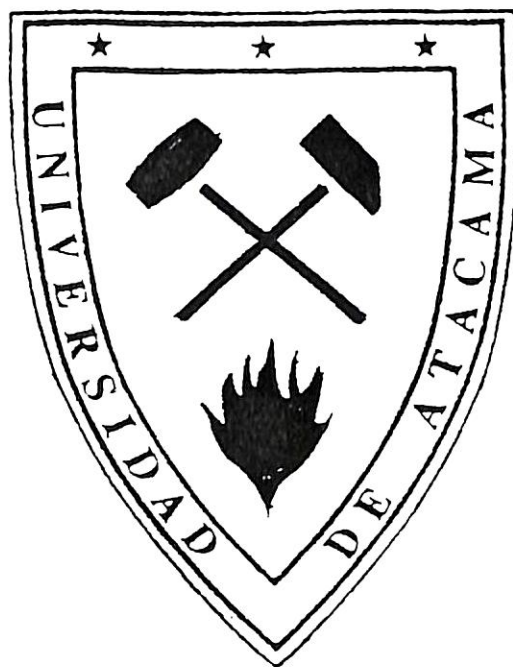


UNIVERSIDAD DE ATACAMA  
FACULTAD DE INGENIERIA



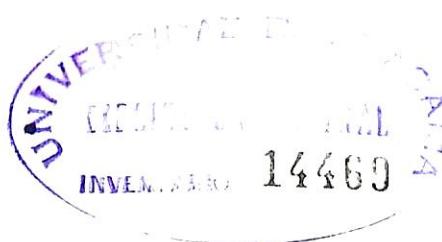
BALANCE DE MASA Y ENERGIA

Dr. Mario Meza M.  
Dr. José Palacios G.

UDA-BIBLIOTECA



2 000100 144695



12.12.94 Capacitación UDA

# CAPITULO I

## INTRODUCCION

### 1.1 Definiciones

Un **sistema** es una porción del universo que hemos seleccionado para estudiarla. el resto del universo, o complemento de este, se llaman los alrededores.

Un **sistema cerrado**, es aquel que está envuelto por una superficie o paredes impermeable a la transferencia de masa, pero puede intercambiar energía. La masa de un sistema cerrado, permanece constante.

Un **sistema abierto**, al contrario del cerrado, es aquel que está rodeado de una superficie o pared permeable a la transferencia de masa. También permite, la transferencia de energía.

Un **sistema aislado**, es aquel que está rodeado por una superficie o pared que no permite ni el intercambio de calor, ni de masa. Esta superficie se llaman adiabáticas.

Una **fase** es una cantidad de materia que tiene las mismas propiedades físicas y químicas en cualquier porción de esta.

Un **sistema homogéneo**, está hecho de una sola fase y un **sistema heterogéneo**, está formado de dos o más fases.

Un **reactor** es un aparato físico en el cual ocurren reacciones químicas. La **mezcla de reacciones** es todo el material que está dentro del reactor. Este consiste de especies reactantes y de productos y en algunos casos este puede incluir sustancias catalíticas o especies inertes.

El **estado** de un sistema queda definido al especificar las **variables de estado** o las **propiedades de estado**. Estas son: temperatura,  $T$ , presión,  $P$ , volumen,  $V$  y composición. Cuando estudiamos sistemas heterogéneos es necesario especificar parámetros adicionales tales como la distribución de tamaño de partículas y/o el área de la superficie del material particulado.

### 1.2 Medidas de Cantidades: Unidades y Dimensiones

Muchas diferentes unidades se usan para medir masa, longitud, volumen, presión y temperatura en un sistema. Algunas de los más comúnmente usados sistemas de unidades se dan en la TABLA 1-1. Los factores usados para convertir las unidades de un sistema a otro se dan en la TABLA 2-1.

## Medidas de presión

**Presión** es definida como fuerza por unidad de área. Puede expresarse en pascales (Pa), milímetros de mercurio (mm Hg=Torr), pies de agua, libras fuerzas por pulgada cuadrada ( $lb_f/in.^2$ ), o atmósfera estándar. La presión medida puede ser **absoluta** o **relativa**. La presión medida con respecto al vacío es **absoluta** mientras que la medida contra la **presión atmosférica** que es la que se mide con un **marcador de presión**, es relativa. De esta forma se tiene que:

$$\text{Presión Absoluta} = \text{Presión del marcador} + \text{presión atmosférica} \quad (1.1)$$

TABLA 1.1 UNIDADES MAS COMUNES

| CANTIDADES            | UNIDADES ABSOLUTAS |                             |               |                 | UNIDADES DE INGENIERIA |             |
|-----------------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|------------------------|-------------|
|                       | SI                 | MKS                         | CGS           | FPS             | INGLES                 | AMERICANO   |
| LONGITUD              | m                  | m                           | cm            | ft              | ft                     | ft          |
| TIEMPO                | s                  | sec                         | sec           | sec             | sec                    | sec         |
| MASA                  | kg                 | kg                          | g             | lb              | slug                   | $lb_m$      |
| MOLES                 | mol                | mol.kg                      | mol.g         | mol.lb          | mol.lb                 | mol.lb      |
| TEMPERATURA           | K                  | $^{\circ}K, K$              | $^{\circ}C$   | $^{\circ}F$     | $^{\circ}F$            | $^{\circ}F$ |
| VOLUMEN               | litro              | $m^3$                       | ml, $cm^3$    | $ft^3$          | $ft^3$                 | $ft^3$      |
| FUERZA                | N                  | N                           | dinas         | poundal         | lb wt.                 | $lb_f$      |
| PRESION               | Pa                 | $N/m^2$                     | dinas/ $cm^2$ | poundal/ $ft^2$ | $lb_f/ft^2$            | $lb_f/ft^2$ |
| ENERGIA               | J                  | J                           | erg           | poundal.ft      | Btu                    | Btu, hp.hr  |
| MULTIPLoS DE UNIDADES |                    |                             |               |                 |                        |             |
| nano (n) = $10^{-9}$  |                    | micro ( $\mu$ ) = $10^{-6}$ |               |                 | mili (m) = $10^{-3}$   |             |
| centi (c) = $10^{-2}$ |                    | kilo (k) = $10^3$           |               |                 | mega (M) = $10^6$      |             |

La presión atmosférica es la presión que ejerce el aire sobre nosotros; esta presión, aunque cambia de un día a otro, no se desvía demasiado del valor de 760 mm Hg (o Torr). La unidad de **atmósfera estándar** o simplemente **atmósfera**, a diferencia de la presión atmosférica, está es una cantidad fija y se define como la presión ejercida por una columna de mercurio de 760 mm de alto a la temperatura de  $0^{\circ}C$ , bajo condiciones gravitacionales estándar. Esto, se expresa en varias unidades como sigue:

- 1,000 atmósferas (atm) = 101.325 pascales (Pa)
- 760,000 milímetros de mercurio (mm Hg, o Torr)
- 29,921 pulgadas de mercurio (in. Hg)
- 33,910 pies de agua (ft  $H_2O$ )
- 14,696 libras por pulgada cuadrada ( $lb_f/in.^2$ )

Las unidades de ingeniería más comúnmente usadas para medir presión son las libras por pulgada cuadrada (psi) y las pulgadas de mercurio (in. Hg). La presión absoluta se abrevia como (psia). La presión de los marcadores (gauge) se abrevia como (psig).

## Medida de la temperatura

La temperatura de un sistema puede ser medido en grados centígrados (conocidos también como Celcius) o en grados Fahrenheit. La escala científica más común es la Celcius o centígrada, en donde el  $0^{\circ}\text{C}$  es el punto de congelamiento del agua y  $100^{\circ}\text{C}$  es el punto normal de ebullición del agua. Sin embargo; es común usar la escala de temperatura Fahrenheit, en esta escala,  $32^{\circ}\text{F}$  representa el punto de congelamiento del agua, y  $212^{\circ}\text{F}$ , la temperatura normal de ebullición del agua. La escala Kelvin (o absoluta) y la Rankine están relacionadas a las anteriores como sigue:

$$T(^{\circ}\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15(^{\circ}\text{K}) \dots (1-2)$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = t(^{\circ}\text{F}) + 459,67(^{\circ}\text{R}) \dots (1-3)$$

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1,8t(^{\circ}\text{C}) + 32 \dots (1-4)$$

$$T(^{\circ}\text{K}) = T(^{\circ}\text{R}) / 1,8 \dots (1-5)$$

### 1.3 Mol gramo, mol kilo, mol libra y átomo gramo

Un gramo-MOL (g.mol) de una substancia, es una cantidad importante en el sistema CGS y SI y contiene  $6,022 \times 10^{23}$  moléculas de la substancia. En otras palabras, un gramo-mol, es la masa del número de Avogadro de moléculas de la substancia. En el sistema MKS, la unidad más común es el kilo-mol (kg.mol), el cual tiene  $6,022 \times 10^{26}$  moléculas. Un gramo-atómico (g.atom) consiste de  $6,022 \times 10^{23}$  del átomo del elemento que forma la substancia bajo consideración. Para substancias monoatómicas, o moléculas monoatómicas, el gramo-mol y el gramo-atómico son iguales.

Por simplicidad, nosotros usaremos el mol para significar gramo-mol. Usaremos el término volúmen molar (o molal)  $V$ , para indicar el volúmen que ocupa un mol de una substancia. El volúmen molar está definido para ya sea 1 g.mol o 1 lb.mol, para una temperatura y presión fija. De particular interés son las condiciones de temperatura y presión estándar (STP o NTP) que son:  $0^{\circ}\text{C}$  y 1 atm (760 mm Hg a  $0^{\circ}\text{C}$ ). A STP, 1 g.mol de un gas ideal ocupa 22,415 litros ( $0,022415 \text{ m}^3$ ), y 1 lb.mol de un gas ideal ocupa 359,06  $\text{ft}^3$ . También se usan las abreviaciones de  $\text{Nm}^3$  (metros cúbicos normales) y de SFC (pies cúbicos estándar), para designar  $\text{m}^3$  (STP) y  $\text{ft}^3$  (STP) respectivamente. Las unidades del volúmen molar son entre otras:  $\text{cm}^3/\text{g.mol}$ ,  $\text{litros/g.mol}$ ,  $\text{ft}^3/\text{lb.mol}$ , etc.

TABLA 1-2. FACTORES DE CONVERSION Y UNIDADES

|   |   |
|---|---|
| <p><b>LONGITUD</b></p> <p>1 m=3,2808 ft=39,37 in.<br/>           1 cm=10<sup>-2</sup>m=0,3937 in.=0,032808 ft<br/>           1 mm=10<sup>-3</sup>m<br/>           1 micrón(μ)=1micrometro(μm)=10<sup>-6</sup>m<br/>           1 angstrom(Å)=10<sup>-10</sup>m</p>   | <p><b>PRESION</b></p> <p>1 pascal(Pa)=1N/m<sup>2</sup> =10 dinas/cm<sup>2</sup><br/>           1 atm=14,696 lb<sub>f</sub>/in.<sup>2</sup>=760 Torr=<br/>           =1,01325x10<sup>6</sup>dinas/cm<sup>2</sup><br/>           1 mm Hg=1 Torr=0,01934lb<sub>f</sub>/in.<sup>2</sup>=<br/>           =1,33322x10<sup>3</sup> dinas/cm<sup>2</sup><br/>           1 bar= 10<sup>6</sup> dinas/cm<sup>2</sup>= 10<sup>5</sup> Pa=<br/>           = 0,98692 atm<br/>           1 lb<sub>f</sub>/in.<sup>2</sup> =68948 dinas/cm<sup>2</sup>=<br/>           =703,1 kg<sub>f</sub>/m<sup>2</sup><br/>           1 micrón(μ)=10<sup>-6</sup>m Hg=10<sup>-3</sup>mm Hg=<br/>           = 0,133322 Pa</p> |
| <p><b>VOLUMEN</b></p> <p>1 litro=1000 cm<sup>3</sup><br/>           1 metro cúbico (m<sup>3</sup>)=35,315 ft<sup>3</sup><br/>           1 gal(U.S.)=231 in.<sup>3</sup><br/>           1 gal(U.K.)=277,42in.<sup>3</sup>=<br/>           =4,546litros=<br/>           =0,004546 m<sup>3</sup></p>   | <p><b>TEMPERATURA</b></p> <p>Ver ecuaciones números:(1-2),<br/>           (1-3), (1-4) y (1-5).</p>   |
| <p><b>TIEMPO</b></p> <p>1 hr = 60 min =3600 sec</p>   | <p><b>ENERGIA</b></p> <p>1 joule(J)= 1Kg.m<sup>2</sup>/sec<sup>2</sup>=10<sup>7</sup>ergs=<br/>           = 10<sup>7</sup> g.cm<sup>2</sup>/sec<sup>2</sup><br/>           1 cal (termoquímica)= 4,184 J<br/>           1 cal (tbl. interna. de vapor)=<br/>           = 4,1868 J<br/>           1 Btu=778 ft.lb<sub>f</sub>=1054,35 J<br/>           =252 cal<br/>           1 kcal(termoquímica)= 1000 cal=<br/>           = 3,968 Btu<br/>           1 electrón volt(eV)=1,6022x10<sup>-19</sup>J</p>  |
| <p><b>MASA</b></p> <p>1 kg=1000 g=2,2046 lb<sub>m</sub>=<br/>           =6,8521x10<sup>-2</sup> slugs<br/>           1 lb<sub>m</sub>=16<br/>           ounces(oz)=0,45359237kg<br/>           =7000grains (Troy)<br/>           1 ton=2240 lb<sub>m</sub>=1016 kg<br/>           1 ton métrica=1000kg=2204,6lb<sub>m</sub><br/>           1 ton corta=2000lb<sub>m</sub>=907,2kg</p> | <p><b>POTENCIA</b></p> <p>1 watt (W)=1 kg.m<sup>2</sup>/sec<sup>3</sup> = 1<br/>           J/sec<br/>           1 horsepower(hp)= 550<br/>           ft.lb<sub>f</sub>/sec<br/>           = 746 W<br/>           1 kilowatt (kW)= 1000 W=<br/>           =3414Btu/hr</p>  |
| <p><b>FUERZA</b></p> <p>1 newton(N)=1kg.m/sec<sup>2</sup>=10<sup>5</sup>dinas<br/>           1 dina= 1 g.cm/sec<sup>2</sup><br/>           1 kilogramo<br/>           fuerza(kg<sub>f</sub>)=9,80665N<br/>           1 lb fuerza(lb<sub>f</sub>)=4,448x10<sup>5</sup> dinas<br/>           =4,448 N<br/>           1 poundal=13826 dinas=0,13826 N</p>                                |   |

El volúmen específico, V, está definido com el recíproco de la densidad; esto es simplemente el volúmen que ocupa una específica cantidad de substancia. Las unidades del volúmen específico pueden ser: cm<sup>3</sup>/g, litros/g, o ft<sup>3</sup>/lb.

#### 1.4 Composición

La evolución de un sistema reactante puede ser estudiado monitoreando los cambios que ocurren en la composición de una reacción de mezcla. La composición puede ser expresada en términos de **fracciones molares** o **fracciones másicas**. Si la mezcla consiste de  $n_1$  moles de la sustancia 1, de  $n_2 \dots n_i$ , de las sustancias 2, ..., i, entonces la fracción molar del componente i está dada por:

$$X_i \equiv \frac{n_i}{\sum n_j} \dots \dots \dots (1-6)$$

Si  $m_1, \dots, m_j$  son las masas de los componentes 1, ..., i, entonces la fracción másica del componente i está dada por:

$$y_i \equiv \frac{m_i}{\sum m_j} \dots \dots \dots (1-7)$$

La fracción molar  $X_i$  está relacionada a la fracción másica  $y_i$  como sigue. Si  $M_1, \dots, M_i$ , son los pesos moleculares de los componentes 1, ..., i, entonces se puede mostrar que se cumple la siguiente ecuación:

$$X_i \equiv \frac{1}{1 + \left(\frac{M_i}{Y_i}\right) \sum \frac{Y_j}{M_j}} \dots \dots \dots (1-8)$$

#### 1.5 Comportamiento de gases y vapores

Para cualquier sustancia en estado de equilibrio existe una única relación entre sus propiedades de estado que es conocida como la **ecuación de estado del sistema**. En general se puede escribir para un sistema de masa fija como:

$$f(P, V, T) \equiv 0 \dots \dots \dots (1-9)$$

donde P, V, y T son las propiedades de estado de la sustancia. Para los **gases ideales** o **gases perfectos**, esta relación toma la siguiente forma:

$$PV = nRT \dots \dots \dots (1-10)$$

donde P es la presión absoluta del gas, n es el número de moles del gas, V es el volumen ocupado por el gas, T es la temperatura del gas y R es la constante universal de los gases. Bajo ciertas condiciones reales, la relación entre P-V-T son complejas comparada con la del gas ideal. Sin embargo; a bajas densidades, o sea, a altas temperaturas y/o a bajas presiones muchos gases reales se comportan como ideales y podemos usar la ecuación de gas ideal para describir su comportamiento.

### Valor de R, la constante universal de los gases

Si un gas ideal ocupa el volumen  $V_1$  a la presión  $P_1$  y a la temperatura  $T_1$ , y luego ocupa el volumen  $V_2$  a la presión  $P_2$  y a la temperatura  $T_2$ , entonces:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \text{constante} \dots (1-11)$$

Los volúmenes molares  $V_1$  y  $V_2$  están dados por las siguientes ecuaciones:

$$V_1 = \frac{V_1}{n} \quad , y \quad V_2 = \frac{V_2}{n} \dots (1-12)$$

Combinando las ecuaciones (1-10), (1-11) y (1-12) obtenemos la ecuación

$$P_1 \frac{V_1}{T_1} = P_2 \frac{V_2}{T_2} = R \dots (1-13)$$

El valor de R puede calcularse como sigue: a STP ( $P_0=1$  atm y  $T_0=273,15$  °K y el  $V_0=22,415$  cm<sup>3</sup>/g.mol o 22,415 litros/g.mol. Luego;

$$R = 82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} / \text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{°K} = 0,08206 \text{ litros} \cdot \text{atm} / \text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{°K}$$

En unidades CGS:

$$R = 8,3143 \times 10^7 \text{ ergs} / \text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{°K} = 1,98717 \text{ cal} / \text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{°K}$$

En unidades SI:

$$R = 8,3143 \text{ J} / \text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{°K}$$

En unidades MKS:

$$R = 8314,3 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{°K}$$

En unidades de Ingeniería:

$$R = 1545,45 \text{ ft} \cdot \text{lb} / \text{lb} \cdot \text{mol} \cdot \text{°R} = 1,987 \text{ Btu} / \text{lb} \cdot \text{mol} \cdot \text{°R}$$



## Gases imperfectos o reales

Los gases reales pueden ser descritos por la ecuación de estado de virial dado por:

$$PV = n(RT + BP + CP_2 + \dots) \dots (1-14)$$

donde B, C, ....., son conocidos como segundo y tercer coeficiente de virial respectivamente. Para una sustancia dada, estos coeficientes dependen solo de la temperatura. Para densidades moderadas, esta ecuación puede aproximarse a :

$$PV = (nRT - nBP) \dots (1-15)$$

Otra ecuación que describe bastante bien el comportamiento de los gases reales es la ecuación de Van der Waals dada por :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \dots (1-16)$$

donde a, b son constantes para una dada sustancia. Algunas de estas constantes se dan en TABLA No 1-3

TABLA No 1-3 CONSTANTES a y b DE VAN DER WAALS

| GASES            | a<br>(J.m <sup>3</sup> /(kg.mol) <sup>2</sup> ) | b<br>(m <sup>3</sup> /kg.mol) |
|------------------|---|-------------------------------|
| He               | 3440  | 0,0234                        |
| H <sub>2</sub>   | 24800   | 0,0266                        |
| O <sub>2</sub>   | 138000  | 0,0318                        |
| CO <sub>2</sub>  | 366000  | 0,0429                        |
| H <sub>2</sub> O | 580000  | 0,0319                        |
| SO <sub>2</sub>  | 695350  | 0,0575                        |
| N <sub>2</sub>   | 139000  | 0,0391                        |
| CO               | 149000  | 0,0399                        |
| CH <sub>4</sub>  | 256000  | 0,0427                        |
| Hg               | 292000  | 0,0055                        |

NOTE: P está en unidades de N/m<sup>2</sup>, V en m<sup>3</sup>/kg.mol, T en °K, y R=8314,3 J/kg.mol°K

## 1.6 Mezcla de gases

Las leyes de Dalton y de Amagat se aplican a mezclas de gases no reactivos entre ellos y que se comportan como gases ideales.

La ley de Dalton dice que la presión total ( $P_T$ ) de la mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales ( $P_i$ ) de cada gas en la mezcla:

$$P_T = (\sum P_i) \dots (1-17)$$

otra forma de escribir esta ecuación es:

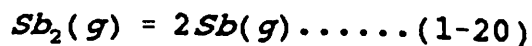
$$P_i = X_i P_T \dots (1-18)$$

La ley de Amagat dice que el volumen total ( $V_T$ ) ocupado por una mezcla de gases a una dada presión y temperatura es igual a la suma de los volúmenes de los componentes puros ( $V_i$ ) a la misma presión y temperatura:

$$V_T = \sum V_i \dots (1-19)$$

### Disociación de gases

A temperaturas elevadas algunos gases tienden a disociarse y la resultante mezcla de gases no obedece la ley del gas ideal. La tendencia del As y Sb a disociarse es bien conocida:



De esta forma, el vapor de antimonio no está formado de moléculas diatómicas puras, sino que de una mezcla de moléculas diatómicas y monoatómicas. La Disociación produce más moléculas, por lo que la presión o volumen de la mezcla será mayor que si el gas no se disociare.

### Mezcla de aire y vapor de agua

En ingeniería metalúrgica, existen varios procesos en donde se usa el aire como reactante. Cuando el aire está seco y es puesto en contacto con agua, este absorberá vapor de la fase agua. Si el contacto es prolongado, el aire llegará a saturarse en vapor de agua. La cantidad de vapor de agua máxima que satura al aire seco depende la temperatura y se mide por la presión de vapor que este logra o bien por los moles de vapor de agua, fracción molar o gramos de vapor disueltos en el aire. A modo de ejemplo, se tiene

que a 40°C y a una presión total de 760 mm Hg, la presión de vapor de agua en aire alcanza una presión parcial de 55,3 mm Hg, que es el valor de equilibrio o de saturación del vapor de agua a 40°C. La TABLA 1-4 nos da la presión de saturación en vapor de agua del aire a varias temperaturas. Si el aire y el vapor de agua se comportan como gases ideales, es posible usando la ecuación de Dalton las presiones parciales del vapor de agua y del aire como sigue:

$$P_{\text{aire}} + P_{\text{agua}} = 760 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{aire}} = 760 - 55,3 = 704,7 \text{ mm Hg}$$

Si el volumen del sistema aire-vapor al punto de saturación es V, entonces,

$$P_{\text{agua}}V = n_{\text{agua}}RT \quad \text{y} \quad P_{\text{aire}}V = n_{\text{aire}}RT$$

Alternativamente, podemos escribir,

$$P_{\text{agua}} = X_{\text{agua}} P_T = 760X_{\text{agua}} \quad \text{y} \quad P_{\text{aire}} = X_{\text{aire}} P_T = 760X_{\text{aire}}$$

$$X_{\text{agua}} = 0,07276 \quad \text{y} \quad X_{\text{aire}} = 0,92724$$

donde  $X_{\text{agua}}$ ,  $X_{\text{aire}}$  son las fracciones molares del vapor de agua y aire respectivamente. Si el tiempo de contacto entre el aire y la fase agua es corto, entonces no se produce la saturación completa. Existen varias formas de expresar la saturación parcial, una de las más conocidas el índice de saturación relativa o humedad relativa. Esta se define como:

$$\text{saturación relativa} = (P_{\text{agua}} / P^{\text{s}}_{\text{agua}}) \dots (1-21 \quad |$$

Donde,  $P_{\text{agua}}$  es la presión parcial del vapor de agua en la mezcla con aire, y  $P^{\text{s}}_{\text{agua}}$  es la presión de vapor de agua que esta mezcla tendría si estuviera saturada a la misma temperatura. El porcentaje de humedad relativo se obtiene multiplicando por 100 el valor de la saturación relativa.

Otro concepto importante que debe ser considerado es el del punto de rocío (dew point). Supongamos que tenemos una mezcla de aire y vapor de agua no saturado el cual se enfría lentamente. Si la presión total del sistema se mantiene constante, entonces, la presión parcial del vapor no cambiará con el enfriamiento. Sin embargo; se alcanzará una temperatura tal que la presión de vapor de agua en la mezcla alcanza la presión de equilibrio o de

saturación en esta, y cualquier enfriamiento por debajo de esa temperatura, solo producirá la condensación del vapor de agua, como gotas de agua líquida o rocío. Esta temperatura es conocida como el punto de rocío de la mezcla gaseosa. El punto de rocío del sistema depende de la clase de vapor presente en la mezcla gaseosa.

TABLA 1-4  
PRESION DE VAPOR DE AGUA EN EQUILIBRIO CON AGUA PURA LIQUIDA

| PRESION DE VAPOR DE AGUA |          |                  | PRESION DE VAPOR DE AGUA |         |                     |
|--------------------------|----------|------------------|--------------------------|---------|---------------------|
| t°C                      | mm Hg    | N/m <sup>2</sup> | t°F                      | in. Hg  | lb/in. <sup>2</sup> |
| 0                        | 4,579    | 6,105X10         | 32                       | 0,180   | 0,088               |
| 5                        | 6,543    | 8,723X10         | 40                       | 0,248   | 0,122               |
| 10                       | 9,209    | 1,228X10         | 50                       | 0,363   | 0,178               |
| 15                       | 12,788   | 1,705X10         | 60                       | 0,522   | 0,256               |
| 20                       | 17,535   | 2,338X10         | 70                       | 0,739   | 0,363               |
| 25                       | 23,756   | 3,167X10         | 80                       | 1,032   | 0,507               |
| 30                       | 31,824   | 4,243X10         | 90                       | 1,422   | 0,698               |
| 35                       | 42,175   | 5,623X10         | 100                      | 1,932   | 0,949               |
| 40                       | 55,324   | 7,376X10         | 110                      | 2,596   | 1,275               |
| 45                       | 71,880   | 9,583X10         | 120                      | 3,446   | 1,692               |
| 50                       | 92,510   | 1,233X10         | 130                      | 4,525   | 2,222               |
| 55                       | 118,040  | 1,574X10         | 140                      | 5,881   | 2,888               |
| 60                       | 149,380  | 1,992X10         | 150                      | 7,569   | 3,717               |
| 65                       | 187,540  | 2,500X10         | 160                      | 9,652   | 4,741               |
| 70                       | 233,700  | 3,116X10         | 170                      | 12,199  | 5,992               |
| 75                       | 289,100  | 3,854X10         | 180                      | 15,291  | 7,511               |
| 80                       | 355,100  | 4,734X10         | 190                      | 19,014  | 9,339               |
| 85                       | 433,600  | 5,781X10         | 200                      | 23,467  | 11,526              |
| 90                       | 525,760  | 7,010X10         | 210                      | 29,922  | 14,696              |
| 95                       | 633,900  | 8,451X10         | 220                      | 34,992  | 17,186              |
| 100                      | 760,000  | 1,013X10         | 230                      | 42,308  | 20,779              |
| 105                      | 906,070  | 1,208X10         | 240                      | 50,387  | 24,968              |
| 110                      | 1074,560 | 1,433X10         | 250                      | 60,725  | 29,825              |
| 115                      | 1267,980 | 1,691X10         | 260                      | 72,134  | 35,428              |
| 120                      | 1489,140 | 1,985X10         | 270                      | 85,225  | 41,858              |
| 125                      | 1740,930 | 2,321X10         | 280                      | 100,180 | 49,203              |
| 130                      | 2026,160 | 2,701X10         | 290                      | 117,190 | 57,557              |
| 135                      | 2347,260 | 3,129X10         | 300                      | 136,440 | 67,012              |

**Ejemplos desarrollados**

**Ejemplo 1-1.** El bar, es una unidad de presión que se define como 10<sup>6</sup> dinas/cm<sup>2</sup>. Exprese una atmósfera estándar (760 mm Hg) en bars. La densidad del mercurio es de 13,5951 g/cm<sup>3</sup>.

La presión P, puede calcularse usando la fórmula siguiente que da el peso de una columna de mercurio de altura 760 mm Hg, al equilibrarse con la atmósfera estándar:

$$P = h d g$$

donde  $h$  es la altura de la columna de mercurio (76 cm),  $d$  es la densidad del mercurio ( $13,5951 \text{ g/cm}^3$ ), y  $g$  es la aceleración debido a la gravedad de la tierra en la superficie de la corteza terrestre ( $981 \text{ cm/sec}^2$ ). Reemplazando los valores en la ecuación, nos da:

$$P = 76 (13,595198)(981) = 1013596 \text{ dinas/cm}^2$$

o bien,

$$P = 1013596 \text{ bars}$$

**Ejemplo 1-2.** El calor específico del  $\text{Fe}(\alpha)$  a  $298^\circ\text{K}$  es de  $0,108 \text{ cal/g.}^\circ\text{K}$ . Convertir este valor a unidades de  $\text{Btu/lb.}^\circ\text{R}$ .

Usando los factores de conversión de la TABLA 1-2, tenemos:  
 $0,108 \text{ cal/g.}^\circ\text{K} (453,5 \text{ g/lb})(1 \text{ Btu}/252 \text{ cal})(1 \text{ K}/1,8^\circ\text{R}) = 0,108 \text{ Btu/lb.}^\circ\text{R}$

**Ejemplo 1-3.** El análisis volumétrico de una mezcla de gases reductores es: 70%  $\text{H}_2$ ; 15%  $\text{CO}$ ; 5%  $\text{CO}_2$ ; 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ; y 5%  $\text{N}_2$ . Exprese la composición de esta mezcla gaseosa en: (a) base de porcentaje molar, y (b) base a porcentaje másico.

(a) Consideremos un volumen de 100 litros de esta mezcla. Supongamos que el gas se comporta idealmente, lo cual nos permite calcular el número de moles de cada componente gaseoso presente en la mezcla a STP:

$$\begin{aligned} \text{moles de } \text{H}_2 &= 70/22,415 = 3,123 \\ \text{moles de } \text{CO} &= 15/22,415 = 0,669 \\ \text{moles de } \text{CO}_2 &= 5/22,415 = 0,223 \\ \text{moles de } \text{H}_2\text{O} &= 5/22,415 = 0,223 \\ \text{moles de } \text{N}_2 &= 5/22,415 = 0,223 \end{aligned}$$

$$\text{total moles} = \underline{4,461}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ molar } \text{H}_2 &= (3,123/4,461)100 = 70,00\% \\ \% \text{ molar } \text{CO} &= (0,669/4,461)100 = 15,00\% \\ \% \text{ molar } \text{CO}_2 &= (0,223/4,461)100 = 5,00\% \\ \% \text{ molar } \text{H}_2\text{O} &= (0,223/4,461)100 = 5,00\% \\ \% \text{ molar } \text{N}_2 &= (0,223/4,461)100 = 5,00\% \end{aligned}$$

(b) Del sistema periódico de los elementos, obtenemos los pesos atómicos de los elementos y con estos calculamos los pesos moleculares que son: 2,016; 28; 44; 18,02; y 28 para  $\text{H}_2$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ; y  $\text{N}_2$  respectivamente. Consideremos 100 moles de mezcla, luego:

$$\begin{aligned} \text{masa de } \text{H}_2 &= (70 \times 2,016) = 141,1 \text{ g} \\ \text{masa de } \text{CO} &= (15 \times 28) = 420,0 \text{ g} \\ \text{masa de } \text{CO}_2 &= (5 \times 44) = 220,0 \text{ g} \\ \text{masa de } \text{H}_2\text{O} &= (5 \times 18,02) = 90,1 \text{ g} \\ \text{masa de } \text{N}_2 &= (5 \times 28) = 140,0 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{masa total} = \underline{1011,2 \text{ g}}$$

$$\begin{aligned}
\% \text{ másico } H_2 &= (141/1011,2)100 = 13,95\% \\
\% \text{ másico } CO &= (420/1011,2)100 = 41,53\% \\
\% \text{ másico } CO_2 &= (220/1011,2)100 = 21,76\% \\
\% \text{ másico } H_2 &= (90/1011,2)100 = 8,91\% \\
\% \text{ másico } N_2 &= (140/1011,2)100 = 13,85\%
\end{aligned}$$

**Ejemplo 1-4.** Una muestra de mineral de Fe contiene fierro, silicio y oxígeno; su análisis químico muestra que el Fe está presente en un 68% en peso. Suponiendo que todo el fierro está como  $Fe_2O_3$ , y el silicio como sílice  $SiO_2$ , (a) calcule el porcentaje en peso de sílice en el mineral de fierro, y (b) exprese la composición del mineral sobre la base de porcentaje molar.

(a) Considere 100 g de muestra de mineral. De esta, 68 g son Fe, y el resto es silicio y oxígeno.

$$\begin{aligned}
\text{masa de oxígeno presente en } Fe_2O_3 &= (68/111,7)48 = 29,22 \text{ g} \\
\text{masa de } SiO_2 &= 100 - 68 - 29,22 = 2,78 \text{ g} \\
\% \text{ peso de } SiO_2 &= 2,78\%
\end{aligned}$$

(b) Los pesos moleculares del  $Fe_2O_3$  y  $SiO_2$  son 159,7 y 60,09 respectivamente. Considerando 100 g de mineral:

$$\begin{aligned}
\text{masa de } Fe_2O_3 &= 97,22 \text{ g} \\
\text{masa de } SiO_2 &= 2,78 \text{ g}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{moles de } Fe_2O_3 &= 97,22/159,7 = 0,6088 \\
\text{moles de } SiO_2 &= 2,78/60,09 = 0,0463
\end{aligned}$$

$$\text{total de moles} \quad \underline{\quad 0,6551 \quad}$$

$$\begin{aligned}
\% \text{ molar de } Fe_2O_3 &= (0,6088/0,6551)100 = 92,93\% \\
\% \text{ molar de } SiO_2 &= (0,0463/0,6551)100 = 7,07\%
\end{aligned}$$

**Ejemplo 1-5.** Un reactor contiene  $CO_2$  a la temperatura de  $127^\circ C$ . La presión es de 5 atm ( $5,06625 \text{ N/m}^2$ ). Calcule el volumen molar en  $m^3/kg.mol$  (a) usando la ecuación de gas ideal y (b) usando la ecuación de Van der Waals. (c) Escriba la diferencia como porcentaje del volumen de gas ideal.  $R = 8314,3 \text{ J/kg.mol}^\circ K$ .

(a) De la ecuación de gas ideal:

$$V_{ideal} = (RT/P) = 8314,3 (400)/506265 = 6,5645 \text{ m}^3/kg.mol$$

(b) Las constantes a y b para el  $CO_2$  se obtienen de la TABLA 1-3

$$\begin{aligned}
a &= 366000 \text{ J.m}^3/(kg.mol)^2 \\
b &= 0,0429 \text{ m}^3/kg.mol
\end{aligned}$$

reemplazando en ecuación de Van der Waals da,

$$506625 + 366000/V^2 = 8314,3(400)/(V - 0,0429)$$

Esta ecuación se resuelve por tanteo dando:

$$V_{\text{real}} = 6,4969 \text{ m}^3/\text{kg.mol}$$

(c) La diferencia = 0,0676.

Como porcentaje del volumen del gas ideal queda:

$$\text{Diferencia} = 0,0676(199)/6,5645 = 1,03\%$$

Este ejemplo muestra que la diferencias entre ideal y real es despreciable bajo condiciones de baja presión y altas temperaturas.

**Ejemplo 1-6.** La composición del aire seco referido a base en volumen es: 78,09% N<sub>2</sub>; 20,94% O<sub>2</sub>; 0,93% Ar; 0,03% CO<sub>2</sub>; 0,0018% Ne; 5,2x10<sup>-4</sup>% He; y 1x10<sup>-4</sup>% Kr; y 5x10<sup>-5</sup>% H<sub>2</sub>.

