

**Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado**

**Facultad de Ingeniería  
Depto. de Ing. Metalúrgica**



**REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE SULFURO DE  
ANTIMONIO EN PRESENCIA DE ÓXIDO DE CALCIO**

Por:

**Luis Cervando Chambi Viraca**

Tesis presentada a la Dirección de Postgrado de la  
Universidad de Concepción como un requisito parcial para optar el  
Grado:

**Magister en Ingeniería Metalúrgica**

**Universidad de Concepción, Octubre de 2011**

**Autor:**

---

Luis Cervando Chambi Viraca

**Profesor Guía:**

---

Dr. Rafael Padilla Duran

**Director Programa:**

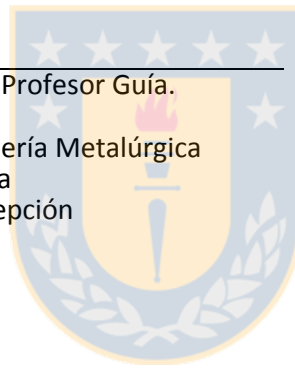
---

Dra. María Cristina Ruiz P.,

**Esta Tesis ha sido revisada por los señores:**

---

Dr. Rafael Padilla Duran, Profesor Guía.  
Profesor Titular  
Departamento Ingeniería Metalúrgica  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción



---

Dr. Mario Sanchez Medina  
Profesor Titular  
Departamento Ingeniería Metalúrgica  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

---

Prof. Gabriel Riveros Urzúa  
Profesor Asociado  
Departamento Ingeniería de Minas  
Facultad de Ciencias Físicas y Matemática  
Universidad de Chile

y ha sido

---

Concepción, 27 de octubre de 2011



**A Florinda, mi esposa  
por comprender  
y ofrecerme toda  
la paciencia,  
A la Sra. Romualdina (†)  
mi madre**

## AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis es el resultado de un largo trabajo, durante el cual he recibido la valiosa cooperación de varias personas e instituciones que a continuación las menciono:

Deseo expresar mi gratitud al Dr. Rafael Padilla Duran profesor guía, por su aliento, paciencia, dedicación y preocupación inigualable durante la realización de la presente investigación, con esta colaboración fue posible el término de la presente Tesis.

Hago también extensivo al Dr. Daniel Sbarbaro del Departamento de Ingeniería Eléctrica por orientarme a iniciar el postgrado en la UDEC. Asimismo a la Dra. María Cristina Ruiz, actualmente Directora del Postgrado de Metalurgia en la UDEC.

Al personal administrativo del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Sra. Teresa Pedreros Secretaria Jefe del Postgrado, Sr. Ricardo Roa quienes no duraron en prestarme toda la colaboración necesaria.

A los profesores y compañeros del postgrado por la colaboración y comprensión mi calidad de extranjero.

Hago también extensivo al Dr. Mario Sanchez Director del Programa Alfa por financiar mi estadía en Chile, al M.Sc. Ing. Jaime Rocha parte del programa Alfa.

A todo ellos mi profunda gratitud.

Luis Cervando Chambi Viraca

## RESUMEN

La reducción de antimonita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) con carbón en presencia de óxido de calcio fue investigada en el rango de temperatura de 700 a 850°C. Las pruebas experimentales se realizaron a escala de laboratorio en un aparato termogravimétrico para determinar la factibilidad técnica del proceso de reducción y estudiar su cinética. Se estudió el efecto de la temperatura y razones molares de los reactivos en la velocidad de reducción de antimonita con carbón en presencia de CaO. Los resultados indicaron que este proceso de reducción es factible en el rango de temperatura estudiado, produciendo antimonio metálico y CaS sólido. Se encontró que la cinética puede describirse adecuadamente por la ecuación primer orden  $-\ln(1 - R) = kt$ , la cual se utilizó para determinar los parámetros cinéticos de reducción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La energía de activación calculada fue de 223.72 kJ/mol en el rango de temperatura indicada. Este valor indica que la reducción de la antimonita es controlada por reacción química.

Esta alternativa de reducción de antimonita con carbón y CaO tiene varias ventajas frente a los procesos pirometalúrgicos tradicionales usados en la industria. Las principales son: menores costos de tratamiento, menores temperaturas de operación, y sobre todo, eliminación de la contaminación ambiental con  $\text{SO}_2$ . Además, éste proceso estudiado es apropiado para producir antimonio en operaciones a escala pequeña, de mucho interés para la pequeña y mediana minería boliviana. Se propone un diagrama de flujos para el tratamiento de antimonita por esta vía.

## Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Propiedades físicas y químicas . . . . .	1
1.2. Producción de antimonio . . . . .	1
1.3. Usos del antimonio . . . . .	2
1.4. Procesos actuales de producción de antimonio metálico en Bolivia . . . . .	5
1.5. Objetivo . . . . .	9
<b>2. Antecedentes bibliográficos</b>	<b>10</b>
2.1. Procesos pirometalúrgicos convencionales . . . . .	10
2.1.1. Tostación volatilizante de sulfuro de antimonio.- . . . .	10
2.1.2. Tostación no volatilizante de sulfuro de antimonio.- . . . .	11
2.1.3. Reducción del óxido a antimonio metálico.- . . . .	11
2.2. Reducción de sulfuros . . . . .	11
2.3. Termodinámica de reducción de $Sb_2S_3$ . . . . .	13
<b>3. Trabajo Experimental</b>	<b>22</b>
3.1. Materiales y reactivos . . . . .	22
3.1.1. Mineral.- . . . .	22
3.1.2. Oxido de calcio.- . . . .	24
3.1.3. Carbón.- . . . .	24
3.2. Equipo y metodología experimental . . . . .	26
3.2.1. Equipo experimental.- . . . .	26
3.2.2. Procedimiento experimental.- . . . .	26
3.3. Variables estudiadas . . . . .	27

<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>29</b>
4.1. Flujo de gas nitrógeno . . . . .	29
4.2. Humedad de las muestras . . . . .	30
4.3. Efecto del flujo sobre el peso . . . . .	30
4.4. Reacción de reducción . . . . .	32
4.5. Efecto de la temperatura . . . . .	34
4.6. Efecto de CaO en la reducción de $Sb_2S_3$ . . . . .	38
4.7. Efecto del carbón en la reducción de $Sb_2S_3$ . . . . .	41
4.8. Identificación de productos de reducción de $Sb_2S_3$ . . . . .	44
4.9. Cinética de reducción . . . . .	45
4.10. Energía de activación . . . . .	48
4.11. Obtención de Sb a nivel industrial . . . . .	50
<b>5. Conclusiones</b>	<b>52</b>
<b>Bibliografía</b> . . . . .	<b>54</b>
<b>Anexo A</b>	
A.1 Programa para determinación de energía libre de reducción de $Sb_2S_3$ .	57
A.2 Programa para graficar la Figura 2.1 . . . . .	62
A.3 Programa para graficar la Figura 2.2 . . . . .	63
A.4 Programa para determinación de Presión de vapor de Sb, Figura 2.4 . . .	63
A.5 Programa para determinación de presión de vapor de Sb en función del log $PO_2$ . Figura 2.5 . . . . .	65
A.6 Programa para determinación de presión de vapor de Sb en función del log $PS_2$ , Figura 2.6 . . . . .	67
<b>Anexo B</b>	
B.1 Balance de materiales . . . . .	69
<b>Anexo C</b>	
C.1 Resumen de datos experimentales . . . . .	75



## Índice de figuras

1.1 Diagrama de flujos de producción de antimonio metálico y trióxido de antimonio [4] . . . . .	6
1.2 Esquema del horno ciclón para tratamiento de antimonio [4] . . . . .	7
1.3 Fundición de antimonio en Bolivia, Sección Volatilización [5, 6] . . . . .	8
2.1 Energías libres de reacción para $Sb_2S_3$ y alternativas de reacción con C . . . . .	14
2.2 Energías libres de reacción, para el $Sb_2S_3$ y alternativas de reacción con CaO . .	15
2.3 Diagrama de $\Delta G_T^0$ de reacción para la reducción sulfuro de antimonio . . . . .	17
2.4 Vaporización de Sb. Sistema $Sb_{(g)}$ , $Sb_{2(g)}$ y $Sb_{4(g)}$ a partir de $Sb_{(s)}$ y $Sb_{(l)}$ . . . . .	19
2.5 Vaporización de las especies de antimonio desde óxidos a $850^\circ C$ . . . . .	20
2.6 Vaporización de las especies de antimonio desde sulfuros a $850^\circ C$ . . . . .	21
3.1 Espectro DRX de mineral Antimonita tamaño de grano -270# Serie Tyler . . . . .	23
3.2 Espectro DRX de reactivo $Sb_2S_3$ . . . . .	24
3.3 Determinación de carbono fijo del carbón activado . . . . .	25
3.4 Diagrama esquemático del aparato experimental . . . . .	28
4.1 Efecto del flujo de $N_2$ sobre la combustión del carbón a $600^\circ C$ . . . . .	29
4.2 Efecto del flujo de nitrógeno sobre la pérdida de peso a $675^\circ C$ , $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 3$ . . . . .	31
4.3 Pérdida de peso en función del tiempo de reacción $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 3$ . . . . .	32
4.4 Reducción de $Sb_2S_3$ con C en presencia de CaO considerando las reacciones (2.19) y (2.20) . . . . .	33
4.5 Efecto de la temperatura en la reducción de $Sb_2S_3$ con carbón para una mezcla $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 1.5$ . . . . .	34



4.6	Espectro DRX a 750°C, relación molar $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 1,5$ . . . . .	35
4.7	Efecto de la temperatura en la reducción de $Sb_2S_3$ para la mezcla 1 : 3 : 3 . . . . .	36
4.8	Efecto de la temperatura en la reducción de $Sb_2S_3$ para la mezcla 1 : 3 : 4 . . . . .	37
4.9	Efecto de CaO a $T = 725^\circ C$ en la reducción carbotérmica de antimonita en presencia de CaO. . . . .	38
4.10	Efecto de CaO a $T = 750^\circ C$ en la reducción carbotérmica de antimonita en presencia de CaO . . . . .	39
4.11	Pruebas experimentales en presencia solo de carbón, $W_o$ es el peso inicial de la muestra y $W$ es el peso final registrado por el software . . . . .	40
4.12	Espectro DRX a 750°C de la reducción de sulfuro de antimonio a razón molar de $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 4 : 2$ . . . . .	41
4.13	Efecto del carbón en la reducción del sulfuro de antimomonio a 725°C. . . . .	42
4.14	Efecto del carbón en la reducción del sulfuro de antimomonio a 750°C. . . . .	43
4.15	Espectro de DRX a 800, 825 y 850°C de la reducción de muestras de sulfuro de antimonio con razón molar de $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 4 : 4$ . . . . .	44
4.16	Velocidades de reducción de $Sb_2S_3$ para la razón molar $RM = 1 : 3 : 1.5$ . . . . .	46
4.17	Velocidades de reducción de $Sb_2S_3$ para la razón molar $RM = 1 : 3 : 3$ . . . . .	47
4.18	Diagrama Arrhenius, determinación de energía de activación para la reducción de $Sb_2S_3$ en presencia de CaO y C. ( $r^2$ coef. Correlación). . . . .	49
4.19	Esquema de propuesta de proceso industrial para reducción de concentrados de antimonio . . . . .	51

## Índice de tablas

1.1	Propiedades físicas del antimonio [1] .....	1
1.2	Propiedades químicas del antimonio [1] .....	2
1.3	Producción minera mundial de antimonio por Países <sup>1,2</sup> [2] .....	3
1.4	USA. Consumo de antimonio en el 2008 por uso final [2] .....	4
1.5	Composición química del centrado de alta ley para la planta de antimonio de Vinto [4] .....	9
2.1	Diferentes procesos para concentrados de antimonio [1] .....	10
2.2	Energías libres de Gibbs para la reacción (2.19) .....	16
2.3	Energías libres de Gibbs para la reacción (2.20) .....	16
2.4	Entalpias de reacción de reducción carbotérmica de antimonita en presencia de CaO .....	18
3.1	Composición química del mineral de antimonio .....	22
3.2	Composición mineralógica estimada de análisis químico a partir del análisis químico de la Tabla 3.1 .....	22
3.3	Características físico-químicas del reactivo Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	23
3.4	Carbón activado Pro Análisis Merck .....	24
3.5	Análisis "proximate" del Carbón activado .....	25
4.1	Humedad de los materiales a 113°C determinadas en la TGA .....	30
4.2	Constantes cinéticas de primer orden determinadas experimentalmente .....	48
B.1	Composición de los reactivos Sb <sub>2</sub> S <sub>3i</sub> , CaO y C .....	70
B.2	Cálculo de la distribución de peso, cantidades a pesar .....	72
B.3	Cálculo en g. y distribución de los productos R.M. 1:3:1.5 .....	72
B.4	Balance de carga de reactivos .....	74
B.5	Balance de productos .....	74

## Capítulo 1

### Introducción

#### 1.1 Propiedades físicas y químicas

El antimonio pertenece al grupo (VA) de la tabla periódica de los elementos, sus propiedades físicas y químicas se presentan en las Tablas 1.1 y 1.2 respectivamente.

Tabla 1.1: *Propiedades físicas del Antimonio [1]*

Propiedad	Cant./und.	Propiedad	Cant./und.
Densidad		Módulo de elasticidad	566 N/mm <sup>2</sup>
sólido a 20°C	6.688 g/cm <sup>3</sup>	Cap. Cal.Molar a 630.5°C	
líquido a 630.5°C	6.550 g/cm <sup>3</sup>	Sólido	30.446 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Temp. Fusión	630.5°C	Líquido	31.401 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Calor de fusión	10.49 kJ/mol	Coef. lineal expansión a:	
Temp. evap. a 101.3 kPa	1325°C	0 y 100°C	10.8x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
Tensión superficial		Conduct. térmica a: 0°C	18.51 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
sólido a: 432°C	317.2 mN/m	100°C	16.58 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
líquido a: 630°C	349 mN/m	Resist. eléctrica a: 0°C	30.0x10 <sup>-6</sup> Ωcm <sup>1</sup>
líquido a: 1200°C	255 mN/m	Sucept. Molar a: 20°C	-99.0x10 <sup>-6</sup>
Resistencia a la tracción	10.8 N/mm <sup>2</sup>		

El antimonio está presente en la corteza terrestre en una concentración estimada de 0.2 a 0.5 ppm y sus minerales más importantes son; el sulfuro de antimonio o antimonita (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), kermensita (2Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>·Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), valentinita (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y cervantita (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [1].

#### 1.2 Producción de Antimonio

En la Tabla 1.3 se presenta datos sobre la producción mundial de antimonio entre el año 2003 a 2008. China, Bolivia, Sud África y Rusia, en orden de producción e importancia, son los principales proveedores de antimonio al mercado mundial. La tendencia de la producción de antimonio en China en los años 2005 y 2006 se mantuvo en 152000 TM/año y en los años subsiguientes 2007 y 2008 la producción se incrementó a 180000

TM/año aproximadamente se cree que la misma tasa de producción se mantendrá hasta el presente. La producción de Bolivia en el año 2008 era de 3500 TM y la de Sud África de 2800 TM en el mismo año. Rusia ha mantenido su producción en 3500 TM desde el año 2006, sin embargo los datos muestran que el mayor productor de antimonio es China y que Bolivia, Rusia y Sud África juntos solo producen 9800 TM representado aproximadamente el 6% del total de la producción de China del año 2008.

Tabla 1.2: *Propiedades químicas del Antimonio [1]*

Descriptiva	Cantidad/unidad
Número Atómico (Z)	51
Valencias	+3,-3, +5
Estado de Oxidación	-3,+3,+4+5
Electronegatividad	1.9
Radio atómico	1.41 Å
Masa atómica (A)	121.75 g/mol
Potencial de ionización	8.6 eV
Configuración electrónica	[Kr] 4d <sup>10</sup> ,5s <sup>2</sup> , 5p <sup>3</sup>

### 1.3 Usos del Antimonio

El antimonio metálico por lo general se usa en aleaciones con plomo y estaño, en aleaciones en tubos, planchas, proyectiles, etc. La aleación metal blanco es utilizada en la fabricación de cojinetes y metal de imprenta en las diferentes variedades de sello (aunque este último va perdiendo su aplicación por el avance de la tecnología), una aplicación importante es la fabricación de rejillas de celdas de batería [2]. En la Tabla 1.4 se muestra el consumo de antimonio por uso final hasta el año 2008:

El trióxido de antimonio de alta calidad se usa en diferentes aplicaciones así como en la fabricación de pinturas, fabricación de vidrio, industria textil y plásticos como retardante de llama en caso de incendios. Una aplicación interesante para el antimonio es el empavonado de pantallas de televisión, aunque esta aplicación va perdiendo terreno por la fabricación de televisores LCD. También se suele usar distintas aleaciones de antimonio para diversas aplicaciones industriales por ejemplo 75 partes de plomo, 20 partes de antimonio, 5 partes de estaño aleación que se usa en la fabricación de proyectiles.

Antimonio de gran pureza se utiliza en la fabricación de DVD y otros productos electrónicos.

Tabla 1.3: Producción Minera Mundial de antimonio por Países <sup>1,2</sup> [2]

País <sup>3</sup>	Toneladas métricas					
	2003	2004	2005	2006	2007	2008 <sup>e</sup>
<u>Australia</u> <sup>e,4</sup>	900 <sup>r</sup>	120	120	1600	1010 <sup>r</sup>	1500
<u>Bolivia</u>	2585	2633	5098	5460	3881 <sup>r</sup>	3500
<u>Canada</u> <sup>5</sup>	153	88 <sup>r</sup>	66 <sup>r</sup>	226 <sup>r</sup>	162 <sup>r</sup>	97 <sup>p</sup>
<u>China</u> <sup>e</sup>	100000	125000	152000	153000	163000 <sup>r</sup>	180000
<u>Guatemala</u>	2000 <sup>e</sup>	2686	1007	--	1000 <sup>r,e</sup>	1000
<u>Kyrgyzstan</u> <sup>e</sup>	40	20	10	50	10 <sup>r</sup>	10
<u>Perú,refined</u> <sup>e</sup>	356	356	8076	810	810	810
<u>Rusia,recuperable</u> <sup>e</sup>	2000	3000	3000	3500	3500	3500
<u>Sud Africa</u> <sup>5</sup>	5291	4967	5979	4362	3354 <sup>r</sup>	2800
<u>Tajiskintan</u> <sup>e</sup>	1800	2000	2000	2000	2000	2000
<u>Tailandia min, conc.</u>	38	52	347	1409 <sup>r</sup>	--	--
<u>Turquía</u> <sup>e</sup>	650	700 <sup>r</sup>	1200 <sup>r</sup>	1100 <sup>r</sup>	1200 <sup>r</sup>	1300
<b>Total</b>	<b>116000</b>	<b>142000</b>	<b>172000<sup>r</sup></b>	<b>174000<sup>r</sup></b>	<b>180000<sup>r</sup></b>	<b>197000</b>

<sup>e</sup> Estimado. <sup>p</sup> Preliminar. <sup>r</sup> Revisado. -- Cero

<sup>1</sup> Los totales y datos estimados son redondeados a tres cifras, pueden no coincidir con los totales mostrados.

<sup>2</sup> El cuadro incluye los datos disponibles a mayo 19 de 2009.

<sup>3</sup> Pudo haber sido producido en Irán, pero la información es suficiente para estimar la producción.

<sup>4</sup> Contenido de mineral de antimonio y concentrados, concentrados de plomo y concentrados de plomo-zinc.

<sup>5</sup> Contenido de antimonio del concentrado.

<sup>6</sup> Cifra reportada.

Tabla 1.4: USA. Consumo de antimonio en el 2008 por uso final [2]

Rubro	Toneladas
Productos metálicos	
Plomo Antimonio	W*
Cojinetes metálicos	18
Soldaduras	54
Otros (incluye municiones, protector de cables, casting, chapa, etc.)	1610
Productos No metálicos	
Municiones	W*
Cerámicos y vidrios	259
Pigmentos	448
Otros (incluido fuegos artificiales y productos de goma)	1970
Retardantes de llama	
Adhesivos	610
Plásticos	2300
Goma	41
Textiles	235
Otros (incluido papel y pigmentos)	20
Total	7570

\*W Omitido para su difusión

Fuente: USGS 2008 Minerals Yearbook Antimony. December 2009.

En los últimos 10 años, el trióxido de antimonio, se ha usado como catalizador en la polimerización del PET (polietileno de tereftalato), que es un plástico que se usa para fabricar botellas. La OMS y el Ministerio de salud del Japón aprobaron el uso del trióxido de antimonio como catalizador y según Shotyk y Krachler [3], las trazas de antimonio detectados en las botellas PET están por muy debajo de los límites establecidos para la seguridad de los alimentos y el agua.

#### **1.4 Procesos actuales de producción de antimonio metálico en Bolivia**

La producción actual de antimonio metálico desde sulfuros se realiza según el diagrama de flujo de la Figura 1.1 [4].

Como se puede observar en la Figura 1.1, para obtener antimonio metálico debe realizarse una primera etapa de volatilización oxidante de antimonio donde la fase estable y recuperable es el trióxido de antimonio.

La producción de antimonio, de acuerdo a la Figura 1.1, requiere de fundentes como hematita, caliza y carbón vegetal, estos materiales son alimentados a tolvas con el propósito de realizar la mezcla en proporciones definidas. Esta mezcla posteriormente se alimenta al horno ciclón de 81 cm de diámetro y 130 cm de alto que se ha mostrado en la Figura 1.2, donde se inicia el proceso de volatilización de antimonio con aire precalentado para obtener un producto intermedio denominado trióxido de antimonio impuro y cuyas leyes de trióxido de antimonio alcanzan contenidos máximos del 80%  $Sb_2O_3$ .

Los polvos son recuperados en filtros de mangas y filtros electrostáticos, éste material se pelletiza con fundentes como el carbonato de sodio  $Na_2CO_3$  y carbón vegetal el cual se reduce en hornos rotatorios de tambor corto para la obtención de antimonio metálico de 99 a 99.2%. Posteriormente el metal es refinado en hornos de tipo estacionario (horno reverbero), hasta lograr purezas del 99.5 o 99.6% eliminando arsénico y hierro principalmente.

La oxidación del antimonio metálico (régulo), depende del mercado del trióxido de antimonio, el cual se lleva a cabo en un horno eléctrico para producir  $Sb_2O_3$  de alta pureza (99.5%  $Sb_2O_3$ ).

La Figura 1.3 muestra la disposición del horno ciclón y horno eléctrico de la planta de antimonio de la Empresa Metalúrgica Vinto que tratan concentrados de antimonio mostrados en la Tabla 1.5.

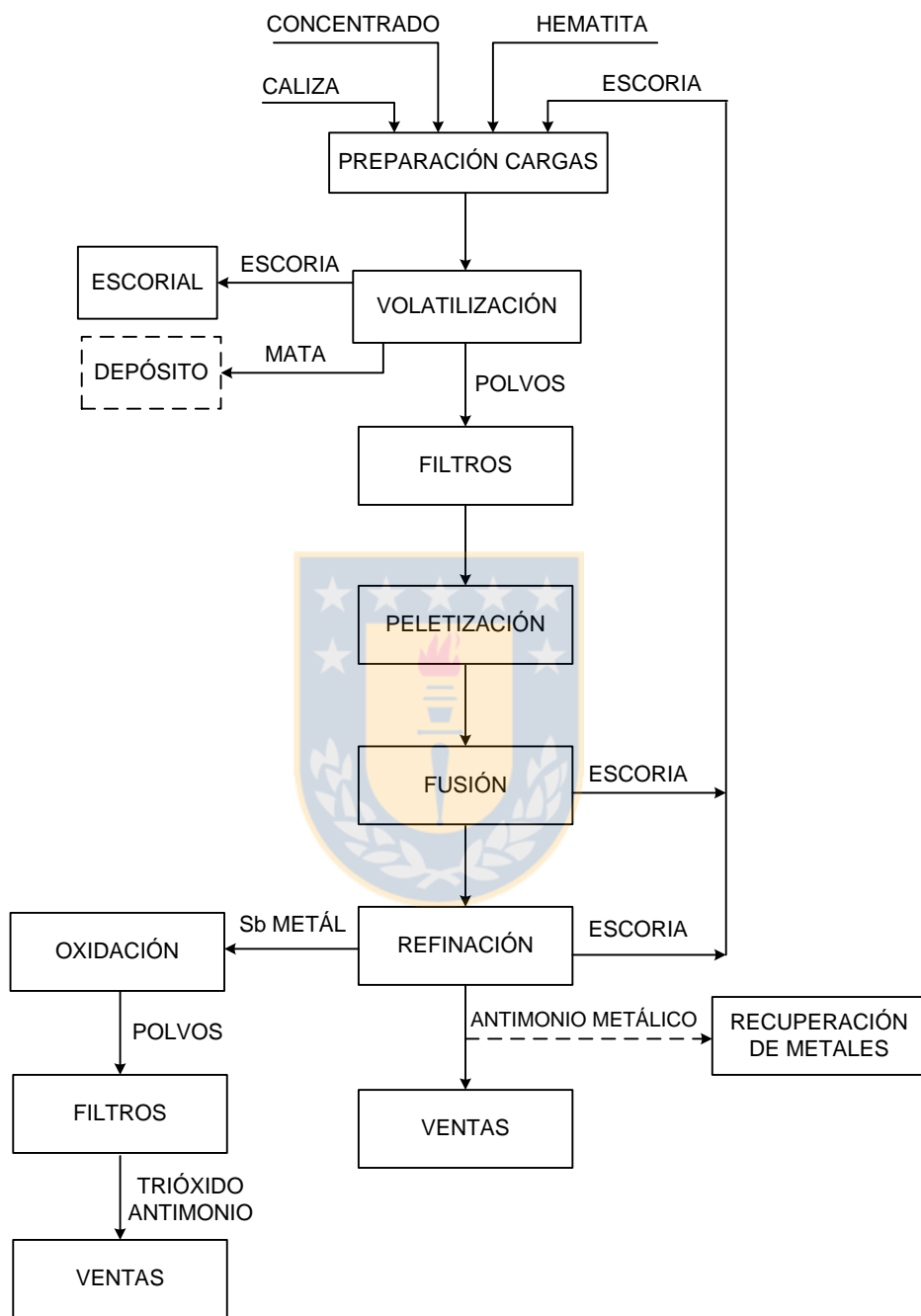


Figura 1.1: Diagrama de flujos de producción de antimonio metálico y trióxido de antimonio [4].



