

2. CARON, M. H.: "Some aspects in connection with the application of the ammonia leaching process". *De ingénieur*. No. 32, Vol. 6, p. 25-29, 1954.
3. CHANG, A. R., y OTROS: "Optimización de la composición de los licores carbonato-amoniacaes por NH₃ y CO₂ para la lixiviación de minerales reducidos de Ni". Documento Inédito.
4. CHANG, A. R., y OTROS: "Influencia del régimen de aereación sobre las extracciones de cobalto en la primera etapa de lixiviación carbonato-amoniacaal de los minerales reducidos de níquel". Documento Inédito.
5. DOBROJOTOV, G. N.: "Modelirovanie gidrometallurgicheskij reactorov". *Izv. Vuz. Zvetnaia Metallurgia*, No. 3, p. 68-73, 1979.
6. DROBOJOTOV, G. N.: *Prozessi y apparati gidrometallurgicheskij proizvodstv.* Leningrad. R.I.O., 1978.
7. PEDLIK, M.: "Kinetika louzeni kobaltu pri amoniakalnim procesu zpracova ni lateritických zelezoniklokych rud". *Neselezne Kovy*. Vol. 22, No. 10, p.295-298, 1981.
8. REZVANOV, G. F., KLEMENTIEV M. V. y OTROS: "Izvlachenie kobalta iz buruktalskij rud s primeneniem gidrometallurgicheskoi tehnologii". *Zvetnie Metalli*, No. 1, p. 9-14, 1985.
9. SERRANO, M., y OTROS: "Estudio sobre el control del proceso carbonato-amoniacaal con mediciones del potencial redox" *La Minería en Cuba*, No. 4, p. 66-73, 1978.

CDU: 621.357.9:669.257:669.787(729.16)

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL COBALTO Y EL OXIGENO OLCUIDO
EN LA ENERGIA DE FORMACION DEL SINTER DE
NICARO POR ELECTROLITOS SOLIDOS CONDUCTORES DE OXIGENO

Lic. Eduardo L. Pérez C.; Lic. Angel Gutiérrez C.; Lic. Geonel Rodríguez G., Universidad de La Habana

RESUMEN

En el trabajo se presentan los resultados referentes al cálculo de los parámetros termodinámicos parciales del Ni, Co y oxígeno ocluido, $\Delta G(\text{Ni})$, $\Delta G(\text{Co})$, $\Delta G(\text{Ox})$, así como los totales durante el proceso de obtención de sinter de Nicaro. Se analizaron dos fracciones: La fracción metálica con oxígeno disuelto (sometida a un proceso de flotación) y la fracción metálica reducida (sometida a un proceso de reducción).

Las ecuaciones que se obtuvieron para los resultados parciales fueron:

$$\begin{aligned} & \text{Para la fracción flotada:} \\ & \Delta G(\text{Ni}) \text{ (J/mol)} = -12,1385 \text{ (J/mol)} \cdot TK + 12,978,6 \text{ J/mol} \\ & R = 0,9998 \end{aligned}$$

ABSTRACT

In the present work we present the results of the partial thermodynamical parameter's calculation referred to Ni, Co and occluded oxygen [$\Delta G(\text{Ni})$, $\Delta G(\text{Co})$ and $\Delta G(\text{Ox})$ respectively], so as the total ΔG during the process of obtaintion of Nicaro's Synter. Two different fractions were analyzed: The metallic fraction with dissolved oxygen (submitted to a flotation process) and metallic fraction without dissolved oxygen (submitted to a reduction process).

The equations corresponding to the partial results were:

- Para la fracción flotada y reducida

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Ni}) \text{ (J/mol)} &= \\ &= - 12,856 \text{ 3 (J/mol K)} \cdot \\ &\cdot \text{TK} + 16 \text{ 674,9 J/mol} \\ R &= 0,999 \text{ 9} \end{aligned}$$

- Para la fracción flotada con cobalto

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Co}) \text{ (J/mol)} &= \\ &= - 32,986 \text{ (J/mol K)} \text{TK} + \\ &+ 33 \text{ 054,0 J/mol} \\ R &= 0,997 \text{ 5} \end{aligned}$$

- Para la fracción flotada y reducida con cobalto

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Co}) \text{ (J/mol)} &= \\ &- 45,218 \text{ 4 (J/mol K)} \text{TK} + \\ &+ 54,937 \text{ 7 J/mol} \\ R &= 0,999 \text{ 9} \end{aligned}$$

- Para el oxígeno

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Ox}) &= - 0,655 \text{ 3 (J/mol K)} \\ &\text{TK} - 2 \text{ 600,5 J/mol} \\ R &= 0,997 \text{ 4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T \text{ (J/mol)} &= \\ &- 12,250 \text{ 2 (J/mol K)} \text{TK} + \\ &+ 18 \text{ 971,0 J/mol} \\ R &= 0,999 \text{ 7} \text{ - para la fracción} \\ &\text{flotada y } \Delta G_T \text{ (J/mol)} = \\ &= - 12,729 \text{ 0 (J/mol K)} \text{TK} + \\ &+ 16 \text{ 332,7 J/mol} \end{aligned}$$

para la fracción flotada y reducida.

En el trabajo se hace un análisis además del papel de estos dos metales en el proceso de disolución del oxígeno al ocurrir la reacción al estado sólido entre el Ni y el NiO.

- For the flotated fraction:

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Ni}) \text{ (J/mol)} &= \\ &= - 12,138 \text{ 5 (J/mol K)} \cdot \\ &\cdot \text{TK} + 12 \text{ 978,6 J/mol} \\ R &= 0,999 \text{ 8} \end{aligned}$$

- For the reduced fraction:

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Ni}) \text{ (J/mol)} &= - 12,856 \text{ 3 (J/} \\ &\text{/mol K)} \cdot \text{TK} + \\ &+ 16 \text{ 674,9 J/mol} \\ R &= 0,999 \text{ 9} \end{aligned}$$

- For the flotated fraction with Co

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Co}) \text{ (J/mol)} &= - 32,986 \text{ (J/} \\ &\text{/mol K)} \cdot \text{TK} + \\ &+ 33 \text{ 054,0 J/mol} \\ R &= 0,997 \text{ 5} \end{aligned}$$

- For the reduced fraction with Co

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Co}) \text{ (J/mol)} &= - 45,218 \text{ 4 (J/} \\ &\text{/mol K)} \cdot \text{TK} + \\ &+ 54 \text{ 937,7 J/mol} \\ R &= 0,999 \text{ 9} \end{aligned}$$

- For the dissolved oxygen

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{Ox}) \text{ (J/mol)} &= - 0,655 \text{ 3 (J/} \\ &\text{/mol K)} \cdot \text{TK} - \\ &- 2 \text{ 600,5 J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T \text{ (J/mol)} &= - 12,250 \text{ 2 (J/} \\ &\text{/mol)} \cdot \text{TK} + \\ &+ 18 \text{ 971,0 J/mol} \end{aligned}$$

R = 0,999 7 for the flotated fraction and

$$\begin{aligned} \Delta G_T \text{ (J/mol)} &= - 12,729 \text{ 0 (J/} \\ &\text{/mol)} \cdot \text{TK} + 16 \text{ 332,7 J/} \\ &\text{/mol} \end{aligned}$$

R = 0,997 9

for the reduced fraction

In this paper is also presented an analysis of the role of these two metals in the process of oxygen dissolution during the reaction to the solid state between Ni and NiO.