Encuentre el peso molecular promedio del aire seco ( $M_{\text{aire}}$ ) y su densidad ( $\rho_{\text{aire}}$ ). Exprese la composición en base a porcentajes en pesos. Debido a que el porcentaje en volumen es igual al porcentaje molar, nosotros consideramos 100 moles de aire como cantidad de referencia para nuestros cálculos.

|  |                         |
|--|-------------------------|
| moles de N <sub>2</sub> = 78,09                | peso molecular = 28,014 |
| moles de O <sub>2</sub> = 20,94                | peso molecular = 31,998 |
| moles de Ar = 0,93                             | peso molecular = 39,948 |
| moles de CO <sub>2</sub> = 0,03                | peso molecular = 44,009 |
| moles de Ne = 1,8x10 <sup>-3</sup>             | peso molecular = 20,183 |
| moles de He = 5,2x10 <sup>-4</sup>             | peso molecular = 4,003  |
| moles de Kr = 1,0x10 <sup>-4</sup>             | peso molecular = 83,800 |
| moles de H <sub>2</sub> = 5,0x10 <sup>-5</sup> | peso molecular = 2,016  |

|   |            |
|---|------------|
| masa de N <sub>2</sub> = 78,09(28,014)                  | = 2187,613 |
| masa de O <sub>2</sub> = 20,94(31,998)                  | = 670,038  |
| masa de Ar = 0,93(39,948)                               | = 37,152   |
| masa de CO <sub>2</sub> = 0,03(44,009)                  | = 1,320    |
| masa de Ne = (1,8x10 <sup>-3</sup> )(20,183)            | = 0,036    |
| masa de He = (5,2x10 <sup>-4</sup> )(4,003)             | = 0,002    |
| masa de Kr = (1,0x10 <sup>-4</sup> )(83,8)              | = 0,008    |
| masa de H <sub>2</sub> = (5,0x10 <sup>-5</sup> )(2,016) | = 0,000    |

$$\text{total masa de 100 moles de aire} = 2896,169$$

$$\text{peso molecular del aire seco} = M_{\text{aire}} = 2896,169/100 = 28,962$$

Para calcular la densidad, suponemos que el aire se comporta como gas ideal. O sea, que a STP el volumen de 1 g.mol de aire seco es 22,425 litros. La masa de 1 g.mol de aire es de 28,962 g. Luego, la densidad del aire seco es:

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{aire}} &= 28,962/22,415 = 1,292 \text{ g/litros} && \text{a STP} \\
&= 1,292 \text{ kg/m}^3 && \text{a STP} \\
&= 1,292 \text{ mg/cm}^3 && \text{a STP} \\
&= 0,1292 \text{ g/cm}^3 && \text{a STP} \\
&= 0,1292 \text{ kg/litros} && \text{a STP}
\end{aligned}$$

Los porcentajes en peso de los diferentes componentes se obtienen como sigue:

$$\begin{aligned}
\%N_2 &= (2187,613/2896,169)100 && = 75,534\% \\
\%O_2 &= (670,038/2896,169)100 && = 23,135\% \\
\%Ar &= (37,152/28,96,169)100 && = 1,283\% \\
\%CO_2 &= (1,320/2896,169)100 && = 0,046\% \\
\%Ne &= (0,036/2896,169)100 && = 1,2 \times 10^{-3}\% \\
\%He &= (0,002/2896,169)100 && = 6,9 \times 10^{-5}\% \\
\%H_2 &= (0,0001/2896,169)100 && = 3,5 \times 10^{-6}\%
\end{aligned}$$

**Ejemplo 1-7.** Las moléculas de gases diatómicos tienden a disociarse en átomos, y el grado de Disociación aumenta al aumentar la temperatura. Por ello, a una temperatura determinada, el gas **consiste de una mezcla de partículas monoatómicas y diatómicas**. Por simplicidad, supongamos que las clases de partículas obedecen la ley de gas ideal. Sin embargo; la mezcla no se comporta idealmente, debido a que el número de moles incrementa al aumentar la temperatura. Para efecto de este cálculo, definamos el grado de disociación como  $\delta$ , representado por la razón de masa  $m_1$  del monoatómico del total  $m$  de la mezcla de gases. O sea,  $\delta = m_1/m$ .

(a) Probar que la ecuación de estado del gas es,

$$PV = (1 + \delta)(m/M_2)RT$$

donde  $M_2$  es el peso molecular del componente diatómico. Suponiendo que el gas obedece la ley de Dalton.

(b) La Tabla que se muestra a continuación, da datos de  $PV/m$  para el vapor azufre a tres diferentes temperaturas. Calcule y muestre en un gráfico el grado de disociación como una función de la temperatura.

| $t$ (°C)      | 1000                | 1200                | 1400                |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $PV/m$ (J/kg) | $1,654 \times 10^5$ | $1,916 \times 10^5$ | $2,188 \times 10^5$ |

(a) Supongamos que la presión total, volumen y temperatura son  $P$ ,  $V$  y  $T$  respectivamente. Definamos  $n_1$  y  $n_2$  como el número de moles del gas monoatómico y diatómico respectivamente y que  $m_1$  y  $m_2$  son sus masa y  $M_1$  y  $M_2$  son sus pesos moleculares. Luego,

$$n_1 = m_1/M_1 \quad \text{y} \quad n_2 = m_2/M_2$$

Definamos  $P_1$  y  $P_2$  como la presión parcial de las especies monoatómicas y diatómicas respectivamente. Debido a que los

componentes individuales obedecen la ley de gas ideal,

$$P_1V = n_1RT = (m_1/M_1)RT \quad \text{y} \quad P_2V = n_2RT = (m_2/M_2)RT$$

La presión total de acuerdo con la ley de Dalton, nos da:

$$PV = RT(m_1/M_1) + RT(m_2/M_2)$$

La ecuación de estado para este sistema queda:

$$PV = RT(m_1/M_1 + m_2/M_2)$$

Pero,

$$M_2 = 2M_1$$

Reemplazando, queda:

$$PV = (RT/M_2)(m_1 + m_2 + m_1)$$

además,

$$m = m_1 + m_2 \quad \text{y} \quad \delta = m_1/m$$

al reemplazar, queda:

$$PV = (RT/M_2)(m + \delta m) \quad \text{o} \quad PV = (RTm/M_2)(1 + \delta)$$

Rearreglando términos resulta,

$$(PV/m)(M_2/RT) = (1 + \delta)$$

(b) Para la disociación de azufre dímero a azufre monómero, esto es:  $S_2(g) = 2S(g)$ , nosotros tenemos  $M_2=64 \text{ kg/kg.mol}$ ,  $R=8314,3 \text{ J/kg.mol}^\circ\text{K}$ .

(1) A  $t = 1000^\circ\text{C}$  o  $T = 1273 \text{ }^\circ\text{K}$ ,

$$1 + \delta = (1,654 \times 10^5)(64/(8314,3 \times 1273)) = 1 + (1,414 \times 10^{-4})$$

$$\delta = 1,414 \times 10^{-4}$$

(2) A  $t = 1200^\circ\text{C}$  o  $T = 1473 \text{ }^\circ\text{K}$ ,

$$1 + \delta = (1,916 \times 10^5)(64/(8314,3 \times 1473)) = 1 + (1,26 \times 10^{-3})$$

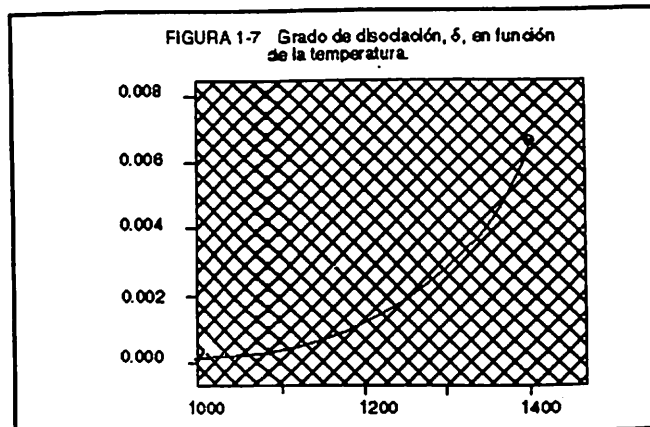
$$\delta = 1,26 \times 10^{-3}$$

(3) A  $t = 1400^\circ\text{C}$  o  $T = 1673 \text{ }^\circ\text{K}$ ,

$$1 + \delta = (2,188 \times 10^5)(64/(8314,3 \times 1673)) = 1 + (6,714 \times 10^{-3})$$

$$\delta = 6,714 \times 10^{-3}$$

El grado de disociación aumenta con la temperatura lo cual se aprecia en la FIGURA 1-7.



**Ejemplo 1-8.** El viento húmedo usado en el alto horno de fierro contiene 7,2 grains de vapor de agua por pie cúbico a 77°F. Determine la temperatura a la cual el viento (aire) debe ser precalentado para que su saturación relativa llegue a ser igual a 0,12.

Consideremos 1 ft<sup>3</sup> de viento como base de cálculo.

La masa de vapor de agua = 7,2 grains =  $1,029 \times 10^{-3}$  lb  
 libras mol de vapor de agua =  $(1,029 \times 10^{-3}) / 18,016 = 5,709 \times 10^{-5}$  lb.mol

$$P_{\text{agua}}V = n_{\text{agua}}RT$$

$$V = 1 \text{ ft}^3, R = 1545,45 \text{ ft.lb/lb.mol}^\circ\text{R}$$

$$T = 298,15^\circ\text{K} = 536,7^\circ\text{R}$$

$$P_{\text{agua}} = (5,709 \times 10^{-5})(1545,45)(536,7) = 47,35 \text{ lb/ft}^2 = 17 \text{ mm Hg} = 5,58 \text{ in. Hg}$$

Refiriéndose a la TABLA 1-4, nosotros encontramos que la temperatura correspondiente a esta presión de vapor es de 138°F.

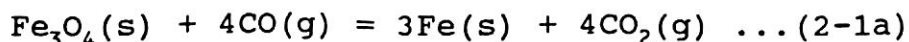


## CAPITULO II

### ESTEQUIOMETRIA: BALANCE DE MASA EN PROCESOS METALURGICOS.

#### 2.1 Estequiometria

Las relaciones de masa y volumen entre las especies reactantes y productos que ocurren en una reacción química constituyen los principios de la estequiometría. A modo de ejemplo, tomemos la siguiente reacción:



$$231,55\text{g} + (4 \times 28\text{g}) = (3 \times 55,85\text{g}) + (4 \times 44\text{g}) \dots (2-1b)$$

La relación entre las masas de las varias especies involucradas en la reacción (2-1a) está dada por la ecuación (2-1b). Haciendo uso de los pesos atómicos de los elementos involucrados, ecuaciones similares pueden ser desarrolladas para otras reacciones. Debido a que 1g.mol de un gas o vapor que se comporta idealmente ocupa un volumen de 22,415 litros a STP, la siguiente reacción puede también escribirse:



$$231,55\text{g} + (4 \times 22,415 \text{ litros}) = (3 \times 55,85\text{g}) + (4 \times 22,415 \text{ litros})$$

Estas relaciones son de extrema utilidad en la solución de problemas reales.

Los factores 1, 4, 3, y 4 que aparecen en la ecuación (2-1a) son conocidos como los **coeficientes estequiométricos**. Un tratamiento general de las reacciones químicas y es facilitado usando la siguiente notación:



La ecuación (2-1a) queda como:

$$3R_3 + 4R_4 - R_1 - 4R_2 = 0 \dots (2-2)$$

Permitamos que  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , y  $a_4$  sean los coeficientes estequiométricos de las especies  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$ , respectivamente. Adicionalmente, permitamos que los coeficientes de las especies reactantes sean negativos y la de las especies productos sean positivos. Con esto, la ecuación (2-2a) queda como:

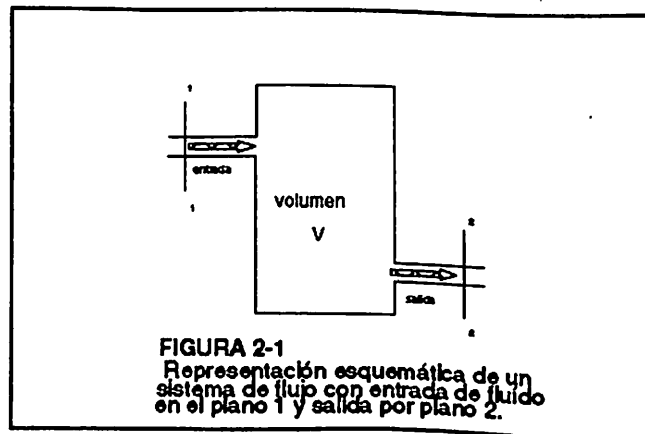
$$\boxed{\sum a_i R_i = 0 \dots (2-3)}$$

donde,  $a_1 = -1$ ,  $a_2 = -4$ ,  $a_3 = 3$ , y  $a_4 = 4$

Los valores absolutos de los coeficiente estequiométricos no son tan significantes como sus magnitudes relativas; por ejemplo, uno puede elegir dividir todo por  $a_4$ , quedando los coeficientes de la forma:  $a_3/a_4$ , 1,  $a_2/a_4$ , y  $a_1/a_4$  para la reacción (2-1a). El ejemplo 2-1 grafica la aplicación de estos principios estequiométricos.

## 2.2 La ley de la conservación de la masa

La masa de un sistema aislado permanece constante independientemente de los cambios que ocurran dentro del sistema. Esta declaración, conocida como la ley de la conservación de la masa, es la base de los cálculo de balance de materiales. Para ilustrar la aplicación d esta ley, consideremos el sistema abierto que se muestra en la FIGURA 2-1.



Este sistema tiene un volumen  $V$  y una masa inicial  $m_0$ . La masa es transferida dentro y fuera del sistema; si las velocidades de transferencia son desiguales, entonces la masa se acumula dentro del sistema mismo. El balance de masa sobre el volumen puede ser expresado como sigue:

$$(\text{velo. de entrada de masa}) = (\text{velo. de salida de masa}) + (\text{velo. de acumulación de masa})$$

Sobre un intervalo corto de tiempo  $\delta t$ , queda:

$$\hat{w}_{\text{entrada}} \delta t = \hat{w}_{\text{salida}} \delta t + \delta w \dots (2-4)$$

donde,  $\hat{w}_{\text{entrada}}$  y  $\hat{w}_{\text{salida}}$  son las velocidades másicas de entrada y salida respectivamente, y  $\delta w$  es la masa acumulada en el intervalo de tiempo  $\delta t$ . Dividiendo ambos lados de la ecuación por  $\delta t$  y tomándo el límite de  $\delta t \rightarrow 0$ , tenemos:

$$\frac{dw}{\delta t} = \hat{w}_{\text{entrada}} - \hat{w}_{\text{salida}} \dots (2-5)$$

Ecuaciones de balance de materiales similar a la ecuación (2-5), puede ser escrita para cada uno de los componentes involucrados en el proceso. Los componentes elegidos pueden ser compuestos o elementos. De esta forma, para los componentes 1, 2, 3, ..., tenemos:

$$dw_1/dt = (\hat{w}_{\text{entrada}})_1 - (\hat{w}_{\text{salida}})_1$$

$$dw_2/dt = (\hat{w}_{\text{entrada}})_2 - (\hat{w}_{\text{salida}})_2$$

$$dw_3/dt = (\hat{w}_{\text{entrada}})_3 - (\hat{w}_{\text{salida}})_3$$

Las ecuaciones descritas, se aplican a sistemas con un solo flujo de entrada y uno solo de salida. Para sistemas con múltiples flujos de entradas y salidas de materiales, la ecuación se transforma para el componente genérico "i" como sigue:

$$\frac{dw_i}{dt} = \sum(\hat{w}_{\text{entr.}})_{i, \text{ todos los flujos}} - \sum(\hat{w}_{\text{sal.}})_{i, \text{ todos los flujos}} \dots (2-6)$$

Para operaciones en estado estacionario, la cantidad al lado izquierdo de la ecuación (2-6) se hace cero, de manera que queda:

$$\sum(\hat{w}_{\text{entra.}})_{i, \text{ todos los flujos}} = \sum(\hat{w}_{\text{salida}})_{i, \text{ todos los flujos}} \dots (2-7)$$

Para sistemas batch, los materiales a ser procesados son todos cargados de una vez y son descargados al final del proceso. El balance de materiales para el componente i en este tipo de proceso está dado por:

$$\sum(w_{\text{entrada}})_{i, \text{ todos los flujos}} = \sum(w_{\text{salida}})_{i, \text{ todos los flujos}} \dots (2-8)$$

donde,  $w_i$  es la masa del componente i.

Para sistemas donde ocurren reacciones químicas, además de la ley de conservación de las masas, existen otras leyes que deben cumplirse también:

1.- **La ley de las proporciones definidas:** Un compuesto químico dado siempre contiene los mismos elementos constituyentes, en las mismas proporciones en peso. (Existen algunas excepciones a esta ley, en el caso de los compuestos no estequiométricos, como por ejemplo; el caso del sulfuro de cobre, cuya composición varía desde  $Cu_{1,7}S$  a  $Cu_{2,0}S$ ).

2.- **La ley de las proporciones múltiples:** Si dos elementos pueden formar más de un compuesto, entonces, los pesos respectivos de un elemento que se combina en un peso dado con otro, están en la razón de el menor número entero.

### 2.3 Método de cálculo

La alimentación diarias de un reactor consiste de A tons. de mineral, B tons. de Viento, C tons. de coque, y D tons. de fundente. La especies presentes en la alimentación son las siguientes:

Mineral :  $Fe_2O_3, FeS, MnO_2, P_2O_5, Al_2O_3, SiO_2, H_2O$   
Viento :  $N_2, O_2, H_2O$   
Coke :  $C, Fe_2O_3, FeS, Al_2O_3, SiO_2, H_2O$   
Fundente:  $CaCO_3, Fe_2O_3, SiO_2, H_2O$

Las cantidades de productos que salen del reactor son U tons. de metal, V tons. de escoria, y W tons. de gases por día. Las especies en cada uno de estos materiales son:

Metal:  $C, Fe, Fe_3C, Fe_3P, FeS, Mn, Si$   
Escoria:  $Al_2O_3, CaO, CaS, FeO, MnO, SiO_2$   
Gases:  $CO, CO_2, H_2, N_2, H_2O$

Las composiciones de los materiales son generalmente entregadas como porcentajes en peso de las especies presentes. Debido a que las especies normalmente van cambiando durante el proceso, el formular las ecuaciones de balance de materiales por especies nos lleva a enfrentar una gran cantidad de obstáculos, muy en especial cuando los detalles del proceso no son bien conocidos. Si los detalles del proceso no están claramente especificados, el procedimiento recomendado es escribir las ecuaciones de balance de masa en función de los elementos que forman cada constituyente. En el ejemplo recién dado, estos son: Al, Ca, C, Fe, H, Mn, N, O, P, S, y Si. Definamos,  $a_i, b_i, \dots$  etc., para denotar los porcentajes en peso del elemento generador "i" en el mineral, viento, etc. Un listado completo del porcentaje en peso de los elementos constituyentes en cada uno de los materiales, está dado en la TABLA 2-1.

TABLA 2-1  
COMPOSICION DE LOS MATERIALES

| MATERIALES | PORCENTAJE EN PESO DEL ELEMENTO |          |       |          |       |          |       |       |       |       |          |
|------------|---------------------------------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|----------|
|            | Al                              | Ca       | C     | Fe       | H     | Mn       | N     | O     | P     | S     | Si       |
| MINERAL    | $a_{Al}$                        |          |       | $a_{Fe}$ | $a_H$ | $a_{Mn}$ |       | $a_O$ | $a_P$ | $a_S$ | $a_{Si}$ |
| VIENTO     |                                 |          |       |          | $b_H$ |          | $b_N$ | $b_O$ |       |       |          |
| COKE       | $c_{Al}$                        |          | $c_C$ | $c_{Fe}$ | $c_H$ |          |       | $c_O$ |       | $c_S$ | $c_{Si}$ |
| FUNDENTE   |                                 | $d_{Ca}$ | $d_C$ | $d_{Fe}$ | $d_H$ |          |       | $d_O$ |       |       | $d_{Si}$ |
| METAL      |                                 |          | $u_C$ | $u_{Fe}$ |       | $u_{Mn}$ |       |       | $u_P$ | $u_S$ | $u_{Si}$ |
| ESCORIA    | $v_{Al}$                        | $v_{Ca}$ |       | $v_{Fe}$ |       | $v_{Mn}$ |       | $v_O$ |       | $v_S$ | $v_{Si}$ |
| GASES      |                                 |          | $w_C$ |          | $w_H$ |          | $w_N$ | $w_O$ |       |       |          |

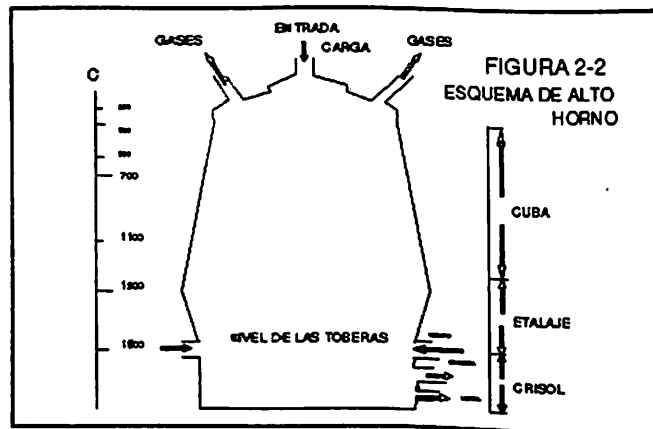
Para simplificar la formulación, hacemos las siguientes suposiciones: (1) El metal no contiene Al, Ca, H, N, ni O. (2) Todo el P que entra en la alimentación, queda en el metal. (3) El S que entre, se distribuye finalmente entre el metal y la escoria. (4) Los gases no contienen especies metálicas. Las ecuaciones de balance de masas quedan en base de un día como:

Balance de masa para Al:  $a_{Al}A + c_{Al}C = v_{Al}V$   
 Balance de masa para Ca:  $d_{Ca}D = v_{Ca}V$   
 Balance de masa para C:  $c_C C + d_C D = u_C U + w_C W$   
 Balance de masa para Fe:  $a_{Fe}A + c_{Fe}C + d_{Fe}D = u_{Fe}U + v_{Fe}V$   
 Balance de masa para H:  $a_H A + b_H B + c_H C + d_H D = w_H W$   
 Balance de masa para Mn:  $a_{Mn}A = u_{Mn}U + v_{Mn}V$   
 Balance de masa para N:  $b_N B = w_N W$   
 Balance de masa para O:  $a_O A + b_O B + c_O C + d_O D = v_O V + w_O W$   
 Balance de masa para P:  $a_P A = u_P U$   
 Balance de masa para S:  $a_S A + c_S C = u_S U + v_S V$   
 Balance de masa para Si:  $a_{Si}A + c_{Si}C + d_{Si}D = u_{Si}U + v_{Si}V$

Existen en forma simultánea, 11 ecuaciones con 11 incógnitas que pueden ser resueltas. Si hubieran, "n" ecuaciones (elementos) independientes de balance de masa; entonces, pueden evaluarse n incógnitas. Las incógnitas pueden ser los pesos de las especies (A, B, C, etc.) o los porcentajes dados por los análisis químicos, o bien combinaciones de ambos.

## 2-4 Cálculo de balance de carga para un alto horno

Para ganar familiaridad con la técnica de aplicar a situaciones prácticas las ecuaciones de balance de masas, estudiaremos el caso, de los problemas relacionados a la producción de hierro en el Alto Horno. La FIGURA 2-2, muestra un esquema del Alto Horno, y la TABLA 2-2 da un listado de materiales que entran y que dejan el Alto Horno. La carga consiste de mineral de hierro o equivalente (pellets, sinter), caliza (y dolomita) como fundente, y carbón coke, los cuales son cargados en la parte superior del horno.



Los óxidos de hierro son reducidos a hierro metálico por los gases reductores ascendentes ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) que son generados dentro del horno al nivel de las toberas por la combustión del carbón coke con el viento caliente insuflado por las toberas. El horno se puede dividir en cuatro zonas: la cuba, el etalaje, la zona de combustión al nivel de las toberas y el crisol. Los procesos físico-químicos que ocurren en cada zona se detallan a continuación:

### Cuba:

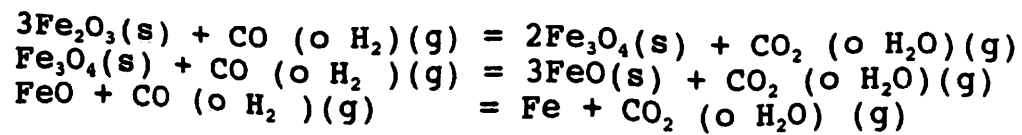
#### 1. Evaporación de la humedad:



#### 2. Deshidratación del mineral:



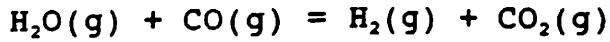
#### 3. Reducción (una gran cantidad de mineral oxidado de hierro es reducido en el horno por los gases reductores ascendentes en la zona de la cuba):



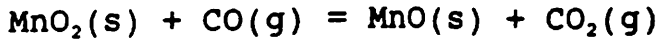
4. Reacción de generación de carbón y su disolución.



5. Reacción de vapor de agua-gas en la atmósfera:



6. Reducción del MnO:



7. Descomposición del fundente:



**Etalaje:**

8. Reducción directa:



9. Carburización del Fe:

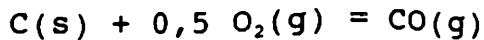


10. Formación de escoria:

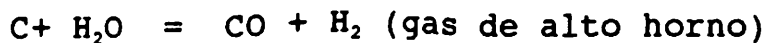


**Nivel de Toberas: zona de combustión**

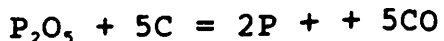
11. Combustión del carbón coke:



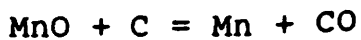
12. Reducción del vapor de agua del viento:



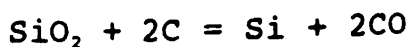
13. Formación de fósforo:



14. Formación de Mn:

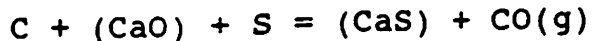


15. Reducción de la sílice:



**Crisol:**

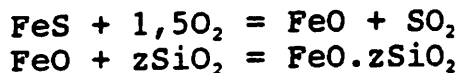
**16. Interacción Escoria-Metal líquido:**



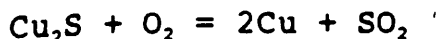
donde C y S son el carbón y el azufre presentes en el metal líquido y (CaO) y (CaS) son las especies en la escoria.

**2.5 Balance de materiales en la fusión y conversión de cobre:**

La práctica convencional para obtener cobre usa el horno de reverbero en donde una carga de concentrado de cobre, escoria del convertidor y fundente son fundidos para producir mata o eje líquido y escoria formada fundamentalmente de un silicato de fierro. La mata contiene, Cu, Fe, y S, y cantidades menores de PbS, ZnS y metales preciosos. Durante la fusión, algo del azufre en la carga se oxida a SO<sub>2</sub>, el cual abandona el horno junto con los gases salientes. La mata fundida es transferida al horno convertidor, donde este es oxidado con el oxígeno del aire que se insufla por las toberas a través del baño, hasta la obtención del cobre blister. El proceso de conversión ocurre en dos etapas de operación. Durante la primera etapa, el sulfuro de fierro en la mata líquida es oxidado a óxido de fierro, el cual se combina con el fundente sílice, formando la escoria de silicato de fierro.



Debido a que la escoria de convertidor contiene una apreciable cantidad de cobre, esta es separada y devuelta al horno de reverbero. El líquido restante en el convertidor está formado esencialmente por el compuesto estequiométrico Cu<sub>2</sub>S, conocido como metal blanco. En la segunda etapa de la operación del horno de reverbero, el metal blanco es convertido a cobre blister:



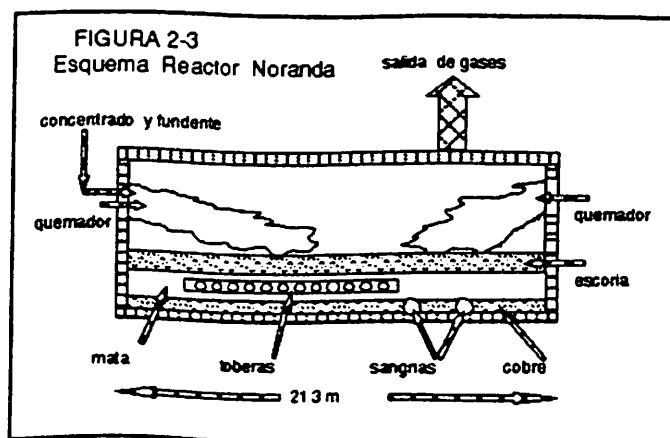
Al terminar la conversión, el blister es transferido al horno de refinación de ánodos.

El método de realizar un balance de materiales en una fundición de cobre es ilustrado en el ejemplo 2-6, donde se usa gas natural como combustible en el reverbero. Por otra parte, el ejemplo 2-7, trata la conversión de una mata de cobre en un convertidor Pierce Smith. La cantidad de SO<sub>2</sub> en los gases de salida es calculado como una función de la ley de la mata. El aire es usado para lograr el proceso de oxidación en el convertidor.

## 2.6 Procesos continuos de fusión de cobre

El proceso convencional de reverbero, convertidor y horno de refino sufre una serie de desventajas entre las cuales podemos destacar las siguientes: (1) El contenido de  $SO_2$  a la salida del horno de reverbero es demasiado bajo como para permitir la recuperación de azufre en forma económica. (2) Una gran parte de la energía química de la carga, se pierde con el escape de los gases. (3) Estos son procesos batch que no permiten con facilidad usar el control computacional. Para mejorar la economía de la recuperación de azufre y para obtener una mayor flexibilidad en las operaciones de las fundiciones de cobre y mejorar la utilización del calor, se desarrollaron varios esfuerzos para usar los procesos de fusión y conversión continua con los concentrados de cobre, ayudados del uso de aire enriquecido con oxígeno. Estos esfuerzos, dieron origen a una serie de nuevos procesos de obtención de cobre.

El Proceso de Fusión continua de Noranda emplea un reactor cuya configuración es similar al reactor convertidor Pierce Smith, excepto por el aumento de la altura que tiene el reactor en uno de sus extremos. Un esquema de este reactor se muestra en la FIGURA 2-3.



Los concentrados y fundentes son alimentados por un extremo del reactor. La alimentación fundida, da origen a dos capas de líquidos separados: una es la escoria, en la superficie, y bajo esta, la fase mata o eje. Mucho del calor necesario en este proceso es aportado por la generación exotérmica de las reacciones químicas que ocurren en la conversión de la mata dentro del reactor. Sin embargo; existen dos quemadores en los extremos del reactor para controlar mejor los perfiles de temperatura. A medida que la mata se desplaza hacia el extremo de descarga del horno, esta es convertida por el aire insuflado a través de las toberas localizadas a lo largo del reactor. Aquí, el sulfuro de cobre de la mata es oxidado a óxido de hierro, el cual se combina con la sílice o fundente para formar la escoria. El metal blanco que queda de la mata ( $Cu_2S$ ) reacciona con el oxígeno del aire, lo cual genera dos fases líquidas insolubles entre ellas, una rica en azufre, y otra

rica en cobre (97 a 98% Cu). La última fase es de mayor densidad y se decanta en el fondo del reactor en una depresión del piso del mismo en donde se acumula para su descarga posterior. La dinámica que existe dentro de este reactor favorece la formación de la fase rica en cobre aún antes de que todo el sulfuro de hierro de la mata se oxide a óxido ferroso. El proceso genera un flujo continuo de gases con alto porcentaje de  $\text{SO}_2$ , el cual es procesado posteriormente para producir ácido sulfúrico.

El cobre fundido y la escoria, son sangrados en forma intermitente. El cobre producido en este proceso, tiene un porcentaje de azufre que varía entre 1,5 a 2% S, que es más alta que la obtenida en los procesos tradicionales que generan el cobre blister. La escoria contiene un alto contenido de cobre del orden del 10 a 12%Cu y un 20 a 30% de magnetita. Estas escorias son tratadas mediante molienda y flotación, obteniéndose un concentrado de casi 50% de cobre y colas de 0.5%Cu. Este concentrado de las escorias es reciclado. Este proceso es muy flexible y permite obtener matas de alto grado (70 a 75%Cu), la cual es convertida a cobre blister en un reactor separado.

Los detalles de efectuar una hoja de balance de carga para este proceso son considerada el Ejemplo 2-8. El combustible usado fue petróleo Bunker C, quemado con aire.

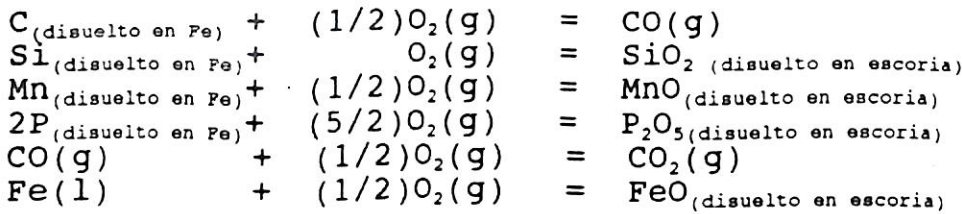
## 2.7 Operaciones en estado no estacionario: el proceso de oxígeno básico.

El proceso de oxígeno básico, convierte el arrabio del alto horno y la chatarra de hierro en aceros de bajo carbón a un costo bajo y con una alta velocidad de producción. El primer horno experimental en el cual se efectuó el proceso al oxígeno básico, fue construido en Linz, Austria, en 1949. En la ciudad de Donawitz, Austria, el proceso fue investigado en detalle y mejorado. Este proceso es conocido como el Proceso L-D en reconocimiento a su lugar de origen y desarrollo. Este proceso creció rápidamente, a expensas del proceso de horno de solera. Este proceso es muy flexible; es un proceso eficiente de producir acero sin considerar el tamaño del horno. Hoy, existen hornos de 400 tons. de capacidad, y se construyen otros de mayor capacidad todavía.

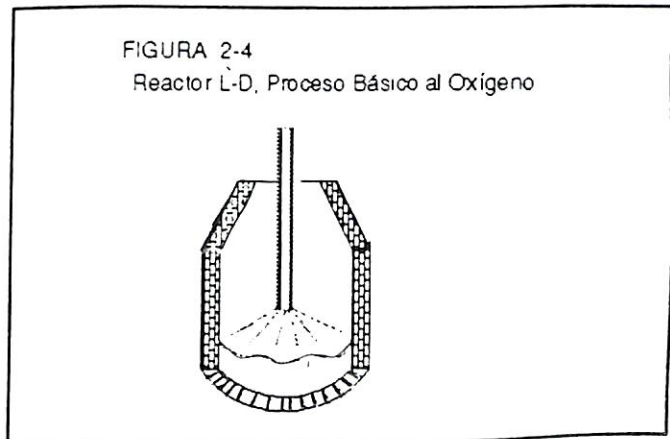
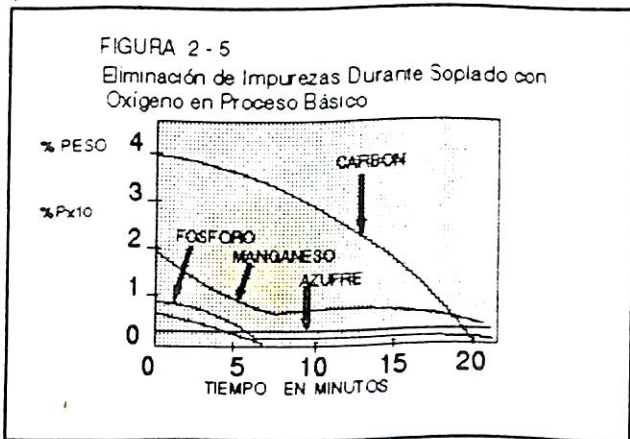
El proceso básico al oxígeno, es un proceso batch, y opera en estado no-estacionario. Se usa oxígeno puro para refinar el hierro líquido impuro. La oxidación de las impurezas presentes en el hierro líquido (C, Si, Mn, P, etc.), dan el calor necesario para realizar el proceso. En realidad el calor generado en este proceso es en exceso, permitiendo cargar algo de chatarra que se usa como carga fría y controlar la temperatura del proceso.

