

REFERENCIAS

1. FALCON H. , J.: "Consideraciones sobre la sedimentación de la pulpa limonítica en la planta Cmdte. Pedro Soto Alba" en Revista Minería y Geología No.2 , p. 173-189 , 1983 .
2. FALCON H. , J.: "Estudio de la preparación de la pulpa y de los minerales de Moa a escala de laboratorio". Informe final . DICT-ISMM, 1982 .
3. GARCIA R. , J.: "Influencia de la preparación de la pulpa sobre la velocidad de sedimentación". Trabajo de Diploma , DICT-ISMM, 1983 .
4. HERNANDEZ F, . A.: "Influencia de la composición iónica de la pulpa en la velocidad de sedimentación". Trabajo de Diploma , DICT-ISMM, 1982 .
5. PEÑA S, . E.: "Estudio de la sedimentación fraccional". Trabajo de Diploma , DICT-ISMM , 1982 .

CDU : 541.135.4 : 536.66: 542.9/543.226

CONTRIBUCION A LA NORMACION DEL CONSUMO DE CARBON ANTRACITA EN LA PRODUCCION DEL SINTER DE NICARO POR MEDIO DE CELDAS GALVANICAS CON ELECTROLITOS SOLIDOS TIPO ZrO_2 (CAO)

C.Dr. Julio César Llópiz Y. Universidad de La Habana. Lic. Eduardo Pérez C. Universidad de La Habana. Lic. José Raúl Correa P. Universidad de La Habana. Lic. Dora Canetti de las C. Universidad de La Habana. Antonio Oñate P. (Estudiante)

RESUMEN

En el trabajo se hace un estudio termodinámico del sinter de Nicaro a altas temperaturas (1 073 - 1 723 K), con la ayuda de un electrolito sólido de ZrO_2 (CaO). Se realiza paralelamente un estudio del sistema Ni-NiO y se comparan los resultados obteniéndose una gran similitud para los valores de ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0 en ambos casos. Se determinó la expresión que relaciona el consumo (Z) de carbón antracita, con la reducción del óxido de níquel para la producción de una tonelada de sinter que tiene la forma:

$$Z = 1,3 x - 101,6$$

Donde: x es el contenido en % de níquel en el Sinter final.

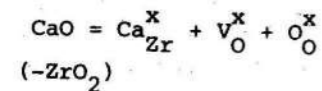
ABSTRACT

In the present work it is studied the thermodynamic behavior of Nicaro's synter at a high temperature interval, using a solid electrolyte of ZrO_2 (CaO). At the same time, it is studied the Ni-NiO, and the results are compared. Such a comparison showed very similar results, in both cases, for the ΔH_T^0 , ΔS_T^0 and ΔG_T^0 values. It was found an expression, which relates the (Z) consumption of hard coal to the nickel oxide reduction in the production of one ton of synter, the form of which is: $Z = 1,3 x - 101,6$ where x represents the per cent of nickel content in the in the final synter.

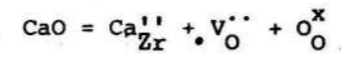
INTRODUCCION

Los métodos de medición de la FEM a altas temperaturas con electrolitos sólidos presentan gran interés tanto desde el punto de vista práctico como teórico por la calidad de las evaluaciones termodinámicas que se logran. En la metalurgia del níquel, por el método carbonato amoniacal, está presente la etapa de sinterización en la cual se obtiene el producto por reducción del óxido del metal con carbón antracita. En este trabajo se midió el producto industrial que permitió calcular el consumo exacto de combustible por concepto de la reducción.