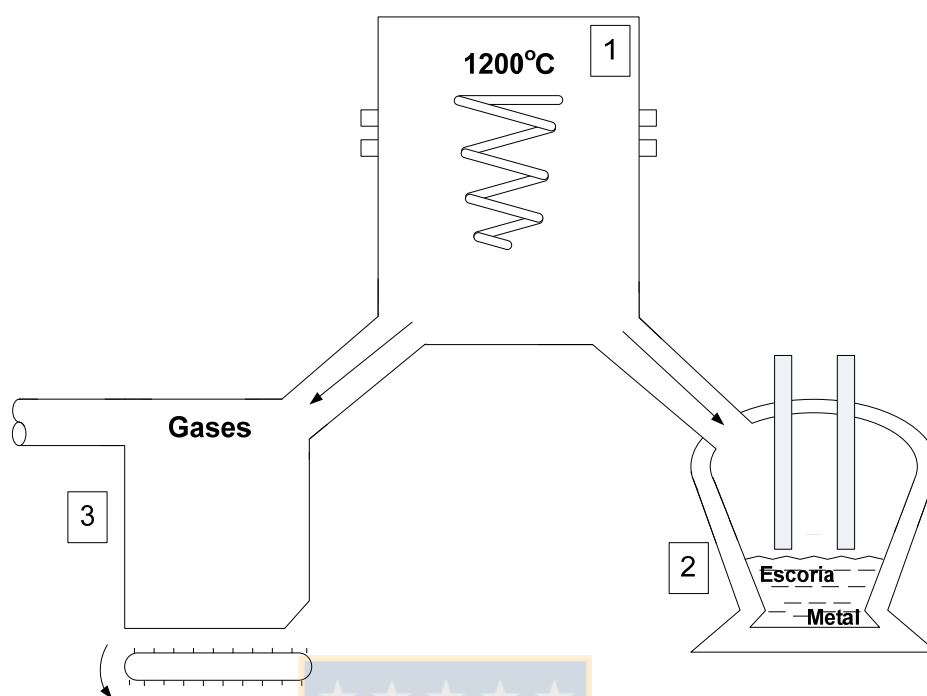


Figura 1.2: Esquema del horno ciclón para tratamiento de antimonio [4].  
1. Horno ciclón; 2. Horno eléctrico; 3. Cámara de sedimentación de  $Sb_2O_3$  polvo.

En el proceso descrito anteriormente para producir antimonio por oxidación/reducción, considerando la ley del mineral mostrado en la Tabla 1.5, se producen 498 kg  $SO_2$ /t mineral ( $174 \text{ m}^3 \text{ SO}_2$ /t mineral). Tomando en cuenta el anterior criterio, las plantas metalúrgicas pequeñas que producen antimonio no pueden implementar el proceso exigido para el cuidado del medio ambiente debido a que sus instalaciones no cuentan con unidades que posibiliten la recuperación o mitigación de gases contaminantes con  $SO_2$  y principalmente no pueden acceder a esa tecnología por la inviabilidad económica, por consiguiente, ellas siguen recurriendo a procesos convencionales como la tostación de los minerales de antimonio y reducción en hornos rotativos logrando bajas recuperaciones de antimonio metálico y con incidencia en la contaminación ambiental con  $SO_2$ .

Por lo anterior, la presente tesis se trata de un estudio de un proceso alternativo de producción de antimonio que evita la formación y volatilización del trióxido de antimonio y por ende la formación de  $SO_2$ .

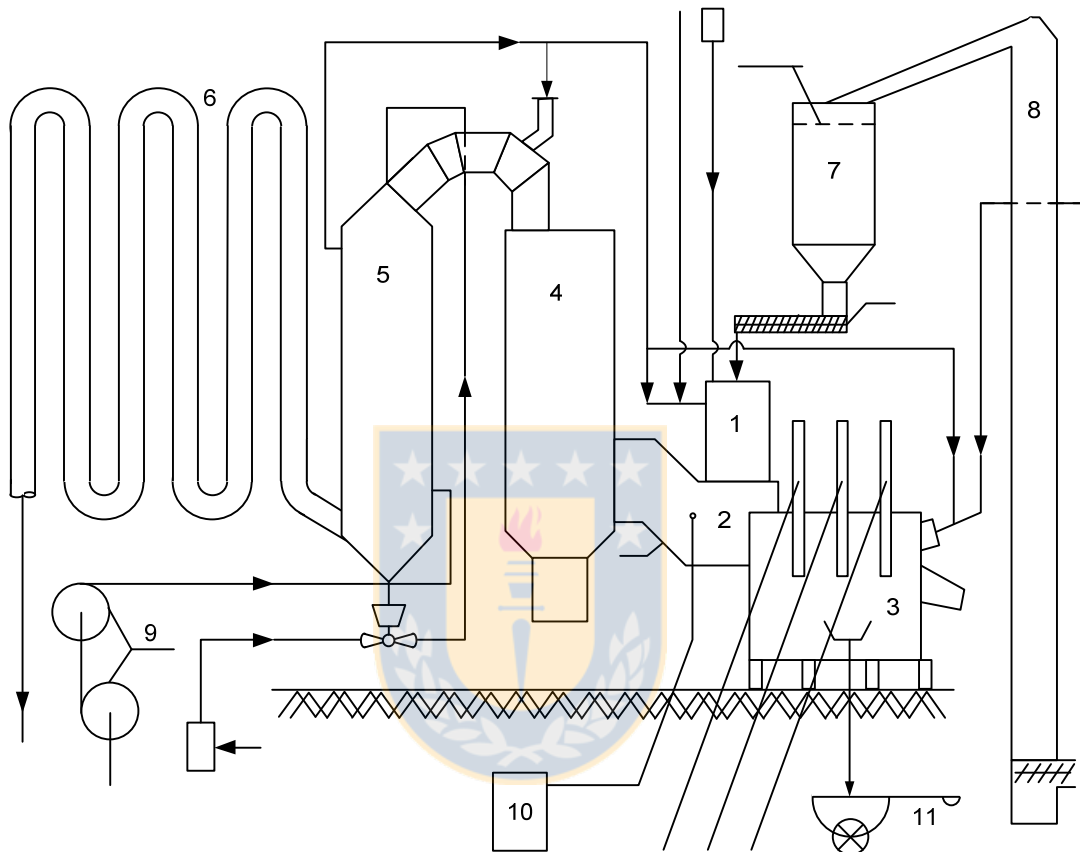


Figura 1.3: Fundición de antimonio en Bolivia, Sección Volatilización [5, 6].

- 1. Horno Ciclón; 2. Distribuidor; 3. Horno eléctrico; 4. Refrigeración de gases;
- 5. Precalentador de aire; 6. Refrigeración; 7. Tolva de alimentación;
- 8. Elevador de cangilones, 9. Ventiladores de aire; 10. Análisis de gases;
- 11. Escoria

Tabla 1.5: Composición química de un *concentrado típico de alta ley para la planta de antimonio de Vinto* [4]

Compuesto	% peso Promedio
Sb	63.2
Pb	0.14
As	0.25
Fe	4.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42
SiO <sub>2</sub>	5.00
MgO	0.20
CaO	0.30
H <sub>2</sub> O	2.00

## 1.5 Objetivo

El objetivo principal del presente trabajo es:

- Determinar la factibilidad técnica de producir antimonio metálico por reducción del sulfuro de antimonio ( $Sb_2S_3$ ) con carbón en presencia de óxido de calcio (CaO), minimizando la contaminación ambiental con  $SO_2$ .

Los objetivos específicos son:

- o Instalación de un equipo experimental termogravimétrico para el estudio experimental.
- o Preparación y caracterización de materiales, y calibración de equipo experimental.
- o Realizar las pruebas termogravimétricas de reducción de  $Sb_2S_3$  en distintas condiciones experimentales para la determinación de los efectos de las principales variables: Razones molares de reactivos ( $Sb_2S_3$  : CaO: C), temperatura y tiempo.
- o Determinar los parámetros cinéticos de la reducción carbotérmica de  $Sb_2S_3$ .

## Capítulo 2

### Antecedentes bibliográficos

#### 2.1 Procesos pirometalúrgicos convencionales

En la Tabla 2.1 se clasifican, según el contenido de ley que contenga el mineral, los procesos pirometalúrgicos para el tratamiento de minerales primarios de antimonio [1].

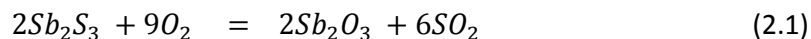
Tabla 2.1: *Diferentes procesos para concentrados de antimonio [1]*

Naturaleza del Mineral	Contenido del Antimonio %	Proceso Metalúrgico
Sulfuro	< 20	Tostación volatilizante
Sulfuro	< 35	Fusión en hornos de cuba
Sulfuro	> 60	Licuación y volatilización en horno ciclón
Oxidos	< 30	Fusión en hornos reverberos y hornos de cuba
Oxidos	< 50	Reducción directa
Mezcla Sulfuro/óxido	--	Fusión en hornos de cuba

Un análisis resumido de los procesos se desarrolla a continuación:

##### 2.1.1 Tostación volatilizante de sulfuro de antimonio

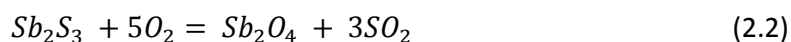
La tostación volatilizante se utiliza para tratar minerales de baja ley, el propósito de este proceso es obtener el óxido comercial  $Sb_2O_3$  por volatilización y condensación. La reacción que predomina es:



En éste proceso se logra volatilizar el  $Sb_2O_3$  en forma selectiva [1]. Los metales preciosos quedan en el residuo, lo cual es una ventaja porque pueden ser recuperados con mínima dificultad. Sin embargo el control del proceso de volatilización es difícil debido a que un exceso de oxígeno en el proceso convierte el trióxido de antimonio en un compuesto no volátil como  $Sb_2O_4$  que se forma rápidamente en el horno.

### 2.1.2 Tostación no volatilizante de sulfuro de antimonio.-

Este proceso se caracteriza porque no se realiza la separación entre el óxido de antimonio y la ganga [1], la reacción que procede es la siguiente:



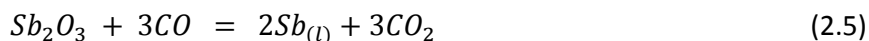
En este proceso se forma cierta proporción de trióxido y pentóxido de antimonio los cuales generan el tetróxido de antimonio no volátil a través de la siguiente reacción:



Este proceso se aplica a minerales ricos con contenidos mayores al 40 % de antimonio.

### 2.1.3 Reducción del óxido a antimonio metálico.-

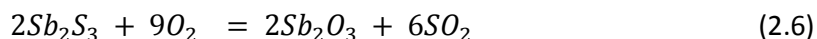
Los óxidos procedentes de la tostación volatilizante, así como otros materiales oxidados de antimonio se reducen a metal en presencia de carbón, mediante las siguientes reacciones.



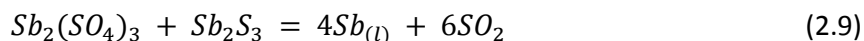
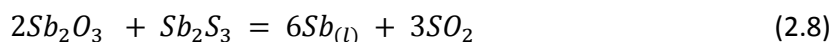
## 2.2 Reducción de sulfuros

En similitud a un proceso aplicado a sulfuros de plomo, el sulfuro de antimonio fue también tratado para producir antimonio metálico en altos hornos cuya carga con sulfuros de antimonio o mezclas con óxidos de antimonio. El sulfuro de antimonio fundido en primera instancia se oxida a trióxido de antimonio y puede también ocurrir

una oxidación parcial a sulfato de antimonio por acción del aire del horno, según las siguientes reacciones:



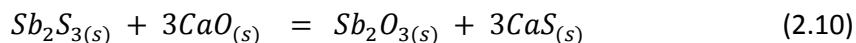
El trióxido y el sulfato de antimonio formados reaccionan con el sulfuro de antimonio que no fue oxidado para producir antimonio metálico mediante las siguientes reacciones:



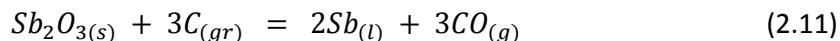
Este proceso, que involucra a las reacciones (2.8) y (2.9), se ha denominado reducción directa de antimonio y fue practicado en países como México, Bélgica, Gran Bretaña, y Checoslovaquia con bastante éxito durante muchos años. Los mejores resultados se lograron cuando se trabajaba con minerales sulfurosos que contenían 25 a 30% de antimonio y la principal desventaja de este proceso fue una alta volatilización del trióxido de antimonio [1].

Respecto a la reducción carbotérmica de sulfuros metálicos en presencia de CaO, P.M.Prasad y T.R.Nankhand [7] publicaron una revisión de reducción de sulfuros metálicos y en el caso del  $Sb_2S_3$  solo consideraron aspectos teóricos de la reducción con  $H_{2(g)}$ ,  $CO_{(g)}$  y  $C_{(s)}$ . Adicionalmente U.O.Iglehon, B.S.Terry y P.Grievesson [8] estudiaron la reducción de antimonita procedentes de Bolivia, Canadá y Sud África y también sulfuro sintético. En este estudio, estos investigadores propusieron dos etapas para el proceso de reducción;

- Primera etapa: reacción de intercambio de iones azufre del sulfuro e iones oxígeno del óxido de calcio. La reacción propuesta para esta etapa es:



- Segunda etapa: reducción del óxido de antimonio con carbón, que lo representaron por la siguiente reacción:



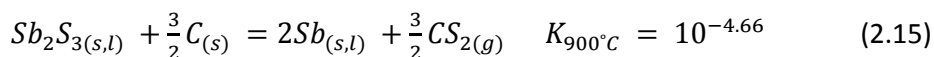
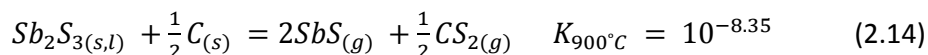
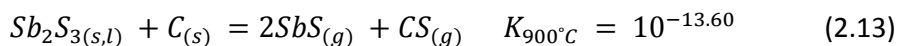
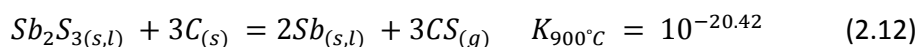
Las conclusiones más importantes a que llegaron son que la reducción se logra sobre 700°C con formación de antimonio líquido. La reacción de intercambio produce oxisulfatos. La reducción era más lenta cuando usaron grafito como reductor en vez de carbón.

En otros artículos relacionados a reducción de sulfuros con carbón y óxido de calcio se puede mencionar el trabajo de Padilla, et al. [9 - 11] quienes trabajaron en la reducción de molibdenita con CaO y carbón, el material que usaron fue de la mina Andina CODELCO, Chile. Para lo anterior, el CaO lo obtuvieron de la calcinación del carbonato de calcio durante 10 h y el carbón activado que usaron tenía 92.2% de carbón fijo, el gas para sus experimentos fue nitrógeno con un flujo de 0.3 l/min. En el análisis de sus resultados observaron que la temperatura tuvo un efecto pronunciado en la velocidad de reducción y en el incremento de la fracción convertida llegando a conversión completa en tiempos de 20 min.

Otra investigación publicada por Hua-Ching Hsu, Chun-I Lin y Hsi-Kuei Chen [12] trata sobre la recuperación de zinc de catalizadores gastados por carbón en presencia de carbonato de calcio. Aquí reportaron que las siguientes reacciones  $ZnS_{(s)} + CaO_{(s)} + C_{(s)} = Zn_{(g)} + CaS_{(s)} + CO_{(g)}$  y  $ZnS_{(s)} + CaCO_{3(s)} + 2C_{(s)} = Zn_{(g)} + CaS_{(s)} + 3CO_{(g)}$  fueron la base para recuperar zinc de catalizadores usados, los resultados mostraron recuperaciones hasta 92 % aproximadamente cuando trabajaron a una temperatura de 1373 K.

### 2.3 Termodinámica de reducción de $Sb_2S_3$

La reducción de la antimonita con carbón puede representarse mediante las siguientes reacciones, las energías libres y sus constantes de equilibrio fueron calculados a 900°C en base a los datos del programa HSC [13].



La representación de las anteriores reacciones se muestra en la siguiente Figura 2.1.

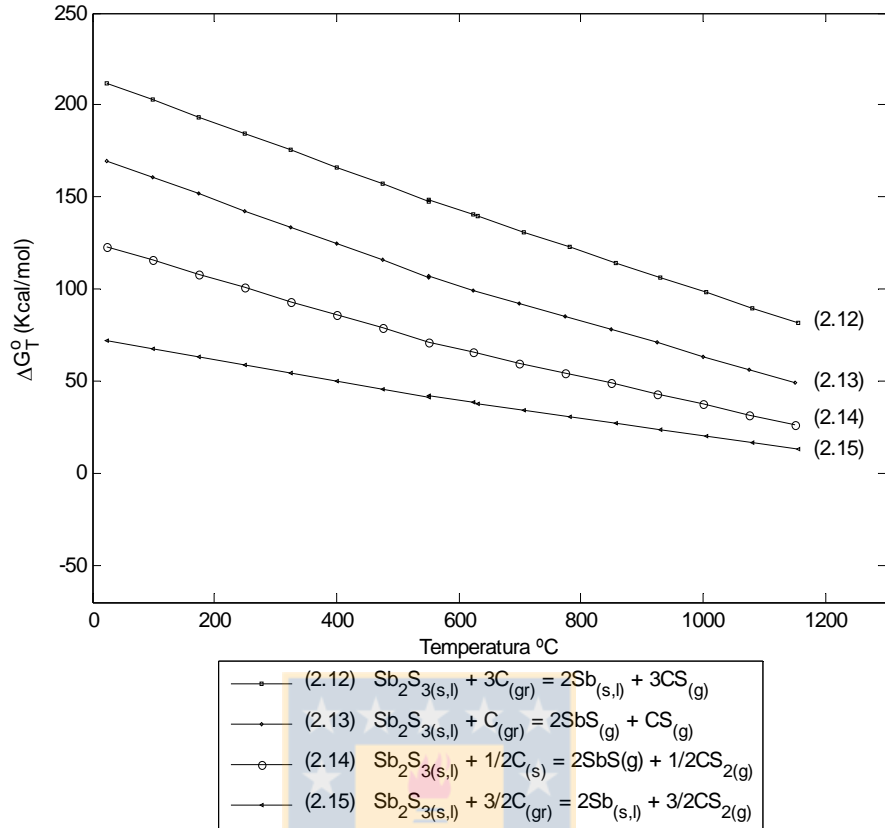
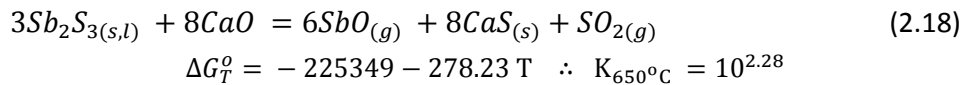
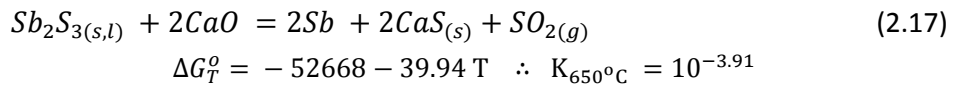
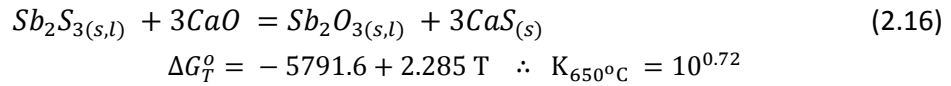


Figura 2.1: Energías libres de reacción para  $Sb_2S_3$  y alternativas de reacción con C.

Como se puede observar en esta figura, la reducción de sulfuro de antimonio sólo con carbón no es probable, como se puede verificar por los valores pequeños de las constantes de equilibrio de las reacciones (2.12), (2.13), (2.14) y (2.15).

Respecto a la reducción de  $Sb_2S_3$  mediante metalotermia con CaO, se consideran las siguientes reacciones. Los valores de las constantes de equilibrio también se calcularon usando HSCv6.0 [13].





Los datos de energía libre de las reacciones (2.16) a (2.18) se muestran en la Figura 2.2.

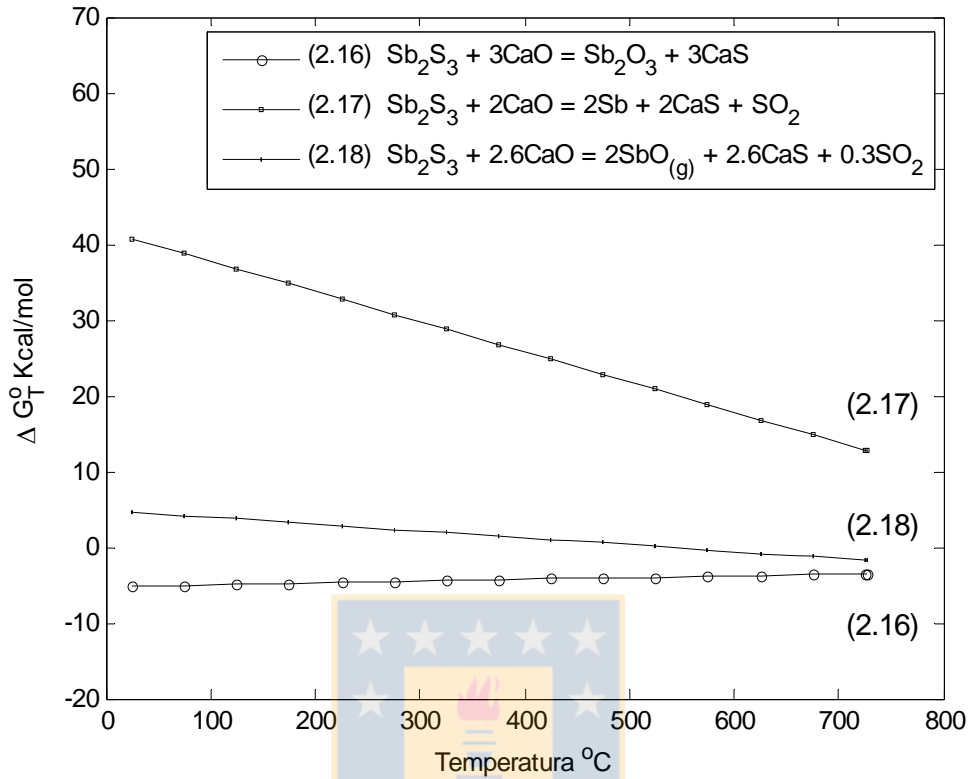
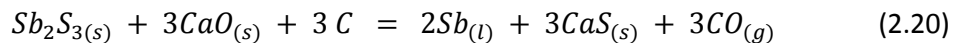
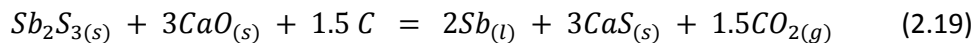


Figura 2.2: Energías libres de reacción, para el  $Sb_2S_3$  y alternativas de reacción con  $CaO$ .

Del mismo modo que en el anterior caso, se observa que es improbable la reducción de  $Sb_2S_3$  con  $CaO$ .

Por lo anterior, en esta tesis se estudió la reducción de estibinita ( $Sb_2S_3$ ) con carbón en presencia de  $CaO$ . Las posibles reacciones en este caso son:



Para el análisis termodinámico, se consideraron las siguientes Fuentes de datos; "Thermochemical properties of inorganic substances and Supplement" [14, 15], "Metallurgical Thermochemistry" [16], "Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes" [17] y "Fundamentals of steelmaking" [18].

En la Tabla 2.2 se muestran los datos de energía libre estándar la reacción (2.19) considerando los cambios de estado de los reactivos y productos de la reacción.