El sinter de Nicaro representa un sistema multicomponente con una matriz bien definida de níquel y óxido de níquel, y con una concentración de elementos minoritarios distribuidos entre estos dos componentes fundamentales. El estudio estadístico de la distribución de elementos tales como Fe, Co, Mn, Cu y Si entre el Ni y el NiO por espectrofotometría de absorción atómica fue objeto de estudio de los autores, y dada su importancia y extensión se tratará en un reporte aparte.

Este trabajo se limitará a abarcar un fenómeno muy interesante desde el punto de vista termodinámico, como es la influencia de impurezas en la energía de formación de un sistema o aleación multicomponente.

En este trabajo nos limitaremos a presentar la influencia que tienen en la energía libre total de formación del sinter el níquel (matriz), el cobalto y el oxígeno. Un factor muy importante que tuvimos en cuenta fue la oclusión de oxígeno que tiene lugar en el proceso de sinterización de este material. Acerca de este fenómeno hemos reportado datos obtenidos por difracción de Rayos X y Reducción a Temperatura Programada (RTP) [10].

Dada la importancia que tienen hoy en día las aleaciones en la técnica y la industria moderna, y teniendo en cuenta la ulterior utilización del sinter en la fabricación de aceros de distintos tipos es que consideramos indispensable tener conocimiento del comportamiento termodinámico de este producto, y de la posible utilidad que para los especialistas metalúrgicos podrían tener estos datos.

DESARROLLO

El principio de los electrolitos sólidos ha sido reportado en anteriores trabajos [8, 9, 6]. En la figura 1 se muestra el equipo utilizado en su conjunto. Con el objetivo de garantizar una atmósfera muy desoxigenada se utilizó un doble sistema de trampas de oxígeno. Primeramente se hizo

pasar el gas por un reactor el cual contenía en su interior una mezcla de Cu y CuO, y después a través de un sistema de Ti y TiO. Las presiones parciales residuales en ambos casos para 1 073 y 1 273 K son de 10^4 y 10^2 Pa para el sistema de cobre, y 10^{-10} y 10^{-38} Pa para el sistema de titanio respectivamente [4].

Se realizaron varios experimentos con diferentes muestras de sinter.

Primeramente se utilizó una muestra con tamaño de grano muy pequeño ($< 45 \mu\text{m}$) sometida a un proceso de cuarteo, lo que permitió la homogeneidad del tamaño de grano. Esta muestra fue sometida a un proceso de flotación y separación magnética con el objetivo de separar la fase metálica (Ni y sus impurezas) de la oxidada (NiO y sus impurezas). El proceso de flotación se llevó a cabo utilizando Typol en calidad de tensoactivo.

En la figura 2 se muestra el equipo utilizado para el proceso de flotación.

La muestra fue colocada en un tubo de vidrio con una frita No. 5 en su parte inferior, y a través de ella se hizo pasar argón. El tubo fue colocado entre los polos de un imán permanente, y de esta forma fue separada la parte metálica correspondiente al níquel, el cual se quedó adherido a la zona próxima al imán. La parte correspondiente al NiO se recogió en otro recipiente. Esta operación fue repetida varias veces durante 72 h

El flujo utilizado fue de 20 L/h. Este resultó ser el flujo óptimo en nuestras condiciones de trabajo lo cual se comprobó por difracción de rayos x. Para este valor de flujo las líneas correspondientes al NiO no aparecen en el patrón de difracción del níquel separado (sinter flotado). Este patrón de difracción aparece en el artículo "Estudio de la oclusión del oxígeno en la parte metálica del sinter de Nicaro" [10].

