



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DEL NiO
EN ESCORIAS DEL SISTEMA
SiO₂-NiO-FeO Y SiO₂-NiO-Cu₂O

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
METALURGIA Y MATERIALES

P R E S E N T A:

M. EN C. ALEJANDRO CRUZ RAMIREZ

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. JOSE ANTONIO ROMERO SERRANO



MEXICO, D.F.

2005



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

CARTA DE CESION DE DERECHOS

En la ciudad de México, D. F. el día 18 del mes de Febrero del año 2005, el (la) que suscribe **Alejandro Cruz Ramírez**, alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias con especialidad en Metalurgia y Materiales con número de registro A010082, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación-ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de la Dr. José Antonio Romero Serrano y ceden los derechos del trabajo intitulado "**Determinación de la actividad del NiO en escorias del sistema SiO₂-NiO-FeO y SiO₂-NiO-Cu₂O**" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: alex73ipn@yahoo.com.mx Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M en C. Alejandro Cruz Ramírez



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 10 del mes de FEBRERO 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL NiO EN ESCORIAS DEL SISTEMA SiO₂-NiO-FeO y SiO₂-NiO-Cu₂O"

Presentada por el alumno:

CRUZ

Apellido paterno

RAMÍREZ

materno

ALEJANDRO

nombre(s)

Con registro: A

0	1	0	0	8	2
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALA

DR. FRANCISCO JAVIER JUÁREZ ISLAS

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA
INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACION

AGRADECIMIENTOS

a DIOS

a mis padres Juan Cruz Moreno y Juana Ramírez del Real

a mis hermanos Karina, Juan Carlos, Lorena y Ángel Zuriel

Gracias por el apoyo incondicional y la confianza depositada en mi a lo largo de mi formación personal.

Agradezco en especial a los Drs. J. Antonio Romero Serrano y J. Federico Chávez Alcalá

Gracias por su confianza, dirección y el apoyo recibido en beneficio de mi formación personal y académica.

A mis amigos y compañeros Gabriel, Juan Carlos Rodríguez Hernández, Juan Carlos Rodríguez Sebastián, José Luis, Alberto, Israel, Octavio, Víctor, Oscar, Felipe, Nicolás, Benjamín, Ricardo, Marissa, Juliana, Elda, Patricia, Mayra, Claudia

Gracias por su compañía, amistad y momentos que pasamos juntos.

a mis sinodales Drs. Antonio Romero S., Elia Palacios B., Roberto Vargas G., Javier Juárez I., David Castro A. y Federico Chávez A.

Gracias por el tiempo dedicado a este trabajo, su paciencia y comentarios.

A la ESIQIE y al IPN, de los cuales obtuve los medios necesarios para terminar con bien mis estudios.

Al CONACYT y al PIFI, gracias por el financiamiento recibido para terminar con éxito mis estudios de posgrado

CONTENIDO

Resumen	i
Abstract	ii
Lista de figuras	iii
Lista de tablas	v
I. INTRODUCCION	1
I.1 JUSTIFICACION	1
I.2 OBJETIVO	4
I.3 METAS	4
I.4 APORTACIONES DEL TRABAJO	5
II. ANTECEDENTES	6
II.1 Solubilidad del níquel en escorias fayalíticas	6
II.1.1 S. Wang, N. Santander y J. Toguri	6
II.1.2 S. Nagamori	7
II.1.3 E. Grimsey y A. Biswas	9
II.1.4 E. Grimsey y A. Biswas	10
II.1.5 Campbell y Naldrett	11
II.1.6 R. Shaw y G. Willis	12
II.1.7 R. Reddy y C. Acholonu	13
II.1.8 M. Grutzeck y A. Muan	13
II.1.9 M. Grutzeck y A. Muan	15
II.1.10 E. Pretorius y A. Muan	16
II.1.11 S. Lee, S. Moon, J. Park y D. Min	16
II.1.12 K. Matsuzaki, T. Yamaguchi y K. Ito	17
II.1.13 R. Colson, C. Keedy y L. Haskin	18
II.1.14 R. Pagador, M. Hino y K. Itagaki	18
II.2 Solubilidad del cobre en escorias fayalíticas	19
II.2.1 J. Toguri y N. Santander	20
II.2.2 R. Ruddle, B. Taylor y A. Bates	21
II.2.3 P. Spira y N. Themelis	21
II.2.4 R. Altman y H. Kellog	22
II.2.5 S. Wang, A. Kurtis y J. Toguri	22
II.2.6 M. Nagamori	23

II.2.7 M. Nagamori, P. Mackey y P. Tarassoff	24
II.2.8. R. Das y G. Healy	25
II.2.9 T. Oishi, M. Kamuo, K. Ono y J. Moriyama	26
II.2.10 R. Reddy y C. Acholonu	27
II.2.11 H. Kim y H. Sohn	28
II.3 Estados de oxidación	29
II.3.1 Relación Fe^{3+}/Fe^{2+}	30
II.3.2 Estado de oxidación del cobre	32
III. ESTUDIO TERMODINAMICO	34
III.1 Modelado termodinámico de escorias a base de SiO_2	34
III.2 Modelo estructural de escorias para sistemas binarios	35
III.2.1 Entropía configuracional	36
III.2.2 Entropía no configuracional y entalpía de mezclado	37
III.2.3 Energía libre de Gibbs de mezclado para escorias binarias	37
III.2.4 Modelo estructural para sistemas ternarios	38
III.2.4.1 Modelo simple	38
III.2.4.2 Modelo avanzado	41
III.3 Modelo estructural aplicado a sistemas binarios	45
III.3.1 Tablas Barin	46
III.3.2 Programa de cómputo OPTCP	46
III.3.3 Programa de cómputo DELTA	47
III.3.4 Programa de cómputo GENSIL	47
III.3.5 Programa de cómputo TEM-COM	48
III.4 Modelo estructural aplicado a sistemas ternarios	48
III.5 Conversión del estado estándar	49
III.6 Modelo cuasiquímico	49
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	52
IV.1 Materiales y equipo	52
IV.2 Diseño experimental	52
IV.3 Composición inicial de las escorias	53
IV.4 Secuencia experimental	54
IV.5 Horno tubular de alta temperatura	56
IV.6 Mezcla de gases	57

V. RESULTADOS Y DISCUSION	60
V.1 Resultados termodinámicos	60
V.1.1 Actividades teóricas del NiO	60
V.1.2 Modelo estructural para sistemas binarios	61
V.1.2.1 Sistema NiO-SiO ₂	62
V.1.2.2 Sistema FeO-SiO ₂	63
V.1.2.3 Sistema NiO-FeO	64
V.1.2.4 Sistema Cu ₂ O-SiO ₂	65
V.1.2.5. Sistema NiO-Cu ₂ O	66
V.1.3 Energía de mezclado	66
V.1.4 Conversión del estado estándar	68
V.1.5 Modelo estructural para sistemas ternarios	68
V.1.5.1 Sistema SiO ₂ -NiO-FeO	68
V.1.5.2 Sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O	70
V.1.6 Actividades del NiO por el modelo estructural	72
V.1.6.1 Sistema SiO ₂ -NiO-FeO	72
V.1.6.2 Sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O	75
V.1.7 Actividades del NiO por el modelo cuasiquímico (FACT)	77
V.2 Resultados experimentales	83
V.2.1 Resultados experimentales reportados	94
VI. CONCLUSIONES	101
VII. BIBLIOGRAFIA	104
<i>Anexo 1. Actividades del NiO por el modelo estructural y cuasiquímico. Líquido como estado estándar. Sistema SiO₂-NiO-FeO</i>	107
<i>Anexo 2. Actividades del NiO por el modelo estructural y cuasiquímico. Líquido como estado estándar. Sistema SiO₂-NiO-Cu₂O</i>	109
<i>Anexo 3. Actividades del NiO reportadas por diversos investigadores Sistema SiO₂-NiO-FeO</i>	112

RESUMEN

En el presente trabajo se determina el efecto de la composición, la temperatura y la presión parcial de oxígeno (pO_2), sobre la actividad del NiO (a_{NiO}) en escorias del sistema SiO_2 -NiO-FeO, además se propone el sistema SiO_2 -NiO- Cu_2O debido a que el cobre generalmente se encuentra asociado al níquel en estos procesos.

El desarrollo experimental consistió en equilibrar una escoria líquida con un crisol de níquel puro y una atmósfera gaseosa constituida por una mezcla de gases CO- CO_2 , la cual mediante una adecuada relación de mezcla genera una pO_2 de 10^{-6} y 10^{-10} atm en el interior del horno a las temperaturas experimentales de 1300 y 1400 °C. Después de que el sistema alcanza el equilibrio termodinámico, se determina la composición de la escoria en equilibrio así como la actividad de NiO.

Se empleó un modelo estructural para silicatos con el fin de determinar las propiedades termodinámicas de las fases líquidas de los sistemas SiO_2 -NiO, SiO_2 -FeO y SiO_2 - Cu_2O . Los parámetros del modelo para cada sistema se obtuvieron por el método de mínimos cuadrados tomando como base la información termodinámica y los diagramas de equilibrio reportados en la literatura. Los sistemas NiO-FeO y NiO- Cu_2O se consideraron ideales. Posteriormente con estos datos generados y con la aplicación del modelo estructural se obtuvieron los sistemas ternarios propuestos (SiO_2 -NiO-FeO y SiO_2 -NiO- Cu_2O) y las a_{NiO} para distintas temperaturas.

Para el sistema SiO_2 -NiO-FeO se determinó que la solubilidad del níquel se incrementa al aumentar la pO_2 y la temperatura; la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} aumenta para pO_2 altas favoreciendo la saturación del Fe_3O_4 y disminuye a bajas pO_2 favoreciendo la saturación del FeO, esta relación se incrementa al aumentar la temperatura. Los resultados del modelo estructural se validaron con los resultados generados en la experimentación y con resultados reportados por otros investigadores, encontrando que el modelo ajusta mejor en condiciones reductoras (bajo contenido de Fe_2O_3) y con pO_2 bajas del orden de 10^{-9} y 10^{-10} atm. También se comparó el modelo estructural para escorias con el cuasiquímico obteniendo la mejor concordancia en los resultados de a_{NiO} para el sistema SiO_2 -NiO-FeO.

ABSTRACT

At the present work, the effect of chemical composition, temperature and oxygen partial pressure (p_{O_2}) were considered on the NiO activity (a_{NiO}) in slags of the SiO_2 -NiO-FeO system. In addition, the SiO_2 -NiO- Cu_2O system was proposed due to the copper is usually associated to nickel in this process.

The experimental work consisted in achieve an equilibrium between a liquid slag with a pure nickel crucible and a gaseous atmosphere constituted by a CO- CO_2 gas mixture, this gas mixture in adequate proportions gives an oxygen partial pressure fixed at 10^{-6} and 10^{-10} atm at the inner of the furnace and at the experimental temperatures 1300 and 1400 °C. After the system attains a thermodynamic equilibrium, the chemical composition of the slag and the NiO activity are determined.

A structural model for silicates was used to obtain the thermodynamic properties of the liquid phases of the SiO_2 -NiO, SiO_2 -FeO and SiO_2 - Cu_2O systems. The parameters of the model for every system were obtained with the least squares method considering the thermodynamic information and phase diagrams available in the literature. The NiO-FeO and NiO- Cu_2O systems were considered ideals. Afterward with these obtained data and with the structural model the ternary systems proposed (SiO_2 -NiO-FeO y SiO_2 -NiO- Cu_2O) were obtained as well as the NiO activity at several temperatures.

It was observed that in the SiO_2 -NiO-FeO system the nickel solubility increased with increasing the oxygen partial pressure and temperature; the Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio is increased with high p_{O_2} allowing the magnetite (Fe_3O_4) saturation. On the contrary the Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio diminished with low p_{O_2} which leads to the FeO saturation. This ratio increased when temperature is increased. The structural model results were validated with the experimental results and with the results reported by other researchers. It was found that the structural model fits better in reducing conditions, this is low Fe_2O_3 contents and with low p_{O_2} in the range of 10^{-9} and 10^{-10} atm. Also, the structural model was compared with the quasi-chemical model and the better agreement between both results of a_{NiO} was for the SiO_2 -NiO-FeO system.

LISTA DE FIGURAS

No.	Titulo de Figura	Pág.
2.1	Relaciones de fases a la temperatura de liquidus en el sistema "FeO"-NiO-SiO ₂	15
3.1	Método de interpolación de Toop para sistemas ternarios.	40
3.2	Diagrama de flujo de los cálculos termodinámicos.	46
4.1	Esquema del sistema experimental	56
4.2	Horno tubular	57
5.1	Diagrama binario NiO-SiO ₂ . Los puntos representan los valores calculados por el modelo estructural	63
5.2	Diagrama binario FeO-SiO ₂ obtenido por el modelo estructural, los puntos representan resultados experimentales reportados	64
5.3	Diagrama mostrando las relaciones de fases en el sistema NiO-FeO reportado por Von Wartenberg y Prophet.	64
5.4	Diagrama binario Cu ₂ O-SiO ₂ . Los puntos representan los valores calculados por el modelo estructural	65
5.5	Diagrama binario Cu-Ni	66
5.6	Energía libre de mezclado de los sistemas binarios MO-SiO ₂ (M = Ni, Fe y Cu) a 1600 °C	67
5.7	Sistema ternario SiO ₂ -NiO-FeO calculado por el modelo estructural en (% masa).	69
5.8	Sistema ternario SiO ₂ -NiO-FeO calculado por el modelo estructural y experimental en (% mol)	69
5.9	Sistema ternario SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O calculado por el modelo estructural en (%masa)	71
5.10	Sistema ternario SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O calculado por el modelo estructural en (%mol).	71
5.11	Actividades el NiO a 1500 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO por el modelo estructural. Sólido como estado estándar	73
5.12	Actividades el NiO a 1600 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO por el modelo estructural. Sólido como estado estándar	73
5.13	Actividades el NiO a 1700 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO por el modelo estructural. Sólido como estado estándar	74
5.14	Actividades el NiO a 1800 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO por el modelo estructural. Sólido como estado estándar	74
5.15	Actividades el NiO a 1500 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O por el modelo estructural. Sólido como estado estándar	75

5.16	Actividades del NiO a 1600 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O por el modelo estructural. Sólido como estado estándar	76
5.17	Actividades del NiO a 1700 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O por el modelo estructural. Sólido como estado estándar	76
5.18	Actividades del NiO a 1800 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O por el modelo estructural. Sólido como estado estándar	77
5.19	Actividades del NiO a 1500 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.	79
5.20	Actividades del NiO a 1600 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.	79
5.21	Actividades del NiO a 1700 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.	80
5.22	Actividades del NiO a 1800 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.	80
5.23	Actividades del NiO a 1500 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.	81
5.24	Actividades del NiO a 1600 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.	81
5.25	Actividades del NiO a 1700 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.	82
5.26	Actividades del NiO a 1800 °C para el sistema SiO ₂ -NiO-Cu ₂ O por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.	82
5.27	Resultados experimentales a 1300 °C. ● $a_{\text{NiO}} = 2.4$, ■ $a_{\text{NiO}} = 0.024$	85
5.28	Resultados experimentales a 1400 °C. ● $a_{\text{NiO}} = 0.84$, ■ $a_{\text{NiO}} = 0.008$	87
5.29	Resultados experimentales a 1300 °C para 10(□) y 24 h (■) de equilibrio. $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm. $a_{\text{NiO}} = 0.024$.	89
5.30	Resultados experimentales a 1400 °C para 10(□) y 24 h (■) de equilibrio. $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm. $a_{\text{NiO}} = 0.008$.	90
5.31	Resultados experimentales a 1400 °C para 10(□) y 24 h (■) de equilibrio. $p\text{O}_2 = 10^{-6}$ atm. $a_{\text{NiO}} = 0.84$.	90
5.32	Resultados experimentales de Nagamori comparados con los resultados del modelo estructural para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1300 °C	95
5.33	Resultados experimentales de Grimsey ⁽⁴⁾ comparados con los resultados del modelo estructural para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1300 °C	96
5.34	Resultados experimentales de Grimsey ⁽¹⁴⁾ y resultados del modelo estructural para el sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1300 °C	98

LISTA DE TABLAS

No.	Titulo de Tabla	Pág.
4.1	Parámetros experimentales constantes y variables	52
4.2	Sistema SiO ₂ -NiO-FeO	53
4.3	Relaciones de mezcla del sistema SiO ₂ -NiO-FeO	53
4.4	Resultados de ΔG° y K para el equilibrio CO-CO ₂	58
4.5	Relaciones de mezcla de gases	59
5.1	Resultados de la actividad del NiO a 1300 °C	60
5.2	Resultados de la actividad del NiO a 1400 °C	61
5.3	Propiedades termodinámicas de las especies consideradas a 298.15 K	61
5.4	Energía libre de fusión para el NiO	68
5.5	Análisis químico del sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1300 °C en % masa	84
5.6	Análisis químico del sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1300 °C en % mol	84
5.7	Análisis químico del sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1400 °C en % masa	86
5.8	Análisis químico del sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1400 °C en % mol	86
5.9	Análisis químico del sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1300 y 1400 °C en % masa con un tiempo de prueba de 24 h	88
5.10	Análisis químico del sistema SiO ₂ -NiO-FeO a 1300 y 1400 °C en % mol con un tiempo de prueba de 24 h	89
5.11	Comparación de resultados experimentales del %NiO en la escoria después del equilibrio a partir de un contenido inicial de 0% NiO en la escoria	99
5.12	Efecto del Fe ³⁺ sobre la a_{NiO} determinada por el modelo cuasiquímico para 24 h	100

I. INTRODUCCION

I.1 JUSTIFICACION

Las pérdidas de metal en las escorias durante los procesos de metalurgia extractiva no ferrosa son de gran interés económico en la industria, especialmente en la actualidad ya que la ley de los metales en los minerales es cada vez menor por lo que se ha incrementado el volumen de las escorias que se manejan en los procesos de producción.

Los concentrados de sulfuro de níquel usualmente contienen cobre al igual que sulfuro de hierro, y en menor grado cobalto. Consecuentemente, en la producción de níquel por procesos pirometalurgicos ocurren ambas pérdidas de níquel y cobre. El efecto de estos metales en sus respectivas solubilidades es de gran interés⁽¹⁾.

Durante la fusión y el convertizaje de matas de cobre y níquel, la solubilidad de estos elementos en forma de sulfuro disminuye con la disminución de la actividad del sulfuro de hierro, o con el incremento del contenido de cobre y/o níquel en la mata. Por lo tanto se puede asumir que las pérdidas de metal en la escoria ocurren principalmente en la forma de óxido en las etapas finales del soplo en el convertizaje de matas de níquel-cobre. Bajo estas condiciones la disolución de níquel y cobre puede ser estimada basándose en datos de solubilidad para escorias libres de azufre⁽²⁾.

La mayoría de estos procesos pirometalurgicos se lleva a cabo a potenciales de oxígeno intermedios y no a condiciones de saturación del hierro o en aire. La mayoría de los procesos clásicos de fusión y convertizaje, especialmente los procesos modernos tales como convertizaje continuo o producción de metal blanco, se llevan a cabo a presiones parciales de oxígeno en el intervalo de 10^{-8} a 10^{-6} atm⁽³⁾.

Las escorias provenientes de la fusión de matas contienen principalmente óxidos de hierro y silicio, con pequeñas cantidades de óxidos de calcio y magnesio. El níquel se encuentra disuelto en forma de óxido (NiO) y atrapado mecánicamente en la mata⁽⁴⁾.

Aunque el papel del níquel en baños de silicatos y óxidos ha estado bajo estudio por mucho tiempo, las leyes que gobiernan su comportamiento no son totalmente

entendidas. Esto se atribuye a una carencia general de datos experimentales en sistemas simples de silicatos que contienen níquel.

El hierro está presente en cantidades considerables en sus dos estados de oxidación (Fe^{2+} y Fe^{3+}) en las fases de óxidos y silicatos, además de que las proporciones relativas entre ellos dependen del potencial de oxígeno del sistema. Por lo tanto, es necesario controlar este parámetro durante la experimentación para lograr el equilibrio termodinámico del sistema⁽⁵⁾.

El cobre disuelto en las escorias fayalíticas existe predominantemente en el estado cuproso (Cu_2O), ya que es el único óxido de cobre estable a altas temperaturas ($T > 1075 \text{ }^\circ\text{C}$), y es el óxido estable en equilibrio con cobre metálico para todas las temperaturas⁽⁶⁾.

Para disminuir las pérdidas de los metales en la escoria es necesario determinar su forma y origen; estas pérdidas pueden ser causadas por atrapamiento mecánico o por disolución química. En el primer caso se presenta un sistema con dos fases líquidas (escoria y metal) y en el segundo se tiene presente al metal como parte de un compuesto químico en una escoria como una sola fase homogénea⁽⁷⁾.

Los factores que afectan la disolución del metal en la escoria son: la actividad del compuesto que contiene al metal en la fase de escoria, la composición química, el potencial de oxígeno en la escoria y la temperatura del sistema⁽⁷⁾. Si se requiere mejorar la recuperación de cobre y níquel de las escorias, existe la necesidad obvia de tener un mejor entendimiento de la naturaleza de las pérdidas de estos metales en la escoria en los procesos de fusión⁽⁸⁾.

El NiO es uno de los óxidos más estudiados en baños de silicatos, pero, debido a que la variación del coeficiente de actividad con la composición del baño es demasiado compleja, su comportamiento termodinámico aún no está bien entendido^(9,10,11). El entendimiento de este fenómeno es importante porque proporciona información fundamental del equilibrio entre el metal y la escoria.

Se han desarrollado modelos termodinámicos para la representación de sistemas de silicatos líquidos binarios y ternarios del tipo $\text{SiO}_2\text{-AO-BO}$, donde A y B son metales con valencia dos. El modelo estructural^(12,13) considera que cada óxido metálico produce una reacción de depolimerización $\text{O}^0 + \text{O}^{2-} = 2\text{O}^-$ con una energía libre característica. Este modelo ha sido usado para calcular las actividades de los componentes en silicatos complejos tales como $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$.

En base a la revisión bibliográfica que se ha efectuado, desde los primeros estudios llevados a cabo en los sesentas hasta la actualidad, se tiene poca información encaminada a determinar las propiedades termodinámicas de escorias que contienen NiO, y en ocasiones los resultados obtenidos son contradictorios. Por este motivo se propone el siguiente trabajo para determinar la actividad de NiO en escorias con SiO_2 , FeO y Cu_2O , así como el uso de un modelo estructural de escorias para determinar sus propiedades termodinámicas.

Básicamente los trabajos relacionados con el tema de investigación presentan el mismo desarrollo experimental que consiste en estudiar las solubilidades del cobre y del níquel en escorias a base de silicato de hierro conocidas como fayalíticas. Algunos investigadores utilizan escorias saturadas en sílice y manejan relaciones Fe/SiO_2 y/o consideran el estado de oxidación del hierro manejando relaciones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; otros estudian el efecto de los componentes en la escoria tales como Al_2O_3 , CaO, MgO, etc y de elementos minoritarios como Sb, As, Pb, etc en el baño metálico.

Como sistema metálico utilizan aleaciones Cu-Au, Ni-Au, Cu-Fe, Ni-Fe, etc. y para la determinación de la actividad del óxido de níquel utilizan modelos de solución regular; pero la mayoría utilizan el modelo empírico de Temkin por su simplicidad en los cálculos.

Otros investigadores manejan el concepto de solución ideal para lo cual emplean metales puros; por ejemplo utilizan crisoles de níquel puro con lo cual en la reacción de oxidación del níquel para la determinación de la actividad del NiO, la actividad del níquel se considera igual a uno. Por otro lado, se utilizan crisoles de SiO_2 cuando se requiere una escoria saturada en sílice, algunos otros utilizan crisoles de Al_2O_3 y otros crisoles de platino.

Como equipo de fusión se utilizan hornos de tubo verticales u horizontales con temperaturas de trabajo en el intervalo de 1200 a 1400 °C y en su gran mayoría utilizan presiones parciales de oxígeno del orden 10^{-6} a 10^{-10} atm, las cuales se obtienen con un flujo de gases CO – CO₂ mezclados en proporciones adecuadas. Después del equilibrio la muestra metal-escoria o simplemente escoria se templean en un flujo de gas inerte y se analizan por diversas técnicas de análisis como vía húmeda, absorción atómica, difracción de rayos X o por microscopia electrónica de barrido.

El presente trabajo se propone para determinar la actividad del NiO en escorias a base de silicato de hierro (sistema SiO₂-NiO-FeO); además se propone un segundo sistema de estudio conteniendo cobre ya que en los procesos de producción de níquel el cobre generalmente siempre se encuentra presente, este sistema es SiO₂-NiO-Cu₂O.

Para la obtención de estos sistemas se deberá considerar la información termodinámica disponible en la literatura y en algunos casos ésta deberá ser generada para construir los diagramas de equilibrio binarios y finalmente obtener los sistemas ternarios propuestos.

Adicionalmente, el trabajo se complementará con el modelo estructural de escorias para representar las propiedades termodinámicas de estos sistemas.

I.2 OBJETIVO

Determinar la actividad del NiO en escorias del tipo SiO₂-NiO-FeO y SiO₂-NiO-Cu₂O y utilizar el modelo estructural de escorias para representar las propiedades termodinámicas de estos sistemas.

I.3 METAS

Las metas principales de este trabajo son las siguientes:

1. Determinar experimentalmente la actividad del NiO en escorias del sistema SiO₂-NiO-FeO a 1300 y 1400 °C y a presiones parciales de oxígeno de 10^{-6} y 10^{-10} atm.
2. Establecer el comportamiento termodinámico de las fases líquidas en los sistemas NiO-SiO₂, NiO-Cu₂O, Cu₂O-SiO₂ y NiO-FeO.

3. Utilizar un modelo estructural de escorias con el fin de establecer la expresión de la energía libre de mezclado de las escorias descritas y calcular los diagramas de equilibrio $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ y $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$.

I.4 APORTACIONES DEL TRABAJO

1. Se determina la actividad del NiO en el sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ a 1300 y 1400 °C.
2. Se determina el efecto de la temperatura y la presión parcial de oxígeno sobre la solubilidad del níquel y la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
3. Mediante la aplicación del modelo estructural de escorias se determinaron los diagramas binarios $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ y los sistemas ternarios $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ y $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$, este último sistema se propone como diagrama tentativo.
4. Se determinaron las actividades del NiO mediante el modelo estructural a diferentes temperaturas para los sistemas ternarios antes mencionados.

II. ANTECEDENTES

II.1 SOLUBILIDAD DEL NIQUEL EN ESCORIAS FAYALITICAS

Para estimar las pérdidas de níquel en las escorias por disolución durante la fusión y el proceso de convertizaje, es necesario conocer la actividad del óxido de níquel como una función de la composición de las escorias, compuestas principalmente de silicato de hierro⁽¹¹⁾.

Existen diversos estudios experimentales^(2,4,7) de la solubilidad y la actividad del óxido de níquel en escorias a base de silicato de hierro (fayalita, $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$). La comparación de los resultados de estos estudios muestra diferencias apreciables entre ellos. Sin embargo, como lo señala Nagamori⁽²⁾, al menos una parte de las discrepancias se pueden atribuir a la elección de diferentes datos termodinámicos.

A continuación se resumen los trabajos más importantes de diversos investigadores relacionados con el comportamiento del níquel en sistemas de escorias a base de silicato de hierro.

II.1.1 S. Wang, N. Santander y J. Toguri⁽⁷⁾.

S. Wang y colaboradores⁽⁷⁾ determinaron la solubilidad del níquel y el cobalto en escorias fayalíticas saturadas con sílice (2 g) en equilibrio con aleaciones Ni-Au y Co-Au (2 g) en un crisol de alúmina bajo una presión de oxígeno obtenida por una mezcla de CO-CO₂ controlada en el intervalo de temperatura de 1250 a 1350 °C. El tiempo de equilibrio fue entre 24 y 48 horas, posteriormente se templó la muestra metal – escoria para ser analizada por vía húmeda. La escoria utilizada fue saturada en sílice (FeO - 47.99 %; Fe₂O₃ - 8.2 %; SiO₂ - 43.39%).

Los resultados que se obtuvieron fue que la solubilidad del níquel en la escoria se incrementa al aumentar la presión parcial de oxígeno, y al aumentar el contenido de níquel en la aleación y disminuye al incrementar la temperatura. La reacción considerada es:



Donde M: es Ni o Co, MO: es el correspondiente óxido metálico NiO ó CoO.

Para la ecuación (2.1) el cambio de energía libre para el níquel es:

$$\Delta g^\circ = -210091.2 + 19.2T + 9.2T \ln T - 0.00209T^2 + 466516/T \text{ (J/mol)} \quad (2.2)$$

La constante de equilibrio para la reacción de oxidación de la ecuación 2.1 es:

$$K = \frac{a_{MO}}{a_M p_{O_2}^{1/2}} = \frac{X_{MO} \gamma_{MO}}{a_M p_{O_2}^{1/2}} \quad (2.3)$$

Asumiendo que el óxido MO forma una solución diluida con la escoria y aplicando el modelo de Temkin, se obtiene la siguiente relación:

$$a_{MO} \propto \% \text{ masa M en la escoria} \quad (2.4)$$

$$\% \text{ masa M en la escoria} = K' a_M p_{O_2}^{1/2} \quad (2.5)$$

donde K' incorpora las constantes de proporcionalidad y γ_{MO} . Para evaluar esta última relación, se requiere conocer las actividades de los componentes.

II.1.2 S. M. Nagamori⁽²⁾.

Nagamori⁽²⁾, utilizó datos industriales del convertizaje de matas Ni-Cu, en donde la temperatura es cercana a 1270 °C, con relaciones típicas de Fe/SiO₂ en la escoria de 1.8 y 2.0, mientras que la relación recomendada para escorias fayalíticas saturadas con SiO₂ y Fe₃O₄ es de 1.5.

Estas relaciones Fe/SiO₂ sugieren que la solubilidad del níquel en la escoria durante el convertizaje no pueden ser investigadas usando crisoles de SiO₂, y para escorias fayalíticas sin exceso de SiO₂, la elección del crisol es aún más difícil. Afortunadamente la solubilidad del níquel puede ser determinada usando crisoles de níquel puro, el cual puede ser usado con escorias fayalíticas y adiciones de alúmina y cal.

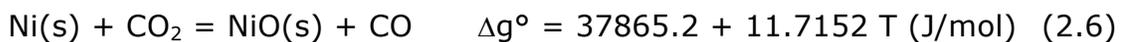
Nagamori⁽²⁾ determinó el contenido de níquel en escorias fayalíticas sin exceso de SiO₂ equilibradas en un crisol de níquel puro bajo una atmósfera de CO-CO₂. Además de predecir las solubilidades de níquel y cobre en escorias a diferentes condiciones.

La parte experimental consistió de escorias fayalíticas con relaciones de Fe/SiO₂ de 1.51 (33.8% SiO₂, 1.4% Fe₂O₃, 64.8% FeO) y 1.97 (28.2% SiO₂, 2.4% Fe₂O₃, 69.4% FeO). El flujo total de la mezcla de gases CO-CO₂ fue de 100 cm³/min y los crisoles de níquel fueron fabricados mediante el barrenado de una barra de níquel puro (99.95 % Ni).

Se utilizaron 3 g de escoria contenida en el crisol de níquel y un termopar Pt-Pt 13% Rh para controlar la temperatura. El tiempo de equilibrio fue de 20 a 42 horas bajo condiciones de flujo constante de CO-CO₂. Los resultados obtenidos indican que un período corto es suficiente para establecer un equilibrio.

Después de alcanzar el equilibrio el crisol se templó por su parte externa con aire forzado. Se analizó níquel en la escoria por el método de dimetilglioxamato, la sílice se determinó gravimétricamente, el ión férrico como magnetita se analizó por el método convencional de titulación.

Debido a que se encontró que la solubilidad del níquel es dependiente del potencial de oxígeno, se consideró que el metal se disuelve en la escoria en la forma de NiO. Las proporciones CO/CO₂ pueden ser relacionadas con la actividad del NiO de la siguiente manera:



$$K = \frac{a_{\text{NiO}}}{a_{\text{Ni}}} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) \quad (2.7)$$

El % masa de níquel en la escoria resultó ser una función de la a_{NiO} excepto en las relaciones CO₂/CO más altas. Esta desviación se debe a la saturación de la

magnetita. La disolución de NiO en la escoria se espera que cause saturación de magnetita a bajas relaciones de CO₂/CO.

Para potenciales de oxígeno mayores a la saturación de Fe₃O₄ la escoria será cubierta por una capa de Fe₃O₄ y la reacción prácticamente no se llevará a cabo debido a una difusión lenta a través de esta capa sólida.

El contenido de SiO₂ en la escoria disminuyó ligeramente con el incremento de Fe₃O₄ y NiO o con el incremento en el potencial de oxígeno, mientras que el contenido de Fe₃O₄ se incrementó de 6.8 a 12.9% (1200 °C, Fe/SiO₂ = 1.97).

El contenido de níquel se incrementó casi 10 veces de 0.43 a 3.97%. Por lo tanto, la solubilidad del níquel parece ser muy sensible al contenido de magnetita en la escoria.

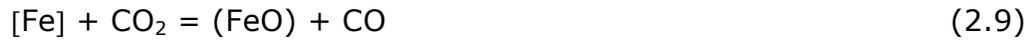
II.1.3 E. Grimsey y A. Biswas⁽⁴⁾.

Grimsey y Biswas⁽⁴⁾, estudiaron la solubilidad del níquel en escorias de silicato de hierro saturadas con SiO₂ mediante el estudio de la distribución de níquel entre una aleación Ni-Au-Fe y la escoria mencionada.

Utilizaron 2 g de escoria de silicato de hierro con ión férrico < 2% colocada en un crisol de SiO₂ y fundida con 2 g de aleación Ni-Au. Un flujo de gas purificado de CO₂-CO, se hizo pasar sobre la superficie de la muestra a un flujo controlado de 400 cm³/min.

Se utilizó un horno de tubo vertical de alúmina, la temperatura se controló con un termopar Pt/Pt-13%Rh colocado en la parte superior del crisol. Se utilizó una celda de electrolito sólido para registrar la presión de oxígeno. El equilibrio del sistema: metal-escoria-gas se alcanzó después de 48 horas. Posteriormente la muestra se templó en argón y la aleación final fue analizada por Ni y Fe, y la escoria por Ni, Fe_{total}, Fe²⁺ y SiO₂ por métodos convencionales. Las siguientes reacciones se establecen durante el proceso:





El sistema experimental tiene 3 grados de libertad: la temperatura (1573 K), la actividad del níquel en la aleación a un valor conocido dentro del intervalo de 0.1 a 0.8 relativo a níquel líquido puro, y el potencial de oxígeno en 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} o 10^{-10} atm, fijo mediante el uso de relaciones convenientes de mezclas de gases CO_2 -CO. La oxidación de níquel para formar óxido de níquel está dado por:



$$a_{\text{NiO}_{(l)}} = K(a_{\text{Ni}_{(l)}})(p\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Después de una estimación de la actividad de níquel en las aleaciones Ni-Au-Fe por aproximación del modelo de solución regular, mediante el uso de datos termodinámicos de los sistemas Ni-Au, Au-Fe, y Fe-Ni, la actividad del NiO fue calculada con la ecuación (2.12) y el coeficiente de actividad (γ_{NiO}) se obtuvo de la relación ($\gamma_{\text{NiO}} = a_{\text{NiO}}/X_{\text{NiO}}$).

II.1.4 E. Grimsey y A. Biswas⁽¹⁴⁾.

En un estudio posterior Grimsey y Biswas⁽¹⁴⁾, estudiaron la solubilidad del níquel en escorias de silicato de hierro sin exceso de SiO_2 , conteniendo CaO en contacto con una aleación Ni-Fe a potenciales de oxígeno de 10^{-7} a 10^{-10} atm y una temperatura de 1573 K.

El desarrollo experimental fue el mismo que en su trabajo anterior⁽⁴⁾, solamente que no se utilizó el sensor de oxígeno ya que no funciona adecuadamente en la presencia de vapor de níquel.

Las escorias con composición específica requerida fueron preparadas de dos escorias maestras de bajo contenido de ión férrico (28 y 11.9% SiO_2) respectivamente, con la adición de CaO, SiO_2 o polvo de hierro como sea necesario.

La muestra se templó en argón. La lamina de la aleación níquel-hierro que estuvo dentro de la escoria fue analizada por Ni y Fe, y la escoria por Ni, Fe_{total}, Fe²⁺, SiO₂, y CaO por métodos convencionales.