Tabla 2.2: Energía libre de Gibbs para la Reacción (2.19)

Reacción de reducción y energía libre estándar de reacción	Rango T, K
$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s}) + 3\text{CaO}(\text{s}) + 1.5\text{C} = 2\text{Sb}(\text{s}) + 3\text{CaS}(\text{s}) + 1.5\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta G_T^o = 24395.27 + 3.28T\ln T - 93.96T + 8.90 \times 10^{-3}T^{-2} - 2.06 \times 10^5T^{-1} - 1.43 \times 10^{-6}T^3$	( 293 – 823 )
$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{l}) + 3\text{CaO}(\text{s}) + 1.5\text{C} = 2\text{Sb}(\text{s}) + 3\text{CaS}(\text{s}) + 1.5\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta G_T^o = 20933.54 + 18.94T\ln T - 188.92T + 1.67 \times 10^{-3}T^{-2} - 2.06 \times 10^5T^{-1} - 1.43 \times 10^{-6}T^3$	( 823 – 904 )
$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{l}) + 3\text{CaO}(\text{s}) + 1.5\text{C} = 2\text{Sb}(\text{l}) + 3\text{CaS}(\text{s}) + 1.5\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta G_T^o = 29252.43 + 18.50T\ln T - 192.95T - 2.01 \times 10^{-3}T^{-2} - 2.54 \times 10^5T^{-1}$	( 904 – 1170 )

De la misma forma la energía libre para la reacción (2.20) y se muestra en la siguiente Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Energía libre de Gibbs para la Reacción (2.20)

Reacción de reducción y energía libre estándar de reacción	Rango T, K
$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s}) + 3\text{CaO}(\text{s}) + 3\text{C} = 2\text{Sb}(\text{s}) + 3\text{CaS}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ $\Delta G_T^o = 88745.30 + 4.88T\ln T - 171.55T + 9.82 \times 10^{-3}T^{-2} - 5.00 \times 10^5T^{-1} - 1.43 \times 10^{-6}T^3$	( 293 – 823 )
$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{l}) + 3\text{CaO}(\text{s}) + 3\text{C} = 2\text{Sb}(\text{s}) + 3\text{CaS}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ $\Delta G_T^o = 85283.57 + 20.54T\ln T - 266.52T + 2.58 \times 10^{-3}T^{-2} - 5.00 \times 10^5T^{-1} - 1.43 \times 10^{-6}T^3$	( 823 – 904 )
$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{l}) + 3\text{CaO}(\text{s}) + 3\text{C} = 2\text{Sb}(\text{l}) + 3\text{CaS}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ $\Delta G_T^o = 93602.46 + 20.11T\ln T - 270.55T - 1.10 \times 10^{-3}T^{-2} - 5.48 \times 10^5T^{-1}$	( 904 – 1170 )

El detalle del cálculo de las energías de Gibbs descritas en las tablas anteriores, se incluye en el Anexo A, para el cual se han considerado los datos termodinámicos de las referencias citadas. La Figura 2.3 muestra la energía libre de Gibbs estándar en función de la temperatura para las dos reacciones de reducción (2.19) y (2.20). Para la determinación de las anteriores energías libres se redactó un programa cuyo procedimiento se describe en el Anexo A, que permitió obtener las ecuaciones simplificadas (2.21) y (2.22) que se usaron para construir la Figura 2.3.

$$\Delta G_T^o (2.19) = 16983.63 - 55.44 T \text{ Cal/mol} \quad (2.21)$$

$$\Delta G_T^o (2.20) = 78862.17 - 118.86 T \text{ Cal/mol} \quad (2.22)$$

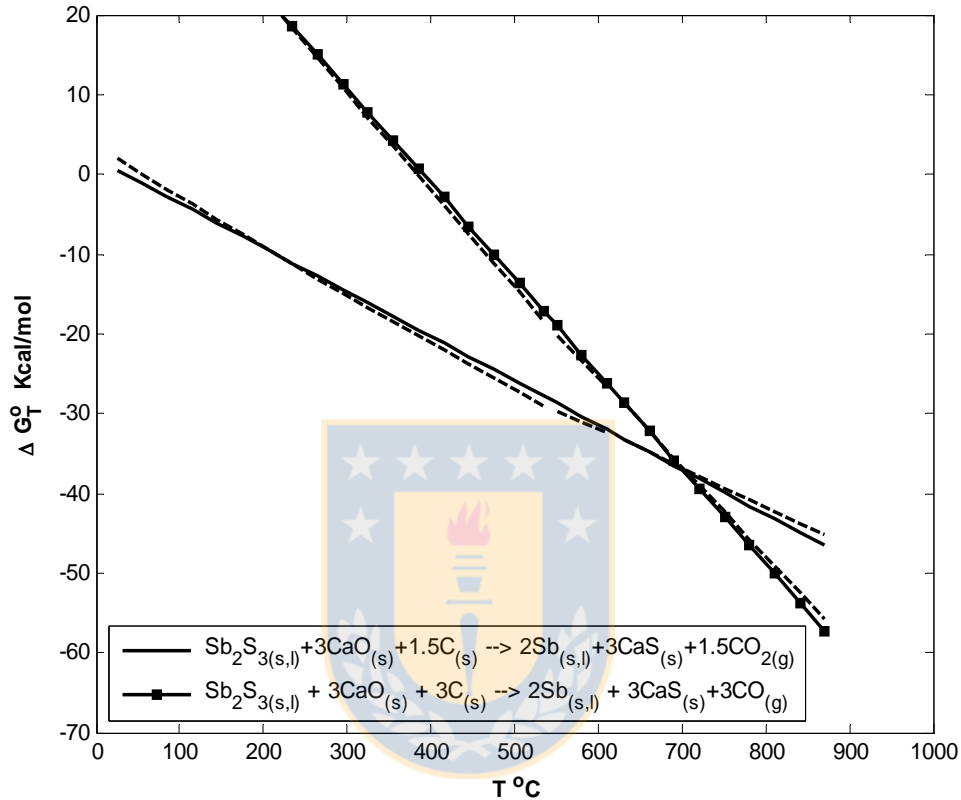


Figura 2.3: Diagrama de  $\Delta G_T^o$  de reacción para la reducción sulfuro de antimonio..

En esta figurase muestra la energía libre estándar de Gibbs de las reacciones (2.19) y (2.20) en función de la temperatura en el rango de 25 a  $897^{\circ}\text{C}$ . Se observa una intersección de las líneas a  $702^{\circ}\text{C}$  lo cual indica que a temperaturas menores a ésta, la reacción (2.19) ocurre preferentemente con la generación de gas  $\text{CO}_2$  y a temperaturas mayores a  $702^{\circ}\text{C}$  la reacción (2.20) se lleva a cabo con la generación de gas  $\text{CO}$ .

Complementando los datos mostrados en la Figura 2.3 se ha calculado la variación de la entalpia de la reacción de reducción usando la base de datos HSC 5.1 [13], estos valores se muestran en la Tabla 2.4:

Tabla 2.4: Entalpias de reacción de reducción carbotérmica de antimonita en presencia de CaO

Reacción Química	$\Delta H^\circ$ Kcal/mol				
	Temperatura °C				
	650	700	750	800	850
$Sb_2S_3(l) + 3CaO + 1.5C = 2Sb(l) + 3CaS + 1.5CO_2$ (2.19)	2.190	1.388	0.665	0.020	-0.547
$Sb_2S_3(l) + 3CaO + 3C = 2Sb(l) + 3CaS + 3CO$ (2.20)	63.606	62.641	61.747	60.924	60.172

Otro aspecto que debe ser considerado, es la volatilización de antimonio en el sistema, la cual fue estudiada de manera general por Kellogg [19]. Un trabajo específico referente a la volatilización del antimonio fue descrito por Joffre [20] y en ella se consideró la termodinámica de volatilización de antimonio de acuerdo a las siguientes reacciones independientes.



Estas reacciones pueden analizarse a través de la ecuación de Clausius - Clapeyron el cual está expresado mediante la siguiente relación.

$$\frac{d \ln P_i}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_{S,v}^0}{R} \quad (2.26)$$

El comportamiento de la volatilización del antimonio puede esquematizarse en la Figura 2.4, donde se muestra la variación de la presión de vapor de las especies de antimonio formadas por las reacciones (2.23), (2.24) y (2.25) en función del inverso de la temperatura.

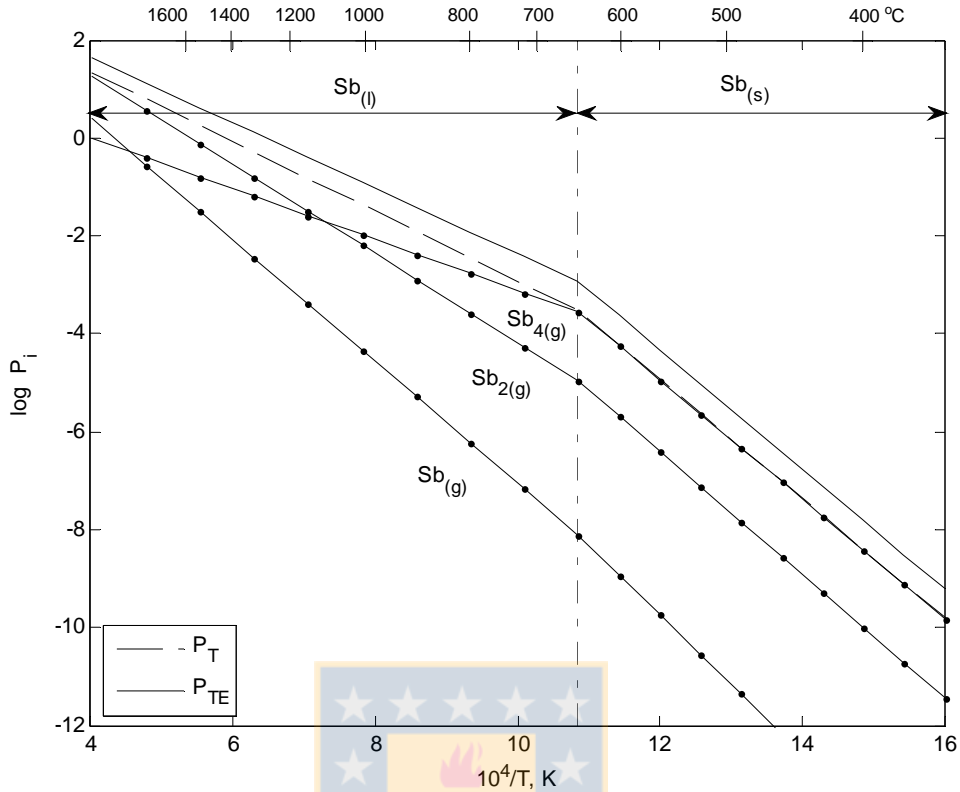


Figura 2.4: Vaporización de Sb. Sistema  $Sb_{(g)}$ ,  $Sb_{2(g)}$  y  $Sb_{4(g)}$  a partir de  $Sb_{(s)}$  y  $Sb_{(l)}$

En esta figura se observan dos regiones que están divididas por la temperatura de fusión del antimonio. En la región de temperaturas menores a  $631^{\circ}\text{C}$  ( $10^4/T = 11.06$ ) las especies gaseosas indicadas en las reacciones (2.23), (2.24) y (2.25) están en equilibrio con antimonio sólido y la sublimación sería preferentemente en forma de  $Sb_{4(g)}$ , como se puede observar en la figura señalada. La segunda región corresponde a temperaturas mayores al punto de fusión del antimonio y en ella las especies gaseosas están en equilibrio con el antimonio líquido y las pendientes ( $-\Delta H^{\circ}/R$ ) de las especies gaseosas disminuyen con relación a la primera región. También se observa que la especie que volatiliza es  $Sb_{4(g)}$  hasta una temperatura de  $1093^{\circ}\text{C}$  aproximadamente a partir de la cual, la especie que tiene mayor presión es  $Sb_{2(g)}$ .

También se muestran en la figura la presión total ( $P_T$ ) y la presión total efectiva ( $P_E$ ) cuya definición se da mediante las siguientes ecuaciones:

$$P_T = \bar{P}_{Sb} + \bar{P}_{Sb_2} + \bar{P}_{Sb_4} \quad (2.27)$$

$$P_E = \bar{P}_{Sb} + 2\bar{P}_{Sb_2} + 4\bar{P}_{Sb_4} \quad (2.28)$$

Por otra parte, las Figuras 2.5 y 2.6 muestran la volatilización del antimonio y de sus compuestos a partir de fases condensadas oxidadas y fases condensadas de sulfuros, respectivamente.

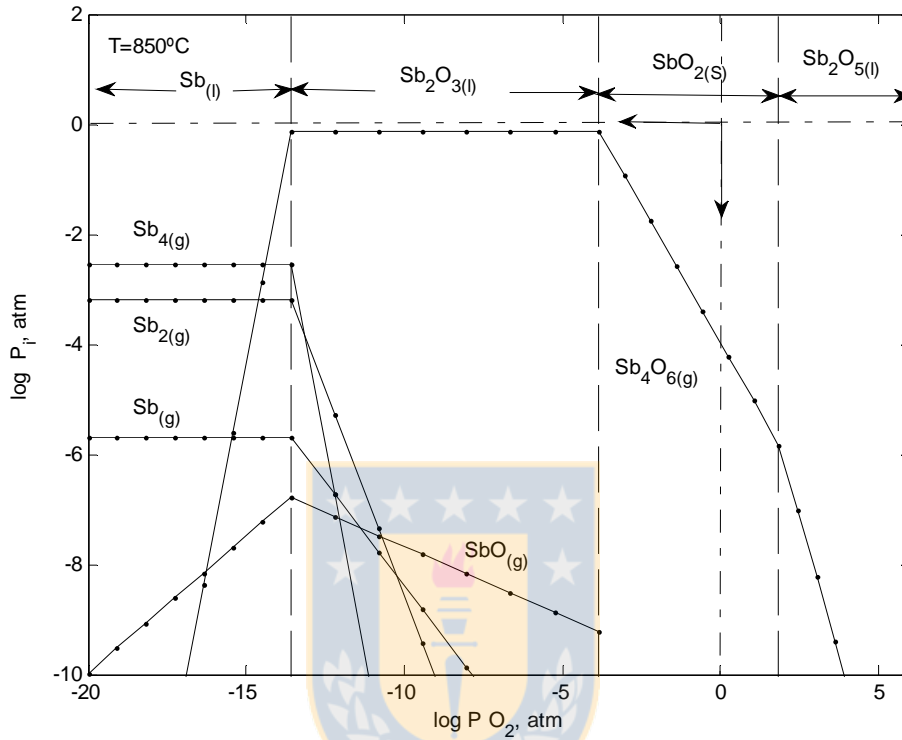


Figura 2.5: Vaporización de las especies de antimonio desde óxidos a 850°C

En la Figura 2.5 se observa que la fase de mayor volatilidad es el Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> desde la fase condensada Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(l) con presiones de vapor cercanas a la atmosférica a 850°C. También se observa que una mayor presión de oxígeno promoverá la formación de SbO<sub>2</sub> (cervantita) el cual rápidamente baja su presión de vapor.

Por otra parte, en la Figura 2.6 se observa que el SbS(g) presenta una mayor volatilidad desde la fases condensada de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(l) a presiones de vapor elevadas de azufre.

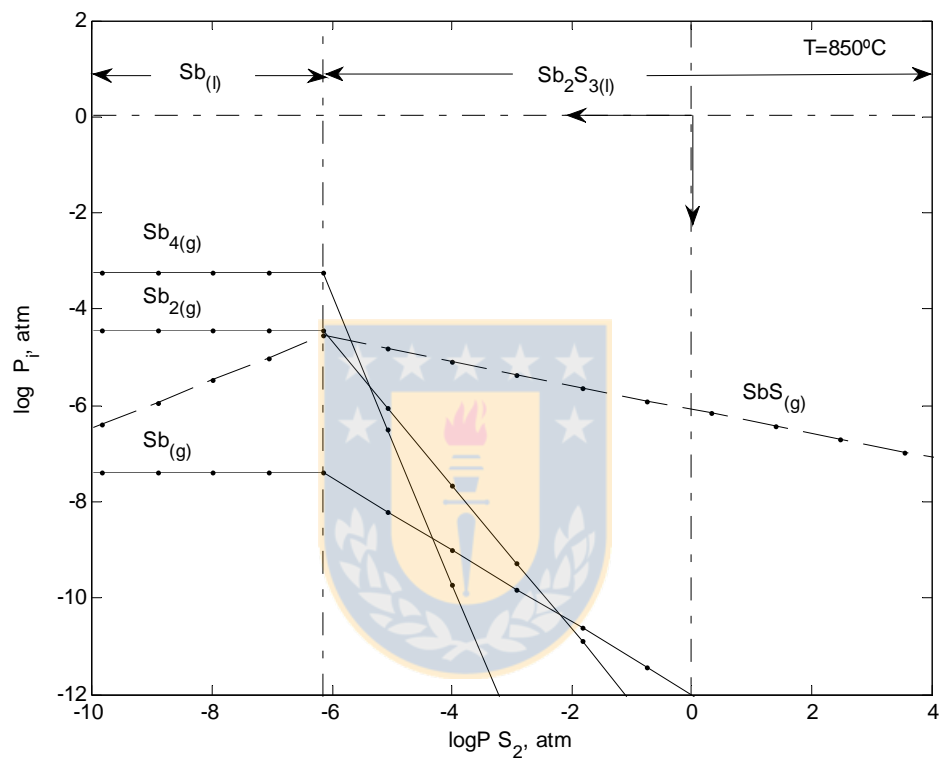


Figura 2.6: Vaporización de las especies de antimonio desde sulfuros a  $850^\circ\text{C}$ .

## Capítulo 3

### Trabajo Experimental

#### 3.1 Material y reactivos

##### 3.1.1 Mineral.-

Algunas pruebas se realizaron con muestras obtenidas de antimonita mineral en trozos seleccionados a mano procedente de Bolivia (a este tipo de mineral se denomina brozas de antimonio). Estos trozos fueron sometidos a una molienda fina, y una fracción de muestra representativa fue sometida a análisis químico, cuyo resultado se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: *Composición química del mineral de antimonio*

Muestra	%Sb	%Pb	As (ppm)	Bi (ppm)
LC-1	65.66	5.84	< 140	< 40
LC-2	65.86	5.74	< 140	< 40
Prom.	65.76	5.70	140	40

Con los análisis químicos se estimó la composición de antimonita y otros sulfuros simples, el resultado se muestra en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2: *Composición mineralógica estimada de análisis químico a partir del análisis químico de la Tabla 3.1*

Sulfuro	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	PbS	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Otros	Total
Porcentaje	91.737	6.686	0.023	0.005	1.549	100

El resultado del análisis por difracción de Rayos X de la muestra de mineral de antimonita se muestra en la siguiente Figura 3.1.



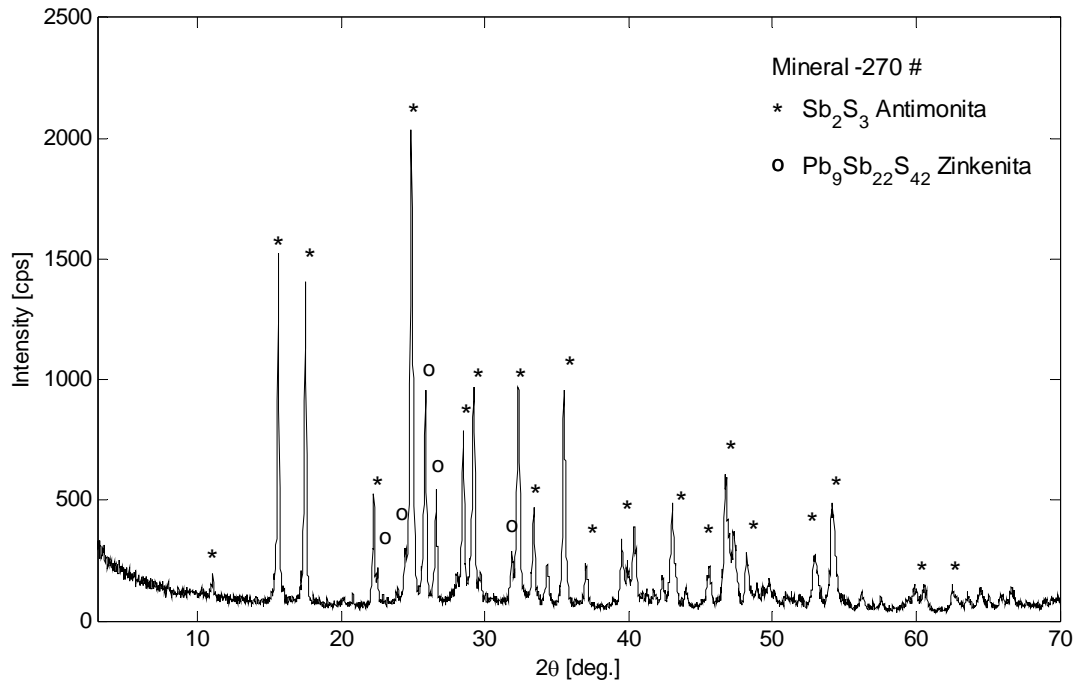


Figura 3.1: Espectro DRX de mineral antimonita tamaño de grano -270 # Serie Tyler

Por otra parte, se usó  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  reactivo en polvo fino, adquirido de Aldrich Chemicals. Este material se usó para la mayor parte de los experimentos y tenía las características mostradas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Características físico - químicas del reactivo  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Fórmula Molecular	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	
Peso Molecular	339.72	g/mol
Punto de fusión	550	°C
Densidad	4.64	g/ml a (25°C)
Composición Sb:	68.50	% (min)
S:	27.00	% (min)

El análisis por difracción de Rayos X de este reactivo  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se muestra en la siguiente Figura 3.2.

Los espectros mostrados en las Figuras 3.1 y 3.2 claramente muestran líneas de difracción correspondiente a antimonita. En el caso del mineral, se detectaron también líneas con intensidad baja correspondiente a la impureza Pb como Zinkenita ( $\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$ ). Puesto que el mineral presentó cantidades de plomo, para el presente estudio cinético se usó el reactivo de Aldrich Chemicals por ser un  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de mayor pureza.

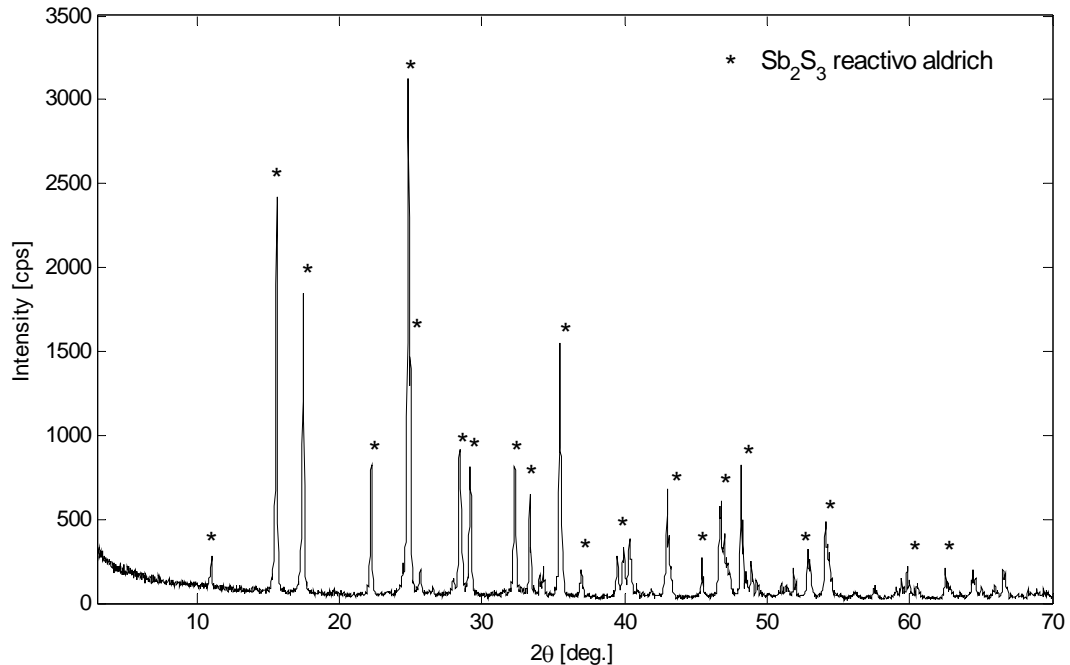
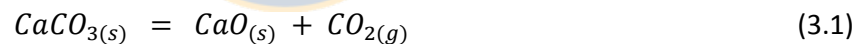


Figura 3.2: Espectro DRX del reactivo  $Sb_2S_3$

### 3.1.2 Oxido de calcio.-

El óxido de calcio empleado en los experimentos se obtuvo de la descomposición térmica de carbonato de calcio de grado para análisis (Merck Chemicals) con pureza del 99%, la reacción considerada en la descomposición es:



### 3.1.3 Carbón.-

Se usó como reductor carbón activado pro análisis Merck. Las especificaciones del carbón se muestran en la Tabla 3.4:

Tabla 3.4: Carbón activado Pro Análisis Merck

Solubilidad en	: H <sub>2</sub> O	máx. 0.2 %
	: etanol	máx. 0.2 %
	: HCl	máx. 1.0 %
Composición	: (Cl <sup>-</sup> )	0.01%
	: (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0.01%
Metales pesados	: Pb	0.005%
	: Fe	0.005%
	: Zn	0.001%

Para las pruebas de reducción se caracterizó el carbón activado por termogravimetría para la determinación del carbono fijo. El resultado del análisis se muestra en la Tabla 3.5 y Figura 3.3.

Tabla 3.5: Análisis “proximate” del carbón activado

Características	Contenido Prom. %
Carbón fijo	90.71
Humedad	1.54
Volátiles	6.82
Cenizas	0.93
Total	100.00

Adicionalmente a estos materiales, se usó nitrógeno en los experimentos como gas inerte. Este gas ultra puro tenía una composición del 99.99 % de N<sub>2</sub> y fue proveído por Indura S.A.