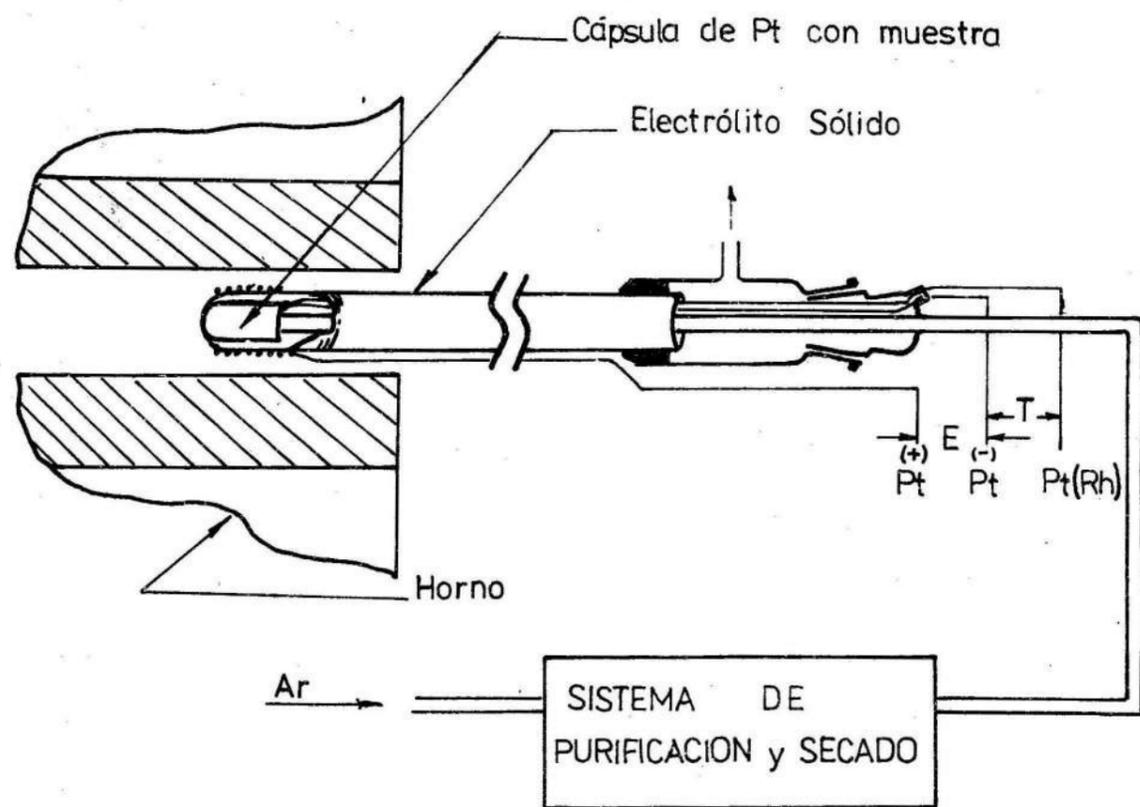


Figura 1

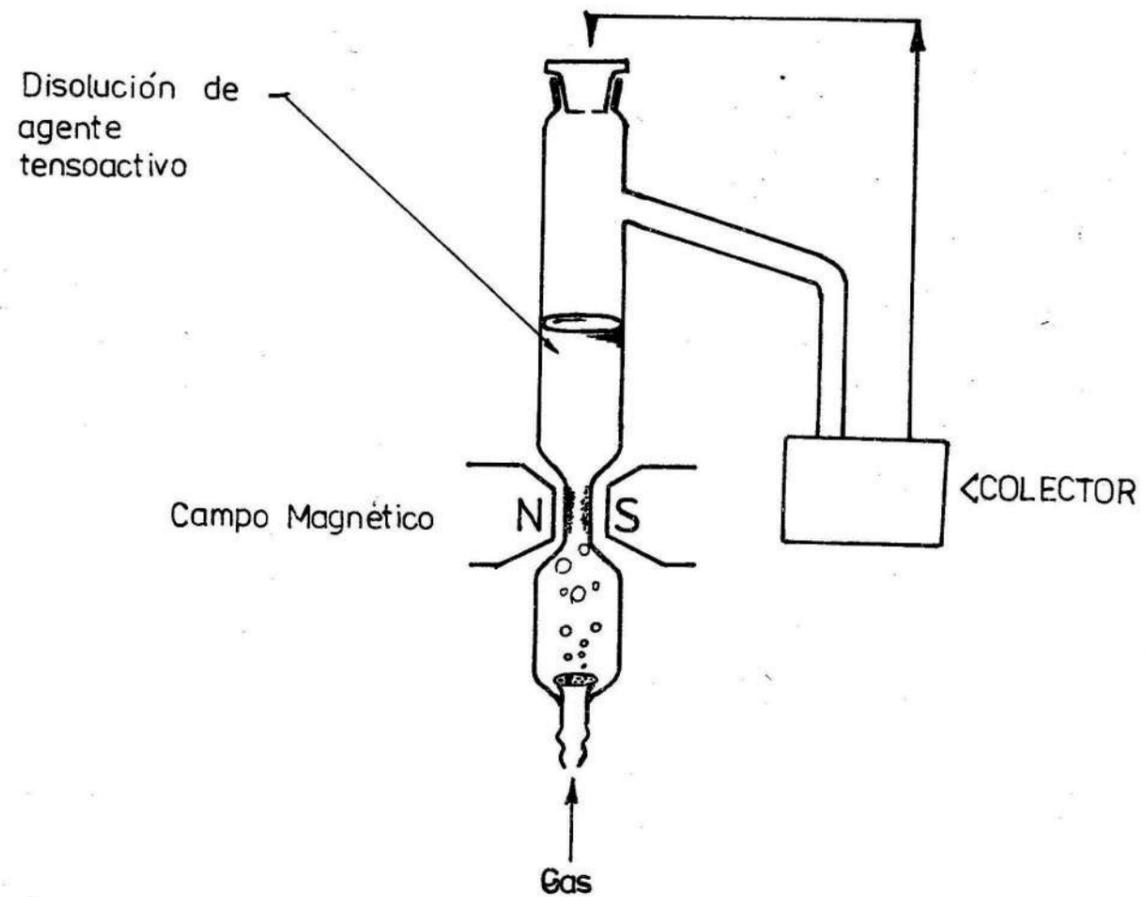


Figura 2

Se prepararon además muestras del sinter flotado y reducido, es decir la muestra que contenía el níquel separado fue reducida durante 8 h en atmósfera hidrógeno a 773 K. Fueron preparadas muestras de sinter flotado con Co_3O_4 , de sinter flotado y reducido con Co_3O_4 .

Partiendo de que el sinter es un sistema multicomponente sus parámetros termodinámicos deben calcularse rigurosamente, teniendo en cuenta la influencia de los elementos que aparecen como impurezas. En trabajos anteriores [8] se obtuvo el valor de la energía molar de formación del óxido de níquel a partir de la parte metálica del sinter, así como su ΔH y ΔS sin embargo un estudio más amplio como el que se realizó en este trabajo demuestra el gran peso que tienen en el valor de estos parámetros las impurezas, y otro factor no menos importante como es la oclusión de oxígeno durante el proceso de reacción al estado sólido entre el níquel y el óxido de níquel. B. M. Shedrin y colaboradores hacen referencia a este aspecto para el caso específico de una muestra compuesta por una mezcla de Ni y NiO, y se muestra la migración de los aniones O^{2-} durante diferentes pasos de la reacción hacia el interior de la estructura metálica del níquel.

Aseverar que existe oxígeno ocluido en nuestro caso, no obstante las evidencias experimentales obtenidas para sistemas similares como en el caso de [11], sólo nos es posible por el hecho de utilizar una técnica selectiva al oxígeno como lo son los electrolitos sólidos conductores de aniones O^{2-} .

Para llevar a cabo los cálculos termodinámicos del sinter nos basamos en el método empleado por H. Comert [2], para una celda electroquímica del tipo:

(+) Pt: M (aleación) + MyO/ZrO₂ + CaO/O₂ (aire) Pt (-) (1)
donde el electrodo de referencia es la presión parcial de oxígeno en el aire (0,21 atm = 2,1 x 10⁴ Pa) [6].

En el electrodo izquierdo ocurre la siguiente reacción:

M (aleación) + 1/2 O₂ = MyO (s) (1)
La variación de energía libre ΔG de esta reacción se calcula según:

$$\Delta G = -nFE \quad (2)$$

donde

n - representa el número de electrones intercambiados en el proceso de oxidación-reducción en ambos electrodos.

E - la fuerza electromotriz que se genera producto de la diferencia de potenciales químicos del oxígeno a ambos lados del electrolito.

F - la constante de Faraday igual a = 96,483 J/mol mV

Por otra parte:

$$\Delta G = \Delta G_f^\circ (MyO) + RT \ln [a(MyO)/a(M) \cdot a(Ox)] \quad (3)$$

donde:

$\Delta G_f^\circ (MyO)$ - es el ΔG de formación del óxido puro M₂O.

a(M) - la actividad del metal M en la aleación y a(Ox) representa la presión parcial del electrodo de referencia.

Para una solución sólida de n componentes

$$\Delta G_{Total} = \sum_{i=1}^n X_i \Delta G_i \quad (4)$$

donde

X_i - son las fracciones molares de cada elemento

ΔG_i - son las energías libres molares de formación respecto a cada elemento.

