resto), CH_4 (0,4%), H_2O (33%).--

Los quemadores trabajan con aire de los parámetros.-- Aire comprimido de la casa de compresores, con una presión de -- $4,2 \text{ Kg/cm}^2$, el cual es el encargado de atomizar el petróleo; y aire de los ventiladores que facilita el completamiento de la combustión.-- Así tenemos que el mineral en su descenso es sometido a un perfil ascendente de temperatura

que permite un calentamiento gradual, a la vez que penetra en un perfil gaseoso que garantiza el aumento en la concentración de reductores.-

La atmósfera reductora es controlada mediante la relación CO_2/CO en H-10, que debe ser de 1-1,2% un perfil típico de temperatura es como sigue.-

<u>HOGAR</u>	<u>MINERAL ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>GAS ($^{\circ}\text{C}$)</u>
H-0	95	350
H-4	540	800
H-6	590	645
H-8	625	665
H-10	660	680
H-12	690	700
H-14	713	720
H-15	730	730
H-16	625	230

PARTICULARIDADES SOBRE EL PROCESO DE REDUCCIÓN:

El escuestión es bastante complejo.- El mismo es heterogéneo y ocurre fundamentalmente en la línea divisoria -- entre las dos fases (sólido gaseosa) y la velocidad de reacción va a estar determinada principalmente por la difusión del gas al interior de las partículas, por la concentración de reductores y la velocidad en que se han desalojado los productos de la reacción.- Por lo anterior dicho podemos afirmar que los 5 procesos fundamentales, estrechamente interrelacionados que tienen lugar para garantizar el trabajo de los hornos de la metalurgia de ferrosa son los siguientes:-

- Proceso Tecnológico
- Proceso Energético
- Proceso aero-dinámico
- Proceso Mecánico
- Proceso de transferencia de calor.-

El principal de los procesos citados anteriormente es - el proceso tecnológico y todos los demás se subordinan a - este y el desarrollo de los mismos deben ser tal que garanticen que el proceso tecnológico ocurra en los mejores índices cualitativos y cuantitativos .-

El proceso de transferencia de calor es muy importante- ya que del desarrollo del mismo depende los resultados de la productividad y la eficiencia del horno de soleras multi-
ples.- En estos minerales se encuentra presente el níquel- y su reducción es bastante sencilla a bajas temperaturas - y con una considerada concentración de agentes reductores. Además con estos minerales se alcanza una mayor área de -- superficie activa entre las dos fases (sólido gaseoso) lo- cual ayuda positivamente al proceso (que es heterogeneo).-

Sin embargo el mineral serpentínico está formado princi- palmente por silicatos hidratados (desde el punto de vista químico) lo que requiere otras condiciones en cuanto al -- calendario y operación del mismo en la reducción.-

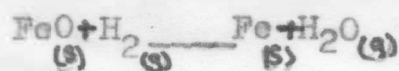
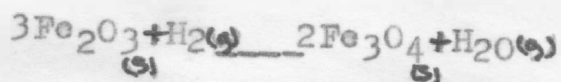
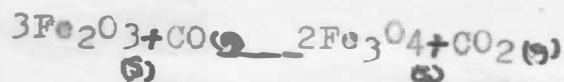
PRINCIPIOS QUIMICOS EN QUE SE FUNDAMENTA LA REDUCCION DEL- MINERAL EN EL HORNO:

Proceso de reducción selectiva en la planta de hornos de reducción del níquel.- La reducción del mineral mediante el uso de agentes reductores gaseosos es un fenómeno químico- que se rige por las leyes que gobiernan las reacciones quí- micas (cinéticas) y (termodinámica).-

Basicamente el sistema que estamos tratando es hetero- geneo debido a que existen dos fases bien definidas:- Una fase sólida (Mineral seca) y otra fase gaseosa (mezcla de

gases reductores).-

Las principales reacciones de reducción a tomar en consideración son:-



Las constante de equilibrio para cualquiera de las reacciones anteriores pueden ser expresadas a través de la presión parcial de CO y CO₂.-

$$K_p = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} \quad K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$$

$$\text{Para un metal: } \underset{(s)}{\text{Me}} + \underset{(g)}{\text{CO}} \rightleftharpoons \underset{(s)}{\text{Me}} + \underset{(g)}{\text{CO}_2} \quad K_p = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$$

$$\underset{(s)}{\text{Me}} + \underset{(g)}{\text{CO}_2} \rightleftharpoons \underset{(s)}{\text{Me}} + \underset{(g)}{\text{CO}} \quad \text{LagKg} = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} \quad (1)$$

Mientras mayor sea la expresión número 1, más fácilmente puede reducirse el metal.- La reducción del hierro -- ocurre escalonadamente reduciéndose primero a hemátita y después a magnetita y esta a óxido de hierro (1) y este a hierro metálico, para obtener hierro metálico se necesita una concentración mayor de 60% de CO y una temperatura superior 700°C, la reducción de hemátita hasta magnetita; ocurre a concentraciones bajas de CO, ya que ---

practicamente la reacción coincide con el eje de la temperatura $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \xrightarrow{600} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ La reacción del níquel según la reacción $\text{NiO} + \text{CO} \xrightarrow{1500} \text{Ni} + \text{CO}_2$ puede ocurrir perfectamente a concentraciones bajas de monóxido de carbono -- (10 a 15%) y a temperaturas entre 400 y 800°C de esta forma es posible efectuar la reducción positiva del hierro.--

En la práctica se trata de alcanzar la máxima reducción del níquel limitando la de los óxidos de hierro hasta la formación de magnetita, lo que contribuye enormemente al proceso de lixiviación del mineral reducido.--

Durante el procesamiento de las menas oxidadas de níquel se tratan dos tipos de minerales, uno limonítico y -- serpentínico, donde el contenido del hierro es mucho menor que en el limonítico y el níquel se encuentra en forma de silicatos hidratados de magnesio y níquel de composición variable.--

Durante la reducción del mineral limonítico se logra -- alcanzar altas extracciones de níquel (80%), a temperatura de reducción entre 482 y 540°C utilizando gas pobre -- (CO -27%, H_2 -15% y CO_2 -7%); sin embargo para alcanzar una extracción del níquel del mineral serpentínico se necesitan temperaturas de 783 - 800°C.-- Esto se explica por las diferentes temperaturas de descomposición de los minerales primarios.-- Se ha establecido, partiendo de la investigación con ambos tipos de minerales, que el mineral limonítico se reduce más fácilmente pudiéndose establecer -- una relación entre el contenido del hierro y la extracción de níquel.--

Igualmente se ha determinado que un calentamiento brusco del mineral limonítico hasta 900°C bajo condiciones -- oxidantes, seguida de un enfriamiento hasta 540°C y una -- reducción bajo calentamiento hasta 700°C , no afecta la -- extracción de níquel, en caso de que el mineral sea ser-- pentínico si se afecta enormemente la extracción del ní-- quel.-

Las investigaciones efectuadas han permitido estable-- cer una correlación entre el ritmo del calentamiento y la reducción y la liberación de agua combinada del mineral.-

Se conoce que el agua combinada del mineral queda libe-- rada entre 540 y 732°C y que al liberarse la temperatura-- del mineral queda destruida y el mismo se descompone en su -- oxidos correspondientes.- Tomando como ejemplo la goethita -- ($2\text{NiO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), al descomponerse la molécula compleja, queda libre el óxido de níquel, el óxido de magnesio, el -- óxido de silicio y el agua.- En este caso el óxido de ní-- quel susceptible a la acción de los gases reductores, lo-- que resulta importante, no siendo posible mientras se ha-- lla en combinación con el resto de los óxidos.- no obstan-- te desafortunadamente el óxido de níquel, el óxido de co-- balto y la sílice liberada por la descomposición térmica-- del silicato, no permanecen en estado libre por mucho --- tiempo formando nuevos silicatos que no vuelven a descompo-- nerse a menos que sean expuestos a temperaturas muy eleva-- das.-