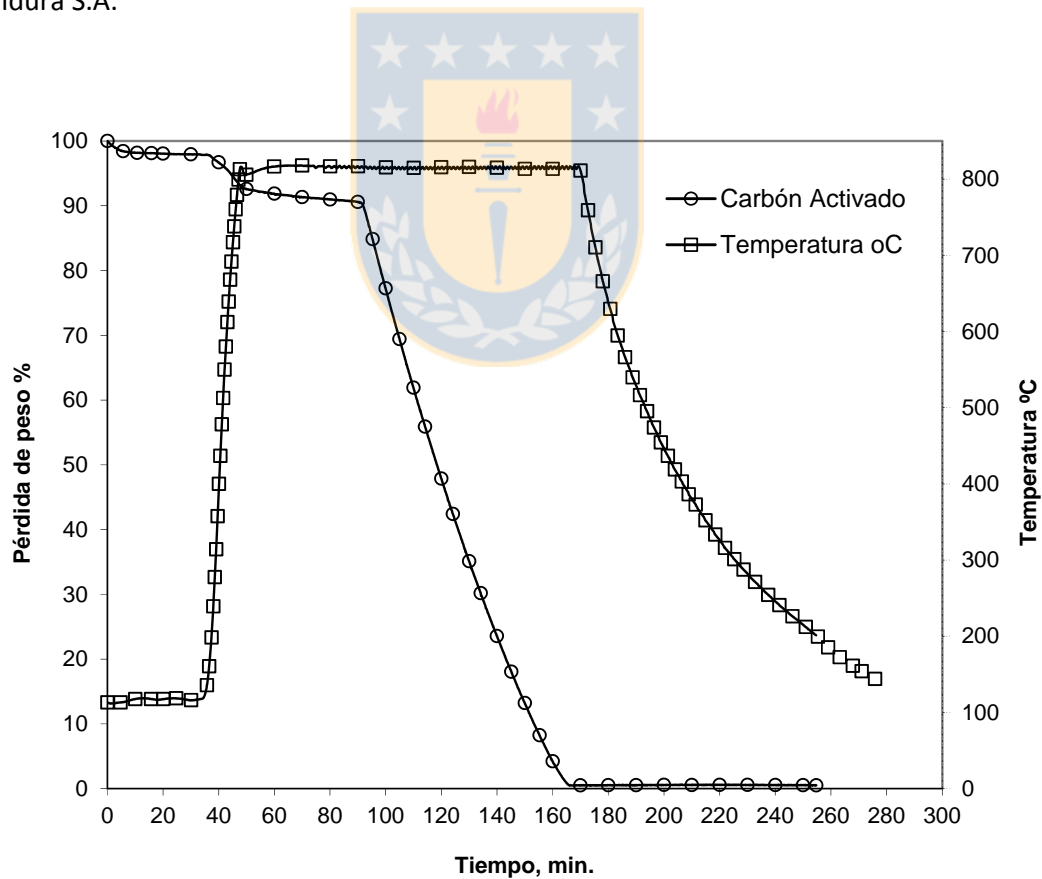


Figura 3.3: Determinación de carbono fijo del carbón activado

## 3.2 Equipo y metodología experimental

### 3.2.1 Equipo experimental.-

Para el estudio del proceso de reducción de la antimonita mediante termogravimetría (TGA), se instaló un aparato experimental el cual se muestra en la Figura 3.4. En esta figura se observan los principales componentes del sistema termogravimétrico: un horno tubular Barnstead/Thermolyne (modelo F21130) con temperatura máxima de 1100°C que se instaló en forma vertical el cual era sostenido en una estructura metálica de 70 × 70 × 150 cm. En la parte superior de la estructura se colocó una balanza electrónica Sartorius (modelo LA 230 S) situada a 30 cm por encima del horno, un sistema de alimentación de gases, un sistema de control de temperatura de la muestra que consta de una termocupla tipo K y un equipo de adquisición de datos de temperatura (Digi - Sense, modelo 692002-30), un sistema de refrigeración en la parte superior e inferior del tubo de cuarzo completó el aparato experimental. Se usó un PC para la manipulación de la información de variaciones de peso y temperatura.

### 3.2.2 Procedimiento experimental.-

Los experimentos se iniciaban con el calentamiento del horno a la temperatura programada. Luego se iniciaba la refrigeración del tubo de reacción para evitar el calentamiento de la parte inferior de la balanza, la cual estaba situada a una altura de 15 cm del tubo de cuarzo. Posteriormente se regulaba el flujo de gas nitrógeno determinado por las pruebas experimentales; el gas ingresaba al tubo de cuarzo a una temperatura ambiente.

Estando el horno a la temperatura deseada y estabilizada, se introducía rápidamente la muestra en un crisol con tapa y se registraba la masa y temperatura en forma continua en el computador dedicado a este propósito. El tiempo de pruebas por lo general era de 40 min aproximadamente. Al final de la prueba, se extraía la muestra rápidamente para almacenar en un desecador hasta el momento de pesada final, algunas muestras eran analizadas por difracción de Rayos X para la identificación de los productos de reacción.

El sistema de adquisición de datos almacenaba la variación del peso de la muestra con el tiempo cada 5 s, lo que implica que la cantidad de datos por prueba variaba desde 500 a 1200 lecturas en un experimento típico.

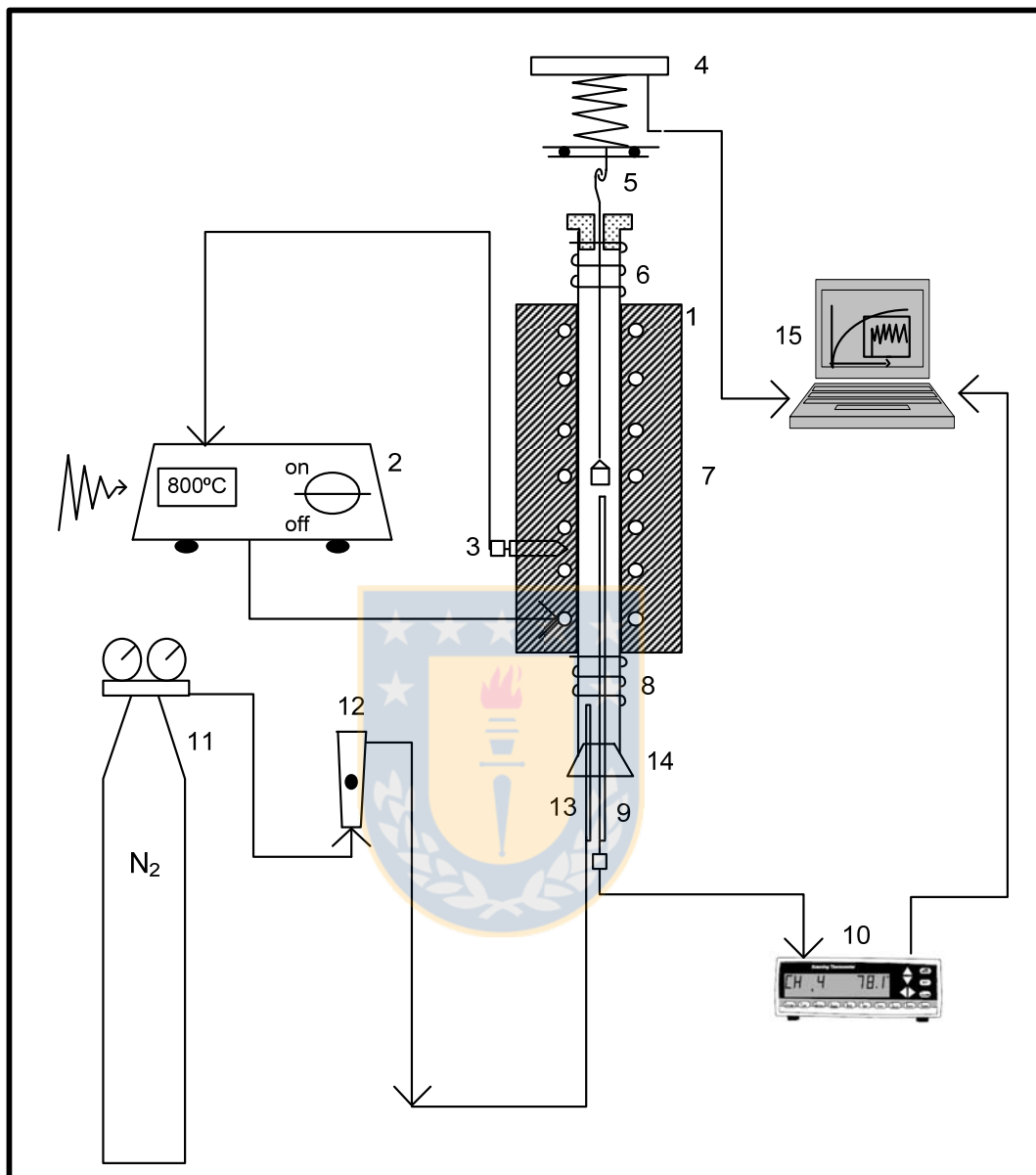


Figura 3.4: Diagrama esquemático del aparato experimental; 1. Horno de tubo vertical; 2. Controlador de temperatura; 3. Termopares tipo K del horno; 4. Balanza analítica; 5. Cadena de oro-cuarzo; 6. Tubo de cuarzo  $d = 4.5 \text{ cm}$ ,  $L = 82 \text{ cm}$ .; 7. Crisoles de cerámica con tapa de porcelana de 2 g. de capacidad; 8. Sistema de refrigeración; 9. Termocupla tipo K de lectura de temperatura de la muestra; 10. Lector de temperatura de 12 canales; 11. Tubo de gas Nitrógeno; 12. Flujómetros de gas Gilmont accucal tubo size 215 Glass float; 13. Distribuidor de gas nitrógeno con orificios transversales; 14. Tapones de arcilla refractario; 15. Computador de adquisición de datos.

### 3.3 Variables estudiadas

Las principales variables consideradas para el desarrollo de las pruebas experimentales fueron:

- Temperatura 600 a 850°C
- Razón molar de reactivos  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  :  $\text{CaO}$  : C,
- Tiempo de reacción.

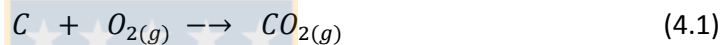


## Capítulo 4

### Resultados y discusión

#### 4.1 Flujo de gas nitrógeno

La determinación del flujo apropiado de  $N_2$  para evitar infiltraciones de oxígeno en el sistema de reacción fue realizada midiendo la combustión de carbón activado según la reacción (4.1).



Los resultados de oxidación del carbón activado obtenidos para distintos flujos de nitrógeno a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  se muestran en la Figura 4.1:

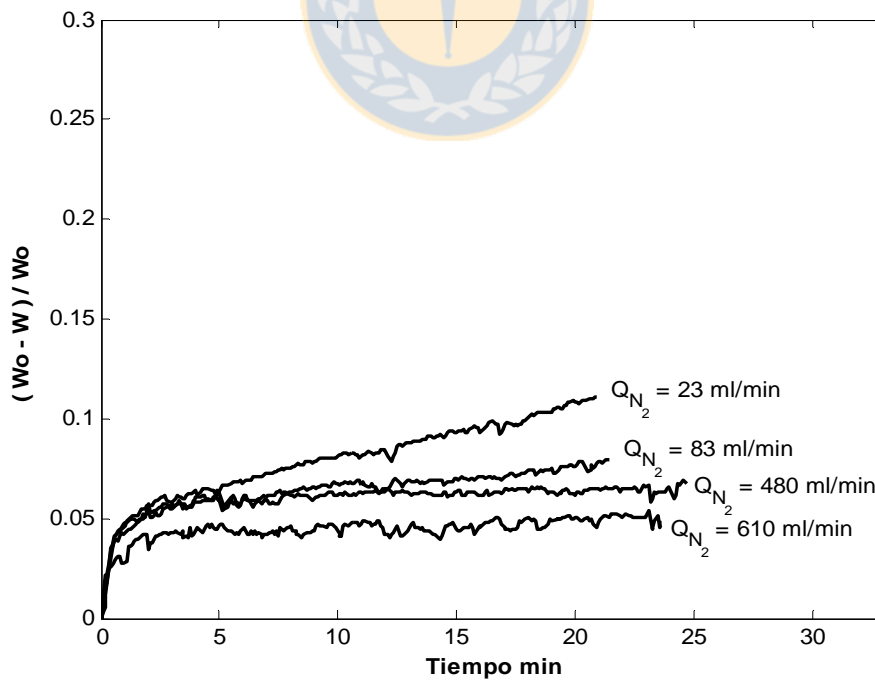


Figura 4.1: Efecto del flujo de  $N_2$  sobre la combustión del carbón a  $600^\circ\text{C}$ , donde  $W_o$  es el peso inicial de la muestra y  $W$  es el peso final registrado por la termobalanza.

En la figura anterior, se observa que con un flujo de  $N_2$  de 610 ml/min la muestra de carbón pierde peso inicialmente debido a los compuestos orgánicos y humedad para después estabilizarse a un peso constante en el tiempo; por lo tanto flujos de  $N_2$  de 610 ml/min o mayores son apropiado para evitar infiltraciones de  $O_2$  al tubo de reacción. Los experimentos posteriores se trabajaron con flujos iguales o mayores a 600 ml/min para garantizar un ambiente de reacción neutro.

#### 4.2 Humedad de las muestras

En la Tabla 4.1 se muestra los resultados de las mediciones de humedad de las distintas muestras que se usaron en el estudio realizadas en el TGA a una temperatura promedio de  $113^\circ C$ , se observa que los reactivos  $Sb_2S_3$ , CaO y mezcla de ellos, tienen un cierto porcentaje de agua. Para las pruebas experimentales se secaron las muestras a  $90^\circ C$ , para evitar la oxidación que podría ocurrir de la antimonita a temperaturas mayores a  $100^\circ C$ , por un tiempo de 15 horas para luego mantenerlos secos en un desecador hasta el momento del experimento. Esta cantidad de humedad fue considerada en el análisis de los datos de las pruebas experimentales realizadas.

Tabla 4.1: *Humedad de los materiales a  $113^\circ C$  determinadas en la TGA.*

Compuesto	$Sb_2S_3$ (reactivo Aldrich)	Mezcla 1 : 6 : 3	CaO	$Sb_2S_3$ (Mineral)
% Humedad	0.14	0.19	0.48	0.65

#### 4.3 Efecto del flujo sobre el peso

También se determinó el posible efecto del flujo de nitrógeno sobre la pérdida de peso en pruebas realizadas a  $675^\circ C$  y razón molar  $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 3$ . Los resultados se muestran en Figura 4.2.

En la Figura 4.2, se observan que no existe mucha variación respecto a la pérdida de peso de las muestras sujeto a estudio, cuando el flujo de nitrógeno se hizo variar desde 0.6 a 1.5 l/min. Estos resultados muestran que el flujo de nitrógeno no afecta la variación de peso en la reducción de la antimonita.



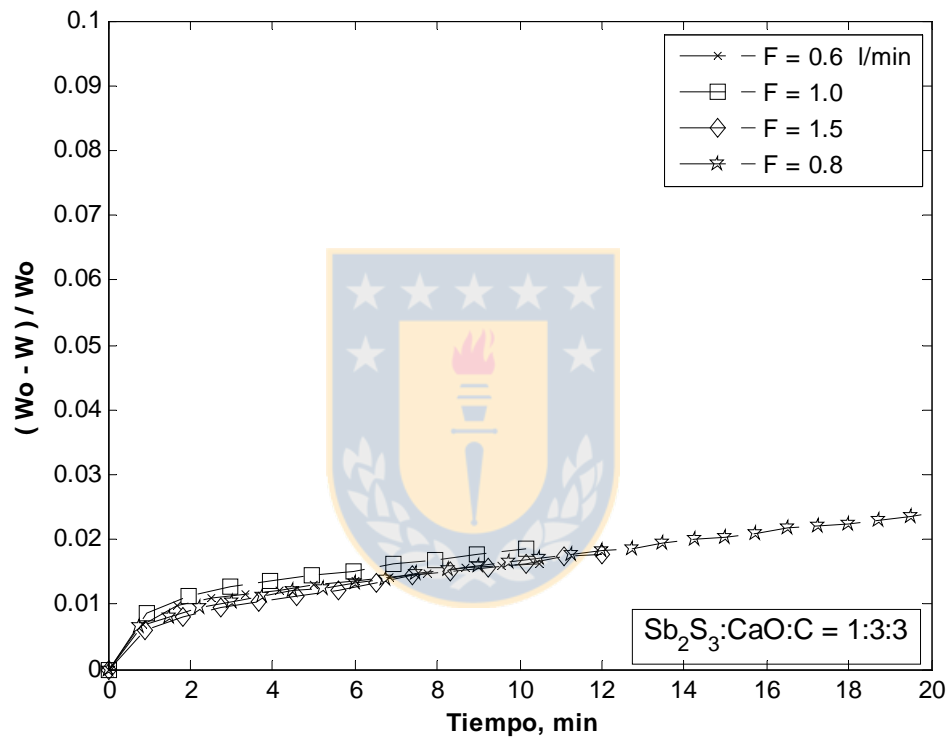


Figura 4.2: Efecto del flujo de nitrógeno sobre la pérdida de peso a  $675^\circ C$ ,  $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 3$

#### 4.4 Reacción de reducción

Para la determinación de la reacción de reducción de antimonita, se efectuaron varias pruebas mezclando antimonita con óxido de calcio y carbón en razones molares de  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1 : 3 : 3$ . Las pruebas preliminares indicaron que la reducción ocurre a  $T = 675^\circ\text{C}$  y sobre  $850^\circ\text{C}$  muestra la volatilización de antimonio, por lo tanto en este rango de temperatura fue estudiado la reducción de antimonita. Las respuestas de pérdida de peso de las muestras a diferentes temperaturas de 685 a  $725^\circ\text{C}$  se muestran en la siguiente figura.

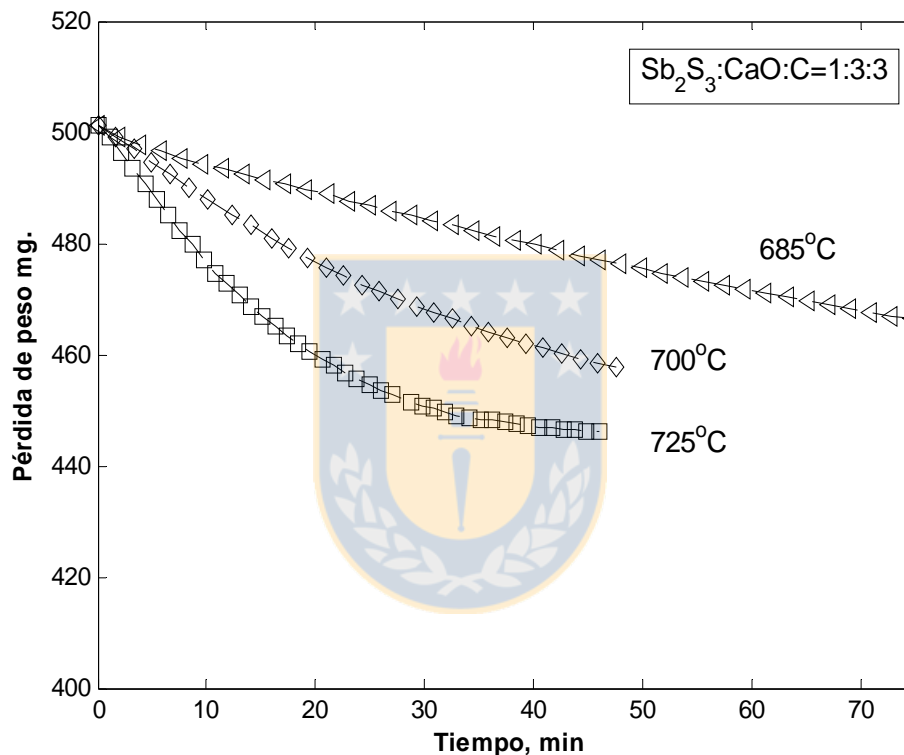


Figura 4.3: Pérdida de peso en función del tiempo de reacción  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1 : 3 : 3$

Como se observa en la Figura 4.3, la prueba realizada a  $725^\circ\text{C}$  registra una pérdida de peso máxima en aproximadamente 40 min para mantenerse constante a tiempos mayores. A temperaturas menores de  $725^\circ\text{C}$ , la pérdida de peso de las muestras no alcanza el valor máximo en los tiempos mostrados en la Figura 4.3. Esto indicaría que sólo a  $725^\circ\text{C}$  la muestra reacciona completamente en aproximadamente 40 min debido a que la cantidad de residuo es de 442.86 mg aproximadamente, determinación que fue realizado por el balance adjunto en el anexo B.

La fracción de conversión  $R$  para la reducción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  según las reacciones (2.19) y (2.20), que producen  $\text{CO}_{2(g)}$  y  $\text{CO}_{(g)}$  respectivamente, se puede definir como:

$$R = \frac{W_0 - W}{W_{teórico}} = \frac{\Delta W}{W_{teórico}} \quad (4.2)$$

Donde:  $W_0$  : Es el peso inicial de la muestra  
 $W$  : Es el peso a un tiempo  $t$   
 $W_{teórico}$  : Peso de muestra para conversión completa según la estequiometría de las reacciones (2.19) ó (2.20)  
 $\Delta W$  : ( $W_0 - W$ )

En el anexo B se presenta el cálculo del  $W_{Teórico}$  para mezclas de distintas composiciones por medio de un programa redactado en una planilla Excel.

Usando los datos experimentales de pérdida de peso mostrados en la Figura 4.3, los resultados de fracción de conversión a la temperatura de 725°C se graficaron considerando las dos reacciones alternativas (2.19) con formación de  $CO_2$  y (2.20) con formación de  $CO$  de reducción de antimonita con carbón en presencia de  $CaO$ . El resultado se muestra en la siguiente Figura 4.4.

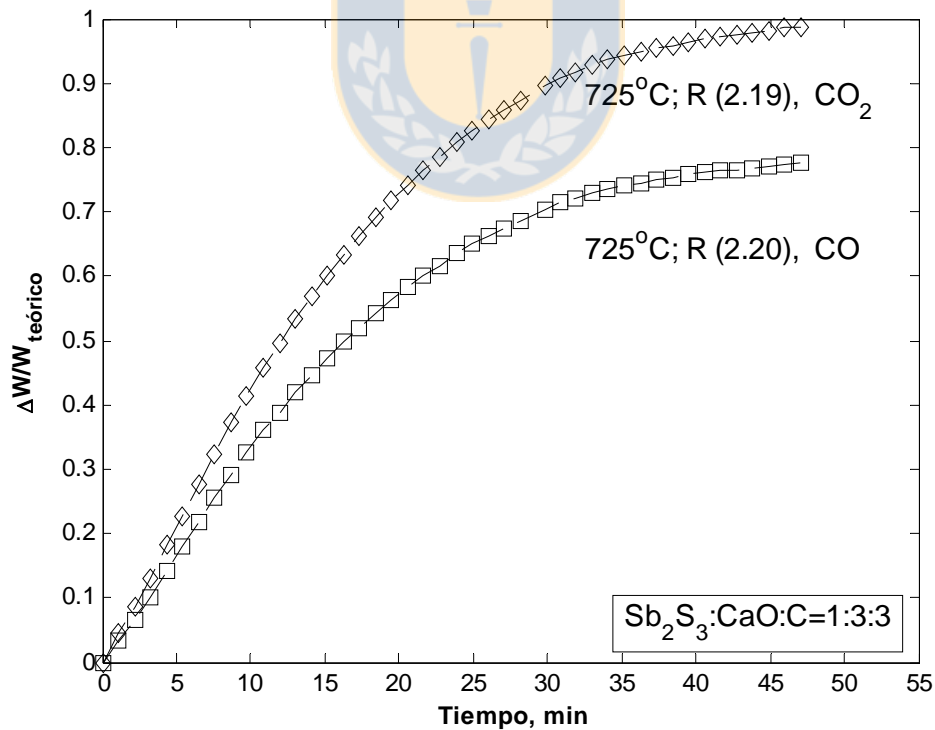
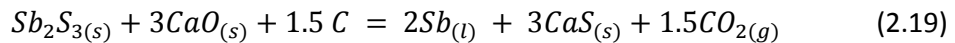


Figura 4.4: Reducción de  $Sb_2S_3$  con  $C$  en presencia de  $CaO$  considerando las reacciones (2.19) y (2.20)

Observando la Figura 4.4, claramente se puede concluir que la reacción de reducción de la antimonita con carbón en presencia de óxido de calcio ocurre produciendo el gas  $\text{CO}_2$ , según la reacción (2.19) alcanzándose conversión completa en menos de 40 min.

Este resultado no concuerda con el análisis termodinámico del equilibrio de la reacción de reducción que predice que la reducción de antimonita debiera ocurrir según la reacción (2.20), en consecuencia considerando los resultados experimentales, la reacción de reducción para el rango de temperatura estudiado en esta tesis es la reacción (2.19).



#### 4.5 Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la reducción del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con carbón y CaO se estudió en el rango de 700 a 850°C para razones molares  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C}$  de 1:3:1.5, 1:3:3 y 1:3:4.

Los resultados de las pruebas realizadas con muestras con razón molar  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1 : 3 : 1.5$  que es la razón estequiométrica de la reacción (2.19), se muestran en la siguiente figura.