Combinando (3) con (4):

$$\Delta G(M) = RT \ln a(M) = \Delta G_f(MO) + nFE - 1/2 RT \ln PO_x \quad (5)$$

De esta expresión se deduce, que podemos determinar la actividad de cualquier componente de una solución sólida si conocemos el valor de la energía libre molar estándar de Gibbs de formación de su óxido más estable, y además disponemos de valores experimentales de FEM y T para la celda electroquímica en cuestión. De esta forma los valores de ΔS (m) y ΔH (m) se obtienen como:

$$\Delta S(M) = d/dT \Delta G(M) = \Delta S_f(MO) - 1/2 \ln PO_x \quad (6)$$

$$\Delta H(M) = \Delta G(M) + T\Delta S(M) \quad (7)$$

Un fenómeno de gran importancia en los procesos metalúrgicos es el de la solubilidad de gases, específicamente el oxígeno en metales líquidos a altas temperaturas. Desde que Averin [1] reportó que el oxígeno en hierro líquido no obedece la ley de Henry por encima de su solubilidad límite, se ha encontrado que el níquel líquido [3] (o en la cercanía de su temperatura de fusión) presenta el mismo comportamiento.

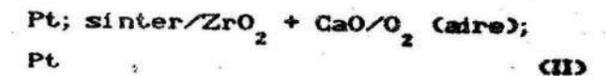
Katayama [7] reporta un trabajo muy interesante referente al cálculo de actividades del oxígeno en diferentes tipos de aleaciones.

De la misma forma calcula la variación de energía libre de disolución del oxígeno en la aleación como:

$$\Delta G(Ox) = RT \ln a(Ox) \quad (8)$$

RESULTADOS

Utilizando el equipo descrito en la figura 1 se construyó una celda electroquímica que puede representarse como:



Después de realizar varios experimentos y procesar los datos por programas de cómputo los resultados obtenidos fueron.

$$E_1 \text{ (mV)} = -0,5297 \text{ mV}/TK + 1305,68 \text{ mV} \quad (9)$$

R = 0,9989 para el proceso en que se incrementó la temperatura (sinter en calentamiento) y

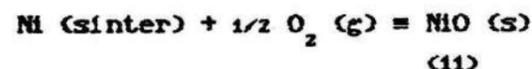
$$E_2 \text{ (mV)} = -0,5332 \text{ mV}/TK + 1291,76 \text{ mV} \quad (10)$$

R = 0,9996 para el proceso en que se estudió el enfriamiento de la muestra (sinter en enfriamiento).

Ambos resultados aparecen en la tabla 1 y pueden verse graficados en la figura 3. A 1523 K se observa un cambio en la linealidad de la FEM respecto a la temperatura para las mediciones en calentamiento, lo que generalmente está relacionado con cambios de fase de la sustancia en estudio a esa temperatura. Esta temperatura

de 1 523 K es la mínima detectada experimentalmente en un tiempo de 12 h, para que ocurra este fenómeno.

En otros experimentos a temperaturas superiores hasta el orden de 1 633 K el tiempo mínimo necesario para observar este fenómeno disminuyó. En general este comportamiento se observó en el entorno de temperaturas de 1 523 - 1 633 K. En todos los experimentos los valores de FEM enmarcados en este entorno de temperaturas tomaron un valor mínimo correspondiente a la recta descrita por la ecuación (7) (enfriamiento). Este comportamiento hace pensar que el sinter es, o contiene una fase metaestable producida preferiblemente durante su obtención, debido a las condiciones drásticas en que transcurre la misma. A modo de comparación se muestra en la figura 3 la recta obtenida por diversos autores para el sistema de níquel-óxido de níquel y el resultado [8] para el sistema sinter puro. La FEM que se genera en la celda corresponde a un proceso de oxidación representado por:



en el cual la presión parcial de equilibrio del oxígeno es directamente proporcional a la temperatura. Puede por tanto suponerse que el cambio de fase corresponde a un proceso que tiene lugar en la fase metálica del sinter a esas temperaturas. Fue por esta razón que la parte metálica de este producto fue separada por el proceso de flotación anteriormente mencionado.

Los datos obtenidos del estudio por absorción atómica arrojan que ésta es una aleación compleja de composición mayoritaria en níquel y menos concentrada en otros elementos como Fe, Co y otros [5]. Si el níquel no está puro, la presión parcial de oxígeno no debe coincidir con la del sistema puro Ni-NiO a las mismas temperaturas.

Esto puede observarse en la figura 3. Es corriente en mediciones termodinámicas aumentar la concentración de oxígeno en las soluciones sólidas por disolución de los óxidos correspondientes a temperaturas cercanas a su temperatura de fusión. Teniendo esto en cuenta se puede tener una idea más exacta del proceso de obtención fabril como un fenómeno simultáneo de reducción-fusión de los metales producidos por disolución de óxidos en el metal fundido. Cuando la presión parcial del oxígeno del aire es utilizada como electrodo de referencia (POx) la FEM viene dada por:

$$E(\text{mV}) = RT/4F \ln (POx^0/POx^{1/2}) \quad (12)$$

donde POx es la presión de equilibrio del sistema en estudio,

y POx la presión parcial de oxígeno en el electrodo de referencia (aire). Es lógico pensar que el aumento de POx en el interior del electrolito pueda estar relacionado con un cambio de fase en la parte metálica del sinter que involucre un proceso de pérdida de oxígeno previamente disuelto en ella durante su obtención.

Para comprobar esta hipótesis se realizaron experimentos con la parte flotada y la fracción flotada y reducida. Los resultados para el sinter flotado y reducido fueron:

$$E(\text{mV}) = - 0,533 4 \text{ mV TK} + 1 292,1 \quad (13)$$

$$R = 0,999 3$$

Este resultado es prácticamente coincidente con el de la recta correspondiente al sinter en enfriamiento (ecuación 10). La muestra del sinter flotado + NiO evidencia un comportamiento similar al sinter en calentamiento, presentando la caída de la FEM en