De esta forma, para poder conseguir una extracción sa-- tisfactoria el óxido de níquel tiene que ser reducido al -- estado metálico a toda velocidad, en el momento en que el

agua es expulsada.- Mientras mayor sea la composición de los componentes de reducción en la atmósfera del horno, - mayores serán las posibilidades de reducir el óxido de níquel antes de que el mismo pueda combinarse nuevamente -- con los óxidos de silicio y magnesio.-

Este es la causa de las diferentes concentraciones de componentes reductores en los distintos hogares del horno, siendo mayor en los hogares inferiores (hogares de mayor temperatura).- Una vez que el óxido de níquel es reducido hasta níquel metálico, no puede ocurrir ninguna otra combinación con el óxido de silicio y el óxido de magnesio -- por ser solo el óxido de níquel quién forma tales combinaciones.-

Afortunadamente los silicatos de níquel presentes en el mineral, no constituye una composición definida y su temperatura de descomposición térmica son iguales o variables.- Si todos se llega a descomponer a una misma temperatura, sería imposible desde el punto de vista teórico -- mantener la concentración de gas reductor lo suficientemente alta como para asegurar la reducción de todo el óxido de níquel antes de que volviera a recombinarse.-

En la práctica se intenta calentar el mineral gradualmente a través de intervalos de temperaturas para que ocurra la descomposición de los silicatos ($540 - 783^{\circ}\text{C}$), en presencia de elevadas concentraciones de agentes reductores.-

Es evidente que mientras más lento sea el ritmo de calentamiento y mayor la concentración de gas reductor du--

rante la descomposición térmica de los silicatos, mayor será la recuperación teórica de níquel y de cobalto.-

No obstante, desde el punto de vista de diseño del proceso, es necesario considerar ciertos aspectos prácticos de la operación de la fábrica en su conjunto como son:- La cantidad máxima de serpentinas que puede ser procesada partiendo de las dificultades que surgieron durante la lixiviación del mineral (mala sedimentación, incrustaciones) y otras específicas de la planta de hornos de reducción, tales como:- Consumo de gas pobre, capacidad de los hornos. Al proyectar la planta, se partió del pilotaje de una muestra de mineral, consistente en una relación serpentina limonita 1:3 y se trata de equilibrar todos los factores para lograr la máxima extracción con el mínimo consumo de gas, y mantener el rendimiento por horno en una cifra razonable de 14 a 15 toneladas por hora.-

La atmosfera del horno se controla para mantener una relación $CO/CO_2 = H_2/H_2O$, igual a la unidad en el hogar inferior obteniéndose de esta forma solo un 3 o 4% de hierro metálico y se alcanza una reducción de 80 -85% de níquel.-

El consumo de petróleo en los quemadores de las cámaras de combustión es de 53Kg/T de mineral.- El tiempo de retención del mineral en el interior del horno es de 90 minutos; para obtener el grado de reducción selectivo deseado.-

CAPITULO NO.2

EFFECTIVIDAD DE LA UTILIZACION DEL PETROLEO ADITIVO COMO - AGENTE REDUCTOR EN EL PROCESO CARON:

En este estudio realizado por José Castellano, en 1985 se discute la forma de utilización más efectiva del petróleo aditivo en la reducción selectiva de las menas níquelíferas, para ello se utilizaron pruebas en tres tipos de hornos:- Uno de cama estática, uno de botella (condiciones dinámicas) y el HERRESHAF que es a nivel industrial. La reducción en horno de botella produce un incremento en la extracción de níquel y cobalto debido a la homogenización continua del mineral durante el proceso,- Esto se explica ya que al rotarse la botella aumenta la probabilidad de que todas las partículas puedan concentrarse en la zona de los centros aditivos productores de monóxido de carbono.- Los rendimientos del proceso dependen del contenido de hierro en el mineral, siendo más efectivo para la porción serpentina.- Se llegó a la conclusión de que la mezcla previa del petróleo aditivo con el mineral garantiza intensificar el proceso alcanzándose altos rendimientos cuando esta homogenización no es idónea se requiere altos consumos de reductores.-

PERSPECTIVAS DE LA UTILIZACION DE LA PIRITA EN EL PROCESO- CARON COMO AGENTE REDUCTOR:

De los aditivos investigados (cloruro de sodio y pirita) es indiscutible que la pirita favorece considerablemente la recuperación de níquel a partir de la serpentina mientras que el cloruro de sodio solo aumenta la extracción de

níquel cuando se adiciona en pequeñas cantidades (1,0-1,55- %).- Adiciones de este aditivo afectan adversamente la extracción lo que se explica por la posible clorinación del hierro y posterior hidrólisis en el proceso de lixiviación llevando a la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y en consecuencia a la pérdida de níquel y cobalto.-

La adición pirita aunque disminuye la temperatura de descomposición de la serpentina tiene un efecto menor sobre la formación del olivino (fosterita) .-

El cambio de la morfología del mineral reducido cuando se utiliza pirita como aditivo puede deberse a que durante la descomposición de pirita se forma sulfuro de níquel o azufre elemental (durante el calentamiento rápido de la pirita) que migra a la superficie de la partícula y al interior de los poros.- La descomposición de los sulfuros produce la destrucción de las partículas, de esta forma en el proceso de reducción se forma un mineral con un área superficial mayor, partículas laminares transparente de poco espesor y en general una masa de mineral fácilmente asquible al licor lixiliante amoniacal.- Por otra parte la distribución bastante uniforme del níquel en todas las partículas justifican el aumento de la extracción en el proceso de lixiviación.-

El empleo de la pirita como aditivo, cuyas reservas son apreciables en nuestro país, constituye una de las vías más sencillas e importantes para intensificar el proceso de reducción y aumentar la producción de níquel.- La utilización de pirita previa a la reducción, incrementará la extracción de níquel en 15 - 20% con una disminución --

Apreciable en el consumo de combustible al tostar el mineral a temperaturas más bajas.-

De los aditivos solo la pirita dió resultados positivos, el efecto de la pirita es más significativo a bajas temperaturas (alrededor de 600°C).- Un aumento de la temperatura afecta la reducción por la formación de la posterita y compuestos difíciles de reducir.- Adiciones pequeñas de -- concentrado de pirita (1%) permite aumentar la extracción de níquel de 10 a 12% con respecto a la reducción sin aditivo.- La adición optima de concentrado de pirita fue de 7 a 10% en peso.- Bajo estas condiciones el incremento de la recuperación de níquel era de 15 a 17%.-

FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE REDUCCION:

En la operación del horno influyen varios parámetros -- que se conjugan para lograr una alta eficiencia operativa y extractable, como son:-

- Composición química de la materia prima y sus características.-
- Temperatura
- Granulometría
- Concentración de los gases(relación CO_2/CO)
- Tiempo de retención.
- Por ciento de aditivo suministrado(Petróleo,pirita).
- Velocidad de calentamiento
- Estabilidad de alimentación.

composición química de la materia prima y sus características:-

Esta influye directamente en los resultados de la reducción a partir de esta se fija la temperatura en el horno y el régimen de calentamiento de mineral.-Cuando el contenido de hierro es bajo, el régimen de temperatura debe ser más alto, así como la concentración de reductores debe ser elevada, para reducir el níquel en el momento del debilitamiento de los cristales, para la expulsión del agua cristalina.-

Temperatura:-

La temperatura es un parámetro fundamental en el proceso pirometalúrgico, ya que facilita el debilitamiento de las estructuras cristalina y forma el desarrollo de las alineaciones de reducción en el horno el perfil de temperatura se mantiene por quemadores de petróleo que se encuentran en las cámaras de combustión y en la que se mantiene la relación aire petróleo que garantice una combustión incompleta para ayudar a enriquecer a la atmósfera reductora en el horno.-

Granulometría:

Por ser este un proceso heterógeno, la granulometría influye determinantemente en los buenos resultados de la reducción.- Las reacciones ocurren fundamentalmente en la línea divisoria de las fases, y la velocidad de la reacción está determinada por la penetración del gas en el interior de las partículas.- Si estas son pequeñas aumentará la superficie activa del mineral y será mayor el contacto entre las fases lo que incide directamente -

en la conversión de la reacción.- En la práctica se trabaja con un 80 a 85% de la fracción(0,074mm) con lo que se puede lograr extracciones aceptables para este proceso sin que el arrastre de polvo sea incrementado sustancialmente.-