El electrolito sólido $ZrO_2(CaO)$ creado por Wagner y Kiukkola [2] es uno de los más difundidos que existen en la actualidad. Cuando el ZrO_2 contiene CaO se forma una estructura con una gran concentración de vacancias de oxígeno, ya que por cada unidad de CaO presente en la estructura de ZrO_2 se produce un déficit de un átomo de oxígeno en la red cristalina [4]. Este proceso se puede representar por una ecuación cuasi química.



con lo que prácticamente tiene lugar la reacción:

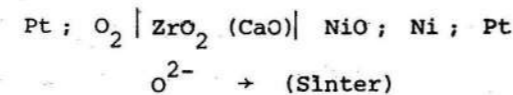


La concentración de vacancias por oxígeno que es igual a la concentración de CaO facilita el transporte de O^{2-} y por tanto la llamada conductividad iónica. Se ha demostrado que entre las posibles conductividades (electrónica, iónica y de huecos), se ve favorecida la iónica para las condiciones bajo las cuales se utiliza el electrolito en este trabajo [5].

DESARROLLO

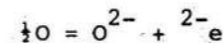
La construcción de una celda galvánica con electrolito sólido que involucre el sistema Ni-NiO permite medir la energía asociada al proceso de formación del sinter si se utiliza este material como uno de los electrodos de la celda. En el presente trabajo se construyeron celdas tanto con los materiales puros como con el sinter industrial.

Las mismas pueden representarse por el siguiente esquema:

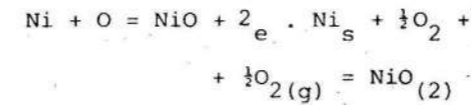


en cuyos electrodos tienen lugar los siguientes procesos:

electrodo izquierdo



electrodo derecho



Como se ve el aire en el exterior del tubo desempeña el papel de electrodo de referencia. Debido a que existe una diferencia entre las presiones parciales de oxígeno

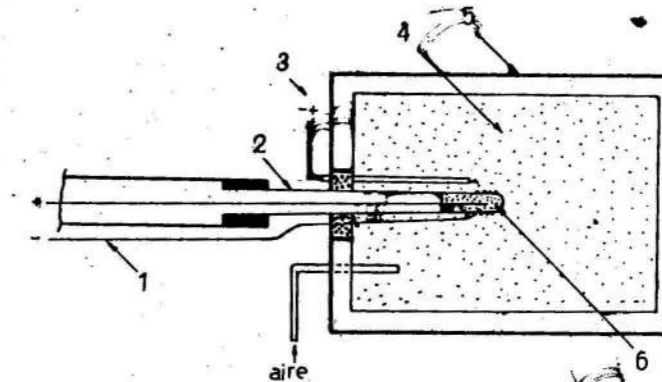


Fig.1: Celda galvánica con electrolito sólido. 1.-Alambres de Pt; 2.-Electrolito sólido ($ZrO_2 \cdot CaO$); 3.-Termopar; 4.-Almendra granulada; 5.-Horno; 6.-Mezcla de polvos de metal y óxido de metal.

En la figura 1 se muestra el esquema general de la celda construida. El tubo de $ZrO_2(CaO)$ utilizado que tiene 9 mm de diámetro externo, 7 mm de diámetro interno y una longitud de 200 mm se une a un dispositivo de cuarzo con la ayuda de un cemento de alta alúmina termoresistente (Alundum), coaxialmente se coloca otro tubo de cuarzo pegado a su vez con el mismo cemento lo que garantiza la hermeticidad de la unión. Como conductores se tomaron dos alambres de platino de aproximadamente 80 cm de longitud. El conductor externo se encuentra en contacto con el extremo cerrado del tubo de $ZrO(CaO)$. Esta unión se

no en las superficies interna y externa del tubo de ZrO_2 se produce un transporte de O^{2-} a través de las paredes del mismo. La caída de potencial (FEM) resultante entre los electrodos, para cada temperatura, es lo que se mide en este trabajo.

realizó cuidadosamente para garantizar que no hubiera caídas de potencial por falso contacto entre el conductor y la pared externa del electrolito sólido. El conductor interno se introduce en el tubo hasta hacer contacto con la muestra (4 gramos aproximadamente) del sistema en estudio. El dispositivo de cuarzo cuenta con una válvula de Bunsen, una llave de vacío para la operación de insuflar argón y evacuar la atmósfera del tubo con una tapa esmerilada con el conductor interno de platino.