La temperatura se mantuvo en 1573K y el contenido de sílice en la escoria se fijó a un valor entre 14% (saturación wustita) a 39% (saturación SiO₂). El potencial de oxígeno estuvo en los intervalos de: 10⁻⁸, 10⁻⁹, ó 10⁻¹⁰ atm. Para las escorias con CaO, la temperatura y el potencial de oxígeno se fijaron constantes, el contenido de SiO₂ de la escoria se fijo en algún valor dentro del intervalo de 25 – 40%, y el contenido de CaO dentro del intervalo de 0 – 25%.

Todas las escorias experimentales fueron líquidas a 1573K y la relación Fe³⁺/Fe²⁺ tuvo un incremento marcado conforme el contenido de SiO₂ disminuye a un potencial de oxígeno fijo.

La solubilidad del níquel se observó que es mayor en el intervalo de 0 a 4%, y varió con la composición de la escoria y el potencial de oxígeno. La solubilidad se incrementó al aumentar el potencial de oxígeno.

Durante la solubilidad del níquel metálico, el coeficiente de actividad calculado suponiendo que todo el níquel está presente como NiO, debe ser más pequeño en magnitud que el coeficiente de actividad verdadero.

II.1.5 Campbell y Naldrett⁽¹⁵⁾

Campbell y Naldrett⁽¹⁵⁾, determinaron el coeficiente de actividad del NiO (γ_{NiO}) en distintos silicatos líquidos de origen natural, es decir rocas basálticas, riolita y olivina, las cuales se equilibraron con una aleación Ni-Fe con presiones parciales de oxígeno conocidas fijas por la relación CO₂/H₂ a temperaturas entre 1200 y 1400 °C.

La actividad del NiO se determinó por medio de la ecuación (2.11), la constante de equilibrio de la reacción se calculó con los datos de energía libre de Gibbs proporcionados por Nagamori⁽¹⁾, el coeficiente de actividad del NiO se calculó por medio de la expresión: ($\gamma_{NiO} = a_{NiO}/X_{NiO}$), el tiempo de equilibrio fue de 8 h para la temperatura de 1280 °C.

Los coeficientes de actividad del NiO variaron de 7.8 para el basalto alto Mg y hasta 30 para el silicato Dacita, este incremento se debe a que aumenta la acidez del silicato.

En este estudio se concluyó que la temperatura es el factor más importante que controla el coeficiente de actividad del NiO (γ_{NiO}) en líquidos basálticos y no la composición del silicato.

II.1.6 R. Shaw y G. Willis⁽¹⁶⁾.

R. Shaw y G. Willis⁽¹⁶⁾ estudiaron el sistema Ni-Fe-O-SiO₂ a 1473K considerando el equilibrio metal-escoria y la presencia de fases espinel.

En general las pérdidas de metal en la escoria pueden ser atribuidas a la oxidación del níquel (ecuación 2.11). El contenido de níquel en la escoria es gobernado por el intercambio en el equilibrio entre diferentes fases metal – escoria – espinel.

En la parte experimental, se llevó a cabo una serie de combinaciones de aleaciones equilibradas con escoria variando las presiones de oxígeno en el orden de $10^{-7.35}$ a $10^{-11.85}$ controladas mediante una mezcla de gases CO₂/H₂.

Las muestras fueron briqueteadas suspendidas en la zona caliente de un horno vertical mediante alambre de platino. Después de 24 horas de equilibrio las muestras se templaron en un flujo de nitrógeno y se analizaron por microanálisis. Las mezclas de escoria más aleación o escoria y espinel se prepararon y colocaron en crisoles de sílice, se equilibraron con presiones fijas de oxígeno durante 48 horas, se templaron y se prepararon para ser analizadas por microanálisis.

Las actividades de los óxidos en la escoria (NiO, FeO, Fe₃O₄ y NiFe₂O₄) fueron calculadas de las mediciones en las regiones aleación-espinel-escoria y aleación-escoria-SiO₂ y de datos obtenidos directamente del sistema ternario Ni-Fe-O. Se encontró que el níquel se disuelve en escorias hierro-silicato como óxido simple (NiO).

Dependiendo de la presión de oxígeno en equilibrio y del contenido de sílice las fases aleación Ni-Fe o espinel pueden coexistir con la fase escoria. La capacidad de las escorias fayalíticas saturadas con sílice para disolver níquel se incrementa con la disminución de temperatura y la actividad del NiO es independiente del contenido de SiO₂, a diferencia del FeO, Fe₃O₄ y NiFe₂O₄ los cuales disminuyeron su actividad al aumentar el contenido de sílice.

II.1.7. R. Reddy y C. Acholonu⁽¹⁷⁾

Reddy y Acholonu⁽¹⁷⁾ estudiaron la solubilidad del níquel en escorias fayalíticas saturadas con alúmina. Utilizaron 3 g de aleación Cu-Ni, equilibrada con 3 g de escoria fayalítica prefundida en crisoles de alúmina con una relación Fe/SiO₂ = 1.34 y presiones parciales de oxígeno en el intervalo de 10⁻¹⁰ a 10⁻⁸ atm fijas por la mezcla de gases CO/CO₂ a 1573 K con un tiempo de equilibrio de 24 h en un horno de tubo vertical.

La solubilidad del níquel se incrementó con la concentración de níquel en la aleación para una presión parcial de oxígeno determinada, y con el incremento de la presión parcial de oxígeno a una concentración de níquel fija en la aleación. La aleación y escoria fueron líquidas a la temperatura de trabajo utilizada.

La reacción de equilibrio considerada es la oxidación de níquel (ecuación 2.11). Las actividades de Cu y Ni en la aleación Cu-Ni se obtuvieron de la literatura para la determinación de la actividad del NiO en la escoria. Se determinó que el níquel se disuelve en la escoria como Ni²⁺ y Ni⁰, además de que la presencia de alúmina incrementa la solubilidad del níquel en la escoria.

II.1.8 M. W. Grutzeck y A. Muan⁽⁵⁾.

M. Grutzeck y A. Muan⁽⁵⁾ determinaron las relaciones de fases sólido y líquido para el sistema FeO-NiO-SiO₂ bajo condiciones fuertemente reductoras obtenidas por la mezcla de gases CO₂-CO en proporciones controladas. Las mezclas de óxidos fueron equilibradas en un horno de resistencia de tubo vertical, seguido de un temple a temperatura ambiente y la identificación de fases se realizó con microscopia de luz transmitida y reflejada y difracción de rayos X. Tres fases cristalinas están presentes

sobre la superficie del líquido: Olivina ($\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$), óxidos ("FeO"-NiO), y sílice (Tridimita o cristobalita dependiendo de la temperatura).

Debido a que el hierro está presente en cantidades considerables en los dos estados de oxidación (Fe^{2+} y Fe^{3+}) en las fases de óxidos y silicatos, además de que las proporciones relativas de estos estados de oxidación dependen del potencial de oxígeno del sistema, es importante controlar este parámetro durante la experimentación para lograr el equilibrio termodinámico del sistema. En la experimentación la atmósfera se eligió para que el hierro existiera en el estado divalente sin la precipitación de una fase metálica (aleación Ni-Fe).

Los materiales empleados en esta investigación fueron Fe_2O_3 , NiO y SiO_2 grado reactivo; se prepararon mezclas de 5 gramos en forma de pelets en crisoles de platino saturados con hierro y níquel a 1400 °C sin atmósfera controlada por períodos de 12 horas a varios días. Estas muestras fueron repeletizadas y suspendidas de un alambre de platino colocadas en la zona caliente del horno a la temperatura deseada. La $p\text{O}_2$ estuvo en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-7} atm.

Los resultados de esta experimentación se presentan en el diagrama ternario de la **figura 2.1**.

En este sistema de apariencia simple se observa la superficie de liquidus del sistema "FeO"-NiO- SiO_2 . Contiene una fase ternaria, llamada olivina ($\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$). Además contiene a la sílice en forma de tridimita o cristobalita dependiendo de la temperatura y la niquelowustita (NiO-"FeO").

La olivina es inestable a las temperaturas de liquidus en el sistema binario NiO- SiO_2 ; ésta se descompone en sus componentes en forma de óxidos a 1545 °C. Finalmente, existe un punto invariante ternario, un punto peritéctico a 1571 °C, el cual es formado por las fases: óxido (4.5% "FeO", 95.5% NiO), olivina (8% Fe_2SiO_4 , 92% Ni_2SiO_4), cristobalita (SiO_2), y líquido (19% "FeO", 47% NiO, 34% SiO_2).

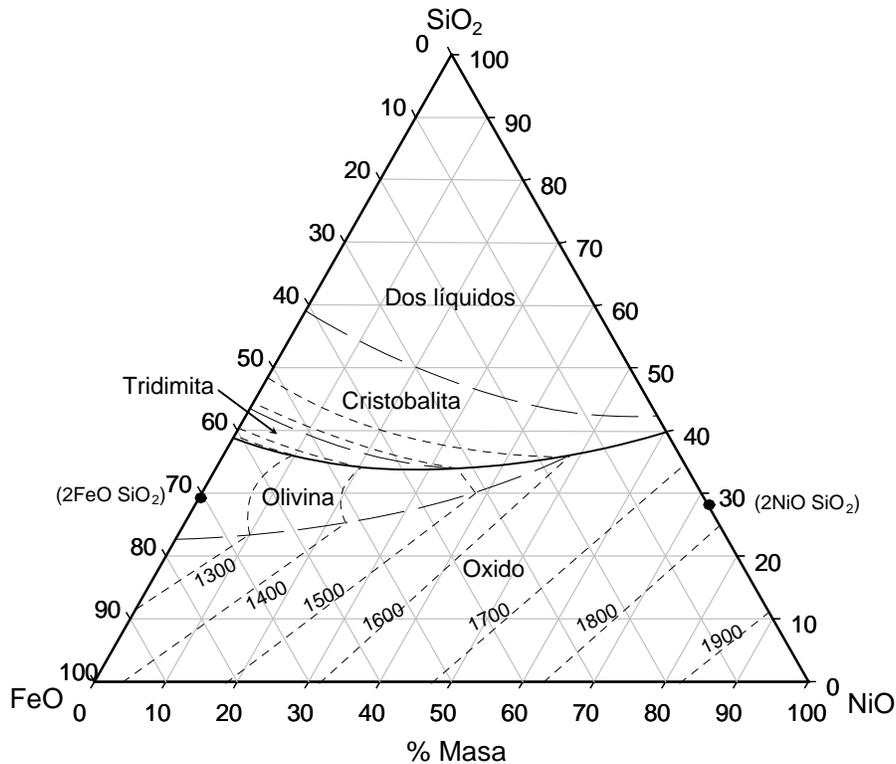


Figura 2.1. Relaciones de fases a la temperatura de líquidus en el sistema "FeO"-NiO-SiO₂⁽⁵⁾.

II.1.9 M. W. Grutzeck y A. Muan⁽¹⁸⁾.

En un estudio posterior, M. Grutzeck y A. Muan⁽¹⁸⁾, determinaron las relaciones de fase líquido-sólido del sistema NiO-FeO-SiO₂, en aire y en CO₂. Las presiones de oxígeno fueron intermedias para el CO₂ y relativamente altas para el aire, de tal forma que se tiene presente una fracción considerable de hierro como Fe³⁺, además de que el níquel en la fase óxido se encuentra como Ni²⁺.

El desarrollo experimental fue el mismo que el de su trabajo anterior⁽⁵⁾. Las presiones de oxígeno fueron de 0.21 atm para el experimento llevado a cabo con aire y de 10⁻³ a 10⁻⁴ atm para CO₂ dependiendo de la temperatura.

Bajo estas condiciones reductoras, obtenidas por la variación del estado de oxidación del hierro, las relaciones de fase observadas en este sistema son totalmente diferentes de las observadas en condiciones más oxidantes. Conforme el potencial de

oxígeno del sistema se incrementa, la olivina ($\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$) es sustituida por la fase espinel ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NiFe}_2\text{O}_3$) y la fase de óxido.

II.1.10 E. B. Pretorius y A. Muan⁽¹⁹⁾

Pretorius y Muan⁽¹⁹⁾, determinaron las relaciones de actividad – composición del NiO a 1435 °C en el sistema CaO-NiO-SiO₂ y a 1400 °C en los sistemas CaO-MgO-NiO-SiO₂, CaO-MgO-NiO-Al₂O₃-SiO₂ y CaO-MgO-NiO-K₂O-SiO₂.

La experimentación se llevó a cabo en un horno vertical de tubo a una pO₂ fija por la mezcla de CO₂ y H₂. Se utilizaron 4 g de escoria profundida de acuerdo a la composición química del sistema seleccionado, la cual se colocó en una cápsula de níquel puro para ser introducida en la zona caliente del horno por medio de un alambre de platino.

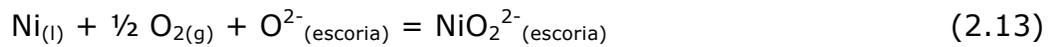
La duración de los experimentos estuvo en el intervalo de 18 a 28 h, posteriormente la cápsula se templó en el flujo del gas utilizado. Los productos fueron analizados por microscopia de luz reflejada y transmitida, de igual forma se hizo uso de difracción de rayos X para identificar las fases presentes.

La actividad del NiO se determinó por medio de la ecuación (2.12), considerando que $\alpha_{\text{Ni}} = 1$ y el coeficiente de actividad del NiO se determina por: $\gamma_{\text{NiO}} = a_{\text{NiO}}/X_{\text{NiO}}$. Para los dos primeros sistemas el γ_{NiO} disminuye conforme la basicidad del baño disminuye, permaneciendo constante en composiciones de baños similares presentando un comportamiento señalado por la ley de Henry.

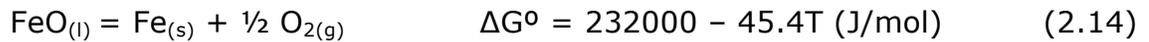
Finalmente, con las adiciones de Al₂O₃ y K₂O a la escoria, el γ_{NiO} también muestra una disminución con el decremento de la basicidad del baño.

II.1.11 S. Lee, S. Moon, J. Park y D. Min⁽²⁰⁾

S. Lee y colaboradores⁽²⁰⁾, estudiaron el comportamiento termodinámico del níquel en escorias del sistema CaO-SiO₂-Fe_tO. El mecanismo de disolución del níquel en este sistema de escorias se describe con la siguiente reacción que considera el efecto del potencial de oxígeno y la basicidad de la escoria.



En la parte experimental emplearon un horno de resistencias en donde se equilibró una aleación Ni-Ag con la escoria CaO-SiO₂-Fe_tO. La escoria se preparó mezclando FeO, SiO₂ y CaO grado reactivo en un crisol de hierro bajo una atmósfera de Ar para controlar la presión parcial de oxígeno por el equilibrio Fe/FeO como se observa en la siguiente ecuación:



La actividad del FeO en la escoria se calculó empleando un modelo de solución regular. El tiempo de equilibrio fue de 12 h, posteriormente, las muestras fueron templadas en un flujo de gas argón, y trituradas para análisis químico. El contenido de níquel en las muestras de metal y escoria se determinaron por espectroscopia de absorción atómica.

Se sugirió la expresión de capacidad de óxido de níquel y se determinó que el mecanismo de disolución del Ni en el sistema de escoria CaO-SiO₂-Fe_tO puede ser descrito por la ecuación (2.13). La capacidad del óxido de níquel se incrementa al aumentar la relación CaO/SiO₂ a un contenido de Fe_tO fijo.

II.1.12 K. Matsuzaki, T. Yamaguchi y K. Ito⁽²¹⁾.

K. Matsuzaki y colaboradores⁽²¹⁾ determinaron los coeficientes de actividad de níquel en escorias a base de BaO debido a que este tipo de escorias son de gran interés por su alta capacidad de refinación en la desfosforación y desulfuración del acero.

Las escorias se prepararon por mezclas de óxidos (BaO-BaF₂, BaO-B₂O₃), estas mezclas se equilibraron en un crisol de níquel bajo una presión parcial de oxígeno (3.12x10⁻⁹ atm) fija por la mezcla de gases CO-CO₂ en un horno de resistencia vertical a 1573 K.

El tiempo para alcanzar el equilibrio fue de 8 horas, posteriormente, el crisol se templó en agua, la escoria se trituró y fue analizada, el níquel se determinó por la técnica de espectroscopia de emisión por plasma (ICP).

De acuerdo a la reacción de oxidación de níquel (ecuación 2.11), conociendo su expresión de energía libre de Gibbs estándar y considerando la actividad del níquel igual a uno, por usar un crisol de níquel puro, se determina experimentalmente la fracción mol de NiO y se calcula la presión parcial de oxígeno de la relación de mezcla de gases CO/CO₂, para finalmente calcular el coeficiente de actividad del NiO.

II.1.13 R. Colson, C. Keedy y L. Haskin⁽⁹⁾.

R. Colson y colaboradores⁽⁹⁾ estudiaron la difusión y actividad del NiO en baños de CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ considerando los efectos de la $a_{O^{2-}}$ y $\gamma_{Ni^{2+}}$. Las variaciones del coeficiente de actividad pueden ser mejor entendidas si la actividad del NiO es considerada como el producto de las actividades de los iones Ni²⁺ y O²⁻.

Mediante el uso de métodos voltamperometricos, se determinó los coeficientes de actividad independientes del Ni²⁺ y O²⁻ para composiciones entre baños de Diopsido (CaO·MgO·2SiO₂) y Anortita (CaO·Al₂O₃·2SiO₂).

El NiO se agregó en distintas cantidades hasta un máximo de 0.4%. Los experimentos se llevaron a cabo en un horno de atmósfera controlada a 1450, 1500 y 1550 °C, bajo atmósferas de aire y CO₂ puro, las presiones parciales se determinaron mediante el uso de la ecuación (2.10).

Los potenciales se aplicaron mediante un potenciostato entre 100 y 500 mV a velocidades de barrido de 200, 500 y 1200 mV, el electrodo utilizado fue de platino.

II.1.14 R. Pagador, M. Hino y K. Itagaki⁽²²⁾.

R. Pagador y colaboradores⁽²²⁾, estudiaron el efecto de elementos minoritarios en escorias saturadas de MgO del tipo FeO_x-MgO-SiO₂ y FeO_x-CaO-MgO-SiO₂ en equilibrio con una aleación de níquel. La experimentación se efectuó a temperaturas de 1673, 1773 y 1873K bajo una presión parcial de oxígeno fija por una mezcla de gases de CO y CO₂, estas presiones fueron de 10⁻⁶ a 10⁻¹⁰ atm.

Se equilibraron 5 g de aleación de Ni con 5 g de escoria profundida en un crisol de MgO, los elementos agregados al baño fueron Cu, Co y el Sb, P, S fueron agregados como Ni₂P, Ni₅Sb₂ y Ni₃S₂, adicionados en un máximo de 5%, después del equilibrio

(44 h), la muestra se templó en un flujo de gas inerte. El azufre se determinó gravimetricamente, mientras que los demás elementos se analizaron por espectroscopia de emisión atómica.

Las especies predominantes disueltas en la escoria fueron estimadas como $PO_{2.5}$, CoO , $CuO_{0.5}$ y NiO para fósforo, cobalto, cobre y níquel respectivamente.

II.2 SOLUBILIDAD DEL COBRE EN ESCORIAS FAYALITICAS

Las pérdidas de metales durante los procesos de metalurgia extractiva son inevitables. En la producción pirometalurgica de cobre, el mayor porcentaje de pérdidas de cobre se debe a la transferencia del metal o fase mata a la fase escoria. Estas pérdidas son debidas a atrapamiento mecánico de cobre en la escoria y a la solubilidad del cobre en la escoria^(10,23).

Las escorias producidas durante la fusión de matas son silicatos complejos compuestos mayoritariamente de óxidos de silicio y hierro. Sin embargo, el hierro puede existir en cualquiera de los tres estados de oxidación, metálico, ferroso y férrico, dependiendo de la presión de oxígeno en la fase gaseosa con la cual la escoria está en equilibrio.

Debido a que las presiones de oxígeno en la fusión de matas son generalmente demasiado altas para la existencia del hierro metálico, las escorias de silicato de hierro puede ser representadas adecuadamente por composiciones en el sistema $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ ^(8,10,23).

La escoria que es producida en los convertidores contiene cerca de 25 % SiO_2 y de 2 a 8% Cu , esta escoria puede ser reciclada en las etapas de fusión o tratada por separado para recuperar el cobre⁽⁸⁾.

A continuación se resumen los estudios realizados del comportamiento del cobre en escorias fayalíticas.

II.2.1 J.M. Toguri y N.H. Santander⁽²³⁾.

Toguri y Santander⁽²³⁾ equilibraron 2 g de escoria fayalitica con 2 g de una aleación Cu-Au a 1300 °C en un crisol de Al₂O₃ bajo una atmósfera de CO₂ y CO que genera una pO₂ fija de 10⁻⁷ a 10⁻¹⁰ atm en un horno horizontal.

Después de la fusión la escoria líquida se vació lentamente en agua para granularla. El tiempo de equilibrio fue de 48 h. El análisis de cobre se efectuó por absorción atómica.

Los resultados indican que a una temperatura y composición de escoria fijas, las pérdidas de cobre se favorecen con el incremento en la pO₂ y en el contenido de cobre de la aleación. Las reacciones que ocurren al equilibrio son:



La pO₂ obtenida por la ecuación (2.10) con su constante de equilibrio k₃. Cuando las tres fases gas-escoria-metal están en equilibrio y resolviendo para k₂ se obtiene la siguiente ecuación:

$$k_2 = \frac{k_1}{k_3} \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}}{a_{\text{Cu}}^2 p\text{O}_2^{1/2}} \quad (2.17)$$

k₁, k₂ y k₃ pueden ser calculadas de datos de la literatura, al igual que la a_{Cu} en la aleación Cu-Au; aplicando el modelo de Temkin se considera que a_{Cu₂O} ∝ (% Cu escoria)², por lo tanto, se obtiene:

$$\% \text{Cu}_{\text{escoria}} = \left[\frac{k_2 k_3}{k_1} \right]^{1/2} a_{\text{Cu}} p\text{O}_2^{1/4} \quad (2.18)$$

En conclusión la solubilidad de cobre en escorias fayalíticas varia linealmente con la actividad del cobre en el metal a una pO_2 constante y varia linealmente con $pO_2^{1/4}$ con a_{Cu} constantes.

II.2.2. R. Ruddle, B. Taylor y A. Bates⁽²⁴⁾

Ruddle y colaboradores⁽²⁴⁾, estudiaron la solubilidad de cobre en escorias de silicato de hierro saturadas con SiO_2 en crisoles de sílice a temperaturas entre 1300 y 1400 °C en una atmósfera de CO-CO₂. La solubilidad del cobre depende del grado de oxidación de la escoria, lo cual se refleja por el contenido de óxido férrico.

La carga se constituyó de 30 g de Cu o mata y 20 g de escoria con adiciones de SiO_2 y FeO según el caso. Se utilizó un horno de tubo vertical y las presiones generadas por la mezcla de CO-CO₂ estuvieron en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-12} atm. El equilibrio se alcanzó en 18 h.

La solubilidad del cobre se incrementó al incrementar la presión de oxígeno y hubo una ligera disminución de la solubilidad con el incremento de la temperatura a presiones de oxígeno fijas. La solubilidad del Cu_2O fue de 1% en condiciones fuertemente reductoras, alcanzando valores de 7 a 9 % en escorias ricas en oxígeno. Las adiciones de CaO, Al_2O_3 y MgO no afectan significativamente la solubilidad del Cu_2O en la escoria a 1300 °C.

II.2.3 P. Spira y N.J. Themelis⁽²⁵⁾

Spira y Themelis⁽²⁵⁾ estudiaron la solubilidad del cobre en matas industriales provenientes del proceso Noranda. Propusieron un procedimiento para extraer selectivamente la fase sulfuro de la muestra de escoria pulverizada por medio de una solución de bromuro en metanol, después de filtrar el residuo, el cobre en la solución se determinó polarográficamente.

La solubilidad de cobre en la escoria a 1200 °C bajo condiciones oxidantes se determinó al medir la cantidad de cobre atrapado en la mata industrial, se encontró que cerca del 70% del cobre total en la mata es soluble.

II.2.4 R. Altman y H. Kellog⁽⁶⁾.

Altman y Kellog⁽⁶⁾ estudiaron el equilibrio de una aleación Cu-Au con una escoria fayalítica saturada en SiO₂ en sistemas libres de azufre como una función de la temperatura y la presión de oxígeno.

Las temperaturas de trabajo fueron de 1200 y 1300 °C en un horno de tubo, se utilizó un crisol de sílice, el cual contuvo la escoria (150 g) previamente preparada por mezcla de reactivos analíticos y la aleación Cu-Au (350 g).

La composición inicial de la escoria fue de 61.6 % FeO, 0.6 % Fe₂O₃ y 38.1 % SiO₂. La presión de oxígeno utilizada fue de 10^{-11.5} a 10^{-5.8} atm, la cual se obtuvo al inyectar al interior del horno una mezcla de gases CO₂/CO.

Se determinó el estado de oxidación del cobre disuelto en la escoria fundida, este es el óxido cuproso (Cu₂O), el cual es estable a altas temperatura mayores a 1075 °C. El contenido de cobre disuelto es proporcional a pO₂^{1/4} para escorias con contenidos menores del 2.5% Cu. La presencia de cobre disuelto incrementa la relación Fe³⁺/Fe²⁺ a una temperatura y pO₂ determinadas, incrementando también la solubilidad de la magnetita.

II.2.5. S. Wang, A. Kurtis y J. Toguri⁽¹⁾

Wang y colaboradores⁽¹⁾, llevaron a cabo experimentos de solubilidad al equilibrar aleaciones Cu-Ni y Cu-Co con escorias fayalíticas saturadas con sílice bajo presiones de oxígeno controladas en el intervalo de 10⁻⁶ a 10⁻¹⁰ atm a temperaturas entre 1250 y 1350 °C.

La experimentación es la misma que efectuaron Toguri y Santander⁽²³⁾, la escoria utilizada fue saturada en sílice con la siguiente composición: FeO = 47.99, Fe₂O₃ = 8.62 %; y SiO₂ = 43.99 %.

Los resultados indican que al aumentar la presión de oxígeno de 10⁻¹⁰ a 10⁻⁶ atm, la solubilidad del metal en la escoria se incrementa al igual que con el incremento del contenido del metal en la aleación y con la disminución de la temperatura. De

acuerdo a las reacciones de oxidación del níquel (ecuación 2.11) y cobre (ecuación 2.19).



Considerando que el óxido MO forma una solución diluida con la escoria y aplicando el modelo de Temkin, se obtiene:

$$\% \text{Cu}_{\text{escoria}} = a_{\text{Cu}} p\text{O}_2^{1/4} \quad (2.20)$$

$$\% \text{Ni}_{\text{escoria}} = a_{\text{Ni}} p\text{O}_2^{1/2} \quad (2.21)$$

La linealidad predicha por las ecuaciones (2.20) y (2.21) se observa solo cuando la concentración del metal en la escoria es menor a 4%, la desviación se debe probablemente a que el óxido metálico a concentraciones mayores a 4% no forma una solución diluida con la escoria de silicato de hierro.

El cobre tiene un efecto depresivo en la solubilidad del níquel y este efecto se incrementa a presiones de oxígeno altas, mientras que la presencia de níquel tiene poca influencia en la solubilidad del cobre a menos que el contenido de níquel en la escoria sea relativamente alta.

II.2.6. M. Nagamori⁽²⁶⁾

Nagamori⁽²⁶⁾ desarrolló una técnica experimental para preparar escorias libres de partículas de mata, además de aplicar esta técnica para medir la solubilidad del cobre en escorias fayalíticas saturadas en hierro y sílice a 1200 °C.

La técnica consiste en preparar una mata sintética a partir de azufre y hierro o cobre puros, la mata se funde sin escoria bajo un flujo de N₂; para la fusión se utilizó un crisol de hierro en el primer caso, para el caso de saturación con SiO₂ se recubrió el crisol de hierro con sílice en su parte interior.

Después de la fusión, se agregó 1% O₂ al N₂ para oxidar una parte de la mata y formar una escoria. Posteriormente se mantiene un flujo de N₂ constante para

equilibrar ambas fases y se considera que el sistema escoria-mata-crisol se encuentra en equilibrio por la lenta formación de la escoria.

El mismo procedimiento se utilizó para medir la solubilidad del cobre en la escoria en equilibrio con cobre metálico y una mata saturada en sílice. El contenido de cobre en la escoria se determinó por métodos polarográficos para contenidos menores a 5%, mientras que para altos contenidos se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X.

La solubilidad del cobre se encontró ser considerablemente mayor comparada con los resultados alcanzados por Ruddle y colaboradores⁽²⁴⁾, además de que la solubilidad del cobre se relacionó con la presencia de azufre en la escoria.

II.2.7. M. Nagamori, P. Mackey y P. Tarassoff⁽²⁷⁾

En este trabajo, Nagamori y colaboradores⁽²⁷⁾ estudiaron la solubilidad del cobre en escorias fayalíticas sin saturación de SiO₂ y observaron el efecto de elementos minoritarios como Pb, Bi, Sb y As entre estas escorias y cobre metálico.

Se prepararon dos escorias fayalíticas con relaciones Fe/SiO₂ de 1.51 y 1.97 por el procedimiento experimental señalado en un artículo previo de Nagamori⁽²⁶⁾, las escorias se equilibraron con Cu metálico, al cual se le adicionaron los elementos minoritarios cuya concentración no fue mayor al 0.6% del contenido total de cobre.

El equilibrio se determinó en 20 h y los experimentos se efectuaron a 1200 y 1300 °C bajo una mezcla de gases CO₂/CO con relaciones en el intervalo de 2 a 70.

Considerando que el cobre está presente en la escoria como CuO_{0.5}, se establece la siguiente constante de equilibrio.

$$k = \frac{a_{CuO_{0.5}}}{a_{Cu}} \left[\frac{CO}{CO_2} \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

El contenido de cobre en la fase metálica es mayor del 99% por lo tanto se considera que la $a_{Cu} = 1$, con lo cual, se expresan relaciones de $a_{Cu_{0.5}}$ para las dos temperaturas

experimentales en función de la relación de presiones (CO_2/CO). Posteriormente desarrollaron una expresión de la solubilidad del cobre en términos de la relación Fe/SiO_2 , la temperatura y la actividad del $\text{CuO}_{0.5}$.

Se encontró que el coeficiente de distribución del plomo ($X_{\text{metal}}/X_{\text{escoria}}$) es una función del potencial de oxígeno, mientras que la disolución de Bi, Sb y As en la escoria es independiente del potencial de oxígeno, lo cual indica que estos elementos no se pierden por oxidación sino por disolución atómica.

II.2.8. R. P. Das y G. W. Healy⁽²⁸⁾

Das y Healy⁽²⁸⁾, estudiaron la distribución del plomo y/o níquel entre cobre líquido y una escoria de Cu_2O saturada con SiO_2 , con el objeto de estudiar la remoción de estos elementos.

Se utilizaron dos escorias sintéticas, la primera con 82% Cu_2O y 18% SiO_2 , la segunda con 92.7% CuO y 7.3% SiO_2 ; ambas mezclas funden a 1498 K suministrando una fuente reactiva de oxígeno. Para la experimentación con níquel se utilizaron 2.5 g de carga metálica constituida de 4.35% de aleación maestra de Ni y cobre puro, con 0.6 g de CuO .

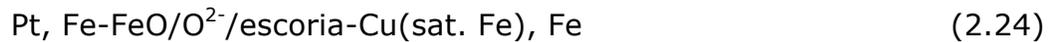
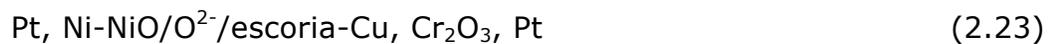
La escoria y la carga metálica se colocaron en una lamina de cobre, la cual se encapsuló en un tubo de sílice bajo vacío. La cápsula se colocó sobre una base refractaria en un horno de tubo horizontal. El tiempo de equilibrio se determinó en 24 h. La cápsula se templó y los productos metal-escoria se separaron para ser analizados por absorción atómica y difracción de rayos X.

Para el cálculo de las actividades se empleó el modelo de Temkin. Se determinó que para valores mayores de fracción molar de níquel a 0.004 su concentración se incrementa notablemente lo que supone la aparición de una tercera fase en el sistema de óxidos, la cual fue SiO_2 más líquido.

A partir de estos datos y de información de la literatura se propuso un corte isotérmico a 1498 K del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$.

II.2.9. T. Oishi, M. Kamuo, K. Ono y J. Moriyama⁽²⁹⁾

A diferencia de otras investigaciones similares como la desarrollada por Toguri y Santander⁽²³⁾, en donde midieron la actividad del oxígeno como una función de la composición de la escoria usando mezclas de gases CO-CO₂. T. Oishi y colaboradores⁽²⁹⁾, determinaron la solubilidad del cobre en escorias fayalíticas y otras propiedades termodinámicas como una función de la presión de oxígeno por un método electroquímico usando una celda galvánica de electrolito sólido de zirconia. Las mediciones se llevaron a cabo en el intervalo experimental de 1490 a 1580 K y se utilizaron las siguientes celdas galvánicas:



La celda consiste de un electrolito sólido de ZrO₂ dopado con 9 o 15% mol MgO, como electrodo de referencia se utilizó una mezcla de polvos de níquel y óxido de níquel (mezclas de hierro y óxido de hierro para la escoria saturada con hierro y sílice).

Un alambre de platino con un extremo en forma de espiral fue introducido en el electrodo de referencia para asegurar un buen contacto eléctrico entre el electrodo de referencia y el electrolito. Para cerrar el circuito se utilizó un electrodo auxiliar de Cr₂O₃.

Para la fusión se utilizó un crisol de sílice, el cual se colocó en el interior de uno de alúmina para protección, ambos se introdujeron en un horno de resistencias. Se utilizaron 100 g de cobre libre de oxígeno (99.99%) y 40 g de escoria de composición previamente establecida. Las escorias fueron preparadas de óxido férrico, polvo de hierro y sílice.

Para el caso de la escoria saturada con hierro, se agregaron pequeñas laminas de hierro a la carga para formar una aleación Cu-Fe y reducir el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio. El tubo de reacción que contiene a la celda experimental fue

cerrado y se le aplicó vacío para asegurar una atmósfera libre de oxígeno, para finalmente introducir una atmósfera de argón.

El horno se calentó a las temperaturas deseadas y se hicieron mediciones de potencial con un multímetro digital. Después de cada experimento se tomaron muestras de metal y escoria a 1573 K y al final del experimento se templaron en agua para ser analizadas, las muestras metálicas por oxígeno y hierro, y la escoria por cobre, hierro ferroso, férrico y sílice.

El contenido de cobre en las escorias presentó un incremento considerable en su solubilidad con el incremento de la presión parcial de oxígeno. La solubilidad del cobre es de menos de 1% cerca de la saturación del hierro hasta 4% para el caso de la mayor presión de oxígeno estudiada (7.2×10^{-3} Pa).

Estos resultados indican que una parte considerable de cobre en la escoria se encuentra en forma de óxido. Además de que el contenido de oxígeno en el cobre líquido disminuyó al aumentar el contenido de hierro en el cobre líquido y se incrementó ligeramente cerca de la saturación del hierro.

II.2 10 R. Reddy y C. Acholonu⁽³⁰⁾

Reddy y Acholonu⁽³⁰⁾ determinaron el coeficiente de actividad del $\text{CuO}_{0.5}$ en escorias a base de silicato de hierro saturadas con alúmina.

Utilizaron 3 g de cobre de alta pureza equilibrados con 3 g de escoria fayalítica en crisoles de alúmina con una relación $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 1.34$ y presiones parciales de oxígeno en el intervalo de 10^{-8} a 10^{-10} atm fijas por la mezcla de gases CO/CO_2 a temperaturas en el intervalo de 1473 a 1573 K.

El tiempo para lograr el equilibrio fue de 24 h en un horno de tubo vertical. Posteriormente la muestra se templo en un flujo de argón y la escoria se analizó por Cu , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SiO_2 y Al_2O_3 por métodos convencionales. Se consideró que en la escoria analizada las siguientes especies moleculares estuvieron presentes: FeO , $\text{FeO}_{1.5}$, $\text{CuO}_{0.5}$, $\text{AlO}_{1.5}$ y SiO_2 .