Concentración de los Gases:

La reducción se lleva a efecto gracias al contacto de los gases reductores con el mineral, ambas fases se --ponen en contacto en la cama de mineral y en la caída de un hogar a otro.- El nivel de gases reductores necesario se obtiene trabajando los quemadores con exceso de aire. Composición Química del gas reductor CO-22,9%, H₂-13%.-

Tiempo de Retención:

La inestabilidad en la alimentación al horno afecta seriamente el perfil de temperatura y por ende, la operación del mismo, ya que todas las condiciones son fijadas para el tonelaje a procesar por hora, y si en este tiempo al horno se le suministra más mineral que el fijado.- las temperaturas comenzarán a bajar; pero si sucede lo contrario (se suministra menos mineral) la temperatura --aumenta y ambas situaciones no son convenientes para el proceso ni para una buena estabilidad en la operación.-

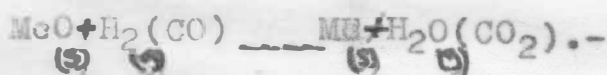
Estabilidad de alimentación

Este ha sido un factor importante en el desarrollo de los hornos modernos, ya que fue detectado que el número de caída de un hogar a otro influía directamente -- en los resultados de la reducción, debido a que en el momento de la caída ocurre el mayor contacto entre las fases y las partículas son bañadas completamente por --

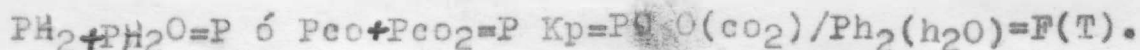
el gas, calentándola a las temperaturas indicadas y reduciendo el níquel.- La reducción en la cama de mineral a pesar de los diferentes removedores, es limitada por el poco contacto entre las fases al no poder penetrar el gas al interior de la capa.-

TERMODINAMICA DEL PROCESO DE REDUCCION:

En forma general la reacción de reducción de los óxidos con ayuda del hidrogeno o monóxido de carbono puede ser escrita de la siguiente manera.



En esta etapa vamos a considerar que el óxido y el metal están en fase sólida mutuamente insoluble y la composición del óxido que se reduce se halla en la parte metálica de la zona de homogeneidad, es decir corresponde al compuesto con el mínimo de energía libre.-



A presiones relativamente baja, la presión total tampoco influye en el equilibrio de la reacción, lo que se deduce del arreglo de Le-Chatelier; ya que las interacciones que se analizan, se realizan sin variar el número de las moléculas gaseosas, a esta conclusión se puede llegar también por la vía analítica.- Expresamos para el caso de la reducción con hidrogeno las presiones parciales de los gases a través del por ciento volumétrico.-

$$\text{PH}_2 = \text{P}(\% \text{H}_2)/100; \text{PH}_2\text{O} = \text{P}(\% \text{H}_2\text{O})/100 \text{.-}$$

Recordando que el por ciento de hidrogeno más el por ciento de agua es igual a cien.- Obtendremos para la constante de equilibrio.- $100 - (\% \text{H}_2) + (\% \text{H}_2\text{O}) = K = F(T)$

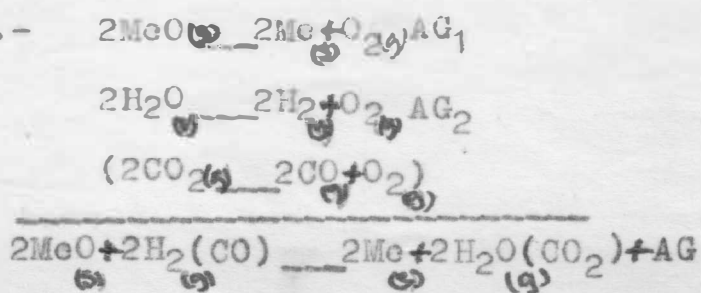
La posibilidad de la realización del proceso de reducción se determina por el valor del potencial termodinámico de la reacción (teóricamente).-

$$1. \Delta G = RT \left\{ \ln \left[\frac{100 - (\%H_2)'}{(\%H_2)'} \right] - \ln \left[\frac{100 - (\%H_2)}{(\%H_2)} \right] \right\} \text{ donde:}$$

$(\%H_2)'$ es la concentración del gas inicial.-

$(\%H_2)$ Es la concentración del gas en equilibrio.-

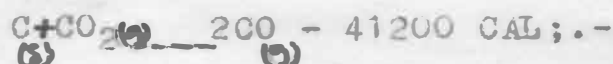
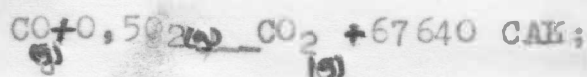
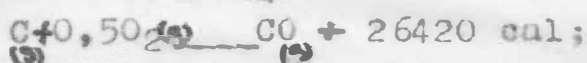
La reducción se produce si el potencial termodinámico es menor que cero; con el potencial termodinámico mayor que cero se produce la oxidación; con el potencial termodinámico igual a cero el sistema está en el equilibrio de la ecuación número 1, el valor del potencial termodinámico no depende de la presión total (P).-Este sistema -- puede considerarse convencionalmente monovariante.- De este modo pre fijamos la temperatura, obtenemos una relación estricta entre las concentraciones de equilibrio de PH_2 y PH_2O (P_{CO} y P_{CO_2}) y al contrario a cualquier concentración restablecida del reductor en las condiciones de equilibrio corresponde una temperatura estrictamente -- constante.- Las constantes de equilibrio de la reducción de los óxidos con ayuda del monóxido carbonico o del hidrogeno son bien conocidas para la mayoría de los com--- puestos, el proceso de reducción en el aspecto termodinámico puede considerarse como la conjugación del proceso -- de disociación del óxido y de la interacción del reductor gaseoso con el oxígeno.- Esto es un procedimiento -- matemático.-



$$AG = AG_1 - AG_2.-$$

Las condiciones de reducción del óxido:- Si el potencial termodinámico es menor que cero; AG_2 mayor que AG_1 ; - la presión de oxígeno de fase gaseosa en el sistema es menor que la tensión de disociación del óxido, $P_{O_2}(MeO)$. - Si el potencial termodinámico es mayor que cero, AG_1 mayor que AG_2 y la presión de oxígeno (fase gaseosa) mayor que la presión de oxígeno (MeO) el metal en el sistema se oxida. en condiciones de equilibrio $AG=0$, $AG_1=AG_2$ y la presión de oxígeno (fase gaseosa) es igual a la presión de oxígeno (MeO).-

En condiciones standard son posibles las reacciones siguientes



La posibilidad termodinámica de desarrollo de estas reacciones a distintas temperaturas se determina por el gráfico de la dependencia de AG vs T , al subir la temperatura con exceso de carbono y la falta de oxígeno es más probable la formación de óxido carbonico que de CO_2 . - Ya que el gas carbonico es un óxido bastante resistente, el óxido carbonico será un reductor eficiente, un buen reductor, puede ser también el carbono sólido, la resistencia del óxido carbonico que se forma en este caso, puede ser valorizada sobre la base de la constante de equilibrio de la reacción de disociación del óxido carbonico en carbono y oxígeno.-

CAPITULO NO. 3:CALCULOS DE LOS PARAMETROS TERMODINAMICOS FUNDAMENTALES
Y REACCIONES PRINCIPALES CON (CO, H₂, S₂, FeS₂)

Para realizar este trabajo se elaboró un programa de computación con una metodología de cálculos a seguir en la cual se determinaron los diferentes parámetros termodinámicos como en tal pía (AH), entropía (AS) y la variación de energía libre (AG_{tp}). - Así como la temperatura y la constante de equilibrio (Ke). -