El proceso básico al oxígeno se efectúa en un reactor que tiene la forma de pera (ver FIGURA 2-4) y está recubierto interiormente con refractarios básicos de magnetita o dolomita. El

oxígeno, es insuflado a través de una lanza enfriada con agua. Existen hoy una gran variedad de diseños de esta lanza. La carga ocupa una porción pequeña del volumen total del reactor. La operación de carguío comienza con la adición de caliza. El metal líquido es luego adicionado al reactor y finalmente se adiciona al carga fría o chatarra. Después del carguío, el reactor es puesto en posición vertical y la lanza es bajada dentro del contenedor. La lanza se sitúa a 1 o 2 metros sobre el nivel del baño, entonces un flujo de alta velocidad de oxígeno es inyectado sobre la escoria que es despejada por este flujo gaseoso poniéndose en contacto con el baño metálico líquido. La rápida agitación que se produce en el baño hace que las reacciones químicas de refinación ocurran rápidamente. Esta operación llamada de refinación o soplado puede durar hasta 20 minutos. La remoción de impurezas durante la operación de soplado se muestra en la FIGURA 2-5. Las principales reacciones son las siguientes:



Los elementos están disueltos en el baño metálico líquido, y los óxidos están disueltos en la fase líquida escoria. En este proceso básico, no se elimina el azufre.



### Ejemplos Desarrollados

**Ejemplo 2-1.** La Pirita,  $FeS_2$ , es un mineral de hierro. Si la pirita tiene una pureza de 93,6% en peso, siendo el resto arcilla inerte, ¿calcule la cantidad de kilos de azufre que existen en una tonelada de esta pirita?. Si la pirita es completamente oxidada a  $Fe_2O_3$ , y  $SO_2$ , ¿cuales son las cantidades de estos productos por tonelada de pirita?.

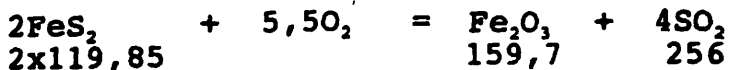


Consideraremos como base de cálculo, una tonelada de pirita impura.

masa de  $\text{FeS}_2$  mineral = 936 kg  
1g.mol de  $\text{FeS}_2$  contiene 2g.atomo de S  
peso molecular de  $\text{FeS}_2$  = 119,85  
119,85 kg de  $\text{FeS}_2$  contiene 2x32 kg de S

¿Cuanto azufre hay en 936 kg de  $\text{FeS}_2$ ? La cantidad de azufre presente en el mineral de pirita es de 500 kg.

La oxidación de la pirita puede ser representada por la siguiente reacción química:



cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  producido =  $(159,7 \times 936 / 2 \times 119,85) = 623,6$  kg

cantidad de  $\text{SO}_2$  producido =  $(256 \times 936 / 2 \times 119,85) = 999,6$  kg

**Ejemplo 2-2.** El hierro puede ser producido por la reducción de la wüstita,  $\text{Fe}_{0,94}\text{O}$ , con monóxido de carbón (CO):



Calcule el peso de wüstita requerida y el volumen de CO gas consumido para producir 1 ton. de hierro.

De la ecuación química se ve que para producir  $0,94 \times 55,85$  kg de Fe, se necesitan 68,499 kg de wüstita y 1 kg.mol de gas CO.

wüstita requerida =  $(68,499 \times 1000 / 0,94 \times 55,85) = 1304,415$  kg

1 kg.mol de CO gas ocupa 22,415 m<sup>3</sup> a STP.

el CO consumido =  $(22,415 \times 1000 / 0,94 \times 55,85) = 427$  m<sup>3</sup> a STP.

**Ejemplo 2-3.** Un alto horno de hierro produce 2400 ton. de arrabio por día. El análisis químico del arrabio dio el siguiente resultado: 92,9%Fe; 4%C; 1,38%Si; 0,9%P; 0,8%Mn; y 0,02%S. El mineral de hierro cargado en el horno contiene: 72,2% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 9,6% $\text{SiO}_2$ ; 7,8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 6,2% $\text{H}_2\text{O}$ ; 3,1%MnO; y 1,1% $\text{P}_2\text{O}_5$ . El carbón coque usado contiene: 89%C; 8% $\text{SiO}_2$ ; 2% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; y 1%FeS. El fundente caliza contiene 96,5% $\text{CaCO}_3$  y 3,5% $\text{SiO}_2$ . La velocidad de entrada de coque y caliza son de 1800 y 1200 tcn. por día respectivamente. Además, 98,5% de todo el hierro que entra al horno, forma el arrabio. Determine (1) la velocidad de entrada del mineral y (2) la velocidad de salida y la composición de la escoria. Suponga que la operación está en estado estacionario.

Para una operación en estado estacionario, la conservación de la masa nos da:

veloc. de entrada del comp. "i" = velo. de salida del comp. "i"

Para el hierro:

$$(\dot{W}_{\text{entrada}})(0,722)(111,7/159,7 + 18(55,85/87,85) = 2400(0,929/0,985)$$

luego:

$$(\dot{W}_{\text{entrada}}) = \text{velocidad de entrada de mineral de Fe} = 4462 \text{ ton/día}$$

Los constituyentes que forman la escoria son:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{SiO}_2$ . Todas las unidades están en toneladas por día.

Total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que entra al horno =  $4462(0,078) + 18(2) = 384$   
y todo queda en la escoria.

|   |   |                                    |
|---|---|------------------------------------|
| total de S que entra al horno                   | = | $18(32/87,85) = 6,55$              |
| azufre en el arrabio                            | = | $24(0,02) = 0,48$                  |
| azufre que queda en escoria                     | = | $6,07$                             |
| CaS en la escoria                               | = | $6,07(72/32) = 13,7$               |
| total CaO que entra al horno                    | = | $1200(0,965)(0,56) = 648,5$        |
| cantidad de CaO que pasa a CaS                  | = | $13,7(56/72) = 10,6$               |
| cantidad de Fe en escoria                       | = | $24(92,9)(1,5/98,5) = 34$          |
| cantidad de FeO en la escoria                   | = | $34(71,85/55,85) = 43,7$           |
| total de Mn que entra al horno                  | = | $4462(0,031)(54,94/70,94) = 107,2$ |
| cantidad de Mn en el arrabio                    | = | $24(0,8) = 19,2$                   |
| cantidad de MnO en la escoria                   | = | $88(70,94/54,94) = 113,6$          |
| total $\text{P}_2\text{O}_5$ que entra al horno | = | $44,62(1,1) = 49,1$                |
| total de P que entra al horno                   | = | $49,1(62/142) = 21,6$              |
| P que queda en el arrabio                       | = | $21,6$                             |

Así, nada de P queda en la escoria.

|  |   |  |
|--|---|--|
| total $\text{SiO}_2$ que entra al horno  | = | $44,62(9,6) + 18(8) + 12(3,5) = 614,4$ |
| Silicio en el arrabio                    | = | $24(1,38) = 33,1$                      |
| cantidad de $\text{SiO}_2$ reducida a Si | = | $33,1(60,1/28,1) = 70,8$               |
| cantidad $\text{SiO}_2$ en escoria       | = | $543,6$                                |
| velocidad de salida de escoria           | = | $1736,5 \text{ tons/día}$              |

Composición de la escoria: 22,12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 36,74%  $\text{CaO}$ , 0,79%  $\text{CaS}$ , 2,52%  $\text{FeO}$ , 6,53%  $\text{MnO}$ , y 31,3%  $\text{SiO}_2$ .

Ejemplo 2-4. La carga diaria de un alto horno de fierro consiste de 3600 tons de mineral de fierro hematita, 2000 tons de coque, y el suficiente fundente y caliza para producir una escoria de: 35%  $\text{SiO}_2$ . Mineral: 74,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 9,8%  $\text{SiO}_2$ , 0,9%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3,4%  $\text{MnO}_2$ , 4,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y 7,2%  $\text{H}_2\text{O}$ . Coque: 88% C, 8,5%  $\text{SiO}_2$ , 1,6%  $\text{FeS}$ , y 1,9%  $\text{H}_2\text{O}$ . Caliza: 97,6%  $\text{CaCO}_3$ , 0,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{SiO}_2$ , y 0,6%  $\text{H}_2\text{O}$ . Arrabio: 3,8% C. Todo el P

que entra queda en el arrabio, junto con un 40% del Mn y 15% del Si de la carga. Todo el S y 1,2% del Fe en la carga quedan en la escoria. La cantidad de viento (aire) por tonelada de coque cargado es de 3600m<sup>3</sup> medidos a 17°C y 1 atm. El viento es precalentado a una temperatura final de 771°C, y su contenido de vapor o humedad es de 5g/m<sup>3</sup>. Suponiendo condiciones de operación de estado estacionario, prepare (1) un balance de carga, y (2) encuentre la composición del arrabio, la escoria y los gases salientes. En los siguientes cálculos, todos los pesos están en unidades de toneladas, y todos los porcentajes, son porcentajes en peso, excepto donde se indique algo diferente.

Para operación en estado estacionario, se utiliza la ecuación (2-7). En otras palabras:

$$\begin{aligned}
 \text{velocidad de entrada de Fe} &= \text{velocidad de salida de Fe} \\
 \text{Fe en el mineral Hematita} &= 3600(0,744)(111,7/159,7) \\
 &= 2678(111,7/159,7) = 1872 \\
 \text{Fe como FeS en el coque} &= 32(55,85/87,85) = 20,3 \\
 \text{Fe total que entra al horno} &= 1872 + 20,3 = 1892,3
 \end{aligned}$$

Del total de Fe, un 1,2% se pierde en la escoria como FeO.

$$\begin{aligned}
 \text{cantidad de Fe en escoria} &= 1,2(18,923) = 22,7 \\
 \text{cantidad de FeO en escoria} &= 22,7(71,85/55,85) = 29,2 \\
 \text{cantidad de Fe en el arrabio} &= 1869,6 \\
 \text{total de P que entra al horno} &= 32,4(62/142) = 14,2
 \end{aligned}$$

El P no se va a la escoria.

$$\begin{aligned}
 \text{cantidad de P en arrabio} &= 14,2 \\
 \text{Mn total que entra al horno} &= 122,4(54,94/86,94) = 77,4 \\
 \text{Del total de Mn, 40\% entra al arrabio.} & \\
 \text{Mn que entra al arrabio} &= 77,4(0,4) = 31 \\
 \text{Mn que pasa a la escoria} &= 46,4 \\
 \text{MnO en la escoria} &= 46,4(70,94/54,94) = 59,9
 \end{aligned}$$

La cantidad de fundente usado, se calcula como sigue.  $G_1$ , en toneladas por día, denota la velocidad de fundente que se carga al horno.

$$\begin{aligned}
 \text{total de SiO}_2 \text{ que entra al horno} &= 523 + 0,01G_1 \\
 \text{total de Si que entra al horno} &= (523 + 0,01G_1)(28,1/60,1)
 \end{aligned}$$

De este Si, 85% entra a la escoria como SiO<sub>2</sub>.

$$\text{cantidad de SiO}_2 \text{ que va a la escoria} = 444,5 + 0,0085G_1$$

Los demás componentes en la escoria, además de SiO<sub>2</sub>, son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, CaS, FeO, y MnO.

$$\text{total de CaO que entra al horno} = G_1(0,976)(0,56) = 0,5466G_1$$

De este CaO, una pequeña porción es convertido a CaS.

total de S que entra al horno =  $32(32/87,85) = 11,7$

Nada de este S entra al arrabio y todo es convertido a CaS.

cantidad de CaS que va a la escoria =  $11,7(72/32) = 26,3$

cantidad de CaO convertida a CaS =  $26,3(56/72) = 20,5$

cantidad de CaO que va a la escoria =  $0,5466G_1 - 20,5$

cantidad de  $Al_2O_3$  en escoria =  $154,8 + 0,008G_1$

cantidad de escoria formada =  $Al_2O_3 + CaO + CaS + FeO + MnO + SiO_2$

cantidad total de escoria =  $694,2 + 0,5631G_1$

Debido a que el  $SiO_2$  constituye el 355 de la escoria, tenemos

$444,5 + 0,0085G_1 = 0,35(694,2 + 0,5631G_1)$

$G_1 =$  velocidad de entrada de fundente = 1070

cantidad de CaO en escoria = 564,0

cantidad de  $SiO_2$  en escoria = 453,6

cantidad de  $SiO_2$  reducida a Si = 80,1

cantidad de Si en arrabio =  $80,1(28,1/60,1) = 37,4$

cantidad de  $Al_2O_3$  en escoria = 163,4

cantidad de Ca en CaS =  $20,5(40/56) = 14,6$

cantidad de O liberado en conversión de CaO a CaS =  $14,6(16/40) = 5,8$

Ahora calculamos la cantidad de C que entra la arrabio y la denotamos por q:

masa total del arrabio =  $1952,2 + q$

$q = 0,038(1952,2 + q)$

Solucionando q encontramos:

$q =$  cantidad de C que entra al arrabio = 77,1

Cálculo de viento (aire)

cantidad total de viento =  $3600(2000) = 7,2 \times 10^6 \text{ m}^3$

volumen de viento precalentado =  $(7,2 \times 10^6)(1044/290) = 25,92 \times 10^6 \text{ m}^3$

contenido de vapor =  $(25,92 \times 10^6)(5 \times 10^{-6}) = 129,6 \text{ tons}$

En 1 m<sup>3</sup> de aire precalentado:

masa de agua = 5 g,  $n_{\text{agua}} = (5/18) \text{ g.mol}$ ,  $V = 1000 \text{ lt}$ .

Para comportamiento ideal del vapor de agua,  $P_{\text{agua}}V = n_{\text{agua}}RT$ , donde  $T = 1044^\circ\text{K}$

$P_{\text{agua}} = (5/18)(0,08206)(1044/1000) = 0,0238 \text{ atm} = 18,1 \text{ mm de Hg}$

Aire seco contiene 21 mol% de  $O_2$ , 78 mol%  $N_2$ , y 1 mol% de Ar. Por ello,

$P_{\text{oxígeno}} = (760 - 18,1)(0,21) = 155,8 \text{ mm de Hg}$ ;  $P_{\text{nitrógeno}} = 578,7 \text{ mm}$ ;

$P_{\text{Argón}} = 7,4 \text{ mm}$

Usando la ecuación de gas ideal encontramos que :

$n_{\text{oxígeno}} = 2,392 \text{ g.mol}$ ,  $n_{\text{nitrógeno}} = 8,884 \text{ g.mol}$ ,  $n_{\text{argón}} = 0,114 \text{ g.mol}$   
 En el viento (aire) precalentado:  
 kilos mol de  $\text{O}_2 = (25,92 \times 10^6)(2,392 \times 10^{-3}) = 62,07 \times 10^3$   
 kilos mol de  $\text{N}_2 = (25,92 \times 10^6)(8,884 \times 10^{-3}) = 23,04 \times 10^4$   
 kilos mol de  $\text{Ar} = (25,92 \times 10^6)(0,114 \times 10^{-3}) = 2,954 \times 10^3$   
 masa de oxígeno en el viento  $= (62,07 \times 32) = 1986 \text{ tons}$ .  
 masa de nitrógeno y argón en el viento  $= 6571 \text{ tons}$   
 masa de humedad en el viento (incluyendo el vapor)  $= 8686,6 \text{ tons}$

**Oxígeno de los sólidos en la carga:**

oxígeno que entra como  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2678(48/159,7) = 804,6$   
 oxígeno fijado al  $\text{FeO}$  de la escoria  $= 29,2(16/71,85) = 6,5$   
 oxígeno del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que escapa en gases  $= 798,1$   
 oxígeno del  $\text{P}_2\text{O}_5$  que escapa en gases  $= 32,4(80/142) = 18,3$   
 oxígeno que entra como  $\text{MnO}_2 = 122,4(32/86,94) = 45,1$   
 oxígeno fijado al  $\text{MnO}$  de la escoria  $= 59,9(16/70,94) = 13,5$   
 cantidad de  $\text{SiO}_2$  reducida a  $\text{Si} = 80,1$   
 oxígeno del  $\text{SiO}_2$  reducido que va a los gases  $= 80,1(32/60,1) = 42,6$   
 oxígeno de la conversión  $\text{CaO} \rightarrow \text{CaS}$  que va a gases  $= 5,8$

**Oxígeno de los gases alimentados al horno:**

oxígeno del vapor de agua en el viento  $= 129,6(16/18) = 115,2 \text{ tons}$

**Combustión de carbón en las toberas:**

cantidad de carbón cargado dentro del horno  $= 1760$   
 cantidad de carbón que va al arrabio  $= 77,1$   
 masa de carbón quemado en las toberas  $= 1682,9$   
 masa de oxígeno disponible para la combustión  $= 2997,6$

\* El Argón se incluye en el nitrógeno.

La combustión de coque produce  $\text{CO}$  gas, parte del cual se oxida a  $\text{CO}_2$  gas.

masa de  $\text{O}_2$  para la conversión de  $\text{C} \rightarrow \text{CO} = 1682,9(16/12) = 2243,9$  ✓  
 masa de  $\text{O}_2$  en exceso al requerido para formar  $\text{CO} = 753,7 \text{ tons}$  ✓  
 masa de  $\text{CO}$  formada en las toberas  $= 3926,8 \text{ tons}$  ✓  
 masa de  $\text{CO}$  oxidado a  $\text{CO}_2 = 753,7(28/16) = 1319$   
 cantidad neta de  $\text{CO}$  formado  $= 3926,8 - 1319 = 2607,8$  ✓  
 cantidad de  $\text{CO}_2$  formado por oxidación del  $\text{CO} = 2072,7$   
 cantidad de  $\text{CO}_2$  por la calcinación de  $\text{CaCO}_3 = 1044,3(44/100) = 460,1$   
 cantidad de  $\text{CO}_2$  neto formado  $= 2532,8$   
 cantidad neta de  $\text{H}_2$  formado  $= 129,6 - 115,2 = 14,4$   
 cantidad neta de vapor de agua en gases superiores  $= 303,6$   
 cantidad neta de  $\text{N}_2$  en los gases superiores  $= 6571$

**Conversión de estas masa en kilos moles:**

kilos moles de  $\text{CO}$  gas  $= (2607,8/28)(10^3) = 93,13 \times 10^3$   
 kilos moles de  $\text{CO}_2$  gas  $= (2532,8/44)(10^3) = 57,55 \times 10^3$   
 kilos moles de  $\text{H}_2$  gas  $= (14,4/2)(10^3) = 7,20 \times 10^3$   
 kilos moles de agua vapor  $= 8303,6/18(10^3) = 16,97 \times 10^3$   
 kilos moles de  $\text{N}_2 = (6571/28)(10^3) = 234,7 \times 10^3$

El balance de la carga completa está dado en la Tabla 2-3. Las composiciones del arrabio, escoria, y los gases (del alto horno) superiores son calculados como sigue:

TABLA 2-3  
BALANCE DE LA CARGA EN (TONS/DIA)

| ENTRADA   | SALIDA DE LIQUIDOS   |   | SALIDA DE GASES  |
|---|--|---|--|
|   | ARRABIO  | ESCORIA   |  |
| <b>SOLIDOS</b><br><br><b>MINERAL: 3600</b><br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2678<br>SiO <sub>2</sub> 353<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 32,4<br>MnO <sub>2</sub> 122,4<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 154,8<br>H <sub>2</sub> O 259,2<br><br><b>COQUE: 2000</b><br>C 1760<br>SiO <sub>2</sub> 170<br>FeS 32<br>H <sub>2</sub> O 38<br><br><b>FUNDENTE: 1070</b><br>CaCO <sub>3</sub> 1044,3<br><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8,6<br>SiO <sub>2</sub> 10,7<br>H <sub>2</sub> O 6,4<br><br><b>GASES</b><br><b>VIENTO: 8686,6</b><br>O 1986<br>N 6571<br>H <sub>2</sub> O 129,6 | Fe 1849,3<br>Si 37,4<br>P 14,2<br>Mn 31,0<br><br>C 77,1<br>Fe 20,3 | FeO 29,2<br>SiO <sub>2</sub> 272,9<br><br>MnO 59,9<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 154,8<br><br>SiO <sub>2</sub> 170<br>S 11,7<br><br>CaO 564,0; Ca<br>como CaS 14,6<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8,6<br>SiO <sub>2</sub> 10,7 | O 798,1<br>O 42,6<br>O 18,3<br>O 31,6<br><br>H <sub>2</sub> O 259,2<br><br>C 1682,9<br><br>H <sub>2</sub> O 38<br><br>CO <sub>2</sub> 460,1; O<br>del CaO 5,8<br><br>H <sub>2</sub> O 6,4<br><br>O 1986<br>N 6571<br>H 14,4; O 115,2 |

| ARRABIO (%PESO)    | ESCORIA (%PESO)                               | GAS SALIDA (%VOL.)       |
|--------------------|---|--------------------------|
| Fe 1869,6 (92,15%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 163,4 (12,61%) | CO (22,74%)              |
| C 77,1 (3,80%)     | CaO 564,0 (43,51%)                            | CO <sub>2</sub> (14,06%) |
| Mn 31,0 (1,51%)    | CaS 26,3 (2,03%)                              | H <sub>2</sub> (1,76%)   |
| P 14,2 (0,70%)     | FeO 29,2 (2,25%)                              | H <sub>2</sub> O (4,12%) |
| Si 37,4 (1,84%)    | MnO 59,9 (4,62%)                              | N <sub>2</sub> (57,32%)  |
|                    | SiO <sub>2</sub> 453,6 (35,00%)               |                          |

**Ejemplo 2-5.** La carga diaria de un alto horno consiste de lo siguiente. Todos los porcentajes están en peso.

**PELETS:** 2400 tons

86%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9%SiO<sub>2</sub>, 0,6%CaO, 0,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,4%FeO, 0,4%MgO, 0,25%MnO,  
0,04%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,01%FeS, 2,8%H<sub>2</sub>O

**SINTERIZADO:** 2400 tons

66%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14%FeO, 8,5%SiO<sub>2</sub>, 6%CaO, 2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%MgO, 0,75%MnO, 0,1%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
0,05%FeS, 1,6%H<sub>2</sub>O

**FUNDENTE:**

**Caliza:** 375 tons

96,5%CaCO<sub>3</sub>, 1,8%MgCO<sub>3</sub>, 0,7%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5%SiO<sub>2</sub>

**DOLOMITA:** 375 tons

54,6%CaCO<sub>3</sub>, 43,8%MgCO<sub>3</sub>, 0,6%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5%SiO<sub>2</sub>, 0,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**COMBUSTIBLE:**

**COQUE:** 1875 tons

87%C, 3,5%SiO<sub>2</sub>, 2,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,5%FeS, 0,4%CaO, 0,1%MgO, 5%H<sub>2</sub>O

La cantidad de viento insuflado a través de las toberas fue de 5,85x10<sup>6</sup>m<sup>3</sup>/día, medido a 37°C y 1 atm. El contenido de humedad es de 30 gr/m<sup>3</sup> de viento no precalentado. Las partículas sólidas llevadas por los gases ascendentes, fueron recuperados en los recuperadores de partículas siendo esta cantidad igual a 65 ton/día y su composición dada por:

60%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18,5%C, 8,5%CaCO<sub>3</sub>, 8%SiO<sub>2</sub>, 3,5%MgCO<sub>3</sub>, 1,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Todo el P cargado, la mitad del Mn, un séptimo de Si y un décimo del S cargado entran al arrabio, el cual contienen 93,5%Fe. Sponga que nada de hierro se perdió en la escoria. También que la operación del Alto Horno se hace en estado estacionario. (1) Prepare un balance de la carga. (2) Encuentre las cantidades y composiciones del arrabio, escoria, y gases de salida. (3) Encuentre la fracción de carbón del coque quemado en la zona de toberas.

**Balance de masa para el fierro (tons/día):**

entrada como pelets=  $2064(111,7/159,7) + 9,6(55,85/71,85) +$   
 $+ (0,24(55,85/87,85)) = 1450,9$   
entrada como sinterizado=  $1584(111,7/159,7) + 336(55,85/71,85) +$   
 $+ 1,2(55,85/87,85) = 1369,9$   
entrada con fundentes=  $4,9(111,7/159,7) = 3,4$   
entrada con el coque =  $28,2(55,85/87,85) = 17,9$   
salida con el polvo=  $39(111,7/159,7) = 27,3$   
salida con el arrabio= 2814,8  
cantidad de arrabio=  $2814,8/0,935 = 3010$

**Balance para el Fósforo (tons/día):**

entrada con pelets=  $0,96(62/142) = 0,42$   
entrada con sinterizado=  $2,4(62/142) = 1,10$   
salida con arrabio= 1,52

**Balance para el Mn (tons/día):**

entrada con pelets=  $6(54,94/70,94) = 4,6$   
entrada con sinterizado=  $18(54,94/70,94) = 14$   
entrada total de Mn = 18,6  
cantidad de Mn que entra al arrabio= 9,3  
cantidad de MnO en escoria =  $9,3(70,94/54,94) = 12$

**Balance para Si (tons/día):**

Sílice que entra con pelets=  $2400(9/100) = 216$   
sílice que entra con el sinterizado =  $2400(8,5/100) = 204$   
sílice que entra con fundente=  $375(1/100) = 3,7$   
total sílice que entra al horno= 489,4  
cantidad de Si en arrabio=  $(1/7)(489,4)(28,1/60,1) = 32,9$   
cantidad de sílice que va en los polvos=  $65(8/100) = 5,2$   
cantidad de sílice en escoria= 413,7

**Balance para S (tons/día):**

entrada con pelets=  $0,24(32/87,85) = 0,09$   
entrada con sinterizado=  $1,2(32/87,85) = 0,44$   
entrada con coque=  $28,2((32/87,85)) = 10,25$   
salida con arrabio= 1,08  
S que entra escoria como CaS= 9,7

**Balance para C (tons/día):**

entrada con coque= 1631  
salida de C con polvo=  $65(18,5/100) = 12$   
salida con arrabio=  $3010 - (Fe+P+Mn+Si+S) = 150,5$   
salida de C con gases= 1468,5

### Balance para Oxígeno (tons/día):

entrada con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de pellets =  $(2064-39)(48/159,7) = 609$   
entrada con  $\text{FeO}$  de pellets =  $9,6(16/71,85) = 2,1$   
salida con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del sinterizado =  $1584(48/159,7) = 476$   
salida con  $\text{FeO}$  del sinterizado =  $336(16/71,85) = 75$   
salida por reducción de sílice =  $32,9(32/28,1) = 37,5$   
salida por reducción de  $\text{MnO}$  =  $9,3(16/54,94) = 2,8$   
salida por reducción del  $\text{P}_2\text{O}_5$  =  $1,52(80/62) = 1,8$   
salida por conversión de  $\text{CaO} \rightarrow \text{CaS}$  =  $9,7816/32 = 4,8$   
entrada total de  $\text{O}_2$  desde los sólidos = 1210,5 tons/día

### Cálculo diario del viento :

volumen de viento húmedo =  $5,85 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{día}$   
masa de humedad en el viento =  $(5,85 \times 10^6)(30 \times 10^6) = 175,5 \text{ tons}$   
volumen de 1 kilo.mol de agua vapor a STP =  $22,4 \text{ m}^3$   
volumen de 175,5 tons de humedad a  $37^\circ\text{C}$  =  $(175,5 \times 10^3)(25,43/18)$   
 $= 0,248 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{día}$   
volumen de viento seco a STP =  $(5,602 \times 10^6)(273/310) = 4,934 \times 10^6 \text{ m}^3$

A STP,  $1 \text{ m}^3$  de aire seco pesa 1,293 kg

masa de viento (aire) seco =  $1,293(4934) = 6380 \text{ tons}$   
masa de oxígeno en el viento seco =  $0,232(6380) = 1480 \text{ tons}$   
masa de nitrógeno en el viento seco =  $0,768(6380) = 4900 \text{ tons}$   
masa de viento húmedo =  $6380 + 175,5 = 6555,5 \text{ tons}$

Coque reacciona con el vapor de agua del viento.

oxígeno del agua vapor del viento =  $175,5(16/18) = 156 \text{ tons}$   
hidrógeno del vapor de agua del viento =  $175,5(2/18) = 19,5 \text{ tons}$   
entrada de  $\text{O}_2$  con viento húmedo =  $1480 + 156 = 1636 \text{ tons}$   
entrada total de oxígeno =  $1636 + 1210,5 = 2846,5 \text{ tons}$

oxígeno requerido en combustión de  $\text{C} \rightarrow \text{CO}$  =  $1468,5(16/12) = 1958 \text{ tons}$   
exceso de oxígeno sobre el necesario en combustión = 888,5 tons  
cantidad de CO obtenido por combustión en toberas = 3426,5 tons

El exceso de  $\text{O}_2$  oxida algo del CO a  $\text{CO}_2$ .

cantidad de CO oxidado a  $\text{CO}_2$  =  $888,5(28/16) = 1555 \text{ tons}$   
cantidad de CO que queda = 1871,5 tons  
cantidad de  $\text{CO}_2$  producida por oxidación = 2443,5 tons  
cantidad de  $\text{CO}_2$  liberada por descomposición de sólidos = 335,1 tons  
cantidad total de  $\text{CO}_2$  producido = 2778,6 tons  
El balance de la carga es mostrado en la TABLA 2-4. Las siguientes son las cantidades y composiciones del arrabio, escoria y los gases salientes:



TABLA 2-4  
BALANCE DE LA CARGA EN TONS/DIA

| ENTRADA  | SALIDA DE SOLIDOS  | SALIDA DE LIQUIDOS   |   | SALIDA DE GASES  |
|--|--|--|---|--|
|  |  | ARRABIO  | ESCORIA   |  |
| <b>SOLIDOS</b><br>PELETS: 2400<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2064<br>SiO <sub>2</sub> 216<br>CaO 14,4<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12<br>FeO 9,6<br>MgO 9,6<br>MnO 6,0<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,96<br>FeS 0,24<br>H <sub>2</sub> O 67,2 | POLVO: 65<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 39<br>SiO <sub>2</sub> 5,2<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,0 | Fe 1416<br>Si 32,9<br>Fe 7,5<br>Mn 4,6<br>P 0,42<br>Fe 0,15;<br>S 0,09 | SiO <sub>2</sub> 140,4<br>CaO 14,4<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11<br>MgO 9,6                                | O 609<br>O 37,5<br>O 2,1<br>O 1,4<br>O 0,54<br>H <sub>2</sub> O 67,2     |
| <b>SINTERIZADO</b><br>2400<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1584<br>FeO 336<br>SiO <sub>2</sub> 204<br>CaO 144<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 48<br>MgO 24<br>MnO 18<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2,4<br>FeS 1,2<br>H <sub>2</sub> O 38,4          |  | Fe 1108<br>Fe 261<br>Mn 4,7<br>P 1,1<br>Fe 0,76;<br>S 0,44             | SiO <sub>2</sub> 204<br>Ca como<br>CaS 12,1<br>CaO 127,1<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 48<br>MgO 24<br>MnO 12 | O 476<br>O 75<br>O de CaO 4,8<br>O 1,4<br>O 1,3<br>H <sub>2</sub> O 38,4 |
| <b>FUNDENTES</b><br>CALIZA: 375<br>CaCO <sub>3</sub> 362<br>MgCO <sub>3</sub> 6,8<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,6<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8<br>SiO <sub>2</sub> 1,8  | CaCO <sub>3</sub> 5,5<br>MgCO <sub>3</sub> 2,3   | Fe 1,8   | CaO 199,6<br>MgO 2,2<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8<br>SiO <sub>2</sub> 1,8                                | CO <sub>2</sub> 156,9<br>CO <sub>2</sub> 2,3<br>O 0,9                    |
| <b>DOLOMITA:</b><br>375<br>CaCO <sub>3</sub> 204,7<br>MgCO <sub>3</sub> 164,4<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,3<br>SiO <sub>2</sub> 1,8<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8  |  | Fe 1,6   | CaO 114,7<br>MgO 78,5<br>SiO <sub>2</sub> 1,8<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8                               | CO <sub>2</sub> 90<br>CO <sub>2</sub> 85,9<br>O 0,7                      |



TABLA 2-4  
BALANCE DE LA CARGA EN TONS/DIA

| ENTRADA   | SALIDA DE SOLIDOS  | SALIDA DE LIQUIDOS   |   | SALIDA DE GASES  |
|---|--|--|---|--|
|   |  | ARRABIO  | ESCORIA   |  |
| SOLIDOS<br>PELETS: 2400<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2064<br>SiO <sub>2</sub> 216<br>CaO 14,4<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12<br>FeO 9,6<br>MgO 9,6<br>MnO 6,0<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,96<br>FeS 0,24<br>H <sub>2</sub> O 67,2 | POLVO: 65<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 39<br>SiO <sub>2</sub> 5,2<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,0 | Fe 1416<br>Si 32,9<br>Fe 7,5<br>Mn 4,6<br>P 0,42<br>Fe 0,15;<br>S 0,09 | SiO <sub>2</sub> 140,4<br>CaO 14,4<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11<br>MgO 9,6                                | O 609<br>O 37,5<br>O 2,1<br>O 1,4<br>O 0,54<br>H <sub>2</sub> O 67,2     |
| SINTERIZADO<br>2400<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1584<br>FeO 336<br>SiO <sub>2</sub> 204<br>CaO 144<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 48<br>MgO 24<br>MnO 18<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2,4<br>FeS 1,2<br>H <sub>2</sub> O 38,4          |  | Fe 1108<br>Fe 261<br>Mn 4,7<br>P 1,1<br>Fe 0,76;<br>S 0,44             | SiO <sub>2</sub> 204<br>Ca como<br>CaS 12,1<br>CaO 127,1<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 48<br>MgO 24<br>MnO 12 | O 476<br>O 75<br>O de CaO 4,8<br>O 1,4<br>O 1,3<br>H <sub>2</sub> O 38,4 |
| FUNDENTES<br>CALIZA: 375<br>CaCO <sub>3</sub> 362<br>MgCO <sub>3</sub> 6,8<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,6<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8<br>SiO <sub>2</sub> 1,8  | CaCO <sub>3</sub> 5,5<br>MgCO <sub>3</sub> 2,3   | Fe 1,8   | CaO 199,6<br>MgO 2,2<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8<br>SiO <sub>2</sub> 1,8                                | CO <sub>2</sub> 156,9<br>CO <sub>2</sub> 2,3<br>O 0,9                    |
| DOLOMITA:<br>375<br>CaCO <sub>3</sub> 204,7<br>MgCO <sub>3</sub> 164,4<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,3<br>SiO <sub>2</sub> 1,8<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8  |  | Fe 1,6   | CaO 114,7<br>MgO 78,5<br>SiO <sub>2</sub> 1,8<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8                               | CO <sub>2</sub> 90<br>CO <sub>2</sub> 85,9<br>O 0,7                      |

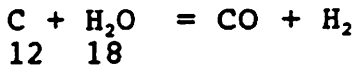
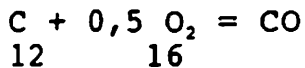
**TABLA 2-4**  
**(CONTINUACION)**

| ENTRADA   | SALIDA DE SOLIDOS | SALIDA DE LIQUIDOS               |   | SALIDA DE GASES   |
|---|-------------------|----------------------------------|---|---|
|   |                   | ARRABIO                          | ESCORIA   |   |
| COQUE:1875<br>C 1631<br>SiO <sub>2</sub> 65,7<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 46,9<br>FeS 28,2<br><br>CaO 7,5<br>MgO 1,9<br>H <sub>2</sub> O 93,8<br><br>GASES<br>VIENTO:<br>6555,5<br>O 1480<br>N 4900<br>H <sub>2</sub> O 175,5 | C 12              | C 150,5<br><br>Fe 17,9<br>S 0,55 | SiO <sub>2</sub> 65,7<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 46,9<br>S como<br>CaS 9,7<br>CaO 7,5<br>MgO 1,9 | C 1468,5<br><br><br><br><br>H <sub>2</sub> O 93,8<br><br><br>O 1480<br>N 4900<br>O 156;<br>H 19,5 |

| ARRABIO (3010 TONS/DIA) |        |        | ESCORIA (1136,5 TONS/DIA)      |       |        |
|-------------------------|--------|--------|--------------------------------|-------|--------|
| Fe                      | 2814,8 | 93,50% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 109,5 | 9,63%  |
| C                       | 150,5  | 5,00%  | CaO                            | 463,3 | 40,76% |
| Si                      | 32,9   | 1,09%  | CaS                            | 21,8  | 1,92%  |
| Mn                      | 9,3    | 0,30%  | MgO                            | 116,2 | 10,23% |
| P                       | 1,52   | 0,05%  | MnO                            | 12,0  | 1,06%  |
| S                       | 1,08   | 0,035% | SiO <sub>2</sub>               | 413,7 | 36,40% |

| SALIDA GASES<br>(9769 TONS/DIA) |        | KILOGRAMO-MOL | VOLUMEN EN % |       |
|---------------------------------|--------|---------------|--------------|-------|
| CO                              | 1871,5 | 19,16%        | 66840        | 20,52 |
| CO <sub>2</sub>                 | 2778,6 | 28,44%        | 63150        | 19,38 |
| H <sub>2</sub>                  | 19,5   | 0,20%         | 9750         | 3,00  |
| H <sub>2</sub> O                | 199,4  | 2,04%         | 11080        | 3,40  |
| N <sub>2</sub>                  | 4900,0 | 50,16%        | 175000       | 53,70 |

Para determinar la fracción de carbón en el coque que se quema en las toberas, se debe considerar que el consumo de carbón allí, procede de acuerdo con las siguientes reacciones químicas:



C que reacciona con el O<sub>2</sub> del viento =  $1480(12/16) = 1110 \text{ tons/día}$   
 C que reacciona con H<sub>2</sub>O del viento =  $175,5(12/18) = 117,0 \text{ tons/día}$   
 C total en coque =  $1631 \text{ tons/día}$   
 Fracción de C quemado en toberas =  $1227,0/1631 = 0,7520$

**Ejemplo 2-6** En la Fundición de cobre de Kennecott en Utna, la carga diaria del horno de rebervero consiste de 800 tons de concentrado, 50 tons de precipitado, 22 tons de polvo, 35 tons de caliza, y 420 tons de escoria de convertidor. La composición parcial de los materiales de la carga y de la escoria de rebervero producida en la operación están dadas en la TABLA 2-5. La mata producida contiene 41% de Cu, 25% S, y 31% Fe. El horno es calentado con gas natural como combustible inyectado a 5525 m<sup>3</sup>/hr, medidos a 21°C y a 762 mm de Hg. El análisis del gas en volumen da: 88% CH<sub>4</sub>, 4% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 3% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, y 5% H<sub>2</sub>, el cual fue quemado con aire con un 8% en volumen de exceso sobre la cantidad teórica requerida. (1) Encuentre las cantidades de mata y escoria producida en el horno de rebervero. (2) ¿Cual fracción del azufre en la carga fue oxidado en la operación de fusión?. (3) Prepare un balance de carga para el horno con respecto a: Cu, Fe, S, SiO<sub>2</sub>, CaO, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (4) Determine la cantidad y composición de los gases de salida. Se supone operación en estado estacionario. Todos los pesos están en tons. Supongamos que u y v son las cantidades de mata y escoria producidas en el horno de rebervero respectivamente.