Se consideró que el cobre se disuelve en la escoria como iones Cu^+ , entonces la actividad del $\text{CuO}_{0.5}$ en la escoria se puede relacionar con la actividad del cobre y el potencial de oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



$$a_{\text{CuO}_{0.5}} = K_1 a_{\text{Cu}} (p_{\text{O}_2})^{1/4} \quad (2.26)$$

Empleando el modelo de Temkin para el comportamiento de las especies iónicas de las escorias se obtiene que:

$$\% \text{Cu}_{(\text{escoria})} = K_1 a_{\text{Cu}} (p_{\text{O}_2})^{1/4} \quad (2.27)$$

El coeficiente de actividad se obtiene de la relación conocida: $\gamma_{\text{CuO}_{0.5}} = \frac{a_{\text{CuO}_{0.5}}}{X_{\text{CuO}_{0.5}}}$

Los resultados que obtuvieron fue que el coeficiente de actividad del $\text{CuO}_{0.5}$ en la escoria se incrementa con el contenido de alúmina de la escoria y disminuye con el incremento de la temperatura. Se obtuvo una regresión lineal entre el $\text{CuO}_{0.5}$ y la temperatura a un contenido fijo de $\text{AlO}_{1.5}$.

II.2.11. H. Kim y H. Sohn⁽³¹⁾

El objetivo del estudio realizado por H. Kim y H. Sohn⁽³¹⁾, fue determinar experimentalmente los efectos de la adición de CaO , Al_2O_3 y MgO en escorias fayalíticas saturadas con SiO_2 sobre el comportamiento de elementos minoritarios como el Bi, Sb, As, de igual forma los efectos que tienen sobre la solubilidad del cobre y la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de la escoria bajo condiciones de equilibrio entre el cobre metálico y la escoria en intervalos de presión de oxígeno de 10^{-12} a 10^{-6} atm. Los cuales consideran las etapas de fusión de cobre, convertizaje y limpieza de la escoria.

Se preparó una escoria profundida con reactivos analíticos con la siguiente composición (15.5% Fe, 48% Fe_2O_3 y 36.5 % SiO_2). Esta mezcla se fundió en un

crisol de hierro en una atmósfera de argón por 5 h a 1300 °C, se templó en agua y se trituró finamente.

La composición final de esta escoria profundida fue (58.8% FeO, 5.2% Fe₂O₃ y 36% SiO₂). Se utilizó un horno de resistencia de tubo vertical, en donde se cargo la escoria profundida (6 g) mezclada con CaO (25% máx.), Al₂O₃ (14% máx.), MgO (6% máx.) o una mezcla de todos, la escoria se equilibró con cobre metálico (9 g) en un crisol de sílice a 1250 °C a un potencial de oxígeno fijo por la mezcla de gases CO-CO₂.

Los elementos metálicos minoritarios, Pb, Bi, Sb, y As (25 mg cada uno) fueron colocados entre la escoria y el cobre metálico. El tiempo requerido para establecer el equilibrio de este sistema fue de 15 h. posteriormente la muestra es enfriada en un flujo de nitrógeno para ser enviadas a análisis químico y ensayar por espectroscopia de plasma y diferentes métodos de titulación.

Los resultados indicaron que la solubilidad del cobre en la escoria disminuye con la adición de CaO, MgO y Al₂O₃. La relación Fe³⁺/Fe²⁺ en la escoria disminuye con estas adiciones, pero su efecto fue menor a potenciales de oxígeno bajos.

Con la adición de pequeñas cantidades de CaO, MgO y Al₂O₃ cerca del 4% en la escoria, se obtuvo un incremento en la absorción de Bi y Sb en el cobre fundido y este efecto fue menor con adiciones mayores al 8%.

II.3 ESTADOS DE OXIDACIÓN

Las escorias constituidas principalmente de sílice y óxidos de hierro tienen una gran importancia en la fusión de cobre y níquel, en aceración ácida y en la industria de los refractarios de sílice. Estas escorias contienen ambos iones de hierro, ferroso y férrico, así que se consideran soluciones líquidas de tres componentes. Por conveniencia, los componentes considerados son los tres óxidos, FeO, Fe₂O₃ y SiO₂^(8,10,23).

La relación de los iones de hierro Fe³⁺/Fe²⁺, depende de las condiciones de oxidación o reducción del proceso. Generalmente las escorias reductoras, tales como las

encontradas en los procesos ácidos de aceración, son bajas en óxido férrico y se aproximan a la saturación con hierro metálico. Las escorias oxidantes, como las escorias provenientes en los procesos pirometalúrgicos de cobre y níquel, contienen grandes cantidades de óxido férrico y se aproximan al límite de saturación de la magnetita⁽³²⁾.

Las formas estables del hierro son Fe^{2+} y Fe^{3+} y en aceración o en fusión de matas de cobre las dos especies siempre coexisten⁽³³⁾. La relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se incrementa al aumentar el contenido de CaO en el sistema CaO-FeO- Fe_2O_3 a una presión parcial de oxígeno constante. Esto es explicado por la presencia de aniones del tipo $\text{FeO}_n^{(2n-3)-}$ tales como la especie FeO_2^- como se presenta en la ecuación (2.28).

Sin embargo, en escorias ácidas tales como silicatos de hierro en la fusión de cobre, el catión Fe^{3+} es señalado como el predominante, ecuación (2.29). La ecuación (2.30) ha sido estudiada ampliamente para buscar una medida de la basicidad de la escoria.

La relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ disminuye con el aumento de la relación $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{SiO}_2}$ para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ a 1373 K.



II.3.1 Relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Michal y Schuhmann⁽³²⁾ determinaron los intervalos de composición en baños de silicato de hierro a temperaturas en el intervalo de 1250 a 1350 °C y también las relaciones temperatura-composición para baños en equilibrio con varias fases sólidas, incluyendo hierro, wüstita, magnetita y sílice.

Experimentalmente se equilibró una escoria a base de silicato de hierro en un crisol de sílice a las temperaturas de trabajo. Una mezcla de CO_2 y CO se burbujeó

continuamente a través del baño, esta relación de gases fue ajustada hasta que los análisis de los gases de entrada y salida del baño coincidieran, indicando un equilibrio en el sistema gas-escoria-crisol. Después de establecer el equilibrio termodinámico del sistema, la escoria se analizó por FeO, Fe₂O₃ y SiO₂.

Se observó claramente el efecto del cambio en la presión parcial de oxígeno en el comportamiento de oxidación y reducción de la escoria reflejado en el contenido de Fe₂O₃ en la escoria. A estados de oxidación bajos ($\sim p_{O_2} = 1 \times 10^{-10}$ atm) y a una temperatura determinada, la escoria se encuentra en equilibrio con hierro metálico y sílice.

Mientras que a niveles de oxidación elevados ($\sim p_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ atm) a una temperatura determinada, la escoria se encuentra en equilibrio con magnetita sólida.

Nagamori⁽²⁾ en su trabajo para determinar la actividad del NiO en escorias fayalíticas consideró el efecto de la presión parcial de oxígeno sobre el estado de oxidación del hierro señalado por Michal y Schuhmann⁽³²⁾. Relacionó el efecto de la relación CO₂/CO con la actividad del NiO de acuerdo a la reacción (2.6).

Cuando el potencial de oxígeno es suficientemente alto, la actividad del hierro en la escoria es despreciable. Se determinó que con una relación CO₂/CO de 2, por ejemplo, la actividad del hierro es menor de 0.07 en escorias saturadas con SiO₂ a 1300 °C.

Cuando el potencial de oxígeno llega a ser bajo, el crisol de níquel en contacto con la escoria fundida empieza a formar una capa delgada de una aleación Ni-Fe y la a_{Ni} no puede ser considerada igual a uno. Por esta razón, las mediciones de solubilidad a relaciones CO₂/CO menores que 2 fueron evitadas en su trabajo, para considerar que $a_{Ni} \approx 1$.

En un trabajo reciente Wright y Zhang⁽³⁴⁾ determinaron la influencia de la relación Fe³⁺/Fe²⁺ sobre la viscosidad en escorias a base de silicato de hierro.

Observaron que las escorias fayalíticas saturadas en sílice y contenidas en crisoles de platino a temperaturas en el intervalo de 1250 a 1350 °C presentan una relación proporcional entre las relaciones Fe^{3+}/Fe^{2+} y CO_2/CO y son independientes de la temperatura.

De igual manera determinaron que manteniendo constante la relación CO_2/CO , la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} disminuye cuando el contenido de sílice se incrementa.

II.3.2 Estado de oxidación del cobre

En el estudio desarrollado por Altman y Kellog⁽⁶⁾ consideraron que el cobre disuelto en la escoria existe predominantemente en la forma de óxido cuproso (Cu_2O). Señalan que el estado de oxidación del cobre en la escoria no puede ser determinado por métodos analíticos ordinarios.

Sin embargo, existe evidencia indirecta que apoya la consideración de que el cobre se encuentra en la escoria fundida predominantemente en el estado cuproso, ya que es el único óxido estable del cobre a altas temperaturas ($T > 1075$ °C), y es el óxido estable en equilibrio con Cu metálico para todas las temperaturas.

Otros investigadores^(1,23,24,28) consideraron que el óxido cuproso es el que se encuentra presente en las escorias fayalíticas. Sin embargo, las escorias son conocidas por su naturaleza iónica y el óxido cuproso puede existir en la escoria como Cu^+ , Cu^{2+} o en iones más complejos.

Lumsden⁽³⁵⁾ señala que en escorias a base de silicato de hierro, el cobre como $CuO_{0.5}$ es el óxido hipotético correspondiente al Cu^+ y el Cu_2O es el estado correspondiente al Cu^{2+} . Otros investigadores^(27,30) consideran que el cobre está presente como $CuO_{0.5}$ en las escorias a base de silicato de hierro.

Ohashi y colaboradores⁽³⁶⁾ estudiaron el equilibrio óxido-reducción de la relación de iones Cu^{2+}/Cu^+ en baños de óxidos conteniendo CaO , Li_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO y Ba_2O_3 y pequeñas concentraciones de óxido de cobre.

Por medio de experimentos de equilibrio óxido-reducción determinaron que dentro de la región ácida, la relación $\frac{Cu^{2+}}{Cu^+(p_{O_2})^{1/4}}$ disminuye con el incremento en la basicidad de acuerdo a la siguiente reacción (2.31)



Mientras que esta relación para escorias básicas se incrementa con el incremento de la basicidad de acuerdo con la siguiente reacción (2.32)



Este comportamiento es consistente con el carácter anfoterico del óxido de cobre.

III. ESTUDIO TERMODINAMICO

III.1 MODELADO TERMODINAMICO DE ESCORIAS A BASE DE SiO₂

Los procesos pirometalurgicos representan aún los métodos más importantes para la obtención y refinación de metales y aleaciones. En la mayoría de los casos, para asegurar una extracción eficaz del producto metálico es importante que la escoria satisfaga ciertas propiedades físicas y químicas.

La escoria debe ser capaz de absorber las impurezas del baño metálico y tener al mismo tiempo una baja solubilidad del metal que se va a extraer o de alguno de sus compuestos químicos⁽³⁷⁾.

Los óxidos pueden clasificarse en óxidos ácidos o formadores de redes (SiO₂, P₂O₅), óxidos básicos o modificadores de redes (CaO, FeO, NiO, MgO) y óxidos anfóteros (Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃). El óxido ácido más importante es la sílice, SiO₂; su estructura cristalina se considera como una red tridimensional de tetraedros.

Los átomos de silicio se encuentran en el centro de cada tetraedro y los átomos de oxígeno se sitúan en las cuatro esquinas, éstos últimos sirven de puentes entre los diferentes tetraedros⁽³⁷⁾.

La mezcla en estado líquido de un óxido ácido y otro básico, como SiO₂ con CaO, genera un valor pequeño de la actividad de los componentes. Este comportamiento implica que no solo existe una solución química sino que realmente hay una reacción química.

Este fenómeno se puede comprender utilizando el concepto ácido-base, de esta forma un óxido básico es aquel que libera iones O²⁻ en una solución, y un óxido ácido es aquel que acepta iones O²⁻. La combinación de SiO₂ y CaO se puede representar mediante la reacción siguiente:



o en forma simplificada



Donde O^0 representa "puentes de oxígeno" que unen dos tetraedros. Las especies O^- son los oxígenos unidos a un átomo de silicio, las cuales se forman por la ruptura del puente de oxígeno. Las especies O^{2-} son los iones de oxígeno libres. De esta forma, la combinación de un óxido ácido con uno básico provoca la depolimerización del primero, dando lugar a una ruptura de la red de silicatos.

Para desarrollar un modelo de escorias de base sílice, que combine las propiedades termodinámicas y estructurales, es necesario tomar en cuenta la reacción ácido-base, antes mencionada, así como la red estructural de los silicatos.

III.2. MODELO ESTRUCTURAL DE ESCORIAS PARA SISTEMAS BINARIOS^(37,38,39,40)

Para iniciar el desarrollo de este modelo para sistemas binarios MO-SiO₂, (donde M = Ca, Mg, Mn, Fe, Ni), se toma la reacción (3.1). Suponiendo que n_{MO} y n_{SiO_2} son los moles de MO y SiO₂, y que $n_{O^{2-}}$, n_{O^-} y n_{O^0} son los moles de cada especie de oxígeno, la fracción mol X_{MO} y X_{SiO_2} , y los moles de cada especie de oxígeno por mol de solución serán:

$$X_{MO} = \frac{n_{MO}}{n_{MO} + n_{SiO_2}} = 1 - X_{SiO_2} \quad (3.2)$$

$$N_i = \frac{n_i}{n_{MO} + n_{SiO_2}}, \text{ donde } i = O^{2-}, O^0, O^- \quad (3.3)$$

Como se considera que cada átomo de silicio está rodeado por 4 átomos de oxígeno, el balance de masa da:

$$N_{O^0} = 2 X_{SiO_2} - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (3.4)$$

$$N_{O^{2-}} = X_{MO} - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (3.5)$$

Si la reacción de la ecuación (3.1) se desplaza totalmente hacia la derecha se tiene el caso de ruptura completa de puentes, sin embargo, en sistemas reales, se tienen presentes los tres tipos de oxígeno en todo el intervalo de composición.

III.2.1 ENTROPIA CONFIGURACIONAL (S^C)^(37,38,39,40)

La entropía configuracional del baño es calculada considerando una cuasi-red tetrahedral en donde los sitios están ocupados por iones O^{2-} y átomos de silicio (cada uno asociado a cuatro átomos de oxígeno). Los oxígenos O^0 se localizan entre los sitios vecinos ocupados por silicios. La multiplicidad de la distribución aleatoria de los átomos Si y los iones O^{2-} de los sitios se representan por la siguiente ecuación:

$$\Omega_1 = \frac{[N^0(X_{SiO_2} + N_{O^{2-}})]!}{(N^0 X_{SiO_2})!(N^0 N_{O^{2-}})!} \quad (3.6)$$

donde N^0 es el número de Avogadro, considerando una coordinación tetrahedral, el número de moles de pares vecinos Si-Si por mol de solución es

$$N_{Si-Si} = \frac{4X_{SiO_2}}{2} \left(\frac{X_{SiO_2}}{X_{SiO_2} + N_{O^{2-}}} \right) \quad (3.7)$$

$$\Omega_2 = \frac{[N^0 N_{Si-Si}]!}{(N^0 N_{O^0})! [N^0 (N_{Si-Si} - N_{O^0})]!} \quad (3.8)$$

La entropía configuracional de mezclado es entonces representada por

$$S^C = (R/N^0) \ln (\Omega_1 \Omega_2) \quad (3.9.a)$$

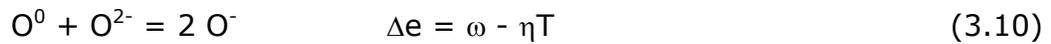
$$S^C = -R \left[X_{SiO_2} \ln \left(\frac{X_{SiO_2}}{X_{SiO_2} + N_{O^{2-}}} \right) + N_{O^{2-}} \ln \left(\frac{N_{O^{2-}}}{X_{SiO_2} + N_{O^{2-}}} \right) \right] - R$$

$$\left[N_{O^0} \ln \left(\frac{N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) + (N_{Si-Si} - N_{O^0}) \ln \left(\frac{N_{Si-Si} - N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) \right] \quad (3.9.b)$$

Para escorias básicas, $\Omega_2 = 1$ porque no existen puentes de oxígeno; mientras que para escorias ácidas $\Omega_1 = 1$ debido a que no existen los iones O^{2-} .

III.2.2 ENTROPIA NO CONFIGURACIONAL Y ENTALPIA DE MEZCLADO^(37,38,39,40)

La energía de la reacción de la ecuación (3.1.b) tiene asociado un término de entalpía y otro de entropía:



De esta forma la entalpía de mezclado (ecuación 3.11) y la entropía no configuracional (ecuación 3.12) pueden relacionarse con la ecuación anterior,

$$\Delta H = \left(\frac{N_{O^-}}{2} \right) \omega \quad (3.11)$$

$$S^{NC} = \left(\frac{N_{O^-}}{2} \right) \eta \quad (3.12)$$

Dentro del modelo los parámetros ω y η se expresan mediante una función polinomial que depende de la composición de SiO_2 y que son característicos de cada sistema binario MO- SiO_2 .

III.2.3 ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE MEZCLADO PARA ESCORIAS BINARIAS^(37,38,39,40)

La energía de Gibbs de mezclado se obtiene por la combinación de la entropía no-configuracional, ecuación (3.12), la entropía configuracional, ecuación (3.9.a) y la entalpía de mezclado, ecuación (3.11).

$$\Delta G^{mez} = \left(\frac{N_{O^-}}{2} \right) (\omega - \eta T) - T S^C \quad (3.13)$$

Minimizando la Δg^{mez} con respecto a N_{O^-} se pueden determinar los valores de N_{O^-} , $N_{O^{2-}}$ y N_{O^0} . La ecuación resultante de la minimización es la siguiente:

$$2 \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial N_{O^-}} \right]_{X_{SiO_2}, \omega, \eta} = (\omega - \eta T) - RT \left[\ln \left(\frac{N_{O^{2-}}}{1 - X_{MO} + N_{O^{2-}}} \right) + \ln \left(\frac{N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) + \right. \\ \left. - \left(1 + \frac{N_{Si-Si}}{1 - X_{MO} + N_{O^{2-}}} \right) \ln \left(\frac{N_{Si-Si} - N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) \right] = 0 \quad (3.14)$$

Substituyendo las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.7 en 3.14, entonces se obtiene una ecuación en términos de solo X_{MO} (o X_{SiO_2}) y N_{O^-} . Esta ecuación se resuelve numéricamente a cualquier composición de X_{SiO_2} y para determinados valores de ω_i y η_i , para obtener N_{O^-} , el cual puede ser sustituido en las ecuaciones 3.4, 3.5, 3.9.b, 3.11 y 3.12 para obtener ΔS y ΔH .

III.2.4 MODELO ESTRUCTURAL PARA SISTEMAS TERNARIOS^(12,42)

Para desarrollar el análisis para sistemas de silicatos binarios y ternarios, se requieren las energías de Gibbs de los componentes puros. Las propiedades termodinámicas de compuestos de óxidos puros y silicatos se encuentran en tablas termodinámicas como las de Barin y colaboradores⁽⁴¹⁾.

Existen dos modelos estructurales para la determinación de sistemas ternarios, estos son el modelo simple y el modelo avanzado; el primero se utilizó para la obtención de los sistemas ternarios SiO_2 -NiO-FeO y SiO_2 -NiO- Cu_2O , mientras que el segundo se empleó en la determinación de las actividades del NiO para ambos sistemas ternarios.

III.2.4.1 MODELO SIMPLE^(12,42,43)

Considerando el sistema ternario SiO_2 -AO-BO, donde A y B son cationes divalentes y asumiendo que estos cationes se mezclan aleatoriamente en una cuasi-red. Las consideraciones tomadas en el balance de masa de las ecuaciones (3.4 y 3.5) requieren ahora que:

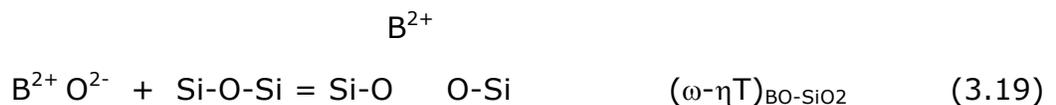
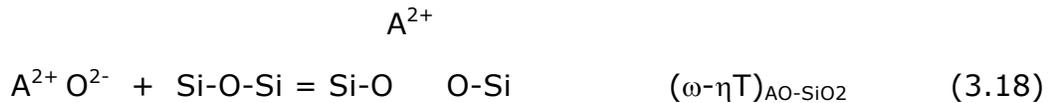
$$N_{O^0} = 2 X_{SiO_2} - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (3.15)$$

$$N_{O^{2-}} = (X_{AO} + X_{BO}) - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (3.16)$$

La entropía configuracional total debe contener dos términos, el primero para la subred aniónica (S_{ani}^c) y el segundo para la subred cationica (S_{cat}^c). La expresión para S_{ani}^c en el modelo ternario es parecido a la ecuación (3.9.b), el cual es usado para los sistemas binarios. Sin embargo, $N_{O^{2-}}$ depende ahora de X_{AO} and X_{BO} . La entropía para la subred cationica es obtenida considerando una mezcla aleatoria de A y B:

$$S_{cat}^c = (1 - X_{SiO_2}) \left\{ -R \left[\frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \ln \left(\frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) + \frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \ln \left(\frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) \right] \right\} \quad (3.17)$$

En la solución ternaria, la depolimerización de SiO_2 puede ser expresada por las siguientes reacciones:



Existen ecuaciones geométricas empíricas para estimar las propiedades de los sistemas ternarios a partir de los subsistemas binarios, tales como los desarrollados por Topp⁽⁴³⁾ y Kohler⁽⁴⁴⁾, los cuales son asimétricos y simétricos con respecto a los componentes respectivamente. En este trabajo la aproximación asimétrica fue utilizada porque la SiO_2 es considerada diferente de los otros óxidos metálicos. Los términos de energía de interacción $(\omega-\eta T)$ para cada reacción son conocidos en los dos sistemas binarios de las optimizaciones binarias. Entonces se

considera en la solución ternaria que $(\omega - \eta T)_{AO-SiO_2}$ y $(\omega - \eta T)_{BO-SiO_2}$ pueden ser linealmente combinadas de acuerdo a la ecuación 3.20

$$(\omega - \eta T)_{tot} = \left(\frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) (\omega - \eta T)_{AO-SiO_2} + \left(\frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) (\omega - \eta T)_{BO-SiO_2} \quad (3.20)$$

La energía en exceso del sistema binario AO-BO debe ser multiplicado por $(1 - X_{SiO_2})$ para considerar su efecto en el sistema ternario. Además de la entropía configuracional y las propiedades en exceso se obtiene la energía libre de mezclado del sistema ternario líquido.

El método de aproximación asimétrica propuesto por Toop⁽⁴³⁾ se observa en la figura 3.1. Este método presenta la siguiente expresión matemática.

$$(g_p^E) = \left(\frac{X_A}{X_A + X_C} \right) (g_{AB}^E)_{X_B} + \left(\frac{X_C}{X_A + X_C} \right) (g_{BC}^E)_{X_B} + (1 - X_B)^2 (g_{AC}^E)_{X_A/X_C} \quad (3.21)$$

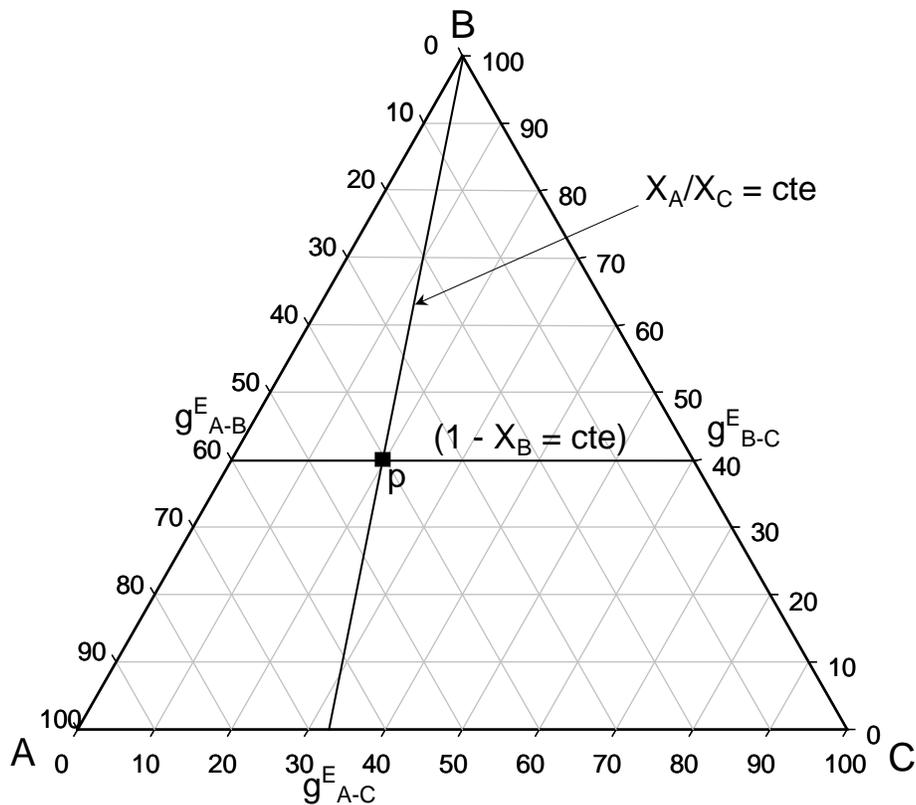


Figura 3.1 Método de interpolación de Toop^(42,43) para sistemas ternarios.

La expresión de la energía en exceso binaria g_{AB}^E expresada en términos de las fracciones mol de los compuestos del sistema binario y del parámetro ω , está dada por la ecuación (3.22).

$$g_{AB}^E = \omega_1 X_A X_B + \omega_2 X_A X_B^2 + \omega_3 X_A X_B^3 \quad (3.22)$$

Sustituyendo X_A por $(1 - X_B)$ para obtener $(g_{AB}^E)_{XB}$ se obtiene

$$(g_{AB}^E)_{XB} = \omega_1 (1 - X_B) X_B + \omega_2 (1 - X_B) X_B^2 + \omega_3 (1 - X_B) X_B^3 \quad (3.23)$$

El mismo principio se utiliza para el cálculo de $(g_{CB}^E)_{XB}$. Finalmente, el valor de $(g_{AC}^E)_{X_A/X_C}$, se obtendrá sustituyendo X_A y X_C por $X_A/(X_A + X_C)$ y $X_C/(X_A + X_C)$, respectivamente.

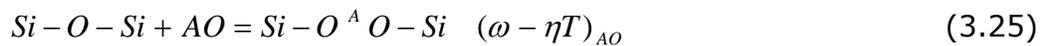
$$(g_{AC}^E)_{X_A/X_C} = \omega_1 \left(\frac{X_A}{X_A + X_C} \right) \left(\frac{X_C}{X_A + X_C} \right) + \omega_2 \left(\frac{X_A}{X_A + X_C} \right) \left(\frac{X_C}{X_A + X_C} \right)^2 + \omega_3 \left(\frac{X_A}{X_A + X_C} \right) \left(\frac{X_C}{X_A + X_C} \right)^3 \quad (3.24)$$

III.2.4.2 MODELO AVANZADO⁽¹²⁾

El modelo estructural avanzado considera el sistema ternario SiO₂-AO-BO, donde A y B son cationes divalentes. El modelo considera que existen 5 clases de oxígenos:

1. O⁰: puente de oxígeno
2. O_A²⁻: "iones de oxígeno libre" introducido al sistema por el óxido AO
3. O_B²⁻: "iones de oxígeno libre" introducido al sistema por el óxido BO
4. O_A⁻: puentes rotos por la especie AO
5. O_B⁻: puentes rotos por la especie BO

Así se tendrán dos reacciones de depolimerización:



$$Si - O - Si + BO = Si - O^B O - Si \quad (\omega - \eta T)_{BO} \quad (3.26)$$

El balance de masa da:

$$N_{O^0} = 2 X_{SiO_2} - \frac{N_{O_A^-} + N_{O_B^-}}{2} \quad (3.27)$$

$$N_{O^{2-A}} = X_{AO} - \frac{N_{O_A^-}}{2} \quad (3.28)$$

$$N_{O^{2-B}} = X_{BO} - \frac{N_{O_B^-}}{2} \quad (3.29)$$

Combinado las ecuaciones 3.28 y 3.29 se obtiene:

$$N_{O_A^2} + N_{O_B^2} = (X_{AO} + X_{BO}) - \frac{N_{O_A^-} + N_{O_B^-}}{2} \quad (3.30)$$

El número de moles de pares vecinos de Si-Si por mol de solución (N_{Si-Si}) en el sistema ternario se expresa por:

$$N_{Si-Si} = \frac{4 X_{SiO_2}}{2} \left(\frac{X_{SiO_2}}{X_{SiO_2} + N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}}} \right) \quad (3.31)$$

Las expresiones de la entropía configuracional se obtienen haciendo dos distribuciones estadísticas

$$S^C = S_I^C + S_{II}^C \quad (3.32)$$

Donde S_I^C se determina distribuyendo las especies O^{2-A} , O^{2-B} y Si en una cuasi-red

$$S_I^C = -R \left[N_{O_A^2} \ln \left(\frac{N_{O_A^2}}{N_{O_A^2} + N_{O_B^2} + X_{SiO_2}} \right) + N_{O_B^2} \ln \left(\frac{N_{O_B^2}}{N_{O_A^2} + N_{O_B^2} + X_{SiO_2}} \right) + X_{SiO_2} \ln \left(\frac{X_{SiO_2}}{N_{O_A^2} + N_{O_B^2} + X_{SiO_2}} \right) \right] \quad (3.33)$$

S_{II}^C se determina distribuyendo la especie O^0 sobre los pares vecinos Si-Si.

$$S_{II}^C = -R \left[N_{O^0} \ln \left(\frac{N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) + (N_{Si-Si} - N_{O^0}) \ln \left(\frac{N_{Si-Si} - N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) \right] \quad (3.34)$$

La expresión de la energía libre en exceso para el sistema ternario se obtiene sumando los términos de energía de interacción ($\omega - \eta T$) de cada reacción de depolimerización (ecuaciones 3.25 y 3.26), las cuales son conocidas de las optimizaciones de los sistemas binarios (AO-SiO₂ y BO-SiO₂). Esta expresión también debe contener la energía en exceso del sistema binario AO-BO, G_{AO-BO}^E , la cual se multiplica por la fracción de iones de oxígeno libre en la cuasi-red en cuyos sitios se encuentran los iones O^{2-} y los átomos de silicio.

$$G^E = \frac{N_{O_A^2}}{2} (\omega - \eta T)_{AO} + \frac{N_{O_B^2}}{2} (\omega - \eta T)_{BO} + \left(\frac{N_{O_A^2} + N_{O_B^2}}{N_{O_A^2} + N_{O_B^2} + X_{SiO_2}} \right) G_{AO-BO}^E \quad (3.35)$$

La energía libre de Gibbs de mezclado se obtiene sumando las ecuaciones 3.33 y 3.35.

$$\Delta G^{mez} = RT \left[N_{O_A^2} \ln \left(\frac{N_{O_A^2}}{N_{O_A^2} + N_{O_B^2} + X_{SiO_2}} \right) + N_{O_B^2} \ln \left(\frac{N_{O_B^2}}{N_{O_A^2} + N_{O_B^2} + X_{SiO_2}} \right) + X_{SiO_2} \ln \left(\frac{X_{SiO_2}}{N_{O_A^2} + N_{O_B^2} + X_{SiO_2}} \right) + N_{O^0} \ln \left(\frac{N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) + (N_{Si-Si} - N_{O^0}) \ln \left(\frac{N_{Si-Si} - N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) \right] +$$

$$\frac{N_{O_A^-}}{2}(\omega - \eta T)_{AO} + \frac{N_{O_B^-}}{2}(\omega - \eta T)_{BO} + \left(\frac{N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}}}{N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}} + X_{SiO_2}} \right) G_{AO-BO}^E \quad (3.36)$$

La expresión de Δg^{mez} depende de dos parámetros ($N_{O_A^{2-}}$, $N_{O_B^{2-}}$ ó N_{O_A} y N_{O_B}). Sus valores se calculan minimizando la expresión de la energía libre. Escogiendo el primer par de parámetros se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \Delta g^{mez}}{\partial N_{O_A^{2-}}} \right)_{X_{SiO_2}, X_{BO}, X_{O_B^{2-}}} \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta g^{mez}}{\partial N_{O_B^{2-}}} \right)_{X_{SiO_2}, X_{AO}, X_{O_A^{2-}}} \quad (3.38)$$

Minimizando Δg^{mez} con respecto a N_{O_A} se obtiene:

$$\frac{\partial \Delta g^{mez}}{\partial N_{O_A^{2-}}} = RT \left[\ln \left(\frac{N_{O_A^{2-}}}{N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}} + X_{SiO_2}} \right) \ln + \left(\frac{N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) + \left(\frac{\partial N_{Si-Si}}{\partial N_{O_A^{2-}}} - 1 \right) \ln \left(\frac{N_{Si-Si} - N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) \right] - (\omega - \eta T)_{AO} + \left(\frac{X_{SiO_2}}{(N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}} + X_{SiO_2})^2} \right) G_{AO-BO}^E \quad (3.39)$$

donde:

$$\frac{\partial N_{Si-Si}}{\partial N_{O_A^{2-}}} = \frac{-2(X_{SiO_2})^2}{(N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}} + X_{SiO_2})^2} \quad (3.40)$$

Ahora minimizando Δg^{mez} con respecto a $N_{O_B^{2-}}$ se obtiene:

$$\frac{\partial \Delta g^{mez}}{\partial N_{O_B^{2-}}} = RT \left[\ln \left(\frac{N_{O_B^{2-}}}{N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}} + X_{SiO_2}} \right) \ln + \left(\frac{N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) + \left(\frac{\partial N_{Si-Si}}{\partial N_{O_B^{2-}}} - 1 \right) \ln \left(\frac{N_{Si-Si} - N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) \right] - (\omega - \eta T)_{BO} + \left(\frac{X_{SiO_2}}{(N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}} + X_{SiO_2})^2} \right) G_{AO-BO}^E \quad (3.41)$$

donde:

$$\frac{\partial N_{Si-Si}}{\partial N_{O_B^{2-}}} = \frac{-2(X_{SiO_2})^2}{(N_{O_A^{2-}} + N_{O_B^{2-}} + X_{SiO_2})^2} \quad (3.42)$$

Las ecuaciones 3.39 y 3.41 son igual a cero y debido a que $\partial N_{Si-Si} / \partial N_{O_A^{2-}} = \partial N_{Si-Si} / \partial N_{O_B^{2-}}$. Se reduce el número de términos desconocidos obteniendo la siguiente expresión:

$$N_{O_A^{2-}} = (N_{O_B^{2-}}) \exp \left(\frac{-\Delta e}{RT} \right) \quad (3.43)$$

donde: $\Delta e = (\omega - \eta T)_{BO} - (\omega - \eta T)_{AO}$. Por lo tanto solo se requiere resolver una ecuación no lineal con un termino desconocido para determinar la cantidad de diferentes tipos de oxígenos al igual que la energía libre de mezclado. Este modelo es también aplicable a sistemas del tipo SiO_2 - A_2O - BO , por ejemplo SiO_2 - Na_2O - MgO , en la región rica en SiO_2 . En este caso, se considera los cationes A^+ asociados en pares y que permanecen en la estructura de silicato. El modelo se ha aplicado con éxito en sistemas como SiO_2 - FeO - CaO , SiO_2 - FeO - MgO , SiO_2 - MgO - CaO , SiO_2 - MnO - MgO , SiO_2 - Na_2O - MgO y SiO_2 - Na_2O - CaO ⁽¹²⁾.

III.3. MODELO ESTRUCTURAL APLICADO A SISTEMAS BINARIOS

En este trabajo se utilizará una serie de programas de cómputo que en base a los principios termodinámicos permiten obtener los diagramas binarios de los sistemas propuestos en este estudio, estos son: NiO - SiO_2 , FeO - SiO_2 , NiO - Cu_2O y Cu_2O - SiO_2 . La secuencia general de los cálculos se observa en el diagrama de la figura 3.2.