Método de Gibbs-Helmholtz.-

$$AG^{\circ} = AH_t^{\circ} - T \Delta S_t^{\circ}$$

$$AH_t = AH_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$AS_t = AS_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p / T dT$$

$$AH_{298}^{\circ} = \sum n AH_p^{\circ} - \sum n AH_r^{\circ}$$

$$AS_{298}^{\circ} = \sum n AS_p^{\circ} - \sum n AS_r^{\circ}$$

$$\Delta C_p = \sum n \Delta C_{pp} - \sum n \Delta C_{pr}$$

$$AG_{tp} = AG_t^{\circ} - RT \lg Ke$$

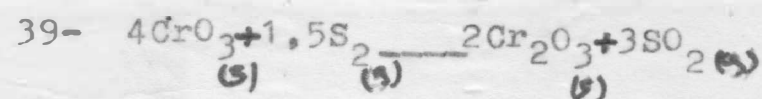
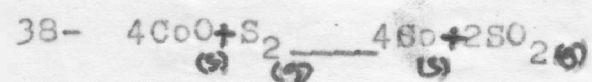
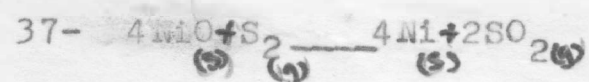
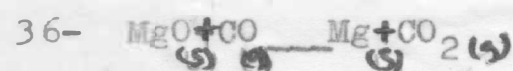
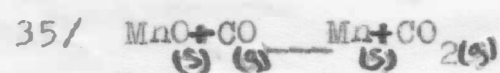
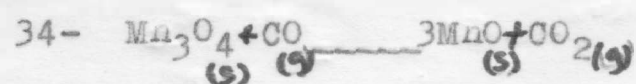
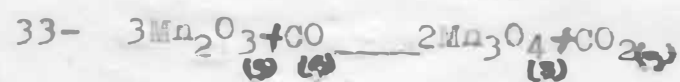
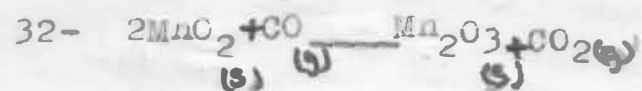
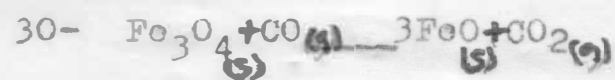
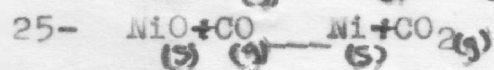
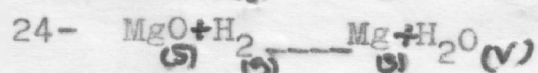
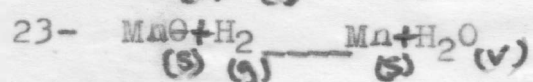
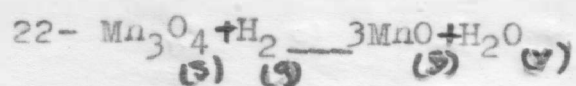
$$\lg Ke = - AG_{tp} / RT \quad .-$$

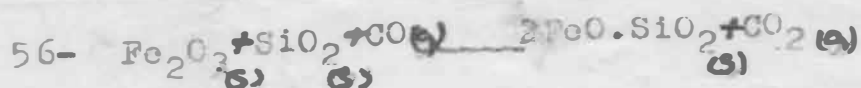
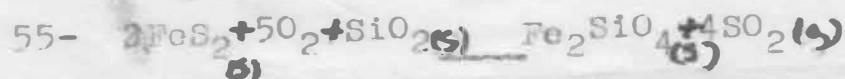
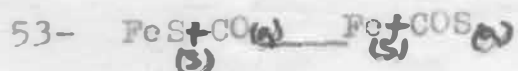
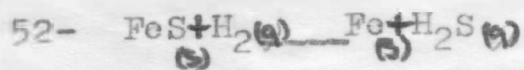
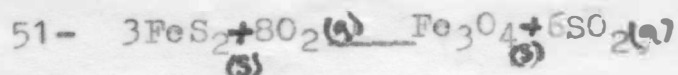
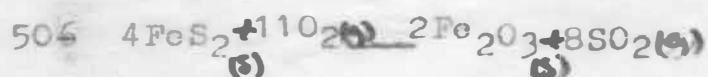
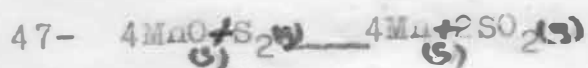
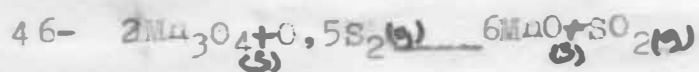
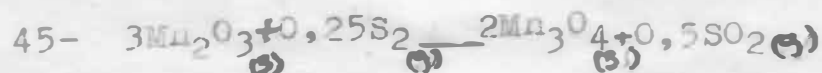
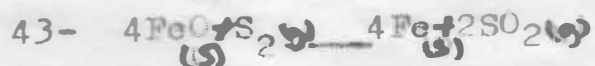
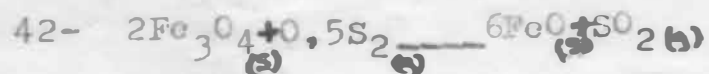
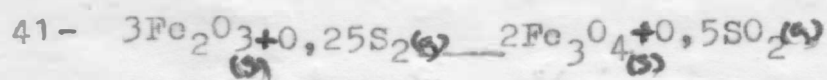
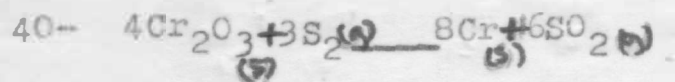
Donde los datos termodinámicos estándar de entalpia, - entropía, capacidad calorífica que aparecen en la tabla No. 67 del anexo. -

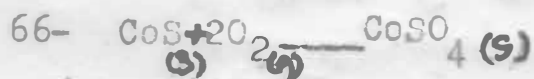
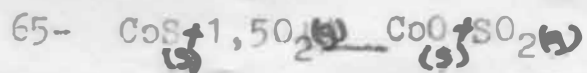
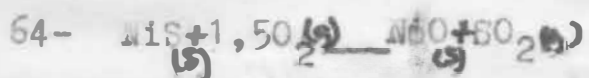
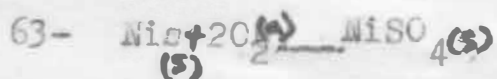
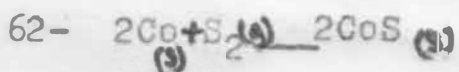
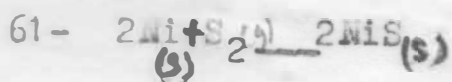
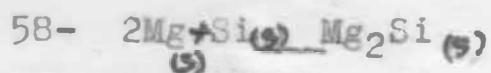
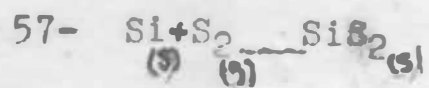
Reacciones:-



- 2- $2\text{CoO} + \text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 2\text{Co} + \text{FeS} + \text{SO}_2 \quad (2b)$
- 3- $4\text{CrO}_3 + 3\text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{FeS} + 3\text{SO}_2 \quad (2b)$
- 4- $0,6\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 1,3\text{Cr} + \text{FeS} + \text{SO}_2 \quad (2b)$
- 5- $10\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2 + 0,5\text{S}_2 \quad (2b)$
- 6- $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 10\text{FeO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{S}_2 \quad (2b)$
- 7- $4\text{FeO} + \text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 5\text{Fe} + 2\text{SO}_2 \quad (2b)$
- 8- $2\text{MnO}_2 + 0,5\text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,5\text{FeS} + 0,5\text{SO}_2 \quad (2b)$
- 9- $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,5\text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 0,5\text{FeS} + 0,5\text{SO}_2 \quad (2b)$
- 10- $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 0,5\text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 3\text{MnO} + 0,5\text{FeS} + 0,5\text{SO}_2 \quad (2b)$
- 11- $2\text{MnO} + \text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 2\text{Mn} + \text{FeS} + \text{SO}_2 \quad (2b)$
- 12- $2\text{MgO} + \text{FeS}_2 \xrightarrow{(5)} 2\text{Mg} + \text{FeS} + \text{SO}_2 \quad (2b)$
- 13- $\text{NiO} + \text{H}_2 \xrightarrow{(5)} \text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \quad (v)$
- 14- $\text{CoO} + \text{H}_2 \xrightarrow{(5)} \text{Co} + \text{H}_2\text{O} \quad (v)$
- 15- $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{(5)} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (v)$
- 16- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{(5)} 2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (v)$
- 17- $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{(5)} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (v)$
- 18- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{(5)} 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \quad (v)$
- 19- $\text{FeO} + \text{H}_2 \xrightarrow{(5)} \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \quad (v)$
- 20 - $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{(5)} \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (2b)$
- 21- $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{(5)} 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (v)$







ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS:

En el presente trabajo se calcula el potencial termodinámico a diferentes temperaturas y a presión constante, -- para las reacciones antes indicadas.- Los cálculos de AG_{tp} se han realizado en base al método descrito con anterioridad, estos cálculos representan la variación de energía libre en las condiciones reales consideradas en que se supone deben ocurrir estas reacciones, lo cual permite analizar la espontaneidad de estas reacciones, es decir, la dirección en que deben ocurrir las reacciones,-

En los cálculos realizados durante la valoración termodinámica en el proceso de reducción empleando como aditivo pirita (FeS_2), se pudo comprobar que las reacciones más favorecidas (1,2,7,3,8,9) ya que el potencial termodinámico se hace más negativo de acuerdo a lo que plantea el criterio de espontaneidad, ya que en este caso AG_{tp} es negativo, es decir bajo estas condiciones ocurre una disminución de la energía libre de los sistemas analizados.-

De la tabla No.1 y 2 se observa que los valores de AG_{tp} obtenidos para la reducción de los óxidos de níquel y cobalto frente a la pirita se hace más negativo que los valores de AG_{tp} de la reducción de dicho óxido frente a los reductores tradicionales (CO, H_2) diferencia que es significativa, por cuanto se obtienen valores muchos más negativos cuando los cálculos se hacen con pirita que cuando se hacen con (CO, H_2), lo que implica una mayor tendencia a la reducción de los óxidos antes mencionados frente a la pirita que al monóxido de carbono e hidrógeno.-

Al realizar los cálculos de la reducción de los óxidos

frente al azufre se observa una alta tendencia a la reducción de estos óxidos en la zona de calentamiento como se ve en la tabla número 37 y 38, los valores de AG_{tp} son -- significativamente negativos.- En la Reacción número 5 -- se observa que a medida que aumenta la temperatura el --- AG_{tp} se hace más positivo lo que indica que disminuye la posibilidad de reducción de la hematita hasta hierro metálico.-

Los cálculos realizados dieron la posibilidad de construir los gráficos de AG_{tp} y L_{Kp} vs T los cuales demostraron la posibilidad de utilización de los aditivos, en estos gráficos se observa que a medida que aumenta la temperatura el AG_{tp} se hace más negativo (ver gráficos 1 y 1) lo que permite analizar la posibilidad de ocurrencia de -- reacciones en la zona de calentamiento, disociación y reducción, siendo la más favorecida de acuerdo a los cálculos y a los gráficos, las reacciones de los óxidos en --- presencia de azufre y piritita, además se calcularon las -- constantes de equilibrios para las diferentes reacciones analizadas a diferentes temperaturas, lo que muestra que a medida que aumenta la temperatura aumenta el L_{Kp} , lo -- que favorece el proceso de reducción.-

CONCLUSIONES:

- A través de los cálculos termodinámicos realizados empleando la pirita como aditivo, se pudo comprobar que el AG_{tp} se hace más negativo a medida que aumenta la temperatura, lo que indica la tendencia que tienen los óxidos de níquel y cobalto a la reducción frente a la pirita.-
- De acuerdo a los resultados obtenidos, en las reacciones de la hematita frente a la pirita, a medida que aumenta la temperatura disminuyen los valores de AG_{tp} , lo que indica la disminución de la tendencia a la reducción de la hematita frente a la pirita.-
- Para las interacciones entre la magnetita y óxido de hierro (II) con la pirita, los valores de AG_{tp} obtenidos son positivos, lo que indica que estas reacciones prácticamente no deben ocurrir.-
- De acuerdo a los cálculos realizados, los valores de AG_{tp} para las reacciones de los óxidos de níquel y cobalto con la pirita son significativamente más negativos que los valores de AG_{tp} de estos óxidos, cuando se deducen frente a (CO, H_2) , lo que da la posibilidad de utilizar la pirita como un aditivo para la reducción de los minerales oxidados de níquel.-

RECOMENDACIONES:

- La pirita cuya reserva son apreciables en nuestro país constituye una de las vías más sencillas e importante para intensificar el proceso de reducción.-
- Por lo que recomendamos continuar estudiando la posibilidad de poder usarla como aditivo en la reducción de mineral oxidado de níquel.-
- Realizar el balance de masa necesaria para la planificación experimental, que permita el estudio de la reducción de minerales oxidados con pirita como aditivo.

BIBLIOGRAFIA:

- L.P. Bladimirov Cálculos termodinámicos de reacciones mineralógica (en idioma Ruso).-
- O. Kuvashovski Termoquímica Metalúrgica (Idioma Ruso).
S. B Olkoka.
- V. Yazaitsov Manual de Mineralogía de Dana.
- A.V. Vaniukov Teoría de los procesos Pirometalúrgicos.
- John Rey Boletín del níquel (reducción con pirita)
- Margarita Hernández Revista la ciencia y la vida.
- Donald. B Dinwell The American Mineralogist.
- E.V. Cheleshev Metalurgia general (Idioma Ruso)
- G. Taralammuv Teoría de los procesos metalúrgicos
- Ing. José Castellano. Reducción Selectiva de los minerales serpentínicos empleando aditivos.-
- A.P. Sochev Tecnología Electrotérmica oxidante de elaboración de concentrado de plomo..
- A.M. , Krestóvikov Termodinámica química.
V.N. Vigdorovich
- Ing. Reiner Hernández (Tesis) Evaluación de los diferentes petróleos sobre la extracción del níquel con la reducción con aditivo.-
- Ing. Gilberto Font (Tesis) reducción de la serpentina.
- Felipe Fragoso (Ponferencia) Importancia de la variación de la energía libre tipo de las reacciones.-

TABELA #1

<u>T (K°)</u>	<u>AG_{td}(KJ/mo</u>	<u>I_{uke}</u>
368	-59,02	1929
473	-83,46	21,22
613	-116,01	22,76
813	-161,35	23,87
898	-179,98	24,11
933	-187,51	24,17
963	-193,91	24,22
986	-198,76	24,25
1003	-202,33	24,26

TABELA #2

<u>T (K°)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>I_{uke}</u>
368	-60,59	19,8
473	-82,36	20,94
613	-111,29	21,84
813	-153,50	22,71
898	-171,99	23,04
933	-179,72	23,17
963	-186,41	23,28
986	-191,57	23,37
1003	-195,41	23,43

TAHLA #3

<u>T (K°)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Log</u>
368	-835,96	273,23
473	-878,92	273,45
613	-967,47	189,83
813	-1159,21	171,50
898	-1264,29	169,34
933	-1311,69	169,10
963	-1354,24	169,15
986	-1389,07	169,33
1003	1413,75	169,54

TAHLA NO.4

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Log</u>
368	862,12	-281,74
473	851,57	-216,55
613	847,7	-166,33
813	861,49	-127,45
898	874,01	-117,07
933	880,30	-113,49
963	886,22	-110,69
986	891,08	-108,70
1003	894,80	-107,31

TAHLA NO.5

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Log</u>
368	-433,81	141,79
473	-400,82	101,92
613	-249,08	48,87
813	-184,23	27,26
898	-446,18	59,76
933	-567,58	73,17
963	-677,95	84,68
986	-766,51	93,50
1003	-834,16	100,03

ТАБЛА #6

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Λ_{ake}</u>
368	758,72	-247,98
473	730,38	-185,73
613	695,01	-136,37
813	649,45	- 96,087
898	631,91	- 84,647
933	625,01	- 80,57
963	619,24	- 77,34
986	614,91	- 75,01
1003	611,76	- 73,36

ТАБЛА #7

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Λ_{ake}</u>
368	94,48	-30,88
473	82,62	-21,01
613	68,83	-13,51
813	51,45	- 7,61
898	44,50	- 5,96
933	41,67	- 5,37
963	39,27	- 4,90
986	37,43	- 4,57
1003	36,07	- 4,33