#### Balance de masa diaria para el cobre

Cu en concentrado =  $880(0,259) = 227,92$   
 Cu en el precipitado =  $50(0,795) = 39,75$   
 Cu en los polvos =  $22(0,355) = 7,81$   
 Cu en escoria de convertidor =  $420(0,045) = 18,90$   
 Cu total que entra al horno =  $294,38$   
 Cu en la mata =  $u(0,41) = 0,41u$   
 Cu en escoria de rebervero =  $v(0,004) = 0,004v$   
 Por ello,  $0,41u + 0,004v = 294,38 \dots \dots (1)$

#### Balance de masa diaria para el hierro

Fe en el concentrado =  $880(0,221) = 194,48$   
 Fe en el precipitado =  $50(0,011) = 0,55$   
 Fe en los polvos =  $22(0,163) = 3,59$   
 Fe en escoria de convertidor =  $420(0,473) = 198,66$   
 Fe total que entra al horno =  $397,28$

**TABLA 2-5**  
**COMPOSICION DE MATERIALES**

|                  | Cu    | Fe    | S     | H <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------|-------|-------|-------|------------------|------------------|-------|--------------------------------|
| COMPONENTES      | %peso | %peso | %peso | %peso            | %peso            | %peso | %peso                          |
| CONCENTRADO      | 25,9  | 22,1  | 27,5  | 11,4             | 6,6              | 0,3   | 1,9                            |
| PRECIPITADO      | 79,5  | 1,1   | 1,1   | 17,2             | 1,1              |       |                                |
| POLVOS           | 35,5  | 16,3  | 10,9  |                  | 29,0             | 6,5   | 1,8                            |
| CALIZA           |       |       |       |                  | 6,7              | 52,3  |                                |
| ESCORIA CONVERT. | 4,5   | 47,3  | 2,7   |                  | 26,4             | 1,9   | 1,7                            |
| ESCORIA REVERBE. | 0,4   | 38,2  | 1,0   |                  | 37,1             | 5,8   | 4,6                            |

Fe en la mata =  $u(0,31) = 0,31u$   
 Fe en escoria de reverbero =  $v(0,382) = 0,382v$   
 Fe total que sale del horno =  $0,31u + 0,382v = 397,28 \dots (2)$

Solucionando ecuaciones (1) y (2), encontramos que:  
 $u = 713,5$ , y  $v = 461$

cantidad de mata producida = 713,5 tons  
 cantidad de escoria de reverbero producida = 461 tons

#### Balance de masa diaria para azufre

S en el concentrado =  $880(0,275) = 242,00$   
 S en el precipitado =  $50(0,011) = 0,55$   
 S en los polvos =  $22(0,109) = 2,40$   
 S en escoria de convertidor =  $420(0,027) = 11,34$   
 S total que entra al horno = 256,29  
 S en la mata =  $713,5(0,25) = 178,38$   
 S en la escoria de reverbero =  $461(0,01) = 4,61$   
 S oxidado a SO<sub>2</sub> =  $256,29 - 182,99 = 73,3$   
 Fracción de S oxidada en la fusión =  $73,3/256,29 = 0,286$

#### Balance de masa diaria para sílice

SiO<sub>2</sub> para el concentrado =  $880(0,066) = 58,08$   
 SiO<sub>2</sub> en precipitado =  $50(0,011) = 0,55$   
 SiO<sub>2</sub> en el polvo =  $22(0,29) = 6,38$   
 SiO<sub>2</sub> en la caliza =  $35(0,067) = 2,35$   
~~SiO<sub>2</sub> en escoria de convertidor =  $420(0,371) = 171,03$~~   
 SiO<sub>2</sub> en la mata =  $178,24 - 171,03 = 7,21$   
 %SiO<sub>2</sub> en la mata =  $7,21/7,135 = 1,01\%$

### Balance diario para caliza

$\text{CaO}$  en concentrado =  $880(0,003) = 2,64$   
 $\text{CaO}$  en polvo =  $22(0,065) = 1,43$   
 $\text{CaO}$  en caliza =  $35(0,523) = 18,31$   
 $\text{CaO}$  en escoria de convertidor =  $420(0,019) = 7,98$   
 $\text{CaO}$  total que entra al horno =  $30,36$   
 $\text{CaO}$  en escoria de reverbero =  $461(0,058) = 26,74$   
 $\text{CaO}$  en la mata =  $30,36 - 26,74 = 3,62$   
 $\% \text{CaO}$  en la mata =  $3,62/7,135 = 0,51\%$

### Balance diario para alúmina

$\text{Al}_2\text{O}_3$  en concentrado =  $380(0,019) = 16,72$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  en polvos =  $22(0,018) = 0,40$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  en escoria de convertidor =  $420(0,017) = 7,14$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  total que entra al horno =  $24,26$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  en escoria de reverbero =  $461(0,046) = 21,21$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  con la mata =  $24,26 - 21,21 = 3,05$   
 $\% \text{Al}_2\text{O}_3$  en la mata =  $3,05/7,135 = 0,43\%$

///  
**TABLA 2-6**  
**BALANCE DE LA CARGA EN TONS/DIA**

|                         | ENTRADA DE MATERIALES |             |        |             |         | SALIDA DE |         |
|-------------------------|-----------------------|-------------|--------|-------------|---------|-----------|---------|
|                         | CONCENTRADO           | PRECIPITADO | POLVOS | CONVERTIDOR |         | REVERBERO |         |
|                         |                       |             |        | CALIZA      | ESCORIA | MATA      | ESCORIA |
| Cu                      | 227,92                | 39,75       | 7,81   |             | 18,90   | 292,54    | 1,84    |
| Fe                      | 194,48                | 0,55        | 3,59   |             | 198,66  | 221,19    | 176,09  |
| S                       | 242,00                | 0,55        | 2,40   |             | 11,34   | 178,38    | 4,61    |
| $\text{SiO}_2$          | 58,08                 | 0,55        | 6,38   | 2,35        | 110,88  | 7,21      | 171,03  |
| CaO                     | 2,64                  |             | 1,43   | 18,31       | 7,98    | 3,62      | 26,74   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 16,72                 |             | 0,40   |             | 7,14    | 3,05      | 21,21   |

### Combustión diaria de gas natural

cantidad de gas natural =  $5525(24) = 13,26 \times 10^4 \text{ m}^3$

Esto es corregido para obtener la cantidad a condiciones STP.

volumen de gas natural a STP =  $(13,26 \times 10^4) (273/294) (762/760) = 12,35 \times 10^4 \text{ m}^3$ .

volumen de  $\text{CH}_4$  a STP =  $0,88(12,35 \times 10^4) = 10,87 \times 10^4 \text{ m}^3$

volumen de  $\text{C}_2\text{H}_4$  a STP =  $0,04(12,35 \times 10^4) = 4,94 \times 10^3 \text{ m}^3$

volumen de  $\text{C}_6\text{H}_6$  a STP =  $0,03(12,35 \times 10^4) = 3,71 \times 10^3 \text{ m}^3$

volumen de  $\text{H}_2$  a STP =  $0,05(12,35 \times 10^4) = 6,15 \times 10^3 \text{ m}^3$

Un kilo-mol de gas ocupa  $22,4 \text{ m}^3$  a STP

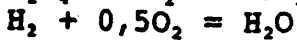
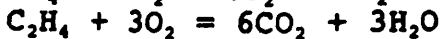
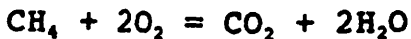
kilo-mol de  $\text{CH}_4 = 4853$

kilo-mol de  $\text{C}_2\text{H}_4 = 220,5$

kilo-mol de  $\text{C}_6\text{H}_6 = 165,6$

kilo-mol de  $\text{H}_2 = 274,6$

La combustión puede ser representada por las siguientes reacciones:



Los siguientes son los kilo-mol de oxígeno requerido para la combustión completa de las especies involucradas:

$$\text{para } \text{CH}_4 = 4853(2) = 9706$$

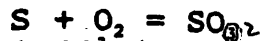
$$\text{para } \text{C}_2\text{H}_4 = 220,5(3) = 661,5$$

$$\text{para } \text{C}_6\text{H}_6 = 165,6(7,5) = 1242$$

$$\text{para } \text{H}_2 = 274,6(0,5) = 137,3$$

**Oxidación del azufre diario en la carga**

Puede representarse por la reacción siguiente:



$$\text{cantidad de S oxidado} = (73,3 \times 10^3) / 32 = 2291 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad de oxígeno requerido} = 2291(1) = 2291 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad total de oxígeno} = 14037,8 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad total de aire} = 14037,8 / 0,21 = 66847 \text{ kilo-mol}$$

Sin embargo; el aire entregado fue en un 8% en volumen en exceso del teórico calculado, luego:

$$\text{cantidad de aire total entregado} = 66847(1,08) = 72195 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{aire en exceso} = 5348 \text{ kilo-mol}$$

Luego, para el proceso de combustión,

$$\text{cantidad de } \text{N}_2 \text{ en gases de salida} = 72195(0,79) = 57034 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad de } \text{O}_2 \text{ en gases de salida} = 5348(0,21) = 1123 \text{ kilo-mol}$$

Para calcular la cantidad de  $\text{CO}_2$  en gases de salida, necesitamos:

$$\text{cantidad de } \text{CO}_2 \text{ de reacción de } \text{CH}_4 = 4853 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad de } \text{CO}_2 \text{ de reacción de } \text{C}_2\text{H}_4 = 441 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad de } \text{CO}_2 \text{ de reacción de } \text{C}_6\text{H}_6 = 993,6 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{masa de } \text{CO}_2 \text{ por reacción de caliza} = 35(0,523)(44/56) = 14,38 \text{ tons. } \frac{1000}{44}$$

$$\text{cantidad total de } \text{CO}_2 \text{ en gases de salida} = 6614,5 \text{ kilo-mol}$$

Para calcular la cantidad total de agua en los gases de salida, necesitamos:

$$\text{cantidad de agua de reacción de } \text{CH}_4 = 9706 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad de agua de reacción de } \text{C}_2\text{H}_4 = 441 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad de agua de reacción de } \text{C}_6\text{H}_6 = 496,8 \text{ kilo-mol}$$

$$\text{cantidad de agua de reacción de } \text{H}_2 = 274,6 \text{ kilo-mol}$$

vapor diario de agua de la carga

$$\text{masa de agua en concentrado} = 880(0,114) = 100,3 \text{ tons}$$

masa de agua en precipitado =  $50(0,172) = 8,6$  tons  
 masa total de agua en la carga = 108,9 tons  
 cantidad de agua en la carga =  $(108,9 \times 10^3) / 18 = 6050$  kilo-mol  
 cantidad total de agua en los gases de salida = 16968,4 kilo-mol

Para calcular la cantidad total de  $\text{SO}_2$  en los gases de salida, necesitamos:

cantidad de  $\text{SO}_2$  por reacción de oxidación = 2291 kilo-mol

De esta forma, los constituyentes de los gases de salida son:

| CONSTITUYENTES       | KILO-MOL | TONELADAS | %VOLUMEN |
|----------------------|----------|-----------|----------|
| $\text{N}_2$         | 57034    | 1597      | 67,87    |
| $\text{O}_2$         | 1123     | 35,9      | 1,34     |
| $\text{CO}_2$        | 6614,5   | 291       | 7,87     |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 16968,4  | 305,4     | 20,19    |
| $\text{SO}_2$        | 2291     | 146,6     | 2,73     |

cantidad total de los gases de salida = 2375,9 tons.

Los gases del horno de reverbero, son reportados a  $1257^\circ\text{C}$  y 1 atm. Por ello, el volumen de:

los gases de salida =  $84031(22,49)(1530/2739) = 10,55 \times 10^6 \text{ m}^3$

**Ejemplo 2-7.** La conversión de mata de cobre a cobre blister se produce en un convertidor Peirce-Smith, soplando aire a través de las toberas sumergidas bajo el baño de mata líquida. (1) Determine la cantidad de aire teórico requerido para la conversión en función de la ley de la mata. (2) Suponga una eficiencia de 65% en el soplado y encuentre el % de  $\text{SO}_2$  en los gases de salida en función de la ley de la mata.

La ley de la mata, es el % en peso de Cu en la mata ajustada por la sílice, cal, alúmina y magnetita. Como ilustración de esto, vamos a evaluar la ley de la mata del ejemplo anterior :

%Cu en la mata no-ajustado = 41  
 % $\text{SiO}_2$  en la mata = 1,01  
 % $\text{CaO}$  en la mata = 0,51  
 % $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la mata = 0,43  
 %O como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la mata = 1,05  
 %Fe como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la mata =  $1,05(167,55/64) = 2,75$   
 ajuste por hacer = 5,75%  
 ley de la mata =  $41/0,9425 = 43,50\%$  en peso de Cu

La eficiencia de soplado es la razón de oxígeno que se combina con el hierro y azufre en la mata, a el total de oxígeno insuflado al convertidor.

(1) Sea  $q$  el % en peso de Cu que denota la ley de la mata. La mata está compuesta de FeS y  $Cu_2S$ .

% en peso de S en  $Cu_2S = q(32/127,08) = 0,2518q$   
% en peso de FeS =  $100 - q - 0,2518q = 100 - 1,2518q$   
% peso de  $Cu_2S = 1,2518q$   
En 100 tons de mata, hay:

FeS:  $100 - 1,2518q$  tons =  $1138,4 - 14,25q$  kilo-mol  
 $Cu_2S$ :  $1,2518q$  tons =  $7,87q$  kilo-mol

La oxidación del Fe y el S puede representarse como sigue:

$FeS + 1,5O_2 = FeO + SO_2$   
 $Cu_2S + O_2 = 2Cu + SO_2$   
cantidad de  $O_2$  requerido por FeS =  $1707,6 - 21,38q$  kilo-mol  
cantidad de  $O_2$  requerido por  $Cu_2S = 7,87q$  kilo-mol  
cantidad total de  $O_2$  requerido =  $1707,6q - 13,51q$  kilo-mol  
aire total requerido =  $8131,4 - 64,33q$  kilo-mol

A STP, 1 kilo-mol de aire ocupa  $22,4 m^3$ . Por ello

se requiere un volumen de aire =  $182,143 - 1441q m^3$   
peso de Cu en 100 tons de mata =  $q$  tons  
requerimiento teórico de aire =  $(182,143 - 1441q)/q$

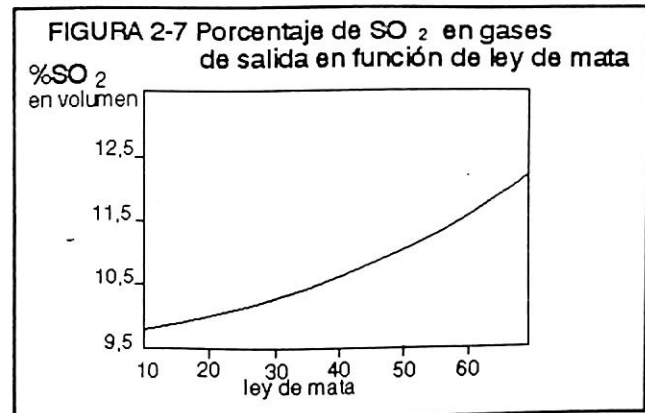
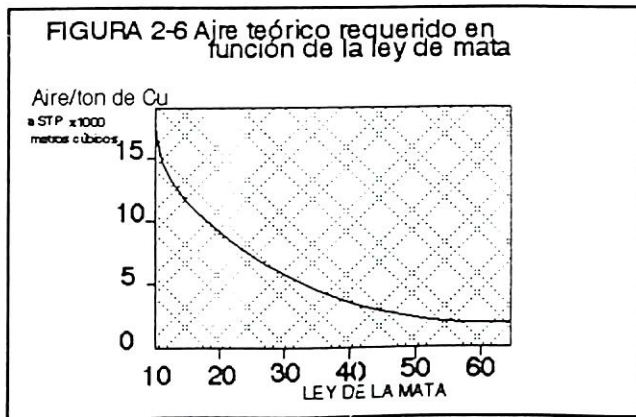
Las unidades son metros cúbicos por toneladas métricas de Cu a STP. El resultado es mostrado gráficamente en la FIGURA 2-6.

(2) Las bases de cálculo es 100 tons de mata. Las cantidades de todos los gases son expresadas en kilo-mol.

eficiencia de soplado = 65%  
cantidad de aire insuflado =  $(8131,4 - 64,33q)/0,65 = 12510 - 99q$   
exceso de aire =  $4378,6 - 34,67q$   
cantidad  $N_2$  en gases de salida =  $(12510 - 99q)(0,79) = 9882,9 - 78,2q$   
cantidad  $O_2$  en gases de salida =  $(4378,6 - 34,67q)/(0,21) = 919,5 - 7,28q$   
Para calcular la cantidad de  $SO_2$  producido, se necesita:  
 $SO_2$  producido por reacción de FeS =  $1138,4 - 14,25q$   
 $SO_2$  producido por reacción de  $Cu_2S = 7,87q$   
cantidad de  $SO_2$  en gases de salida =  $1138,4 - 6,38q$   
cantidad total en gases de salida =  $11940,8 - 91,86q$

Por ello:

% $SO_2$  en la salida de gases =  $100(1138,4 - 6,38q)/(11940,8 - 91,86q)$   
Este resultado se muestra en la gráfica de la FIGURA 2-7.



**Ejemplo 2-8.** Un balance de carga para un reactor Noranda en una fundición de cobre debe efectuarse. La carga diaria del reactor consiste de 1000 tons de concentrado de cobre, 240 tons de concentrados de escoria, 215 tons de fundente sílice, y 50 tons de polvo. El análisis químico de los constituyentes de la carga y del cobre producido están dados en la TABLA 2-7. Los polvos precipitados de los gases de salida representan un 6% del concentrado de cobre y tienen el mismo análisis químico que el polvo de la carga. La escoria contiene 27% SiO<sub>2</sub>, 9%Cu, y 1%S. El aire entregado al horno se hace a un flujo de  $11 \times 10^4$  m<sup>3</sup>/hr, medidos a 20°C y 755 mm de Hg. El contenido de humedad en el aire es de 10gr/m<sup>3</sup>. El combustible (bunker C) se consume a un flujo promedio de 3,65 m<sup>3</sup>/hr. La gravedad específica del petróleo es de 0,9861, y su composición química es: 85,7%C, 10,5%H, 2,8%S, y 1,0%N. Calcule (1) la cantidad de cobre blister y escoria producida por día y también, la composición de la escoria; (2) la fracción de azufre en la carga, que se oxidó formando productos gaseosos; (3) la transferencia neta de oxígeno desde el aire a la fases líq; (4) la cantidad y composición de los gases de salida; y (5) el balance de la carga.

Todos los pesos, a menos que se especifique algo distinto, están en toneladas.

**Balance diario de sílice:**

entrada de sílice con concentrado de Cu =  $0,045(1000) = 45$   
 entrada de sílice con concentrado de escoria =  $0,090(240) = 21,6$   
 entrada de sílice con fundente =  $0,680(215) = 146,2$   
 entrada de sílice con polvo =  $0,060(50) = 3$   
 sílice total que entra al horno = 215,8  
 peso de los polvos precipitados =  $0,06(1000) = 60$   
 salida de sílice con los polvos =  $0,06(60) = 3,6$   
 cantidad de sílice que entra a la escoria = 212,2

Esto constituye el 27% de la escoria.

cantidad de escoria producida =  $212,2 / 0,27 = 785,9$

FIGURA 2-6 Aire teórico requerido en función de la ley de mata

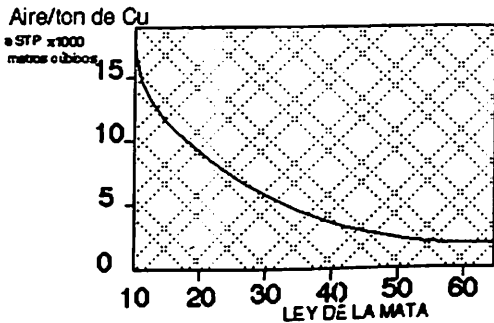
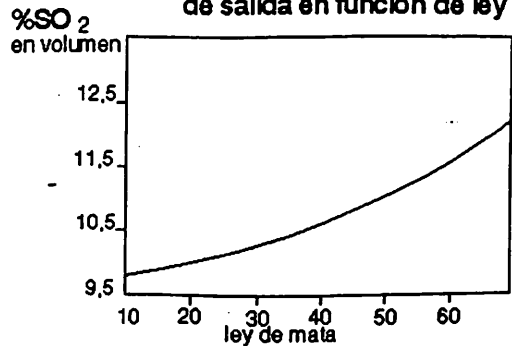


FIGURA 2-7 Porcentaje de SO<sub>2</sub> en gases de salida en función de ley de mata



**Ejemplo 2-8.** Un balance de carga para un reactor Noranda en una fundición de cobre debe efectuarse. La carga diaria del reactor consiste de 1000 tons de concentrado de cobre, 240 tons de concentrados de escoria, 215 tons de fundente sílice, y 50 tons de polvo. El análisis químico de los constituyentes de la carga y del cobre producido están dados en la TABLA 2-7. Los polvos precipitados de los gases de salida representan un 6% del concentrado de cobre y tienen el mismo análisis químico que el polvo de la carga. La escoria contiene 27% SiO<sub>2</sub>, 9% Cu, y 1% S. El aire entregado al horno se hace a un flujo de 11x10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/hr, medidos a 20°C y 755 mm de Hg. El contenido de humedad en el aire es de 10gr/m<sup>3</sup>. El combustible (bunker C) se consume a un flujo promedio de 3,65 m<sup>3</sup>/hr. La gravedad específica del petróleo es de 0,9861, y su composición química es: 85,7%C, 10,5%H, 2,8%S, y 1,0%N. Calcule (1) la cantidad de cobre blister y escoria producida por día y también, la composición de la escoria; (2) la fracción de azufre en la carga, que se oxidó formando productos gaseosos; (3) la transferencia neta de oxígeno desde el aire a la fases líq; (4) la cantidad y composición de los gases de salida; y (5) el balance de la carga.

Todos los pesos, a menos que se especifique algo distinto, están en toneladas.

**Balance diario de sílice:**

entrada de sílice con concentrado de Cu =  $0,045(1000) = 45$   
 entrada de sílice con concentrado de escoria =  $0,090(240) = 21,6$   
 entrada de sílice con fundente =  $0,680(215) = 146,2$   
 entrada de sílice con polvo =  $0,060(50) = 3$   
 sílice total que entra al horno = 215,8  
 peso de los polvos precipitados =  $0,06(1000) = 60$   
 salida de sílice con los polvos =  $0,06(60) = 3,6$   
 cantidad de sílice que entra a la escoria = 212,2

Esto constituye el 27% de la escoria.

cantidad de escoria producida =  $212,2/0,27 = 785,9$

TABLA 2-7  
ANALISIS QUIMICO

| COMPO.           | Cu<br>% peso | Fe<br>% peso | S<br>% peso | Zn<br>% peso | SiO <sub>2</sub><br>% peso | CaO<br>% peso | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% peso | H <sub>2</sub> O<br>% peso | Rest O<br>% peso |
|------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|----------------------------|---------------|--|----------------------------|------------------|
| CONCE.<br>DE Cu  | 20,5         | 27,0         | 30,1        | 1,0          | 4,5                        |               |  | 10,5                       | 6,4              |
| CONCE.<br>DE ESC | 45,5         | 19,5         | 6,8         | 1,0          | 9,0                        | 0,5           | 1,0                                      | 7,4                        | 9,3              |
| FUNDEN           |              | 6,4          | 2,0         |              | 68,0                       | 5,4           | 12,0                                     | 4,95                       | 1,25             |
| POLVO            | 24,0         | 12,0         | 14,0        | 22,0         | 6,0                        | 1,3           | 1,6                                      | 10,0                       | 9,1              |
| COBRE            | 97,5         | 0,3          | 0,1         | 0,1          |                            |               |  |                            | 0,6              |

**Balance diario para el cobre:**

entrada de Cu en concentrado=  $0,205(1000)= 205$   
 entrada de Cu con concentrado de escoria=  $0,455(240) = 109,2$   
 entrada de Cu con polvo=  $0,240(50)= 12$   
 Cu total que entra al horno=  $326,2$   
 salida de Cu con polvo=  $0,240(60)= 14,4$   
 salida de Cu con escoria=  $0,090(785,9)= 70,73$   
 cantidad de Cu que entra como Cu blister=  $241,07$

Esto constituye el 97,5% de cobre blister.

cantidad de cobre blister producido=  $241,07/0,975 = 247,3$

**Balance diario de Fierro:**

entrada de Fe con concentrado de Cu=  $0,270(1000)= 270$   
 entrada de Fe con concentrado de escoria=  $0,195(240)= 46,8$   
 entrada de Fe con fundente=  $0,064(215)= 13,76$   
 entrada de Fe con polvo=  $0,120(50)= 6$   
 Fe total que entra al horno=  $336,56$   
 salida de Fe con polvo=  $0,120(60)= 7,2$   
 salida de Fe con Cu blister=  $0,003(247,3)= 0,74$   
 cantidad de Fe que entra a la escoria=  $328,62$

**Balance diario para el Zn:**

entrada de Zn en concentrado de Cu=  $0,010(1000)= 10$   
 entrada de Zn con concentrado de escoria=  $0,010(240)= 2,4$   
 entrada de Zn con polvo=  $0,220(50)= 11$   
 Zn total que entra al horno=  $23,4$   
 salida de Zn en polvos=  $0,220(60)= 13,2$   
 salida de Zn en Cu blister=  $0,001(247,3)= 0,25$   
 cantidad de Zn que entra a la escoria=  $9,95$



**Balance diario para CaO:**

entrada de CaO en concentrado de escoria=  $0,005(240)= 1,2$   
 entrada de CaO con fundente=  $0,054(215)= 11,61$   
 entrada de CaO con polvo=  $0,013(50)= 0,65$   
 CaO total que entra al horno=  $13,46$   
 salida de CaO en polvo=  $0,013(60)= 0,78$   
 cantidad de CaO que entra en la escoria=  $12,68$

**Balance diario de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**

entrada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con concentrado de escoria=  $0,010(240)= 2,4$   
 entrada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fundente=  $0,120(215)= 25,8$   
 salida de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvos=  $0,016(50)= 0,8$   
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total que entra al horno =  $29,0$   
 salida de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvos =  $0,016(60)= 0,96$   
 cantidad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que entra a la escoria=  $28,04$

**Constituyentes diarios de la escoria:**

| CONSTITUYENTES                 | TONELADAS     | % EN PESO     |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 212,2         | 27,00         |
| CaO                            | 12,68         | 1,61          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 28,04         | 3,57          |
| Cu                             | 70,73         | 9,00          |
| Fe                             | 328,62        | 41,81         |
| Zn                             | 9,95          | 1,27          |
| S                              | 7,86          | 1,00          |
| Resto de O                     | 115,82        | 14,74         |
| <b>TOTAL</b>                   | <b>785,90</b> | <b>100,00</b> |

**Balance diario de S excluyendo el S del combustible:**

entrada de S con concentrado de Cu=  $0,30(1000)=301$   
 entrada de S con concentrado de escoria=  $0,068(240)=16,32$   
 entrada de S con fundente=  $0,020(215)=4,3$   
 entrada de S con polvo=  $0,140(50)=7$   
 S total que entra al horno=  $328,62$   
 salida de S con polvos=  $0,140(60)= 8,4$   
 salida de S en escoria=  $0,01(785,9)=7,86$   
 salida de S con Cu blister=  $0,015(247,3)= 3,71$   
 cantidad de S convertido a gases=  $308,65$   
 fracción de S convertido a gases=  $308,65/328,62=0,9392$

### Balance diario para oxígeno:

Debido a que el oxígeno es esencial en los procesos de oxidación, las siguientes simplificaciones se hacen. (1) las especies  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ , y  $SiO_2$ , no se someten a ninguna reducción durante el proceso. Por ello, el oxígeno asociado con ellos, no será considerado en los balance de materiales. (2) El vapor de agua, no reacciona con ninguna sustancia durante la fusión. Por ello, el oxígeno asociada este, no será incluido en los balance.

entrada de O desde el concentrado de Cu =  $0,064(1000)=64$   
entrada de O desde concentrados de escoria =  $0,093(240)=22,32$   
entrada de O desde el fundente =  $0,0125(215)=2,69$   
entrada de O desde los polvos =  $0,091(50)=4,55$   
O total que entra a la carga =  $93,56$   
salida de O con el polvo =  $0,09(60)=5,46$   
salida de O con Cu blister =  $0,006(247,3)=1,48$   
salida de O en escoria =  $115,82$   
O total que sale =  $122,76$   
transferencia neta de O desde el aire a los líquidos =  $29,2$  tons

Este constituye el 31,2% del O en la carga del horno, excluyendo el asociado al  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ , y  $H_2O$ .

### Calculo diario de viento(aire):

volumen de aire insuflado =  $(11 \times 10^4)(24) = 26,4 \times 10^5 \text{ m}^3$   
contenido de humedad =  $10 \text{ g/m}^3$   
presión total =  $755 \text{ mm de Hg}$   
temperatura =  $293^\circ K$

Consideremos  $1 \text{ m}^3$  de aire húmedo a esa temperatura y presión. Este contiene  $H_2O$ ,  $O_2$ , y  $N_2$  (mas Ar).

cantidad de agua =  $10 \text{ g}$   
número de g-mol de agua =  $10/18 = 5/9$

Suponiendo comportamiento ideal para el vapor de agua:

$$P_{\text{agua}} V = n_{\text{agua}} RT, \quad V = 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ litros}, \quad T = 293^\circ K,$$

$$R = 0,08206 \text{ litros-atm/g.mol}^\circ K$$

$$P_{\text{agua}} = (5/9)(0,08206)(293/1000) = 13,36 \times 10^{-3} \text{ atm} = 10,15 \text{ mm de Hg}$$
$$P_{\text{oxígeno}} = 0,21(755 - 10,15) = 156,42 \text{ mm de Hg}$$
$$P_{\text{nitrógeno}} = 0,78(755 - 10,15) = 580,98 \text{ mm de Hg}$$
$$P_{\text{argón}} = 0,01(755 - 10,15) = 7,45 \text{ mm de Hg}$$
$$n_{\text{oxígeno}} = (156,42/760)(1000)/(0,08206 \times 293) = 8,560 \text{ g.mol}$$
$$n_{\text{nitrógeno}} = (580,98/760)(1000)/(0,08206 \times 293) = 31,794 \text{ g.mol}$$
$$n_{\text{argón}} = (7,45/760)(1000)/(0,08206 \times 293) = 0,408 \text{ g.mol}$$

El volumen total de aire suministrado es,

kilo-mol de  $O_2 = (26,4 \times 10^2)(8,560) = 22598$   
kilo-mol de  $N_2 = (26,4 \times 10^2)(31,794) = 83936$   
kilo-mol de Ar =  $(26,4 \times 10^2)(0,408) = 1077$

**Combustión diaria del petróleo (burke C):**

volumen de petróleo suministrado =  $87,6 \text{ m}^3$   
densidad del petróleo =  $0,9861 \text{ tons/m}^3$   
masa de petróleo entregado =  $0,986(87,6) = 86,38 \text{ tons}$   
masa de C =  $0,857(86,38) = 9,07$   
masa de S =  $0,028(86,38) = 2,42$   
masa de  $N_2 = 0,010(86,38) = 0,86$   
kilo-átomo de C =  $(74,03 \times 10^3)/12 = 6169$   
kilo-mol de  $H_2 = (9,07 \times 10^3)/2 = 4535$   
kilo-átomo de S =  $(2,42 \times 10^3)/32 = 75,6$   
kilo-mol de  $N_2 = (0,86 \times 10^3)/28 = 31$

Tal como se mostró anteriormente, una gran cantidad del S de la carga fue oxidado durante el proceso-.

kilo-átomo de S en la carga oxidado =  $308650/32 = 9645,4$   
kilo-átomo totales de S oxidado = 9721

Para calcular los requerimientos de oxígeno, necesitamos las siguientes reacciones: Combustión del C el petróleo:

$C + O_2 = CO_2$   
kilo-mol de  $O_2$  requeridos = 6169

**Combustión del hidrógeno en el petróleo:**

$H_2 + 0,5O_2 = H_2O$   
kilo-mol de  $O_2$  requerido = 2267,5

**Oxidación de S a dióxido de azufre:**

$S + O_2 = SO_2$   
kilo-mol de  $O_2$  requerido = 9721  
cantidad de  $O_2$  requerido para la combustión = 18157,5 kg-mol

Además, existe algo de oxígeno disuelto por la escoria y el metal:

kilo-mol de  $O_2$  transferido a los líquidos =  $29200/32 = 912,5$   
total de kilo-mol de  $O_2$  consumido = 19070  
kilo-mol de  $O_2$  que quedan en los gases de salida = 3528

**Constituyentes de los gases de salida:**

kilo-mol de  $CO_2 = 6169$   
kilo-mol de  $SO_2 = 9721$   
kilo-mol de  $N_2(+Ar) = 83936 + 31 + 1077 = 85044$   
kilo-mol de  $H_2O$  de la combustión = 4535/

Para calcular la cantidad de H<sub>2</sub>O en la carga y el aire, necesitamos

entrada de agua con concentrado de Cu =  $0,105(1000) = 105$   
 entrada de agua con concentrado de escoria =  $0,074(240) = 17,76$   
 entrada de agua con fundente =  $0,0495(215) = 10,64$   
 entrada neta de agua con los polvos =  $0,100(-10) = -1,00$   
 entrada de agua con aire =  $(-26,4 \times 10^5)(10 \times 10^{-6}) = 26,4$   
 entrada total de agua = 158,8 tons.  
 kilogramo-mol de agua con la carga del aire = 8822  
 kilogramos-mol totales de agua con gases = 13357

Los gases de salida también llevan partículas las cuales son capturadas como polvos voladores.

| CONSTITUYENTES       | KILOGRAMOS-MOL | % VOLUMEN     | TONELADAS      |
|----------------------|----------------|---------------|----------------|
| CO <sub>2</sub>      | 6169           | 5,24          | 271,44         |
| SO <sub>2</sub>      | 9721           | 8,25          | 622,14         |
| N <sub>2</sub> (+Ar) | 85044          | 72,18         | 2394,16        |
| H <sub>2</sub> O     | 13357          | 11,34         | 240,44         |
| O <sub>2</sub>       | 3528           | 2,94          | 112,90         |
| <b>TOTAL</b>         | <b>117819</b>  | <b>100,00</b> | <b>3641,08</b> |

TABLA 2-8  
 BALANCE DE LA CARGA EN (TONS/DIA)

| SALIDA   | SALIDA  |   |  |
|--|---|---|--|
|  | COBRE   | ESCORIA   | SALIDA DE GASES                                      |
| <b>SOLIDOS:</b><br>Cu 326,20<br>Fe 336,56<br>S 328,62<br>Zn 23,40<br>SiO <sub>2</sub> 215,80<br>CaO 13,46<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 29,00<br>Rest 0 93,56<br>H <sub>2</sub> O 138,40 | Cu 241,07<br>Fe 0,74<br>S 3,71<br>Zn 0,25<br>O 1,48 | Cu 70,73<br>Fe 328,62<br>S 7,86<br>Zn 9,95<br>SiO <sub>2</sub> 212,20<br>CaO 12,68<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28,04<br>O 86,62 | <b>GASES:</b><br>S 308,65<br>H <sub>2</sub> O 132,40 |
| <b>COMBUSTIBLE</b><br>C 74,03<br>H 9,07<br>S 2,42<br>N 0,86  |   |   | C 74,03<br>H 9,07<br>S 2,42<br>N 0,86                |
| <b>AIRE</b><br>O 723,14<br>N(+Ar) 2393,31<br>H <sub>2</sub> O 26,40  |   | O 29,20   | O 693,94<br>N(+Ar) 2393,31<br>H <sub>2</sub> O 26,40 |

Previo a la disolución debido al aire infiltrado, los gases salientes están a la temperatura de 1300°C y a una presión de 1 atm.

$$\text{volúmen de los gases de salida} = (117819 \times 22,4) (1573/273) = 15,21 \times 10^6 \text{ m}^3$$

El balance de carga completa se muestra en la TABLA 2-8.