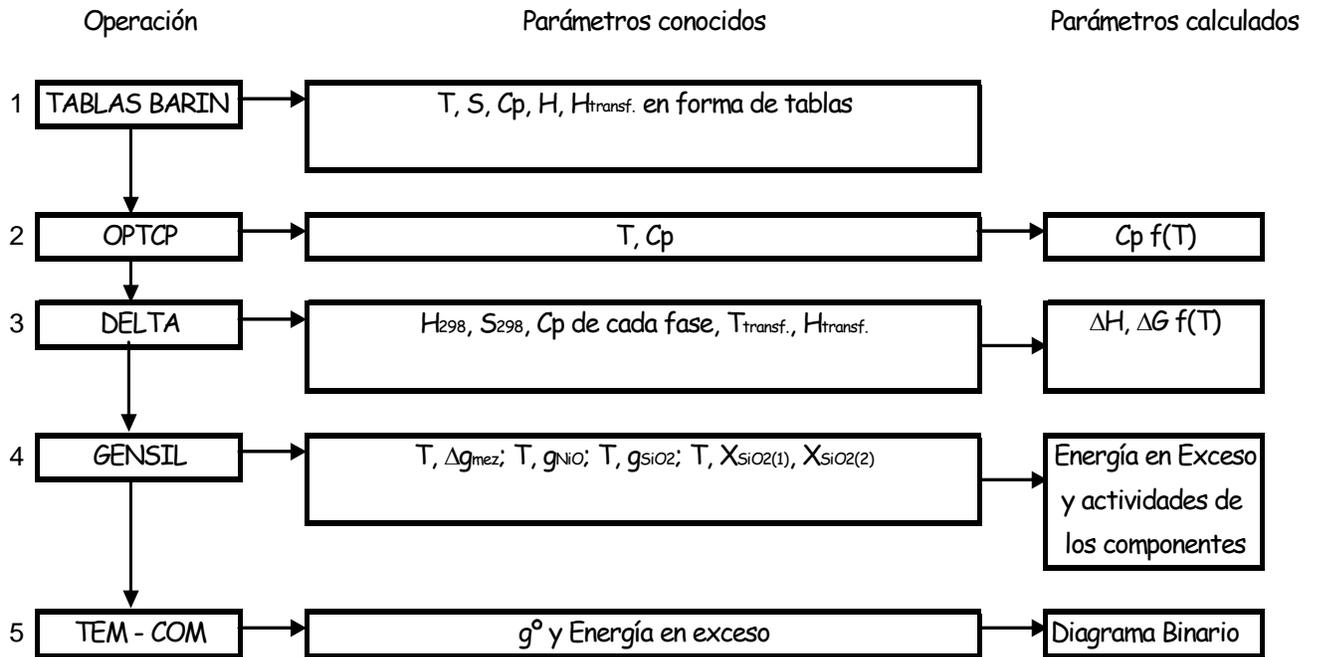


Figura 3.2 Diagrama de flujo de los cálculos termodinámicos.

III.3.1 TABLAS BARIN

Los datos termodinámicos de entropía (S), capacidad calorífica a presión constante (Cp), entalpía (H), entalpía de transformación (H_{Transf.}) y temperatura de transformación (T_{transf.}) para las diferentes especies consideradas en este estudio (NiO, FeO, SiO₂, Cu₂O) se obtienen de las tablas de propiedades termoquímicas de sustancias inorgánicas de Barin y colaboradores⁽⁴¹⁾.

Estas propiedades termodinámicas son reportadas en forma tabulada por lo que se utilizan los programas OPTCP y DELTA para expresar la dependencia de Cp, H, S, y G en función de la temperatura mediante ecuaciones.

III.3.2 PROGRAMA DE COMPUTO OPTCP⁽⁴²⁾

Este programa de cómputo determina los parámetros a, b, c,... de la expresión de Cp en términos de la temperatura (ecuación 3.44) por el método de mínimos cuadrados.

$$Cp = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^3 + fT^{-1/2} + gT^{-3} \quad (3.44)$$

Se crea una base de datos con ayuda de cualquier editor. Este archivo debe contener en el primer renglón el número de pares de datos (Temperatura y Cp) que serán considerados en el ajuste. En cada renglón se incluye un par de datos, el primero es el valor de la temperatura y el segundo el valor de Cp.

III.3.3 PROGRAMA DE COMPUTO DELTA⁽⁴²⁾

Este programa está diseñado para determinar los valores de entalpía y de entropía a 298.15 K de todas las fases de una especie pura, aún cuando dichas fases sean inestables a 298.15 K.

También permite conocer las funciones termodinámicas (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs) en términos de la temperatura. Asimismo, se pueden estimar las funciones termodinámicas a una temperatura dada.

El resultado obtenido de DELTA que es considerado en el cálculo siguiente es la energía libre de Gibbs en función de la temperatura (ecuación 3.45).

$$\Delta G = A + BT + CT^2 + DT^{1/2} + ET^{-2} + FT \ln T + G/T + HT^3 + IT^4 \quad (3.45)$$

III.3.4 PROGRAMA DE COMPUTO GENSIL⁽⁴²⁾

El objetivo del programa de cómputo GENSIL es calcular los parámetros ω y η usados en el modelo estructural de escorias, en donde la energía libre en exceso se expresa mediante,

$$g^E = \frac{N_{O^-}}{2} (\omega - \eta T) \quad (3.46)$$

donde:

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 X_{SiO_2} + \omega_2 X_{SiO_2}^2 + \dots \quad (3.47)$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 X_{SiO_2} + \eta_2 X_{SiO_2}^2 + \dots \quad (3.48)$$

III.3.5 PROGRAMA DE COMPUTO TEM-COM⁽⁴²⁾

El programa de cómputo TEM-COM permite construir diagramas de equilibrio binarios temperatura-composición a partir de información termodinámica. El eje horizontal puede ser seleccionado como % masa o como % mol. El eje de la temperatura puede ser seleccionado en K, °C, o en °F.

La expresión de la energía libre de Gibbs para los componentes puros o los compuestos estequiométricos está dada por la siguiente ecuación (3.49).

$$\Delta g = A + BT + CT^2 + DT^u + ET^v + FT\ln(T) + G/T + HT^w + IT^x \quad (3.49)$$

Donde A, B, C, D, E, F, G, H e I son parámetros constantes. Los valores de u, v, w y x son generalmente 3, 4, 0.5 y -2, respectivamente.

III.4. MODELO ESTRUCTURAL APLICADO A SISTEMAS TERNARIOS

Una vez obtenidos los sistema binarios, se procede a obtener los sistemas ternarios por medio del programa TERNFIG⁽⁴⁵⁾, el cual calcula y grafica diagramas de fase ternarios a partir de las propiedades termodinámicas de las fases presentes; es decir, a partir de las expresiones de la energía libre de Gibbs de cada fase en función de la composición y de la temperatura.

El usuario suministra la entrada de los datos termodinámicos de todas las fases en forma de ecuación. Una vez que se suministran los datos, estos pueden ser almacenados en bases de datos considerados por TERNFIG⁽⁴⁵⁾.

Las propiedades termodinámicas en exceso son registradas como coeficientes de expansiones polinomiales. Alternativamente, las técnicas de interpolación de Topp⁽⁴³⁾ y Kohler⁽⁴⁴⁾ y las cuales han sido aplicadas con gran éxito en muchos sistemas metalúrgicos, se pueden emplear con o sin términos ternarios adicionales y son consideradas automáticamente por TERNFIG⁽⁴⁵⁾.

Las fases sólidas son consideradas como fases unitarias de cualquier composición, por ejemplo compuestos estequiométricos, fases binarias cuya composición cae a lo largo de una línea entre dos composiciones diferentes o fases ternarias.

III.5 CONVERSIÓN DEL ESTADO ESTÁNDAR⁽⁴²⁾

En termoquímica es raro que se trabaje con valores absolutos de energía o entalpía, es más común seleccionar un estado estándar al cual se harán referencia los cambios en el sistema. Por convención se ha seleccionado que el estado estándar de una sustancia pura a una temperatura dada sea el estado de agregación más estable cuando la sustancia esté a 1 atm de presión.

Para la conversión del estado estándar se considera que el elemento A que pasa del estado sólido al estado líquido genera un cambio en su energía libre de fusión durante el proceso, de acuerdo a la siguiente expresión.



El cambio de la energía libre de fusión del elemento (A) expresada en términos de la actividad se representa por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{\text{fus}}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{a_{A(l)}}{a_{A(s)}} \right) \quad (3.51)$$

Finalmente, para conocer la actividad del elemento en el estado estándar seleccionado se despeja de la ecuación (3.51) obteniendo una expresión de la siguiente forma para la actividad del elemento (A) referida al sólido como estado estándar.

$$a_{A(s)} = a_{A(l)} e^{\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \right)} \quad (3.52)$$

III.6 MODELO CUASIQUIMICO^(33,37,46)

La teoría cuasiquímica es una aproximación bien conocida de fases en solución con un ordenamiento de corto alcance. El modelo considera una mezcla simple binaria de dos líquidos puros, MO-SiO₂, en donde las partículas M y Si se distribuyen en una cuasi-red catiónica. Considerando M como la partícula 1 y Si por la partícula 2, las cantidades relativas de los pares vecinos (1-1, 2-2 y 1-2) son dependientes de la

energía de intercambio asociada a la formación de pares 1-2 a partir de pares 1-1 y 2-2,

$$[1-1] + [2-2] = 2 [1-2]$$

$$[\text{Si-Si}] + [\text{M-M}] = 2 [\text{Si-M}] \quad (3.53)$$

Los pares [Si-Si] representan el enlace Si-O-Si (especie O^0), [M-M] representa M-O-M (especie O^{2-}) y [Si-M] representa Si-O-M (especie O^-). De esta forma, si la energía de intercambio es cero, la solución presenta una mezcla al azar de las partículas 1 y 2. Cuando la energía es negativa se favorece la formación de pares 1-2 y si es positiva se promueve la formación de pares 1-1 y 2-2.

Si n_1 y n_2 representan el número de moles de partículas 1 y 2, y n_{11} , n_{12} y n_{22} son los números de moles de cada tipo de par, la fracción molar de 1 y 2 y la fracción de pares se define por:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 - X_2 \quad (3.54)$$

$$X_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{11} + n_{22} + n_{12}} \quad (3.55)$$

La composición en la que en un sistema "está más ordenado" puede variarse en el modelo utilizando las fracciones equivalentes:

$$Y_1 = \frac{b_1 X_1}{b_1 X_1 + b_2 X_2}, \quad Y_2 = \frac{b_2 X_2}{b_1 X_1 + b_2 X_2} \quad (3.56)$$

donde b_1 y b_2 son parámetros constantes.

Si ω_Q y η_Q son la entalpía y entropía de la reacción de intercambio (ec. 3.53), la entalpía y la entropía de mezclado serán:

$$\Delta H = (b_1 X_1 + b_2 X_2) \left(\frac{X_{12}}{2} \right) \omega_Q \quad (3.57)$$

$$S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) - \left(\frac{zR}{2} \right) (b_1 X_1 + b_2 X_2) \left[X_{11} \ln \left(\frac{X_{11}}{Y_1^2} \right) + X_{22} \ln \left(\frac{X_{22}}{Y_2^2} \right) + X_{12} \ln \left(\frac{X_{12}}{2Y_1 Y_2} \right) \right] + (b_1 X_1 + b_2 X_2) \left(\frac{X_{12}}{2} \right) \eta_Q \quad (3.58)$$

donde z es el número de coordinación igual a 2. A pesar de que esta hipótesis es lejana a la realidad, se consideró de esta forma por simplicidad matemática con el fin de extrapolar el modelo a sistemas multicomponentes.

El modelo cuasiquímico es utilizado en el paquete de cómputo comercial FACT⁽⁴⁷⁾ y mediante la subrutina Equilib permite determinar la concentración de especies químicas cuando elementos o compuestos reaccionan parcial o totalmente para alcanzar un estado de equilibrio químico mediante el método de minimización de la energía libre de Gibbs.

El paquete comercial FACT⁽⁴⁷⁾ fue empleado en la determinación de la actividad del NiO para los dos sistemas de escorias propuestos mediante la aplicación del modelo cuasiquímico.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el estudio del equilibrio termodinámico del sistema metal (crisol Ni)- escoria ($\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$) – gas (CO/CO_2), se requieren los siguientes materiales y equipos.

IV.1 MATERIALES Y EQUIPOS

a) Materiales.

- Reactivos químicos analíticos: SiO_2 , NiO , FeO , Fe_2O_3
- Crisoles de níquel puro $\phi = 38$ mm, $h = 35$ mm
- Cilindros de gas Ar (alta pureza) y mezclas CO-CO_2

b) Equipos.

- Horno Tubular de alta temperatura (1700 °C)
- Sistema de alimentación de gases

IV.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada sobre estudios de solubilidad del níquel y cobre en escorias fayalíticas en procesos pirometalúrgicos de obtención de estos metales, se planteo el siguiente esquema experimental en parámetros variables y constantes (tabla 4.1).

Tabla 4.1 Parámetros experimentales constantes y variables

	Parámetros	Cantidad
Constantes	Masa de escoria	3 g
	Presión parcial de oxígeno (p_{O_2})	1×10^{-6} y 1×10^{-10} atm
	Composición del sistema	Crisol de níquel puro
Variables	Temperatura	1300 y 1400 °C
	Composición de la escoria	Mezcla $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ 0, 4, 8, 12 %NiO $\text{Fe/SiO}_2 = 2$ y 3 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.15$ y 0.05

La tabla 4.2 representa la serie experimental para el sistema de mezclas de óxidos propuestos. La combinación de los parámetros propuestos arroja un total de 16 experimentos.

Tabla 4.2. Sistema SiO₂-NiO-FeO

No.	T (°C)	pO ₂ (atm)	% NiO	Fe/SiO ₂	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
1	1300	1x10 ⁻⁶	0	2	0.15
2			4		
3			8		
4			12		
5	1300	1x10 ⁻¹⁰	0	3	0.05
6			4		
7			8		
8			12		
9	1400	1x10 ⁻⁶	0	2	0.15
10			4		
11			8		
12			12		
13	1400	1x10 ⁻¹⁰	0	3	0.05
14			4		
15			8		
16			12		

IV.3 COMPOSICION INICIAL DE LAS ESCORIAS

Las relaciones de mezcla de óxidos para cada serie experimental se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Relaciones de mezcla del sistema SiO₂-NiO-FeO

T (°C)	pO ₂	%NiO	%FeO	%Fe ₂ O ₃	%SiO ₂	Fe/SiO ₂	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
1300 y 1400	1x10 ⁻⁶	0	62	10.4	27.6	2	0.15
		4	59.5	10	26.5	2	0.15
		8	57	9.6	25.4	2	0.15
		12	54.55	9.15	24.3	2	0.15
1300 y 1400	1x10 ⁻¹⁰	0	75.36	4.2	20.44	3	0.05
		4	72.27	4.08	19.65	3	0.05
		8	69.27	3.88	18.85	3	0.05
		12	66.3	3.7	18	3	0.05

IV. 4 SECUENCIA EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo, se llevará a cabo mediante el uso de un crisol de níquel puro en contacto directo con una escoria del sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$, variando la relación de mezcla de estos óxidos a temperaturas de 1300 y 1400 °C en una atmósfera constituida por una mezcla de CO y CO_2 , la cual genera presiones parciales de oxígeno de 1×10^{-6} y 1×10^{-10} atm a las temperaturas de trabajo.

Inicialmente se prepara la mezcla de óxidos para obtener la escoria de composición deseada de acuerdo a las relaciones de mezcla indicadas en la tabla 4.3 para una cantidad de muestra total de 3 g.

Una vez que se obtienen los pesos de cada constituyente de la mezcla, estos se mezclan y se homogeneizan perfectamente en un mortero de alúmina, la mezcla de óxidos se puede utilizar inmediatamente o en su defecto se almacena en un desecador para su uso posterior.

La mezcla de óxidos se introduce en un crisol de níquel puro, el cual se coloca en una base de cerámica para ser introducida en el interior del horno tubular de alta temperatura.

Una vez que la muestra se encuentra localizada en el interior del tubo de alúmina del horno, el tubo se sella perfectamente por ambos extremos por unas tapas de aluminio, las cuales contienen un o' ring que permite la fijación de las tapas y a su vez evita fugas de gas; las tapas se encuentran enfriadas internamente por agua, que se encuentra en recirculación mediante un sistema de enfriamiento constituido por un recipiente que contiene agua y una bomba sumergible.

El control de la temperatura se efectúa automáticamente por medio de un controlador de temperatura que tiene el horno de tubo y la temperatura es registrada por medio de un termopar Pt 6% Rh - Pt 30% Rh tipo "B" que también se encuentra incorporado en el interior del horno.

Al inicio de la fusión se tiene una atmósfera inerte constituida por gas argón de alta pureza (99.99 %), esta inyección se lleva a cabo durante 1 h para 1300 °C y de 1.3 h

para 1400 °C, tiempo que tarda el horno en alcanzar la temperatura de trabajo; una vez alcanzada esta temperatura, se suspende la inyección de argón para ser sustituida por la mezcla de gases CO-CO₂.

La relación de mezcla de los gases CO y CO₂ se determina previamente, con el objeto de generar una presión parcial de oxígeno (pO₂) deseada al interior del horno, esta relación de mezcla varía de acuerdo a la temperatura de trabajo (1300 ó 1400 °C) y a la presión parcial de oxígeno deseada (1x10⁻⁶ y 1x10⁻¹⁰ atm).

La inyección de la mezcla de gases se lleva a cabo durante un período de 10 a 24 h, tiempo en el cual se establece el equilibrio termodinámico en el sistema crisol-escoria-gas. Después de las 10 h de equilibrio, se suspende la inyección de la mezcla de gases y se inyecta nuevamente argón de alta pureza para evacuar el gas remanente de la mezcla que se encuentra al interior del horno.

Posteriormente se procede a quitar la tapa de enfriamiento de los gases de salida del tubo de alúmina y por medio de un tubo de acero se recorre la muestra (base-crisol) hasta alcanzar la otra tapa de enfriamiento (tapa de entrada de los gases), la muestra de esta manera es templada por el efecto de la tapa de enfriamiento y de la inyección del gas argón.

Finalmente se apaga el horno, mientras se enfría la muestra y a su vez se protege de una posible oxidación por la inyección del argón. Una vez que el horno alcanza una temperatura de 600 °C (1.5 h), se retira la tapa y se extrae la muestra. El horno continúa enfriándose y alcanza la temperatura ambiente en aproximadamente 5 h.

La escoria es extraída del crisol de níquel para ser triturada en un mortero de alúmina y ser enviada a análisis químico por absorción atómica y por métodos de titulación para las especies Fe_{total}, Fe²⁺ y Ni.

Es importante mencionar que por ser el CO un gas venenoso, el cual se encuentra contenido en la mezcla de los gases, éste debe ser oxidado por agua a la salida del horno de acuerdo a la siguiente reacción señalada por A. Lyngfelt y B. Leckner⁽⁴⁸⁾.



La figura 4.1 muestra el esquema del sistema experimental.

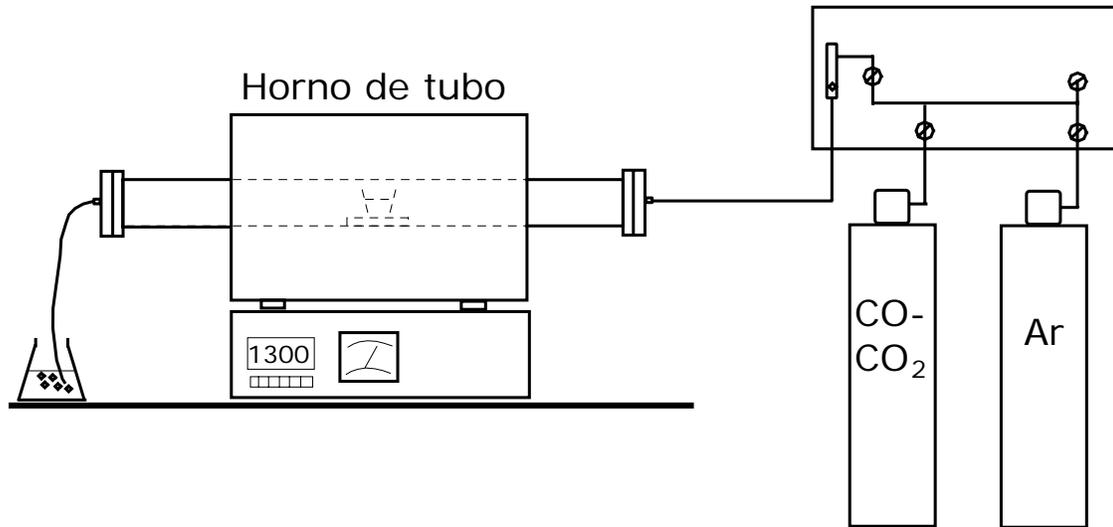


Figura 4.1 Esquema del sistema experimental

IV.5 HORNO TUBULAR DE ALTA TEMPERATURA

El estudio del equilibrio termodinámico entre el crisol de níquel y la escoria (SiO_2 - NiO - FeO) se llevó a cabo en un horno tubular de alta temperatura. La figura 4.2 muestra una fotografía del horno tubular, adicionalmente el horno cuenta con un sistema de alimentación de gases.

Este horno consiste de un tubo horizontal de alúmina de 3 pulgadas de diámetro y 30 pulgadas de largo, para el calentamiento utiliza resistencias de disiliciuro de molibdeno (MoSi_2) que permiten alcanzar temperaturas máximas de $1700\text{ }^\circ\text{C}$ con un excelente control y uniformidad en la temperatura en un intervalo de 8 cm localizados al centro del tubo de alúmina.

El horno tiene integrado un controlador que permite regular automáticamente la temperatura en conjunto con un termopar tipo "B" que se encuentra al interior del horno, la temperatura se muestra en un indicador digital.

El horno cuenta con dos tapas de aluminio enfriadas por agua que permiten que el tubo sea sellado por ambos extremos para inyectar algún tipo de atmósfera gaseosa, ya sea reductora (CO, H₂), inerte (Ar), o en nuestro caso una mezcla de gases CO-CO₂.



Fig. 4.2 Horno tubular

IV.6 MEZCLAS DE GASES

Durante la experimentación se utilizó una mezcla de gases CO-CO₂ para obtener una presión parcial de oxígeno fija al interior del horno a las temperaturas experimentales. Para determinar las proporciones en volumen de la mezcla de gases de CO y CO₂ se utiliza la reacción de Boudouard.



La constante de equilibrio es:

$$k = \frac{P_{\text{CO}_2}}{(P_{\text{CO}})(P_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (4.3)$$

Despejando la relación CO₂/CO se tiene:

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = k(p_{O_2})^{1/2} \quad (4.4)$$

El cambio de energía libre de la reacción y la constante de equilibrio se relacionan mediante:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4.5)$$

Despejando la constante se obtiene:

$$K = e^{\left[\frac{\Delta G^\circ}{-RT} \right]} \quad (4.6)$$

Utilizando el programa de cómputo REACCION⁽⁴²⁾ se determina el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG°) de la reacción de la ecuación (4.2), la cual se sustituye en la ecuación (4.6) para determinar el valor de la constante de equilibrio (K). En la tabla 4.4 se resumen estos resultados para distintas temperaturas.

Tabla 4.4 Resultados de ΔG° y K para el equilibrio CO-CO₂

T (°C)	T(K)	ΔG° (J)	K
1300	1573	-146156	71380.61379
1350	1623	-141888	36871.34851
1400	1673	-137627	19822.78359

Sustituyendo los resultados de la constante de equilibrio y los valores utilizados de presión parcial de oxígeno que se encuentran en el intervalo de 10⁻⁶ a 10⁻¹⁰ atm en la ecuación (4.4), se calcula la relación CO₂/CO. Por ejemplo, para la presión parcial de oxígeno de 10⁻⁶ atm y una temperatura de 1300 °C, se tiene:

$$CO_2/CO = 71380.61379 (1 \times 10^{-6})^{1/2} = 71.38061379 \quad (4.7)$$

Despejando al CO₂ resulta:

$$\text{CO}_2 = 71.38061379 \text{ CO} \quad (4.8)$$

Se considera que:

$$p\text{CO} + p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm} \quad (4.9)$$

De esta última expresión despejando pCO se tiene:

$$p\text{CO} = 1 - p\text{CO}_2 \quad (4.10)$$

sustituyendo la ecuación (4.8) en la (4.10) resulta:

$$\% \text{CO}_2 = 98.62$$

Los resultados para distintas presiones parciales de oxígeno y temperaturas se resumen en la tabla 4.5

Tabla 4.5 Relaciones de mezcla de gases

T(°C)	T (K)	pO ₂ (atm)	CO ₂ /CO	%CO	%CO ₂
1300	1573	1x10⁻⁶	71.3850	1.3815	98.6185
		1x10 ⁻⁷	22.5726	4.2422	95.7578
		1x10 ⁻⁸	7.1380	12.2879	87.7121
		1x10 ⁻⁹	2.2572	30.7007	69.2993
		1x10⁻¹⁰	0.713806	58.3496	41.6503
1400	1673	1x10⁻⁶	19.82278	4.8024	95.1976
		1x10 ⁻⁷	6.2685	13.7579	86.2421
		1x10 ⁻⁸	1.9822	33.5314	66.4686
		1x10 ⁻⁹	0.6268	61.4684	38.5316
		1x10⁻¹⁰	0.1982	83.4565	16.5434

V RESULTADOS Y DISCUSION

V.1 RESULTADOS TERMODINAMICOS

V.1.1 ACTIVIDADES TEORICAS DEL NiO

Del programa de cómputo REACCION⁽⁴²⁾ se determina el cambio de la energía libre estándar para la reacción de oxidación del níquel, ecuación (5.1).



La constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K = e^{\left(\frac{\Delta G}{-RT}\right)} \quad (5.2)$$

Las actividades del NiO se calculan mediante la ecuación (5.3), obtenida de la constante de equilibrio de la reacción (5.1).

$$a_{\text{NiO}} = K a_{\text{Ni}} (p\text{O}_2)^{1/2} \quad (5.3)$$

Dado que el crisol de níquel es puro, la actividad del Ni es igual a uno. Los resultados de las actividades calculadas se muestran en la tabla 5.1 y 5.2 para las temperaturas de 1300 y 1400 °C respectivamente y diferentes presiones parciales de oxígeno.

Tabla 5.1 Resultados de la actividad del NiO a 1300 °C

T (°C)	T (K)	ΔG (J)	k	pO ₂ (atm)	a _{NiO}
1300	1573	-102036.4632	2445.9585	1x10⁻⁶	2.4459*
				1x10 ⁻⁷	0.7766
				1x10 ⁻⁸	0.2455
				1x10 ⁻⁹	0.0776
				1x10⁻¹⁰	0.0244

* El valor de $a_{\text{NiO}} > 1$ indica que la escoria estará saturada en NiO y se precipitará este compuesto en forma sólida.

Tabla 5.2 Resultados de la actividad del NiO a 1400 °C

T (°C)	T (K)	ΔG (J)	k	pO ₂ (atm)	a _{NiO}
1400	1673	-93754.6536	845.9148	1x10 ⁻⁶	0.8459
				1x10 ⁻⁷	0.2675
				1x10 ⁻⁸	0.0845
				1x10 ⁻⁹	0.0267
				1x10⁻¹⁰	0.0084

V.1.2 MODELO ESTRUCTURAL PARA SISTEMAS BINARIOS

Para llevar a cabo el análisis de los sistemas binarios y ternarios de los sistemas de escorias planteados, las energías libres de Gibbs de los componentes puros se requieren. Las propiedades termodinámicas de los óxidos puros y especies de silicatos se presentan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Propiedades termodinámicas de las especies consideradas a 298.15 K

$$H (Jmol^{-1}) = A + \int_{298.15}^T C_p dT ; S (Jmol^{-1} K^{-1}) = B + \int_{298.15}^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT$$

$$C_p (J mol^{-1} K^{-1}) = a + b(10^{-3})T + c(10^5)T^{-2} + dT^{-1/2} + e(10^8)T^{-3}$$

ESPECIE	A	B	a	b	c	d	e
SiO ₂ (l) (298 a 1996 K)	-896,795.9	50.82911	83.5136	-	-24.5536	-374.693	2.800722
SiO ₂ (l) (> 1996 K)	-926,635.5	9.91714	85.77200	-	-	-	-
SiO ₂ (Q) (848 a 1140 K)	-908,626.8	44.2068	80.01199	-	-35.4668	-240.276	4.915684
SiO ₂ (Tr) (390 a 1738 K)	-907,045.1	45.5237	75.37267	-	-59.5809	-	9.582461
SiO ₂ (Cr) (535 a 1996 K)	-906,377.2	46.02880	83.51360	-	-24.5530	-374.693	2.800722
FeO(l) (298 a 1644 K)	-234,643.1	78.46553	-18.02447	30.60806	-25.333	1500.900	-
FeO(l) (> 1644 K)	-247,761.1	58.48201	68.19920	-	-	-	-
FeO(s) (298 a 1644 K)	-265,832.2	59.49579	-18.02447	30.60806	-25.3330	1500.900	-
NiO (s) (298 a 525 K)	-239,700.0	37.991	-52.6218	0.213146	2977570	-	-
NiO (s) (525 a 565 K)	-235,494	48.795	-33.724	0.1684	-	-	-
NiO (s) (565 a 2228 K)	-239,687	37.07	45.6219	0.00856818	900631	-	-
NiO (l) (>2228 K)	-178718	65.355	54.392	-	-	-	-
Fe ₂ SiO ₄ (s) (298-2000 K)	-1479955	150.930	248.900	-	-	-1923.9	-1.39100
Ni ₂ SiO ₄ (s) (298-1818 K)	-1403440	110.04	149.628	0.042256	-1689870	-	-
Cu ₂ O (s) (298 a 1516 K)	-170,707	92.341	58.9551	-0.0239029	-272721	-	-
Cu ₂ O (l) (1516 a 2000 K)	-183,015	37.815	99.914	-	-	-	-

Para calcular los diagramas de fases binarios y ternarios es también necesario definir las energías libres de cada fase en el sistema mediante expresiones termodinámicas apropiadas, las cuales generalmente se presentan como series de potencias en términos de la fracción mol y la temperatura.

El diagrama de fases es entonces calculado mediante el tratamiento de las expresiones termodinámicas de todas las fases para determinar que combinación de fases genera la energía libre de Gibbs más baja del sistema.

En base a la secuencia de cálculos termodinámicos descrita en el capítulo del estudio termodinámico, primero se obtuvieron los diagramas de equilibrio binarios que constituyen los sistemas ternarios propuestos. Estos son: NiO-SiO₂, FeO-SiO₂, NiO-FeO, Cu₂O-SiO₂ y NiO-Cu₂O.

V.1.2.1 SISTEMA NiO-SiO₂

El diagrama de equilibrio del sistema NiO – SiO₂ se muestra en la figura 5.1. Los resultados calculados se representan por medio de puntos y las líneas representan el diagrama binario obtenido por B. Phillips y colaboradores⁽⁴⁹⁾ y reproducido posteriormente por Muan y Osborn⁽⁵⁰⁾.

Del diagrama se observa una buena concordancia entre las líneas experimentales y los puntos calculados a temperaturas inferiores a 1800 °C. La temperatura de fusión del NiO se determinó en 1948 °C, mientras que el cambio de fases de cristobalita a tridimita se obtuvo a 1469 °C y la temperatura donde se obtiene la transformación de cristobalita a líquido es de 1723 °C.

El punto eutéctico se determinó en 1655 °C con $X_{SiO_2} = 0.44$. La reacción monotéctica ocurre a 1685 °C con $X_{SiO_2} = 0.984$ aproximadamente. Los parámetros optimizados de ω y η para la fase líquida son:

$$\omega = -93417 + 101537.5 X_{SiO_2} + 90582.5 X_{SiO_2}^2 \quad (J/mol) \quad (5.4)$$

$$\eta = -55.01 + 67.26 X_{SiO_2} \quad (J/mol K) \quad (5.5)$$

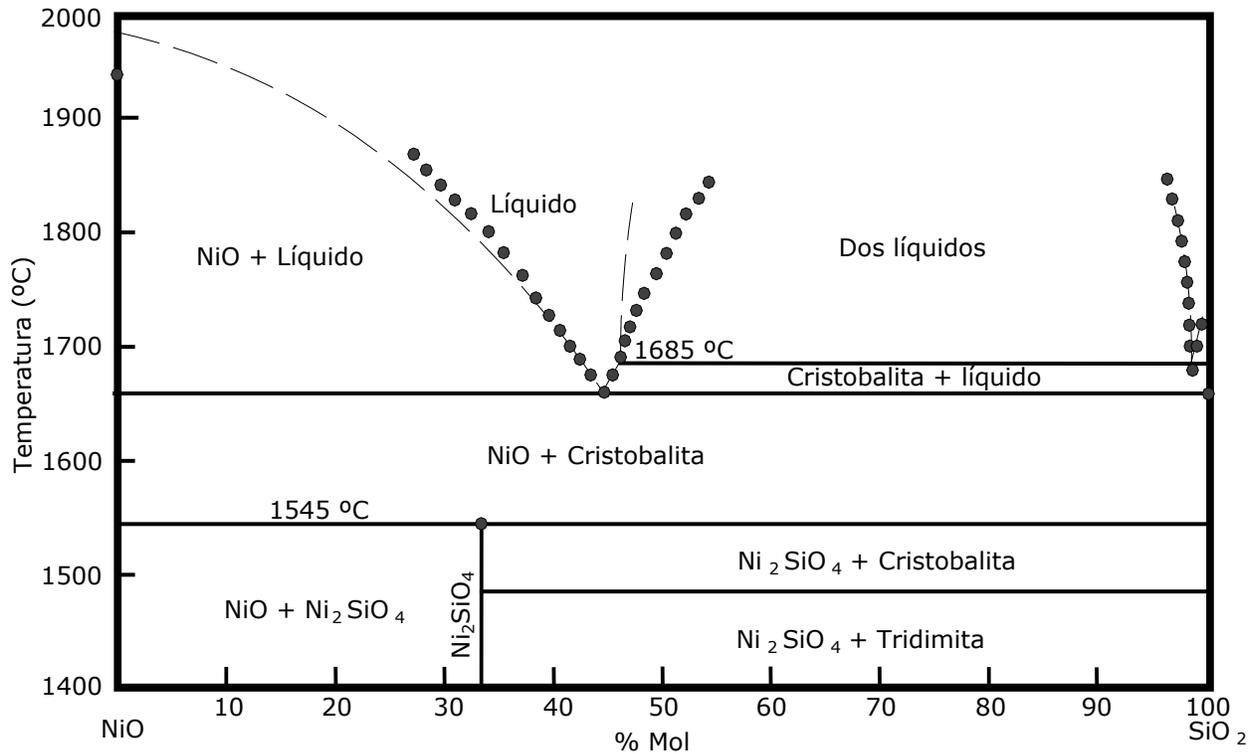


Figura 5.1 Diagrama binario NiO-SiO₂^(49,50). Los puntos representan los valores calculados por el modelo estructural

V.1.2.2 SISTEMA FeO-SiO₂

El modelo estructural de escorias ha sido aplicado con éxito en este sistema⁽¹²⁾ obteniendo buena concordancia entre los resultados del modelo y los valores experimentales de diversos investigadores.

Se considera que todo el Fe presente se encuentra como FeO. El diagrama FeO-SiO₂ obtenido por el modelo estructural se muestra en la figura 5.2.