TABLE #8

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lake</u>
368	-757,57	250,88
473	-798,89	203,15
613	-840,03	164,83
813	-898,25	132,89
898	-922,94	123,62
933	-933,11	120,29
963	-941,81	117,63
986	-948,52	115,71
1003	953,47	114,34

TABLE #9

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lake</u>
368	-747,20	197,58
473	-776,97	160,21
613	-816,49	129,16
813	-873,04	120,17
898	-897,20	116,95
933	-907,18	114,38
963	-915,75	112,51
986	-922,33	111,19
1003	-927,20	110,09

TABLE #10

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lake</u>
368	727,62	-237,82
473	710,65	-180,71
613	687,75	-134,95
813	654,34	-96,81
898	639,86	-85,70
933	633,84	-81,71
963	628,65	-78,52
986	624,66	-76,20
1003	621,70	-74,55

TABLE NO.11

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	93,94	-30,70
473	72,53	
613	43,76	-18,44
814	1,30	8,59
898	-17,44	- 0,19
933	-25,30	2,34
963	-32,10	3,26
986	37,36	4,01
1003	-41,27	4,56
		4,95

TABLE NO.12

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	245,59	-80,27
473	-52,93	13,46
613	-815,86	160,08
813	-2629,99	389,09
898	-3659,19	490,12
933	-4127,77	532,14
963	-4550,19	568,32
986	-4887,06	596,16
1003	-5143,29	616,78

TABLE NO.13

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	-18,26	5,97
473	-22,77	5,79
613	-28,16	5,53
813	-33,99	5,03
898	-37,14	4,77
933	-38,17	4,66
963	-36,55	4,56
986	-36,79	4,49
1003	-36,94	4,43

TAHLA NO.14

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lake</u>
368	-20	6,53
473	-22,44	5,71
613	-25,06	4,92
813	-27,93	4,13
898	-28,93	3,88
933	-29,31	3,78
963	-29,63	3,70
986	-29,86	3,64
1003	-30,03	3,60

TAHLA NO.15

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lake</u>
368	-810,22	264,82
473	-826,14	210,08
613	-861,46	169,03
813	-940,46	139,14
898	-984,34	131,84
933	-1004,34	129,46
963	-1022,08	127,66
986	-1036,30	126,42
1003	-1047,11	125,57

TAHLA NO.16

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lake</u>
368	908,26	-296,86
473	923,64	-234,87
613	961,43	-188,65
813	1048,65	-155,14
898	1097,34	-146,98
933	1119,38	144,31
963	1139,19	-142,29
986	1154,96	-140,89
1003	1166,93	139,94

TABLE NO.17

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	-575,49	188,10
473	-563,58	143,31
613	-515,41	101,13
813	-381,86	56,49
898	-301,88	40,43
933	-264,91	34,15
963	-231,34	28,89
986	-204,42	24,94
1003	-183,87	22,05

TABLE NO.18

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	617,34	-205,04
473	632,50	-160,84
613	640,50	-125,67
813	654,04	-96,76
898	660,53	-88,47
933	663,32	-85,5
963	665,78	-83,16
986	667,69	-81,45
1003	669,13	-80,24

TABLE NO.19

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	14,53	-4,75
473	13,22	-3,36
613	12,19	-2,39
813	11,63	-1,72
898	11,61	-1,56
933	11,63	-1,50
963	11,66	-1,46
986	11,69	-1,43
1003	11,71	-1,40

TAHLA 10.20

<u>T(K)</u>	<u>ΔG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	-722,03	235,99
473	-732,62	186,30
613	-745,96	146,37
813	-963,99	113,03
898	-771,41	103,32
933	-774,84	99,84
963	-771,01	97,05
986	-778,98	95,032
1003	-780,43	93,59

TAHLA 10.21

<u>T(K)</u>	<u>ΔG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	-701,59	229,31
473	-710,31	180,63
613	-721,17	141,50
813	-735,46	108,81
898	-741,16	99,27
933	-743,45	95,84
963	-745,39	93,10
986	-746,86	91,11
1003	-747,94	89,69

TAHLA 10.22

<u>T(K)</u>	<u>ΔG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	773,32	-252,72
473	777,31	-197,66
613	783,09	-153,65
813	791,97	-117,17
898	795,96	-106,61
933	797,63	-102,83
963	799,09	-99,81
986	800,21	-97,62
1003	801,05	-96,06

TAHLA NO.23

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	334,54	-109,34
473	332,112	- 84,54
613	328,84	- 64,52
813	323,99	- 47,93
898	321,85	- 43,11
933	320,95	- 41,38
963	320,17	- 39,99
986	319,57	- 38,98
1003	319,12	- 38,27

TAHLA NO.24

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	338,31	-110,34
473	332,76	- 84,62
613	325,79	- 63,92
813	316,43	- 46,81
898	312,60	- 41,87
933	311,04	40,10
963	309,71	- 38,68
986	308,69	- 37,66
1003	307,95	- 36,93

TAHLA NO. 24⁵

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	-41,86	13,68
473	-36,82	9,36
613	-22,95	4,50
813	-11,92	1,76
898	-32,30	4,33
933	-41,68	5,37
963	-50,17	6,27
986	-56,97	6,95
1003	-62,16	7,45

ТАБЛА No.26

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	43,60	-14,25
473	-36,50	9,28
613	-19,85	3,89
813	17,40	-2,26
898	39,01	-5,23
933	48,53	-6,26
963	57,09	-7,13
986	63,90	-7,79
1003	69,07	8,28

ТАБЛА No.27

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	-841,58	275,06
473	-841,11	213,89
613	-834,36	163,83
813	-815,18	120,68
898	-802,86	107,54
933	-797,10	102,6
963	-791,85	98,90
986	-787,63	96,08
1003	-784,40	94,06

ТАБЛА No.28

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	888,96	-290,55
473	924,16	-235,0
613	1008,0	-197,78
813	1200,56	-177,72
898	1308,23	-175,23
933	1356,04	-174,95
963	1400,95	-174,98
986	1435,92	-175,16
1003	1462,48	-175,38

TAHLA No.29

<u>T(K)</u>	<u>A(KJ/mol)</u>	<u>Like</u>
368	-598,90	195,75
473	-577,10	146,75
613	-508,76	99,82
813	-332,38	49,17
898	-229,15	30,69
933	-181,73	23,43
963	-138,79	17,33
986	-104,44	12,74
1003	- 78,25	9,32

TABLE 30

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Like</u>
368	604,58	-197,61
473	619,52	-157,54
613	647,09	-126,97
813	701,75	-103,82
898	730,45	- 97,84
933	743,22	- 95,81
963	754,60	- 94,25
986	763,61	- 93,15
1003	770,42	- 92,39

TABLE NO.31

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Like</u>
368	- 8,94	292,92
473	- 0,68	0,17
613	17,60	- 3,45
813	57,81	- 8,55
898	79,86	- 10,70
933	89,79	- 11,58
963	98,70	- 12,33
986	105,78	- 12,90
1003	111,14	- 13,33

TAHLA NO.32

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	-745,50	243,46
473	-746,51	189,83
613	-740,53	145,30
813	-717,78	106,9
898	-703,12	94,18
933	-696,23	89,76
963	-689,92	86,17
986	-684,84	83,54
1003	-680,94	81,66

TAHLA NO.33

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	+725,11	237,0
473	-724,45	184,22
613	-716,46	140,58
813	-690,96	102,22
898	-675,09	90,42
933	-667,69	86,08
963	-660,94	82,55
986	-655,51	79,96
1003	-651,35	78,11

TABLE NO.34

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luko</u>
368	750,17	-245,19
473	765,84	-194,74
613	795,59	-156,11
813	854,92	-126,48
898	885,97	-118,77
933	899,75	-115,99
963	912,02	-113,91
986	921,71	+112,44
1003	929,04	-111,41

TABLE NO. 35

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	110,97	- 36,27
473	118,58	- 30,15
613	135,76	- 26,64
813	174,10	- 25,76
898	195,19	- 26,16
933	204,86	- 26,41
963	203,46	- 26,66
986	220,29	- 26,87
1003	225,18	- 27,04