**Ejemplo 2-9.** Un horno básico al oxígeno fué cargado con 200 tons de metal caliente y 20 tons de chatarra. El análisis químico es el siguiente:

metal caliente: 4,2%C, 1,5%Si, 0,8%Mn y 0,4%P

chatarra: 0,2%C

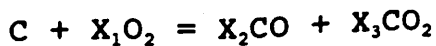
Todos los porcentajes son en peso.

La carga se sopla con oxígeno (98% en peso de pureza) que fue medido en 10 ton/min. El soplado oxidó todo el carbono, Si, Mn, y P, así como también un 4% en peso del Fe del metal caliente. Todo el FeO formado, se encontró en la escoria. Los gases contienen los gases CO y CO<sub>2</sub> en la proporción 9:1. Suponga que se adicionó suficiente cal para formar la escoria que tiene 38%CaO. Calcule (a) la cantidad de oxígeno usado, (b) el tiempo de soplado, y (c) el peso y composición de la escoria producida. El flujo de materiales está dado a continuación:

| ENTRADA        | SALIDA         |
|----------------|----------------|
| METAL CALIENTE | METAL REFINADO |
| CHATARRA       | ESCORIA        |
| OXIGENO        | GASES          |
| CAL            |                |

Las reacciones que ocurren en el horno pueden ser representadas como sigue:

### Oxidación del carbón



Debido a que la proporción de CO/CO<sub>2</sub> en los gases producidos están en la relación 9:1, tenemos que:

$$\text{X}_2 = 9\text{X}_3 \quad (1)$$

Un balance atómico con respecto al carbón nos da:

$$1 = \text{X}_2 + \text{X}_3 \quad (2)$$

Un balance atómico con respecto al oxígeno nos da:

$$2\text{X}_1 = \text{X}_2 + 2\text{X}_3 \quad (3)$$

Las ecuaciones (1), (2) ,y (3) son resueltas dando:

$$X_3=0,1 \quad X_2=0,9 \quad X_1=0,55$$

La reacción de oxidación del carbono queda:



**Oxidación del silicio**



**Oxidación del manganeso:**



**Oxidación del fósforo:**



**Oxidación de hierro:**



masa de carbón presente en la carga = 8,44 tons  
oxígeno puro requerido=  $(8,44/12,01)(0,55)=0,3865$  ton.mol

silicio presente en la carga = 3,0  
oxígeno puro requerido=  $(3/28,09)(1) = 0,1068$

manganeso presente en la carga= 1,6  
oxígeno puro requerido=  $(1,6/54,94)(0,5) = 0,01456$

fósforo remivido = 0,8  
oxígeno consumido=  $(0,8/62)(2,5) = 0,03226$

hierro oxidado= 8  
oxígeno consumido=  $(8/55,85)(0,5)= 0,07162$

total de oxígeno puro requerido= 0,61175

El oxígeno comercial usado en este caso tiene una pureza en peso de 98%. Esto equivale a 97,72% en mol de oxígeno.

La cantidad de oxígeno total comercial= 0,6260 ton-mol

Si sabemos que el oxígeno comercial contiene un 2% de nitrógeno en peso, entonces podemos calcular su peso molecular:

peso molecular del oxígeno comercial=31,92  
masa del oxígeno comercial entregado al proceso= 19,982 tons

Como el oxígeno fue soplado a una velocidad de 1 ton/min, entonces:  
 el tiempo de soplado es= 19,982 min.

La escoria consiste de CaO, SiO<sub>2</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y FeO. Podemos calcular las cantidades de estos por medio de las ecuaciones estequiométricas (5) a la (8).:

masa de SiO<sub>2</sub> producida=  $(3/28,09)/60,09 = 6,4176$   
 masa de MnO producida=  $(1,6/54,94)(70,94) = 2,0660$   
 masa de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> producido=  $(0,8/62)(142) = 1,8323$   
 masa de FeO producido=  $(8/55,85)(71,85) = 10,2919$

Sea "y" la masa de la cal (CaO) adicionada.

Porcentaje de cal en la escoria= 38=  $(y/escoria)100$   
 masa de escoria= 20,6078 + y

Por ello;

$y = 0,38(20,6078 + y)$  luego,  $y = 12,6306$   
 masa de escoria= 33,2384 tons.

**Composición de la escoria:**

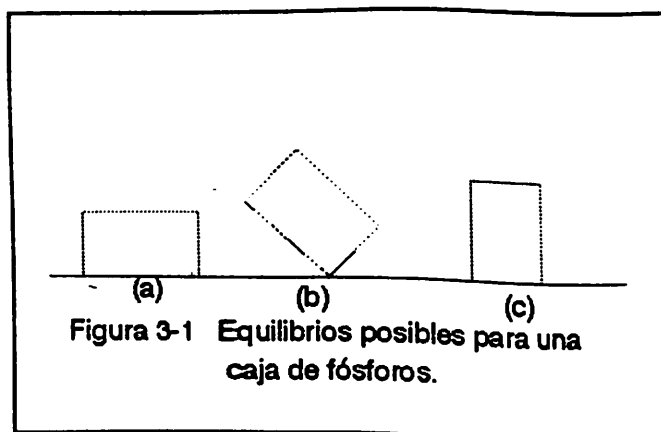
| COMPONENTES                   | MASA (TONS)    | % EN PESO     |
|-------------------------------|----------------|---------------|
| CaO                           | 12,6306        | 38,00         |
| SiO <sub>2</sub>              | 6,4176         | 19,31         |
| MnO                           | 2,0660         | 6,22          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1,8323         | 5,51          |
| FeO                           | 10,2919        | 30,96         |
| <b>TOTAL</b>                  | <b>33,2384</b> | <b>100,00</b> |

## CAPITULO III

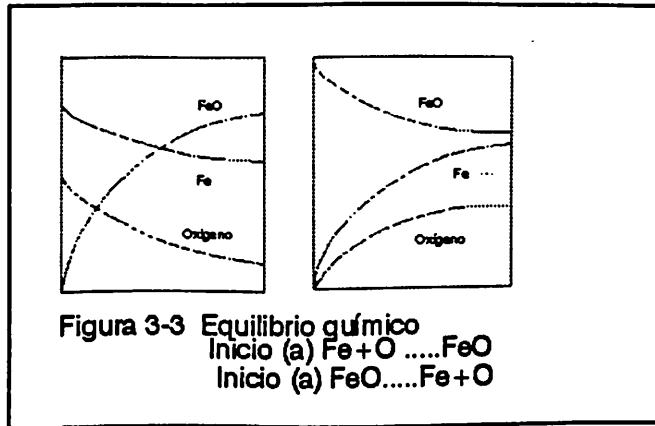
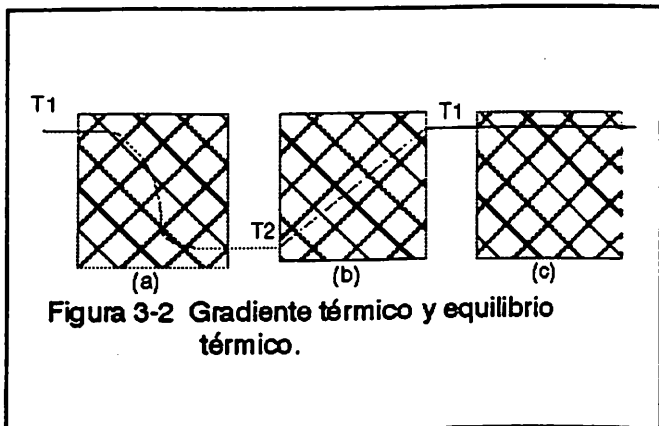
### PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

#### 3.1 Equilibrio.

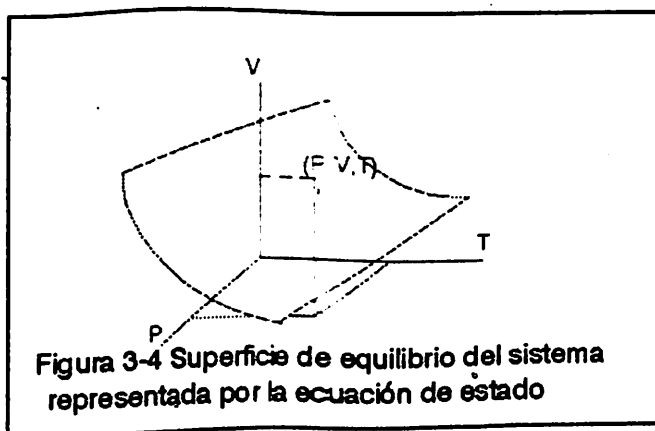
El concepto de equilibrio más estable es de importancia fundamental en el estudio de cualquier proceso. Varios son los tipos de equilibrio que nosotros podemos distinguir. **Equilibrio mecánico**, es la condición que se alcanza, cuando todas las partículas que forman el sistema, están en reposo y la energía potencial total de las mismas es mínima. Una analogía sencilla, puede verse en la FIGURA 3-1, en donde se representan algunos de los equilibrios que pueden existir en una caja de fósforos. Cuando la caja reposa sobre una de sus caras, está en un estado de equilibrio mecánico, tal como se aprecia en la FIGURA 3-1a. Cuando es equilibrada sobre una de sus aristas como en la FIGURA 3-1b, la caja está en un estado de equilibrio mecánico inestable. Sin embargo; cuando la caja reposa sobre una de sus caras de superficie menor como en la FIGURA 3-1c, ésta también se encuentra en un estado de equilibrio mecánico, pero esta posición no es más estable, ya que todavía es posible reducir su energía potencial, llevándola a la posición de la FIGURA 3-1a. De esta forma, la posición c, corresponde a un equilibrio mecánico metaestable y la posición a, a una **estable**.



El **equilibrio térmico**, es la condición resultante de la ausencia completa de gradientes de temperatura (diferencias de temperaturas) en el sistema, tal como se muestra en la FIGURA 3-2a, 3-2b, y 3-2c. El **equilibrio químico** es obtenido, cuando no se aprecia reacción química entre los reactantes, lo cual significa que la velocidad de reacción para formar productos, se iguala a la velocidad de reacción con que los productos se descomponen en las sustancias reactantes tal como se muestra en la FIGURA 3-3a, 3-3b.



Finalmente, el equilibrio termodinámico, ocurre cuando el sistema está en equilibrio mecánico, térmico y químico simultáneamente. En otras palabras, cuando las propiedades del sistema como son, temperatura, presión, volumen y concentración, son homogéneas en el sistema y no cambian en el tiempo. Por ello, la termodinámica se ocupa de estudiar estas propiedades que en último término, determinan, el estado macroscópico o termodinámico del sistema en su interacción con su medio ambiente. A primera vista pareciera que para conocer el estado de equilibrio del sistema se requeriría una cantidad enorme de información. Sin embargo; la práctica demuestra que sólo se necesitan conocer, sola algunas de ellas, para que el resto queden determinadas automáticamente. Esto significa en la práctica, que debe existir una relación entre ellas; esta relación es conocida, como, ecuación de estado del sistema. Por ejemplo, dado un sistema de masa ( $m$ ), o de composición conocida, su estado deberá necesariamente quedar representado, dentro de una representación gráfica de tres dimensiones, tal como se muestra en la FIGURA 3-4. En esta figura, la superficie representa todos los posibles estados de equilibrio en que puede existir el sistema y matemáticamente queda descrita por la ecuación de estado siguiente:



$$f(P, V, T, m) = 0 \quad \dots\dots(3.1)$$

De manera que en tres dimensiones, para un sistema de masa conocida  $m$ , la ecuación de estado puede escribirse como:

$$V=(P, T) \text{ o } P=P(V, T) \text{ o } T=T(P, V) \quad \dots\dots(3.2)$$

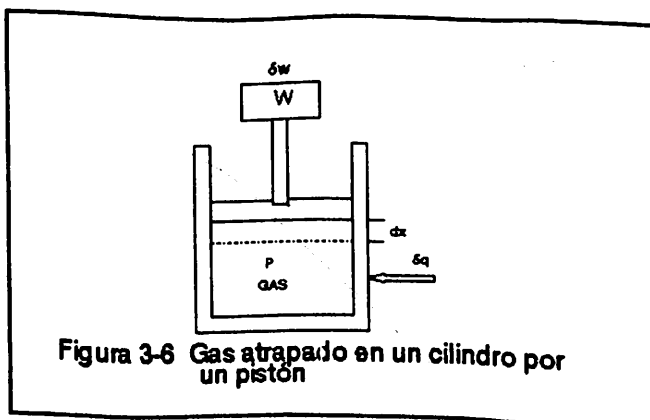
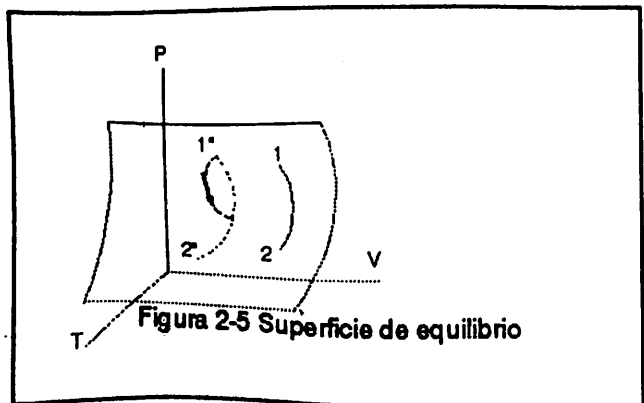
Siempre existe una ecuación de estado para un sistema dado, aunque en la práctica solo se conozca cualitativamente. A manera de ejemplo, una ecuación de estado que se conoce cuantitativamente es aquella que describe el comportamiento de los gases ideales.

### 3.2 Procesos o reacciones reversibles e irreversibles.

El concepto de reversibilidad, está íntimamente relacionado al concepto de equilibrio. Sin embargo; equilibrio, es utilizado para el sistema y reversibilidad es aplicado al proceso o reacción, que lleva al sistema de un estado inicial de equilibrio, a otro final de equilibrio, siguiendo un camino que pasa por una serie de estados de equilibrios también, de manera que siempre el cambio ocurre en la superficie que representa la ecuación de estado del sistema, tal como se muestra en la FIGURA 3-5 camino 1-2. El camino 1'-2' de la FIGURA 3-5, se efectúa por fuera de la superficie, correspondiendo a un proceso irreversible.

La FIGURA 3-6, ilustra un proceso sencillo que nos permite diferenciar un proceso reversible, de uno irreversible. Una cantidad de gas, está atrapado en un cilindro por un pistón en un estado inicial de equilibrio o reposo. Esta condición es alcanzada cuando:

1. La presión ejercida por el pistón (medio ambiente externo del sistema) sobre el gas, es igual a la presión ejercida sobre el pistón por el gas.



2. La temperatura del gas, es igual a la temperatura de los alrededores.

Este estado de equilibrio del sistema (gas), se obtiene como un balance entre las tendencias determinadas por el medio externo al sistema (pistón) que actúa sobre el gas, para efectuar un cambio en éste y la tendencia del sistema para resistir este cambio o vice-versa.

La condición (1), es la que ya definimos como equilibrio mecánico y la condición (2), es la que definimos como equilibrio térmico.

Un **proceso reversible** en este caso, puede imaginarse en la práctica que ocurre cuando desplazamos el sistema externo (**pistón y sus alrededores**), sobre el sistema (gas) de manera que las diferencias de presión y temperaturas que ocurran en el gas, sean en todo momento lo suficientemente pequeñas (diferenciales de temperatura  $dT$  y presión  $dP$ ) como para considerar este cambio (**proceso**) siempre en equilibrio.

Esto puede lograrse en la práctica, adicionando lentamente sobre el pistón pequeñas partículas de polvo, de manera de aumentar la presión en  $dP$ , como en FIGURA 3-7. Un **proceso irreversible** se puede obtener aumentando la presión en  $P$ , por adición de partículas grandes, como se muestra en FIGURA 3-8

### 3.3. Energía interna

En 1851, Lord Kelvin dió una definición de energía, la cual aún hoy es difícil de mejorar: "La energía de un sistema material es la suma, expresada en unidades mecánicas de trabajo de todos los efectos los cuales son producidos fuera del sistema, cuando el sistema pasa de cualquier manera, desde el estado en que se encuentra, a un cierto estado arbitrariamente fijo conocido como estado estandar."

Debido a que la energía de un sistema es función de un estado estandar elegido arbitrariamente, no podemos pensar en medir una **energía absoluta**, si no mas bien, una **energía relativa**, por ello en Termodinámica, nosotros medimos **diferencias de energía entre diferentes estados**. Del punto de vista de los Metalurgistas, la energía cinética asociada con el movimiento sensible del sistema, es de poco interés.

Cualquier clase de energía distinta de la cinética, es llamada **energía interna** del sistema y es designada por el símbolo  $E$ . Por ello, nosotros hablaremos en este curso de energía interna, o simplemente, energía del sistema, para lo cual suponemos que la energía cinética del sistema es despreciable o sensiblemente constante.



El cambio de un sistema de un estado a otro, se llama proceso o reacción y el cambio de energía interna asociado  $\Delta E$  con este, está dado por la siguiente relación.

$$\Delta E = q - w \quad \dots\dots(3.3)$$

donde,  $q$  es la cantidad de calor absorbido por el sistema desde sus alrededores y  $w$ , es el trabajo hecho por el sistema sobre los alrededores. Para un cambio infinitesimal se tiene :

$$dE = \delta q - \delta w \quad \dots\dots(3.4)$$

Estas relaciones, las cuales se obtienen como consecuencias de las definiciones de energía son conocidas como la Ley de la Conservación de la Energía o Primera Ley de la Termodinámica.

Debemos notar que la única manera de medir el cambio de energía interna del sistema, es midiendo, el calor que este absorbe del exterior y los efectos de trabajos, que éste hace sobre el exterior.

Experimentalmente, se ha encontrado que la suma de todo el calor y efectos de trabajos que ocurren en cualquier sistema que es sometido a un proceso cíclico, es siempre igual a cero. Esto significa que el sistema tiene el mismo contenido de energía al principio, que al final del ciclo. De aquí que se concluye, que la energía interna del sistema, es una función de estado del mismo, o sea, que cuando el sistema se encuentra en un estado dado, éste, tiene una cierta cantidad definida de energía y cuando este pasa a otro estado, el cambio de energía, es una cantidad fija independiente del camino particular que se siguió para cambiarlo. Matemáticamente, esto, queda expresado por la relación siguiente:

$$\oint dE = 0 \quad \dots\dots(3.5)$$

Esta característica de la energía, permite definirla como una propiedad de estado, al igual que el volumen ( $V$ ), presión ( $P$ ) y temperatura ( $T$ ) de un sistema.

Ahora, matemáticamente, cualquier función que cumpla con una propiedad de estado, puede tratarse de acuerdo al cálculo integral y diferencial, lo cual se resume diciendo que todas ellas tienen diferenciales exactas ( $dE, dV, dP, dT$ ).

El trabajo mecánico  $w$ , que nos interesa en este curso, es sólo el trabajo mecánico, el cual podemos relacionarlo con la presión  $P$

y volúmen  $V$ , para lo cual utilizaremos la FIGURA 3-6. Consideremos que el gas está a una presión  $P$  y recibe del exterior, una cantidad de calor  $q$ . El gas, se expandirá contra el exterior, haciendo trabajo contra el pistón de área  $A$  que se desplaza hacia arriba en una distancia  $dx$ . Por ello, el trabajo realizado será igual a la siguiente expresión:

$$\delta w = PA \, dx = P \, dV \quad \dots\dots(3.6)$$

En general, el trabajo  $w$  se define como:

$$\delta w = P(\text{exterior})dV \quad \dots\dots(3.7)$$

y sólo, cuando el proceso es reversible,, la presión exterior, coincide, con la presión interior del sistema.

Esto, hace que el trabajo ( $w$ ) y el calor ( $q$ ), no sean funciones de estados, por lo que el valor de éstas es diferente de cero en un ciclo y con ello sus diferenciales no son exactas ( $\delta w$ ,  $\delta q$ ).

Para un sistema homogéneo y cerrado (masa constante), cualquier función de estado puede ser representado por tres variables de estado;  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Por ejemplo,  $E = E(P, V, T)$ . Si el sistema obedece una ecuación de estado, entonces, una de esta variables puede ser eliminada, quedando:

$$E = E(P, V) \text{ o } E = E(P, T) \text{ o } E = E(V, T) \quad \dots\dots(3.8)$$

### Proceso Isotérmico

En este proceso la temperatura se mantiene constante. La presión y volumen pueden cambiar. El trabajo hecho en estas condiciones puede calcularse como sigue. Para un cambio pequeño infinitesimal el trabajo queda:

$$\delta w = P \, dV$$

Para un gas ideal;  $P = nRT_0/V$ , reemplazando queda;

$$\delta w = nRT_0 d(\ln V)$$

Integrando, da:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} nRT_0 d(\ln \frac{V_2}{V_1}) = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_0 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Para un gas ideal, no hay cambio en la energía interna durante un proceso isotérmico. Por ello, se cumple de acuerdo con la primera ley lo siguiente:

$$Q = W = nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{donde} \quad \Delta E = 0$$

### Proceso a Volumen Constante o Isocórico

En este proceso, tanto la temperatura como la presión pueden cambiar. Pero como el volumen permanece constante se tiene:

$$\partial W = P dV = 0,$$

de la primera ley se tiene que:

$$Q = \Delta E \quad \text{ya que} \quad W = 0$$

### Proceso a Presión Constante o Isobárico

Aquí, la presión se mantiene constante, y la temperatura y volumen pueden cambiar. Para un gas ideal se tiene:

$$W = \int_1^2 P dV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1)$$

El cambio de energía interna está dado por,

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

### Procesos Cíclicos

En procesos cíclicos se cumple que:

$$\oint dE = 0 \quad \text{pero} \quad \oint \delta W \neq 0 \quad \text{y} \quad \oint \delta Q \neq 0$$

### 3.4 Contenido calórico o entalpía.

El contenido calórico o entalpía (H) de un sistema, está relacionado a su energía interna por la ecuación siguiente:

$$H = E + PV \dots(3.9)$$

Al igual que E, H es una función de estado de el sistema y su medición, depende del conocimiento que tengamos de la capacidad calórica o del calor específico del sistema a presión constante ( $C_p$ ). La capacidad calórica de una substancia, es la cantidad de calor que esta absorbe para subir su temperatura un un grado de acuerdo con la relación siguiente:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P \dots\dots(3.10)$$

Es fácil demostrar que a presión constante, usando las ecuaciones (3.4), (3.6) y (3.9)  $dH = \delta q_p$ , a presión constante, luego:

$$\Delta H = \int C_p dT \dots\dots(3.11)$$

Esta expresión, es de importancia en el estudio de equilibrios de fases, ya que estos se realizan a presión constante; esto hace que los cambios de entalpía, sean más importantes que los de energía interna.

Medidas experimentales de la variación de  $C_p$  de una substancia con la temperatura, es normalmente ajustada a una expresión empírica de la forma siguiente:

$$C_p = a + bT + cT^2 \dots\dots(3.12)$$

esta expresión analítica, es solamente aplicable, en los rangos de temperatura sobre los cuales se midió  $C_p$ . En Anexo No 1, se dan en

forma tabulada, valores para  $C_p$  de diferentes elementos y compuestos químicos que son de interés en este curso.

### Relación entre $C_v$ y $C_p$ para un gas ideal:

En general para gas ideal se puede demostrar la relación siguiente:

$$C_p - C_v = P(\partial V / \partial T)_P$$

Para vapores metálicos monoatómicos a presión constante,  $C_p = 20,9 \text{ J/g.atomo.}^\circ\text{K}$ . En otras palabras, se tiene que:

$$C_v = (3/2)R = 12,5 \text{ J/g.atomo.}^\circ\text{K}$$

$$C_p = C_v + R = (5/2)R = 20,9 \text{ J/g.atomo.}^\circ\text{K}$$

Para gases diatómicos:  $C_p = (7/2)R = 29,3 \text{ J/gr.atomo.}^\circ\text{K}$

La necesidad de estimar capacidades calóricas es más frecuente en sólidos que en líquidos. La regla de Dulong y Petit nos dá un método crudo para hacer estas estimaciones. De acuerdo con esta regla,  $C_v = 24,9 \text{ J/g.atom.}^\circ\text{K}$

### Regla de Kopp-Neumann.

La Regla de Kopp-Neumann, nos dá una estimación del valor de  $C_p$  para sólidos a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$  o  $298^\circ\text{K}$ ), este valor es obtenido agregando la suma de  $25,9 \text{ J/}^\circ\text{K}$  por cada átomo del compuesto. Existen excepciones a esta regla, cuando los compuestos tienen elementos livianos tales como: F, H, C, Si etc.

### Método de Kellog.

Kellog desarrolló un método mejorado para estimar las capacidades calóricas de los sólidos a temperatura ambiente de  $298^\circ\text{K}$ . Este método consiste en sumar las contribuciones catiónicas (atómicas) y las de los grupos aniónicos que forman el compuesto. Las contribuciones individuales de cationes (atómicos) y grupos aniónicos se listan en la TABLAS 3-1 y 3-2 respectivamente. Kellog dió los siguientes ejemplos para ilustrar el método de cálculo.

Estimar el  $C_{p298}$  para  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  : De TABLAS 3-1 y 3-2 tenemos:

Al : 14,6 J

$\text{SO}_4^{-2}$  : 74,9 J

$$C_{p298} = (2 \times 14,6) + (3 \times 74,9) = 253,9 \text{ J/g.mol.}^\circ\text{K}$$

Esto puede compararse con el valor medido de  $258,6 \text{ J/g.mol.}^\circ\text{K}$

Estimar  $C_{p_{298}}$  para el  $Mg_2SiO_4$ : De TABLAS 3-1, 3-2:

$$Mg + O = 18,4 + 19,3 = 37,7J = C_{p_{298}} \text{ del } MgO$$

$$Si + 2O = 12,6 + (2 \times 15,9) = 44,4 J = C_{p_{298}} \text{ para } SiO_2$$

$$(2 \times 37,7) + 44,4 = 119,8 J \text{ para } Mg_2SiO_4, \text{ esto se compara con } 118 J$$

TABLA 3-1  
CONTRIBUCIONES ATOMICAS A  $C_{p_{298}}$

|    |                          |            |                  |    |            |
|----|--------------------------|------------|------------------|----|------------|
| Ag | 5,5                      | H          | 6,3 <sup>b</sup> | Pt | 26,4       |
| Al | 4,6(23,4)                | Hf         | 26,4             | Rb | 26,4       |
| As | 21,3                     | I          | [28,5]           | Rh | 25,9       |
| Au | 26,4                     | In         | 23,4             | S  | [20,9]     |
| B  | 5,4(10,9)                | Ir         | 26,4             | Sb | 25,5       |
| Ba | 27,2                     | K          | 25,9             | Sc | 20,1       |
| Be | 7,5(11,7)                | La         | 27,2             | Se | [27,2]     |
| Bi | 27,2                     | Lantánidos | 26,4             | Si | 12,6(20,1) |
| Br | [27,6]                   | Li         | 20,5             | Sn | 25,5       |
| C  | [8,4][10,5] <sup>a</sup> | Mg         | 18,4(23,8)       | Sr | 25,5       |
| Ca | 23,4[25,1]               | Mn         | 25,1             | Ta | 26,4       |
| Cd | 25,1                     | Mo         | 25,5             | Te | ?          |
| Cl | [25,1]                   | N          | 18,8(18,8)       | Th | 28,0       |
| Co | 25,1                     | Na         | 25,1             | Ti | 23,8       |
| Cr | 25,1                     | Nb         | 25,9             | Tl | 25,5       |
| Cs | 26,8                     | Ni         | 25,1             | U  | 28,9       |
| Cu | 25,1                     | O          | [16,7]           | V  | 25,1       |
| F  | [22,2]                   | P          | 15,1             | W  | 27,2       |
| Fe | 25,5                     | Pb         | 27,2             | Y  | 23,4       |
| Ga | 20,1                     | Pd         | 25,5             | Zn | 22,6(25,1) |
| Ge | 21,8                     |            |                  | Zr | 25,5       |

Unidades están en J/g.mol.°K. Los paréntesis redondos son para compuestos intermetálicos tales como, carburos, nitruros, siliciuros, boruros. Los paréntesis cuadrados son valores estimados que no están listados en Tabla 3-2.

<sup>a</sup>Para carburos como,  $CaC_2$  y  $Al_4C_3$ , use C=16,7

<sup>b</sup>Para H en ácidos, sales ácidas, e hidruros.

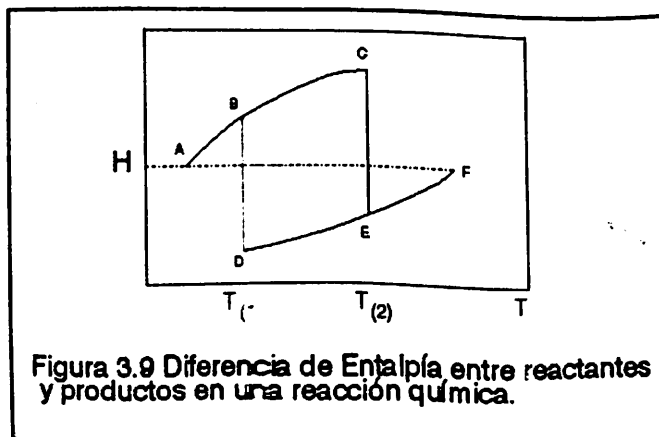
Valores especiales:  $NH_4^+ = 57,3$ ;  $H_2O = 41,0$  en hidratos.

TABLA 3-2  
CONTRIBUCIONES ANIONICAS A  $C_{p,298}$

| ESPECIE                                      | CARGA DE LOS CATIONES |        |        |        |        |        |
|--|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|  | +1                    | +2     | +3     | +4     | +5     | +6     |
| F <sup>-</sup>                               | 23,0                  | 22,2   | 21,3   | 20,9   | 21,3   | (22,6) |
| Cl <sup>-</sup>                              | 25,5                  | 25,1   | 24,3   | 23,8   |        | (23,8) |
| Br <sup>-</sup>                              | 27,6                  | 27,6   | 27,6   | 26,4   |        |        |
| I <sup>-</sup>                               | 28,5                  | 28,5   | (29,3) | (28,5) |        |        |
| O <sup>-2</sup>                              | 17,6                  | 19,3   | 17,2   | 15,9   | 15,1   | 17,2   |
| S <sup>-2</sup>                              | 29,3                  | 23,8   | 23,0   | 20,9   |        |        |
| Se <sup>-2</sup>                             | (31,4)                | (27,2) |        |        |        |        |
| Te <sup>-2</sup>                             |                       | (46,0) | (36,8) | (25,1) |        |        |
| N <sup>-3</sup>                              | (15,9)                | 22,2   | 16,7   | 16,7   | (19,7) |        |
| OH <sup>-</sup>                              | (32,2)                | 29,7   |        |        |        |        |
| SH <sup>-</sup>                              | (52,7)                |        |        |        |        |        |
| SeH <sup>-</sup>                             | (46,9)                |        |        |        |        |        |
| CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                | 60,7                  | 57,7   |        |        |        |        |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 69,0                  | 62,8   |        |        |        |        |
| SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                | (69,9)                | (68,2) |        |        |        |        |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | 75,7                  | (71,1) |        |        |        |        |
| BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | (79,1)                | 75,3   |        |        |        |        |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | (79,5)                |        |        |        |        |        |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>                | 79,1                  | 76,2   | 74,9   | (72,8) |        |        |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | 80,3                  |        |        |        |        |        |
| CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>               | 92,9                  |        |        |        |        |        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup> |                       | 107,5  |        |        |        |        |
| BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>                 | 64,9                  |        |        |        |        |        |
| CN <sup>-</sup>                              | (37,7)                | (37,7) | (33,5) |        |        |        |

Los valores entre paréntesis están basados en información difusa. Las unidades son J/g.átomo.°K.

En una reacción química, el calor que se genera o bien la diferencia de entalpía que se produce a presión constante, puede ser representada por la FIGURA 3-9, en donde, la entalpía de los reactantes, a presión constante es representada en función de la temperatura, por la curva ABC, y la de los productos, por DEF.



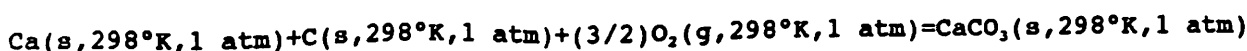
De acuerdo a la ley de Kirchhoff, es posible calcular el cambio de entalpía de una reacción química a cualquier temperatura ( $T_2$ ), si se conoce el calor de la reacción a otra temperatura ( $T_1$ ) y las capacidades calóricas de los productos y de los reactantes de acuerdo con la relación

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \int C_p dT \quad \dots\dots(3.13)$$

donde,

$$\Delta C_p = \Sigma C_p(\text{productos}) - \Sigma C_p(\text{reactantes})$$

En el ANEXO No 2, y TABLA 3-3, se dan las entalpías de reacción de la formación de varios compuestos a 298 K y 1 atm. de presión, a partir de los elementos puros como reactantes, que se toman como estado estandar. La ecuación química que representa la formación de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  a partir de sus elementos en sus estados estándar es:



Esta reacción libera una gran cantidad de calor y es por ello una reacción exotérmica.