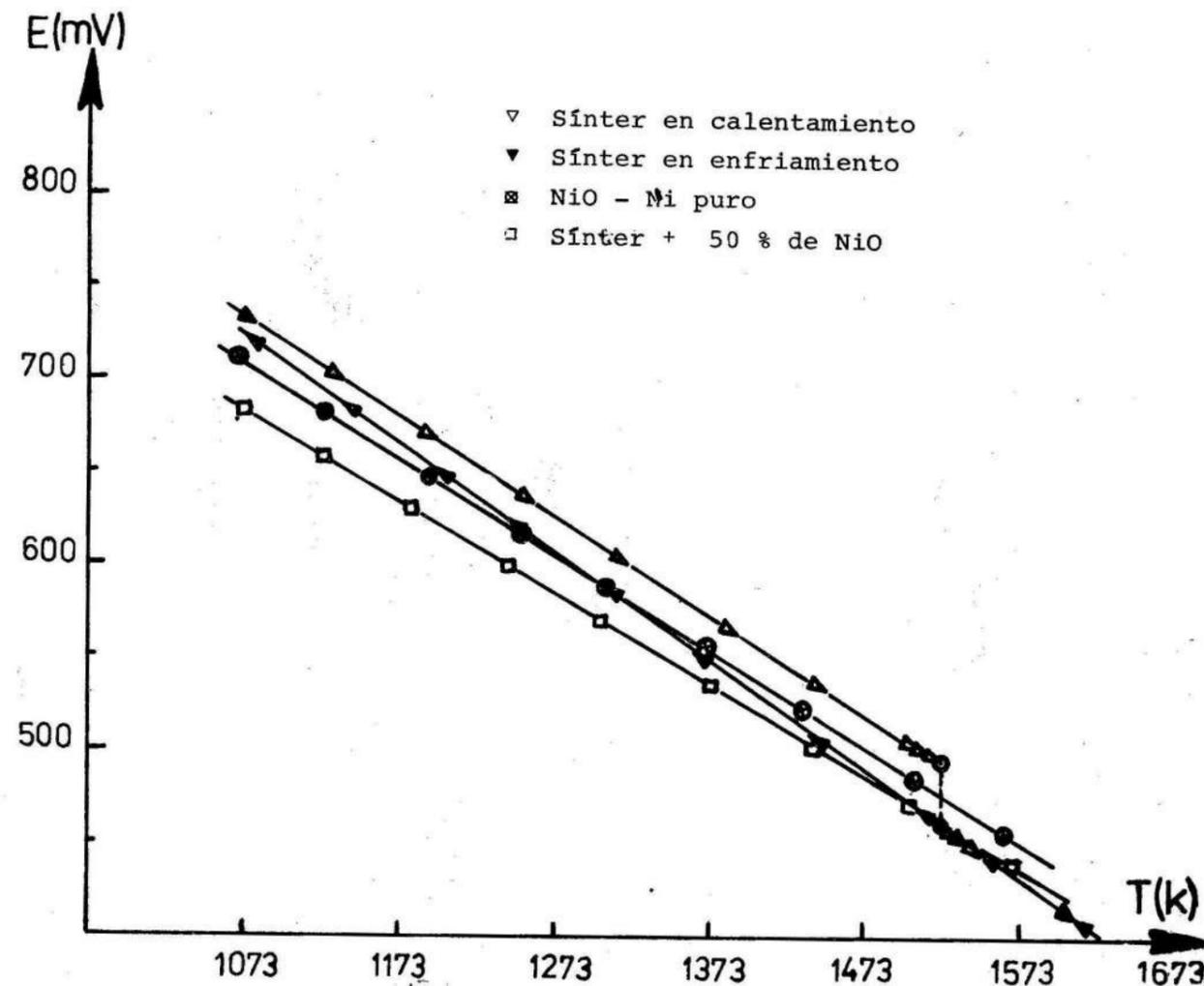


Figura 3

el mismo intervalo de temperaturas señaladas anteriormente. Los resultados termodinámicos de formación relativos al níquel para ambas fracciones se presentan en la tabla 2. De igual forma se obtuvieron las ecuaciones de FEM vs T (ver figura 4) para las dos fracciones mencionadas mezcladas con Co_3O_4 . Para el sinter flotado mezclado con CO_2 se obtuvo:

$$E(\text{mV}) = -0,5540 \text{ mV/TK TK} + 1257,5 \text{ mV} \quad (14)$$

$$R = 0,9983$$

y para el sinter flotado y reducido con Co_3O_4

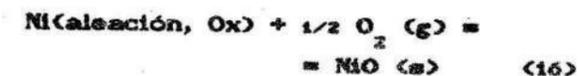
$$E(\text{mV}) = -0,5230 \text{ mV/TK TK} + 1479,6 \text{ mV} \quad (15)$$

$$R = 0,9993$$

Los datos procesados para el cálculo de los parámetros termodinámicos de formación de las fracciones relativas al cobalto se muestran en la tabla 3.

Para el cálculo de la actividad termodinámica del oxígeno se tienen en cuenta las reacciones que ocurren en las celdas construidas para las fracciones flotadas y flotada y reducida mezcladas con NiO .

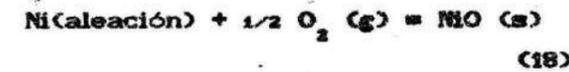
Para el sinter flotado con NiO tiene lugar la reacción:



La FEM resultante, con el oxígeno del aire como electrodo de referencia es:

$$E(\text{mV}) = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{\text{Ox}}^{1/2} (\text{aire})}{P_{\text{Ox eq}} a(\text{Ox})} \right] \quad (17)$$

Para el sinter flotado y reducido con NiO y la misma referencia se tiene:



y la FEM resultante es:

$$E(\text{mV}) = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{\text{Ox}}^{1/2} (\text{aire})}{P_{\text{Ox eq}}} \right] \quad (19)$$

donde $P_{\text{Ox eq}}$ representa la presión parcial de oxígeno en condiciones de equilibrio termodinámico.

La diferencia entre (17) y (19) es:

$$E(\text{mV}) = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{1}{a(\text{Ox})} \right] \quad (20)$$

de aquí se obtiene la actividad termodinámica del oxígeno como:

$$a(\text{Ox}) = e^{-2AE/RT} \quad (21)$$

En nuestro caso se obtuvo la dependencia de $E(T)$ y el resultado fue:

$$\Delta E = 3,98 \times 10^{-3} \text{ mV/OTK} + 12,5 \text{ mV} \quad (22)$$

$$R = 0,9963$$

Las magnitudes termodinámicas parciales resultantes relativas al oxígeno se presentan en la tabla 4.

De la tabla 2 pueden extraerse algunas conclusiones preliminares importantes relativas a la estabilidad termodinámica de la fase metálica del sinter con y sin oxígeno disuelto.