TABLE NO. 36

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	335,0	-102,96
473	319,12	- 81,12
613	331,36	- 65,02
813	362,77	- 53,67
898	381,0	- 51,03
933	389,86	- 50,19
963	396,91	- 49,57
986	402,94	- 49,15
1003	407,54	- 48,87

TABLE NO. 37

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	-183,40	59,94
473	-183,20	46,64
613	-182,22	33,75
813	-174,88	25,87
898	-169,08	22,64
933	-166,05	21,48
963	-163,25	20,39
986	-160,93	19,66
1003	-159,12	19,08

ТАБЛА NO.38

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	-184,63	60,34
473	-180,75	45,96
613	-164,27	34,20
813	-163,44	24,18
898	-158,48	21,23
933	-156,39	20,16
963	-154,59	19,31
986	-153,10	18,69
1003	-152,17	18,25

ТАБЛА NO.39

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	-938,19	306,64
473	-958,94	243,85
613	-1018,45	199,83
813	-1166,07	172,51
898	-1251,02	167,56
933	-1289,82	166,28
963	-1324,86	165,48
986	-1352,8	165,03
1003	1374,14	164,79

ТАБЛА NO.40

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	761,53	-248,90
473	822,29	-209,10
613	968,65	-180,06
813	1305,09	-193,08
898	1492,94	-199,97
933	1578,03	-203,43
963	1654,54	-206,65
986	1715,44	-209,26
1003	1711,70	-211,26

TAHLA NO.41

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnko</u>
368	-746,15	243,88
473	-739,39	185,73
613	-676,98	132,83
813	-535,56	79,23
898	-452,06	60,55
933	-413,61	53,32
963	-378,75	47,31
986	-350,84	42,80
1003	-329,55	39,51

TAHLA NO.42

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnko</u>
368	485,67	-158,74
473	495,48	-126,0
613	510,17	-100,10
813	534,45	-79,07
898	545,96	-73,13
933	550,92	-71,02
963	555,26	-69,35
986	558,65	-68,15
1003	561,19	-67,30

TAHLA NO.43

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnko</u>
368	-150,01	49,03
473	-144,63	30,78
613	-135,84	26,65
813	-121,48	17,92
898	-115,04	15,41
933	-112,36	14,48
963	-110,05	13,75
986	-108,28	13,21
1003	-106,97	12,83

TABLA NO.44

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lake</u>
368	-892,75	291,71
473	-899,81	228,81
613	-908,75	178,31
813	-920,96	136,25
898	-926,03	124,03
933	-928,11	119,65
963	-929,89	116,14
986	-931,25	113,60
103	-932,25	111,80

TABLA NO.45

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/MOL)</u>	<u>Lake</u>
368	- 872,32	285,11
473	- 877,51	223,14
613	- 883,97	173,45
813	- 892,46	132,03
898	- 895,83	119,99
933	-897,18	115,66
963	-898,31	112,12
986	-899,18	109,69
1003	-899,81	107,90

TABLA NO.46

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lake</u>
368	604,43	-197,56
473	612,55	-155,77
613	623,40	-122,32
813	639,17	- 86,53
898	646,02	- 83,65
933	648,88	- 81,35
963	651,33	- 79,69
986	653,23	- 78,50
1003	654,64	- 77,40

TABLE NO.47

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	- 30,17	9,86
473		6,67
613	- 26,24	3,99
813	- 20,34	1,67
898	- 11,30	0,99
933	- 7,30	0,74
963	- 5,77	0,55
986	- 4,40	0,41
1003	- 3,34	0,31
	- 2,57	

TABLE NO.48

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368		
473	173,55	-56,72
	173,80	-44,17
613	174,40	-34,28
813	175,48	
898	176,56	-26,02
		-23,65
933	176,84	-22,80
963	177,08	-22,12
986	177,26	-21,62
1003	177,39	-21,27

TABLE NO.49

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	128,10	-41,87
473	104,31	-26,53
613	72,04	-14,14
813	24,26	- 3,59
898	3,23	- 0,43
933	- 5,57	0,72
963	-13,18	1,65
986	-19,06	2,32
1003	-23,42	2,81

TAHLA NO.50

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	-966,43	315,87
473	-988,09	251,26
613	-10038,03	203,77
813	-1220,80	170,88
898	-1250,74	163,52
933	-1277,73	161,24
963	-1299,26	159,59
986	-1315,64	158,49
1003	-1316,62	157,77

TAHLA NO.51

<u>A(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	-1284,03	419,68
473	-1296,92	329,79
613	-1314,08	257,84
813	-1339,42	198,16
898	-1350,39	180,91
933	-1355,43	174,74
963	-1359,55	169,81
986	-1362,74	166,24
1003	-1365,11	163,70

TAHLA NO.52

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Luke</u>
368	70,42	-23,02
473	51,45	-13,08
613	1,35	-0,27
813	-119,40	17,66
898	-188,25	25,21
933	-219,23	28,31
963	-247,95	30,97
986	-270,54	33,0
1003	-2287,72	34,0

TABLE NO.53

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	61,20	-20,0
473	64,30	-16,35
613	76,06	-14,82
813	108,38	-16,03
898	127,72	-17,11
933	136,66	-17,62
963	144,78	-18,03
986	151,29	-18,46
1003	156,27	-18,74

TABLE NO.54

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	-17,48	5,71
473	-6,22	1,58
613	7,03	-1,38
813	22,86	-3,38
898	28,59	-3,83
933	30,79	-3,97
963	32,60	-4,07
986	33,94	-4,14
1003	34,90	-4,19

TABLE NO.55

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	-561,64	180,30
473	-6528,88	1660,23
613	-20627,72	4047,44
813	-50396,23	7455,86
898	-659922,61	8829,74
933	-72761,91	9380,21
963	-78822,11	9880,21
986	-83588,94	1019,75
1003	-87178,29	1045,36

TABELA NO.56

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Inke</u>
368	1284,22	-419,74
473	-1291,76	328,48
613	-7384,08	1438,86
813	-2025,0	2996,45
898	-26965,45	3611,78
933	-29921,58	3857,37
963	-32546,70	4064,33
986	-34600,60	4220,82
1003	-36151,0	4335,20

TABELA NO.57

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Inke</u>
368	-693,67	226,72
473	-611,79	168,29
613	-617,08	121,38
813	-549,82	81,34
898	-520,25	69,68
933	-508,92	64,48
963	-497,29	62,01
986	-489,10	59,66
1003	-483,02	57,92

TABELA NO.58

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Inke</u>
368	-484,51	158,36
473	-470,23	119,58
613	-451,21	88,53
813	-424,01	62,73
898	-412,41	55,24
933	-407,63	52,55
963	-403,53	50,40
986	-400,38	48,84
1003	-398,05	47,73

TABLA NO. 59

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Like</u>
368	-979,22	320,05
473	-970,40	246,78
613	-959,28	288,22
813	-945,24	139,84
898	-940,16	125,93
933	-938,24	120,95
963	-936,68	116,9
986	-935,54	114,12
1003	-934,72	112,09

TABLA NO. 61

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Like</u>
368	-159,94	52,27
473	-142,06	36,12
613	-118,38	23,23
813	-85,06	12,54
898	-70,51	9,44
933	-64,65	8,33
963	-59,61	7,45
986	-55,78	6,80
1003	-52,93	6,35

TABLA NO. 60

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Like</u>
368	-1200,02	392,22
473	-1167,28	296,83
613	-1123,81	220,51
813	-1062,23	157,15
898	-1036,27	138,80
933	-1025,62	132,22
963	-1016,51	126,91
986	-1009,53	123,15
1003	-1004,39	120,45

TAHLA NO. 62

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	-160,08	52,32
473	-142,16	36,15
613	-118,47	23,25
813	-84,87	12,56
898	-70,64	9,46
933	-64,78	8,35
963	-59,76	7,46
986	-55,12	6,82
1003	-53,08	6,36