Los parámetros optimizados para la fase líquida son:

$$\omega = 6770 - 122724 X_{SiO_2} + 183040 X_{SiO_2}^2 + 106539 X_{SiO_2}^4 \quad (J/mol) \quad (5.6)$$

$$\eta = -34.59 X_{SiO_2} + 87.366 X_{SiO_2}^3 \quad (J/mol K) \quad (5.7)$$

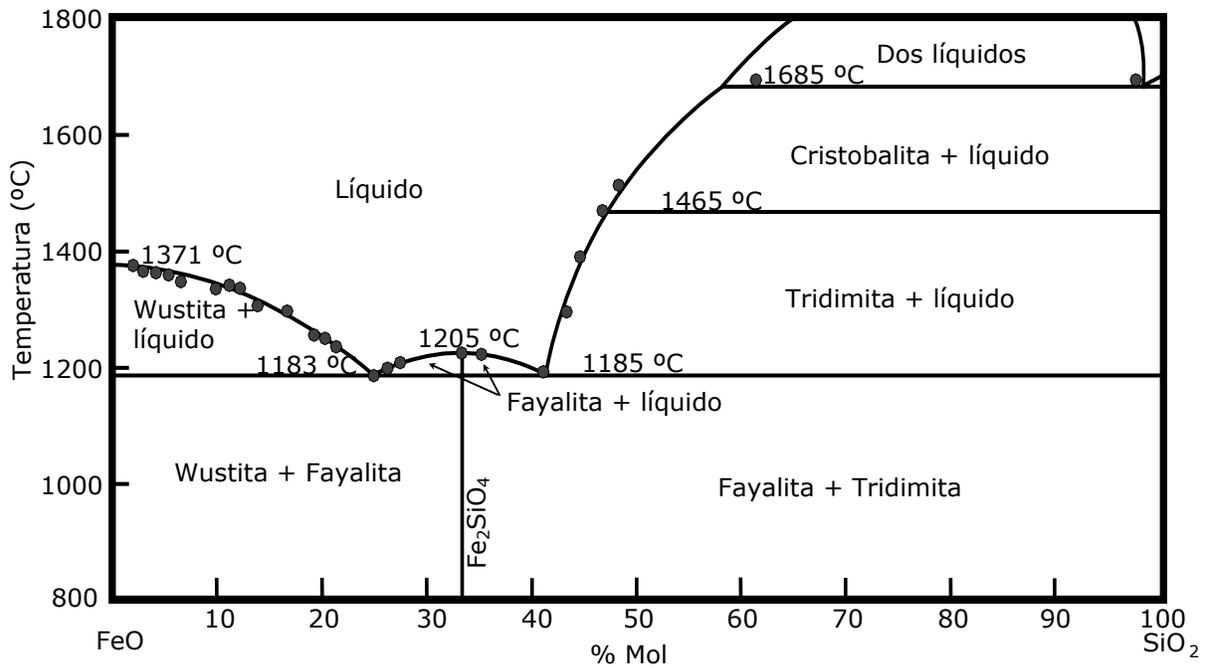


Figura 5.2 Diagrama binario FeO-SiO₂ obtenido por el modelo estructural⁽¹²⁾, los puntos representan resultados experimentales reportados

V.1.2.3 SISTEMA NiO-FeO

El tercer sistema binario de estudio FeO-NiO muestra curvas continuas en el sólido y en el líquido entre los puntos de fusión del NiO (~ 1980 °C) y del FeO (~ 1370 °C). En este sistema existe total solubilidad en la fase sólida y líquida (Figura 5.3), por lo que ambas fases se pueden considerar como soluciones ideales.

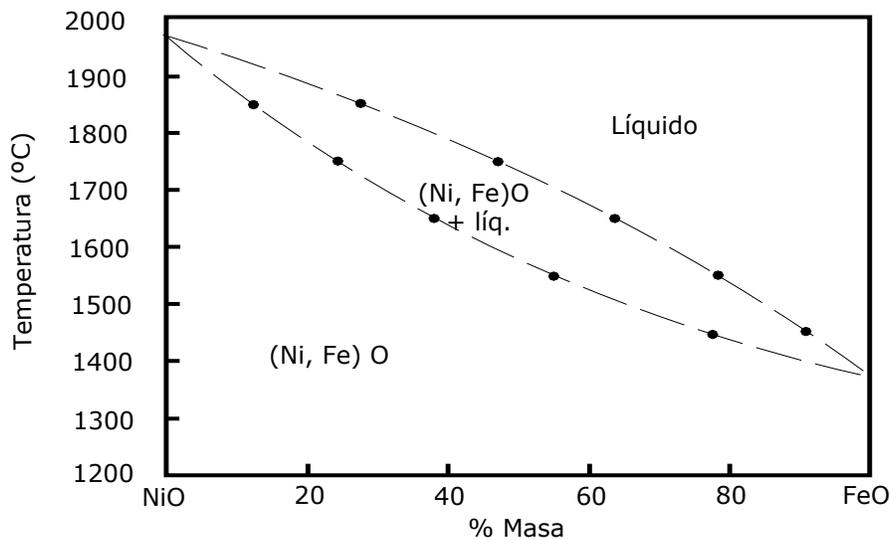


Figura 5.3. Diagrama mostrando las relaciones de fases en el sistema NiO-FeO reportado por Von Wartenberg y Prophet⁽⁵¹⁾.

V.1.2.4 SISTEMA Cu₂O-SiO₂

El diagrama de equilibrio binario Cu₂O – SiO₂ se muestra en la figura 5.4. Los resultados calculados por el modelo estructural se representan por medio de puntos y las líneas representan el diagrama binario obtenido por A. Berezhnoi y colaboradores⁽⁵²⁾ y reportado posteriormente por Muan y Osborn⁽⁵⁰⁾.

Del diagrama se observa una buena concordancia entre las líneas experimentales y los puntos calculados en todo el intervalo de temperaturas considerado (1000 – 1800 °C). La temperatura de fusión del Cu₂O se consideró de 1239 °C y el punto de fusión de la SiO₂ fue de 1723 °C. En el diagrama experimental se observa la presencia de las fases tridimita y cristobalita. El punto eutéctico se determinó en 1023 °C a X_{SiO₂} = 0.08. La reacción monotéctica ocurre a 1687 °C y X_{SiO₂} = 0.95. Los parámetros optimizados para la fase líquida son:

$$\omega = 122750.24 + 1136710.48 X_{SiO_2} - 214806.82 X_{SiO_2}^2 \quad (J/mol) \quad (5.8)$$

$$\eta = 156.34 + 389.83 X_{SiO_2} \quad (J/mol K) \quad (5.9)$$

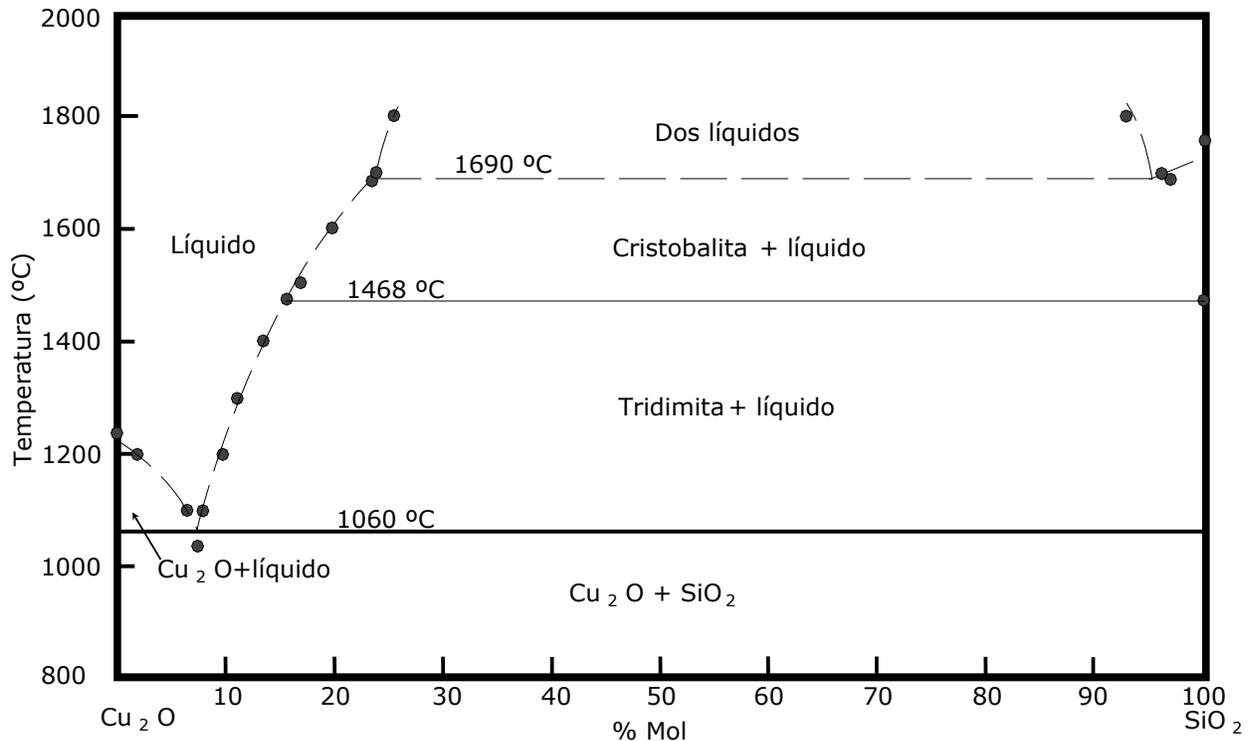


Figura 5.4 Diagrama binario Cu₂O-SiO₂^(50,52). Los puntos representan los valores calculados por el modelo estructural

V.1.2.5 SISTEMA NiO-Cu₂O

Para el último sistema binario (NiO-Cu₂O) no se encontró ningún dato reportado en la literatura asociado a este sistema, pero de acuerdo al diagrama binario considerando solo los elementos metálicos que lo conforman (Ni-Cu), este sistema presenta total solubilidad al estado sólido y al estado líquido como se observa en la figura 5.5; además por la cercanía de estos elementos en la tabla periódica, el sistema binario conformado por los óxidos de estos elementos se consideró ideal.

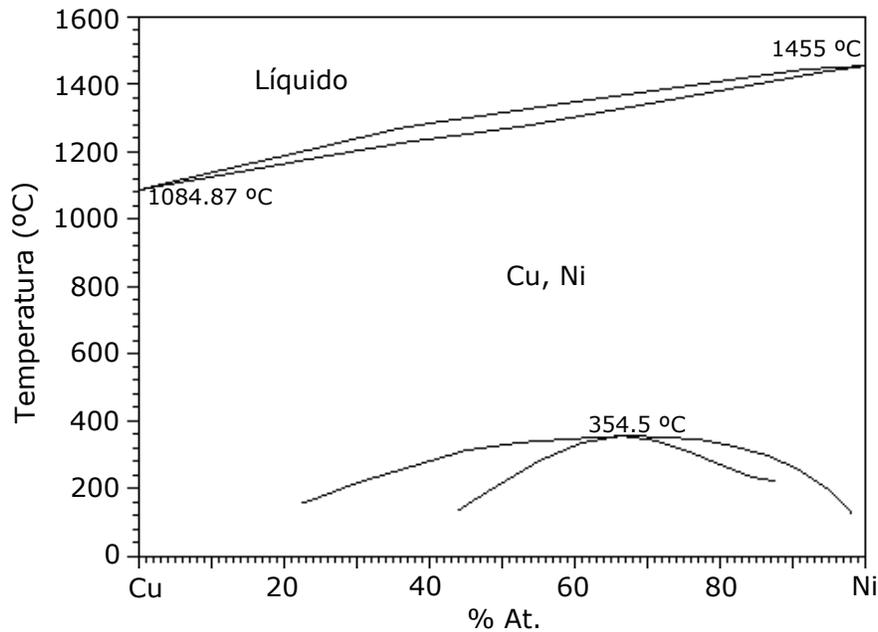


Figura 5.5 Diagrama binario del sistema Cu-Ni⁽⁵³⁾.

V.1.3 ENERGIA DE MEZCLADO

La energía libre de Gibbs de mezclado de los sistemas binarios del tipo MO-SiO₂, donde M = Fe, Ni y Cu, calculados por el modelo estructural de escorias se grafican en la figura 5.6.

En esta figura se muestra que los valores de energía de los sistemas binarios SiO₂-NiO y SiO₂-FeO son muy similares. La cercanía de las curvas de energía de los sistemas binarios SiO₂-NiO y SiO₂-FeO, demuestra que los cationes Fe²⁺ y Ni²⁺ presentan un comportamiento termodinámico similar en la red de silicatos. A diferencia del sistema binario SiO₂-Cu₂O, en donde el catión Cu⁺ puede actuar como un fuerte rompedor de

la red de silicatos presentando una diferencia considerable en la energía de mezclado comparada con los otros cationes.

El modelo estructural en sus dos modalidades simple y avanzado considera el efecto de la diferencia de la energía libre de mezclado de los sistemas MO-SiO₂. El modelo estructural simple fue diseñado para sistemas del tipo MO-SiO₂ en donde la energía libre de mezclado entre los óxidos es casi la misma; por lo que para el primer sistema ternario SiO₂-NiO-FeO, el modelo estructural simple fue utilizado en la determinación de la actividad del NiO.

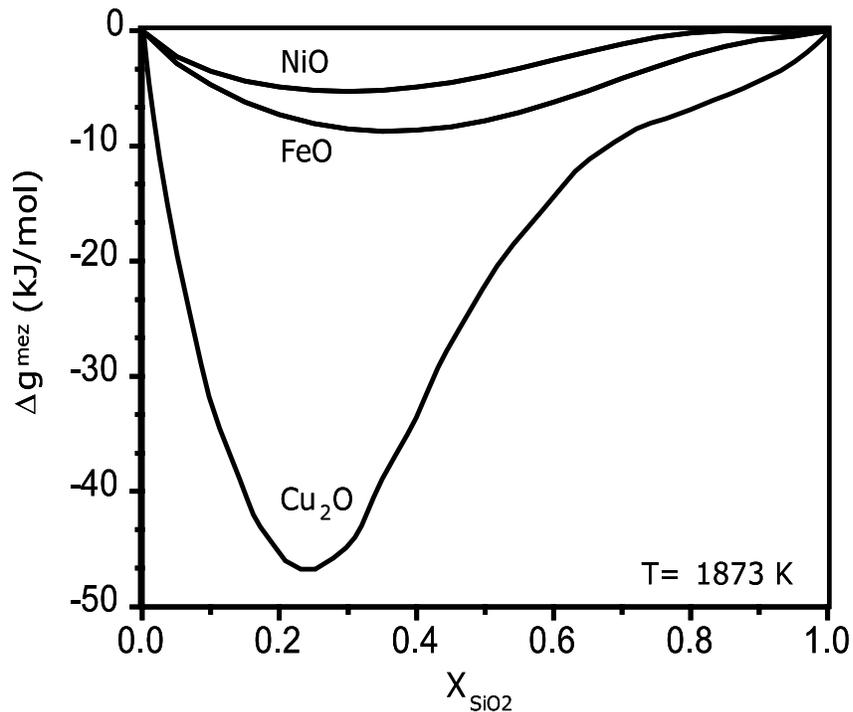


Figura 5.6 Energía libre de mezclado de los sistemas binarios MO-SiO₂ (M = Ni, Fe y Cu) a 1600 °C

Sin embargo, cuando la diferencia de la energía libre de mezclado entre los óxidos es considerable, entonces se utiliza el modelo estructural avanzado, el cual fue diseñado tomando en cuenta este comportamiento; por lo que para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O, el modelo estructural avanzado es utilizado en la determinación de las actividades del NiO. Se debe hacer mención que para la obtención de los diagramas ternarios se empleó el modelo estructural simple para ambos sistemas ternarios, el modelo estructural avanzado no pudo ser utilizado en la obtención del sistema ternario SiO₂-

NiO-Cu₂O debido a que por su complejidad matemática presenta problemas en su programación.

V.1.4 CONVERSIÓN DEL ESTADO ESTANDAR

Las tabla 5.4, muestra los resultados de la energía libre de fusión para realizar la conversión del estado estándar líquido al sólido del NiO para los sistemas SiO₂-NiO y SiO₂-Cu₂O, a partir de los resultados obtenidos por el programa de cómputo DELTA⁽⁴²⁾ en donde se obtuvieron los valores de la energía libre de Gibbs para las fases sólida y líquida en función de la temperatura.

Tabla 5.4 Energía libre de fusión para el NiO

Temperatura (K)	G ^o _{líquido} (J)	G ^o _{sólido} (J)	ΔG ^o _{fusión} (J)
1573	- 354478.403	- 371389.617	16911.213
1673	- 370229.494	- 384451.001	14221.505
1773	- 386305.897	- 397872.856	11566.959
1873	- 402689.241	- 411639.464	8950.2229
1973	- 419363.124	- 425736.822	6373.6971
2073	- 436312.807	- 440152.366	3839.5591

V.1.5 MODELO ESTRUCTURAL PARA SISTEMAS TERNARIOS

Con los datos termodinámicos generados en los sistemas binarios NiO-SiO₂, FeO-SiO₂, NiO-FeO, Cu₂O-SiO₂ y NiO-Cu₂O se procedió a obtener los diagramas ternarios propuestos SiO₂-NiO-FeO y SiO₂-NiO-Cu₂O mediante la aplicación del modelo estructural simple de escorias. El modelo estructural simple con la aplicación del programa TERNFIG⁽⁴⁴⁾, el cual calcula y grafica diagramas de fase ternarios a partir de las propiedades termodinámicas de las fases presentes, mediante la técnica de interpolación de Topp⁽⁴³⁾ permite obtener los diagramas ternarios en % masa o % mol.

V.1.5.1 SISTEMA SiO₂-NiO-FeO

La figura 5.7 y 5.8 presentan el sistema ternario calculado en % masa y en % mol respectivamente. Este sistema ternario fue obtenido experimentalmente por Grutzeck y Muan⁽⁵⁾ bajo condiciones fuertemente reductoras mediante el empleo de una mezcla de gases CO₂-CO en proporciones controladas (figura 2.1).

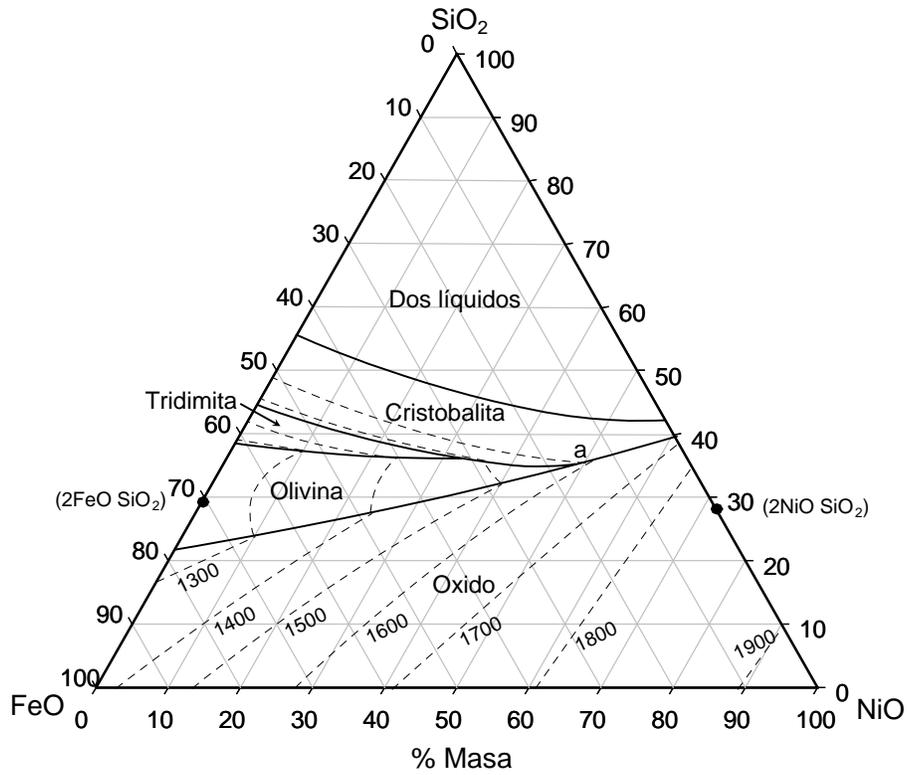


Figura 5.7. Sistema ternario SiO₂-NiO-FeO calculado por el modelo estructural en (% masa).

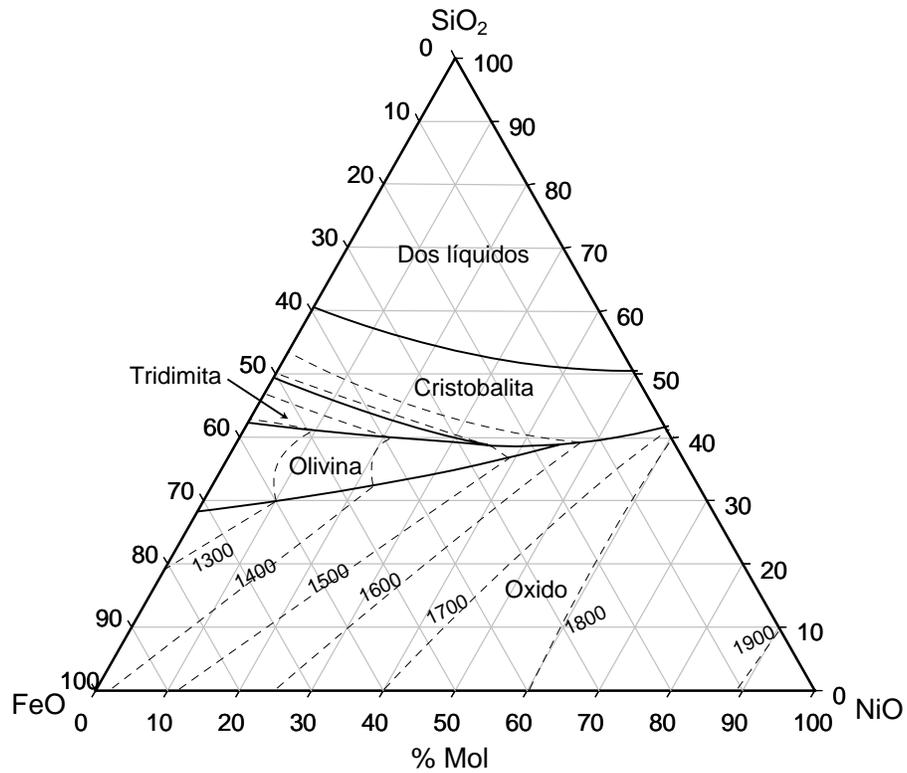


Figura 5.8. Sistema ternario SiO₂-NiO-FeO calculado por el modelo estructural en (% mol)

El diagrama de fases experimental SiO₂-NiO-FeO obtenido por Grutzeck y Muan⁽⁵⁾ es comparado con el diagrama calculado de la figura 5.7. El punto invariante "a" en este diagrama ternario se calculó a 1574 °C con 36% SiO₂ y 17% FeO, composición que es muy cercana al punto invariante experimental localizado a 1571 °C con 34% SiO₂ y 19% FeO. Las isotermas experimentales corresponden muy bien con los valores calculados.

Existe una solución sólida entre el Fe₂SiO₄ y Ni₂SiO₄, la cual es considerada regular con la siguiente energía libre en exceso:

$$G^E = 3347 X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} X_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} \quad (\text{J mol}^{-1}) \quad (5.10)$$

V.1.5.2 SISTEMA SiO₂-NiO-Cu₂O

Con los datos termodinámicos generados en los sistemas binarios NiO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂ y considerando el sistema NiO-Cu₂O como ideal, se procedió a obtener el diagrama ternario SiO₂-NiO-Cu₂O en % masa y en % mol (figuras 5.9 y 5.10 respectivamente) mediante la aplicación del modelo estructural simple de escorias.

El sistema ternario es simple en apariencia, contiene las fases alotrópicas de la sílice, la tridimita y la cristobalita, dependiendo de la temperatura y una solución sólida CuO-NiO. Existe una reacción peritética alrededor de 1520 °C.

En la literatura este sistema ternario no está reportado, por lo que en este estudio se propone como diagrama tentativo.

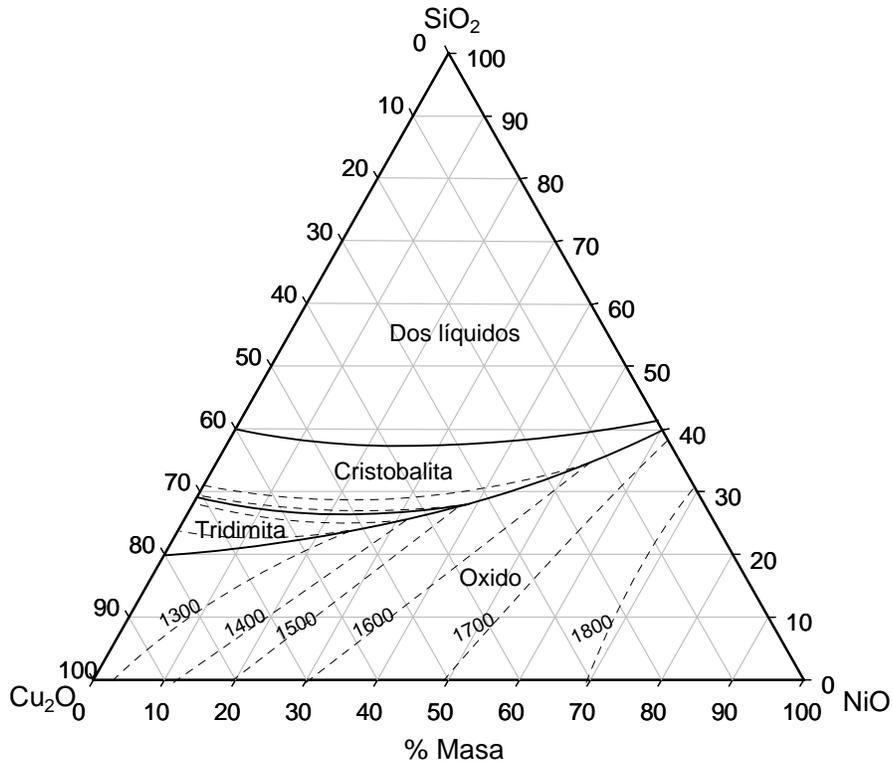


Figura 5.9 Sistema ternario SiO₂-NiO-Cu₂O calculado por el modelo estructural en (%masa).

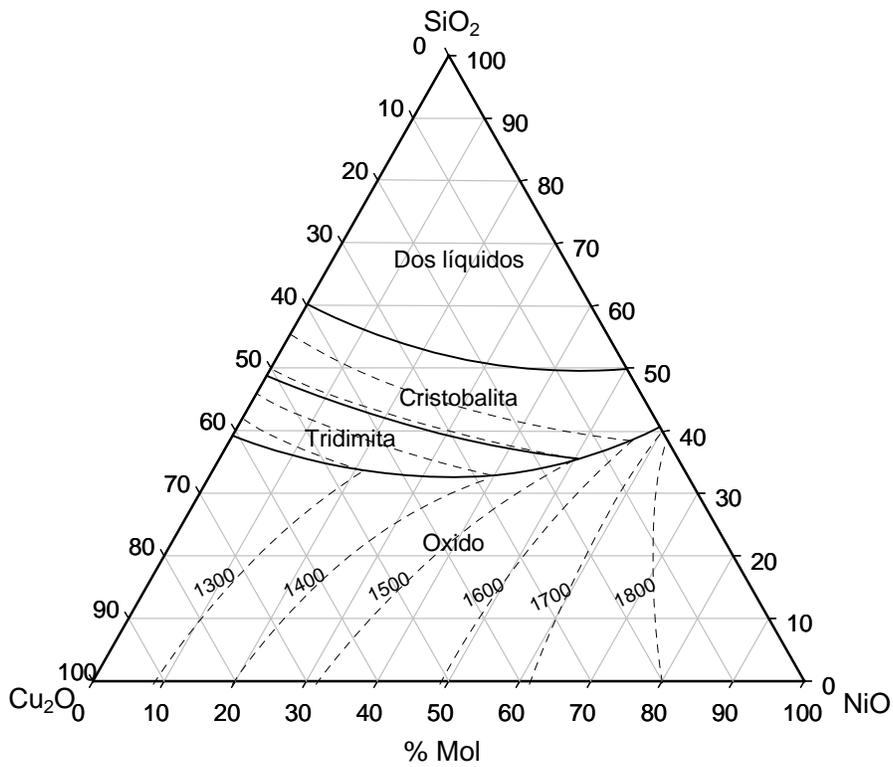


Figura 5.10 Sistema ternario SiO₂-NiO-Cu₂O calculado por el modelo estructural en (%mol).

V.1.6 ACTIVIDADES DEL NiO POR EL MODELO ESTRUCTURAL

El modelo estructural simple y avanzado permite calcular las actividades de los componentes de los sistemas ternarios a diferentes temperaturas y composiciones. Mediante la utilización del modelo estructural simple y avanzado se obtuvieron los valores de la actividad del NiO en el líquido como estado estándar; sin embargo, debido a que el NiO presenta una temperatura de fusión de 1948 °C, entonces se procedió a obtener las actividades del NiO en el sólido como estado estándar mediante la utilización de la energía libre de fusión reportada en la tabla 5.4 para los sistemas ternarios propuestos.

A pesar de que los valores de actividad de NiO calculada por el modelo estructural simple y avanzado son muy cercanos entre ellos, para la determinación de la actividad del NiO del sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ se utilizó el modelo estructural simple, mientras que para el sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$ el modelo estructural avanzado fue utilizado. La elección del modelo se determinó en base al comportamiento de la energía libre de mezclado de los sistemas MO-SiO_2 , donde $\text{M} = \text{Ni}$ y Cu como se indicó anteriormente en el capítulo V.1.3.

V.1.6.1 SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$

Las figuras 5.11 a 5.14 representan las actividades del NiO calculadas por el modelo estructural simple a 1500, 1600, 1700 y 1800 °C respectivamente considerando a la fase sólida como el estado estándar.

Los diagramas ternarios presentados en las figuras 5.11 a 5.14 para las temperaturas de 1500 y 1600 °C muestran sus correspondientes isotermas a la temperatura indicada determinadas por el modelo estructural simple; para las temperaturas de 1700 y 1800 °C, se muestran de igual forma sus isotermas y además se muestra el límite de fase entre el sólido (cristobalita) y el líquido (región de dos líquidos).

La actividad del NiO es representada por líneas de isoactividad reportando valores desde 0.1 hasta 0.9. Se observa que los valores de actividad aumentan al incrementarse la temperatura y al incrementar el contenido de NiO en la escoria.

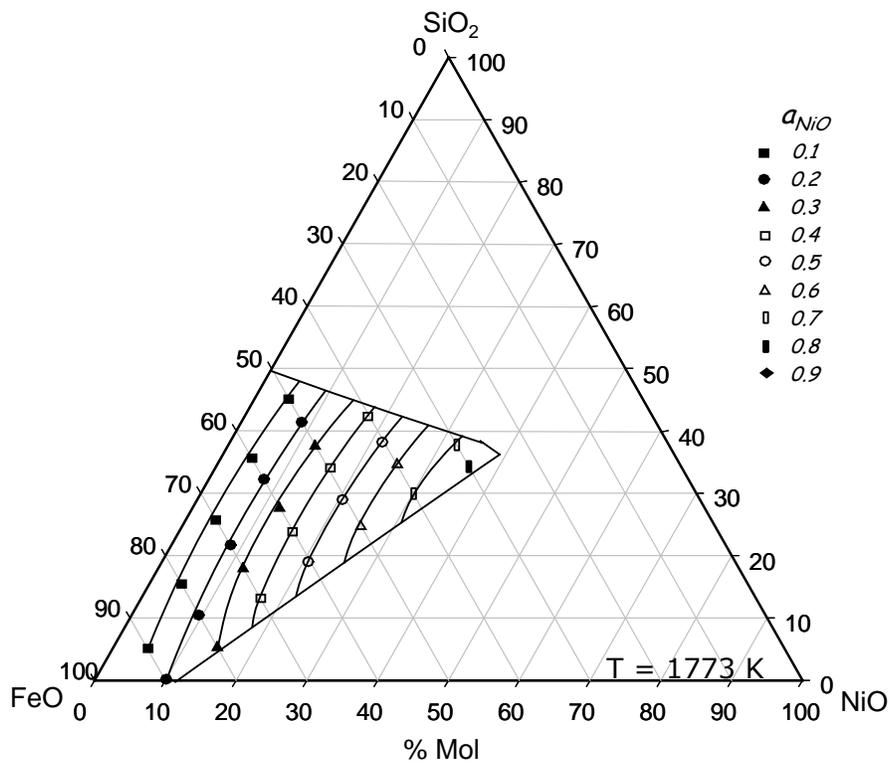


Figura 5.11 Actividades del NiO a 1500 °C para el sistema SiO₂-NiO-FeO por el modelo estructural. Sólido como estado estándar.

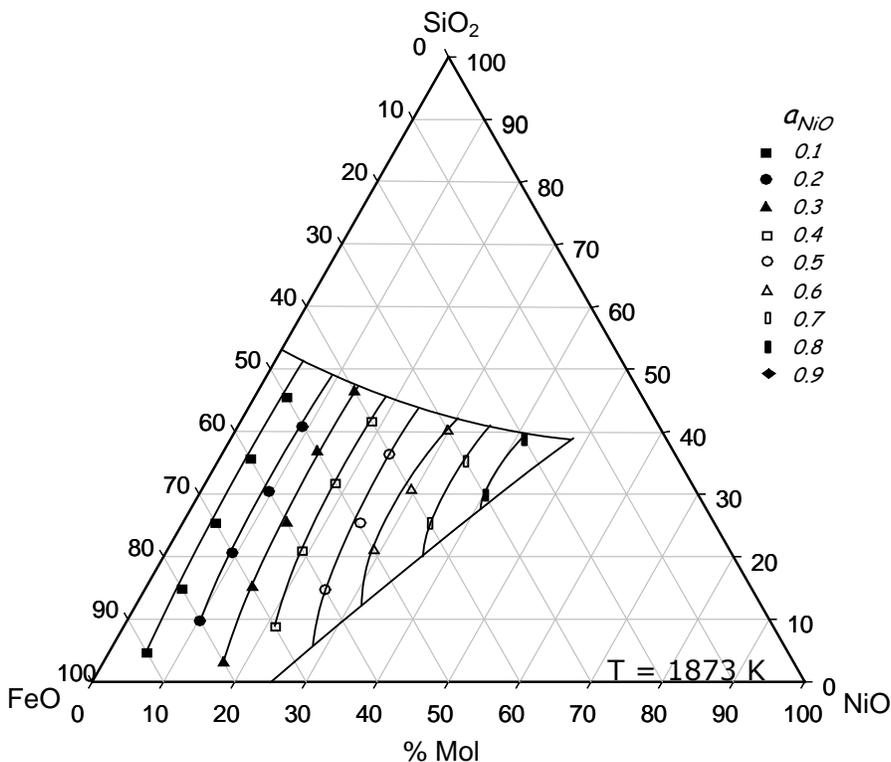


Figura 5.12 Actividades del NiO a 1600 °C para el sistema SiO₂-NiO-FeO por el modelo estructural. Sólido como estado estándar.

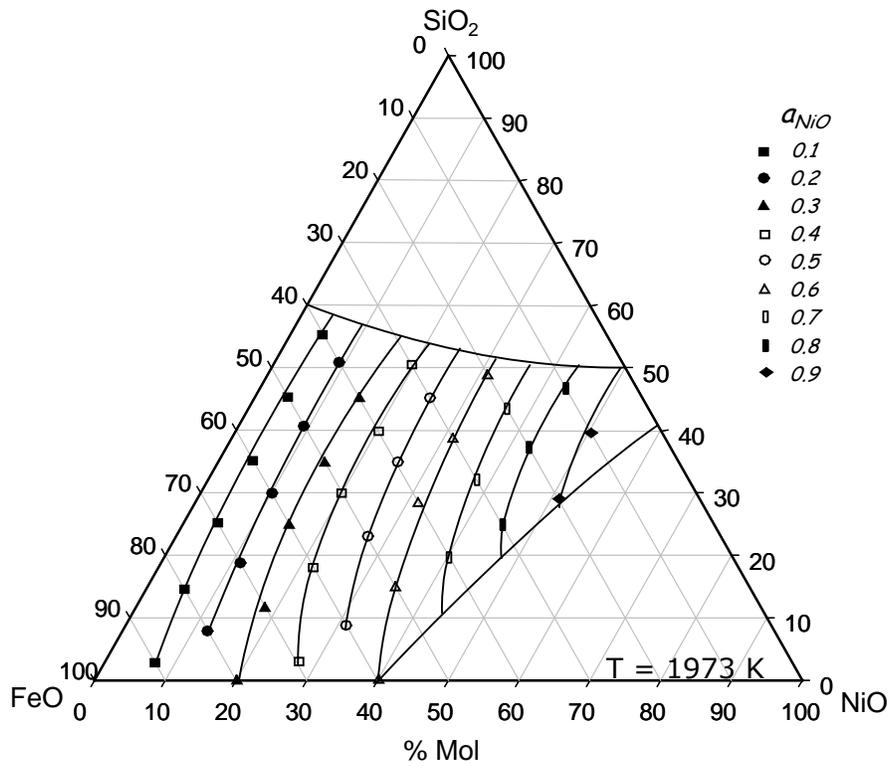


Figura 5.13 Actividades del NiO a 1700 °C para el sistema SiO₂-NiO-FeO por el modelo estructural. Sólido como estado estándar.