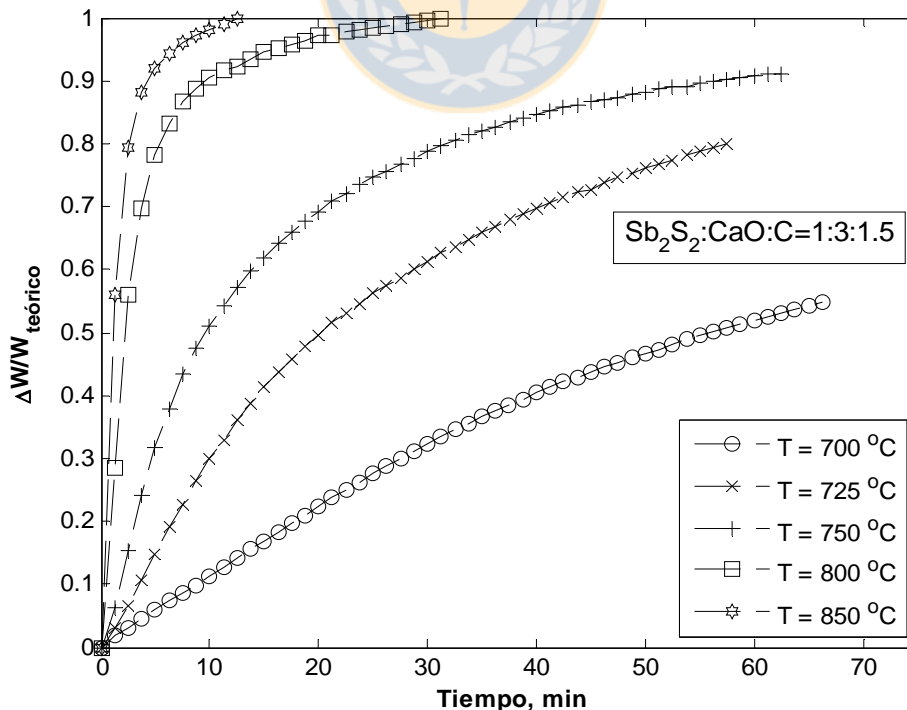


Figura 4.5: Efecto de la temperatura en la reducción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con carbón para una mezcla  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1:3:1.5$

Como se observa en esta figura, la temperatura afecta significativamente la reducción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , por ejemplo a  $700^\circ\text{C}$  la velocidad de reacción es lenta. Sin embargo, cuando se efectúa la reducción a temperaturas entre  $800$  y  $850^\circ\text{C}$  la reducción completa se alcanza en tiempos menores a 30 min.

Los resultados anteriores se complementan con el análisis de difracción de rayos-X realizado a los sólidos producidos en la prueba a  $750^\circ\text{C}$ , con razón molar  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1:3:1.5$ , el gráfico correspondiente se muestra en la siguiente Figura 4.10.

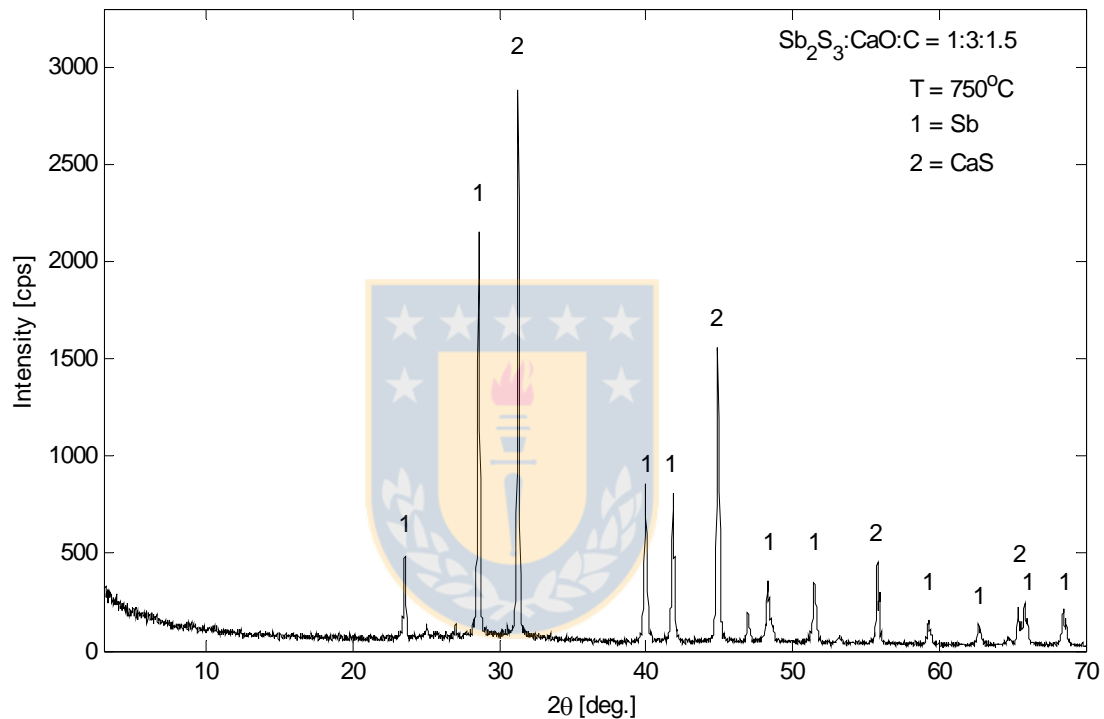


Figura 4.6: Espectro DRX a  $750^\circ\text{C}$ , relación molar  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1:3:1.5$

En la Figura 4.6 se observan solamente líneas de difracción para Sb metálico y CaS. Lo anterior indica que la reducción es completa porque no aparecen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y CaO no reaccionadas. Estos resultados también indican que la reacción de reducción (2.19) es la que efectivamente ocurre en este proceso.

Por otra parte, en las Figura 4.7 y 4.8 se muestran los resultados de las pruebas realizadas con relación molar  $1:3:3$  y  $1:3:4$ . Los resultados son similares a los obtenidos a la prueba con razón molar  $1:3:1.5$  mostradas en la Figura 4.5. En este caso, las pruebas realizadas a  $725$  y  $850^\circ\text{C}$  muestran una velocidad de reacción más rápida alcanzándose conversión completa en menos de 20 min.

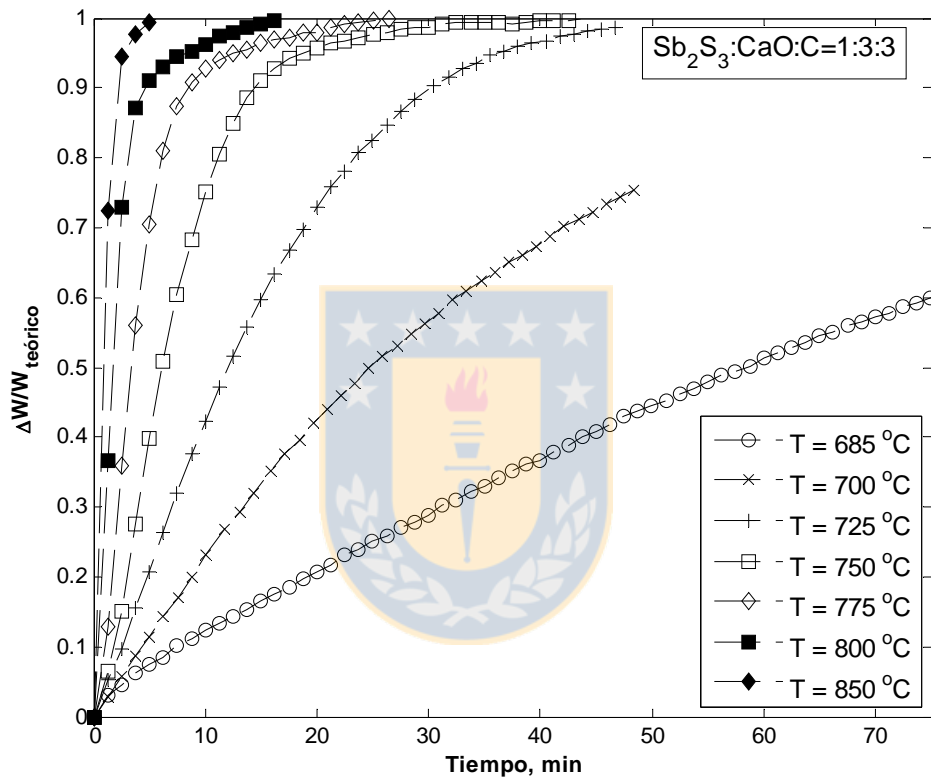


Figura 4.7: Efecto de la temperatura en la reducción de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> para la mezcla 1 : 3 : 3

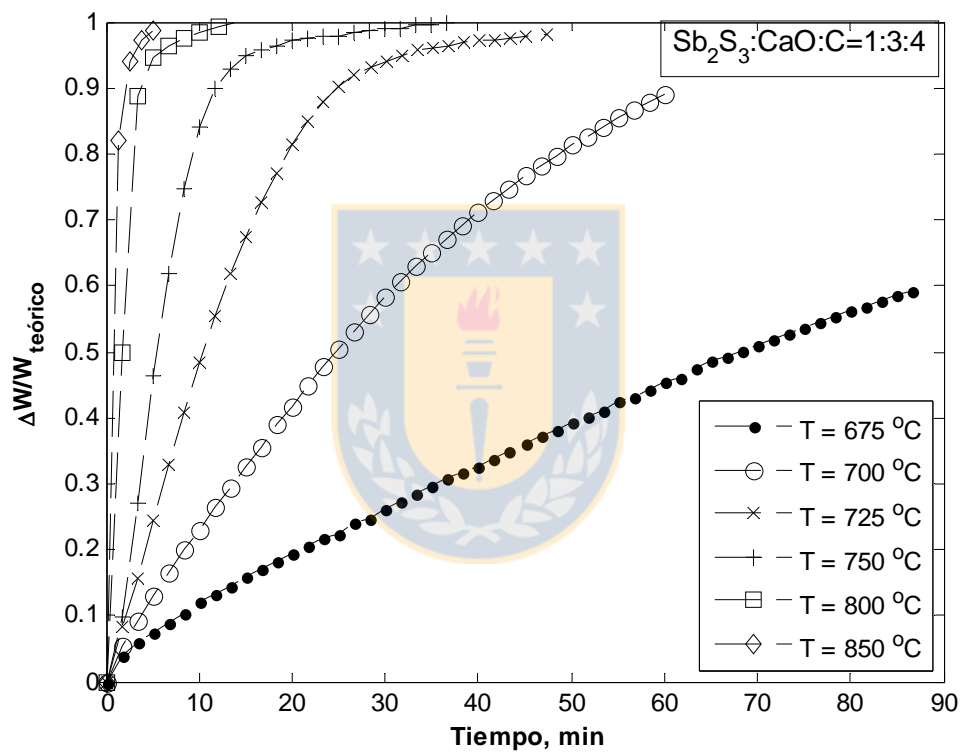


Figura 4.8: Efecto de la temperatura en la reducción de  $Sb_2S_3$  para la mezcla 1 : 3 : 4

Los experimentos mostraron que la curva de reducción a  $800^{\circ}\text{C}$ , en ambos casos de razón molar  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1 : 3 : 3$  y  $1 : 3 : 4$  (Figura 4.7 y 4.8), no se estabilizan en fracción de conversión igual a 1, esto indica que a  $800^{\circ}\text{C}$  una fracción del antimonio producido volatiliza. A su vez las pruebas realizadas a  $850^{\circ}\text{C}$  muestran comportamientos similares para ambas relaciones molares y que al terminar la reducción de la antimonita a esta temperatura el antimonio producido volatiliza lentamente. Esto implica que el proceso de reducción debe efectuarse por debajo de  $800^{\circ}\text{C}$  para evitar la volatilización de Sb.

#### 4.6 Efecto de CaO en la reducción de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Las pruebas experimentales para determinar el efecto del óxido de calcio sobre la reducción carbotérmica de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fueron realizados a  $725$  y  $750^{\circ}\text{C}$ , y los resultados se muestran en las siguientes Figuras 4.9 y 4.10.

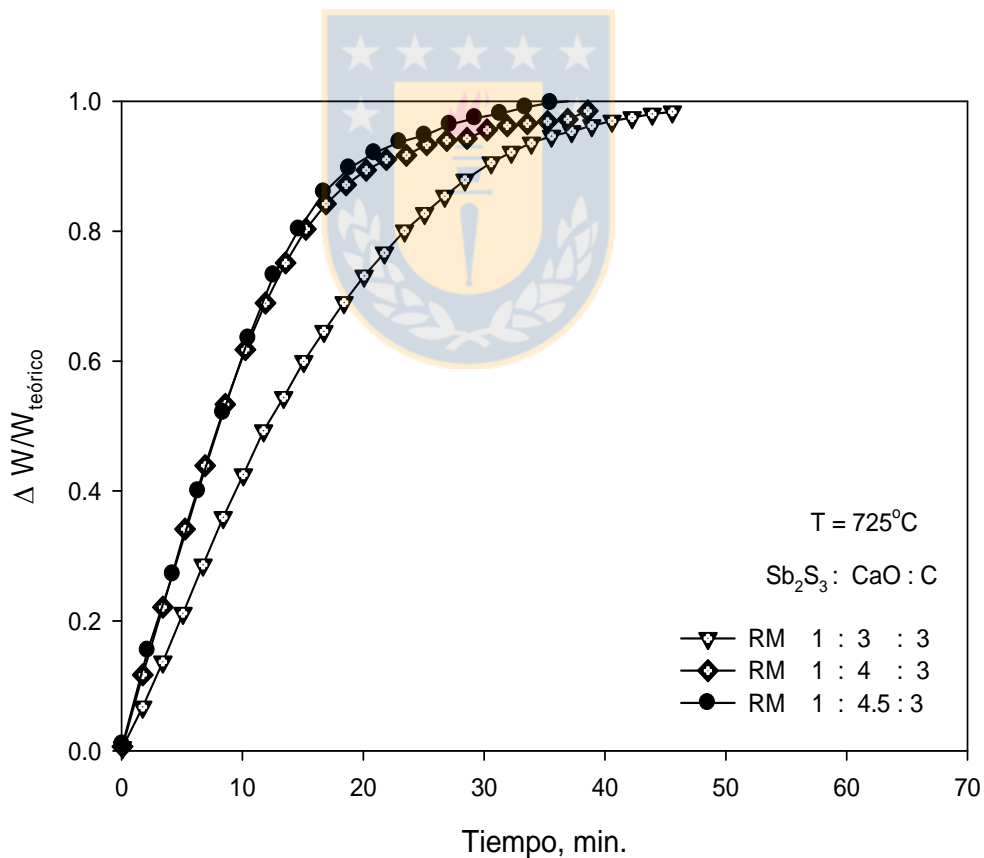


Figura 4.9: Efecto de CaO a  $T = 725^{\circ}\text{C}$  en la reducción carbotérmica de antimonita en presencia de CaO



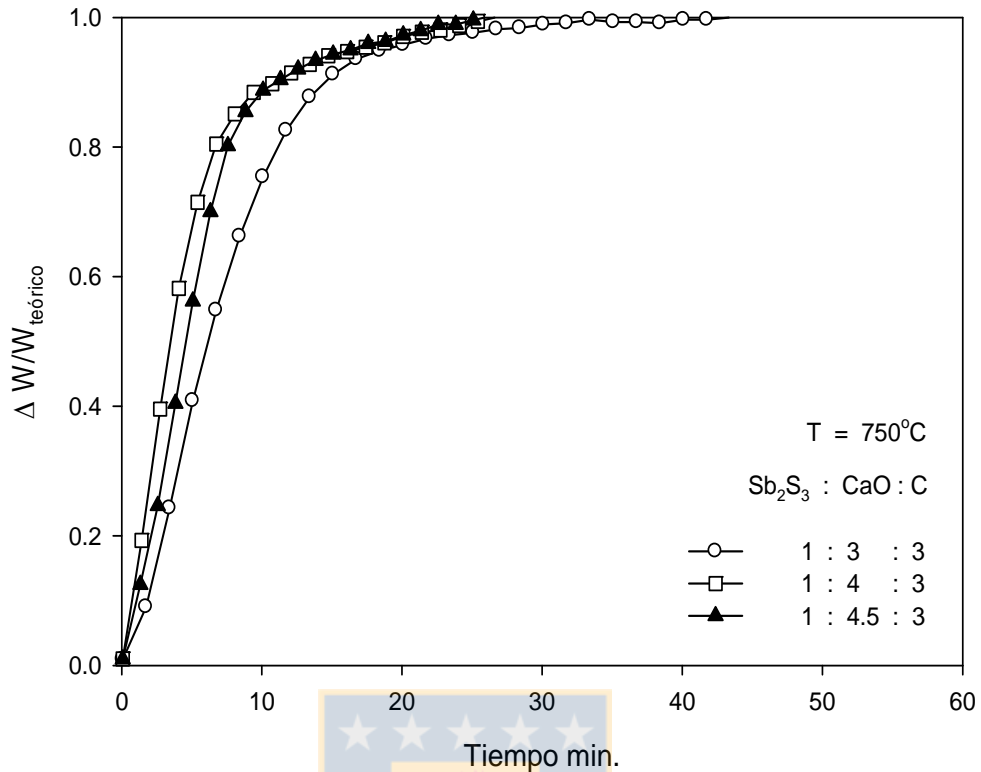
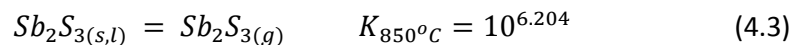


Figura 4.10: Efecto de  $\text{CaO}$  a  $T = 750^{\circ}\text{C}$  en la reducción carbotérmica de antimonita en presencia de  $\text{CaO}$

En las Figuras 4.9 y 4.10 se observa que la adición de un exceso de óxido de calcio del valor estequiométrico 3 a 4 en las temperaturas  $725$  y  $750^{\circ}\text{C}$ , produce un aumento en la velocidad de reducción de la antimonita, especialmente a la temperatura de  $750^{\circ}\text{C}$ .

También se efectuaron pruebas experimentales usando solamente antimonita a  $700^{\circ}\text{C}$  y mezclas de antimonita con solo carbón en las razones  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1:0:3$  a  $700$ ,  $725$  y  $850^{\circ}\text{C}$ . Los resultados se muestran en la Figura 4.11 donde se puede observar que la pérdida de peso registrada es mínima a las temperaturas de  $725$  y  $700^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, a  $850^{\circ}\text{C}$  se observa que la muestra pierde peso. Esto probablemente se debe a que la antimonita logra fundirse completamente a esta temperatura y volatilizarse como  $\text{Sb}_2\text{S}_3(g)$ . Éste resultado está de acuerdo con la predicción de la termodinámica que muestra una constante de equilibrio muy grande para la siguiente reacción (4.3).



Por otro lado, la posibilidad de descomposición que también originaría una pérdida de peso de la muestra, según la siguiente reacción (4.4), no es posible dado el valor pequeño de su constante de equilibrio. Los valores de las constantes de equilibrio se obtuvieron usando el programa HSC v.6.0 [13].

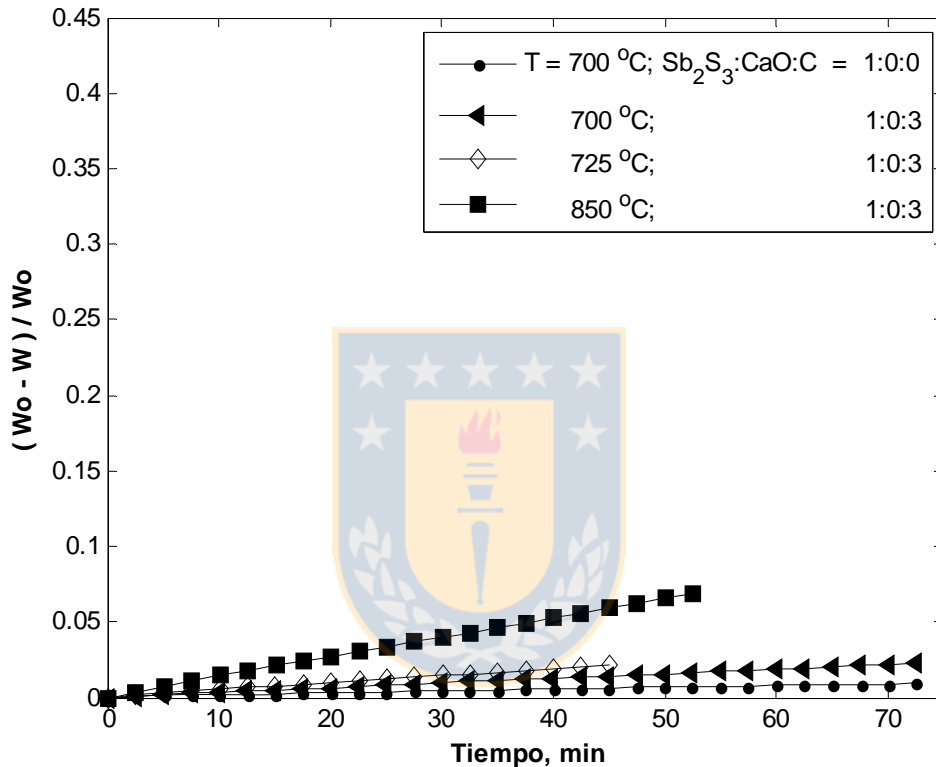


Figura 4.11: Pruebas experimentales en presencia solo de carbón,  $W_0$  es el peso inicial de la muestra y  $W$  es el peso final registrado por el software

Adicionalmente se realizaron pruebas experimentales con razón molar 1:4:2 a 750°C, para la determinación y verificación de los productos de reacción por difracción de Rayos X. El resultado se muestra en la Figura 4.12, donde se puede observar que los principales productos de reacción son Sb y CaS. En ésta figura se puede observar también cervantita SbO<sub>2</sub> con intensidades relativamente bajas. Este resultado sugiere que en condiciones de un exceso de CaO en la mezcla pueden formarse compuestos oxidados de antimonio a esta temperatura.

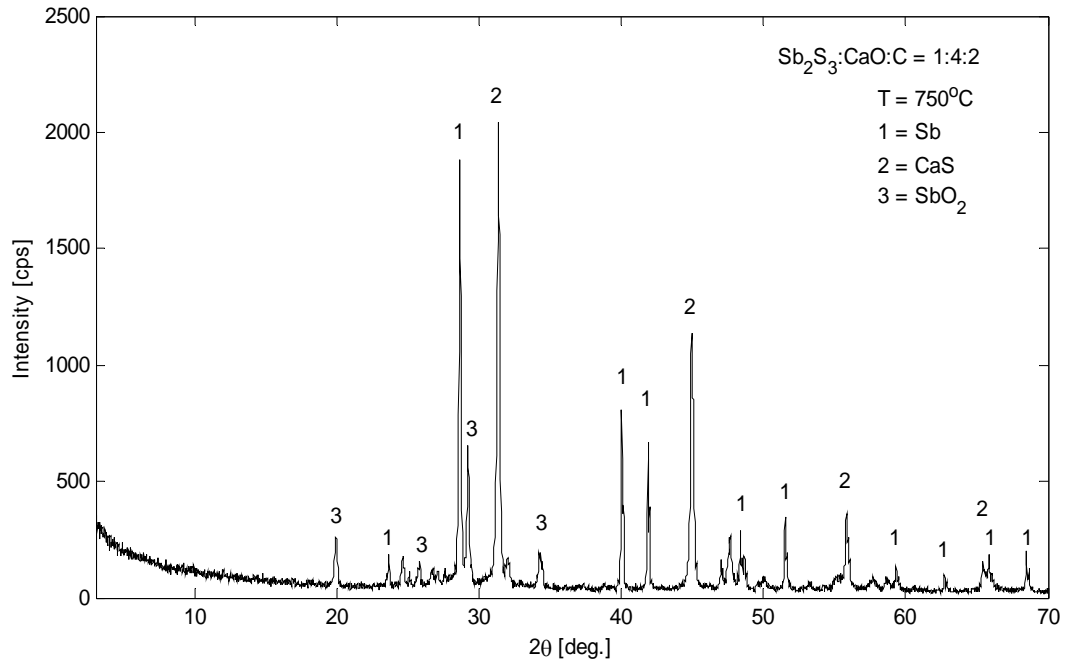


Figura 4.12: Espectro DRX a  $750^\circ C$  de la reducción de sulfuro de antimonio a razón molar de  $Sb_2S_3:CaO:C = 1:4:2$

#### 4.7 Efecto del carbón en la reducción de $Sb_2S_3$

Los resultados de estas pruebas se muestran en las siguientes Figuras 4.13 y 4.14. En ellas se observan el efecto del carbón manteniendo constante la cantidad molar de CaO.

En la Figura 4.13 se observa que en ausencia de carbón la reacción de reducción de  $Sb_2S_3$  no ocurre sustancialmente. Sin embargo, cuando se adiciona carbón en la muestra la velocidad de reducción se incrementa drásticamente a la razón molar 1:3:3. Después de ésta razón molar, más cantidad de carbón ya no tiene efecto considerable como se puede observar en las Figuras 4.13 y 4.14.