TABLA 3-3  
CALORES DE FORMACION A 298°K y 1 atm.

| SUBSTANCIA            | $\Delta H_f^\circ$ (j/mol) | COMENTARIOS     |
|-----------------------|----------------------------|-----------------|
| Ti( $\alpha$ )        | 0                          | Estado Estandar |
| Ti( $\beta$ )         | 3350                       |                 |
| H <sub>2</sub> (g)    | 0                          | Estado Estandar |
| H(g)                  | 218000                     |                 |
| Ca(s)                 | 0                          | Estado Estandar |
| CaO(s)                | -634300                    |                 |
| CaCO <sub>3</sub> (s) | -1207130                   |                 |

Para calcular los cambios de entalpía en reacciones químicas, usamos la propiedad de función de estado de ésta, de manera que el cambio de entalpía de una reacción correspondiente a la suma de las ecuaciones químicas, es igual a la suma de los cambios de entalpía, correspondientes a las ecuaciones individuales. Esto, es conocido como la ley de Hess.

**Ejemplo 3.1** Una mezcla de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}$ , se encuentran presentes en una razón molar de 1:2 dentro de un recipiente adiabático que contiene algo de  $\text{Fe}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Si se produce la reacción química exotérmica  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ , hasta que se completa totalmente. Calcule, la razón molar de  $\text{Fe}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que existía inicialmente para que después de ocurrida la reacción, solo existan  $\text{Fe}(l)$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$  a  $1600^\circ\text{C}$ .

De los datos de tabla obtenemos,

$$\Delta H_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -196300 \text{ (cal/mol)}$$

$$\Delta H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -400000 \text{ (cal/mol)}$$

$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25,48 + 4,25 \cdot 10^{-3}T - 6,82 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ (cal/mol) de } 298 \text{ a } 1873^\circ\text{K}$$

$$C_p(\text{Fe}\alpha) = 4,18 + 5,92 \cdot 10^{-3} \text{ (cal/mol) de } 273 \text{ a } 1033^\circ\text{K}$$

$$C_p(\text{Fe}\beta) = 9,0 \text{ (cal/mol) de } 1033 \text{ a } 1181^\circ\text{K}$$

$$C_p(\text{Fe}\gamma) = 1,84 + 4,66 \cdot 10^{-3}T \text{ (cal/mol) de } 1181^\circ\text{K a } 1674^\circ\text{K}$$

$$C_p(\text{Fe}\delta) = 10,5 \text{ (cal/mol) de } 1674 \text{ a } 1808^\circ\text{K}$$

$$C_p(\text{Fe}_l) = 10,0 \text{ (cal/mol) de } 1808 \text{ a } 1873^\circ\text{K}$$

$$\text{Fe}(\alpha) \text{ a } \text{Fe}(\beta), \Delta H = 1200 \text{ cal/mol a } T_t = 1033^\circ\text{K}$$

$$\text{Fe}(\beta) \text{ a } \text{Fe}(\gamma), \Delta H = 220 \text{ cal/mol a } T_t = 1181^\circ\text{K}$$

$$\text{Fe}(\gamma) \text{ a } \text{Fe}(\delta), \Delta H = 210 \text{ cal/mol a } T_t = 1674^\circ\text{K}$$

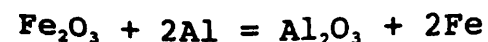
$$\text{Fe}(\delta) \text{ a } \text{Fe}(l), \Delta H = 3300 \text{ cal/mol a } T_t = 1808^\circ\text{K}$$

Consideremos el sistema por mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y los siguientes procesos:

I.-  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $298 \text{ K}$ , seguido de

II.-  $(2 + n)\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $298 \text{ K} = (2 + n)\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $1873 \text{ K}$

donde el número de moles de  $\text{Fe}$  presente en la mezcla inicial por mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es  $n$ . Como el sistema está contenido adiabáticamente,  $\Delta H_I + \Delta H_{II} = 0$ . Para la reacción térmica a  $298 \text{ K}$



$$\Delta H_{298} = -203700 \text{ cal.} = \Delta H_I$$

$\Delta H_{II} = \text{calor para subir la temperatura de 1 mol de Fe desde } 298 \text{ a } 1873 \text{ K}(\Delta H_1) + \text{calor para subir la temperatura de 1 mol de Al}_2\text{O}_3 \text{ desde } 298 \text{ a } 1873 \text{ K}(\Delta H_2)$ .



$$\Delta H_2 = \int_{298}^{1873} C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) dT = 45470 \text{ cal.}$$

$$(\Delta H_1/n + 2) = 18470 \text{ cal.}$$

de esta manera:  $203700 = 18470 n + 36940 + 45470$   
de donde,  $n = 6,57$  moles de Fe por mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente inicialmente.

**Ejemplo 3.2**  $n$  mol gramo de nitrógeno se expande reversiblemente e isotérmicamente a  $1000^\circ\text{K}$ , desde un volumen inicial de 1 lt., a un volumen final de 5 lt. Calcular el trabajo efectuado en lt-atm por el gas, durante la expansión. (a) suponga que el gas se comporta como gas ideal.

(a) Para un mol de gas ideal:

$$PV = RT \text{ y } W = RT \ln (V_2/V_1)$$

donde  $R = 0,08206 \text{ lt-atm/g.mol}^\circ\text{K}$ ,  $V_2 = 5 \text{ lt.}$ ,  $V_1 = 1 \text{ lt.}$ , y  $T = 1000^\circ\text{K}$   
Reemplazando:

$$W = 132,1 \text{ lt-atm}$$

**Ejemplo 3.3** La capacidad calórica molar de la plata está dada por:

$$C_p = 21,3 + (8,535 \times 10^{-3} T) + (1,506 \times 10^{-5} T^2) \text{ J/g.mol}^\circ\text{K}$$

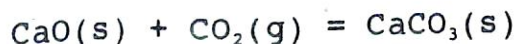
Encuentre la cantidad de calor requerido para subir la temperatura de 1g.mol de plata de  $25^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ .

$$\Delta H = \int_{298}^{1173} C_p dT = 21,3(1173-298) + \left( \frac{8,535 \times 10^{-3}}{2} \right) (1173^2 - 298^2) + \left( \frac{1,506 \times 10^{-5}}{3} \right) (1173^3 - 298^3)$$

o

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 24506 \text{ J/g.mol}$$

**Ejemplo 3.4** Encontrar el cambio de entalpía a  $800^\circ\text{K}$  para la reacción



Usar los siguientes datos:

|                       | $\Delta H_f^\circ, 298^\circ\text{K}(\text{kJ})$ | $C_p(\text{J/mol}^\circ\text{K})$                           |
|-----------------------|--|---|
| CaO(s)                | - 634,3  | $49,62+(4,52 \times 10^{-3}T)-(6,95 \times 10^5 T^{-2})$    |
| CO <sub>2</sub> (g)   | - 393,5  | $44,14+(9,04 \times 10^{-3}T)-(8,54 \times 10^5 T^{-2})$    |
| CaCO <sub>3</sub> (s) | -1206,7  | $104,52+(21,92 \times 10^{-3}T)-(25,94 \times 10^5 T^{-2})$ |

Para la reacción,

$$\Delta H_{298}^\circ = -1206,7 + 634,3 + 393,5 = -178,9 \text{ kJ}$$

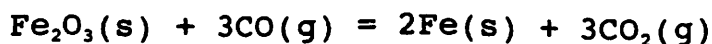
$$\Delta C_p = C_p(\text{CaCO}_3) - C_p(\text{CaO}) - C_p(\text{CO}_2)$$

$$\Delta C_p = 10,76 + (8,36 \times 10^{-3}T) - (10,45 \times 10^5 T^{-2}) \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

De la ecuación de Kichhoff:

$$\Delta H_{800} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{800} \Delta C_p \, dT = -173395 \text{ J}$$

Ejemplo 3.5 Encontrar el  $\Delta H_{1200\text{K}}$  para la siguiente reacción:



Los siguientes datos son dados:

| TRANSFORMACION   | TEMPERATURA DE TRANSFORMACION ( $^\circ\text{K}$ ) | CALOR DE TRANSFORMACION (J) |
|--|--|-----------------------------|
| (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) $\alpha$ $\rightarrow$ (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) $\beta$ | 953  | 670                         |
| (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) $\beta$ $\rightarrow$ (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) $\gamma$ | 1053   |                             |
| (Fe) $\alpha$ $\rightarrow$ (Fe) $\beta$   | 1033   | 5105                        |
| (Fe) $\beta$ $\rightarrow$ (Fe) $\gamma$   | 1187   | 670                         |

La TABLA 3-4, da los Cp y los  $\Delta H$  estándar.

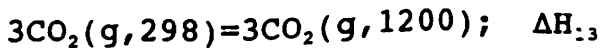
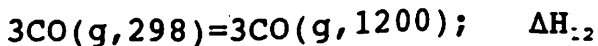
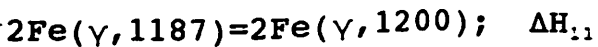
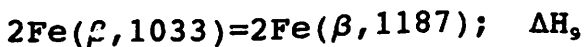
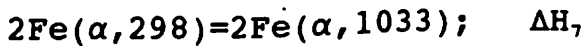
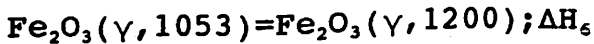
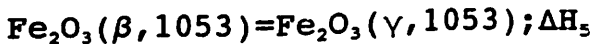
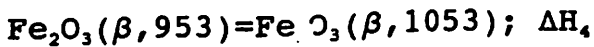
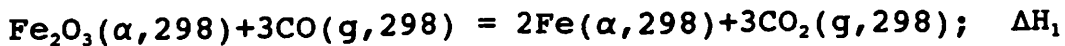
TABLA 3-4  
CALORES DE FORMACION Y CAPACIDADES CALORIFICAS

|   | $\Delta H_f^\circ$ a 298 $^\circ\text{K}(\text{kJ})$ | $C_p(\text{J/mol}^\circ\text{K})$  |
|---|--|--|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\alpha$ ) | -821,3   | $\alpha: 98,28+(77,82 \times 10^{-3}T)-(14,85 \times 10^5 T^{-2})$<br>$\beta: 150,62$<br>$\gamma: 132,63+(7,36 \times 10^{-3}T)$ |
| Fe( $\alpha$ )                              | 0,0  | $\alpha: 17,49+(24,77 \times 10^{-3}T)$<br>$\beta: 37,66$<br>$\gamma: 7,70+(19,5 \times 10^{-3}T)$                               |
| CO(g)                                       | -110,5   | $28,41+(4,10 \times 10^{-3}T)+(0,46 \times 10^5 T^{-2})$   |
| CO <sub>2</sub> (g)                         | -393,5   | $44,14+(9,04 \times 10^{-3}T)-(8,54 \times 10^5 T^{-2})$   |

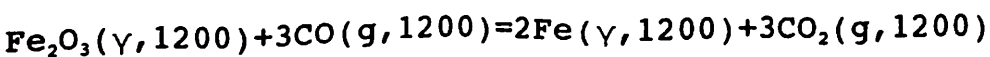
El calor de reacción es evaluado primero a 298°K.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 3(-393,5) + 3(110,5) + 821,3 = -27,7 \text{ kJ} = -27700 \text{ J}$$

De esta forma:



Para la reacción a 1200°C,



El calor de reacción  $\Delta H_{1200}$  está dado por:

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_1 - (\Delta H_2 + \dots + \Delta H_6) + (\Delta H_7 + \dots + \Delta H_{11}) - \Delta H_{12} + \Delta H_{13}$$

Tenemos que:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{298}^{\circ} = -27700 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{953} C_p(\text{Fe}_2\text{O}_3, \alpha) = 92831 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = 670 \text{ J}$$

$$\Delta H_4 = 15062 \text{ J}$$

$$\Delta H_5 = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_6 &= 20716 \text{ J} \\ \Delta H_7 &= 49942 \text{ J} \\ \Delta H_8 &= 10210 \text{ J} \\ \Delta H_9 &= 11600 \text{ J} \\ \Delta H_{10} &= 1340 \text{ J} \\ \Delta H_{11} &= 806 \text{ J} \\ \Delta H_{12} &= 84840 \text{ J} \\ \Delta H_{13} &= 131300 \text{ J} \end{aligned}$$

Reemplazando queda:

$$\Delta H_{1200}^0 = -27700 - 129279 + 73898 - 84840 + 131300 = -36621 \text{ J}$$

**Ejemplo 3-6** Calcular el calor perdido en los alrededores cuando 1gr de sulfuro de Zn es tostado a ZnO a 900°K. Se dan los datos siguientes:

|                     | $\Delta H_f$ a 298°K(kcal) | $C_p$ (cal/g.mol°K)   |
|---------------------|----------------------------|---|
| ZnS(s)              | -49,05                     | $12,16 + (1,24 \times 10^{-3}T) - (1,36 \times 10^{-5}T^2)$ |
| ZnO(s)              | -83,80                     | $11,71 + (1,22 \times 10^{-3}T) - (2,18 \times 10^{-5}T^2)$ |
| O <sub>2</sub> (g)  | 0                          | $7,16 + (1,0 \times 10^{-3}T) - (0,4 \times 10^{-5}T^2)$    |
| SO <sub>2</sub> (g) | -70,94                     | $10,38 + (2,54 \times 10^{-3}T) - (1,42 \times 10^{-5}T^2)$ |

Este problema pide calcular el calor de reacción a 900°K. El calor de reacción a 298°, está dado por:

$$\Delta H_{298}^0 = -83,80 - 70,94 + 49,05 = -105,69 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{900}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{900} \Delta C_p \, dT$$

Para esta reacción,

$$\Delta C_p = -0,81 + (1,02 \times 10^{-3}T) - (1,64 \times 10^{-5}T^2) \text{ cal/g.mol}^\circ\text{K}$$

Reemplazando queda:

$$\Delta H_{900}^0 = -105690 - 488 + 368 + 182 - 550 = -106178 \text{ cal}$$

Esta es la cantidad de pérdida de calor cuando un g.mol de ZnS es tostado en estado estacionario.

Peso molecular del ZnS = 97,43

$$\text{cantidad de calor perdido} = 106178/97,43 = 1090 \text{ cal/gr}$$

En este problema, se supone que tanto los reactantes (ZnS, O<sub>2</sub>) como los productos (ZnO, SO<sub>2</sub>), están a una temperatura de 900°K. Para que

esto se cumpla, es claro que esta condición requiere que el calor generado por la tostación sea liberado a los alrededores bajo condiciones de estado estacionario.

## CAPITULO IV

### BALANCE DE ENERGIA

#### 4.1 Aplicación de Balances de Energía.

El principio de los balances de energía ilustrados con ejemplos en los capítulos anteriores, será aplicado en este capítulo a reactores metalúrgicos. Comenzaremos considerando el cálculo teórico de la temperatura adiabática de llama en un sistema metalúrgico.

En los hornos de gas de carbón generalmente usados en procesos metalúrgicos, el calor disponible está estrictamente relacionado con la temperatura teórica de llama alcanzado por la combustión del coque. En los ejemplos se ilustrará el efecto de precalentar los reactivos gaseosos.

#### 4.2 Alto Horno.

El coque de alto grado usado en el alto horno es relativamente caro, y en reemplazo de una porción de este por otro combustible, podría ser de gran economía en la producción a hierro. Para determinar el nivel óptimo de combustión secundario, la temperatura teórica de llama en la zona de toberas ha sido la guía principal. El combustible adicional es inyectado por las toberas. La temperatura del aire caliente es ajustada para compensar el bajo calor sensible del combustible adicional.

En un alto horno, el coque incandescente que baja con la carga es quemado por el aire inyectado por las toberas en la parte inferior del horno. La temperatura teórica que puede ser alcanzada depende de la temperatura del coque y de la temperatura y humedad del aire. La temperatura del coque es algo alta, típicamente entre 1500 y 1000 °C; la temperatura del aire es mas controlable. Si se desea que el horno funcione caliente, se debe usar una temperatura de aire mas alta combinada con un bajo contenido de humedad, ya que, la humedad del aire se transforma en vapor endotermicamente en la zona de las toberas. El ejemplo 4.2 ilustra el cálculo de la temperatura teórica de llama en un alto horno. La influencia de la inyección de combustible adicional, también es mostrada en este cálculo.

#### 4.3 Tostación de Sulfuros.

La tostación de sulfuros, la que es esencialmente un proceso de oxidación, involucra la liberación de una gran cantidad de calor. Parte de este calor liberado es usado en elevar la temperatura del producto tostado, y el resto es perdido en los alrededores. En operación, seguido del aumento de temperatura, un estado estacionario es alcanzado, y la temperatura permanece prácticamente constante, bajo estas condiciones, las pérdidas de calor desde el tostador, son compensadas por el calor generado en

el proceso. Este estado se conoce como "autógeno" o "autotérmico".

Los concentrados sulfurados de cobre generalmente contienen sulfuros de cobre y hierro, y cuando son tostados en aire, estos sulfuros se transforman en los respectivos óxidos.

En operaciones a "muerte", óxidos mayores, tales como  $\text{CuO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , aparecen en la descarga del horno. El gas que sale del tostador consiste de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y un exceso de  $\text{O}_2$ , principalmente los materiales inertes como la sílice y alumina presentes en el concentrado no sufren cambios químicos durante el proceso de tostación. Un balance de energía en un tostador involucra un cálculo por ítems de el calor contenido en el concentrado, aire, calcina y los gases del tostador; además, el calor involucrado en las reacciones de oxidación. El balance de energía permite estimar las pérdidas de calor (a través de conducción, convección y radiación) desde el tostador. Un cálculo detallado es presentado en el ejemplo 4.3.

#### 4.4 Tostación en Lecho Fluidizado.

En este tipo de tostador existe un mayor grado de mezclado entre las partículas y el gas, y las pérdidas de calor son menores, por lo que, el potencial de un excesivo aumento de temperatura es mayor, lo que puede acusar daño al reactor. Para controlar la temperatura, el flujo de aire que entra al reactor es regulado cuidadosamente. Con un bajo exceso de aire, sobre el requerido estequiométricamente, existe peligro de que la temperatura de la carga llegue a mas altos que los requeridos por el proceso; y por otro lado, una gran dilución con aire producirá temperaturas moderadas, pero a costa de disminuir la concentración de  $\text{SO}_2$  en el gas de salida.

Los concentrados de cinc contienen sulfuros de cinc, plomo y hierro, junto con inertes como sílice. La calcina contiene los óxidos respectivos y una cantidad menos de fenitas de cinc y sulfato de plomo. El balance de calor puede ser realizado para conocer los cambios de temperatura del proceso de tostación. El 4.4 está diseñado para ilustrar aspectos de la tostación en lecho fenizado.

#### 4.5 Balance de Calor en el Alto Horno.

Uno de los desafíos mas duros en las prácticas metalúrgicas es establecer un balance de calor o energía detallado para un alto horno. La complejidad del proceso puede llevar a confusión, pero el desafío puede ser facilitado por el hecho de que hay intentos anteriores para construir un balance de calor, y la incorporación de nuevos datos sobre las propiedades térmicas de las escorias están disponibles.

La preparación de un balance de calor necesariamente debe ser precedida por un completo y detallado cálculo de el balance de carga para el proceso. En el ejemplo 2.5, un cálculo de carga por ítems fue preparado para un alto horno típico. Luego, el balance de

calor involucra la identificación y cuantificación de los procesos y reacciones que consumen o liberan calor en el alto horno. El balance de energía permite estimar la extensión de las pérdidas de calor desde el horno. El ejemplo 4.5 da un tratamiento exhaustivo de el balance de calor para el horno discutido en el ejemplo 2.5.

#### 4.6 Consumo de Energía en Procesos Metalúrgicos.

Los procesos metalúrgicos consumen combustibles de varios tipos, por ejemplo, el proceso de alto horno de fierro depende del coque y en un menor grado del gas natural y gas de alto horno. Debido a que cada combustible tiene un valor calorífico dado, una estimación preliminar de la energía consumida por una operación particular puede ser hecha sobre la base del conocimiento del consumo de combustible. Mientras que la energía asociada con el combustible representa una entrada directa de energía al proceso, existe un ingreso indirecto de energía que debe ser reconocido por medio del cálculo del consumo total de energía. El método desarrollado por Kellogg es perfectamente aplicable para determinar la energía asociada a cualquier proceso metalúrgico. Este método se basa en dos nuevas cantidades; el combustible equivalente del proceso (CEP), que mide la fuente de energía en un proceso particular, y el combustible equivalente del material (CEM), el cual es agregado de todas las fuentes de energía consumidas para producir un material específico o un producto a partir de una materia prima o mineral. El CEP y CEM son definidos como sigue

$$EP = (A + C + D - B) \quad [KJ/unidad\ de\ producto] \quad (1)$$

Y

$$CEM = (CEP + I) \quad [KJ/unidad\ de\ producto] \quad (2)$$

- donde;
- A: Es el combustible o equivalente calorífico del combustible.
  - C: Es el combustible o equivalente calorífico de la energía eléctrica consumida en el proceso.
  - D: Es la energía consumida en producir reactivos, fundentes, y otras sustancias usadas en el proceso.
  - B: Es el calor recuperable mas el combustible o equivalente calorífico de subproductos comercializables del proceso.
  - I: Es el combustible o equivalente calorífico de la materia prima consumida en el proceso.

El combustible o equivalente calorífico de la energía eléctrica requiere algún comentario. La eficiencia de una planta eléctrica a vapor, ya sea a carbón o petróleo, varía entre el 25% y 40%. Debido a que la conversión teórica es 3.600 KJ/Kwh, a esos valores de eficiencia el combustible o equivalente calorífico varía

desde 14.400 KJ a 9.000 KJ por Kilowatt-hora de energía eléctrica generada. Kellogg recomienda un valor de 11.070 KJ (10.500 BTU) por Kilowatt-hora, valor cercano al promedio nacional de USA para los años 1970 y 1971.

La Tabla 4.1 provee una lista de valores de CEM para una variedad de reactivos, fundentes, combustibles sólidos y otras sustancias. El método de determinar el CEP y el CEM para un proceso particular y un producto particular, respectivamente pueden ser ilustrados por el ejemplo de producción de fierro en el alto horno. La variedad de sustancias consumidas y sus respectivos valores de CEM son mostrados en la Tabla 4.2. Estos valores de CEM fueron calculados usando la ecuación (5.2). El valor del CEM para el coque representa el combustible o requerimiento calorífico para producir coque a partir de carbón menos el crédito por el subproducto del proceso de coquificación. Cabe hacer notar que el valor del CEM para un combustible parecido al coque (34.867 KJ/Kg) es muy cercano al valor calorífico del coque (30.450 KJ/Kg). El gas de alto horno y el polvo de coque son subproductos del proceso del alto horno. Aproximadamente un 25 % del gas producido en el alto horno, es consumido en los recuperadores del alto horno, en el proceso de obtención de fierro. La energía presente en el 75 % restante del gas constituye un incremento de energía del proceso de alto horno.

TABLA 4.1 Valores de CEM para Fundentes, reactivos, Combustibles Sólidos y Otras Sustancias.

| Sustancia                        | CEM [KJ/Kg] |
|----------------------------------|-------------|
| Fundente Calcáreo o Sílice       | 116         |
| Oxígeno, 98 - 99 %               | 3.719       |
| Acido Sulfúrico Concentrado      | 3.254       |
| Cal                              | 5.811       |
| Polvo de Coque                   | 23.299      |
| Coque en Trozos                  | 34.867      |
| Fierro para Cementar Cobre       | 23.244      |
| Explosivos                       | 34.867      |
| Ceniza de Soda                   | 44.164      |
| Reactivos Orgánicos de Flotación | 46.489      |
| Amoníaco                         | 58.111      |
| Cloro                            | 33.704      |
| Hidróxido de Sodio               | 33.704      |

H.H. Kellogg, J. Metals 26(6), 1974.

Los distintos materiales utilizados en la fabricación de arrabio están listados en la Tabla 4.2. Los valores de CEM para minerales de hierro representa la fuente de energía total consumida en la extracción del mineral; estas fuentes de energía incluyen la energía equivalente por explosivos, neumáticos de camiones, puntas de perforadoras y otros sumistros, los aglomerados (sinter y pellets) representa una materia prima sensiprocesada. El valor de CEM para los aglomerados es la suma de todas las fuentes de energías gastadas en la explotación, beneficio y aglomeración.

El valor de CEP para el proceso del alto horno es 19.735 KJ/Kg, a esto debe sumarse el combustible equivalente de la materia prima alimentada al alto horno para obtener el valor del CEM para el arrabio, producto final del proceso. El valor del CEM para el arrabio, tal como se indica en la Tabla 4.2, es 21.440 KJ/Kg. Debido a que la materia prima alimentada al horno contiene un alto contenido de hierro, la entrada de energía asociada con ésta se baja, esto resulta en valores de CEP y CEM relativamente cercanos para este caso particular.

Tabla 4.2. Valores de CEP y CEM para fierro producido en alto horno.

|                                       | Cantidad/Ton | Arrabio        | CEM                      | KJ/Ton | Arrabio           |
|---------------------------------------|--------------|----------------|--------------------------|--------|-------------------|
| <b>Combustibles</b>                   |              |                |                          |        |                   |
| Petróleo residual                     | 6,6366       | lt             | 41.780 KJ/lt             |        | 277.277           |
| Alquitrán y derrame                   | 1,9315       | lt             | 41.780 KJ/lt             |        | 80.698            |
| Gas natural                           | 15,12        | m <sup>3</sup> | 37.235 KJ/m <sup>3</sup> |        | 562.993           |
| Gas de coque                          | 2,83         | m <sup>3</sup> | 20.479 KJ/m <sup>3</sup> |        | 57.956            |
| Gas del horno                         | 541,21       | m <sup>3</sup> | 3.537 KJ/m <sup>3</sup>  |        | 1.914.260         |
| Coque                                 | 0,65504      | ton            | 34.867 KJ/Kg             |        | 22.677.497        |
| <b>A= Total Combustible</b>           |              |                |                          |        | <b>25.570.681</b> |
| <b>Fundentes y Reactivos</b>          |              |                |                          |        |                   |
| Caliza                                | 0,1554       | ton            | 116.000 KJ/Ton           |        | 18.026            |
| Oxígeno                               | 4,6          | m <sup>3</sup> | 4.915 KJ/m <sup>3</sup>  |        | 22.609            |
| <b>D= Total Fundentes y Reactivos</b> |              |                |                          |        | <b>40.635</b>     |
| <b>Subproductos</b>                   |              |                |                          |        |                   |
| Gas de alto horno                     | 1.537,6      | m <sup>3</sup> | 3.573 KJ/m <sup>3</sup>  |        | 5.438.491         |
| Gas de coquería                       | 18,85        | Kg             | 23.244 KJ/Kg             |        | 438.640           |
| <b>B= Total sub-productos</b>         |              |                |                          |        | <b>5.876.640</b>  |
| <b>Materias Primas</b>                |              |                |                          |        |                   |
| Mineral de fierro                     | 0,4162       | ton            | 116.223 KJ/ton           |        | 48.372            |
| Mineral de Manganeso                  | 0,0092       | ton            | 116.223 KJ/ton           |        | 1.069             |
| Aglomerados                           | 1,1872       | ton            | 1.394 KJ/ton             |        | 1.655.759         |
| Scrap                                 | 0,0352       | ton            | 0                        |        | 0                 |
| Cenizas                               | 0,0591       | ton            | 0                        |        | 0                 |
| <b>I= Total Materias Primas</b>       |              |                |                          |        | <b>1.705.200</b>  |
| <hr/>                                 |              |                |                          |        |                   |
| CEP = A +                             |              |                | - B = 19.734.676 KJ/ton  |        |                   |
| CEP = CEP                             |              |                | I = 21.439.876 KJ/ton    |        |                   |

Kellogg



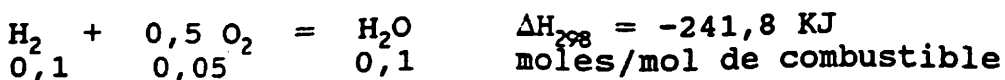
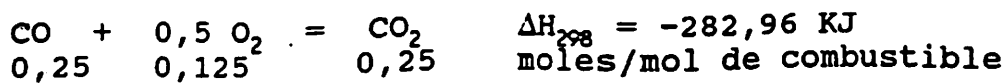
### Ejemplo 4.1

Un horno que opera a una temperatura de proceso de 1600 K es calentado con un combustible gaseoso que contiene 25% CO, 10% H<sub>2</sub> y 65% N<sub>2</sub>. El gas puede ser quemado usando aire o aire enriquecido con oxígeno conteniendo 30%, 40%, 60%, 80% ó 100% de O<sub>2</sub>. Calcule a) la temperatura adiabática de llama en cada caso y b) el calor disponible en cada caso. Construya un gráfico para cada cálculo.

### SOLUCION

El calor disponible se define como aquel calor que liberarían los gases si se enfrían desde la temperatura adiabática de llama a la temperatura del proceso.

Considerando 1 mol de combustible como base de cálculo se determina el oxígeno estequiométrico usando las reacciones de combustión



Cantidad estequiométrica de O<sub>2</sub> requerido = 0,175

Caso 1: Combustión con aire (21% O<sub>2</sub>)

Cantidad de aire usado = (0,175/0,21) = 0,834 moles  
 Cantidad de N<sub>2</sub> en el aire = (0,834 x 0,79) = 0,658 moles

Luego, los gases de salida contienen 0,25 moles de CO<sub>2</sub>, 0,1 moles de H<sub>2</sub>O y (1,308) moles de N<sub>2</sub>

$$-(\Delta H_{298})_c = \text{calor de combustión} = 94.921 \text{ J}$$

$$\text{calor sensible del CO}_2 = 0,25(H_T - H_{298}) = 0,25 \int_{298}^T C_{p_{\text{CO}_2}} dT$$

similarmente;

$$(H_T - H_{298})_{\text{CO}_2} = 11,035 T + 1,13 \times 10^{-3} T^2 + 2,134 \times 10^5 T^{-1} - 4105$$

$$(H_T - H_{298})_{\text{H}_2\text{O}} = 3 T + 0,536 \times 10^{-3} T^2 - 0,0335 \times 10^5 T^{-1} - 930$$

$$(H_T - H_{298})_{\text{N}_2} = 36,455 T + 2,794 \times 10^{-3} T^2 - 11.112$$

Calor total de los productos,

$$\Delta H_{\text{prod}} = 50,49T + 4,46 \times 10^{-3} T^2 + 2,1 \times 10^5 T^{-1} - 16.147$$

$$-(\Delta H_{298})_c = (\Delta H)_{\text{prod}}$$

$$50,49 T + 4,46 \times 10^{-3} T^2 + 2,1 \times 10^{-5} T^{-1} = 111.068$$

resolviendo para T, la temperatura adiabática de llama es 1884 K.

El calor disponible se calcula del siguiente modo:

$$(H_T - H_{1600})_{CO_2} = 0,25 \int_{1600}^T c_{p_{CO_2}} dT$$

$$(H_T - H_{1600})_{H_2O} = 0,10 \int_{1600}^T c_{p_{H_2O}} dT$$

$$(H_T - H_{1600})_{N_2} = 1,308 \int_{1600}^T c_{p_{N_2}} dT$$

Calor disponible = 18.729 J  
 Calor total = 94.921 J  
 Calor disponible = 19,73%

Similarmente para los otros casos,

| Oxígeno (%)         | 30    | 40    | 60    | 80    | 100   |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T(K)                | 2102  | 2259  | 2440  | 2554  | 2624  |
| Calor disponible    | 29110 | 35159 | 41220 | 44265 | 46078 |
| Calor disponible(%) | 30,67 | 37,04 | 43,43 | 46,63 | 48,54 |

Se puede observar de los gráficos mostrados en las Figs 4.1 y 4.2 que un aumento en el oxígeno produce un aumento en la cantidad de calor disponible en los gases.

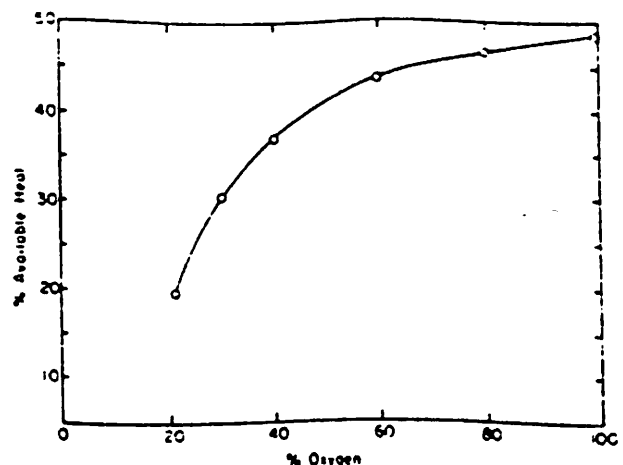
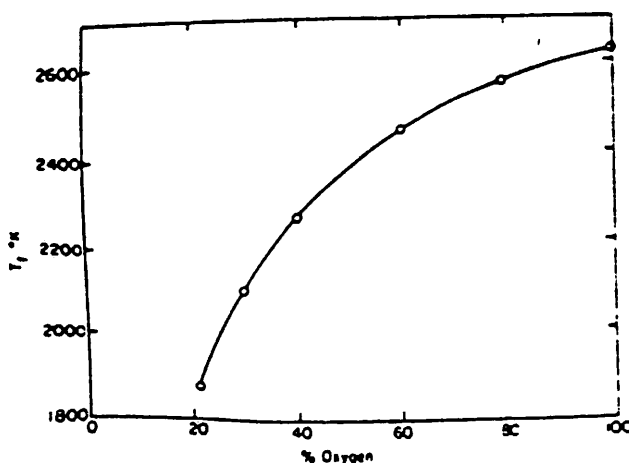


Figura 4.1 Temperatura adiabática llama v/s % O<sub>2</sub> de combustión.

Figura 4.2 Porcentaje disponible de calor v/s % O<sub>2</sub> de combustión.

### Ejemplo 4.2

Un gas de coquería contiene 5 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 35 % CH<sub>4</sub>, 10 % CO, 5 % CO<sub>2</sub>, 40 % H<sub>2</sub> y 5 % N<sub>2</sub> y a la temperatura de 427 °C es quemado con la cantidad de aire seco teóricamente requiere para la combustión. Calcular la temperatura teórica de llama a) cuando se usa aire seco a 25 °C y b) cuando se usa aire seco precalentado a 627 °C.

### Solución

Para determinar el oxígeno requerido, se debe establecer el balance de masa para todas las reacciones involucradas. Para esto se establecen 100 [g"moles] como se basa el cálculo. La Tabla 4.3 muestra el balance de masa para cada una de las reacciones.