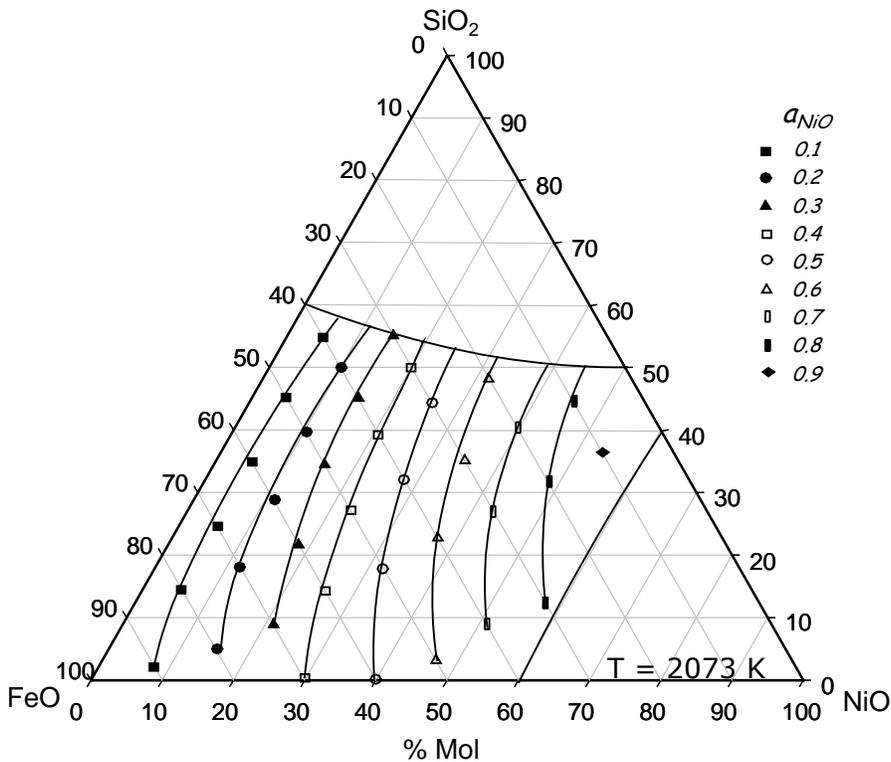


Figura 5.14 Actividades del NiO a 1800 °C para el sistema SiO₂-NiO-FeO por el modelo estructural. Sólido como estado estándar.

V.1.6.2 SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$

Las actividades del NiO calculadas en este sistema ternario por el modelo estructural avanzado se observan en las figuras 5.15 a 5.18 a las temperaturas de 1500, 1600, 1700 y 1800 °C referidas al sólido como estado estándar.

Las figuras para las temperaturas de 1500 y 1600 °C muestran las isoterms determinadas por el modelo estructural simple y para las temperaturas de 1700 y 1800 °C se muestran las isoterms a estas temperaturas y el límite de fase entre la región del sólido y el líquido, ambas obtenidas por el modelo estructural simple.

Las líneas de isoactividad obtenidas presentan valores altos de actividad de NiO obtenidos mediante la aplicación del modelo estructural avanzado el cual contempla la diferencia existente en la energía libre de mezclado entre los sistemas binarios $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ y NiO-SiO_2 . Los valores de actividad de NiO oscilan entre 0.1 hasta 0.9 y se incrementan con el aumento de la temperatura y con el contenido de NiO en la escoria.

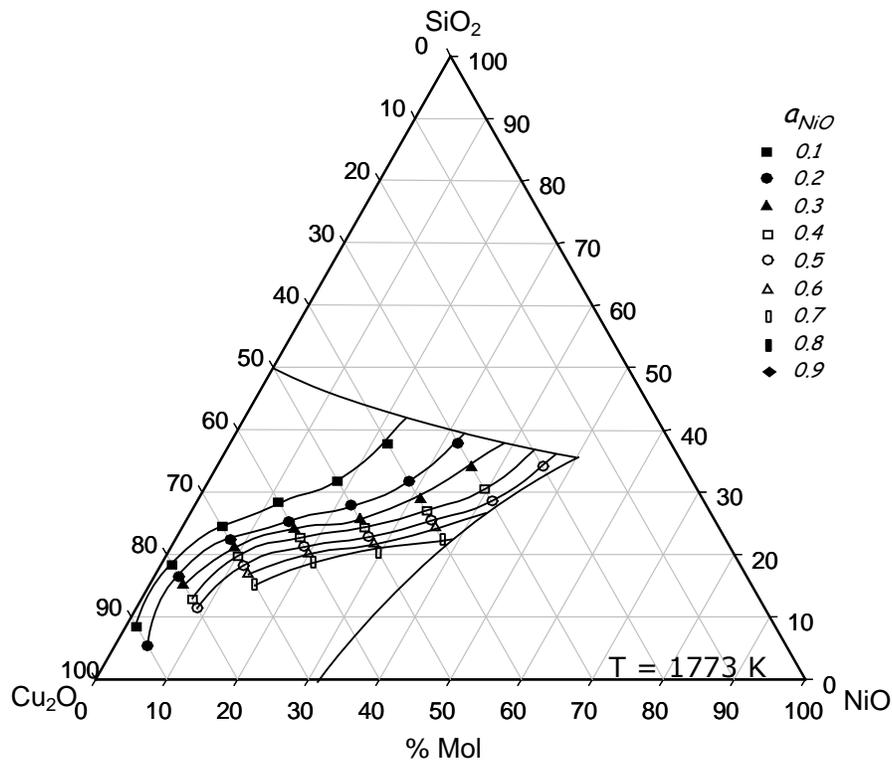


Figura 5.15 Actividades del NiO a 1500 °C para el sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$ por el modelo estructural. Sólido como estado estándar.

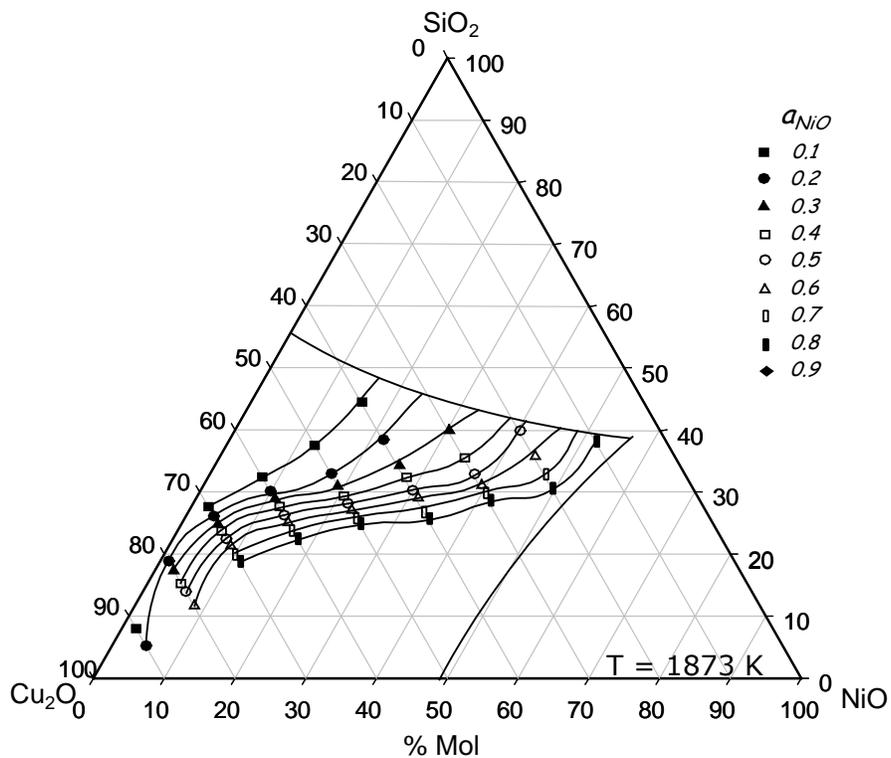


Figura 5.16 Actividades del NiO a 1600 °C para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo estructural. Sólido como estado estándar.

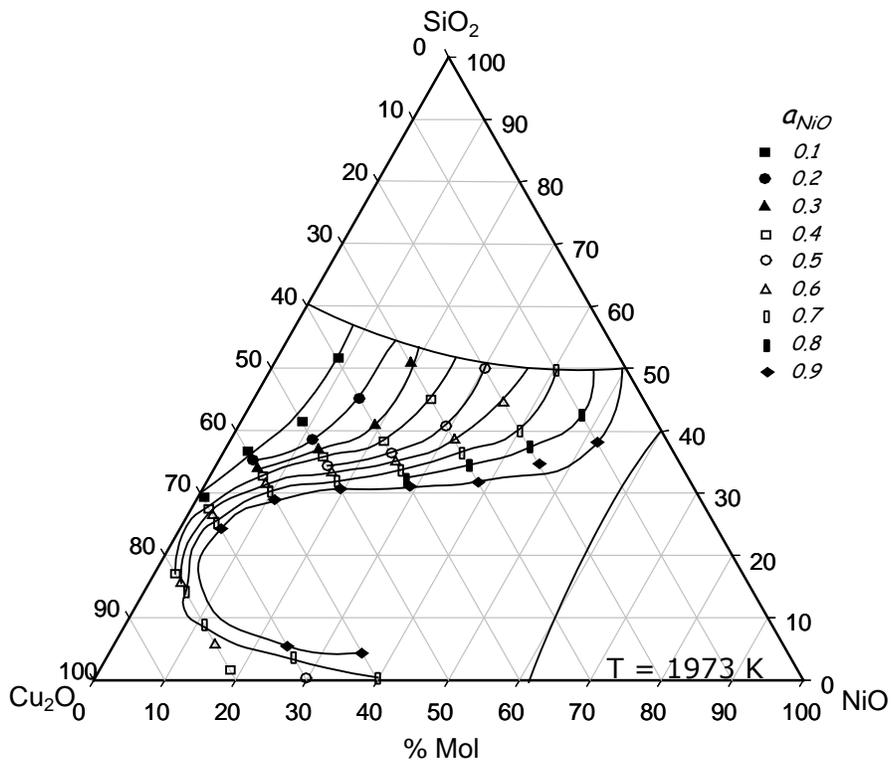


Figura 5.17 Actividades del NiO a 1700 °C para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo estructural. Sólido como estado estándar.

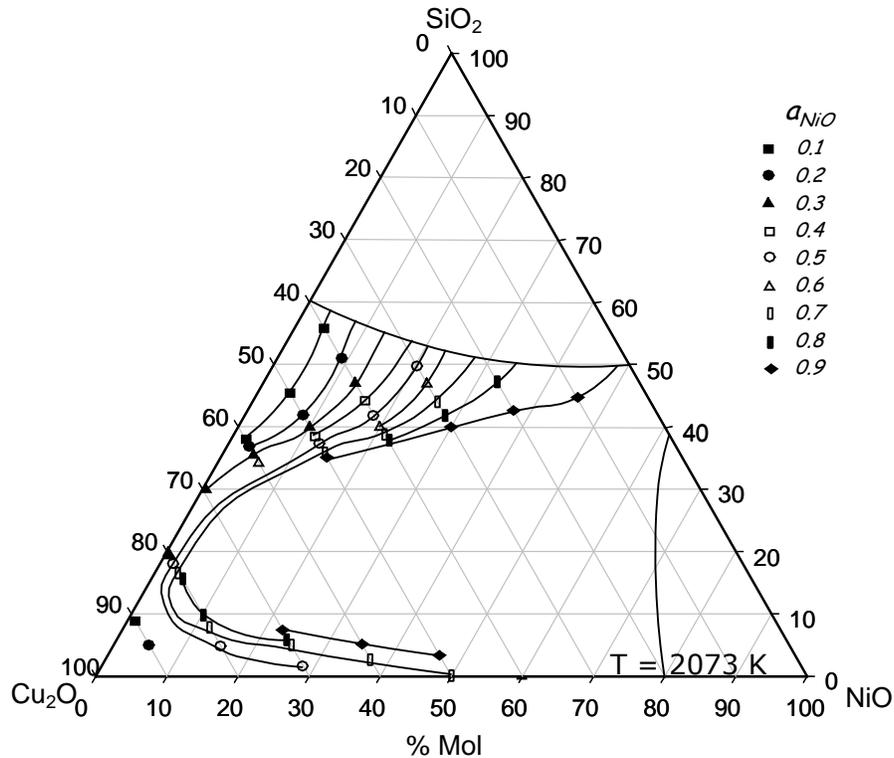


Figura 5.18 Actividades del NiO a 1800 °C para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo estructural. Sólido como estado estándar.

Las líneas de isoactividad tienen un comportamiento particular para este caso ya que tienden a aglomerarse cuando el contenido de Cu₂O en la escoria aumenta y al aumentar la temperatura las líneas de isoactividad tienden a formar círculos, esto se observa claramente en las figuras 5.17 y 5.18 para las temperaturas de 1700 y 1800 °C, este comportamiento indica la presencia de una laguna de inmiscibilidad para este sistema ternario.

V.1.7 ACTIVIDADES DEL NiO POR EL MODELO CUASIQUIMICO (FACT)

Con el objeto de comparar las actividades del NiO obtenidas mediante el modelo estructural de escorias, se utilizó el programa comercial de cómputo FACT⁽⁴⁷⁾, el cual utiliza el modelo cuasiquímico de escorias para determinar la actividad del NiO a las mismas composiciones de escoria en equilibrio utilizadas por el modelo estructural.

Las figuras 5.19 a 5.22 y 5.23 a 5.26 muestran los resultados de actividad del NiO determinadas mediante el modelo cuasiquímico para los sistemas SiO₂-NiO-FeO y SiO₂-NiO-Cu₂O, respectivamente para las temperaturas de 1500, 1600, 1700 y 1800

°C. En ambos casos se consideró al líquido como estado estándar. Debido a que el modelo cuasiquímico reporta los valores de actividad en el estado líquido, la comparación entre ambos modelos se llevó a cabo en el líquido y se utilizaron los valores de actividad de NiO obtenidos por el modelo estructural avanzado para ambos sistemas ternarios.

En estos sistemas ternarios, los resultados del modelo estructural se representan por las líneas de isoactividad de NiO con valores de 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 para el sistema SiO₂-NiO-FeO y valores de actividad de NiO de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O, mientras que los puntos representan los resultados reportados por el modelo cuasiquímico con su respectivo valor numérico. Los sistemas ternarios presentan sus isoterms a la temperatura en cuestión y además para las temperaturas de 1700 y 1800 °C se presenta el límite de fase entre el sólido (cristobalita) y el líquido. Las isoterms y los límites de fases fueron determinados mediante la aplicación del modelo estructural.

Para el sistema ternario SiO₂-NiO-FeO la actividad del NiO aumenta con el incremento del contenido de NiO en la escoria y con el aumento de la temperatura. Se observa en general para las cuatro temperaturas que el valor de actividad determinado por el modelo cuasiquímico es ligeramente mayor que el reportado por el modelo estructural. También en general se observa que los resultados de actividad del NiO por el modelo cuasiquímico aumentan con el aumento en el contenido de NiO y con el incremento de la temperatura.

Se observa que a niveles intermedios del contenido de SiO₂, entre 10 y 40% SiO₂ del sistema SiO₂-NiO-FeO existe una concordancia entre los resultados de actividad de NiO de ambos modelos. Por ejemplo, para el diagrama ternario de la figura 5.22, para la línea de isoactividad de 0.3 al incrementar el contenido de SiO₂ de 12 a 44% se observa que la actividad de NiO del modelo cuasiquímico presenta valores de 0.31, 0.31 y 0.29; este comportamiento se presenta en forma general para las cuatro temperaturas y para las distintas líneas de isoactividad reportadas.

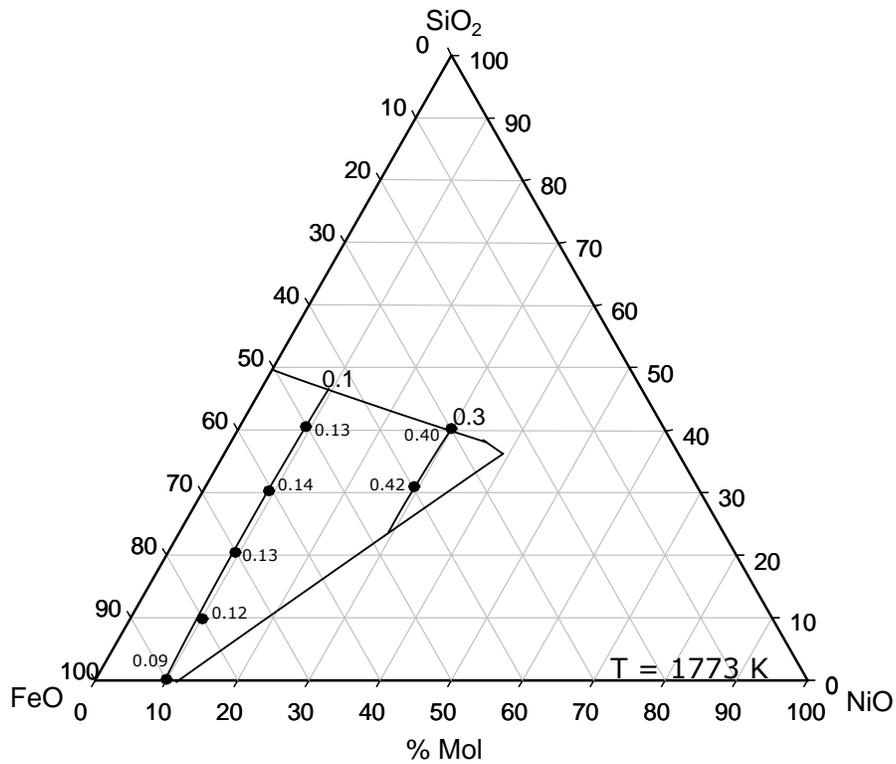


Figura 5.19 Actividades del NiO a 1500 °C para el sistema SiO₂-NiO-FeO por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.

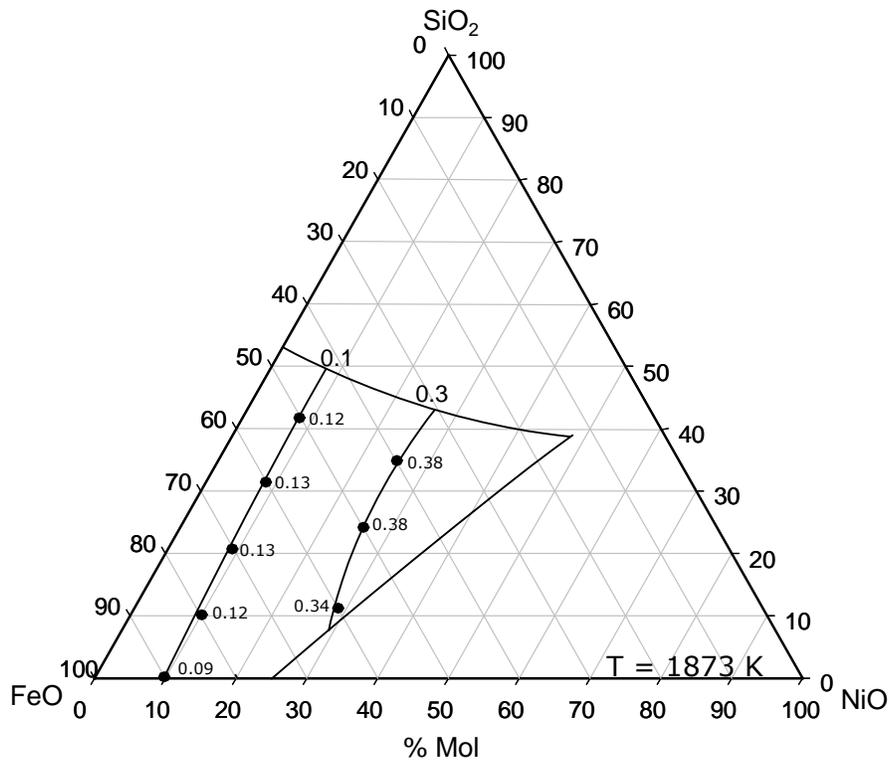


Figura 5.20 Actividades del NiO a 1600 °C para el sistema SiO₂-NiO-FeO por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.

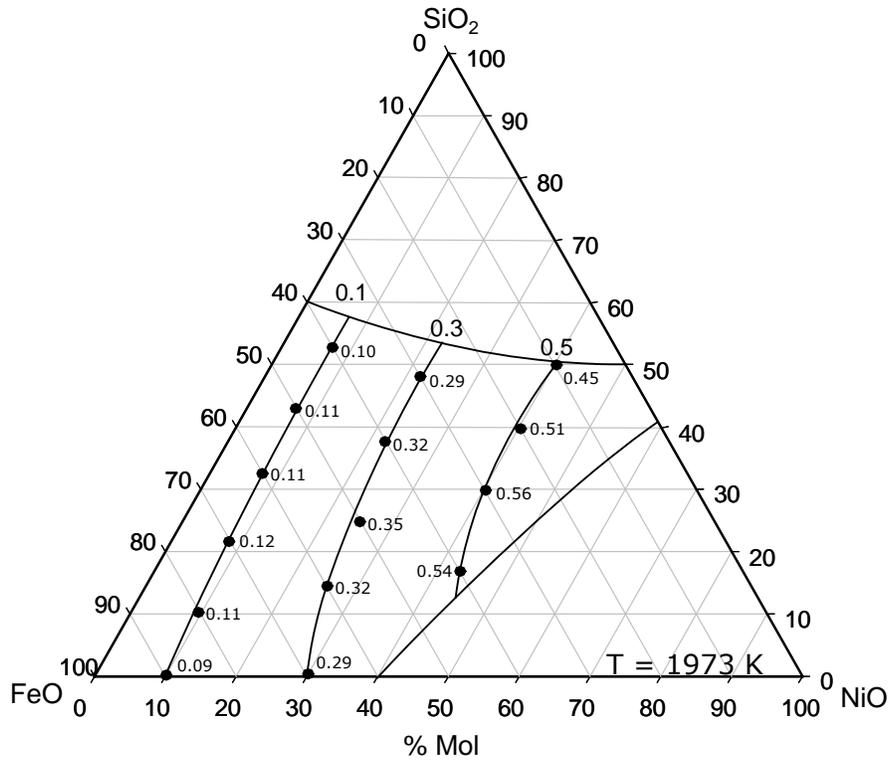


Figura 5.21 Actividades del NiO a 1700 °C para el sistema SiO₂-NiO-FeO por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.

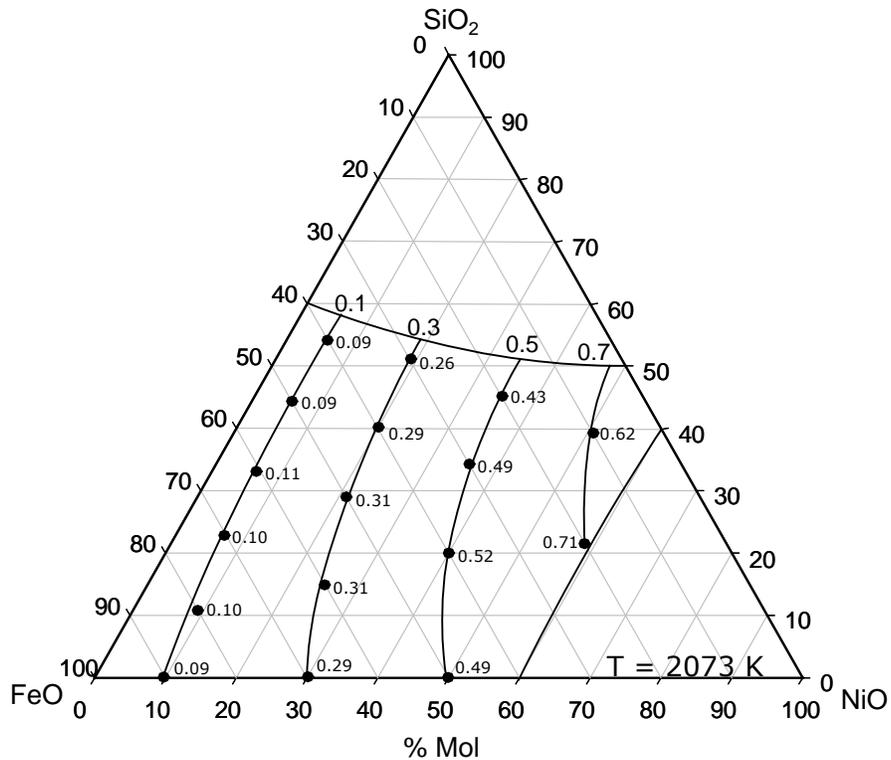


Figura 5.22 Actividades del NiO a 1800 °C para el sistema SiO₂-NiO-FeO por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.

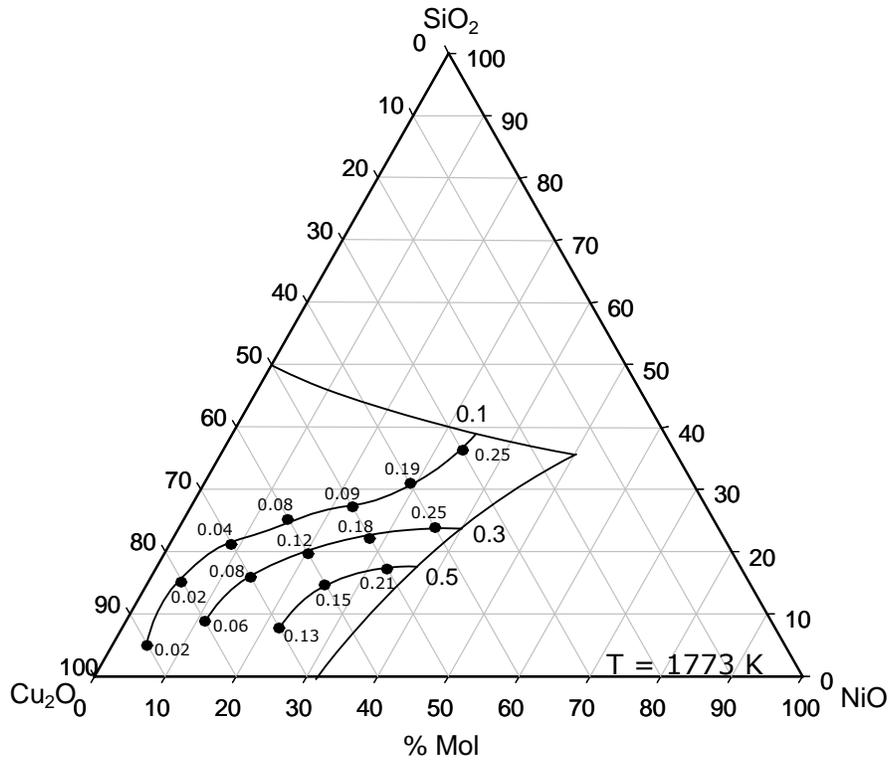


Figura 5.23 Actividades del NiO a 1500 °C para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.

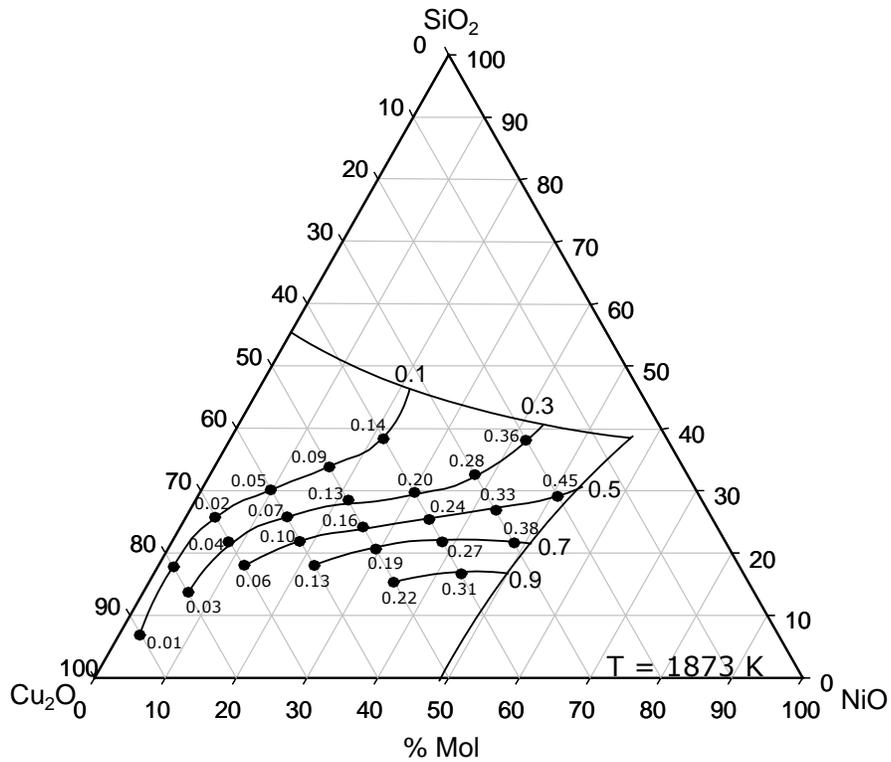


Figura 5.24 Actividades del NiO a 1600 °C para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.

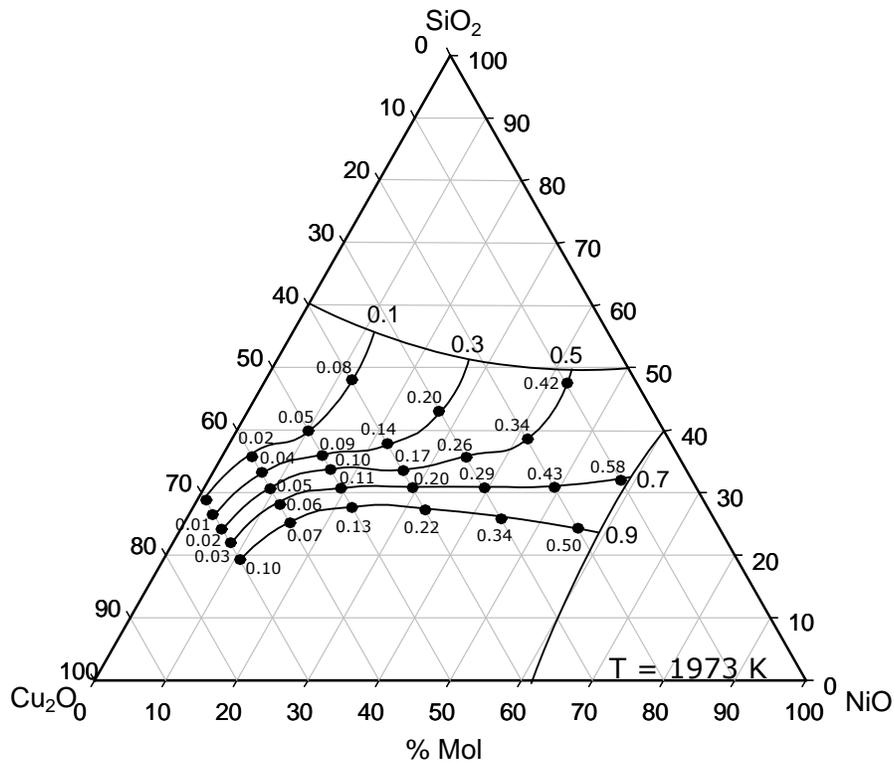


Figura 5.25 Actividades del NiO a 1700 °C para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.

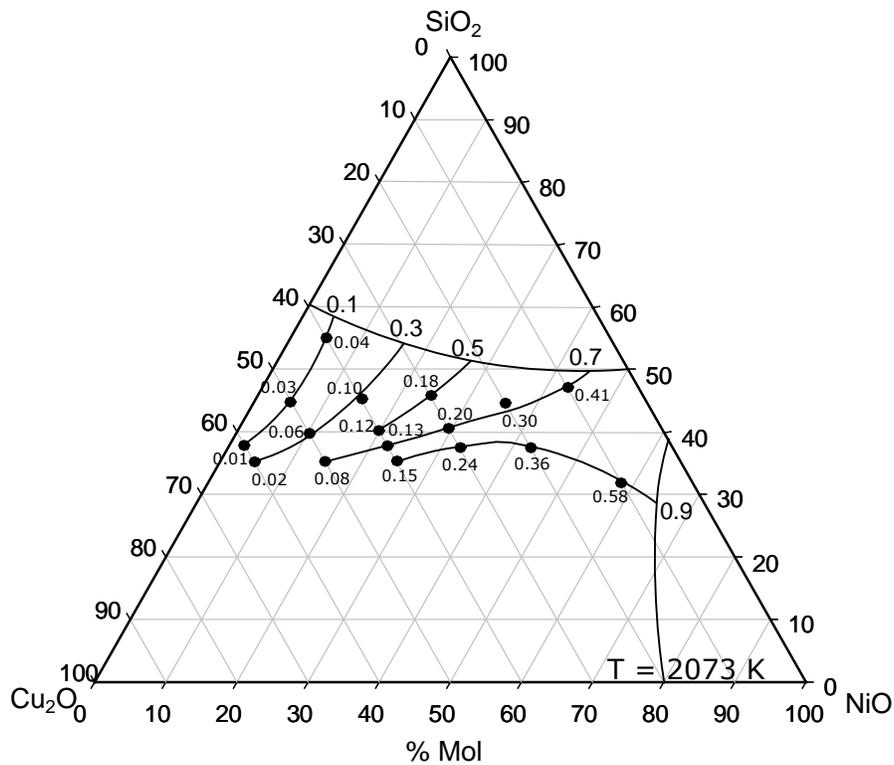


Figura 5.26 Actividades del NiO a 1800 °C para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo cuasiquímico y estructural. Líquido como estado estándar.

Para el segundo sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$, los resultados de actividad del NiO del modelo cuasiquímico son menores que los obtenidos por el modelo estructural, esto es en general para las cuatro temperaturas consideradas. Los diagramas ternarios muestran que la actividad del NiO aumenta con el incremento del contenido de NiO en la escoria y con el incremento de la temperatura para ambos modelos termodinámicos. Sin embargo se observa claramente en la figura 5.24 para la temperatura de 1600 °C que ambos modelos llegan a coincidir en los resultados de actividad de NiO, esto es para las líneas de isoactividad de 0.1 y 0.3 obtenidas por el modelo estructural, esto sucede cuando el contenido de Cu_2O se incrementa y se observa en el intervalo de composición de Cu_2O de 22 a 50%.

El efecto de aumentar el contenido de Cu_2O en la escoria genera la disminución de la actividad del NiO reportada por el modelo cuasiquímico para las cuatro temperaturas estudiadas. El anexo 1 y 2 muestran los resultados de actividad de NiO obtenidos por ambos modelos termodinámicos para los sistemas $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ y $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$ considerando al líquido como estado estándar.

Comparando los resultados de actividad de NiO de ambos modelos, se determina que los resultados más confiables son los obtenidos por el modelo estructural, esto es debido a que el modelo estructural se validó con los diagramas de fases binarios y ternario reportados experimentalmente y en cambio el modelo cuasiquímico se encuentra limitado a su base de datos y a las consideraciones realizadas en el sistema de calculo, las cuales difieren de las consideraciones tomadas en estos sistemas de estudio.

V.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

De acuerdo con el desarrollo experimental planteado, se llevaron a cabo las series experimentales propuestas para el sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ de acuerdo a las condiciones de prueba establecidas en la experimentación. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

La tabla 5.5 muestra la composición en equilibrio de la escoria en % peso para 10 h de equilibrio a 1300 °C y presiones parciales de oxígeno de 10^{-6} y 10^{-10} atm. Los resultados se presentan de acuerdo a la secuencia señalada en la tabla 4.2 de la

experimentación. La tabla 5.6 muestra los resultados de equilibrio en % mol, además del cálculo de la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} obtenida al final de la experimentación.