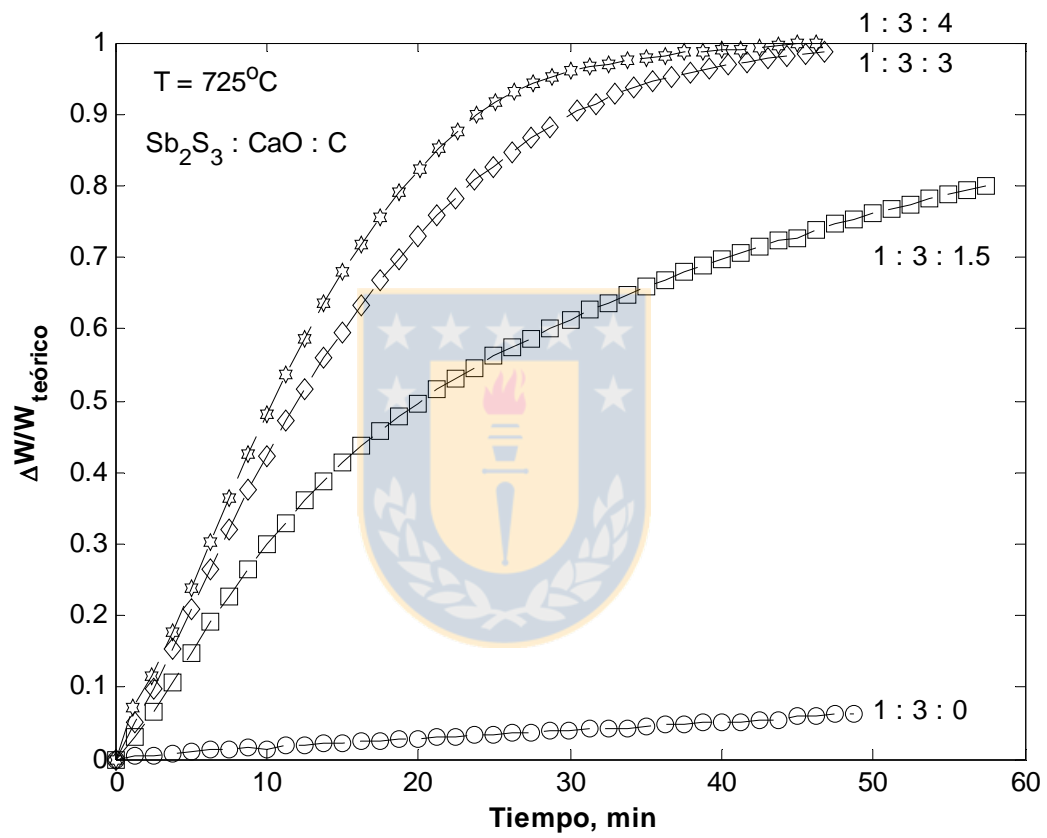


Figura 4.13: Efecto del carbón en la reducción de sulfuro de antimonio a  $725^\circ C$

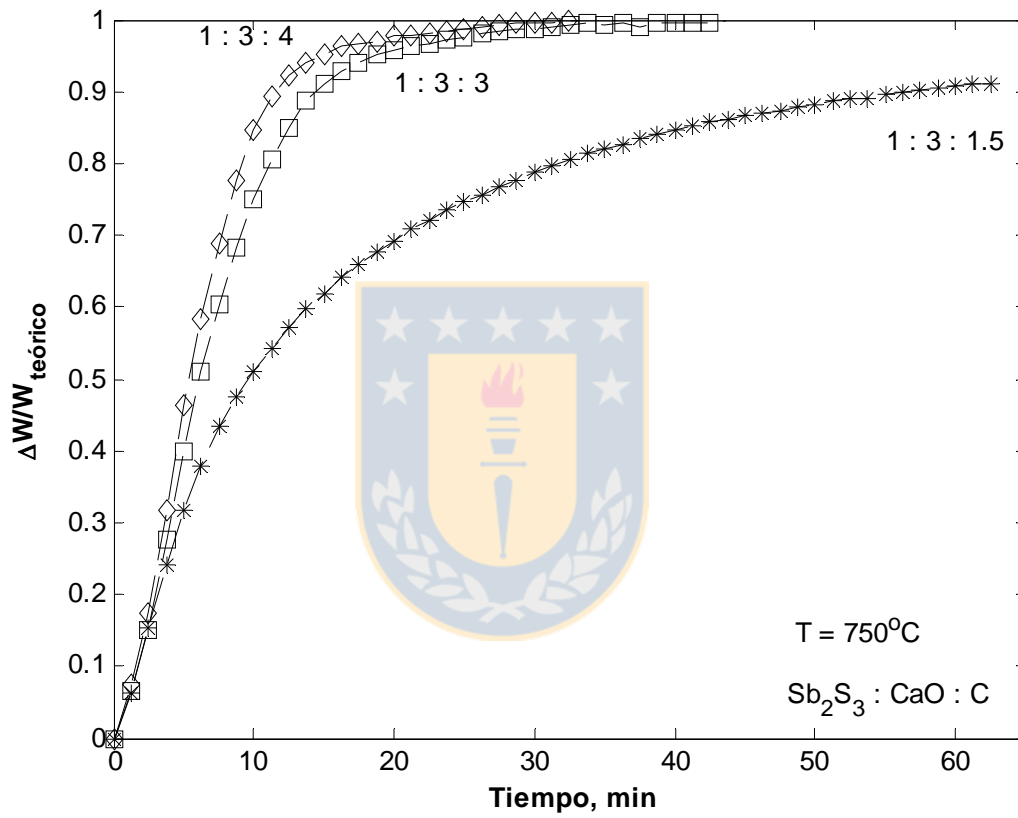


Figura 4.14: Efecto del carbono en la reducción de sulfuro de antimonio a 750 °C

#### 4.8 Identificación de productos de reducción de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Adicionalmente fueron analizadas por difracción de Rayos X los sólidos obtenidos en pruebas experimentales con razón molar  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1 : 4 : 4$ , donde se hizo variar la temperatura de reducción del sulfuro de antimonio en un rango de 800 a 850°C. Los resultados de ésta serie de pruebas se han agrupado en la Figura 4.15 con el propósito de realizar la comparación correspondiente y analizar las fases que pudieron generarse durante la reducción del sulfuro de antimonio a una temperatura constante.

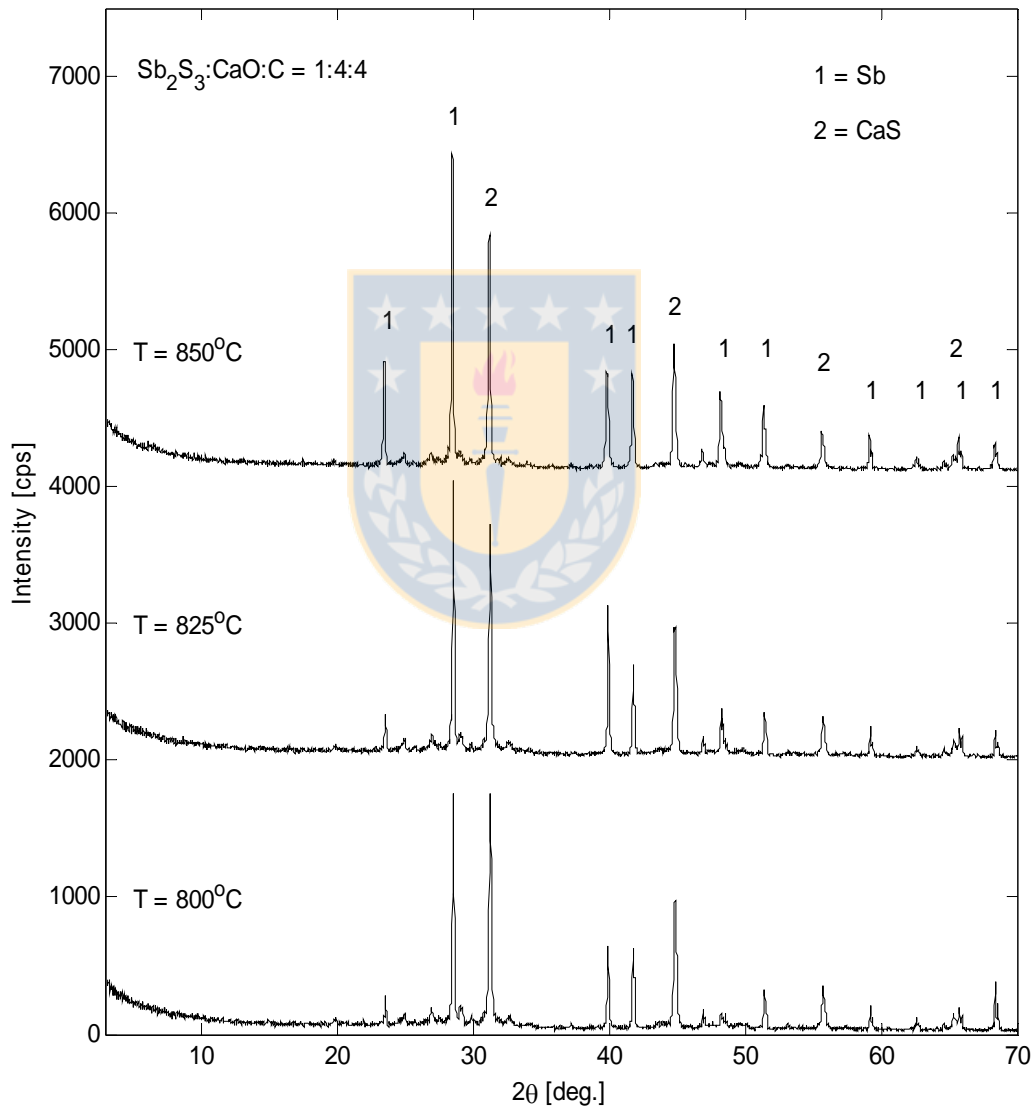


Figura 4.15: Espectro de DRX a 800, 825 y 850 °C de la reducción de muestras de sulfuro de antimonio con razón molar de  $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{CaO} : \text{C} = 1 : 4 : 4$

En la Figura 4.15, se muestran difractogramas similares a los obtenidos en pruebas efectuadas con razón molar 1:3:1.5 a 750°C, mostrado en la Figura 4.6. La identificación del espectro de Rayos X indica la formación de Sb y CaS en el rango de temperaturas analizadas. Estos resultados ratifican que la reducción del sulfuro de antimonio se lleva a cabo por la reacción (2.19) como fue señalado anteriormente.

#### 4.9 Cinética de reducción

Los datos experimentales obtenidos en este trabajo fueron usados para la determinación de la ecuación cinética que gobierna la reducción carbotérmica de la antimonita en presencia de CaO, según la reacción (2.19). El análisis indica que la ecuación cinética de primer orden (4.5) describe bien la reducción de la antimonita.

$$-\frac{dW}{dt} = kW \quad (4.5)$$

Donde  $W$  es el peso de la muestra de antimonita y  $k$  es la constante cinética aparente. Integrando la anterior ecuación (4.5), tomando en cuenta que para  $t_o = 0$  el peso inicial de la antimonita es  $W_o$  y para  $t_f = t$  el peso es  $W$ , se tiene:

$$-\int_{W_o}^W \frac{dW}{W} = k \int_0^t dt \quad (4.6)$$

$$-\ln\left(\frac{W}{W_o}\right) = kt \quad (4.7)$$

La ecuación (4.7) se puede escribir en función de la conversión  $R$  como:

$$-\ln(1 - R) = kt \quad (4.8)$$

Usando esta ecuación, los datos experimentales fueron graficados en las Figuras 4.16 y 4.17 como  $\ln(1 - R)$  en función del tiempo expresado en minutos.

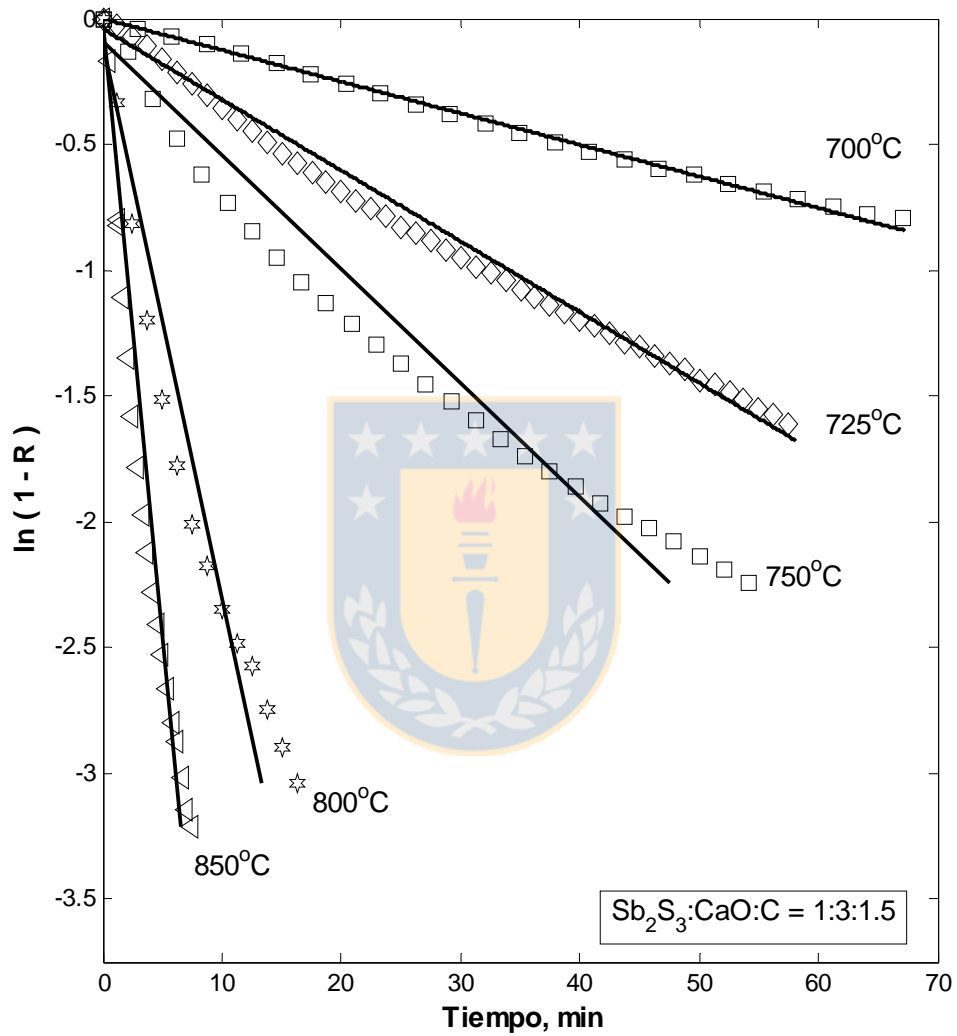


Figura 4.16: Velocidades de reducción de  $Sb_2S_3$  para la razón molar  $RM = 1 : 3 : 1.5$



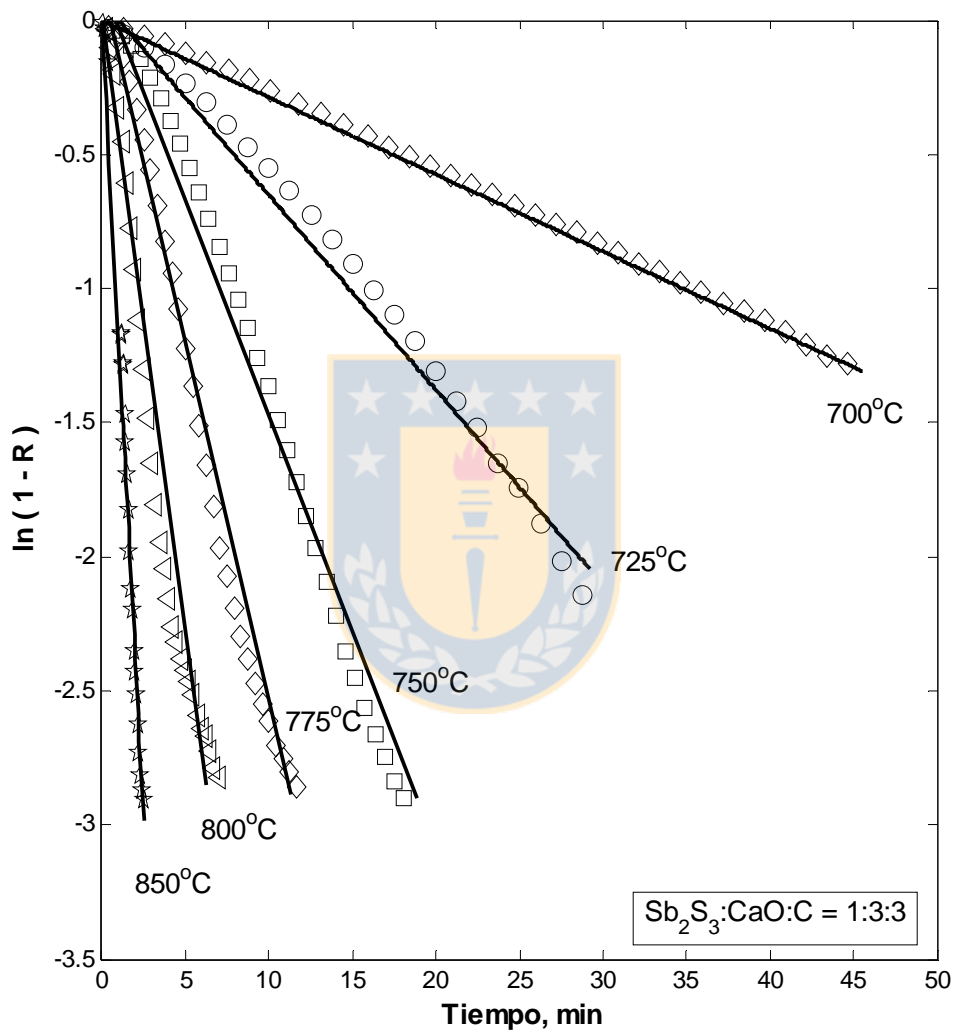


Figura 4.17: Velocidades de reducción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  para la razón molar  $\text{RM} = 1 : 3 : 3$

En las Figuras 4.16 y 4.17, los datos experimentales, analizados según la ecuación (4.8), muestran efectivamente una dependencia lineal en el rango de temperatura de 700 a 725°C el cual indicaría que la reducción de la antimonita se realiza en forma lenta. A temperaturas mayores de 750°C la reducción de antimonita es mayor y una segunda etapa puede ser asumida debido al efecto de la volatilización al antimonio desde la fase líquida del antimonio, este aspecto está basado a las consideraciones termodinámicos analizadas en las Figuras 2.4 y 2.5 (páginas 20 y 21). Sin embargo el comportamiento cinético se aproxima al comportamiento lineal dado por la ecuación (4.8).

Las constantes cinéticas aparentes determinadas se resumen en la Tabla 4.2 en la cual se puede observar que a mayor temperatura, mayor es la velocidad de reacción.

Tabla 4.2: Constantes cinéticas aparentes de primer orden determinadas experimentalmente

Temp. °C	- k x 10 <sup>-2</sup> , min <sup>-1</sup>	
	1:3:1.5	1:3:3
700	1.2542	2.8732
725	2.8158	7.2522
750	4.5215	16.0456
775		26.6522
800	21.8835	45.9148
850	48.6738	119.4127

#### 4.10 Energía de activación

La energía de activación está definida por la ecuación de Arrhenius y la expresión matemática es la siguiente:

$$k_A(T) = Ae^{-E/RT} \quad (4.9)$$

- Donde:  $k_A$  : Constante cinética aparente  
 E : Energía de activación  
 A : Factor de frecuencia  
 R : Constante de los gases  
 T : Temperatura absoluta

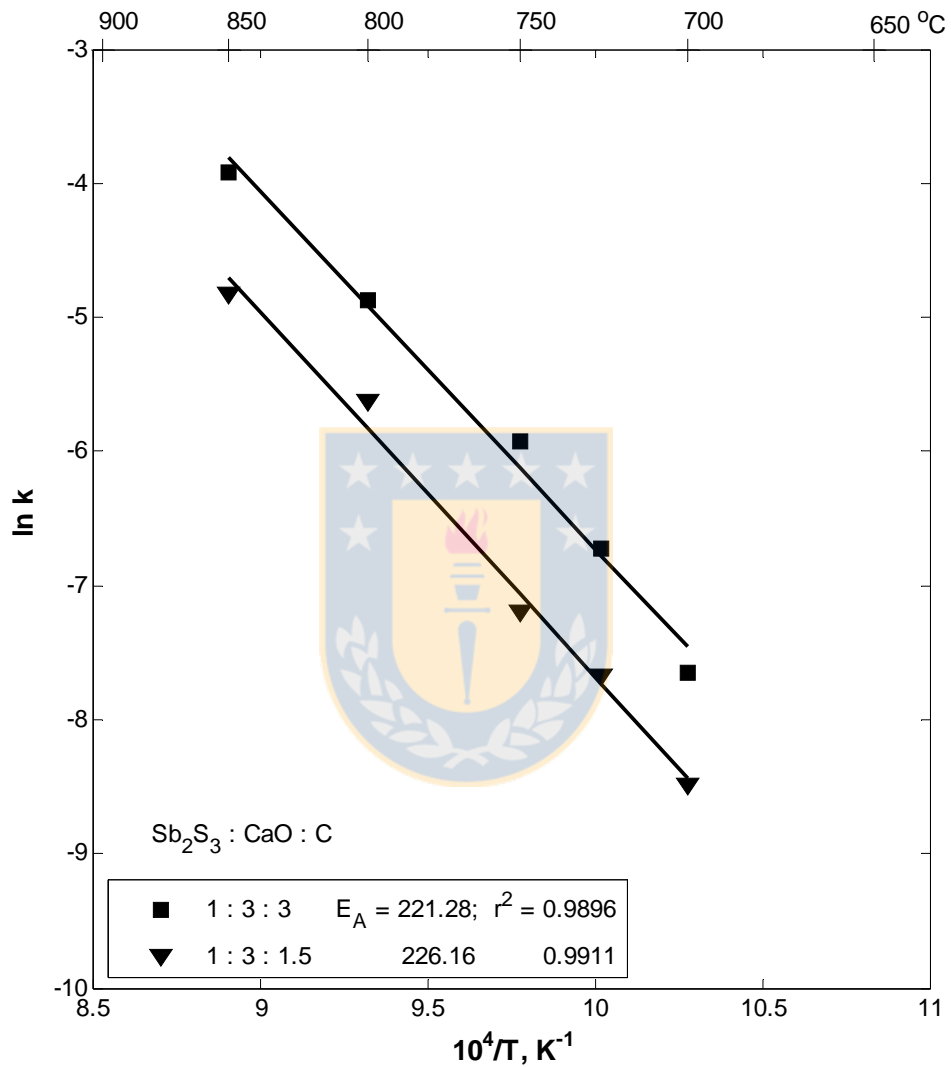


Figura 4.18: Diagrama Arrhenius, determinación de energía de activación para la reducción de  $Sb_2S_3$  en presencia de CaO y C. ( $r^2$  coef. correlación).

Para la determinación de la energía de activación se graficaron las constantes cinéticas aparentes de la Tabla 4.2 usando la ecuación de Arrhenius, donde se tiene el logaritmo natural de la velocidad aparente en la ordenada y el inverso de la temperatura en la abscisa, estos resultados se muestran en la siguiente figura.

De la Figura 4.18 se observa que para el rango de temperaturas de 700 a 850°C la energía de activación determinada fue 223.72 kJ/mol. Este valor indicaría que el proceso de reducción del sulfuro de antimonio en presencia de óxidos de calcio y carbón es controlado por reacción química.

#### 4.11 Obtención de Sb a nivel industrial

En base a los resultados experimentales del trabajo, los cuales fueron llevados a cabo a escala de laboratorio, se puede plantear la recuperación de antimonio metálico a partir del sulfuro de antimonio por reducción carbotérmica según el esquema mostrado en la Figura 4.19.

En este esquema la reducción del sulfuro de antimonio, puede efectuarse a temperaturas en el rango de 700 a 800°C, el cual ya es ventajoso comparado con el proceso convencional de producción de antimonio. Adicionalmente, en el proceso planteado se minimiza la producción de gas SO<sub>2</sub> porque el azufre es fijado por el calcio como CaS sólido.

Aunque según el proceso planteado será necesaria una etapa adicional de fusión, esta etapa involucrará cantidades pequeñas de producto metalizado y puede considerarse como un proceso de refinación.

Por otra parte, las ventajas de la reducción carbotérmica de sulfuro de antimonio en presencia de óxido de calcio son por demás suficientes para pasar la investigación a escala semi-piloto o piloto y diseñar los tipos de reactores a ser utilizado a nivel industrial. El presente estudio demuestra la factibilidad técnica de producir antimonio por reducción del sulfuro con ventajas claras que incluyen bajas temperaturas de tratamiento.