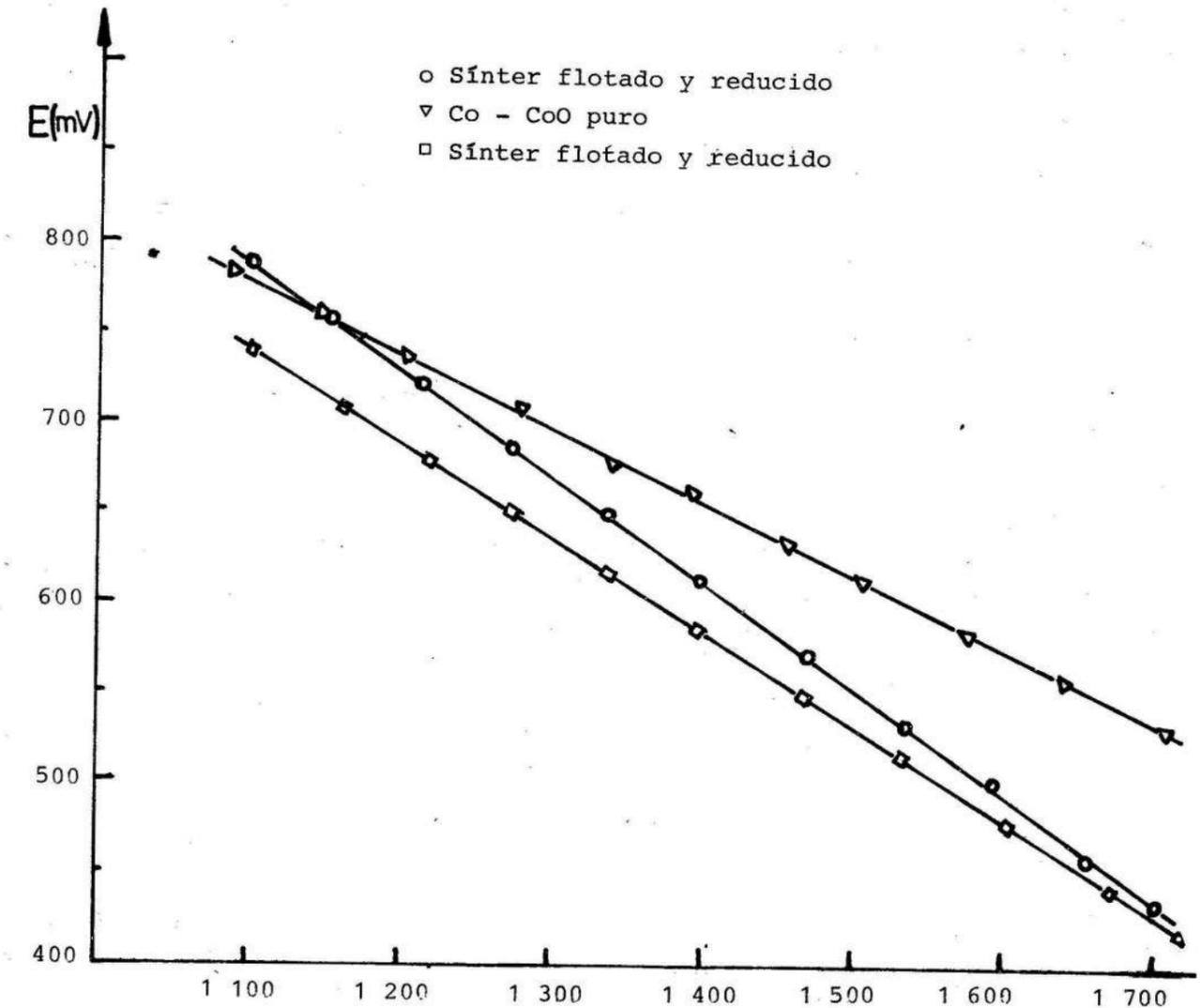


Figura 4

Los datos procesados para ambos experimentos son:

Para el sinter flotado + NiO

$$\Delta G(\text{Ni}) \text{ (J/mol)} = - 12,138 5 \text{ (J/} \\ \text{/mol K)TK} + 12 978,6 \text{ J/} \\ \text{/mol} \quad (23)$$

$$R = 0,999 8$$

Para el sinter flotado y reducido + NiO

$$\Delta G(\text{Ni}) \text{ (J/mol)} = - 12,856 3 \text{ (J/} \\ \text{/mol K)TK} + 16 674,9 \text{ (J/} \\ \text{/mol)} \quad (24)$$

$$R = 0,999 9$$

De estas ecuaciones obtenemos que el $\Delta G(\text{Ni})$ para el sinter flotado y reducido cambia de signo en el entorno de temperaturas de 1 273 - 1 323 K, precisamente donde se interceptan las rectas de FEM vs temperatura de este experimento y la correspondiente al Ni-NiO puros; o sea, la intercepción de estas dos rectas indica la temperatura de cambio de signo de la energía libre parcial molar del níquel en esta aleación. A mayor temperatura la solución sólida multicomponente sin oxígeno es ya estable y su formación se ve termodinámicamente favorecida con el aumento de la temperatura, lo cual es muy importante pues el níquel es el principal componente de esta aleación. Para el sinter flotado + NiO el intervalo de temperatura de cambio de signo de esta magnitud está situado entre 1 573-1 623 K. Si recordamos que este producto es la fase metálica del sinter, el cual constituye el resultado fundamental de la sinterización, comenzará a formarse a temperaturas mayores de 1 600 K, en lo que a su componente mayoritario se refiere. Si tenemos en cuenta que esta muestra contiene oxígeno disuelto, este proceso sólo puede tener lugar a temperaturas mayores que la ya reportada.

Podemos considerar al sinter como una mezcla compleja de níquel

aleado con pequeñas concentraciones de impurezas metálicas y óxido de níquel parcialmente disuelto en él, lo que se refleja como oxígeno en el seno de la disolución sólida, teniendo en cuenta que la temperatura en que transcurre la sinterización en el proceso fabril es del orden de 1 673-1 773 K. De los resultados anteriores para ambas muestras podemos concluir preliminarmente, que respecto al principal componente sin oxígeno la solución sólida multicomponente es más estable que la correspondiente con oxígeno disuelto.

Los resultados obtenidos para estas muestras mezcladas con Co_3O_4 fueron:

Para el sinter flotado + Co_3O_4

$$\Delta G(\text{Co}) = - 32,986 \text{ J/mol K TK} + \\ + 33 054,0 \text{ J/mol} \quad (25)$$

$$R = 0,997 5$$

Para el sinter flotado y reducido + Co_3O_4

$$\Delta G(\text{Co}) = - 45,218 \text{ J/mol K TK} + \\ + 54 937,7 \text{ J/mol} \quad (26)$$

$$R = 0,999 9$$

De la tabla 3 se observa que a temperaturas relativamente bajas (1 073 K) el $\Delta G(\text{Co})$ comienza a hacerse negativo en el sinter flotado, y para el sinter flotado y reducido este fenómeno comienza a tener lugar a temperaturas algo superiores (1 173-1 223 K). Es evidente, que para el cobalto tanto el proceso de disolución de oxígeno, como el proceso de formación de la aleación con níquel ocurre a temperaturas relativamente bajas. Esto es un resultado importante, si bien esperado, ya que es conocida la formación de soluciones sólidas de níquel y cobalto a estas temperaturas.

Si se comparan estos resultados con

los obtenidos para el níquel (parciales) el fenómeno es opuesto: la solución sólida multicomponente con oxígeno es más estable que la formada sin oxígeno disuelto.

Podría concluirse de esto que el Co favorece la disolución del oxígeno en la aleación multicomponente mayoritaria en níquel. Analizando las entalpías parciales molares relativas a cada constituyente, se ve que en los casos de interés (Co y Ni) poseen signos positivos, de acuerdo con lo esperado, pues las soluciones sólidas se forman generalmente por fusión de los componentes metálicos, lo cual es un proceso endotérmico. La entropía parcial molar relativa a cada constituyente no varía, debido a que la ecuación que relaciona el DG parcial molar con la temperatura es de primer orden respecto a esta.