Tabla 5.5. Análisis químico del sistema SiO_2 -NiO-FeO a 1300 °C en % masa

No.	T (°C)	pO ₂ (atm)	Fe/SiO ₂	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ Inicial	Análisis Químico (%)			
					NiO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
1	1300	1x10 ⁻⁶	2	0.15	13.392	48.815	9.9864	27.927
2					14.703	50.378	7.8511	27.337
3					15.142	47.439	11.366	26.053
4					15.165	46.917	12.955	24.963
5		1x10 ⁻¹⁰	3	0.05	0.6737	72.649	5.8226	20.81
6					3.5872	73.176	3.4545	19.782
6.a					3.3147	73.158	3.0538	20.473
7					6.7057	72.744	1.4488	19.101
8				8.7182	70.245	2.6315	18.405	

Tabla 5.6. Análisis químico del sistema SiO_2 -NiO-FeO a 1300 °C en % mol

No.	T (°C)	pO ₂ (atm)	Fe/SiO ₂	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ final	Análisis Químico (% mol)		
					NiO	FeO _t	SiO ₂
1	1300	1x10 ⁻⁶	2	0.18	12.39	55.492	32.119
2				0.13	13.595	54.984	31.422
3				0.21	14.088	55.779	30.133
4				0.24	14.16	56.862	28.977
5		1x10 ⁻¹⁰	3	0.07	0.6263	75.323	24.05
6				0.04	3.3373	73.784	22.879
6.a				0.037	3.0783	73.286	22.635
7				0.01	6.2417	71.656	22.102
8				0.03	8.141	70.494	21.365

El sistema ternario SiO_2 -NiO-FeO (figura 5.27) determinado por el modelo estructural, presenta las composiciones en equilibrio reportadas en la tabla 5.6. En la figura se observa la isoterma a 1300 °C y las líneas de isoactividad de 0.05 y 0.1 obtenidas mediante la aplicación del modelo estructural. Se considero al líquido como estado

estándar. Los resultados se presentan en una sección del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ para la mejor visualización de los resultados y el hierro se presenta como $\text{FeO}_{\text{total}}$ considerando la suma de los óxidos ferroso y férrico; las secciones de los diagramas ternarios se presentan en % mol por ser en esta unidad de concentración en la que se reporta el estudio termodinámico de los sistemas planteados.

Los puntos experimentales se representan por círculos y cuadrados para las presiones de 10^{-6} y 10^{-10} atm respectivamente; estos puntos para el primer caso representan una actividad de NiO calculada de manera teórica de 2.4 y para el segundo de 0.024. Como se indico anteriormente un valor de actividad mayor a uno indica que la escoria se encuentra saturada en NiO y que se precipitará este compuesto en forma sólida.

Se escogió la composición inicial señalada en el punto 6 de la tabla 4.2 para ensayarla a dos tiempos de equilibrio diferentes de 8 y 10 h con el objeto de establecer el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio termodinámico del sistema. Las tablas 5.5 y 5.6 muestran la composición en equilibrio en % masa y % mol respectivamente para el punto 6 y 6.a que corresponden al tiempo de equilibrio de 10 y 8 h respectivamente.

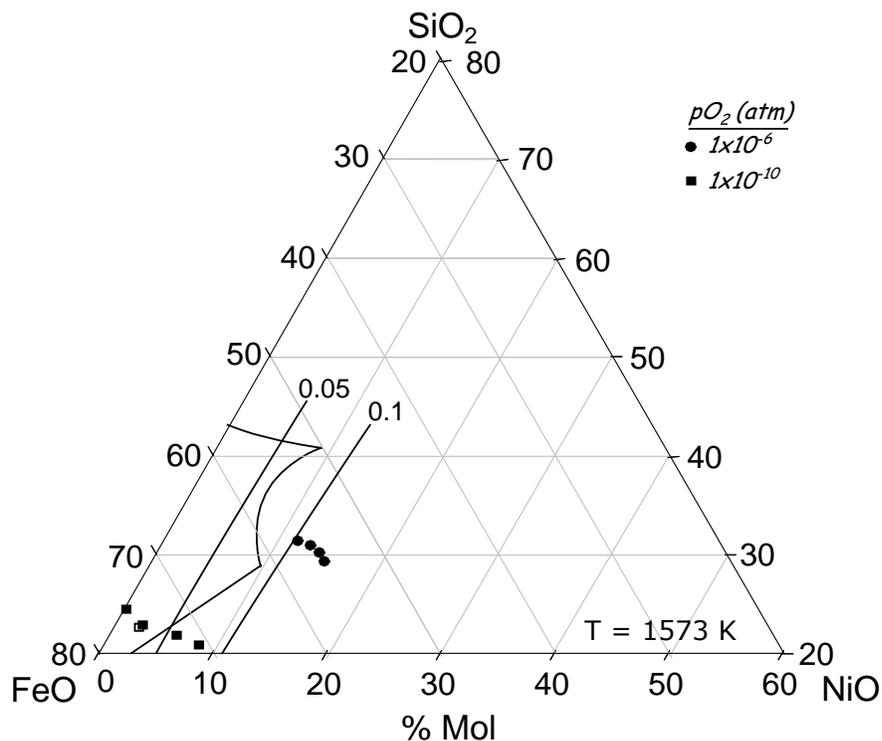


Figura 5.27 Resultados experimentales a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. ● $a_{\text{NiO}} = 2.4$, ■ $a_{\text{NiO}} = 0.024$.

En el diagrama ternario de la figura 5.27 se muestra la composición en equilibrio para el tiempo de 8 h por un cuadrado 'vacío', el cual se sitúa ligeramente abajo de la composición de equilibrio alcanzada en 10 h representada por el cuadrado 'sólido'; por lo que se consideró que el tiempo de equilibrio de 10 h es suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico del sistema.

La tabla 5.7 muestra la composición en equilibrio de la escoria después de 10 h de equilibrio a 1400 °C y presiones parciales de oxígeno de 10^{-6} y 10^{-10} atm. La tabla 5.8 muestra esta composición en equilibrio en % mol.

Tabla 5.7. Análisis químico del sistema SiO₂-NiO-FeO a 1400 °C en % masa

No.	T (°C)	pO ₂ (atm)	Fe/SiO ₂	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ inicial	Análisis Químico (%)			
					NiO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
9	1400	1×10^{-6}	2	0.15	17.068	45.294	10.42	27.219
10					16.95	45.908	10.801	26.341
11					17.505	43.912	13.626	24.956
12					17.696	44.648	13.52	24.136
13		1×10^{-10}	3	0.05	0.298	75.415	0.3516	23.935
14					4.8941	72.556	0.3234	22.226
15					8.7064	71.146	0.6076	19.54
16					14.864	65.67	0	19.466

Tabla 5.8. Análisis químico del sistema SiO₂-NiO-FeO a 1400 °C en % mol

No.	T (°C)	pO ₂ (atm)	Fe/SiO ₂	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ final	Análisis Químico (% mol)		
					NiO	FeO _t	SiO ₂
9	1400	1×10^{-6}	2	0.20	15.842	52.753	31.405
10				0.21	15.764	53.783	30.453
11				0.27	16.371	54.616	29.014
12				0.27	16.575	55.322	28.103
13		1×10^{-10}	3	0.004	0.274	72.374	27.352
14				0.004	4.5208	69.957	25.523
15				0.007	8.0966	69.314	22.589
16				0.0	13.848	63.607	22.545

Los resultados de la tabla 5.8 se representan en el sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ de la figura 5.28. También se muestra la isoterma a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ y las líneas de isoactividad de 0.05 y 0.1 obtenidas por el modelo estructural.

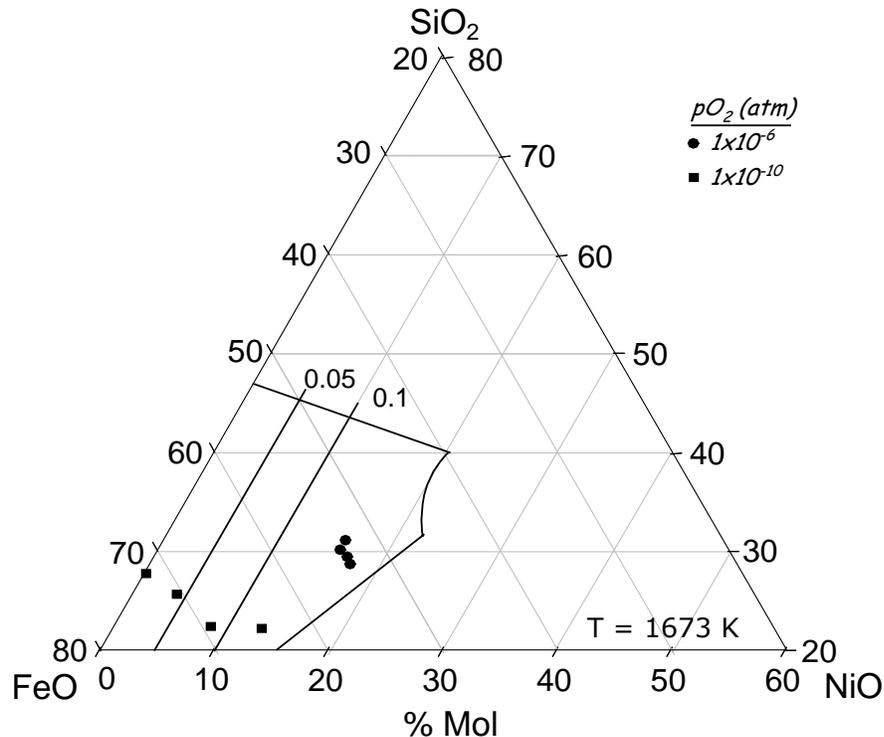


Figura 5.28 Resultados experimentales a $1400\text{ }^\circ\text{C}$. ● $a_{\text{NiO}} = 0.84$, ■ $a_{\text{NiO}} = 0.008$.

En la figura 5.28 los puntos experimentales se representan por círculos y por cuadrados para la presión de 10^{-6} atm y 1×10^{-10} atm respectivamente. Para el primer caso se tiene una actividad de NiO de 0.84 calculada de manera teórica, mientras que para el segundo caso está es de 0.008.

De las composiciones en equilibrio a 1300 y $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (figuras 5.27 y 5.28 respectivamente), se observa que para la presión parcial de oxígeno de 10^{-6} atm, existe una saturación de NiO en la escoria, es decir la escoria llega a un límite de retención de níquel, lo que nos indica un equilibrio en el sistema crisol-escoria-gas. Sin embargo, para la p_{O_2} de 10^{-10} atm se observa que la cantidad de níquel en la escoria aumenta gradualmente, por lo que para poder concluir que se alcanzó el equilibrio a las 10 h de permanencia se llevaron a cabo pruebas de equilibrio termodinámico a tiempos largos de 24 h.

Para las pruebas de 24 h de equilibrio, se escogieron los casos con los contenidos iniciales de NiO de 12% de acuerdo a la tabla 4.2 reportada en la experimentación estos son los casos 1.8 y 1.16 para 10^{-10} atm y además se selecciono la prueba 1.12 para 10^{-6} atm. La relación Fe/SiO₂ se varió de 1, 2 y 3 a 1300 y 1400 °C con una relación Fe³⁺/Fe²⁺ fija en 0.05. Los resultados de estas pruebas se muestran en las tablas 5.9 y 5.10 en % peso y %mol respectivamente; además se reportan los valores de equilibrio alcanzados con 10 h de prueba.

Los resultados de la tabla 5.10 en % mol para la presión de 10^{-10} atm y las temperaturas de 1300 y 1400 °C se representan en los sistemas ternarios de las figuras 5.29 y 5.30 respectivamente; mientras que los resultados para la presión de 10^{-6} atm se observan en la figura 5.31. En las figuras se muestran las isothermas de 1300 y 1400 °C correspondientes a cada caso y las líneas de isoactividad de 0.05 y 0.1 y 0.2 obtenidas por el modelo estructural. Los resultados de equilibrio después de 24 h se reportan como cuadrados llenos y los cuadrados vacíos representan el equilibrio después de 10 h de permanencia.

Tabla 5.9. Análisis químico del sistema SiO₂-NiO-FeO a 1300 y 1400 °C en % masa con un tiempo de prueba de 24 h

No	T (°C)	Fe/SiO ₂	T (h)	pO ₂ (atm)	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ inicial	Análisis Químico (%)			
						NiO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
1.8	1300	3	10	10^{-10}	0.05	8.7182	70.245	2.6315	18.405
1.8.a		1	24			9.09	41.95	13.02	35.92
1.8.b		2				7.9197	60.398	4.9328	26.749
1.8.c		3				11.511	65.756	3.1163	19.617
1.16	1400	3	10			14.864	65.67	0	19.466
1.16.a		1	24			7.99	43.42	5.72	42.85
1.16.b		2				12.451	55.099	3.9135	28.537
1.16.c		3				15.484	55.93	7.5272	21.059
1.12.a	1400	1	24	10^{-6}	0.05	16.53	40.69	2.75	40.02
1.12.b		2	10		0.15	17.696	44.648	13.52	24.136
1.12.c		3	24		0.05	18.0	49.34	12.82	19.01

Tabla 5.10. Análisis químico del sistema SiO₂-NiO-FeO a 1300 y 1400 °C en % mol con un tiempo de prueba de 24 h

No	T (°C)	Fe/SiO ₂	T (h)	pO ₂ (atm)	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ Final	Análisis Químico (% mol)			
						NiO	FeO	SiO ₂	
1.8	1300	3	10	10 ⁻¹⁰	0.03	8.141	70.494	21.365	
1.8.a		1	24		0.27	8.30	50.93	40.76	
1.8.b		2			0.07	7.293	62.081	30.625	
1.8.c		3			0.04	10.74	66.506	22.754	
1.16	3	10			0.0	13.848	63.607	22.545	
1.16.a	1400	1	24		0.11	7.15	45.18	47.66	
1.16.b		2			0.06	11.437	55.979	32.585	
1.16.c		3			0.12	14.491	61.009	24.50	
1.12.a	1400	1	24		10 ⁻⁶	0.06	14.87	40.37	44.75
1.12.b		2	10			0.27	16.575	55.322	28.103
1.12.c		3	24	0.23		17.79	59.85	22.35	

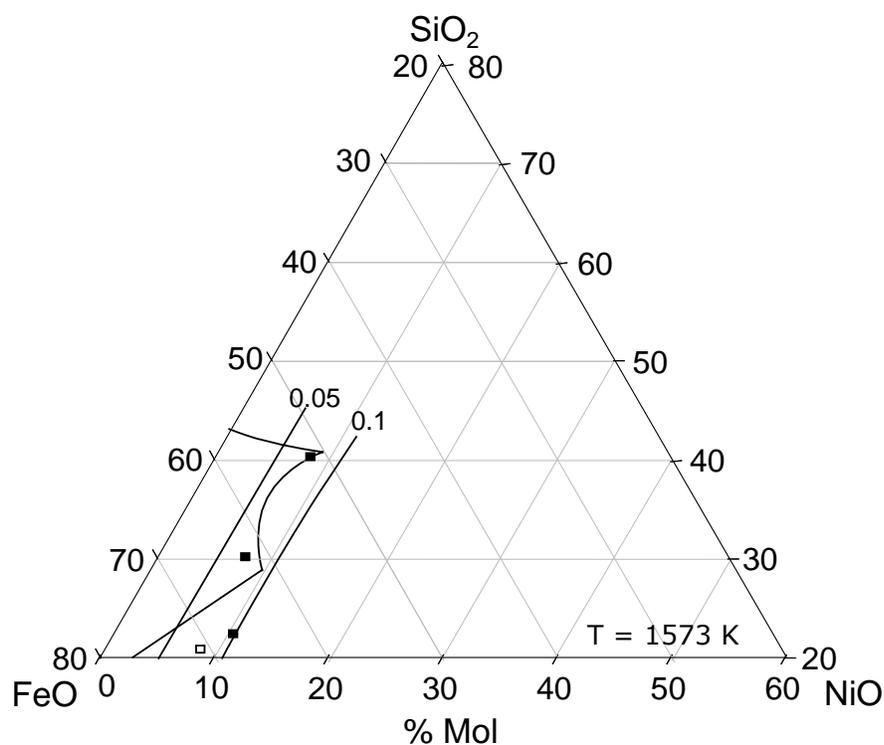


Figura 5.29 Resultados experimentales a 1300 °C para 10(□) y 24 h (■) de equilibrio. pO₂ = 10⁻¹⁰ atm. a_{NiO} = 0.024.

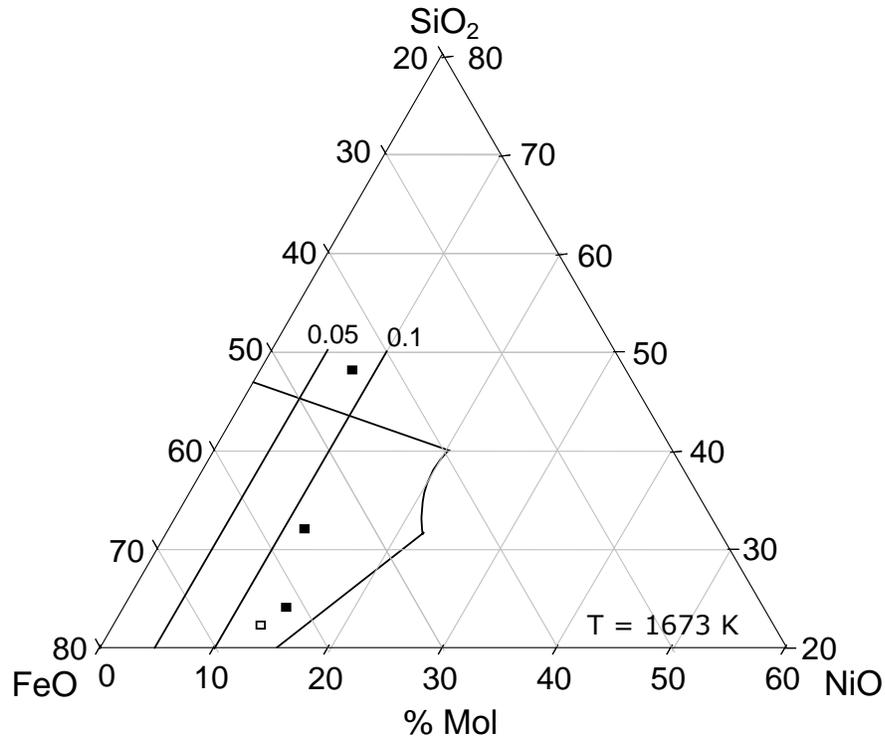


Figura 5.30 Resultados experimentales a 1400 °C para 10(□) y 24 h (■) de equilibrio.
 $p_{O_2} = 10^{-10}$ atm. $a_{NiO} = 0.008$.

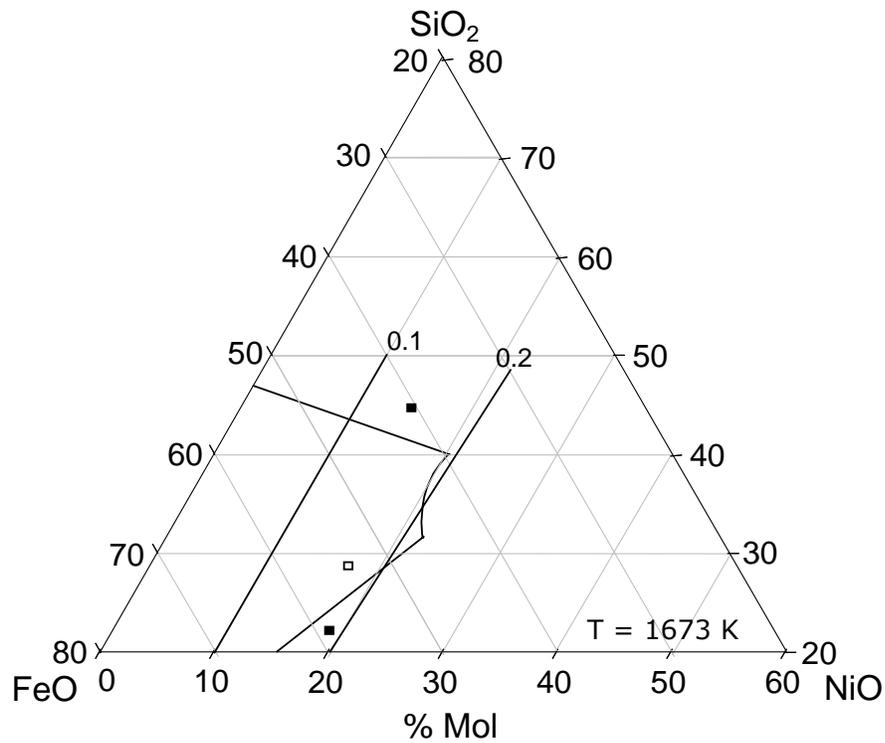


Figura 5.31 Resultados experimentales a 1400 °C para 10(□) y 24 h (■) de equilibrio.
 $p_{O_2} = 10^{-6}$ atm. $a_{NiO} = 0.84$.

Comparando estos resultados (tabla 5.10) se observa que para la p_{O_2} de 10^{-10} atm, temperatura de 1300 °C y una relación Fe/SiO₂ de 3, la escoria es capaz de retener una cantidad adicional de NiO a un tiempo mas largo de 24 h (11.51% NiO) a diferencia de la obtenida a un tiempo de 10 h (8.72% NiO); sin embargo para estas mismas condiciones pero una temperatura de 1400 °C, las diferencias en solubilidad de NiO en la escoria son muy pequeñas, para 24 h fue de 15.48% NiO, mientras que para 10 h esta fue de 14.86% NiO, con lo que se afirma que un tiempo de residencia de 10 h es suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico del sistema.

De acuerdo a estos resultados experimentales para las distintas condiciones experimentales de temperatura, composición y presión, se puede discutir lo siguiente:

Solubilidad del níquel.

Para 1300 °C con un tiempo de permanencia de 10 h, se observa que para la presión parcial de 10^{-6} atm se obtiene una gran solubilidad de níquel en la escoria, que va desde 13.4 % hasta valores de 15.16 % NiO, a diferencia de la presión de 10^{-10} atm, en donde la solubilidad del níquel oscila entre 0.67 % hasta 8.71% NiO (tabla 5.5). Se observa para el primer caso que la solubilidad del níquel tiende a llegar a un valor límite en donde la escoria se satura de NiO; mientras que en el segundo caso la solubilidad de níquel se incrementa gradualmente. Sin embargo, este incremento también alcanza un valor máximo de 11.51% NiO (tabla 5.9) con un tiempo de permanencia de 24 h.

Para 1400 °C con un tiempo de permanencia de 10 h y una presión parcial de 1×10^{-6} atm se tiene que la solubilidad de níquel alcanzó un valor límite inmediatamente para los casos en donde los contenidos iniciales de NiO oscilaban entre 0% a 12% NiO, obteniendo contenidos finales de NiO en la escoria de 17.0% y 17.69% NiO respectivamente, lo cual indica que la escoria no puede absorber más níquel del crisol manteniéndose un equilibrio. Para la presión parcial de 10^{-10} atm la solubilidad del níquel se incrementó de manera gradual desde 0.29 % hasta 14.86% NiO (tabla 5.7). Para este último caso con un tiempo de permanencia de 24 h la solubilidad del níquel alcanzo un valor máximo de 15.48% NiO (tabla 5.9), el cual es muy cercano al valor alcanzado para 10 h de tiempo de permanencia con lo cual también se establece un equilibrio para esta presión parcial de oxígeno.

Relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

En cuanto a los óxidos de hierro, para 1300 °C y una presión de 10^{-6} atm, el contenido de FeO obtenido después del equilibrio disminuye ligeramente en comparación a los contenidos iniciales de FeO planteados en la experimentación, mientras que el contenido de Fe_2O_3 aumenta ligeramente, el efecto de la variación de los óxidos de hierro después de la experimentación se observa con mayor claridad con la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; en donde esta relación presento un valor promedio de 0.19, aumentando ligeramente del valor planteado en 0.15, lo cual indica un aumento en la cantidad del ión férrico. Para la presión parcial de 10^{-10} atm, el contenido de FeO aumentó ligeramente del contenido inicial planteado en la experimentación y el contenido de Fe^{3+} disminuyó ligeramente, generando con esto que la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ disminuya en cuanto al valor inicialmente planteado en 0.05, obteniendo valores finales de 0.037 en promedio (tabla 5.6).

Para 1400 °C y una presión de 10^{-6} atm, el contenido de FeO disminuye notablemente y el del ión férrico se incrementa a partir de los contenidos iniciales planteados en la experimentación, lo cual genera que la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ aumente hasta valores promedio de 0.23. Este alto valor indica que la escoria se encuentra en el límite de la saturación de la magnetita (Fe_3O_4), mientras que para la presión de 10^{-10} atm, el contenido de FeO se mantuvo casi sin variación de acuerdo a los contenidos iniciales y el del ión férrico disminuyo marcadamente, lo cual provoca que la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ al final de la experimentación disminuya notablemente hasta un valor promedio de 0.003 (tabla 5.8), contrastando con el valor inicial propuesto de 0.05, lo cual indica que prácticamente la existencia del ión Fe^{3+} es nula y que todo el hierro se encuentra presente como FeO, con lo cual se establece que la escoria se encuentra en el límite de la saturación del FeO.

$p\text{O}_2$.

Se observo claramente que el efecto de incrementar la presión parcial de oxígeno (10^{-6} atm) genera una mayor solubilidad de níquel en la escoria, incrementando el contenido del ión férrico, con lo cual la escoria se sitúa en el límite de la saturación de la magnetita (Fe_3O_4); mientras que al disminuir la presión parcial de oxígeno (10^{-10} atm), la solubilidad del níquel es menor comparada con presiones mayores, se

favorece la formación del FeO, encontrándose la escoria en el límite de saturación de este compuesto.

Temperatura.

Al incrementar la temperatura se obtuvo una mayor cantidad de níquel en la escoria, por lo que se alcanza más rápidamente la saturación del níquel en la escoria y el equilibrio del sistema.

a_{NiO}

En cuanto a los resultados de actividad de NiO, se hizo una comparación entre las actividades de NiO experimentales con las obtenidas por el modelo estructural, esto se observa en las figuras 5.29, 5.30 y 5.31, en donde se presenta el equilibrio alcanzado después de 24 h de permanencia, para la presión de 10^{-10} atm y variando la relación Fe/SiO₂ en 1, 2 y 3 (figuras 5.29 y 5.30).

Para 1300 °C se observa que los puntos experimentales con una actividad de NiO atribuida en 0.024 se sitúan a la derecha del valor de actividad de NiO de 0.05 reportada por el modelo estructural, con lo cual el modelo no concuerda con los resultados experimentales. Sin embargo, a mas altas temperaturas (1400 °C), los resultados experimentales coinciden con los señalados por el modelo estructural a partir de relaciones Fe/SiO₂ de 1 y 2.

Para la figura 5.31, en donde se utilizo una temperatura de 1400 °C con Fe/SiO₂ de 1 y 3 (24 h) y de 2 (10 h) con una pO₂ de 10^{-6} atm, se tiene que los valores experimentales correspondientes a una actividad de NiO de 0.84 se sitúan entre los valores de actividad de NiO de 0.1 y 0.2 obtenidos por el modelo estructural, se observa que el punto experimental correspondiente a una relación Fe/SiO₂ de 2 con un contenido inicial de Fe³⁺/Fe²⁺ de 0.15, después de 10 h de permanencia, alcanza un equilibrio en relación con los otros puntos experimentales a pesar de que las condiciones iniciales de estos dos puntos difieren del anterior (Fe/SiO₂ = 1 y 3 y Fe³⁺/Fe²⁺ = 0.05).

Se debe mencionar que en la composición inicial de la escoria se manejaron cantidades de ión férrico las cuales se fijaron por la relación Fe³⁺/Fe²⁺. En cuanto a la

comparación de los resultados experimentales con los obtenidos por el modelo estructural, se puede observar que el modelo ajusta mejor en condiciones reductoras, esto es, cuando la escoria presenta bajos contenidos de ión férrico (Fe^{3+}) y presiones parciales de oxígeno bajas (10^{-10} atm) y a alta temperatura. Este comportamiento del modelo estructural es el esperado ya que en la obtención de las actividades del NiO el modelo considero en su base de datos la presencia exclusiva de FeO y nada de ión férrico.

Relación Fe/SiO₂

El efecto de manejar esta relación es simplemente para ubicarse dentro de la región líquida de la fayalita en los sistemas ternarios SiO₂-Fe₂O₃-FeO y SiO₂-NiO-FeO para obtener escorias líquidas a las temperaturas experimentales. Sin embargo de los resultados reportados en la tabla 5.10, se tiene que al aumentar la relación Fe/SiO₂, la solubilidad de níquel en la escoria aumenta y esta tendencia se acentúa con el aumento de la temperatura.

V.2.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES REPORTADOS

En base a la revisión bibliográfica realizada sobre estudios de la solubilidad del níquel en escorias a base de silicato de hierro, se presentan tres casos similares reportados por otros investigadores. En el capítulo de antecedentes y en el anexo 3 se presentan con detalle las condiciones experimentales, método de análisis y resultados de cada investigador.

Los resultados se observan en los diagramas ternarios de las figuras 5.32, 5.33 y 5.34, en donde se muestra una sección del diagrama ternario SiO₂-NiO-FeO en % mol, los resultados de estos investigadores son a 1300 °C y no existen resultados reportados a 1400 °C. Se presenta la isoterma a 1300 °C y las líneas de isoactividad obtenidas por el modelo estructural. Los resultados experimentales reportados y los obtenidos por el modelo estructural se presentan en el líquido como estado estándar. En los diagramas ternarios presentados para los tres casos se considera que todo el hierro esta presente como FeO.

La figura 5.32 muestra los resultados experimentales obtenidos por Nagamori⁽²⁾, en donde se grafica la composición química de la escoria analizada en % mol después de alcanzar el equilibrio termodinámico (20 h).

Los círculos representan la composición de la escoria con una relación inicial Fe/SiO₂ de 1.51 y los cuadrados representan relaciones Fe/SiO₂ de 1.97. Los puntos experimentales situados cerca del eje del sistema binario FeO-SiO₂ corresponden a presiones parciales de oxígeno bajas del orden de 10⁻¹⁰ atm, al aumentar la presión parcial de oxígeno, hasta alcanzar presiones del orden de 10⁻⁷ atm, los puntos experimentales se acercan a la línea de isoactividad del NiO de 0.1 señalada por el modelo estructural.

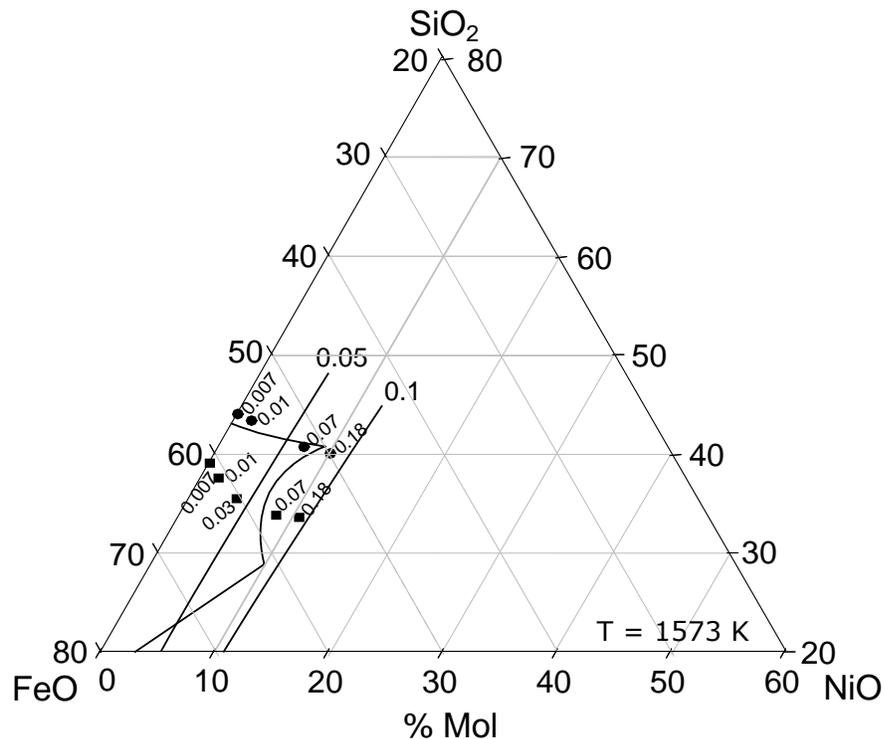


Figura 5.32 Resultados experimentales de Nagamori⁽²⁾ comparados con los resultados del modelo estructural para el sistema SiO₂-NiO-FeO a 1300 °C.

Los valores calculados de actividad del NiO por Nagamori⁽²⁾ oscilan entre 0.007 para presiones del orden de 10⁻¹⁰ atm y 0.18 para presiones del orden de 10⁻⁷ atm. Comparando los resultados experimentales con los obtenidos por el modelo estructural

se puede observar que existe un buen comportamiento entre ambos a las presiones parciales de oxígeno estudiadas.

La figura 5.33 presenta los resultados de equilibrio alcanzados por Grimsey y Biswas⁽⁴⁾. En el sistema ternario se muestra la composición de la escoria analizada en % mol después de alcanzar el equilibrio termodinámico (48 h). Se graficaron los valores experimentales para las presiones parciales de oxígeno de 1×10^{-10} y 1×10^{-7} atm a 1300 °C.

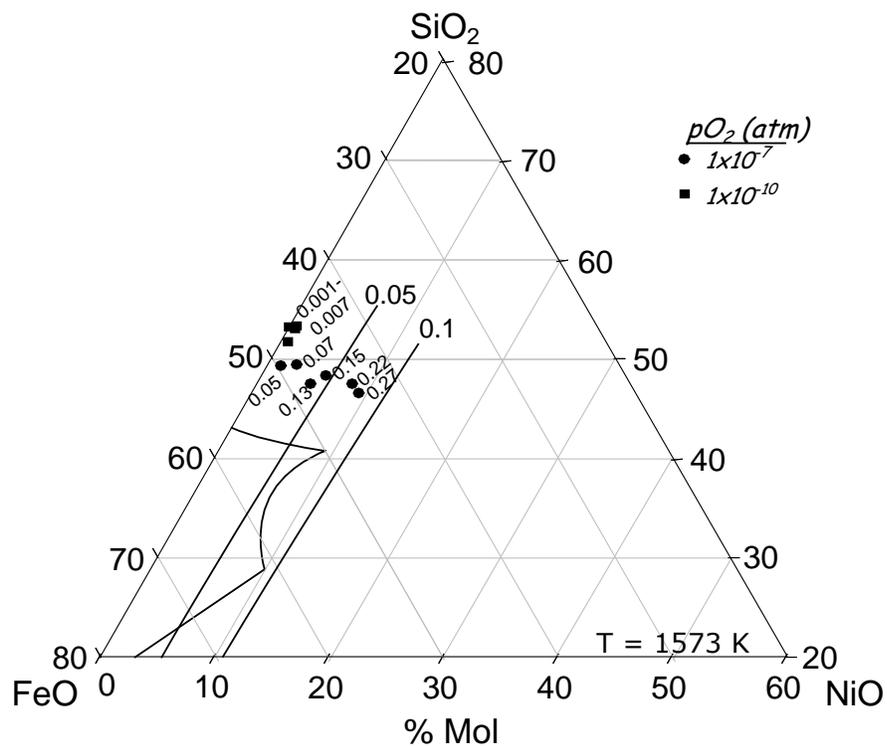


Figura 5.33 Resultados experimentales de Grimsey y Biswas⁽⁴⁾ comparados con los resultados del modelo estructural para el sistema SiO₂-NiO-FeO a 1300 °C.

Las líneas representan las actividades del NiO de 0.05 y 0.1 determinadas por el modelo estructural y también se muestra la isoterma a 1300 °C. Los círculos representan la composición de la escoria en equilibrio con una presión parcial de oxígeno de 10^{-7} atm, mientras que los cuadrados representan la composición de la escoria en equilibrio con una presión parcial de oxígeno de 10^{-10} atm.

Los puntos experimentales para bajas presiones parciales de oxígeno se sitúan cerca del eje del sistema binario FeO-SiO₂, mientras que al aumentar la presión parcial de oxígeno, hasta alcanzar presiones del orden de 10⁻⁷ atm, los puntos experimentales se acercan a la línea de isoactividad del NiO de 0.1. Las actividades calculadas por Grimsey y Biswas⁽⁴⁾ oscilan entre valores muy pequeños de actividad de 0.001 a 0.007 para presiones parciales de oxígeno bajas (10⁻¹⁰ atm) y aumenta desde 0.05 hasta 0.27 para presiones parciales de oxígeno altas (10⁻⁷ atm).

Las composiciones de equilibrio de Grimsey y Biswas⁽⁴⁾ se situaron fuera de la región de la isoterma de 1300 °C, debido a que sus escorias fueron saturadas en SiO₂. Al comparar los resultados experimentales con los obtenidos por el modelo estructural se puede observar que hay una buena concordancia entre ambos para presiones parciales de oxígeno bajas del orden de 10⁻¹⁰ atm. Los valores de actividad del NiO para la presión de 10⁻⁷ atm inicialmente presentan valores de actividad menores a 0.1, sin embargo cuando la composición de equilibrio se desplaza hacia la línea de isoactividad de 0.1, es decir cuando la escoria empieza a retener mas NiO, la actividad de NiO experimental aumenta hasta un valor de 0.1 y finalmente al seguir aumentando la cantidad de NiO, los puntos experimentales alcanzan valores de actividad de NiO mayores de 0.2.