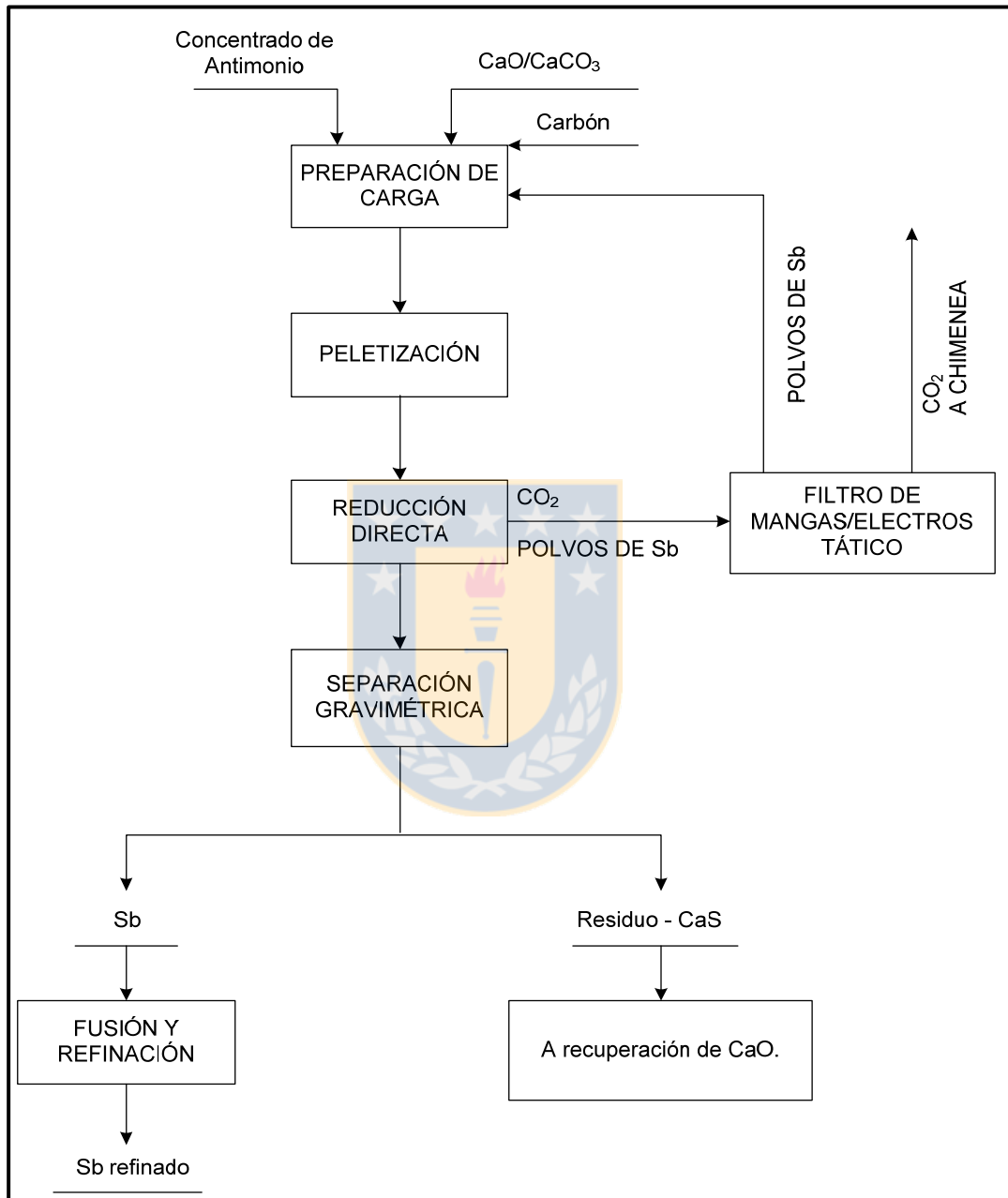


Figura 4.19: Esquema de propuesta de proceso industrial para reducción de concentrados de antimonio.

## Capítulo 5

### Conclusiones

De los resultados de reducción de antimonita ( $Sb_2S_3$ ) en presencia de óxido de calcio y carbón a varias temperaturas y razones molares, se obtuvieron las siguientes conclusiones.

- a. Los datos experimentales del presente trabajo muestran que es factible reducir el sulfuro de antimonio con carbón en presencia de óxido de calcio a antimonio metálico. En este caso el CaO hace el papel de fijador (colector) del azufre de la antimonita en la forma de CaS.
- b. La reducción de antimonita, por esta vía, es altamente dependiente de la temperatura en el rango de 675 a 850°C. A temperaturas mayores a 800°C, se observó volatilización del antimonio.
- c. Con razón molar  $Sb_2S_3:CaO:C = 1:3:3$  y flujo de nitrógeno 1 l/min se obtuvieron conversiones de antimonio mayores al 95% en el rango de temperatura señalado.
- d. La cinética de la reducción de antimonita con carbón y CaO se analizó usando el modelo  $-\ln(1 - X) = kt$ . La energía de activación determinado fue de 223.72 kJ/mol, el cual confirma de que el proceso de reducción es controlado por la reacción química, como etapa controlante.
- e. La formación de sulfuro de calcio es ventajosa en este sistema porque elimina la contaminación ambiental con  $SO_2$ .
- f. Una ventaja adicional de este proceso es que no se produce escoria líquida, este aspecto representa costos bajos y versatilidad del proceso el cual requiere de menor cantidad de etapas de tratamiento para lograr antimonio metálico, a diferencia de

los procesos tradicionales donde una condición necesaria y obligatoria es la oxidación del sulfuro por tostación, volatilización y reducción del trióxido de antimonio volatilizado.

- g. Finalmente este proceso tiene potencial grande de aplicación en la producción de antimonio a pequeña escala.
- h. Aunque el CaS es un sólido muy estable a presión y temperatura ambiente. Se recomienda estudiar la forma de disposición del CaS como producto residual.



## Bibliografía

1. Ullmann's. (2002). *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Sixth Edition 2002 Electronic release Wiley-Vch (Germany) <http://www.ullmans.de>
2. J.F.Carlin, Jr. (2009). *2008 Minerals Yearbook, Antimony [Advances Release] USGS Science for a Changing World pp 6.1 a 6.8*. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey December 2009, pp 6.8.
3. Shotyk, W.,Krachhler,M. (2007). *Contamination of Bottled Waters With Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage*. Institute of Environmental Geochemistry, University of Heidelberg, INF 236 Heidelberg, Germany Environ. Sci. Technol., 2007. Copyright 2007 American Chemical Society.
4. Cespedes,C. (1982). *Información sobre la Metalurgia de la Fundición de Antimonio*. STIBIUM Comité Boliviano de productores de ANTIMONIO II Reunión Internacional. Octubre 1982 La Paz Bolivia.
5. Ticona,O.M. (1972). *Producción de Compuestos de Antimonio en Bolivia*. Documento Reservado; Dirección de Integración y Estudios Especiales, Secretaría Del Consejo Nacional de Economía y Planificación Agosto 1972.
6. Klöckner-Humboldt-Deutz. (1971). *Planta Piloto Horno Ciclón. Documento Reservado*. Horno Ciclón para tratamiento de menas antimoníferas bolivianas. Contrato 22.7.1971
7. Prasad,P.M., Nankhan,T.R. (1983). *Lime-Enhanced Reduction of Metal Sulfides*. Department of Metallurgical Engineering Institute of Technology Banaras Hindu University Varanasi – 221005 INDIA, *Advances in Sulfide Smelting* Edited by H.Y. Sohn, D.B. George and A.D. Zunkel, A Publication of The Metallurgical Society of AIME. Pp. 371, 392.
8. Igiehon,U.O., Terry,B.S. and Grieveson,P. (1992). *Carbothermic reduction of antimony sulphide*. Mineral processing and Metallurgy, September - December 1992, Transaction of the Institution of Mining and Metallurgy Section C, Vol 101, C144-C154.



9. Padilla, R., Ruiz, M.C. and Sánchez, A. (1994). *Reduction of Molybdenite with carbon in presence of lime*. A. Sutulov Memorial. Vol III Chemical Metallurgy, Edited by I. Wilkomirsky, M. Sánchez and C. Hecker, Universidad de Concepción-Chile 1994. pp. 383-395.
10. Padilla, R., Ruiz, M.C. and Sohn, H.Y. (1997). *Reduction of molybdenite with carbon in presence of lime*. Metallurgical and Materials Transactions B Volume 28B, April 1997 pp. 265-274.
11. Padilla, R. (2002). *Reducción Carbotérmica de Sulfuros Metálicos*. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción-Chile. Publicación electrónica [www.scielo.org.pe](http://www.scielo.org.pe) Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalurgia y Geográfica Universidad de San Marcos Lima Perú pp. 59-65.
12. Hsu, H.Ch., Lin, Ch.I. and Chen, H.K. (2004). *Zinc Recovery from spent ZnO catalyst by carbon in the presence of calcium carbonate*. Metallurgical and Materials Transactions B Volume 35B February 2004 pp. 55-63.
13. Roine, A., Mansikka-aho, J., Björklund, P., Kentala, J-P. and Lamberg, P. (2006). *HSC Chemistry 5.1 and 6.0 Outokumpu Technology, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation*. Outokumpu Research Oy, August, 2006.
14. Barin, I. and Knacke, O. (1973). *Thermochemical properties of inorganic substances*. 1973 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf
15. Barin, I., Knacke, O. and Kubaschewski, O. (1977). *Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement 1977*. Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf
16. Kubaschewski, O., Evans, E.L. and Alcock, C.B., (1967). *Metallurgical Thermochemistry*, Fourth Edition. Pergamon Press 1967.
17. Fine, H.A. and Geiger, G.H. (1979). *Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes*. A Publication of The Metallurgical Society of AIME, 420 Commonwealth Drive, Pennsylvania 15086. Part III - Enthalpy Increment, Specific Heat and Heat of formation Data from Bureau of Mines Bulletin 605.
18. Turkdogan, E.T. (1965). *Fundamentals of steelmaking*. The Institute of Materials, Londres.
19. Kellogg, H.H. (1966). *Vaporization Chemical in Extractive Metallurgy, The 1966 Extractive Metallurgy Lecture*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Volume 236. May 1966, pp 602-615.

- 
20. Joffre, J.E. (1978). *Termodinámica Metalúrgica Segunda Edición Aplicada FNI*. Departamento de Publicaciones Universidad Técnica de Oruro - Bolivia 1978 pp 154-166.
  21. Berry, L.G. Editor. (1974). *Powder Diffraction File Search Manual Alphabetical Listing and Search Section of Frequently Encountered Phases Inorganic*. Joint Committee on powder diffraction standards March 1974. Dept. of Geological Science, Queen's University Kingston, Ontario, Canada.
  22. PCPDFWIN (1995). Version 1.1 September 1995.
  23. Rosenqvist, T. (1978). *Phase Equilibria in the Pyrometallurgy of Sulfide Ores*. Metallurgical Transactions B. Volume 9B, September 1978.
  24. Rajamani, K., Sohn, H.Y. (1983). *Kinetics and sulfur fixation in the reduction or oxidation of metal sulfides mixed with lime*. Metallurgical Transactions B, Volume 14B, June 1983 pp 175-180
  25. Sohn, H.Y. and Wadsworth, M.E. (1979) *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Plenum Press New York and London Metallurgical Transactions B Volume 14B, June 1983, pp 175-180
  26. Szekely, J., Evans, J.W., Sohn, H.Y. (1976). *Gas-Solid Reactions*. Academic Press New York, San Francisco, London. Chapter 5 Reactions between Solids Proceeding through Gaseous Intermediates, pp 176-204.

## Anexo A

### A.1 Programa para determinación de energía libre de reducción de $Sb_2S_3$ .

Datos de las referencias: Thermochemical properties of inorganic substances Ihsan Barin, Ottmar Knacke y Thermochemical properties of inorganic substances Supplement 1977, I.Barin, O.Knacke and O. Kubaschewski [14, 15].

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (A.1)$$

Considerando la anterior ecuación de estado, se tiene:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (A.2)$$

De acuerdo a la ecuación (A.2) se ha redactado un programa en MATLAB para determinar la energía libre de Gibbs para la reacción (2.19), el cual es:

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Determinación de Energía libre de Gibbs: Reducción de Sulfuro de antimonio %
% Programa en MATLAB. Reacción considerada: Sb2S3+3CaO+1.5C = 2Sb+3CaS+1.5CO2 %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

T=298.15;          %Temp. inicial
T1=823.15;        %Temp. de fusión de Sb2S3
T2=904.15;        %Temp. de Fusión de Sb
T3=1170;          %Temp. final
t=T:1:T1;         %Rango de temp a fases sólidas
t1=T1:1:T2;      %Rango de Temp a Sb2S3(l)
t2=T2:1:T3;      %Rango de Temp a Sb(l)

% Datos termodinámicos Ref. [13][14]
A=1; B=3; C=1.5; D=2; E=3; F=1.5; %Coeficientes estequiométricos
h=[A*-49000 B*-151600 C*0 D*0 E*-113800 F*-94052];
s=[A*43.5 B*9.5 C*1.388 D*10.88 E*13.50 F*51.050];
a=[A*24.34 B*11.86 C*4.10 D*7.283 E*10.80 F*10.55 ];
b=[A*14.47 B*1.08 C*1.02 D*-3.68 E*1.85 F*2.16 ]*1E-3;
c=[A*0 B*-1.66 C*-2.10 D*-0.478 E*0 F*-2.04 ]*1E5;
d=[A*0 B*0 C*0 D*4.29 E*0 F*0 ]*1E-6;

Hf=[A*11450 D*4750]; % Calor de fusión de Sb2S3 y Sb
af=[A*40 D*7.5]; % Cte "a" de Cp del cambio de fase de Sb2S3 y Sb

% Primera Etapa Sb2S3(s)+3CaO(s)+1.5C(s)=2Sb(s)+3CaS(s)+1.5CO2(g)
Dh=sum(h(4:6))-sum(h(1:3)); % Entalpia de reacción a T=298 K
Ds=sum(s(4:6))-sum(s(1:3)); % Entropia de reacción a T=298 K

```

```

Da=sum(a(4:6))-sum(a(1:3));      % Cte "a" de Cp de reacción a T=298 K
Db=sum(b(4:6))-sum(b(1:3));      % Cte "b" de Cp de reacción a T=298 K
Dc=sum(c(4:6))-sum(c(1:3));      % Cte "c" de Cp de reacción a T=298 K
Dd=sum(d(4:6))-sum(d(1:3));      % Cte "d" de Cp de reacción a T=298 K

% Integración de Cp, Cte de integración y Entalpia
H1=[Da Db/2 Dc/-1 Dd/3];
Kh1=-[Da*T+Db/2*T.^2+Dc/-1*T.^(-1)+Dd/3*T^3];
DH1=[Dh+Kh1 H1];

% Integración de Cp, Cte de integración y Entropia
S1=[Da Db Dc/-2 Dd/2];
Ks1=-[Da*log(T)+Db*T+Dc/-2*T.^(-2)+Dd/2*T^2];
DS1=[Ds+Ks1 S1];

% Energía libre ecuación y Energía libre p' cálculo  DG=DHT-T*DST
DG1=[DH1(1) -DS1(2) DH1(2)-DS1(1) DH1(3)-DS1(3) DH1(4)-DS1(4) DH1(5)-DS1(5)];
DG1v=[DG1(1)+DG1(2).*t.*log(t)+DG1(3).*t+DG1(4)*t.^2+DG1(5)*t.^(-1)+DG1(6)*t.^3];

% Segunda Etapa  Sb2S3(1)+3CaO(s)+1.5C(s)=2Sb(s)+3CaS(s)+1.5CO2(g)
% Cap. caloríf, Integración Cp, Cte de integración
Da2=[af(1)-a(1) -b(1) -c(1) -d(1)];
H2=[Da2(1) Da2(2)/2 Da2(3)/-1 Da2(4)/3];
Kh2=-[Da2(1)*T1+Da2(2)/2*T1^2+Da2(3)/-1*T1^(-1)+Da2(4)/3*T1^3];
DH2=[Hf(1)+Kh2 H2];

% Integración de Cp, Cte de integración y Entropia
S2=[Da2(1) Da2(2) Da2(3)/-2 Da2(4)/2];
Ks2=-[Da2(1)*log(T1)+Da2(2)*T1+Da2(3)/-2*T1.^(-2)+Da2(4)/2*T1^2];
DS2=[Hf(1)/T1+Ks2 S2];

% Energía libre ecuación y Energía libre p' cálculo  DG=DHT-T*DST
Dg2=[DH2(1) -DS2(2) DH2(2)-DS2(1) DH2(3)-DS2(3) DH2(4)-DS2(4) DH2(5)-DS2(5)];
DG2=[-Dg2(1)+DG1(1) -Dg2(2)+DG1(2) -Dg2(3)+DG1(3) -Dg2(4)+DG1(4) -Dg2(5)+DG1(5) -Dg2(6)+DG1(6)];
DG2v=[DG2(1)+DG2(2).*t1.*log(t1)+DG2(3).*t1+DG2(4)*t1.^2+DG2(5)*t1.^(-1)+DG2(6)*t1.^3];

% Tercera Etapa  Sb2S3(1)+3CaO(s)+1.5C(s)=2Sb(1)+3CaS(s)+1.5CO2(g)
% Cap. caloríf, Integración Cp, Cte de integración y entalpia
Da3=[af(2)-a(4) -b(4) -c(4) -d(4)];
H3=[Da3(1) Da3(2)/2 Da3(3)/-1 Da3(4)/3];
Kh3=-[Da3(1)*T2+Da3(2)/2*T2^2+Da3(3)/-1*T2^(-1)+Da3(4)/3*T2^3];
DH3=[Hf(2)+Kh3 H3];

% Integración de Cp, Cte de integración y Entropia
S3=[Da3(1) Da3(2) Da3(3)/-2 Da3(4)/2];
Ks3=-[Da3(1)*log(T2)+Da3(2)*T2+Da3(3)/-2*T2.^(-2)+Da3(4)/2*T2^2];
DS3=[Hf(2)/T2+Ks3 S3];

% Energía libre ecuación y Energía libre p' cálculo  DG=DHT-T*DST
Dg3=[DH3(1) -DS3(2) DH3(2)-DS3(1) DH3(3)-DS3(3) DH3(4)-DS3(4) DH3(5)-DS3(5)];
DG3=[Dg3(1)+DG2(1) Dg3(2)+DG2(2) Dg3(3)+DG2(3) Dg3(4)+DG2(4) Dg3(5)+DG2(5) Dg3(6)+DG2(6)];
DG3v=[DG3(1)+DG3(2).*t2.*log(t2)+DG3(3).*t2+DG3(4)*t2.^2+DG3(5)*t2.^(-1)+DG3(6)*t2.^3];

save L1 t t1 t2 DG1v DG2v DG3v DG1 DG2 DG3

```

El Segundo programa de acuerdo a la ecuación (A.2) que determina la energía libre de Gibbs para la reacción (2.20) es:

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Determinación de Energía libre de Gibbs: Reducción de Sulfuro de antimonio %
% Progama en MATLAB. Reacción considerada: Sb2S3+3CaO+3C = 2Sb+3CaS+3CO %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
T=298.15;      %Temp. inicial

```

```

T1=823.15;           %Temp. de fusión de Sb2S3
T2=904.15;           %Temp. de Fusión de Sb
T3=1170;             %Temp. final
t=T:1:T1;            %Rango de temp a fases sólidas
t1=T1:1:T2;          %Rango de Temo a Sb2S3(1)
t2=T2:1:T3;          %Rango de Temp a Sb(1)

% Datos termodinámicos Ref. [13][14]
A=1; B=3; C=3; D=2; E=3; F=3; %Coeficientes estequiometrico

h=[A*-49000 B*-151600 C*0 D*0 E*-113800 F*-26420];
s=[A*43.5 B*9.5 C*1.388 D*10.88 E*13.50 F*47.216];
a=[A*24.34 B*11.86 C*4.10 D*7.283 E*10.80 F*6.79 ];
b=[A*14.47 B*1.08 C*1.02 D*-3.68 E*1.85 F*0.98 ]*1E-3;
c=[A*0 B*-1.66 C*-2.10 D*-0.478 E*0 F*-0.11 ]*1E5;
d=[A*0 B*0 C*0 D*4.29 E*0 F*0 ]*1E-6;

Hf=[A*11450 D*4750]; % Calor de fusión de Sb2S3 y Sb
af=[A*40 D*7.5]; % Cte a de Cp del cambio de fase de Sb2S3 y Sb

% Primera Etapa Sb2S3(s)+3CaO(s)+3C(s)=2Sb(s)+3CaS(g)+3CO(g)
% Calor, entropia de reacción y ctes cap. calorif. de reacción
Dh=sum(h(4:6))-sum(h(1:3));
Ds=sum(s(4:6))-sum(s(1:3));
Da=sum(a(4:6))-sum(a(1:3));
Db=sum(b(4:6))-sum(b(1:3));
Dc=sum(c(4:6))-sum(c(1:3));
Dd=sum(d(4:6))-sum(d(1:3));

% Integración de Cp, Cte de integración y Entalpia 1ra etapa
H1=[Da Db/2 Dc/-1 Dd/3];
Kh1=-[Da*T+Db/2*T.^2+Dc/-1*T.^(-1)+Dd/3*T^3];
DH1=[Dh+Kh1 H1];

% Integración de Cp, Cte de integración y Entropia
S1=[Da Db Dc/-2 Dd/2];
Ks1=-[Da*log(T)+Db*T+Dc/-2*T.^(-2)+Dd/2*T^2];
DS1=[Ds+Ks1 S1];

% Energía libre ecuación y Energía libre p' cálculo DG=DHT-T*DST
DG1=[DH1(1) -DS1(2) DH1(2)-DS1(1) DH1(3)-DS1(3) DH1(4)-DS1(4) DH1(5)-DS1(5)];
DGLv=[DG1(1)+DG1(2).*t.*log(t)+DG1(3).*t+DG1(4)*t.^2+DG1(5)*t.^(-1)+DG1(6)*t.^3];

% Segunda Etapa Sb2S3(1)+3CaO(s)+3C(s)=2Sb(s)+3CaS(g)+3CO2(g)
% Cap. calorif, Integración Cp, Cte de integración y entalpia
Da2=[af(1)-a(1) -b(1) -c(1) -d(1)];
H2=[Da2(1) Da2(2)/2 Da2(3)/-1 Da2(4)/3];
Kh2=-[Da2(1)*T1+Da2(2)/2*T1^2+Da2(3)/-1*T1^(-1)+Da2(4)/3*T1^3];
DH2=[Hf(1)+Kh2 H2];

% Integración de Cp, Cte de integración y Entropia
S2=[Da2(1) Da2(2) Da2(3)/-2 Da2(4)/2];
Ks2=-[Da2(1)*log(T1)+Da2(2)*T1+Da2(3)/-2*T1.^(-2)+Da2(4)/2*T1^2];
DS2=[Hf(1)/T1+Ks2 S2];

% Energía libre ecuación y Energía libre p' cálculo DG=DHT-T*DST
Dg2=[DH2(1) -DS2(2) DH2(2)-DS2(1) DH2(3)-DS2(3) DH2(4)-DS2(4) DH2(5)-DS2(5)];
IG2=[-Dg2(1)+DGL(1) -Dg2(2)+DGL(2) -Dg2(3)+DGL(3) -Dg2(4)+DGL(4) -Dg2(5)+DGL(5) -Dg2(6)+DGL(6)];
DG2v=[DG2(1)+DG2(2).*t1.*log(t1)+DG2(3).*t1+DG2(4)*t1.^2+DG2(5)*t1.^(-1)+DG2(6)*t1.^3];

```

```

% Tercera Etapa Sb2S3(1)+3CaO(s)+1.5C(s)=2Sb(1)+3CaS(g)+1.5CO2(g)
% Cap. calor f, Integración Cp, Cte de integración y entalpia
Da3=[af(2)-a(4) -b(4) -c(4) -d(4)];
H3=[Da3(1) Da3(2)/2 Da3(3)/-1 Da3(4)/3];
Kh3=-[Da3(1)*T2+Da3(2)/2*T2^2+Da3(3)/-1*T2^(-1)+Da3(4)/3*T2^3];
DH3=[Hf(2)+Kh3 H3];

% Integración de Cp, Cte de integración y Entropia
S3=[Da3(1) Da3(2) Da3(3)/-2 Da3(4)/2];
Ks3=-[Da3(1)*log(T2)+Da3(2)*T2+Da3(3)/-2*T2.^(-2)+Da3(4)/2*T2^2];
DS3=[Hf(2)/T2+Ks3 S3];

% Energía libre ecuación y Energía libre p' cálculo DG=DHT-T*DST
Dg3=[DH3(1) -DS3(2) DH3(2)-DS3(1) DH3(3)-DS3(3) DH3(4)-DS3(4) DH3(5)-DS3(5)];
DG3=[Dg3(1)+DG2(1) Dg3(2)+DG2(2) Dg3(3)+DG2(3) Dg3(4)+DG2(4) Dg3(5)+DG2(5) Dg3(6)+DG2(6)];
DG3v=[DG3(1)+DG3(2).*t2.*log(t2)+DG3(3).*t2+DG3(4)*t2.^2+DG3(5)*t2.^(-
1)+DG3(6)*t2.^3];

save L2 t t1 t2 DG1v DG2v DG3v DG1 DG2 DG3

```

El anterior programa calcula los parámetros de las energías de Gibbs de reacción del proceso de reducción de la antimonita.