Los resultados para el oxígeno son:

$$\Delta G(\text{O}_x) = - 0,655 3 \text{ (J/K mol)TK} - \\ - 2 600,5 \text{ J/mol K} \quad (27)$$

$$R = 0,997 4$$

De este comportamiento se observa que la energía libre parcial molar de disolución del oxígeno se hace más negativa, lo que indica que el proceso se favorece con el aumento de la temperatura. Los valores de $\Delta G(\text{O}_x)$ y $a(\text{O}_x)$ se presentan en la tabla 4.

De los resultados presentados puede comprenderse el hecho de la disminución de las actividades del Co y el Ni, y el aumento de la actividad del oxígeno con el incremento de la temperatura durante el proceso de formación de la fase metálica del sinter.

El resultado de las propiedades termodinámicas totales (referentes al Ni, Co y oxígeno disuelto) aportó resultados interesantes. La cantidad de oxígeno disuelto se obtiene mediante la diferencia de las concentraciones de níquel en ambas muestras.

El valor de 0,55 % es muy cercano

al reportado por T.R.P. para el sinter total (0,67 %), teniendo en cuenta las limitaciones cuantitativas de esta técnica.

En la tabla 5 se presentan los resultados de las fracciones molares para los elementos investigados por la Absorción Atómica.

Las ecuaciones termodinámicas totales serían:

Para el sinter flotado

$$\Delta G_T = 0,948 \Delta G(\text{Ni}) + \\ + 0,018 4 \Delta G(\text{Co}) + \\ + 0,026 9 \Delta G(\text{O}) + \\ + 0,004 6 \Delta G(\text{Fe}) + \\ + 0,000 7 \Delta G(\text{Mn}) + \\ + 0,000 6 \Delta G(\text{Zn})$$

Para el sinter flotado y reducido:

$$\Delta G_T = 0,970 \Delta G(\text{Ni}) + \\ + 0,020 6 \Delta G(\text{Co}) + \\ + 0,007 0 \Delta G(\text{Mn}) + \\ + 0,000 8 \Delta G(\text{Fe}) + \\ + 0,001 3 \Delta G(\text{Zn})$$

En principio, para un análisis riguroso de la termodinámica de formación de estas aleaciones es imprescindible la determinación experimental, y el cálculo posterior de la influencia de cada constituyente. Sin embargo es fácil ver en estas ecuaciones, que el efecto de cada componente en la constitución de la aleación depende fuertemente de su concentración en la misma, por tanto en una primera aproximación podemos asumir que sólo los elementos más concentrados influirán significativamente en el valor absoluto de la propiedad termodinámica de formación. No tomaremos por el momento en consideración la influencia del Fe, el Mn y el Zn; aunque en trabajos posteriores será reportado el peso relativo de estos componentes en la ecuación.

Así la forma simplificada de escribir estas ecuaciones para ambas fracciones es:

- Para el sinter flotado:

$$\Delta G_T = 0,948 \Delta G(Ni) + 0,0184 \Delta G(Co) + 0,0269 \Delta G(Ox)$$

- Para el sinter sin oxígeno disuelto:

$$\Delta G_T = 0,97 \Delta G(Ni) + 0,0206 \Delta G(Co)$$

El resultado final para el sinter flotado fue:

$$\Delta G_T (J/mol) = -12,2502 (J/mol K) TK + 18971,0 J/mol$$

$$R = 0,9997 \quad (28)$$

$$\Delta H_T (J/mol) = 74,650 (J/mol K) TK + 18162,0 J/mol$$

$$R = 0,9997 \quad (29)$$

$$\Delta S_T = 86,70 J/mol \quad (30)$$

Para el sinter flotado y reducido:

$$\Delta G_T (J/mol) = -12,729 (J/mol K) TK + 16332,7 \quad (31)$$

$$R = 0,9979$$

$$\Delta G_T (J/mol) = 75,40 (J/mol K) TK + 17363,6 \quad (32)$$

$$R = 1,0000$$

$$\Delta S_T = 88,85 J/mol K$$

De estas ecuaciones obtenemos que la formación de la aleación formada por la parte metálica del sinter es posible a temperaturas superiores a 1280 K, no así el sinter flotado, que puede comenzar a formarse sólo a temperaturas mayores de 1540 K. Comparando estos resultados con los valores termodinámicos parciales del níquel podemos concluir, que la fase metálica del sinter se estabiliza al formar la solución

sólida con cobalto y oxígeno, disminuyendo su temperatura mínima de formación. Podría afirmarse que el resto de los componentes actúa de igual forma, aunque su influencia es mucho menor dada su pequeña concentración con respecto a los elementos antes mencionados.

CONCLUSIONES

1. Fue estudiada una etapa del proceso de sinterización correspondiente a la reducción de una parte considerable del NiO producto de la difusión mutua de este con la matriz níquel y sus impurezas.
2. Se obtuvieron los parámetros termodinámicos parciales de formación del sinter para los principales componentes, así como los parámetros termodinámicos totales.
3. A partir de los cálculos termodinámicos totales, teniendo en cuenta los componentes más concentrados se determinó que la sinterización es posible a partir de temperaturas inferiores (1540 K) a las alcanzadas en el proceso fabril (1673 - 1773 K).

REFERENCIAS

1. AVERIN, V.; A. Y. POLIAKOV y A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk SSSR. td. shk., Vol. 3, p. 90, 1955.
2. COMERT, H. and J. N. PRATT: "Thermodynamic properties of solid cobalt-zinc Alloys. Thermochimica Acta. Vol. 59, p. 267-285, 1982.
3. FLORIDIS, J. P.; CHIPMAN, J.: Transactions of TMS-AIMEE report 212, 1958.
4. HLADIK, J.: Fizika Elektro litov. Vol. 1, Izd - VO. Moskova, Mir, 1978.
5. HANSEN, M. and K. ANDERKO: Constitution of binary alloys. McGraw-Hill, New York, 1958.

6. KATAYAMA, I. y OTROS: "Measurements of standar gibbs energies of formation of ZnO and ZnGaO by EMF. Method Transactions of the Japan. Institute of Metals. Vol. 83, No. 9, p. 556, 1982.

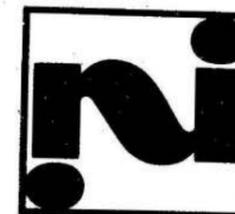
7. KEMORI, N.; I. KATAYAMA and Z. KOSUKA: "Thermodynamic properties and solubility limits of oxygen in liquid (nickel + copper) alloys, in Journal of Chemical Thermodynamics. Vol. 14, p. 167-184, 1982.

8. ONATE, A.: "Construcción de una celda electroquímica con electrolito sólido para el estudio de la oxidación de los metales". Trabajo de diploma. Fac. Química. Univ. de La Habana, 1984.

9. PEREZ C., E. y OTROS: "Estudio de la oclusión del oxígeno en la parte metálica del sinter de Nicaro, en Minería Y Geología (en edición).

10. PEREZ C., E. y OTROS: "Cinética del transporte de carga de un electrolito sólido del tipo 0,85 ZrO 0,15 CaO" en Revista Cubana de Física. Vol. 6, No. 3, p. 49-63, 1986.