En un trabajo posterior Grimsey y Biswas⁽¹⁴⁾ estudiaron la solubilidad del níquel en escorias a base de silicato de hierro no saturadas en sílice, la figura 5.34 reporta estos resultados. Se graficaron los valores experimentales para las presiones parciales de oxígeno de 10⁻¹⁰, 10⁻⁸ y 10⁻⁷ atm a 1300 °C. Los círculos representan la composición de la escoria en equilibrio con una presión parcial de oxígeno de 10⁻⁷ atm, los triángulos representan la composición de la escoria en equilibrio con una presión parcial de oxígeno de 10⁻⁸ atm, mientras que los cuadrados representan los puntos experimentales para una presión parcial de oxígeno de 10⁻¹⁰ atm.

Los puntos experimentales para bajas presiones parciales de oxígeno se sitúan cerca del eje del sistema binario FeO-SiO₂ y se acercan a la línea de isoactividad de 0.1 al incrementarse. Para presiones parciales de oxígeno bajas del orden de 10⁻¹⁰ atm, las actividades del NiO calculadas por Grimsey y Biswas⁽¹⁴⁾ se encuentran en el intervalo

de 0.003 a 0.005, mientras estos valores de actividad aumentan de 0.073 hasta 0.08 para presiones parciales de oxígeno mayores (10^{-8} atm).

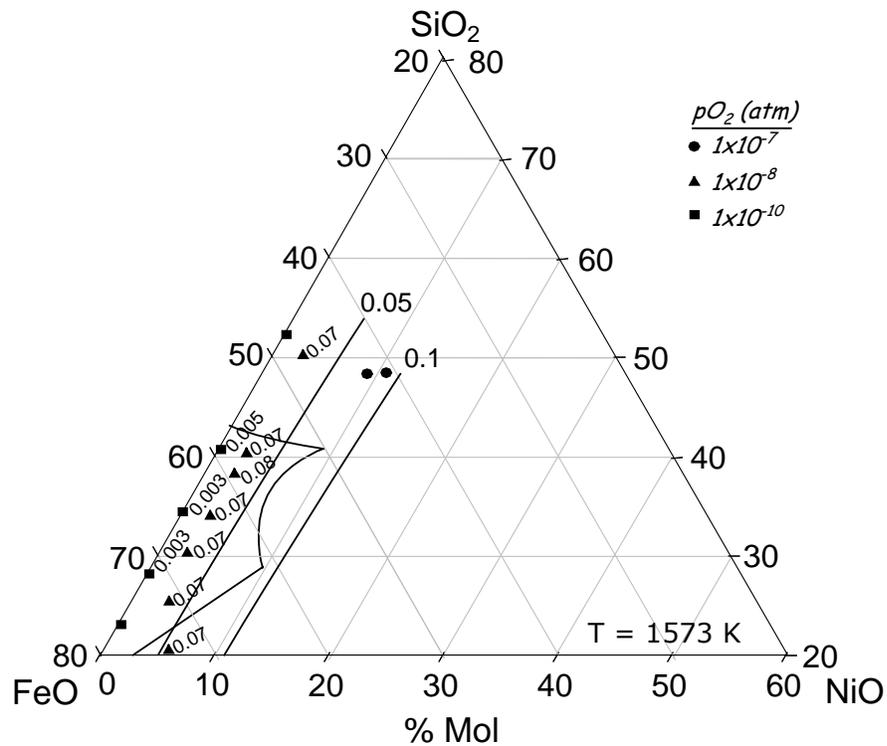


Figura 5.34 Resultados experimentales de Grimsey y Biswas⁽¹⁴⁾ comparados con los resultados del modelo estructural para el sistema SiO₂-NiO-FeO a 1300 °C.

Al comparar los resultados experimentales con los obtenidos por el modelo estructural se puede observar que existe concordancia de los resultados a bajas presiones (10^{-10} atm), los valores de actividad de NiO con la presión de 10^{-9} atm presentan valores ligeramente mayores con respecto a la línea de isoactividad de 0.05 determinada por el modelo estructural. Los valores de actividad del NiO para la presión de 10^{-7} atm no pudieron ser comparados debido a que solo presentaron dos puntos experimentales para esta presión sin valor reportado.

Comparando resultados experimentales generados en esta investigación, resultados experimentales reportados por otros investigadores y los resultados termodinámicos obtenidos por el modelo estructural, se tiene que para los dos primeros la diferencia básica es que los resultados reportados parten de una escoria exclusivamente a base de silicato de hierro, es decir SiO₂ y Fe como FeO y Fe₂O₃, sin ningún contenido inicial

de níquel; esta es la diferencia principal con nuestra escoria ya que además de considerar la sílice y los óxidos de hierro, se agregaron cantidades iniciales de NiO de 0 a 12% con el objeto de alcanzar el equilibrio termodinámico del sistema en un tiempo más corto a diferencia de los trabajos reportados que emplean tiempos de equilibrio más largos de hasta 48 h.

Los casos que se pueden comparar directamente entre resultados experimentales propios y reportados en cuanto a las condiciones experimentales planteadas es el caso de Nagamori⁽²⁾. El único parámetro comparable es el caso inicial en donde la escoria no contiene níquel (0% NiO) para observar el efecto exclusivo del crisol de níquel en la retención de este elemento como NiO en la escoria, la tabla 5.11 muestra la comparación de estos resultados a 1300 °C.

Tabla 5.11 Comparación de resultados experimentales del %NiO en la escoria después del equilibrio a partir de un contenido inicial de 0% NiO en la escoria a 1300 °C

Nagamori ⁽²⁾			Esta investigación		
Parámetro		% NiO	Parámetro		% NiO
pO ₂ (atm)	Fe/SiO ₂		pO ₂ (atm)	Fe/SiO ₂	
10 ⁻¹⁰	1.51	1.107	10 ⁻¹⁰	3	0.67
	1.91	1.069			
10 ⁻⁷	1.51	12.55	10 ⁻⁶	2	13.39
	1.91	12.98			

Analizando los resultados de Nagamori⁽²⁾, para una pO₂ de 10⁻⁷ atm, se observa que al aumentar la relación Fe/SiO₂ de 1.51 a 1.91, los contenidos de NiO aumentan, estos son de 12.55 y 12.98% NiO respectivamente; para nuestro caso tenemos que con una pO₂ mayor de 10⁻⁶ atm y una relación de 2, el contenido de NiO es de 13.39% NiO, este resultado es lógico y sigue la tendencia marcada por los resultados de Nagamori⁽²⁾. Para la pO₂ de 10⁻¹⁰ atm, los resultados de Nagamori⁽²⁾ indican que al aumentar la relación Fe/SiO₂, el % de NiO en la escoria disminuye; en nuestro caso se tiene una relación Fe/SiO₂ de 3 y un contenido de 0.67% NiO, lo cual concuerda con la tendencia señalada por Nagamori⁽²⁾.

En cuanto a la comparación de los resultados experimentales (reportados y propios) con los obtenidos por el modelo estructural, se concluye que el modelo estructural ajusta mejor para condiciones reductoras, esto es, presiones parciales de oxígeno bajas del orden de 10^{-10} a 10^{-9} atm y relaciones Fe^{3+}/Fe^{2+} bajas del orden de 0.05 que favorecen la saturación del FeO en lugar de la saturación de la magnetita.

Efecto del Fe^{3+}

Con el objeto de observar el efecto del ión férrico sobre la actividad del NiO se utilizó el modelo cuasiquímico para calcular la actividad del NiO a las composiciones de equilibrio determinadas experimentalmente después de 24 h. La tabla 5.12 muestra estos resultados.

Tabla 5.12. Efecto del Fe^{3+} sobre la a_{NiO} determinada por el modelo cuasiquímico para 24 h

No	T (°C)	Fe/SiO ₂	pO ₂ (atm)	Análisis Químico (%)				a_{NiO}
				NiO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	
1.16	1400	3	10^{-10}	14.864	65.67	0	19.466	0.22
1.16.c				15.484	55.93	7.5272	21.059	0.23

El efecto del estado de oxidación del hierro sobre la actividad del NiO no puede ser observado directamente de esta tabla a pesar de comparar contenidos en equilibrio similares de NiO y SiO₂, la variación de la relación de óxidos FeO/Fe₂O₃ parece no tener efecto sobre la actividad de NiO. Sin embargo, tal vez al manejar otras relaciones de Fe^{3+}/Fe^{2+} o Fe/SiO₂, en las composiciones iniciales de la escoria, se pudiese observar el efecto de esta relación de óxidos de hierro sobre la actividad de NiO.

VI. CONCLUSIONES

De este trabajo se concluye lo siguiente:

1. Se determinaron las propiedades termodinámicas y los diagramas de equilibrio de los sistemas binarios $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ mediante el empleo del modelo estructural de escorias. Estos diagramas binarios presentan una buena concordancia con los resultados reportados experimentalmente. Los sistemas binarios FeO-NiO y $\text{NiO-Cu}_2\text{O}$ se consideraron ideales.

2. La energía libre de Gibbs de mezclado de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ es similar por lo cual el comportamiento de NiO y FeO en la red de silicatos es muy parecido, por lo que el modelo simple para sistemas ternarios puede ser usado para determinar las propiedades termodinámicas y el diagrama de equilibrio del sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$. A diferencia del sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$, en donde el Cu_2O puede actuar como un rompedor de red de silicatos más eficiente que el NiO de acuerdo a la energía libre de mezclado de Gibbs de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$.

3. A partir de los subsistemas binarios generados se obtuvieron los sistemas ternarios $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$ y $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$ mediante la aplicación del modelo estructural. El primer sistema es muy parecido al reportado experimentalmente, mientras que el segundo sistema se propone como diagrama tentativo ya que no se ha encontrado ningún diagrama $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$ reportado en la literatura.

4. Se determinó la actividad de NiO para los sistemas ternarios propuestos con la aplicación del modelo estructural para el sólido como estado estándar. En ambos casos la a_{NiO} se incrementa al aumentar la temperatura y el contenido de NiO en la escoria.

5. Se aplicó el modelo cuasiquímico para determinar la a_{NiO} y compararla con los resultados del modelo estructural en el líquido como estado estándar, existiendo una mejor concordancia entre ambos resultados de actividad del NiO para el sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-FeO}$.

6. Se desarrollaron pruebas de equilibrio termodinámico del sistema escoria (SiO_2 -NiO-FeO)-crisol (Ni puro)-atmósfera (mezcla CO/CO_2) a 1300 y 1400 °C con presiones parciales de oxígeno de 10^{-6} y 10^{-10} atm y tiempos de equilibrio de 10 y 24 h.

7. Se determinó que la máxima solubilidad del níquel en la escoria fue de 8.71 % y 15.16 %NiO para $p\text{O}_2$ de 10^{-10} atm y 10^{-6} atm respectivamente a 1300 °C; para 1400 °C estos valores fueron de 14.86 % y 17.69 %NiO para $p\text{O}_2$ de 10^{-10} y 10^{-6} atm respectivamente con un tiempo de equilibrio de 10 h. Se concluye que la solubilidad del níquel en la escoria aumenta con el incremento del potencial de oxígeno y de la temperatura y la escoria se satura más fácilmente de NiO a $p\text{O}_2$ altas.

8. El grado de oxidación del hierro se determinó con la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, para 1300 °C con $p\text{O}_2 = 10^{-6}$ y 10^{-10} atm, los valores promedio son de 0.19 y 0.03 respectivamente; mientras que para 1400 °C con $p\text{O}_2 = 10^{-6}$ y 10^{-10} atm, los valores promedio son de 0.23 y 0.003 respectivamente.

9. A $p\text{O}_2$ altas (10^{-6} atm) se favorece la formación de la magnetita, situándose la escoria en su límite de saturación, mientras que para $p\text{O}_2$ bajas (10^{-10} atm), se favorece la formación del FeO, y la escoria se encuentra en el límite de saturación de este compuesto. En ambos casos estos comportamientos se acentúan con el incremento de la temperatura (1400 °C).

10. Se determinó experimentalmente la actividad del NiO para el sistema SiO_2 -NiO-FeO para un tiempo de equilibrio de 10 h. Para las composiciones de equilibrio determinadas experimentalmente los valores de a_{NiO} calculadas son de 2.4 y 0.024 para $p\text{O}_2$ de 10^{-6} y 10^{-10} atm respectivamente a 1300 °C y a_{NiO} de 0.84 y 0.08 para $p\text{O}_2$ de 10^{-6} y 10^{-10} atm respectivamente a 1400 °C.

11. Se determinó experimentalmente la actividad del NiO para el sistema SiO_2 -NiO-FeO para un tiempo de equilibrio de 24 h, se varió la relación Fe/ SiO_2 en 1, 2 y 3 para $p\text{O}_2$ de 10^{-6} y 10^{-10} atm para 1300 y 1400 °C. La a_{NiO} teórica concuerda con los resultados de a_{NiO} del modelo estructural para el caso de $p\text{O}_2$ de 10^{-10} atm y 1400 °C ya que a estas condiciones el Fe se encuentra casi completamente como FeO.

12. Los resultados de a_{NiO} del modelo estructural se ajustan mejor a las a_{NiO} determinadas experimentalmente bajo condiciones reductoras (bajo contenido de ión férrico) y con p_{O_2} bajas (10^{-10} atm).

13. La validación del modelo estructural con resultados de otros investigadores, indican que el modelo ajusta mejor para p_{O_2} bajas del orden de 10^{-9} y 10^{-10} atm, al igual que los resultados generados en esta investigación esto se debe a que el modelo consideró la presencia del hierro exclusivamente como FeO.

14. Bajo las condiciones experimentales de este trabajo no se observó un efecto importante de la relación de óxidos FeO/Fe₂O₃ sobre la actividad del NiO.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. S. Wang, A. Kurtis y J. Toguri. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 12, No. 4, pp. 383-390 (1973)
2. M. Nagamori. Metallurgical Transactions 5, pp. 539-48. (1974)
3. F. Kongoli y A. Yazawa. Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 32B, pp. 583-592 (2001)
4. E. Grimsey y A. Biswas. Trans. Inst. Mining Metall., 86, C200-207 (1976)
5. M. W. Grutzeck y A. Muan. J. Am. Ceram. Soc., 75 (6) pp. 1351-1356 (1992)
6. R. Altman y H. Kellog. Trans. Inst. Mining Met., vol. 81C, pp. C163-C175 (1972)
7. S. Wang, N. Santander y J. Toguri. Metallurgical Transactions. Vol. 5, pp. 261-265 (1974)
8. R. Sridhar, J. Toguri y S. Simeonov. Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 28B, pp. 191-200 (1997)
9. R. Colson, C. Keedy y L. Haskin. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 59, No. 5 pp. 909-925 (1995)
10. A. K. Biswas y W. G. Davenport. "El Cobre Metalurgia Extractiva", primera edición. Limusa (1993)
11. A. R. Burkin y colaboradores. "Extractive Metallurgy of Nickel". Critical Reports on Applied Chemistry . Volume 17. John Wiley & Sons. Printed in Great Britain. (1987)
12. J. Gutierrez, A. Romero Serrano, G. Plascencia, F. Chávez y R. Vargas. ISIJ International, Vol. 40, No. 7, pp. 664-669 (2000)
13. J. A. Romero Serrano y A. D. Pelton. ISIJ International, Vol. 39, No. 5, pp. 399-408 (1999).
14. E. Grimsey y A. Biswas. Trans. Inst. Mining Metall. (Sect. C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy), 86, C1-7 (1977)
15. J. H. Campbell and A.J. Naldrett. Canadian Mineralogist. Vol. 17, pp. 495-505 (1979)
16. R. Shaw y G. Willis. Canadian Metallurgical Quarterly. Vol. 20, No. 2. pp. 153-161. (1981)
17. R.G. Reddy y C.C. Acholonu. Metallurgical Transactions B, vol. 15B, pp. 33-37 (1984)
18. M. Grutzeck y A. Muan. J. Am. Ceram. Soc., 75 (6) pp. 1342-50 (1992)
19. E.B. Pretorius y A. Muan. J. Am. Ceram. Soc., 75 (6) pp. 1490-96 (1992)

20. S. Lee, S. Moon, J. Park y D. Min. Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 33B, pp. 55-59 (2002)
21. K. Matsuzaki, T. Yamaguchi y K. Ito. Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 30B, pp. 143-144 (1999)
22. R. Pagador, M. Hino y K. Itagaki. Materials Transactions, JIM, vol. 40, No. 3, pp. 225-232 (1999)
23. J. Toguri y N. Santander. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 8, No. 2 pp. 167-171 (1969)
24. R. Ruddle, B. Taylor y A. Bates. Trans. Inst. Mining Met. pp. C1-C12 (1966)
25. P. Spira y N.J. Themelis. Journal of Metals, pp. 35-42 (1969)
26. M. Nagamori. Metallurgical Transactions. Vol. 5, pp. 531-538 (1974)
27. M. Nagamori, P. Mackey y P. Tarasoff. Metallurgical Transactions B, vol. 6B, pp. 295-301 (1975)
28. R.P. Das y G.W. Healy. Metallurgical Transactions B, vol. 7B, pp. 529-536 (1976)
29. T. Oishi, M. Kamuo, K. Ono y J. Moriyama. Metallurgical Transactions B, vol. 14B, pp. 101-104 (1983)
30. R. Reddy y C. Acholonu. Metallurgical Transactions B, vol. 15B, pp. 345-349 (1984)
31. H. Kim y H. Sohn. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 29B, pp. 583-590 (1998)
32. E. Michal y R. Schuhmann. Journal of Metals, Transactions AIME, pp. 723-728 (1952)
33. N. Sano, W. Lu, P. Riboud y M. Maeda. "Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy". Academic Press, pp. 72-76 (1997)
34. S. Wright y L. Zhang. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 231-235 (2004)
35. J. Lumsden. "The thermodynamics of liquid iron silicates" St. Pierre G. R. ed. New York Interscience (1961)
36. S. Ohashi, Y. Uchida, A. Mc Lean y M. Iwase. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 39, No. 4, pp. 397-404 (2000)
37. J. A. Romero Serrano. Memorias del XV Simposio Nacional de Siderurgia. Morelia Mich. pp. 6.1-6.12 (1993)
38. J. A. Romero Serrano y A. D. Pelton. Memorias del XV Encuentro de Investigación Metalúrgica. Saltillo Coah. pp. 623-641 (1993)

39. J. Gutierrez, A. Romero Serrano, G. Plascencia y M. Angeles. Memorias del XV Congreso Nacional de Termodinámica. Oaxaca, Oax. pp. 134-143 (2000)
40. J. A. Romero Serrano y A. D. Pelton. Metallurgical Transactions B, Vol. 26B, pp. 305-315 (1995).
41. I. Barin, O. Knacke y O. Kubaschewski. "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer Verlag, (1995)
42. J. A. Romero Serrano. "Apuntes de Termodinámica I y II". E.S.I.Q.I.E. – I.P.N. (2002)
43. G. W. Toop. TMS-AIME, vol. 233, pp. 850 (1965)
44. F. Kohler. Mh. Chem., vol. 91, pp. 738 (1960)
45. A.D. Pelton, C.W. Bale y W.T. Thompson. "FACT, TERNFIG and RECIFIG" (1985)
46. 'Slag Atlas' 2nd edition, edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen GmbH, 1995.
47. C.W. Bale, A.D. Pelton and W.T. Thompson: 'Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT-Win)'. User's guide, 1999.
48. A. Lyngfelt y B. Leckner. "Technologies for CO₂ Separation". Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage. School of Environmental Sciences Chalmers University of Technology and Göteborg University, Göteborg (1999)
49. B. Phillips, J.J. Hutta and I. Warshaw. J. Am. Ceram. Soc., 46, 579-83 (1963)
50. A. Muan y F. Osborn. "Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking". Adison Wesley, Reading, MA, (1965)
51. H. Von Wartenberg and E. Prophet "Melting diagrams of Refractory Oxides" Z. Anorg. Allg. Chem., 208, pp. 369-79 (1932)
52. A.S. Berezhnoi, L.I. Karyakin y I.F. Dudavski. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 83 (3) pp. 401 (1952)
53. 90 Mas-Massalski T.B., et al "Binary alloy phase diagrams" 2 ed. ASM Int: Materials Peak, Oh. (1990)

ANEXO 1.

**ACTIVIDADES DEL NiO POR EL MODELO ESTRUCTURAL Y CUASIQUIMICO.
LIQUIDO COMO ESTADO ESTANDAR.
(SISTEMA SiO₂-NiO-FeO).**

T = 1500 °C

Composición Química (X)			a _{NiO}	
SiO ₂	FeO	NiO	Estructural	FACT
0.40	0.3	0.3	0.30	0.40
0.31	0.4	0.29	0.30	0.42
0.41	0.5	0.09	0.10	0.13
0.31	0.6	0.09	0.10	0.14
0.21	0.7	0.09	0.10	0.13
0.26	0.7	0.04	0.10	0.06
0.1	0.8	0.1	0.10	0.12
0.01	0.9	0.09	0.09	0.09

T = 1600 °C

Composición Química (X)			a _{NiO}	
SiO ₂	FeO	NiO	Estructural	FACT
0.34	0.4	0.26	0.30	0.38
0.24	0.5	0.26	0.30	0.38
0.42	0.5	0.08	0.10	0.12
0.12	0.6	0.28	0.30	0.34
0.32	0.6	0.08	0.10	0.13
0.21	0.7	0.09	0.10	0.13
0.1	0.8	0.1	0.10	0.12
0.01	0.9	0.09	0.09	0.09

T = 1700 °C

Composición Química (X)			a_{NiO}	
SiO ₂	FeO	NiO	Estructural	FACT
0.51	0.1	0.39	0.50	0.45
0.4	0.2	0.4	0.50	0.51
0.29	0.3	0.41	0.50	0.56
0.48	0.3	0.22	0.30	0.29
0.16	0.4	0.44	0.50	0.54
0.38	0.4	0.22	0.29	0.32
0.53	0.4	0.07	0.10	0.10
0.26	0.5	0.24	0.30	0.35
0.43	0.5	0.07	0.10	0.11
0.14	0.6	0.26	0.30	0.32
0.33	0.6	0.07	0.09	0.11
0.01	0.7	0.29	0.29	0.29
0.22	0.7	0.08	0.10	0.12
0.11	0.8	0.09	0.10	0.11
0.01	0.9	0.09	0.09	0.09

T = 1800 °C

Composición Química (X)			a_{NiO}	
SiO ₂	FeO	NiO	Estructural	FACT
0.39	0.1	0.51	0.70	0.62
0.22	0.2	0.58	0.70	0.71
0.46	0.2	0.34	0.50	0.43
0.34	0.3	0.36	0.50	0.49
0.51	0.3	0.19	0.30	0.26
0.2	0.4	0.4	0.50	0.52
0.4	0.4	0.2	0.30	0.29
0.54	0.4	0.06	0.10	0.09
0.01	0.5	0.49	0.49	0.49
0.29	0.5	0.21	0.30	0.31
0.44	0.5	0.06	0.09	0.09
0.16	0.6	0.24	0.30	0.31
0.33	0.6	0.07	0.10	0.11
0.01	0.7	0.29	0.29	0.29
0.23	0.7	0.07	0.09	0.10
0.11	0.8	0.09	0.10	0.10

ANEXO 2.

**ACTIVIDADES DEL NiO POR EL MODELO ESTRUCTURAL Y CUASIQUIMICO.
LIQUIDO COMO ESTADO ESTANDAR.
(SISTEMA SiO₂-NiO-Cu₂O).**

T = 1500 °C

Composición Química (X)			a _{NiO}	
SiO ₂	Cu ₂ O	NiO	Estructural	FACT
0.37	0.3	0.33	0.10	0.25
0.24	0.4	0.36	0.28	0.25
0.31	0.4	0.29	0.10	0.19
0.18	0.5	0.32	0.47	0.21
0.22	0.5	0.28	0.28	0.18
0.28	0.5	0.22	0.09	0.13
0.15	0.6	0.25	0.51	0.15
0.2	0.6	0.2	0.27	0.12
0.25	0.6	0.15	0.09	0.08
0.08	0.7	0.22	0.50	0.13
0.16	0.7	0.14	0.31	0.08
0.22	0.7	0.08	0.09	0.04
0.08	0.8	0.12	0.30	0.06
0.16	0.8	0.04	0.10	0.02
0.05	0.9	0.05	0.10	0.02

T = 1600 °C

Composición Química (X)			a _{NiO}	
SiO ₂	Cu ₂ O	NiO	Estructural	FACT
0.38	0.2	0.42	0.30	0.36
0.22	0.3	0.48	0.70	0.38
0.27	0.3	0.43	0.48	0.33
0.33	0.3	0.37	0.28	0.28
0.17	0.4	0.43	0.90	0.31
0.22	0.4	0.38	0.67	0.27
0.25	0.4	0.35	0.51	0.24
0.30	0.4	0.30	0.28	0.20

0.38	0.4	0.22	0.10	0.14
0.16	0.5	0.34	0.89	0.22
0.21	0.5	0.29	0.67	0.19
0.24	0.5	0.26	0.50	0.16
0.28	0.5	0.22	0.28	0.13
0.34	0.5	0.16	0.09	0.09
0.18	0.6	0.22	0.70	0.13
0.22	0.6	0.18	0.49	0.10
0.26	0.6	0.14	0.27	0.07
0.30	0.6	0.1	0.10	0.05
0.18	0.7	0.12	0.48	0.06
0.22	0.7	0.08	0.27	0.04
0.26	0.7	0.04	0.09	0.02
0.14	0.8	0.06	0.28	0.03
0.18	0.8	0.02	0.10	0.01
0.07	0.9	0.03	0.09	0.01

T = 1700 °C

Composición Química (X)			α_{NiO}	
SiO ₂	Cu ₂ O	NiO	Estructural	FACT
0.32	0.1	0.58	0.70	0.58
0.47	0.1	0.43	0.50	0.42
0.24	0.2	0.56	0.89	0.50
0.31	0.2	0.49	0.69	0.43
0.39	0.2	0.41	0.49	0.34
0.26	0.3	0.44	0.91	0.34
0.31	0.3	0.39	0.67	0.29
0.35	0.3	0.35	0.50	0.26
0.43	0.3	0.27	0.29	0.20
0.27	0.4	0.33	0.93	0.22
0.30	0.4	0.30	0.72	0.20
0.33	0.4	0.27	0.51	0.17
0.38	0.4	0.22	0.27	0.14
0.48	0.4	0.12	0.10	0.08
0.28	0.5	0.22	0.87	0.13
0.30	0.5	0.20	0.68	0.11
0.32	0.5	0.18	0.48	0.10
0.34	0.5	0.16	0.31	0.09
0.40	0.5	0.10	0.09	0.05
0.26	0.6	0.14	0.91	0.07
0.28	0.6	0.12	0.72	0.06

0.30	0.6	0.10	0.50	0.05
0.32	0.6	0.08	0.28	0.04
0.35	0.6	0.05	0.08	0.02
0.12	0.7	0.18	0.89	0.10
0.23	0.7	0.07	0.67	0.03
0.25	0.7	0.05	0.49	0.02
0.27	0.7	0.03	0.29	0.01
0.29	0.7	0.01	0.08	0.004

T = 1800 °C

Composición Química (X)			a_{NiO}	
SiO ₂	Cu ₂ O	NiO	Estructural	FACT
0.32	0.1	0.58	0.90	0.58
0.47	0.1	0.43	0.70	0.41
0.37	0.2	0.43	0.89	0.36
0.44	0.2	0.36	0.70	0.30
0.37	0.3	0.33	0.91	0.24
0.41	0.3	0.29	0.68	0.20
0.46	0.3	0.24	0.49	0.18
0.36	0.4	0.24	0.88	0.15
0.38	0.4	0.22	0.65	0.13
0.40	0.4	0.20	0.50	0.12
0.44	0.4	0.16	0.31	0.10
0.55	0.4	0.05	0.10	0.04
0.35	0.5	0.15	0.74	0.08
0.39	0.5	0.11	0.26	0.06
0.44	0.5	0.06	0.09	0.03
0.35	0.6	0.05	0.25	0.02
0.37	0.6	0.03	0.08	0.01

ANEXO 3.

RESULTADOS REPORTADOS

a_{NiO} reportados por Nagamori⁽²⁾. Sistema SiO₂-NiO-FeO.

Parámetros experimentales

Autor: Nagamori ⁽²⁾ (1974)	
Método: Equilibrio termodinámico de una escoria FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ con un crisol de Ni puro	
Reacción: Ni _(s) + CO ₂ = NiO _(s) + CO; ΔG ⁰ = 37865.2 + 11.7152 T (J/mol); a _{Ni} = 1; a _{NiO} = k (CO ₂ /CO)	
Atmósfera: CO ₂ /CO = 2 a 50; pO ₂ = 10 ⁻⁷ a 10 ⁻¹¹ atm	
Temperatura: 1300 °C	Tiempo de equilibrio: 20 h
Escorias: Fe/SiO ₂ = 1.51, SiO ₂ = 33.8, Fe ₂ O ₃ = 1.4, FeO= 64.8 (%); Fe/SiO ₂ = 1.97, SiO ₂ = 28.2, Fe ₂ O ₃ = 2.4, FeO= 69.4 (%)	

Análisis químico de la escoria

Parámetros Experimentales			Análisis de la Escoria (%)				a _{NiO} calculada	
T (°C)	CO ₂ /CO	pO ₂ (atm)	NiO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	sólido	líquido
1300	2	7.85x10 ⁻¹⁰	1.107	62.793	3.8	32.3	0.027	0.007
	5	4.90x10 ⁻⁹	2.838	59.662	5.9	31.6	0.067	0.018
	20	7.85x10 ⁻⁸	9.608	50.092	10.5	29.8	0.270	0.074
	50	4.90x10 ⁻⁷	12.55	46.852	11.9	28.7	0.675	0.185
1300	2	7.85x10 ⁻¹⁰	1.069	62.231	9.2	27.5	0.027	0.007
	5	4.90x10 ⁻⁹	2.647	61.553	9.2	26.6	0.067	0.018
	10	1.96x10 ⁻⁸	5.625	56.775	12.5	25.1	0.135	0.037
	20	7.85x10 ⁻⁸	9.812	51.888	14.8	23.5	0.270	0.074
	40	3.14x10 ⁻⁷	12.98	48.62	15.1	23.3	0.540	0.185

RESULTADOS REPORTADOS

a_{NiO} reportados por Grimsey y Biswas⁽⁴⁾. Sistema SiO₂-NiO-FeO.

Parámetros experimentales

Autor: Grimsey y Biswas ⁽⁴⁾ (1976)	
Método: Equilibrio termodinámico entre una escoria fayalítica con una aleación Ni-Au en un crisol de sílice. La actividad del níquel se determinó por un modelo de solución regular	
Reacción: Ni _(l) + ½ O ₂ = NiO _(l) ; k _{1573K} = 1154; a _{Ni} ≠ 1; a _{NiO} = k a _{Ni} (pO ₂) ^{0.5}	
Atmósfera: CO ₂ /CO; pO ₂ = 10 ⁻⁷ a 10 ⁻¹⁰ atm	
Temperatura: 1300 °C	Tiempo de equilibrio: 48 h
Escorias: Escorias a base de silicato de hierro con relaciones Fe/SiO ₂ = 1.10 a 1.25 y Fe ³⁺ < 2%	

Análisis químico de la escoria

Parámetros Experimentales		Análisis de la Escoria (%)				Mod. s'In. Regular	Calculada
T (°C)	pO ₂ (atm)	NiO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	a _{Ni}	a _{NiO}
1300	10 ⁻⁷	2.12	51.63	9.02	37.23	0.147	0.053
		2.19	51.83	7.89	38.09	0.15	0.054
		3.78	49.86	10.17	38.19	0.216	0.078
		3.71	49.32	10.97	36	0.235	0.085
		5.49	47.19	12.25	35.07	0.365	0.133
		5.69	51.37	8.22	34.72	0.38	0.139
		6.72	45.79	11.69	35.8	0.432	0.158
		9.2	47.62	9.89	33.29	0.536	0.196
		9.97	44.68	10.11	35.24	0.616	0.225
		10.83	40.60	12.76	35.81	0.678	0.247
	10 ⁻⁸	11.01	47.36	7.24	34.39	0.75	0.274
		11.60	45.35	7.91	35.14	0.793	0.289
		1.30	56.36	5.02	37.32	0.243	0.028
		2.43	55.61	5.3	36.66	0.488	0.056
		3.14	53.87	4.4	38.59	0.632	0.072
	10 ⁻⁹	3.02	54.06	5.03	37.88	0.639	0.073
		3.90	54.98	3.03	38.09	0.748	0.086
		0.38	56.97	2.82	39.83	0.249	0.009
		0.88	57.03	3.29	38.8	0.448	0.016
	10 ⁻¹⁰	1.20	56.73	1.66	40.41	0.609	0.022
		1.27	55.75	2.97	40.01	0.704	0.025
		0.09	57.82	1.47	40.62	0.117	0.001
		0.21	57.22	2.49	40.08	0.301	0.003
		0.32	58.52	0.74	40.42	0.379	0.004
		0.46	56.73	2.19	40.62	0.439	0.005
		0.45	58.15	1.65	39.75	0.533	0.006
	0.49	57.76	1.51	40.24	0.531	0.006	
	0.87	57.31	1.35	40.47	0.65	0.007	

RESULTADOS REPORTADOS

a_{NiO} reportados por Grimsey y Biswas⁽¹⁴⁾. Sistema SiO_2 -NiO-FeO.

Parámetros experimentales

Autor: Grimsey y Biswas ⁽¹⁴⁾ (1977)	
Método: Equilibrio termodinámico entre una escoria fayalítica con una aleación Ni-Fe en un crisol de níquel. La actividad del níquel se determinó por un modelo de solución regular	
Reacción: $Ni_{(l)} + \frac{1}{2} O_2 = NiO_{(l)}$; $K_{1573K} = 1024$; $a_{Ni} \neq 1$; $a_{NiO} = k a_{Ni} (pO_2)^{0.5}$	
Atmósfera: CO_2/CO ; $pO_2 = 10^{-7}$ a 10^{-10} atm	
Temperatura: 1300 °C	Tiempo de equilibrio: 48 h
Escorias: Dos escorias maestras (28 y 11.9% SiO_2 respectivamente) con bajo contenido de Fe^{3+}	

Análisis químico de la escoria

Parámetros Experimentales		Análisis de la Escoria (%)				γ_{NiO}	a_{NiO}
T (°C)	pO_2 (atm)	NiO	FeO	Fe_2O_3	SiO_2		
300	10^{-7}	11.8	44.63	8.42	35.69	-	-
		14.06	41.98	8.28	35.68	-	-
	10^{-8}	4.22	53.64	3.56	38.58	2.3918	0.078
		4.08	51.27	11.34	33.31	2.3513	0.077
		3.87	52.55	14.1	29.49	2.3459	0.074
		4.16	52.8	13.66	29.37	2.3378	0.079
		4.21	56.92	11.38	27.5	2.3378	0.081
		4.06	60.38	11.48	24.08	2.3648	0.081
		3.73	57.14	15.52	23.61	2.3783	0.075
		3.62	59.63	14.97	21.78	2.4054	0.074
		3.72	57.74	17.4	21.14	2.3918	0.076
		5.37	64.88	9.81	19.94	2.2972	0.106
		4.47	58.64	19.26	17.63	1.8108	0.071
		6.14	59.4	18.53	15.94	1.5324	0.083
	6.26	43.27	36.92	13.55	1.2702	0.073	
	6.65	59.93	20.82	12.6	-	-	
	10^{-9}	1.35	55.29	3.04	40.32	-	-
		1.49	56.04	2.98	39.5	-	-
		1.32	59.63	6.45	32.61	2.0405	0.021
		1.54	62.18	7.74	28.54	1.927	0.024
		1.36	62.73	9.75	26.16	1.9189	0.021
		1.08	65.64	10.84	22.44	2.1081	0.019
		1.09	65.87	12.4	20.65	2.2162	0.020
		1.18	67.03	15.31	16.48	1.8648	0.019
	10^{-10}	1.62	67.92	17.8	12.66	-	-
		0.38	57.32	2.05	40.25	-	-
		0.4	56.58	2.9	40.13	-	-
		0.4	64.3	5.55	29.74	1.581	0.005
		0.32	65.07	8.66	25.95	1.7702	0.004
		0.23	67.22	8.25	24.3	2.0405	0.003
0.27		67.73	10.43	21.58	2.2432	0.005	
0.19		68.19	12.01	19.6	2.1621	0.003	
0.23	69.79	15.34	14.64	-	-		
0.32	69.81	14.19	15.68	-	-		