La temperatura se midió con un termopar de Pt-Rh/Pt al 10 % colocado cerca del extremo del tu-

bo. El gradiente, dentro y fuera del tubo, se comprobó que no era significativo para nuestras mediciones y ello permitió la colocación del termopar en la parte externa del electrolito, facilitando considerablemente la manipulación del equipo. El electrolito conjuntamente con el termopar, la muestra y los conductores es introducido tal y como se observa en la Fig. 1 en un crisol que contiene en su interior pequeños pedazos de alúmina. Hacia el interior del crisol se hace pasar un tubo fino de cerámica por el cual se insufla el aire con un flujo de $18 \text{ dm}^3/\text{h}$.

El aire se hace pasar previamente por carbón activado, H_2SO_4 y NaOH , y posteriormente por un horno de precalentamiento de forma tal que llegue a los fragmentos de alúmina contenidos en el crisol a una temperatura de 900°C . Tanto la temperatura como la FEM generada en los electrodos fueron medidas con equipos digitales de precisión de $\pm 0,1 \text{ mV}$.

La temperatura en el horno de trabajo se reguló con una precisión de $\pm 60^\circ\text{C}$.

Para llevar a cabo las mediciones se evacúa el sistema hasta una presión de $0,1 \text{ Pa}$. Posteriormente se hace pasar una corriente de argón seco y purificado previa-

mente con silicagel, esponja de titanio y pentóxido de fósforo.

Los potenciales químicos medidos entre $1073 - 1723 \text{ K}$ permitieron calcular ΔG_T° , ΔH_T° y ΔS_T° para la reacción en cuestión. Partiendo de que para la mayoría de las reacciones los valores de ΔH_T° , ΔS_T° dependen débilmente de la temperatura es posible que la variación de la FEM de la celda con la temperatura pueda ser descrita mediante una función lineal.

$$E = b + mT$$

En nuestro caso se obtuvo para el estudio del sinter:

$$E(\text{mV}) = 1227 (\text{mV}) - (0,000482 \text{ mV/K}) T(\text{K})$$

con $R = 0,9995$

En la tabla 1 se muestran los valores experimentales de FEM obtenidos para la muestra del sinter de Nicaro. En la figura 2 se comparan los gráficos obtenidos en este trabajo con los de $\text{Ni} + \text{NiO}$ (mezcla de ambos reactivos) para reactivos de alta pureza. La gran coincidencia de dichos resultados demuestra que las impurezas presentes en el sinter de Nicaro prácticamente no influyen en el valor de la FEM, y por tanto en los parámetros termodinámicos que a partir de ella se calculan.

TABLA No.1 VALORES DE FEM Y TEMPERATURA OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE

T(K)	E(mV)		T(K)	E(mV)	
1 073	711,0	711,2	1 473	517,4	517,1
	711,2	711,4		517,2	517,2
	711,3	711,1		517,2	517,4
	711,2	711,3		517,4	517,3
	711,2	711,2		517,2	517,1
VCMC: 709,12				VCMC: 516,383	
Valor Medio: 711,21				Valor Medio: 517,25	
1 173	659,7	660,0	1 573	467,6	467,6
	660,0	660,3		467,6	467,5
	659,8	659,8		467,5	467,6
	660,0	659,8		467,6	467,5
	660,1	660,0		467,6	467,6
VCMC: 661,163				VCMC: 468,123	
Valor Medio: 659,95				Valor Medio: 467,57	
1 273	611,1	611,4	1 673	419,2	419,7
	611,5	611,2		419,5	419,6
	611,2	611,2		419,7	419,5
	611,8	611,1		419,5	419,3
	611,8	611,5		419,4	419,4
VCMC: 612,90				VCMC: 418,863	
Valor Medio: 611,38				Valor Medio: 419,48	
1 373	564,3	564,3	1 723	396,3	396,5
	564,4	564,3		396,4	396,4
	564,4	564,4		396,5	396,3
	564,3	564,2		396,4	396,4
	564,0	564,0		396,2	396,2
VCMC: 564,643				VCMC: 395,733	
Valor Medio: 564,26				Valor Medio: 396,36	