Tabla 4.3. Balance de Masa

| Reacción  | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | N <sub>2</sub> |
|---|----------------|-----------------|------------------|----------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +3O <sub>2</sub> =2CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O | 15             | 10              | 10               | 0              |
| CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O                | 70             | 35              | 70               | 0              |
| 2CO+O <sub>2</sub> =2CO <sub>2</sub>  | 5              | 10              | 0                | 0              |
| 2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =2H <sub>2</sub> O                                  | 20             | 0               | 40               | 0              |
| N <sub>2</sub>  | 0              | 0               | 0                | 5              |
| <b>Total</b>  | <b>100</b>     | <b>55</b>       | <b>120</b>       | <b>5</b>       |

Para la combustión de los 100 moles de mezcla gaseosa se requieren 110 moles de O<sub>2</sub> lo que indica una cantidad de aire seco teórico de  $100/0,21 = 523,8$  moles de aire. El producto está compuesto por 60 moles de CO<sub>2</sub>, 120 moles de H<sub>2</sub>O y 418,8 moles de N<sub>2</sub>.

a) La temperatura de referencia para calcular el calor sensible de los gases es 298 K, y el cálculo se realiza usando la siguiente expresión:

$$\Delta H = H_{(T)} - H_{(298)} = \int_{298}^T C_p dt$$

Así; el calor sensible del aire seco a 25 °C = 0

el calor sensible de los gases del horno a 427 °C es;

$$\begin{aligned} 5 \text{ moles de C}_2\text{H}_4 &: 5 \cdot (H_{700} - H_{298}) = 5 \cdot (5953) = 29.765 \text{ cal} \\ 35 \text{ moles de CH}_4 &: 35 \cdot (H_{700} - H_{298}) = 35 \cdot (4475) = 156.629 \text{ cal} \\ 10 \text{ moles de CO} &: 10 \cdot (H_{700} - H_{298}) = 10 \cdot (2875) = 28.750 \text{ cal} \\ 5 \text{ moles de CO}_2 &: 5 \cdot (H_{700} - H_{298}) = 5 \cdot (4255) = 21.275 \text{ cal} \\ 40 \text{ moles de H}_2 &: 40 \cdot (H_{700} - H_{298}) = 40 \cdot (2810) = 112.400 \text{ cal} \\ 5 \text{ moles de N}_2 &: 5 \cdot (H_{700} - H_{298}) = 5 \cdot (2855) = 14.275 \text{ cal} \end{aligned}$$

Cantidad Total de calor sensible de los reactivos = 363,09 Kcal

El cálculo del calor de combustión se realiza usando agua al estado de vapor a 25 °C como estado de referencia

$$5 \text{ moles de C}_2\text{H}_4 : 5 \cdot (316,20) = 1581,0 \text{ Kcal}$$

35 moles de  $\text{CH}_4$  :  $35 \cdot (191,76) = 6711,6 \text{ Kcal}$   
 10 moles de  $\text{CO}$  :  $10 \cdot (67,64) = 676,4 \text{ Kcal}$   
 40 moles de  $\text{H}_2$  :  $40 \cdot (57,89) = 2372,0 \text{ Kcal}$

Calor total de la combustión =  $H_1 = 11.644,09 \text{ Kcal}$

Cálculo del calor sensible de los productos de la combustión,  $\text{H}_2$

$$60 \text{ moles de } \text{CO}_2 = 60 \int_{298}^T C_{p,\text{CO}_2} dT = 60 (H_T - H_{298})$$

$$120 \text{ moles de } \text{H}_2\text{O} = 120 \int_{298}^T C_{p,\text{H}_2\text{O}} dT = 120 (H_T - H_{298})$$

$$418,8 \text{ moles de } \text{N}_2 = 418,8 \int_{298}^T C_{p,\text{N}_2} dT = 418,8 (H_T - H_{298})$$

Así, el calor sensible de los productos es calculado para las temperaturas 2400, 2500, 2600, 2750 y 3000 K. Estos valores son mostrados en la tabla 4.4, y graficados en función de la temperatura como se muestra en la Fig. 4.3. La gráfica muestra una relación lineal, y la Temperatura Adiabática de llama se determina en el valor de  $H_1 = H_2 = 11.644,09 \text{ Kcal}$  y corresponde a 2436 K.

b) Cuando se usa aire precalentado a 627 °C, el calor sensible del aire es calculado como sigue:

$$\begin{aligned}
 110 \text{ moles de } \text{O}_2 &= 110 \cdot (H_{900} - H_{298}) = 506,0 \text{ Kcal} \\
 413,8 \text{ moles de } \text{N}_2 &= 413,8 \cdot (H_{900} - H_{298}) = 1802,1 \text{ Kcal}
 \end{aligned}$$

Así,  $\Delta H'_1 = \Delta H_1 + \text{Calor sensible del aire} = 13.952,19 \text{ Kcal}$ , referido a la Fig. 4.1, la Temperatura Adiabática de Llama resulta su 2812,5 K.

Tabla 4.4 Calor total sensible a varias temperaturas.

| $T^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298} \text{ (kcal)}$ |                      |              | $\Delta H_2 \text{ (kcal)}$ |
|-------------------|--------------------------------|----------------------|--------------|-----------------------------|
|                   | $\text{CO}_2$                  | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{N}_2$ |                             |
| 2400              | 27.670                         | 22.370               | 16.890       | 11.418.1                    |
| 2500              | 29.140                         | 23.650               | 17.765       | 12.026.4                    |
| 2600              | 30.722                         | 25.016               | 18.687       | 12.671.4                    |
| 2750              | 32.825                         | 26.895               | 19.965       | 13.558.2                    |
| 3000              | 36.530                         | 30.200               | 22.175       | 15.102.8                    |

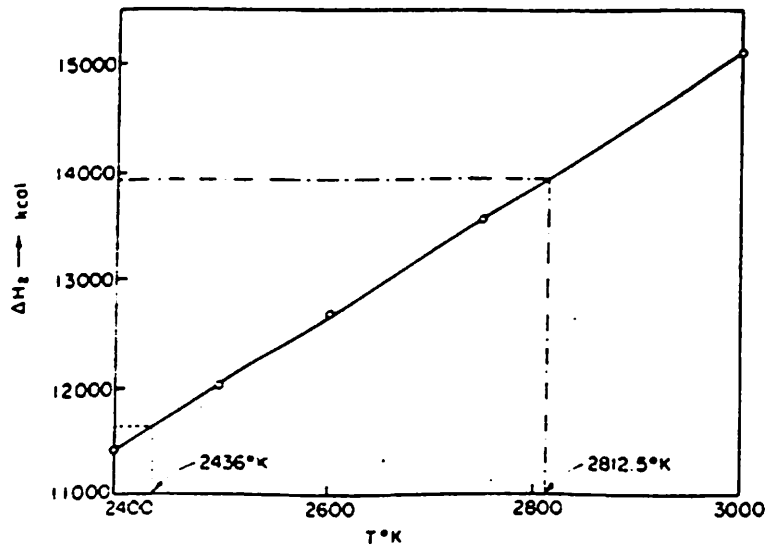


Figura 4.3 Determinación gráfica de la temperatura adiabática de llama.

**Ejemplo 4.3.**

Calcular la temperatura adiabática de llama en la zona de toberas de un alto horno de acuerdo a las siguientes condiciones:  
 a) usando coque precalentado a 1550 °C; aire conteniendo 12 gr de humedad por m<sup>3</sup> es soplado a una razón de 6,2 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/día a 25 °C y 1 atm. El coque usado contiene 89% de C y el efecto de la ceniza se considera despreciable. b) El aire es precalentado a 900 °C.  
 c) Un quinto del coque es reemplazado por petróleo a 25 °C, conteniendo 86%C y 12% H.

**Solución:**

El balance de masa, considerando como base de cálculo 1 mol de aire seco, es mostrado en la tabla 4.5.

TABLA 4.5 Balance de masa para un mol de aire seco.

| Reacciones                                     | C <sub>requerido</sub><br>(moles) | Productos gaseosos (moles) |                |                |
|--|-----------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
|  |                                   | CO                         | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| 2C+O <sub>2</sub> = 2CO (I)                    | 0,42                              | 0,42                       | 0              | 0              |
| C + H <sub>2</sub> O = CO+ H <sub>2</sub> (II) | 0,0163                            | 0,0163                     | 0,0163         | 0              |
| N <sub>2</sub>                                 | 0                                 | 0                          | 0              | 0,79           |
| <b>Total</b>                                   | <b>0,4363</b>                     | <b>0,4363</b>              | <b>0,0163</b>  | <b>0,79</b>    |

$$\begin{aligned} \text{Luego, coque para la combustión} &= 12 \cdot (0,4363/0,89) \\ &= 5.883 \text{ gr} = 0,4902 \text{ moles} \end{aligned}$$

Los reactivos son coque, aire seco y vapor de agua y los productos son CO, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

El volumen de 1 Kmol de aire seco a 25 °C y 1 atm es: 22,4 · (298/273) = 24,45 m<sup>3</sup>, luego, el contenido de agua por Kmol de aire seco es: 12(24,45) = 293,4 gr y por mol de aire seco es 0,2934 o (0,2934/18) = 0,0163 moles.

a) Seleccionando 25 °C como referencia para determinar el calor sensible de los reactivos y productos. Asumiendo que la capacidad calorífica del coque es aproximadamente igual al del carbono.

Calor sensible del aire seco = 0  
Calor sensible del vapor de agua = 0

$$\text{Calor sensible del coque} = 0,4902 \int_{298}^{1813} C_p, C, dT$$

dado el Cp, C = 4,03 + 1,14 × 10<sup>-3</sup>T - 2,04 × 10<sup>-5</sup> T<sup>2</sup> cal/mol · K, el calor sensible del coque es 0,4902 · (7.416,8) = 3636 cal.

Calor de combustión de la reacción (I) = 11.092 cal  
Calor de combustión de la reacción (II) = -512 cal

Sea H<sub>1</sub> = 3636 + 11.092 - 512 = 14.216 cal y el calor sensible de los productos de la combustión

$$H_2 = 0,4363(H_T - H_{298})_{CO} + 0,0163 (H_T - H_{298})_{H_2} + 0,79 (H_T - H_{298})_{N_2}$$

Esta cantidad ΔH<sub>2</sub> es calculada a varias temperaturas y mostradas en la Tabla 4.6 y es graficada en la Fig. 4.4, igual que en el ejemplo anterior, el valor de la temperatura correspondiente a H<sub>1</sub> = H<sub>2</sub> = 14,216 Kcal se determina graficamente y corresponde a 1765 K.

Este valor relativamente bajo puede ser atribuido al hecho que el aire no fué precalentado.

b) Cuando el aire es precalentado a 900 °C, el calor sensible en el soplado se calcula como sigue:

|                                  |          |   |            |
|----------------------------------|----------|---|------------|
| 0,79 moles de N <sub>2</sub>     | : 0,79   | (H <sub>1173</sub> - H <sub>298</sub> )N <sub>2</sub>   | = 5154 cal |
| 0,21 moles de O <sub>2</sub>     | : 0,21   | (H <sub>1173</sub> - H <sub>298</sub> )O <sub>2</sub>   | = 1430 cal |
| 0,0163 moles de H <sub>2</sub> O | : 0,0163 | (H <sub>1173</sub> - H <sub>298</sub> )H <sub>2</sub> O | = 130 cal  |

Sea H<sub>1</sub>' = H<sub>1</sub> + 5154 + 1430 + 130 = 20.930 cal La nueva temperatura de llama corresponde a H<sub>1</sub>' = H<sub>2</sub> = 20.930 Kcal y corresponde a 2388 K.

c) El carbón requerido es 0,4363 moles ó 5,236 gr. Luego, cuatro quintos de esta es suplido con coque y el resto con petróleo.

coque requerido =  $4,189/0,89 = 4,706$  g ó 0,3921 moles  
 petróleo requerido =  $1,047/0,86 = 1,217$  g ó 0,1014 moles  
 calor sensible del coque =  $0,3921 \cdot (7416,8) = 2908$  cal  
 calor sensible del petróleo = 0

El calor sensible del soplado asociador con las reacciones (I) y (II) permanecen igual. Así  $\Delta H''_1 = \Delta H'_1$  menos la disminución en el calor sensible del calor del coque = 20.202 cal. El calor de disociación del petróleo se considera despreciable.

H<sub>2</sub> de la adición de petróleo =  $1,217(0,12) = 0,1460$ g = 0,073 moles  
 productos gaseosos: 0,4363 moles de CO; 0,0893 moles de I<sub>2</sub>; 0,79 moles de N<sub>2</sub>.

Calor sensible de los gases =  $0,4363(H_T - H_{298})_{CO} + 0,0893(H_T - H_{298})_{H_2} + 0,79(H_T - H_{298})_{N_2}$

Sea  $\Delta H_2'$  el calor sensible del producto gaseoso. Este valor para diferentes temperaturas es calculado y mostrado en la Tabla 4.7, y para poder encontrar la Temperatura Adiabática de Llama se grafica  $\Delta H_2'$  versus la temperatura y se lee la temperatura que corresponde a  $H_1' = H_2' = 20,202$  Kcal, ésta es 2225 K como se muestra en la Fig 4.4.

Se puede observar que la adición de petróleo causa una disminución en la temperatura de llama. El otro efecto de la adición de petróleo es aumentar la capacidad reductora de los gases considerando que hay un mayor contenido de H<sub>2</sub> en los gases producto en la zona de combustión. Para compensar la disminución de la temperatura, la práctica usual es calentar el aire a una mayor temperatura.

TABLA 4.6 Calor sensible,  $\Delta H_2$ , a varias temperaturas.

| T°K  | $H_T - H_{298}$ (kcal) |                |                | $\Delta H_2$<br>(kcal) |
|------|------------------------|----------------|----------------|------------------------|
|      | CO                     | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |                        |
| 1700 | 10.980                 | 10.235         | 10.860         | 13.537                 |
| 1800 | 11.835                 | 11.030         | 11.710         | 14.595                 |
| 1900 | 12.700                 | 11.835         | 12.565         | 15.660                 |
| 2000 | 13.565                 | 12.650         | 13.425         | 16.730                 |
| 2100 | 14.430                 | 13.470         | 14.285         | 17.801                 |
| 2200 | 15.305                 | 14.300         | 15.150         | 18.880                 |
| 2300 | 16.175                 | 15.135         | 16.020         | 19.960                 |
| 2400 | 17.055                 | 15.975         | 16.890         | 21.044                 |
| 2500 | 17.935                 | 16.825         | 17.765         | 22.135                 |

TABLA 4.7 Calor sensible,  $\Delta H'_2$ , a varias temperaturas.

| $T^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}$ (kcal) |                |                | $\Delta H'_2$<br>(kcal) |
|-------------------|------------------------|----------------|----------------|-------------------------|
|                   | CO                     | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |                         |
| 2200              | 15.305                 | 14.300         | 15.150         | 19.924                  |
| 2300              | 16.175                 | 15.135         | 16.020         | 21.069                  |
| 2400              | 17.055                 | 15.975         | 16.890         | 22.216                  |

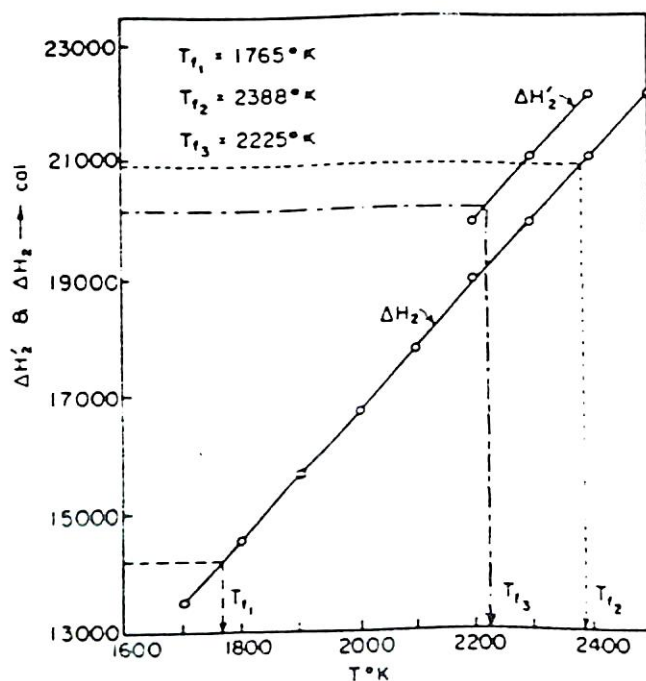


Figura 4.4 Determinación gráfica de la temperatura adiabática de llama.

#### Ejemplo 4.4.

Un horno tostación antogeno trata diariamente 100 Ton de concentrado de cobre que contiene 30%  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 50%  $\text{FeS}_2$ , 8%  $\text{SiO}_2$ , 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 9%  $\text{H}_2\text{O}$ . El producto del tostaador contiene  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; su contenido de azufre es 5%. Los gases dejan el horno a  $427$   $^\circ\text{C}$  y la calcina es descargada a  $527$   $^\circ\text{C}$ . Asumiendo que el concentrado y aire entran al horno a  $25$   $^\circ\text{C}$ . El volumen de aire usado es 120% en exceso del requerido teóricamente, y contiene 12 gr de humedad por  $\text{m}^3$ . La presión barométrica es 757 mmHg. a) encontrar la cantidad de calor generado por las reacciones químicas por toneladas de concentrado. b) Preparar un balance de calor para el horno.

## Solución:

Para los cálculos se elige 25°C como temperatura de referencia, ya que, los calores de formación son usualmente reportados a 298 K.

El calor que entra al horno se distribuye como sigue:

- calor sensible en el concentrado de cobre
- calor sensible en el aire
- calor neto generado por las reacciones químicas

El calor que vale del horno corresponde a:

- calor sensible en los productos de la tostación
- calor sensible en los gases
- pérdidas de calor

Para preparar el balance de calor se requieren las cantidades y composición de los productos de la tostación.

La alimentación diaria del horno consiste en 30.000 kg. de  $\text{Cu}_2\text{S}$  (23.965 Cu, 6.035 S), 50.000 Kg de  $\text{FeS}_2$ , 8.000 Kg de  $\text{SiO}_2$ , 3.000 Kg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 9.000 Kg  $\text{H}_2\text{O}$ . Las reacciones que ocurren durante el proceso son:



Sea que la cantidad de producto tostado (calcina). Las cantidades siguientes indican kg a menos que indiquen lo contrario.

|                                   |   |                                 |   |        |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|---|--------|
| Cantidad de S en el producto      | = | 0,05 q (1000)                   | = | 50 q   |
| Cantidad de $\text{Cu}_2\text{S}$ | = | 50 q (159,08/32)                | = | 248,6q |
| Cu como $\text{Cu}_2\text{S}$     | = | 248,6q - 50 q                   | = | 198,6q |
| Cu como $\text{CuO}$              | = | 23.965 - 198,6 q                |   |        |
| $\text{CuO}$                      | = | (23.965 - 198,6q) (79,54/63,54) |   |        |
|                                   | = | 30.000 - 248,6q                 |   |        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$           | = | 50.000(159,7/239,7) = 33.312    |   |        |
| $\text{SiO}_2$                    | = | 8.000                           |   |        |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$           | = | 3.000                           |   |        |
| Cantidad total de calcina         | = | 74.312 ó q = 74,312 Ton.        |   |        |

La calcina contiene:

- 18.474 Kg (116,1 K moles) de  $\text{Cu}_2\text{S}$
- 11.526 Kg (144,9 K mol) de  $\text{CuO}$
- 3.312 Kg (208,6 K mol) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 8.000 Kg (133,1 K mol) de  $\text{SiO}_2$
- 3.000 Kg (29,4 K mol) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Para calcular la cantidad y composición de dos gases, se considerarn las reacciones (A) y (B)

**Reacción (A):**

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de O}_2 \text{ requerido} &= 11.526)32/79,54) = 4637 \\ \text{Cantidad de SO}_2 \text{ producido} &= 11.526 (64/159,08) = 4637 \end{aligned}$$

**Reacción B:**

$$\begin{aligned} \text{Cantidad total de O}_2 \text{ requerido para ambas reacciones} &= 41.349 \\ \text{Aire teórico requerido} &= 41.349/0,232 = 178,228 \end{aligned}$$

El aire tiene una densidad de 1,293 Kg/m<sup>3</sup> a STP. Así, el volumen de aire teórico requerido es 178.228/1,293 = 137.841 m<sup>3</sup> a STP. Dado que el volumen real suministrado es 120% en exceso del teórico requerido, el volumen total de aire seco usado es 303.250 m<sup>3</sup>.

Sea V el volumen en m<sup>3</sup>/día de aire húmedo suministrado a 25 °C y 757 mmHg. Luego la masa de humedad en este aire es 0,012 V Kg ó 0,012 V/18 moles.

A 25 °C y 757 mmHg, un Kmol de vapor de H<sub>2</sub>O ocupa un volumen de 24,55 m<sup>3</sup>. Luego;

$$\begin{aligned} \text{Volumen ocupado por vapor de agua} &= 0,0164 V \text{ m}^3 \\ \text{Volumen de aire seco (25 °C; 757 mmHg)} &= 0,9836 V \text{ m}^3 \\ \text{Volumen de aire seco a STP} &= 0,8976 V \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Por comparación, } 0,8976 V = 303,250, \text{ luego } V &= 337.845 \text{ m}^3 \\ \text{Volumen de aire húmedo suministrado al horno} &= 337.845 \text{ m}^3 \\ \text{Cantidad de humedad con el aire húmedo} &= 4054 \\ \text{Cantidad de aire seco suministrado} &= 303.250(1,293) \\ &= 392.102 \\ \text{Cantidad de exceso de aire} &= 213.874 \\ \text{Cantidad de N}_2 \text{ en los gases de salida} &= 392.102(0,768) \\ &= 301.134 \\ \text{Cantidad de O}_2 \text{ en los gases de salida} &= 213.874 (0,232) \\ &= 49.619 \end{aligned}$$

Los gases de salida contienen por día:

$$\begin{aligned} 301.134 \text{ Kg (10754,8 Kmol) de N}_2 \\ 46.619 \text{ Kg (1550,6 Kmol) de O}_2 \\ 58.037 \text{ Kg (906,8 Kmol) de SO}_2 \\ 13.054 \text{ Kg (725,2 Kmol) de H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Los ítemes que componen el balance de calor se evalúan como sigue:

Ha, calor sensible del concentrado de cobre = 0  
 Hb, calor sensible del aire = contenido calórico del vapor de H<sub>2</sub>O.  
 Dado que el estado de referencia elegido para el agua es; estado líquido a 25 °C, debe evaluarse el cambio de entalpía del siguiente proceso:

$$H_2O_{(p,l)} = H_2O_{(p,v)} \quad \text{a } 298 \cdot K$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} = 9820 \text{ Kcal/Kmol} \quad \text{a } 373 \text{ K}$$

$$C_{p,l} = 18,03 \text{ Kcal/Kmol} \cdot K$$

$$C_{p,v} = 7,17 + 2,56 \times 10^{-3} T + 0,08 \times 10^5 T^{-2} \text{ Kcal/Kmol} \cdot K$$

$$\Delta C_p = C_{p,v} - C_{p,l} = -10,86 + 2,56 \times 10^{-3} T + 8000 T^{-2} \text{ Kcal/Kmol} \cdot K$$

$$\text{luego, } \Delta H^{\circ}_{\text{vap}} = 10.565 \text{ Kcal/Kmol de } H_2O \text{ a } 298 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{El contenido de calor del vapor de agua, } \Delta H_b &= 10.565(4054/18) = \\ &= 2.379.473 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

A continuación, todos los contenidos calóricos serán presentados en kilocalorías, a menos que se indique lo contrario.

Cálculo del calor neto liberado por las reacciones químicas,  $\Delta H_c$ . Usando los datos a 298 K.

$$\Delta H_{(A)} = -125.550 \text{ kcal/kmol de } Cu_2S$$

$$\Delta H_{(B)} = -395.300 \text{ kcal/kmol de } Fe_2O_3$$

$$\text{Calor generado por oxidación de } Cu_2S = -\Delta H_{(A)} \quad (11.526/159,08)$$

$$\text{Calor generado por oxidación de } FeS_2 = -\Delta H_{(B)} \quad (33.312/159,7)$$

$$\text{Cantidad total de calor generado} = 91.552.680$$

$$\text{Cantidad de calor generado por Ton} = 915.527 \quad (a)$$

$$\text{Calor neto liberado por las reacciones, } \Delta H_c = 91.552.680$$

$$\text{Calor que ingresa al horno} = 93.932.153 \quad (I)$$

El calor sensible en los productos, sólidos y gases, es calculado como sigue:

Para los componentes de la calcina,

$$\begin{array}{l} Cu_2S : \quad H_{800} - H_{298} = 11.980(116,1) = 1.391.240 \\ CuO : \quad H_{800} - H_{298} = 6.000(144,9) = 869.450 \\ Fe_2O_3 : \quad H_{800} - H_{298} = 16.130(208,6) = 3.364.570 \\ SiO_2 : \quad H_{800} - H_{298} = 7.460(133,1) = 993.180 \\ Al_2O_3 : \quad H_{800} - H_{298} = 12.810(29,4) = 376.910 \end{array}$$

La sumatoria resulta,

$$\Delta H_d = \text{calor sensible de la calcina} = 6.995.350.$$

Similarmente para los gases de salida;

$$\begin{array}{l} N_2 : \quad H_{700} - H_{298} = 2855 (10.754,8) = 30.704.954 \\ O_2 : \quad H_{700} - H_{298} = 2990 (1550,6) = 4.636.294 \\ SO_2 : \quad H_{700} - H_{298} = 4440 (906,8) = 4.026.320 \end{array}$$

El contenido calórico del vapor de agua a 700 K es calculado referido al agua líquida a 298 K.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{H}_2\text{O}_{(l)} & : & \text{H}_{373} - \text{H}_{298} = 1353(725,2) = 981.196 \\
 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{O}_{(v)} & : & \Delta \text{H}_{\text{vap}}^{\circ} = 9820(725,2) = 7.121.464 \\
 \text{H}_2\text{O}_{(v)} & : & \text{H}_{700} - \text{H}_{373} = 2804(725,2) = 2.033.461
 \end{array}$$

Así, el calor sensible de los gases de salida,  $\Delta H_1 = 49.503.689$

La salida de calor corresponde a  $\Delta H_d + \Delta H_e = 56.499.039$  (II)

La diferencia entre (I) y (II) es la cantidad de calor perdido por conducción, convección y radiación, tal como se muestra en la Tabla 4.8.

$$\Delta H_f = \text{pérdidas de calor} = 37.433.114 \text{ kcal}$$

TABLA 4.8 Balance de calor por día del tostador referido a 25° C.

| Aportes      | Calor ingresado   |            | Salidas      | Calor sacado      |            |
|--------------|-------------------|------------|--------------|-------------------|------------|
|              | Kcal              | %          |              | Kcal              | %          |
| Concentrado  | 0                 | 0          | calcina      | 6.995.350         | 7,45       |
| Aire         | 2.379.473         | 2,53       | gases        | 49.503.689        | 52,70      |
| Reacciones   | 91.552.680        | 97,47      | pérdidas     | 37.433.114        | 39,85      |
| <b>TOTAL</b> | <b>93.932.153</b> | <b>100</b> | <b>TOTAL</b> | <b>93.932.153</b> | <b>100</b> |

#### EJEMPLO 4.5.

En la refinera de cinc de La Oroya de Perú, concentrados de cinc son tratados en un reactor de lecho fluidizado. La alimentación, pesada y controlada continuamente, es alimentada por la parte superior, mientras que el producto es obtenido como overflow por el lado opuesto del reactor. Tanto el aire para la oxidación como para la dilución es admitido por la parte inferior a través de placas porosas o parillas, éstas están provistas de medidores de flujo. En este tipo de reactor el calor perdido por convección y radiación es pequeño; el calor generado por las reacciones es más que el requerido para el proceso.

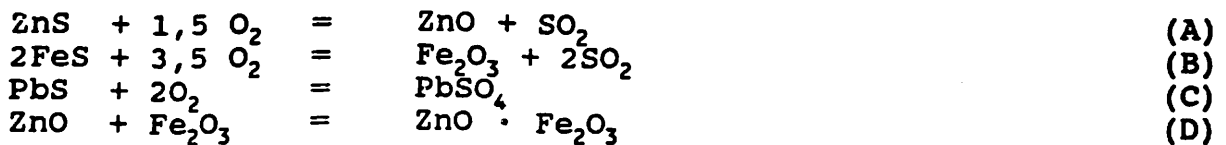
En una operación típica, concentrado conteniendo 75% ZnS, 18% FeS, 3% PbS, 3% SiO<sub>2</sub> y 1% H<sub>2</sub>O es alimentado en forma continua al reactor a una razón de 12 Ton/hr. El concentrado y el aire entran al reactor a 25 °C. La calcina contiene ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS, PbSO<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub>. Durante la tostación el 99% de ZnS es oxidado y todo el PbS es convertido a PbSO<sub>4</sub>; posteriormente, 80% del hierro total en la calcina está como ferrita de cinc (ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El lecho fluidizado el producto en el overflow y el producto gaseoso están a la misma temperatura. Se pide encontrar la temperatura del lecho fluidizado si el aire usado es: a) el requerido teóricamente, b) 40% en exceso sobre el teórico y c) 80% de exceso sobre el teórico requerido. Considera que las pérdidas de calor representan un 10% del calor de entrada y que se usa aire seco.

Una temperatura de 25 °C es elegida como referencia y agua líquida es elegida como estado estandar para el cálculo del calor sensible. El calor de entrada, expresado por hora, consiste de:

- a) calor sensible en el concentrado de zinc
- b) calor sensible en el aire
- c) calor liberado por las reacciones químicas
- d) calor sensible de los productos
- e) calor sensible de los gases
- f) pérdidas de calor

La alimentación por hora al reactor consiste en 9000 Kg ZnS, 2160 Kg FeS, 360 Kg PbS, 360 Kg SiO<sub>2</sub> y 120 Kg H<sub>2</sub>O.

Las reacciones que ocurren en el reactor son:



Los calores estandar a 298 son los siguientes:

$$\begin{array}{ll}
 \Delta H_A & = -105.950 \text{ Kcal/Kmol ZnO} \\
 \Delta H_B & = -209.600 \text{ Kcal/Kmol Fe}_2\text{O}_3 \\
 \Delta H_C & = -197.000 \text{ Kcal/kmol PbSO}_4
 \end{array}$$

El calor de la reacción (D) es estimado a 298 K,  $\Delta H_D = -4.750 \text{ Kcal/Kmol ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Todas las cantidades siguientes son expresadas en Kg/hr.

**Reacción (A):**

$$\begin{array}{llll}
 \text{cantidad de ZnS oxidado} & = 9000 (0,99) & = 8.910 \\
 \text{cantidad de ZnO producido} & = 8910 (81,37/97,37) & = 7.445,9 \\
 \text{cantidad de O}_2 \text{ requerido} & = 8910 (48/97,37) & = 4.392,3 \\
 \text{cantidad de SO}_2 \text{ producido} & = 8910 (64/97,37) & = 5.856,4
 \end{array}$$

$$\text{calor liberado} = -\Delta H_A \cdot (7445,9/81,37) = 9.695.135 \text{ Kcal}$$

**Reacción (B):**

$$\begin{array}{llll}
 \text{cantidad de Fe}_2\text{O}_3 \text{ producido} & = 2160 (159,7/175,7) & = 1963,3 \\
 \text{cantidad de O}_2 \text{ requerido} & = 2160 (112/175,7) & = 1376,9 \\
 \text{cantidad de SO}_2 \text{ producido} & = 2160 (128/175,7) & = 1573,6
 \end{array}$$

$$\text{calor liberado} = -\Delta H_B \cdot (1963,3/159,7) = 3.597.130 \text{ Kcal}$$

**Reacción (C):**

$$\begin{array}{llll}
 \text{cantidad de PbSO}_4 \text{ producido} & = 360 (303,19/239,19) & = 456,3 \\
 \text{cantidad de O}_2 \text{ requerido} & = 360 (64/239,19) & = 96,3
 \end{array}$$

$$\text{calor liberado} = -\Delta H_C \cdot (45613/303,19) = 296.504 \text{ Kcal}$$

### Reacción (D):

|  |          |
|--|----------|
| cantidad de Fe en la calcina como $ZnO \cdot Fe_2O_3$      | = 80%    |
| cantidad de Fe total = 2160 (55,85/87,85)                  | = 1373,2 |
| cantidad de Fe como ferrita = 1373,2 (0,8)                 | = 1098,6 |
| cantidad de $Fe_2O_3$ en la ferrita = 1098,6 (159,7/111,7) | = 1570,7 |
| cantidad de ZnO en la ferrita = 1098,6 (81,37/111,7)       | = 800,3  |
| cantidad de ferrita de cinc en la calcina                  | = 2371,0 |

$$\text{calor liberado} = -\Delta H_p (2371/241,07) = 46.718 \text{ Kcal}$$

$$\begin{aligned} \text{cantidad de } Fe_2O_3 \text{ libre} &= 392,6 \\ \text{cantidad de ZnO libre} &= 6645,6 \end{aligned}$$

Consideremos el calor que ingresa como sigue:

$$\begin{aligned} \text{calor sensible en el concentrado, } \Delta H_a &= 0 \\ \text{calor sensible en el aire, } \Delta H_b &= 0 \\ \text{calor liberado por las reacciones, } \Delta H_c &= 13.635.487 \text{ Kcal} \\ \text{calor que ingresa por hora al reactor} &= 13.635.487 \text{ Kcal (I)} \end{aligned}$$

La calcina producida por hora está compuesta como sigue:

$$\begin{aligned} 6645,6 \text{ kg (81,67 Kmol) de ZnO} \\ 90,0 \text{ Kg (0,92 Kmol) de ZnS} \\ 392,6 \text{ Kg (2,42 Kmol) de } Fe_2O_3 \\ 2371,0 \text{ Kg (9,84 Kmol) de } ZnO \cdot Fe_2O_3 \\ 456,3 \text{ Kg (1,51 Kmol) de } PbSO_4 \\ 360,0 \text{ Kg (6,0) Kmol) de } SiO_2 \end{aligned}$$

Cálculo de la cantidad de gas producido por hora:

$$\begin{aligned} \text{cantidad teórica de } O_2 \text{ requerido} &= 5.865,5 \\ \text{cantidad teórica de aire requerido} &= 5.865,5/0,232 = 25.282,3 \\ \text{cantidad teórica de } N_2 \text{ en los gases} &= 19.416,8 \end{aligned}$$

a) Cuando no se utiliza aire en exceso, el gas de salida contiene:

$$\begin{aligned} 19.416,8 \text{ Kg (693,46 Kmoles) de } N_2 \\ 7.430,0 \text{ Kg (116,09 Kmol) de } SO_2 \\ 120,0 \text{ Kg (6,67 Kmol) de } H_2O \end{aligned}$$

El calor sensible, en kilocalorías, contenido en la calcina y en los gases se calcula como sigue:

$$ZnO: H_T - H_{298} = 81,67[11,71 T + 0,61 \times 10^{-3} T^2 + 2,18 \times 10^5 T^{-1} - 4277]$$

$$ZnS: H_T - H_{298} = 0,92[12,16 T + 0,62 \times 10^{-3} T^2 + 1,36 \times 10^5 T^{-1} - 4137]$$

$$Fe_2O_3: HT - H_{298} = 2,46[31,71T + 0,88 \times 10^{-3}T^2 - 8446]$$

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 : H_T - H_{298} = 9,84[27,71 T + 8,86 \times 10^{-3}T^2 - 9044]$$

$$PbSO_4 : HT - H_{298} = 1,51[10,96T + 15,5 \times 10^{-3}T^2 - 4,20 \times 10^5T^{-1} - 3327]$$

$$\text{SiO}_2: H_T - H_{298} = 6,00[14,41T + 0,97 \times 10^{-3}T^2 - 4455]$$

El calor sensible en la calcina está dado por:

$$\Delta H_d = 1.421,05 T + 0,16884 T^2 + 17.298 \times 10^3 T^{-1} - 494.583$$

Para los gases de salida:

$$\text{SO}_2 : H_T - H_{298} = 116,09(11,04T + 0,94 \times 10^{-3}T^2 + 1,84 \times 10^5 T^{-1} - 3992)$$

$$\text{N}_2 : H_T - H_{298} = 693,46(6,83T + 0,45 \times 10^{-3}T^2 + 0,12 \times 10^5 T^{-1} - 2117)$$

$$\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_{(1,298)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g,373)} : 6,67(11.170) = 74.467$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(g,373)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g,t)} : 6,67(730 T + 1,23 \times 10^{-3}T^2 - 2286)$$

$$H_T - H_{298} = 48,67 T + 8,2 \times 10^{-3}T^2 + 59.227$$

Sumando, el calor sensible de los gases está dado por:

$$\Delta H_e = 6066,66 T + 0,42939 T^2 - 29682 \times 10^3 T^{-1} - 1.872.268$$

Considerando 10% de pérdidas:

$$\Delta H_f = 13.635.487 (0,10) = 1.63.549$$

Así el calor total que sale por hora del horno está dado por:

$$\text{calor de salida} = 74887,71 T + 0,59823 T^2 + 46980 \times 10^3 T^{-1} - 1.003.302 \quad (\text{II})$$

Igualando el ítem (I) y (II), se obtiene:

$$7487,71 T + 0,59823 T^2 + 46.980 \times 10^3 T^{-1} = 14.638.789$$

Resolviendo esta ecuación se obtiene la temperatura del lecho fluido.

$$T = 17161, \text{ K } (1443,1 \text{ } ^\circ\text{C})$$

b) Cuando se usa un 40% del aire teórico, los gases del reactor contienen:

$$\begin{aligned} &7430,0 \text{ Kg } (116,09 \text{ Kmol}) \text{ de } \text{SO}_2 \\ &120,0 \text{ Kg } (6,67 \text{ Kmol}) \text{ de } \text{H}_2\text{O} \\ &27.183,5 \text{ Kg } (970,84 \text{ Kmol}) \text{ de } \text{N}_2 \\ &2346,2 \text{ Kg } (73,32 \text{ Kmol}) \text{ de } \text{O}_2 \end{aligned}$$

Con estos datos se calcula el calor sensible de los gases, en este caso como  $\Delta H'_e$ ; de acuerdo a

$$\text{SO}_2 : H_T - H_{298} = 1281,68 T + 109,13 \times 10^{-3}T^2 + 213,61 \times 10^5 T^{-1} - 463446$$

$$\text{H}_2\text{O} : H_T - H_{298} = 48,67 T + 8,2 \times 10^{-3}T^2 + 59.227$$

$$\text{N}_2 : H_T - H_{298} = 970,84(6,83T + 0,45 \times 10^{-3}T^2 + 0,12 \times 10^5T^{-1} - 2117)$$

$$\text{O}_2 : H_T - H_{298} = 73,32(7,16 T + 0,50 \times 10^{-3}T^2 + 0,40 \times 10^5T^{-1} - 2313)$$

Sumando:

$$\Delta H'_e = 8486,14 T + 0,59087 T^2 + 35.944 \times 10^3T^{-1} - 2.629.072$$

$$\text{Calor total que sale} = 9907,19 T + 0,75971 T^2 + 53.242 \times 10^3T^{-1} - 1.760.106 \quad (\text{II}')$$

Igualando (I) y (II'), resulta:

$$9907,19 T + 0,75971 T^2 + 53.242 \times 10^3 T^{-1} = 15.395.593$$

resolviendo para T, resulta:

$$T = 4400 \text{ K } (1127 \text{ }^\circ\text{C})$$

c) Cuando se usa 80% de aire en exceso, el contenido de los gases de salida es el siguiente:

$$7430,0 \text{ Kg } (116,09 \text{ Kmoles}) \text{ de } \text{SO}_2$$

$$120,0 \text{ Kg } (6,67 \text{ Kmol}) \text{ de } \text{H}_2\text{O}$$

$$34.95 \text{ Kg } (1248,30 \text{ Kmol}) \text{ de } \text{N}_2$$

$$4692,4 \text{ Kg } (146,64 \text{ Kmol}) \text{ de } \text{O}_2$$

Así, el calor sensible de los gases,  $\Delta H''_e$ , es el siguiente:

$$\text{SO}_2 : H_T - H_{298} = 1281,68 T + 109,13 \times 10^{-3}T^2 + 213,61 \times 10^5T^{-1} - 463446$$

$$\text{H}_2\text{O} : H_T - H_{298} = 48,67 T + 8,2 \times 10^{-3}T^2 + 59.227$$

$$\text{N}_2 : H_T - H_{298} = 1248,3(6,83T + 0,45 \times 10^{-3}T^2 + 0,12 \times 10^5T^{-1} - 2117)$$

$$\text{O}_2 : H_T - H_{298} = 146,64(7,16 T + 0,50 \times 10^{-3}T^2 + 0,4 \times 10^5T^{-1} - 2313)$$

En suma el calor sensible de los gases está dado por:

$$\Delta H''_e = 10.905,57 T + 0,75235 T^2 + 42.206 \times 10^3T^{-1} - 3.385.862$$

$$\text{calor que sale} = 12.326,62 T + 0,92119 T^2 + 59.504 \times 10^3T^{-1} - 2.516.896 \quad (\text{II}'')$$

Igualando (I) con (II'') se obtiene:

$$12.326,62 T + 0,92119 T^2 + 59,504 \times 10^3T^{-1} = 16.152.383$$

resolviendo para T, se obtiene

$$T = 1198 \text{ K } (925,9 \text{ }^\circ\text{C})$$

#### EJEMPLO 4.6.

Preparar un balance calórico para la operación del alto horno descrita en el ejemplo 2.5. El aire de soplado es precalentado a 777 °C, la carga sólida ingresa a 25 °C, y los gases dejan el horno a 170 °C. El arrabio está a 1490 °C y la temperatura de la escoria es 1550 °C. Usando una Ton de arrabio como base de cálculo y 298 K como temperatura de referencia.