TAHLA NO. 63

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	-736,36	240,67
473	-725,08	184,38
613	-711,04	139,52
813	-692,57	102,46
898	-685,19	91,72
933	-682,23	87,75
963	-679,72	84,90
986	-677,82	82,69
1003	-676,43	81,12

TAHLA NO. 64

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Lnke</u>
368	-545,70	147,96
473	-455,13	115,78
613	-458,42	89,95
813	-464,62	68,69
898	-467,49	62,62
933	-468,92	60,45
963	-470,23	58,73
986	-471,27	57,49
1003	-472,06	56,61

TAHLA NO. 65

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Like</u>
368	-451,15	147,46
473	-455,79	115,90
613	-462,05	90,66
813	-471,14	69,70
898	-475,06	63,63
933	-476,69	61,45
963	-478,08	59,71
986	-479,16	58,45
1003	-479,95	57,56

TAHLA NO. 66

<u>T(K)</u>	<u>AG(KJ/mol)</u>	<u>Like</u>
368	-753,21	246,18
473	-742,94	188,92
613	-730,32	105,65
813	-714,13	94,81
898	-707,84	90,93
933	-705,34	87,84
963	-703,25	85,59
986	-701,67	84,01
1003	-700,51	83,01

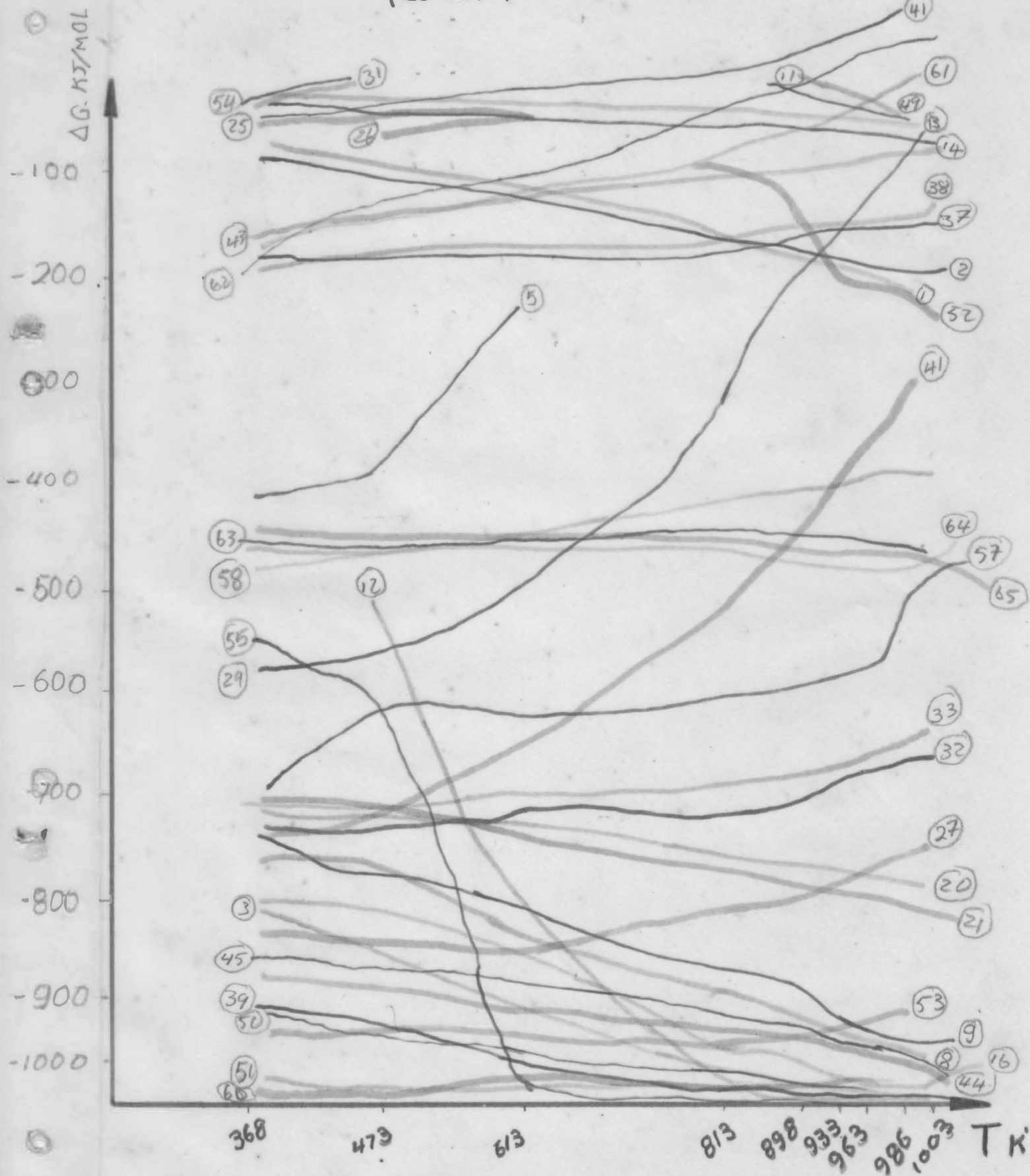
TABELA NO. 67

<u>COMB.</u>	<u>ΔH(KJ/mol)</u>	<u>ΔS(KJ/Mol)</u>	<u>ΔC_p($\frac{\text{KJ/mol}^\circ\text{K}}{a+bT+cT^{-2}}$)</u>		
NiO	-239,7	0,03807	-0,02088	0,15723	0,01628
CoO	-232,7	0,0521	0,04832	0,00854	-0,23153
Cr ₂ O ₃	-1141	0,0811	0,1194	0,92	-0,1565
Fe ₃ O ₄	-1117,71	0,15146	0,16703	0,0789	-0,04182
Fe ₂ O ₃	-821,32	0,08996	0,09774	0,7213	0,01289
FeO	-263,68	0,05879	0,0528	0,00624	-0,00319
MnO	-384,93	0,06025	0,04684	0,00812	-0,00368
Mn ₃ O ₄	-1386,58	0,14853	0,1449	0,04527	-0,0092
Mn ₂ O ₃	-959,31	0,11046	0,1035	0,03506	-0,01351
MnO ₂	-519,65	0,05314	0,06945	0,01021	-0,01623
MgO	-601,24	0,02594	0,04259	0,0078	-0,0619
FeS ₂	-177,40	0,05314	0,07481	0,00551	-0,01276
FeS	-95,40	0,06736	0,02171	0,1105	
Ni	0	0,02986	0,01699	0,02946	
Fe	0	0,02715	0,01925	0,021	
Co	0	0,03004	0,02138	0,001431	-0,0088
Cr	0	0,02376	0,02443	0,00987	-0,00368
Mn	0	0,03176	0,02385	0,02424	-0,00159
Mg	0	0,03255	0,0223	0,01064	-0,00042
SO ₂	-296,9	0,02481	0,04255	0,01255	-0,00565
S ₂	-129,1	0,2277	0,3611	0,00109	-0,00352
CrO ₃	-594,5	0,072	0,08255	0,02133	-0,01725
H ₂ O	-241,81	0,18874	0,03	0,01071	0,00033
CO ₂	-393,51	0,2136	0,04414	0,00904	-0,00853

TABELA NO. 67

Co	-110,5	0,1974	0,02841	0,41	-0,00046
H ₂	0	0,1306	0,02728	0,00326	0,000502
O ₂	0	0,20503	0,03146	0,00339	0,00373
C	0	0,00574	0,01715	0,427	-0,00879
Fe ₂ SiO ₄	-39,3088	0,14518	152,757	39,162	-28,0328
SiO ₂	-859,3	0,04209	0,04694	0,03431	-0,0113
NiS	-92,88	0,06336	0,0387	0,05356	
H ₂ S	-20,15	0,20564	0,02937	1,54	
COS	-1372	0,2315	0,04812	0,00854	0,0082
2FeOSiO ₂	362,157	-0,07393	33,388	8,5604	-6,1253
Si	455,67	0,1678	0,02393	0,00246	-0,00414
Mg ₂ Si	-79,077	0,0638	0,07330	0,01497	0,00882

GRAFLCAS (ΔG vs T)



GRAFICAS (lnke vs T)