VCMC: Valor corregido por Mínimos Cuadrados

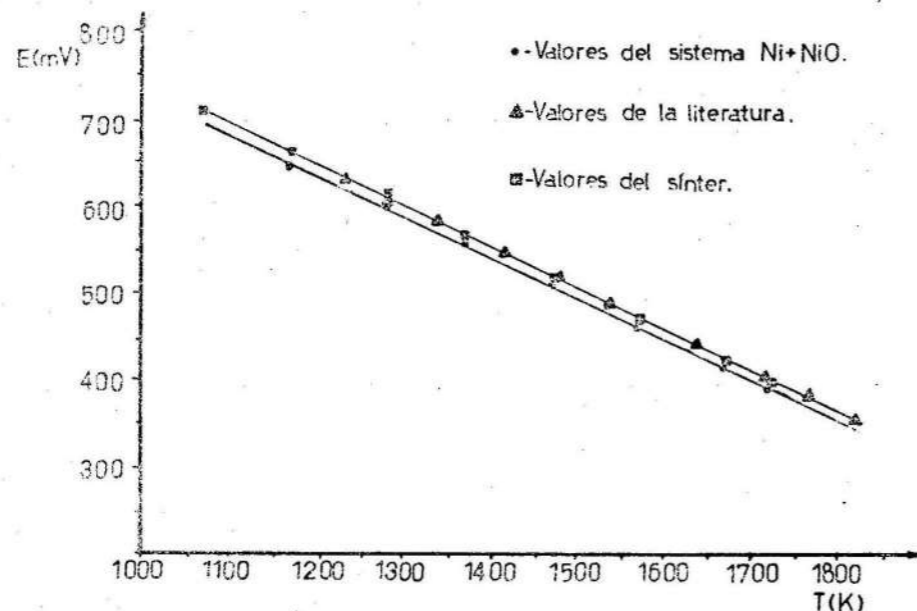


Fig. 2: Dependencia de la f.e.m. con la Temperatura

Conociendo que en condiciones de equilibrio $\Delta G = -nFE$ y por tanto,

$$\Delta G = -nFb - (mnF)T \text{ y que:}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$\Delta H = -2bF$ donde: b es el intercepto de la recta experimental, F es el número de Faraday cuyo valor es 96 485 C/mol y n es el número [4] de electrones intercambiados, $\Delta S = 2mF$, donde m es la pendiente de la recta obtenida experimentalmente. A partir de los resultados encontrados se calculan

Se puede plantear:

$$\Delta S_T^0, \Delta H_T^0 \text{ y } \Delta G_T^0$$

TABLA NO.2 COEFICIENTE DE LA ECUACION $\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S$ (KG/MOL) SEGUN DIFERENTES AUTORES

ΔH	$\Delta S \cdot 10^{-3}$	error %	T(K)	Autores
-56,0	20,3	0,15	298-1 500	21
-58,45	23,55	2	298-1 725	20
-56,6	22,27	0,19	1 073-1 723	Sínter de Níquel
-54,56	21,07	0,20	1 073-1 723	Materiales Puros

En la tabla 2 se muestran los resultados de la variación de entropía y entalpía y se comparan con los valores obtenidos por otros autores mediante otras técnicas. La similitud de los resultados, y el bajo porcentaje de error obtenido habla muy favora-

blemente del método de la FEM en relación con otras técnicas. En la tabla 3 se comparan los valores de ΔG_T^0 para tres temperaturas obteniéndose valores muy parecidos a los reportados en la literatura [3,1] por otros métodos.