El suministro de calor consiste de:

- a) calor sensible del aire precalentado
- b) calor sensible de la carga sólida (despreciable)
- c) calor generado por las reacciones exotérmicas

El consumo de calor consiste de:

- d) calor absorbido por las reacciones endotérmicas
- e) calor sensible del arrabio
- f) calor sensible de la escoria
- g) calor sensible de los gases de salida
- h) calor sensible de los polvos que escapan con los gases
- i) pérdidas de calor

Estados de referencias a 298 K; H<sub>2</sub>O(l), O<sub>2</sub>(g), N<sub>2</sub>(g), CO(g), CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>(g).

Para calcular el calor sensible en el aire húmedo precalentado:

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| Volumen de aire húmedo                | = 1943,5 m <sup>3</sup> a 37 °C y 1 atm.               |
| Cantidad de H <sub>2</sub> O(g)       | = (30 x 10 <sup>-3</sup> ) (1943,5) = 5831 Kg          |
| Volumen de H <sub>2</sub> O(g) a 37°C | = (58,31/18) (22,4) (310/273) = 82,4 m <sup>3</sup>    |
| Volumen de aire seco                  | = 1943,5 - 82,4 = 1861,1 m <sup>3</sup> a 37°C y 1 atm |
| Volumen de aire seco                  | = 1639 m <sup>3</sup> STP                              |
| Masa de aire seco                     | = 1639(1,293) = 2119,2 Kg                              |
| Masa de oxígeno                       | = 2119,2(0,232) = 491,7 Kg                             |
| Masa de nitrógeno                     | = 2119,2 (0,768) = 1627,5 Kg                           |

El aire húmedo precalentado contiene:

3,2392 Kmoles de H<sub>2</sub>O(g)  
 15,3641 Kmoles de O<sub>2</sub>  
 58,1350 Kmoles de N<sub>2</sub>

$$H_2O_{(l,298)} = H_2O_{(g,298)} \\ \Delta H_{\text{vap}} = 3,2392 (10.520) = 34.076 \text{ Kcal}$$

$$H_2O_{(g,298)} = H_2O_{(g,1050)} = H_T - H_{298} = 3,2392(6735) = 21.816 \text{ Kcal}$$

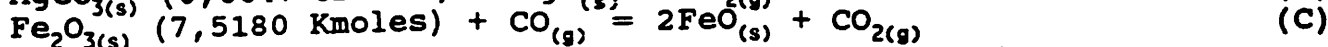
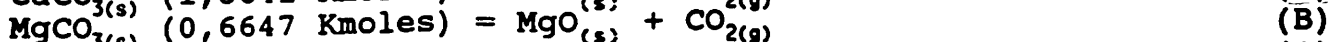
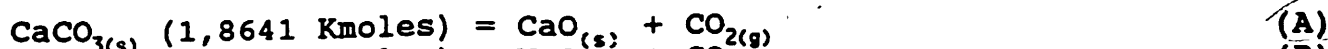
$$O_{2(g,298)} = O_{2(g,1050)} = H_T - H_{298} = 15,3641(5794) = 89.020 \text{ Kcal}$$

$$N_{2(g,298)} = N_{2(g,1050)} = H_T - H_{298} = 58,1350(5562) = 323.347 \text{ Kcal}$$

calor sensible en el aire precalentado,  $\Delta H_s = 468.259 \text{ Kcal}$

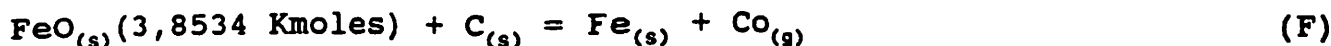
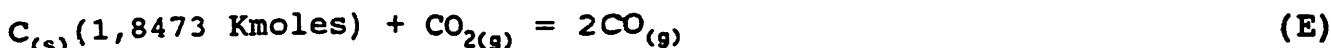
La carga compuesta de pellet, zinter, fundente y coque es cargada al horno a 298 K. Luego, el calor sensible de la carga sólida,  $\Delta H_b = 0 \text{ kcal}$ .

Uno de los propósitos del balance de calor es ayudar en la comprensión del proceso; la otra es mostrar como es usado el carbón en la carga. Para lograr ésto, se ha seleccionado el siguiente esquema de reacciones químicas para describir la fusión. Por conveniencia, los calores de reacción son considerados a 298 K.



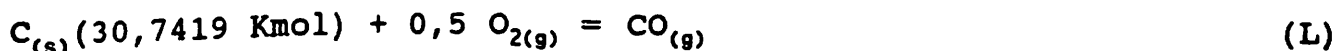
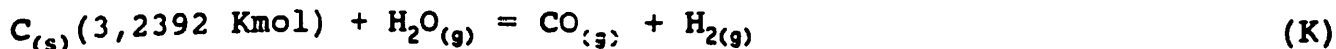
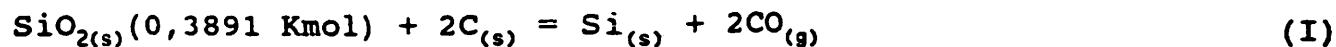
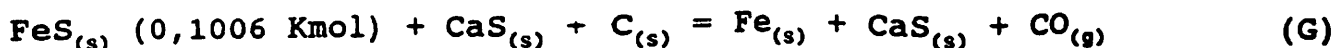
La mejor evidencia disponible (dato), sugiere que 85%, ó 12,7806 Kmoles, del  $\text{FeO}_{(s)}$  producido por la reacción (C) es reducido a metal por  $\text{CO}$  gás.

El resto de  $\text{FeO}_{(s)}$  y otros óxidos son reducidos al estado metálico por acción del carbón sólido.



Nota: La cantidad de  $\text{FeO}_{(s)}$  que aparece en la reacción (F) incluye 15% del  $\text{FeO}_{(s)}$  producido por la reacción (C) y todo el  $\text{FeO}_{(s)}$  presente en la carga sólida.

La cantidad de  $\text{C}_{(s)}$  en la reacción (E) es obtenida restando la cantidad de la reacción (F) a la de la reacción (L) desde el total de  $\text{C}_{(s)}$  gasificado.



La elección de las reacciones descritas está basado en el conocimiento de la química del proceso del alto horno de hierro. El efecto calórico a 298 K es calculado como sigue y está dado en kilocalorías.

Calor generado; reacciones exotérmicas,

$$-\Delta H_D = 12,7806 (4450) = 56.874$$

$$-\Delta H_L = 30,7419 (26.400) = 811.586$$

$$\text{TOTAL} = 868.460$$

Calor generado por reacciones exotérmicas,  $\Delta H_c = 868.460$

Calor absorbido, reacciones endotérmicas,

$$\begin{aligned}\Delta H_A &= 1,8641(42.750) &= 79.690 \\ \Delta H_B &= 0,6647(24.250) &= 16.119 \\ \Delta H_C &= 7,5180(2.250) &= 16.916\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_E &= 1,8473(41.250) &= 76.201 \\ \Delta H_F &= 3,8534(36.800) &= 141.805 \\ \Delta H_G &= 0,1006(38.000) &= 3.823 \\ \Delta H_H &= 0,0562(65.600) &= 3.687 \\ \Delta H_I &= 0,3891(164.200) &= 63.890 \\ \Delta H_J &= 0,0079(224.600) &= 1.774 \\ \Delta H_K &= 3,2392(31.400) &= 101.711\end{aligned}$$

$$\text{TOTAL} = 505.616$$

Calor absorbido por reacciones endotérmicas,  $\Delta H_d = 505.616$

El calor sensible del arrabio se calcula como sigue:

Fe producido por las reacciones (D), (F) y (G) = 16,7346 Kmoles.

$$\text{Fe}(s,298) = \text{Fe}(l,1763) = H_T - H_{298} = 16,7346(17.171) = 287.350$$

$$\text{Fe}(l,1763) = \text{Fe}(sol,1763) = \text{calor de disolución del Fe} = 0$$

Mn producido por la reacción (H) = 0,0562 Kmoles

$$\text{Mn}(s,298) = \text{Mn}(l,1763) = H_T - H_{298} = 0,0562(18.173) = 1021$$

$$\text{Mn}(l,1763) = \text{Mn}(sol,1763) = \text{calor de disolución de Mn} = 0,0562(1200) = 67$$

Si producido por la reacción (I) = 0,3891 Kmoles

$$\text{Si}(s,298) = \text{Si}(l,1763) = H_T - H_{298} = 0,3891(21154) = 8231$$

$$\text{Si}(l,1763) = \text{Si}(sol,1763) = \text{calor de disolución del Si} = 0,3891(-28.500) = -11.089$$

P producido por la reacción (J) = 0,0158 Kmoles

$$2P_{(\text{blanco},298)} = P_{2(g,1763)} = H_T - H_{298} = (0,0158/2)(46.260) = 366$$

$$P_{2(g,1763)} = 2P_{(\text{sol},1763)} = \text{calor de solución del P} = 0,0158/(-29.200) = -461$$

FeS de la carga sólida que entra en el arrabio = 0,012 Kmoles

$$\text{FeS}(s,298) = \text{Fe}(l,1763) + 0,5 S_{2(g,1763)} \\ H_T - H_{298} = 0,0112(61.861) = 693$$

$$0,5 S_{2(g,1763)} = S_{(sol,1763)} = \text{calor de solución del S} = 0,0112$$

$$(-31.520) = -353$$

C de la carga sólida que entra al arrabio = 4,1667 Kmoles

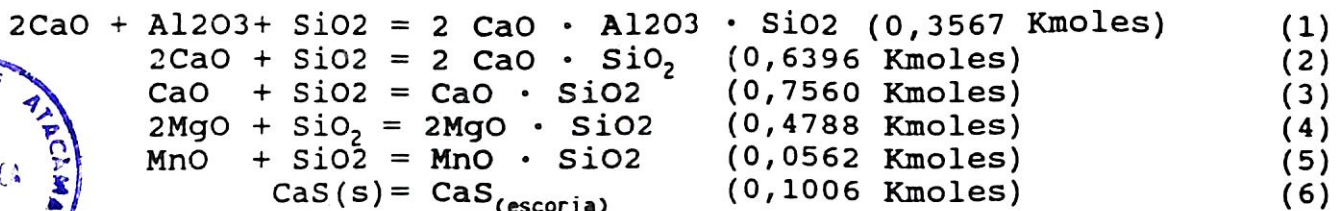
$$C_{(grafito,298)} = C_{(grafito,1763)} = H_T - H_{298} = 4,1667(7056) = 29.400$$

$$C_{(grafito,1763)} = C_{(sol,1763)} = \text{calor de solución del C} = 4,1667(7645) = 31.854$$

La suma de todos los calores presentados resulta en el siguiente valor:

Calor sensible en el arrabio,  $\Delta H_s = 347.079$  Kcal

El cálculo del calor sensible en la escoria por tonelada de arrabio se basa en que la escoria producida contiene; 0,3567 Kmoles de  $Al_2O_3$ , 2,7486 Kmoles de CaO, 0,9575 Kmoles de MgO, 0,0562 Kmoles de MnO, 2,2873 Kmoles de  $SiO_2$  y 0,1006 Kmoles de CaS. El calor de formación de la escoria es estimado considerando las siguientes reacciones a 298 K.



El efecto calórico es calculado en kilocalorías a 298 K como sigue:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 0,3567 (-24.900) = -8.882 \\ \Delta H_2 &= 0,6396 (-30.200) = -19.316 \\ \Delta H_3 &= 0,7560 (-21.500) = -16.245 \\ \Delta H_4 &= 0,4788 (-15.100) = -7.230 \\ \Delta H_5 &= 0,0562 (-5.900) = -332 \\ \Delta H_6 &= 0,1006 (0) = 0 \end{aligned}$$

Calor de formación de la escoria = -52.014 Kcal

para el contenido calórico de la escoria de alto horno, Foerster and Weston publicaron los siguientes datos:

$$\text{Escoria}_{(sólida)} = H_T - H_{298} = -408,7 + 0,465 T \text{ (Kcal/Kg)}$$

$$\text{Escoria}_{(solución)} = \text{Escoria}_{(eiq)}; \Delta H_{\text{fusión}} = 53 \text{ (Kcal/Kg)}$$

$$\text{Escoria}_{(líquida)} = H_T - H_{298} = -108 + 0,312 T \text{ (Kcal/Kg)}$$

Cantidad de escoria producida por Ton de arrabio = 377,58 Kg

$$\text{Escoria}_{(sol,298)} = \text{Escoria}_{(eiq,1823)}; \text{calor requerido} = 377,58(-108 + 568,8) = 173.980$$

Calor sensible de la escoria,  $\Delta H_f = 173.980 - 52.014 = 121.960$  Kcal

Se calcula el calor sensible de los gases de salida, los que contienen 22,2048 kmoles de CO, 20,9801 Kmoles de CO<sub>2</sub>, 3,2392 Kmoles de H<sub>2</sub>, 3,6811 Kmoles de H<sub>2</sub>O y 58,1350 kmoles de N<sub>2</sub>:

$$\text{CO}_{(g,298)} = \text{CO}_{(g,443)} : H_T - H_{298} = 22,2048(1924) = 22.738$$

$$\text{CO}_{2(g,298)} = \text{CO}_{2(g,443)} : H_T - H_{298} = 20,9801(1418) = 29750$$

$$\text{H}_{2(g,298)} = \text{H}_{2(g,443)} : H_T - H_{298} = 3,2392(1000) = 3239$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(l,298)} = \text{H}_2\text{O}_{(g,298)} : \Delta H_{\text{vap}} = 3,6811(10.520) = 38.725$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(g,298)} = \text{H}_2\text{O}_{(g,443)} \Delta H_T - H_{298} = 3,6811(1189) = 4377$$

$$\text{N}_{2(g,298)} = \text{N}_{2(g,443)} \Delta H_T - H_{298} = 58,1350(1024) = 59.530$$

Calor sensible en los gases,  $\Delta H_g = 158.359$  Kcal

El cálculo del calor sensible de los polvos, que contienen 0,0811 Kmoles de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0288 Kmoles de SiO<sub>2</sub>, 0,0033 Kmoles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0183 Kmoles de CaCO<sub>3</sub>, 0,0091 Kmoles de MgCO<sub>3</sub> y 0,3322 Kmoles de C, se realiza en forma análoga a los cálculos anteriores.

$$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s,298)} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(s,443)} : H_T - H_{298} = 0,0811(4012) = 326$$

$$\text{SiO}_{2(s,298)} = \text{SiO}_{(s,443)} : H_T - H_{298} = 0,0288(1771) = 50$$

$$\text{Al}_2\text{O}_{3(s,298)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(s,443)} : H_T - H_{298} = 0,0033(3215) = 1$$

$$\text{CaCO}_{3(s,298)} = \text{CaO}_{3(s,443)} : H_T - H_{298} = 0,0183(3200) = 57$$

$$\text{MgCO}_{3(s,298)} = \text{MgCO}_{3(s,443)} : H_T - H_{298} = 0,0091(2982) = 27$$

$$\text{C}_{(gr,298)} = \text{C}_{(gr,443)} : H_T - H_{298} = 0,3322(421,7) = 140$$

Calor sensible en los polvos;  $\Delta H_h = 611$  Kcal

El balance completo se puede ver en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Balance de calor por tonelada de Arrabio

| Input                   | Calor[Kcal]      | Output                     | Calor[Kcal]      |
|-------------------------|------------------|----------------------------|------------------|
| a) Calor sensible aire  | 468.259          | d) Calor de reacciones.    | 505.616          |
| b) Calor sensible carga | 0                | e) Calor sensible arrabio. | 347.074          |
| c) Calor de reacciones. | 868.460          | f) Calor sensible escoria. | 121.460          |
|                         |                  | g) Calor sensible gases.   | 158.359          |
|                         |                  | h) Calor sensible polvos.  | 611              |
|                         |                  | i) Pérdidas *              | 203.088          |
| <b>TOTAL</b>            | <b>1.336.719</b> | <b>TOTAL</b>               | <b>1.336.719</b> |

\* Las pérdidas de calor por tonelada de arrabio producido son estimadas por la diferencia entre el calor aportado y el calor absorbido por el proceso.

**A N E X O**

TABLA A.1 Calores de formación, Entropías Estandar y Capacidades Caloríficas.

| Substance                         | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$<br>(kJ/g·mole) | $S_{298}^{\circ}$<br>(J/g·mole·°K) | $C_p$ (J/g·mole·°K)   |
|-----------------------------------|---|------------------------------------|---|
| <Ag>                              | 0   | 42.550                             | $21.297 + (8.535 \times 10^{-3} T) + (1.506 \times 10^5 T^{-2})$    |
| {Ag}                              | +8.936                                    | 47.187                             | 30.543  |
| <AgCl>                            | -127.070                                  | 96.230                             | $62.258 + (4.184 \times 10^{-3} T) - (11.297 \times 10^5 T^{-2})$   |
| {AgCl}                            | -117.430                                  | 106.365                            | 66.944  |
| <AgI> <sub>a</sub>                | -61.923                                   | 115.478                            | $24.351 + (100.834 \times 10^{-3} T)$                               |
| <Al>                              | 0   | 28.350                             | $20.669 + (12.385 \times 10^{-3} T)$                                |
| {Al}                              | +8.233                                    | 34.735                             | 31.798  |
| (Al)                              | +329.700                                  | 164.440                            | 20.799  |
| <Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > | -1675.700                                 | 50.920                             | $106.608 + (17.782 \times 10^{-3} T) - (28.535 \times 10^5 T^{-2})$ |
| <AlSb>                            | -50.208                                   | 64.978                             | $43.514 + (9.623 \times 10^{-3} T)$                                 |
| <As>                              | 0   | 35.690                             | $23.179 + (5.523 \times 10^{-3} T)$                                 |
| <As <sub>4</sub> >                | +153.302                                  | 327.314                            | $82.939 + (0.13 \times 10^{-3} T) - (5.130 \times 10^5 T^{-2})$     |
| <As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > | -653.332                                  | 122.717                            | $59.831 + (175.728 \times 10^{-3} T)$                               |
| (Br <sub>2</sub> )                | +30.910                                   | 245.350                            | $37.363 + (0.46 \times 10^{-3} T) - (1.297 \times 10^5 T^{-2})$     |
| <C(gr)>                           | 0   | 5.740                              | $17.154 + (4.268 \times 10^{-3} T) - (8.786 \times 10^5 T^{-2})$    |
| (CH <sub>4</sub> )                | -74.852                                   | 186.188                            | $23.640 + (47.865 \times 10^{-3} T) - (1.925 \times 10^5 T^{-2})$   |
| (COCl <sub>2</sub> )              | -223.007                                  | 289.114                            | $71.002 + (6.862 \times 10^{-3} T) - (11.046 \times 10^5 T^{-2})$   |
| (CO)                              | -110.530                                  | 197.556                            | $28.409 + (4.10 \times 10^{-3} T) - (0.460 \times 10^5 T^{-2})$     |
| (CO <sub>2</sub> )                | -393.510                                  | 213.677                            | $44.141 + (9.037 \times 10^{-3} T) - (8.535 \times 10^5 T^{-2})$    |
| (COS)                             | -138.407                                  | 231.459                            | $47.405 + (9.121 \times 10^{-3} T) - (7.657 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <Ca> <sub>a</sub>                 | 0   | 41.600                             | $25.507 + (2.605 \times 10^{-3} T)$                                 |
| <Ca> <sub>β</sub>                 | +0.490                                    | 42.468                             | $16.795 + (22.175 \times 10^{-3} T)$                                |
| {Ca}                              | +10.904                                   | 50.647                             | 30.125  |
| <CaO>                             | -635.090                                  | 38.100                             | $49.622 + (4.519 \times 10^{-3} T) - (6.945 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <CaS>                             | -476.139                                  | 56.484                             | $45.187 + (7.740 \times 10^{-3} T)$                                 |
| <CaCO <sub>3</sub> >              | -1207.126                                 | 88.701                             | $104.516 + (21.924 \times 10^{-3} T) - (25.941 \times 10^5 T^{-2})$ |
| <CaSiO <sub>3</sub> >             | -1634.909                                 | 82.006                             | $108.156 + (16.485 \times 10^{-3} T) - (23.64 \times 10^5 T^{-2})$  |
| <Cd>                              | 0   | 51.800                             | $22.217 + (12.30 \times 10^{-3} T)$                                 |
| {Cd}                              | +5.809                                    | 61.052                             | 29.706  |
| (Cd)                              | +111.797                                  | 167.632                            | 20.786  |
| <CdO>                             | -259.408                                  | 54.800                             | $48.242 + (6.381 \times 10^{-3} T) - (4.895 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <CdS>                             | -149.369                                  | 69.036                             | $44.560 + (13.807 \times 10^{-3} T)$                                |
| (Cl <sub>2</sub> )                | 0   | 222.965                            | $36.903 + (0.251 \times 10^{-3} T) - (2.845 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <Co> <sub>a</sub>                 | 0   | 30.041                             | $21.380 + (14.309 \times 10^{-3} T) - (0.879 \times 10^5 T^{-2})$   |
| <Co> <sub>β</sub>                 | +1.288                                    | 32.655                             | $13.807 + (24.518 \times 10^{-3} T)$                                |
| {Co}                              | +18.004                                   | 40.970                             | 40.376  |
| <CoO>                             | -238.906                                  | 52.928                             | $48.283 + (8.535 \times 10^{-3} T) + (1.674 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <Cr>                              | 0   | 23.640                             | $24.435 + (9.874 \times 10^{-3} T) - (3.682 \times 10^5 T^{-2})$    |
| {Cr}                              | +26.104                                   | 36.233                             | 39.330  |
| <Cu>                              | 0   | 33.150                             | $22.635 + (6.276 \times 10^{-3} T)$                                 |
| {Cu}                              | +9.305                                    | 36.246                             | 31.380  |
| (Cu)                              | +336.812                                  | 166.272                            | $9.933 + (5.071 \times 10^{-3} T)$                                  |
| <Cu <sub>2</sub> O>               | -167.360                                  | 93.094                             | $62.342 + (23.849 \times 10^{-3} T)$                                |
| <CuO>                             | -155.226                                  | 42.677                             | $38.786 + (20.083 \times 10^{-3} T)$                                |
| <Cu <sub>2</sub> S> <sub>a</sub>  | <del>-79.496</del>                        | 120.918                            | 81.588  |
| <CuS>                             | -52.300                                   | 66.526                             | $44.350 + (11.046 \times 10^{-3} T)$                                |
| <CuSO <sub>4</sub> >              | -771.100                                  | 109.200                            | $78.534 + (71.965 \times 10^{-3} T)$                                |
| (F <sub>2</sub> )                 | 0   | 202.685                            | $34.685 + (1.841 \times 10^{-3} T) - (3.347 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <Fe> <sub>a</sub>                 | 0   | 27.280                             | $17.489 + (24.769 \times 10^{-3} T)$                                |
| <Fe> <sub>γ</sub>                 | +6.778                                    | 33.655                             | $26.610 + (6.276 \times 10^{-3} T)$                                 |
| <Fe> <sub>δ</sub>                 | +3.893                                    | 29.711                             | $28.284 + (7.531 \times 10^{-3} T)$                                 |
| {Fe}                              | +13.129                                   | 34.288                             | $35.400 + (3.745 \times 10^{-3} T)$                                 |
| (Fe)                              | +416.308                                  | 180.381                            | $15.715 + (3.473 \times 10^{-3} T)$                                 |

TABLA A.1 (Continuación)

| Substance                                      | $\Delta H_f^\circ$<br>(kJ/g-mole) | $S^\circ$<br>(J/g-mole·°K) | $C_p$ (J/g-mole·°K)  |
|--|-----------------------------------|----------------------------|--|
| <FeO>  | -264.429                          | 58.785                     | $51.798 + (6.778 \times 10^{-3} T) - (1.590 \times 10^5 T^{-2})$     |
| <FeS> <sub>a</sub>                             | -100.416                          | 60.291                     | $21.715 + (110.458 \times 10^{-3} T)$                                |
| <Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > <sub>a</sub> | -821.319                          | 87.446                     | $98.282 + (77.822 \times 10^{-3} T) - (14.853 \times 10^5 T^{-2})$   |
| <Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > <sub>a</sub> | -1116.710                         | 151.461                    | $91.546 + (201.669 \times 10^{-3} T)$                                |
| (H <sub>2</sub> )                              | 0                                 | 130.570                    | $27.280 + (3.264 \times 10^{-3} T) + (0.502 \times 10^5 T^{-2})$     |
| (HCl)  | -92.310                           | 186.786                    | $26.527 + (4.602 \times 10^{-3} T) + (1.088 \times 10^5 T^{-2})$     |
| (HBr)  | -36.380                           | 198.585                    | $26.150 + (5.858 \times 10^{-3} T) + (1.088 \times 10^5 T^{-2})$     |
| (HI)   | +26.359                           | 206.480                    | $26.317 + (5.941 \times 10^{-3} T) + (0.921 \times 10^5 T^{-2})$     |
| {H <sub>2</sub> O}                             | -285.830                          | 69.950                     | 75.438   |
| (H <sub>2</sub> O)                             | -241.814                          | 188.724                    | $30.00 + (10.711 \times 10^{-3} T) + (0.335 \times 10^5 T^{-2})$     |
| (H <sub>2</sub> S)                             | -20.502                           | 205.644                    | $32.677 + (12.385 \times 10^{-3} T) + (1.925 \times 10^5 T^{-2})$    |
| (I <sub>2</sub> )                              | +62.425                           | 260.567                    | $37.405 + (0.569 \times 10^{-3} T) - (0.628 \times 10^5 T^{-2})$     |
| <K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> >              | -1150.182                         | 155.519                    | $80.291 + (109.035 \times 10^{-3} T)$                                |
| <Mg>   | 0                                 | 32.680                     | $22.300 + (10.250 \times 10^{-3} T) - (0.431 \times 10^5 T^{-2})$    |
| {Mg}   | +9.029                            | 42.505                     | $22.050 + (10.904 \times 10^{-3} T)$                                 |
| (Mg)   | +147.612                          | 148.549                    | 20.786   |
| <MgO>  | -601.500                          | 26.950                     | $48.995 + (3.138 \times 10^{-3} T) - (11.715 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <MgCO <sub>3</sub> >                           | -1111.689                         | 65.856                     | $77.906 + (57.739 \times 10^{-3} T) - (17.405 \times 10^5 T^{-2})$   |
| (N <sub>2</sub> )                              | 0                                 | 191.502                    | $27.865 + (4.268 \times 10^{-3} T)$                                  |
| (NH <sub>3</sub> )                             | -45.940                           | 192.670                    | $37.321 + (18.661 \times 10^{-3} T) - (6.485 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> >             | -1130.935                         | 138.783                    | $58.492 + (227.610 \times 10^{-3} T) - (13.096 \times 10^5 T^{-2})$  |
| <Ni> <sub>a</sub>                              | 0                                 | 29.874                     | $12.535 + (35.815 \times 10^{-3} T) + (2.469 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <Ni> <sub>β</sub>                              | +0.625                            | 30.945                     | $25.104 + (7.531 \times 10^{-3} T)$                                  |
| {Ni}   | +8.322                            | 27.380                     | 38.911   |
| <NiO> <sub>a</sub>                             | -240.580                          | 38.074                     | $-20.878 + (157.235 \times 10^{-3} T) + (16.276 \times 10^5 T^{-2})$ |
| <NiS> <sub>a</sub>                             | -94.140                           | 52.928                     | $43.756 + (22.200 \times 10^{-3} T) - (2.904 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> > <sub>a</sub> | -217.986                          | 133.888                    | $102.006 + (67.070 \times 10^{-3} T) - (3.862 \times 10^5 T^{-2})$   |
| (O <sub>2</sub> )                              | 0                                 | 205.037                    | $29.957 + (4.184 \times 10^{-3} T) - (1.674 \times 10^5 T^{-2})$     |
| <Pb>   | 0                                 | 64.800                     | $23.556 + (9.749 \times 10^{-3} T)$                                  |
| {Pb}   | +4.289                            | 71.718                     | $32.426 - (3.096 \times 10^{-3} T)$                                  |
| (Pb)   | +195.602                          | 175.268                    | $6.672 + (8.964 \times 10^{-3} T)$                                   |
| <PbO> <sub>red</sub>                           | -219.283                          | 65.270                     | $38.200 + (25.522 \times 10^{-3} T)$                                 |
| <PbO> <sub>yellow</sub>                        | -217.861                          | 67.362                     | $45.089 + (12.230 \times 10^{-3} T)$                                 |
| {PbO}  | -195.443                          | 85.965                     | 65.00  |
| <S> <sub>ortho</sub>                           | 0                                 | 32.054                     | $14.811 + (24.058 \times 10^{-3} T) + (0.728 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <S> <sub>mono</sub>                            | +0.335                            | 32.970                     | $68.354 - (118.545 \times 10^{-3} T)$                                |
| (S <sub>2</sub> )                              | +128.490                          | 228.055                    | $36.485 + (0.669 \times 10^{-3} T) - (3.766 \times 10^5 T^{-2})$     |
| (SO <sub>2</sub> )                             | -296.810                          | 248.110                    | $43.430 + (10.627 \times 10^{-3} T) - (5.941 \times 10^5 T^{-2})$    |
| (SO <sub>3</sub> )                             | -395.723                          | 256.688                    | $57.321 + (26.861 \times 10^{-3} T) - (13.054 \times 10^5 T^{-2})$   |
| <Sb>   | 0                                 | 45.522                     | $23.054 + (7.280 \times 10^{-3} T)$                                  |
| {Sb}   | +17.481                           | 62.692                     | 31.38  |
| <Si>   | 0                                 | 18.810                     | $23.933 + (2.469 \times 10^{-3} T) - (4.142 \times 10^5 T^{-2})$     |
| {Si}   | +48.472                           | 44.459                     | 27.196   |
| <SiO <sub>2</sub> >                            | -910.700                          | 41.460                     | $46.945 + (34.309 \times 10^{-3} T) - (11.297 \times 10^5 T^{-2})$   |
| <Sn> <sub>white</sub>                          | 0                                 | 51.212                     | $21.589 + (18.159 \times 10^{-3} T)$                                 |
| <Sn> <sub>gray</sub>                           | -1.967                            | 44.141                     | —  |
| {Sn}   | +6.634                            | 63.970                     | $34.685 - (9.205 \times 10^{-3} T)$                                  |
| <SnO <sub>2</sub> >                            | -580.740                          | 52.300                     | $73.889 + (10.042 \times 10^{-3} T) - (21.589 \times 10^5 T^{-2})$   |
| <Ti> <sub>a</sub>                              | 0                                 | 30.627                     | $22.092 + (10.042 \times 10^{-3} T)$                                 |
| <Ti> <sub>β</sub>                              | +6.587                            | 38.380                     | $19.832 + (7.95 \times 10^{-3} T)$                                   |
| <TiO <sub>2</sub> > <sub>rutile</sub>          | -944.747                          | 50.334                     | $75.187 + (1.172 \times 10^{-3} T) - (18.20 \times 10^5 T^{-2})$     |
| <U> <sub>a</sub>                               | 0                                 | 50.200                     | $10.920 + (37.447 \times 10^{-3} T) + (4.895 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <UO <sub>2</sub> >                             | -1085.000                         | 77.030                     | $80.333 + (6.778 \times 10^{-3} T) - (16.569 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <V>  | 0                                 | 28.953                     | $20.502 + (10.795 \times 10^{-3} T) + (0.837 \times 10^5 T^{-2})$    |
| <W>  | 0                                 | 32.635                     | $23.807 + (3.264 \times 10^{-3} T)$                                  |

TABLA A.1 (Continuación)

| Substance                        | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$<br>(kJ/g·mole) | $S_{298}^{\circ}$<br>(J/g·mole·°K) | $C_p$ (J/g·mole·°K)   |
|----------------------------------|---|------------------------------------|---|
| <Zn>                             | 0   | 41.630                             | $22.384 + (10.042 \times 10^{-3} T)$                              |
| {Zn}                             | +5.693                                    | 48.519                             | 31.38   |
| (Zn)                             | +130.420                                  | 160.875                            | 20.786  |
| <ZnO>                            | -350.640                                  | 43.640                             | $48.995 + (5.105 \times 10^{-3} T) - (9.121 \times 10^5 T^{-2})$  |
| <ZnS>                            | -205.225                                  | 57.656                             | $50.877 + (5.188 \times 10^{-3} T) - (5.69 \times 10^5 T^{-2})$   |
| <Zr> <sub>α</sub>                | 0   | 38.995                             | $21.966 + (11.632 \times 10^{-3} T)$                              |
| <ZrO <sub>2</sub> > <sub>α</sub> | -1100.810                                 | 50.710                             | $69.622 + (7.531 \times 10^{-3} T) - (14.058 \times 10^5 T^{-2})$ |

Note: < > = solid; { } = liquid; ( ) = gas.

Source: Data are largely from O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, New York, 1979.