11. SHEDRIN, B. y OTROS: Disociación térmica de los óxidos de níquel. Moscú, Academia de Ciencias de la URSS, 1973.



CUBANIQUEL

Empresa Cubana Exportadora de Minerales y Metales

CUBANIQUEL
Cuban Mineral and Metal
Exporting Enterprise

CUBANIQUEL

OFICINA CENTRAL
CALLE 23 No. 55, VEDADO,
LA HABANA, CUBA.
CABLE: CUBANIQUEL
APARTADO POSTAL: 6128
TELEF. 70-4521 - 29.

CONIQUEL

COMPANÍA GENERAL DEL NIQUEL S.A.
ALCALA No. 32, MADRID 14.
ESPAÑA.
TELEX: 42813 CUMI E DIRECC
CABLE: CONIQUEL
TELEF. 232-6167

SOCOMET

SOCOMET S.R.L.
SOCIETÀ COMMERCIO MINERALI E METALLI
VIA GENERALE GUSTAVO FARA-30,
MILANO, ITALIA.
TELEF. 6701586 - 6702821

NIREF

NIREF N.V.
NICKEL REFINING AND TRADING
BOEZEMBOCHT 23,
ROTTERDAM, NOORD-HOLLAND.
TELEX: 25118
P.O. BOX 3281
PHONE: 13-29-69

Tabla 1 Valores experimentales de FEM(mV) y temperatura (K) para el sinter en calentamiento (1) y enfriamiento (2)

T	FEM (1)	FEM (2)
1 073	736	720
1 123	710	693
1 173	684	666
1 223	657	640
1 273	632	613
1 323	604	586
1 373	578	560
1 423	551	534
1 473	525	506
1 523	498	480
1 573	472	453
1 623	445	426

Tabla 3 Parámetros termodinámicos del sinter flotado (1) y del sinter flotado y reducido (2) relativos al cobalto

T K	G (1) J/mol	G (2) J/mol	H (1) J/mol	H (2) J/mol	a (1)	a (2)
1 073	- 1 657,6	6 460,5	48 446,0	86 892,6	0,83	2,06
1 123	- 3 989,5	4 197,9	50 597,1	88 377,9	0,71	1,56
1 173	- 6 125,0	1 935,2	52 748,2	89 863,3	0,53	1,21
1 223	- 7 288,1	- 364,2	54 899,2	91 048,9	0,48	0,94
1 273	- 9 187,7	- 2 590,2	57 050,3	92 833,9	0,42	0,78
1 323	-10 842,5	- 4 852,8	59 201,4	94 319,2	0,37	0,64
1 373	-11 396,6	- 7 515,4	61 352,4	95 404,6	0,36	0,51
1 423	-13 978,5	- 9 378,2	63 503,5	97 289,9	0,31	0,45
1 473	-15 668,0	-11 640,9	65 654,5	98 775,2	0,28	0,36
1 523	-18 288,3	-13 903,5	67 805,0	100 260,5	0,25	0,33
1 573	-18 796,3	-16 168,1	69 956,7	101 743,9	0,24	0,29
1 623	-20 366,6	-18 430,8	72 107,7	103 229,3	0,22	0,25
1 673	-21 963,2	-20 693,5	74 258,8	104 771,6	0,21	0,22
1 723	-23 560,1	-22 956,1	76 409,9	106 199,9	0,19	0,20

Nota: En ambos casos S = 75,0 J/mol.K

Tabla 2 Parámetros termodinámicos de formación del sinter flotado (1) y del sinter flotado y reducido (2) relativos al níquel

T K	G (2) J/mol	G (2H) J/mol	H (1) J/mol	H H (2) J/mol	a (1) J/mol	a (2) J/mol
1 073	6 306,3	2 887,0	102 887,0	99 467,7	2,02	1,37
1 123	5 546,6	2 242,2	106 627,9	103 323,4	1,81	1,27
1 173	5 084,1	1 597,4	110 665,9	107 179,1	1,68	1,17
1 223	4 437,9	307,9	117 646,6	114 890,6	1,33	1,02
1 323	3 218,7	- 336,9	122 340,0	118 750,3	1,30	0,97
1 373	2 641,4	- 981,7	126 225,1	122 602,0	1,26	0,91
1 423	2 005,9	-1 626,5	131 226,7	126 457,8	1,15	0,87
1 473	1 421,4	-2 271,2	134 026,1	130 313,5	1,12	0,83
1 523	810,3	-2 916,0	137 895,5	134 169,2	1,06	0,79
1 573	119,2	-3 560,8	141 704,9	138 025,0	1,01	0,76
1 623	- 410,0	-4 205,5	145 676,3	141 880,7	0,97	0,73
1 673	-1 022,0	-4 748,3	149 564,7	146 366,4	0,92	0,71
1 723	-1 632,2	-5 495,6	153 455,1	149 592,1	0,89	0,68

Nota: En ambos casos el S = 90 J/mol.K

Tabla 4 Parámetros termodinámicos del oxígeno disuelto en el sinter flotado

T K	G (Ox) J/mol	a(Ox)
1 073	- 3 309,2	0,690
1 123	- 3 342,4	0,699
1 173	- 3 366,5	0,708
1 223	- 3 395,8	0,716
1 323	- 3 460,5	0,730
1 373	- 3 497,9	0,736
1 423	- 3 513,3	0,743
1 473	- 3 571,1	0,747
1 523	- 3 607,8	0,752
1 573	- 3 656,9	0,756
1 623	- 3 666,5	0,762
1 673	- 3 688,5	0,767
1 723	- 3 724,2	0,771

CDU: 624.131.53

ESTABILIDAD

DE LAS EXCAVACIONES SIN FORTIFICAR

Tabla 5 Valores de las fracciones molares para los principales elementos constituyentes del sinter en las fracciones flotada y flotada y reducida

	X(Ni)	X(Co) (10 ⁻²)	X(O) (10 ⁻²)	X(Fe) (10 ⁻²)	X(Mn) (10 ⁻²)	X(Zn) (10 ⁻²)
Sinter flotado	0,948	1,84	2,69	4,58	7,7	0,6
Sinter flotado y reducido	0,97	2,06	-	7,0	8,7	1,3

Ing. Roberto Blanco T.; Ing. Gilberto Sargentón R., Instituto Superior Minero Metalúrgico

RESUMEN

En el presente trabajo se propone una metodología para valorar la estabilidad de las excavaciones sin fortificar, basado en el criterio comparativo de las tensiones actuantes en el contorno de la excavación con la resistencia de la roca.

Lo novedoso de la metodología que se propone es que en ella se tienen en cuenta una serie de factores, que se obtuvieron por vía experimental, que en otros trabajos no han sido considerados.

ABSTRACT

Stability to assess the stability of the excavations without timbering based on the comparative criterion of the acting tensions in the outline of the excavations with the rock resistance is presented in this work.

The newness of this experimental method consists of that it takes into consideration a serie of factors which were not taken into account in previous works.