TABLA No.3 VALORES DE ΔG_T^0 EN KJ/MOL PARA TRES TEMPERATURAS SEGUN DIFERENTES AUTORES. LAS TEMPERATURAS CORRESPONDEN AL INICIO, MEDIO Y FINAL DEL EXPERIMENTO DE ESTE TRABAJO

	TEMPERATURAS			Autores
	1 073	1 398	1 723	
-136,85	-106,58	-76,32	Sínter de Níquel	
-133,19	-104,45	-75,71	Materiales Puros	
-142,99	-115,45	-87,87	21	
-138,69	-106,70	-74,71	20	

La gran coincidencia de los resultados obtenidos con los de otros autores permite sugerir que las impurezas presentes en el sínter de Nicaro no alteran la FEM respecto a los materiales puros, de aquí se dedujo que las evaluaciones termodinámicas como, por ejemplo, los cálculos de consumo energético en las industrias, puedan apoyarse en este método. Así las mediciones realizadas con el "sínter" de la planta de Nicaro permiten calcular el combustible consumido en

"metalizar" el producto final para aumentar el contenido de níquel hasta 88 % desde su valor estequiométrico (78,6 %). Conociendo el valor calórico de la antracita (7 500 kJ/kg) y el ΔH_T^0 de la reacción se encontró una expresión sencilla que relaciona el consumo de este combustible (Z) por tonelada de sínter con el contenido (X) del metal en porcentaje.

$$Z = 1,3(X \%) - 101,6$$

CONCLUSIONES

1. Se aplicó el método de la FEM con electrolito sólido al estudio del "sinter" de Nicaro encontrándose que los consumos energéticos para la reducción del óxido son proporcionalmente muy pequeños en comparación con la energía requerida, para elevación de la temperatura de la masa del material, para elevar la humedad del producto inicial, pérdidas por irradiación, etc.
2. Se encontró que la fórmula que expresa el consumo (Z) de carbón antracita por concepto, exclusivamente, de la reducción del óxido de níquel para la producción de una tonelada de sinter es:

$$Z = 1,3 X - 101,6$$

Donde: X es el contenido en % de níquel en el Sinter final.

REFERENCIAS

1. CHIPMAN, J.: "Thermodynamical properties of Ni-NiO system in a large range of temperatures". Journal pure applied chemical . Vol 5 , p . 361 , 1962
2. KIOKKOLA, K. Y S:J: WAGNER: "Ionic conductivity in solid". electrolytes. Electrochemical Society. Vol. 104, No.6, p. 379-387, 1970.
3. RICHARDSON, F. AND J.H. JEFFES: "Calorimetric measurements of some oxides". Journal iron and Steel Institute. p. 160-261, 1948.
4. TRIETIAKOV, Yu D.: Tvierdofaznie Reaktoii. Moscú, Ed. Khimiya, 1978.
5. TRIETIAKOV, Yu. D. AND A.R. KAUL: Physicg of electrolytes London , Academic Press . Vol 2 p. 623-677, 1972.

CDU : 622.693.6 : 629.118.4 (729.1)

LIMPIEZA QUIMICA DEL ENFRIADOR DESHUMEDECEDOR DE LA PLANTA DE PRECIPITACION DE SULFUROS

Ing. Pedro Sosa Q. Empresa Cmdte. Pedro Soto Alba . Ing. Ildfonso López T. Empresa Cmdte. Pedro Soto Alba.

RESUMEN

La necesidad de un método práctico que permita disminuir el tiempo de parada de la Planta de Precipitación de Sulfuros de la Empresa "Cmdte. Pedro Soto Alba", llevó a desarrollar el presente trabajo, que mostró la efectividad de utilizar con este objetivo el método de limpieza química, con un solvente asequible en la propia Empresa.

El método propuesto fue probado eficazmente a escala industrial en once ocasiones, siendo ya implantado como una norma operacional en la Empresa.

ABSTRACT

The need of a practical method to shorten the stopping period of the sulphide precipitation plant in the "Comandante Pedro Soto Alba" nickel Plant, led to the development of this work, which proved the efficiency of using the chemical fwshing method, with a solvent obtainable in this plant, for the solution of the above cited problem.

The proposed method was successfully tried, at an industrial scale, eleven times, and has already been established as an operational standard in the Plant.

INTRODUCCION

La precipitación del Ni + Co con gas sulfhídrico en la Empresa

"Cmdte. Pedro Soto Alba", ocurre en autoclaves horizontales a mode-