Un tercer programa redactado también en matlab, además de mostrar las tres ecuaciones de energías de Gibbs, grafica y ajusta las reacciones utilizando mínimos cuadrados para un modelo lineal de la forma  $\Delta G = A + B \cdot T$ , debe aclararse que las constantes A y B no son precisamente la entalpia  $\Delta H$  ni la entropia  $\Delta S$ , sin embargo sus valores son muy próximos.

```

%Datos recuperados
load L1 t t1 t2 DG1v DG2v DG3v DG1 DG2 DG3
Xa=t; Ya=t1; Qa=t2; xa=DG1v; ya=DG2v; qa=DG3v; A=DG1; B=DG2; C=DG3;
load L2 t t1 t2 DG1v DG2v DG3v DG1 DG2 DG3
Xb=t; Yb=t1; Qb=t2; xb=DG1v; yb=DG2v; qb=DG3v; D=DG1; E=DG2; F=DG3;

% Energía en ecuación no lineal
a=sprintf('Ctes de la reacción Sb2S3(s,1)+3CaO(s)+1.5C(s)=2Sb(s,1)+3CaS(s)+1.5CO2(g)')
fprintf(' DG A B*T*lnT C*T D*T^2 E*T^-1 F*T^3 \n')
fprintf(' reac. 1 DGr = %2.2f %2.2f %2.2f %4.2e %2.2e %2.2e \n',A,B,C)
b=sprintf('Ctes de la reacción Sb2S3(s,1)+3CaO(s)+3C(s)=2Sb(s,1)+3CaS(g)+3CO(g)')
fprintf(' reac. 2 DGr = %2.2f %2.2f %2.2f %4.2e %2.2e %2.2e \n',D,E,F)

% Ajuste lineal mínimos cuadrados de la reacción 1 y reacción 2
x=[Xa Ya Qa];
y=[xa ya qa];
p=polyfit(x,y,1);
m=p(1);
b=p(2);
k=m*x+b;
xx=[Xb Yb Qb];
yy=[xb yb qb];
pp=polyfit(xx,yy,1);
mm=pp(1);
bb=pp(2);

```

```

kk=mm*xx+bb;
%Ecuación de energía libre de reacción lineal
c=sprintf('Valores de la energía libre de la reacción ajustada linealmente')
fprintf('          DG          DH          DS*T \n')
fprintf(' reac. 1 DGr = %2.2f          %2.2f T \n',b,m)
fprintf(' reac. 2 DGr = %2.2f          %2.2f T \n',bb,mm)

%Cálculo de la constante de equilibrio de ambas reacciones
R=1.987;
n=log(10);
temp=[293.15 323.15:50:1170.15];
DG1=(b+m*temp)./1000;
K1=10.^((b+m*temp)./(-R*n*temp));
DG2=(bb+mm*temp)./1000;
K2=10.^((bb+mm*temp)./(-R*n*temp));
te=[temp-273.15;DG1;K1;DG2;K2];

d=sprintf('Valores de la constante de equilibrio')
fprintf(' T K          DG1          K1          DG2          K2\n')
fprintf(' %4.0f          %4.2f          %2.3e          %4.2f          %2.3e\n', te)

```

```

% Gráficas de la reacciones 1 y la reacción 2
T=273; a=1000;

```

```

plot(x-T,k./a,'b-',xx-T,kk./a,'r-',Xa-T,xa./a,'b-',Ya-T,ya./a,'r-',...
Qa-T,qa./a,'g.-',Xb-T,xb./a,'m.-',Yb-T,yb./a,'k.-',Qb-T,qb./a,...
'g.-','MarkerSize',6);
axis([0 1000 -70 20])
xlabel('\bf T ^oC','FontSize',10);
ylabel('\bf \Delta G_T^o Kcal/mol','FontSize',10);
legend(' Sb_2S_{3(s,l)}+3CaO_{(s)}+1.5C_{(s)} -->
2Sb_{(s,l)}+3CaS_{(g)}+1.5CO_{2(g)} ', '
Sb_2S_{3(s,l)}+3CaO_{(s)}+3C_{(s)} -->
2Sb_{(s,l)}+3CaS_{(g)}+3CO_{(g)} ',1)

```

El programa calcula las energías de Gibbs y las constantes de equilibrio en función de la temperatura en grados celcius para las reacciones (2.19) y (2.20), además ordena las ecuaciones de la energía libre y realiza por mínimos cuadrados el ajuste para determinar la ecuaciones expresadas como (2.21) y (2.22). Los resultados son:

a = Ctes de la reacción  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s},\text{l})+3\text{CaO}(\text{s})+1.5\text{C}(\text{s})=2\text{Sb}(\text{s},\text{l})+3\text{CaS}(\text{s})+1.5\text{CO}_2(\text{g})$

	DG	A	B*T*lnT	C*T	D*T^2	E*T^-1	F*T^3
reac. 1a	DGr = 24395.27	3.28	-93.96	8.90e-003	-2.06e+005	-1.43e-006	
reac. 1b	DGr = 20933.54	18.94	-188.92	1.67e-003	-2.06e+005	-1.43e-006	
reac. 1c	DGr = 29252.43	18.50	-192.95	-2.01e-003	-2.54e+005	0.00e+000	

b = Ctes de la reacción  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s},\text{l})+3\text{CaO}(\text{s})+3\text{C}(\text{s})=2\text{Sb}(\text{s},\text{l})+3\text{CaS}(\text{s})+3\text{CO}(\text{g})$

reac. 2a	DGr = 88745.30	4.88	-171.55	9.82e-003	-5.00e+005	-1.43e-006	
reac. 2b	DGr = 85283.57	20.54	-266.52	2.58e-003	-5.00e+005	-1.43e-006	
reac. 2c	DGr = 93602.46	20.11	-270.55	-1.10e-003	-5.48e+005	0.00e+000	

c = Valores de la energía libre de la reacción ajustada linealmente

	DG	DH	DS*T
reac. 1	DGr = 16983.63	-55.44	T
reac. 2	DGr = 78862.17	-118.86	T

d = Valores de la constante de equilibrio

T C	DG1	K1	DG2	K2
20	0.73	2.851e-001	44.02	1.513e-033
50	-0.93	4.271e+000	40.45	4.351e-028
100	-3.70	1.478e+002	34.51	6.106e-021
150	-6.48	2.214e+003	28.57	1.754e-015
200	-9.25	1.872e+004	22.63	3.536e-011
250	-12.02	1.052e+005	16.68	1.072e-007
300	-14.79	4.376e+005	10.74	8.028e-005
350	-17.56	1.448e+006	4.80	2.078e-002
400	-20.34	4.011e+006	-1.15	2.356e+000
450	-23.11	9.649e+006	-7.09	1.389e+002
500	-25.88	2.072e+007	-13.03	4.832e+003
550	-28.65	4.056e+007	-18.97	1.092e+005
600	-31.42	7.351e+007	-24.92	1.728e+006
650	-34.20	1.249e+008	-30.86	2.026e+007
700	-36.97	2.010e+008	-36.80	1.845e+008
750	-39.74	3.087e+008	-42.75	1.354e+009
800	-42.51	4.557e+008	-48.69	8.251e+009
850	-45.29	6.496e+008	-54.63	4.281e+010

De la Figura 2.3 y de los programas anteriores se observa que la reacción de reducción de la antimonita experimenta tres cambios de estados desde 298 a 550, 550 a 631 y mayor temperatura de 631°C.

## A.2 Programa para graficar la Figura 2.1.

Nombre de archivo Fig2-1.m

```

T1=298:75:823;           % Rango de temperatura de fases sólidas
T2=823:75:904;           % Rango de temperatura de Sb2S3 liquido
T3=904:75:1433;         % Rango de temperatura de Sb liquido
T4=823:75:1433;

G1a = 248574-122.46*T1; % DG reacción: Sb2S3(s)+3C(gr)=2Sb(s)+3CS(g)
G2a = 233749-104.06*T2; % Sb2S3(l)+3C(gr)=2Sb(s)+3CS(g)
G3a = 238900-110.12*T3; % Sb2S3(l)+3C(gr)=2Sb(l)+3CS(g)
G1b = 205160-119.67*T1; % Sb2S3(s)+C(gr)=2Sb(s)+CS(g)
G2b = 185756-96.0*T4;   % Sb2S3(l)+C(gr)=2Sb(s)+CS(g)
G1d = 19129-51.02*T1;  % Sb2S3(s)=Sb2S3(l)
G2d = 1498-29.59*T4;   % Sb2S3(l)=Sb2S3(g)
G1e = 89835-58.793*T1; % Sb2S3(s)+3/2C(gr)=2Sb(s)+3/2CS2(g)
G2e = 75707-41.305*T2; % Sb2S3(l)+3/2C(gr)=2Sb(s)+3/2CS2(g)
G3e = 81828-48.341*T3; % Sb2S3(l)+3/2C(gr)=2Sb(l)+3/2CS2(g)
G1f = 152252-98.447*T1; % Sb2S3(s)+C(gr)=2Sb(s)+CS(g)
G2f = 133023-74.996*T4; % Sb2S3(l)+C(gr)=2Sb(s)+CS(g)

T=[T1 T2 T3];
t=[T1 T4];
Ga=[G1a G2a G3a];
Gb=[G1b G2b];
Gd=[G1d G2d];
Ge=[G1e G2e G3e];
Gf=[G1f G2f];

```



```

plot(T-273.15,Ga./1000,'ks--',t-273.15,Gb./1000,'kd--',t-273.15,Gf./1000,'ko--',...
     T-273.15,Ge./1000,'k<--','MarkerSize',5.0);
axis([0 1300 -70 250]);
xlabel('Temperatura °C');
ylabel('\Delta G_T^o (Kcal/mol)')
legend(' (2.12) Sb_2S_{3(s,1)} + 3C_{(gr)} = 2Sb_{(s,1)} + 3CS_{(g)}',...
       ' (2.13) Sb_2S_{3(s,1)} + C_{(gr)} = 2SbS_{(g)} + CS_{(g)}',...
       ' (2.14) Sb_2S_{3(s,1)} + 1/2C_{(s)} = 2SbS_{(g)} + 1/2CS_{2(g)}',...
       ' (2.15) Sb_2S_{3(s,1)} + 3/2C_{(gr)} = 2Sb_{(s,1)} + 3/2CS_{2(g)}')
text(1180,83,'(2.12)', 'color','k');
text(1180,50,'(2.13)', 'color','k');
text(1180,30,'(2.14)', 'color','k');
text(1180,13,'(2.15)', 'color','k');

```

### A.3 Programa para graficar la Figura 2.2.

Nombre de archivo Fig2-2.m

```

clear, clc, close all

Sb=load('Sb.txt');      % Datos recuperados de las tablas Sb.txt
x=Sb(:,1);
y3=Sb(:,3);
y4=Sb(:,4);
y5=Sb(:,5);
y6=Sb(:,6);

plot(x,y3,'ko--',x,y4,'ks--',x,y6,'kh--','MarkerSize',4.9);
axis([0 800 -20 70])
xlabel('Temperatura ^oC','FontSize',10);
ylabel('\Delta G_T^o Kcal/mol','FontSize',10)
legend('(2.16) Sb_2S_3 + 3CaO = Sb_2O_3 + 3CaS',...
       '(2.17) Sb_2S_3 + 2CaO = 2Sb + 2CaS + SO_2',...
       '(2.18) Sb_2S_3 + 2.6CaO = 2SbO_{(g)} + 2.6CaS + 0.3SO_2',1)
text(700,-10,' (2.16) ', 'FontSize',11);
text(700,19,' (2.17) ', 'FontSize',11);
text(700,3,' (2.18) ', 'FontSize',11);

```

### A.4 Programa para determinación de Presión de vapor de Sb, Figura 2.4.

El diagrama de presiones de vapor de antimonio fue determinado por el programa redactado en Matlab para el cual los datos termodinámicos fueron extractados de las referencias indicadas anteriormente Barin and Knacke [14, 15], Kubaschewski et al [16] y Jofre [20].

```

%=====%
% Programa para presiones de vapor de Antimonio logPi vs 10^4/T, K      %
%=====%
R=1.9872;      % Constante de los gases ideales cal/(mol K)
n=log(10);    % Constante de cambio de base de log a ln
N=10;        % número de intervalos

```

```

% Condiciones de límites
To=2500;      % limite izquierdo
Tf=625;      % limite derecho
lnPo=-12;    % limite inferior
lnPf=4;      % limite superior
% Cálculo de la temperatura de fusión
A1 =8020;    B1=-8.70;      % Sb(s)->Sb(l)
Ti=-A1/B1;   % Temperatura de fusión
% DG=A+B*T datos termodinamicos
A1=8020;     B1=-8.70;     % Sb(s)=Sb(l)
A2=56820;    B2=-24.56;    % Sb(l)=Sb(g)
A3=20750;    B3=-11.20;    % Sb(l)=1/2Sb2(g)
A4=5900;     B4=-2.35;     % Sb(l)=1/4Sb4(g)
% Sistema Sb(l)=Sb(g)
lnPia=-1/(R*n)*(A2/To+B2);
lnPil=-1/(R*n)*(A2/Ti+B2);
% Sistema Sb(s)=Sb(g)
lnPiaa=-1/(R*n)*((A2+A1)./Tf+(B2+B1));
% Sistema Sb(l)=1/2Sb2(g)
lnPib=-2/(R*n)*(A3/To+B3);
lnPi2=-2/(R*n)*(A3/Ti+B3);
% Sistema Sb(s)=1/2Sb2(g)
lnPibb=-2/(R*n)*((A3+A1)./Tf+(B3+B1));
% Sistema Sb(l)=1/4Sb4(g)
lnPic=-4/(R*n)*(A4/To+B4);
lnPi3=-4/(R*n)*(A4/Ti+B4);
% Sistema Sb(l)=1/4Sb4(g)
lnPic=-4/(R*n)*(A4/To+B4);
lnPi3=-4/(R*n)*(A4/Ti+B4);
% Sistema Sb(s)=1/4Sb4(g)
lnPicc=-4/(R*n)*((A4+A1)./Tf+(B4+B1));
% Suma de presiones totales PT=PSb+PSb2+PSb4
lnPT1=log10(10^(lnPia)+10^(lnPib)+10^(lnPic));
lnPTi=log10(10^(lnPil)+10^(lnPi2)+10^(lnPi3));
lnPTf=log10(10^(lnPiaa)+10^(lnPibb)+10^(lnPicc));
% Suma de presiones totales efectivas PTE=PSb+2PSb2+4PSb4
lnPE1=log10(10^(lnPia)+2*10^(lnPib)+4*10^(lnPic));
lnPEi=log10(10^(lnPil)+2*10^(lnPi2)+4*10^(lnPi3));
lnPEf=log10(10^(lnPiaa)+2*10^(lnPibb)+4*10^(lnPicc));
% Gráfica
x=10000*[linspace(1/Ti,1/Ti,N)];
y=linspace(lnPo,lnPf,N);
xx=10000*[linspace(1/To,1/Ti,N) linspace(1/Ti,1/Tf,N)];
ya=[linspace(lnPia,lnPil,N) linspace(lnPil,lnPiaa,N)];
yb=[linspace(lnPib,lnPi2,N) linspace(lnPi2,lnPibb,N)];
yc=[linspace(lnPic,lnPi3,N) linspace(lnPi3,lnPicc,N)];
yT=[linspace(lnPT1,lnPTi,N) linspace(lnPTi,lnPTf,N)];
yE=[linspace(lnPE1,lnPEi,N) linspace(lnPEi,lnPEf,N)];
plot(xx,yT,'k--',xx,yE,'k-',x,y,'k-.',xx,ya,'k-',xx,yb,'k-',xx,yc,'k-'),
axis([4,16,-12,2]);

```

```

ylabel('log P_i');
xlabel('10^4/T, K');
text((10000/Ti-2),1,'Sb_{(l)}');
text((10000/Ti+2),1,'Sb_{(s)}');
text((10000/Ti-2.25),-7.0,'Sb_{(g)}');
text((10000/Ti-1.5),-5.0,'Sb_{2(g)}');
text((10000/Ti-1),-3.80,'Sb_{4(g)}');
legend('P_T','P_{TE}',3)

```

El resultado de este programa se muestra en la Figura 2.4, donde se puede observar la volatilización de antimonio desde dos áreas de predominancia antimonio sólido y líquido, además se ha considerado la presión total y la presión total efectiva del sistema.

### A.5 Programa para determinación de presión de vapor de Sb en función del log PO<sub>2</sub>. Figura 2.5.

```

%=====
%Programa para presiones de vapor de Antimonio logPi vs log P O2      %
%=====
t=850;           % Temperatura en oC
T=t+273;        % Temperatura en K
R=1.9872;       % Constante de los gases ideales cal/(mol K)
n=log(10);      % Constante de cambio de base log a ln
N=8;           % Intervalo
%datos termodinamicos para la ecuacion DG=DH-DS*T
G1=8020-8.70*T; % Sb(c)->Sb(l)
G2=56820-24.56*T; % Sb(l)->Sb(g)
G3=20750-11.20*T; % Sb(l)->1/2Sb2(g)
G4=5900-2.35*T; % Sb(l)->1/4Sb4(g)
G5=-79390+24.05*T; % Sb(l)+3/4O2(g)=1/2Sb2O3(l)
G6=-115900+52.14*T; % Sb(l)+O2(g)=SbO2(s)
G7=-128230+65.24*T; % Sb(l)+5/4O2(g)=1/2Sb2O5(l)
G8=15525-13.91*T; % Sb(l)+1/2O2(g)=SbO(g)
G9=-71630+17.28*T; % Sb(l)+3/4O2(g)=1/4Sb4O6(g)

% Condiciones de límites de temperatura
lnPi=-20; % limite izquierdo
lnPii=6; % limite derecho
Ka=-G5./(R*n*T); lnPO2a=-4/3*Ka; %sistema Sb(l)-Sb2O3(l)
Gb=G6-G5; Kb=-Gb./(R*n*T); lnPO2b=-4*Kb; %sistema Sb2O3(l)-SbO2(s)
Gc=G7-G6; Kc=-Gc./(R*n*T); lnPO2c=-4*Kc; %sistema SbO2(s)-Sb2O5(l)
xa=linspace(lnPO2a,lnPO2a,N);
xb=linspace(lnPO2b,lnPO2b,N);
xc=linspace(lnPO2c,lnPO2c,N);
y=linspace(lnPi,lnPii,N);
Kd=-G2./(R*n*T); lnPid=Kd; %sistema Sb(l)-Sb(g)
Gdd=G5-G2; %Sistema Sb(g)+3/4O2(g)=1/2Sb2O3(l)
Kdd=-Gdd./(R*n*T);

```

```

lnPidd=-(Kdd+3/4*lnPO2b);
xd=[linspace(lnPi,lnPO2a,N) linspace(lnPO2a,lnPO2b,N)];

yd=[linspace(lnPid,lnPid,N) linspace(lnPid,lnPidd,N)];
Ke=-G3./(R*n*T); lnPie=2*Ke; %sistema Sb(1)-1/2Sb2(g)
Gee=G5-G3; %Sistema 1/2Sb2(g)+3/4O2(g)=1/2Sb2O3(l)
Kee=-Gee./(R*n*T); lnPiee=-2*(Kee+3/4*lnPO2b);
xe=[linspace(lnPi,lnPO2a,N) linspace(lnPO2a,lnPO2b,N)];
ye=[linspace(lnPie,lnPie,N) linspace(lnPie,lnPiee,N)];
Kf=-G4./(R*n*T); %sistema Sb(1)-1/4Sb4(g)
lnPif=4*Kf;
Gff=G5-G4; %Sistema 1/4Sb4(g)+3/4O2(g)=1/2Sb2O3(l)
Kff=-Gff./(R*n*T);
lnPiff=-4*(Kff+3/4*lnPO2b);
xf=[linspace(lnPi,lnPO2a,N) linspace(lnPO2a,lnPO2b,N)];
yf=[linspace(lnPif,lnPif,N) linspace(lnPif,lnPiff,N)];
Kg=-G9./(R*n*T); %sistema Sb(1)+3/4O2(g)=1/4Sb4O6(g)
lnPiga=4*(Kg+3/4*lnPi);
lnPigb=4*(Kg+3/4*lnPO2a);
Ggg=G9-G5; %Sistema 2Sb2O3(l)-Sb4O6(g)
Kgg=-Ggg./(R*n*T);
lnPigg=4*(Kgg);
Gggg=G9-G6; %sistema SbO2(s)=1/4Sb4O6(g)+1/4O2(g)
Kggg=-Gggg./(R*n*T);
lnPiggg=4*(Kggg-1/4*lnPO2c);
Ggggg=G9-G7; %sistema 1/2Sb2O5(l)=1/4Sb4O6(g)+1/2O2(g)
Kgggg=-Ggggg./(R*n*T);
lnPigggg=4*(Kgggg-1/2*lnPii);
xg=[linspace(lnPi,lnPO2a,N) linspace(lnPO2a,lnPO2b,N)
linspace(lnPO2b,lnPO2c,N) linspace(lnPO2c,lnPii,N)];
yg=[linspace(lnPiga,lnPigb,N) linspace(lnPigb,lnPigg,N)
linspace(lnPigg,lnPiggg,N) linspace(lnPiggg,lnPigggg,N)];
Kh=-G8./(R*n*T); %Sistema Sb(1)+1/2O2(g)=SbO(g)
lnPiha=Kh+1/2.*lnPi;
lnPihb=Kh+1/2*lnPO2a;
xh=linspace(lnPi,lnPO2a,N);
yh=linspace(lnPiha,lnPihb,N);
Ghh=G8-G5; %Sistema 1/2Sb2O3(l)=SbO(g)+1/4O2(g)
Khh=-Ghh./(R*n*T);
lnPihh=Khh-1/4*lnPO2b;
xh=[linspace(lnPi,lnPO2a,N) linspace(lnPO2a,lnPO2b,N)];
yh=[linspace(lnPiha,lnPihb,N) linspace(lnPihb,lnPihh,N)];

plot(xd,yd,'k.-',xe,ye,'k.-',xf,yf,'k.-',xg,yg,'k.-',xh,yh,'k.-',xa,y,'k.-',xb,y,'k.-',xc,y,'k.-');
axis([-20,6,-10,2]);
ylabel('log P_i, atm');
xlabel('log P_O_2, atm');
text((lnPO2a-2.25),0.750,'Sb_{(1)}');
text((lnPO2a+3),0.750,'Sb_2O_{3(1)}');
text((lnPO2b+2.25),0.75,'SbO_{2(S)}');
text((lnPO2c+0.75),0.750,'Sb_2O_{5(1)}');

```

```

text((lnPO2a-5.75),1.4,'T=850°C');
text((lnPO2a-5),-5.25,'Sb_{(g)}');
text((lnPO2a-5),-3.75,'Sb_{2(g)}');
text((lnPO2a-5),-2.0,'Sb_{4(g)}');
text((lnPO2a+5.5),-7.85,'SbO_{(g)}');
text((lnPO2b+0.5),-4.5,'Sb_4O_{6(g)}');

```

## A.6 Programa para determinación de presión de vapor de Sb en función del log $P_{S_2}$ , Figura 2.6.

```

%=====%
%Programa para presiones de vapor de Antimonio logPi vs log P S2          %
%=====%
t=700;          % Temperatura en oC
T=t+273;       % Constante de los gases ideales cal/(mol K)
R=1.9872;      % cal/(mol K)
n=log(10);     % Constante de cambio de base log a ln
N=16;         % Intervalo

%datos termodinamicos para la ecuacion DG=DH-DS*T
G1=8020-8.70*T; % Sb(c)->Sb(l)
G2=56820-24.56*T; % Sb(l)->Sb(g)
G3=20750-11.20*T; % Sb(l)->1/2Sb2(g)
G4=5900-2.35*T; % Sb(l)->1/4Sb4(g)
G5=-43450+23.56*T; % Sb(l)+3/4S2(g)=1/2Sb2S3(l)
G6=-1460-1.88*T; % 1/2Sb(g)+1/2S2(g)=SbS(g) Ref. Chaubal Nagamori

Xo=-20; % limite izquierdo
Xoo=10; % limite derecho

Ka=-G5./(R*n*T); %Sistema Sb(l)-Sb2S3(l)
lnPS2a=-4/3*Ka;
Kb=-G2./(R*n*T); %Sistema Sb(l)-Sb(g)
lnPib=Kb;
Gbb=G5-G2; %Sistema Sb(g)+3/4S2(g)=1/2Sb2S3(l)
Kbb=-Gbb./(R*n*T);
lnPibb=-(Kbb+3/4*Xoo);
Kc=-G3./(R*n*T); %Sistema Sb(l)-1/2Sb2(g) %
lnPic=2*Kc;
Gcc=G5-G3; %Sistema 1/2Sb2(g)+3/4S2(g)=1/2Sb2S3(l)
Kcc=-Gcc./(R*n*T);
lnPicc=-2*(Kcc+3/4*Xoo);
Kd=-G4./(R*n*T); %sistema Sb(l)-1/4Sb4(g)
lnPid=4*Kd;
Gdd=G5-G4; %Sistema 1/4Sb4(g)+3/4S2(g)=1/2Sb2S3(l)
Kdd=-Gdd./(R*n*T);
lnPidd=-4*(Kdd+3/4*Xoo);
Ge=G6+G3; %Sistema Sb(l)+1/2S2(g)=SbS(g)
Ke=-Ge./(R*n*T);

```

```

lnPieo=Ke+1/2*Xo;
lnPiea=Ke+1/2*lnPS2a;
Gee=G5-(G6+G3);           %Sistema SbS(g)+1/4S2(g)=1/2Sb2S3(l)
Kee=-Gee./(R*n*T);
lnPiee=-(Kee+1/4*Xoo);
xa=linspace(lnPS2a,lnPS2a,N);
y=linspace(Xo,Xoo,N);
xb=[linspace(Xo,lnPS2a,N) linspace(lnPS2a,Xoo,N)];
yb=[linspace(lnPib,lnPib,N) linspace(lnPib,lnPibb,N)];
xc=[linspace(Xo,lnPS2a,N) linspace(lnPS2a,Xoo,N)];
yc=[linspace(lnPic,lnPic,N) linspace(lnPic,lnPicc,N)];
xd=[linspace(Xo,lnPS2a,N) linspace(lnPS2a,Xoo,N)];
yd=[linspace(lnPid,lnPid,N) linspace(lnPid,lnPidd,N)];
xe=[linspace(Xo,lnPS2a,N) linspace(lnPS2a,Xoo,N)];
ye=[linspace(lnPieo,lnPiea,N) linspace(lnPiea,lnPiee,N)];

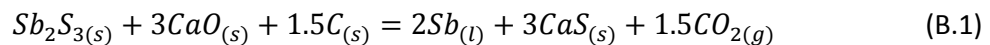
plot(xb,yb,'k.-',xc,yc,'k.-',xd,yd,'k.-',xe,ye,'k--.',xa,y,'k-.');
axis([-10,4,-12,2])
ylabel('log P_i, atm');
xlabel('logP S_2, atm');
text((lnPS2a-2),0.5,'Sb_{(1)}'); text((lnPS2a+3),0.5,'Sb_2S_{3(1)}')
text((lnPS2a+8.0),1.4,'T=850°C');
text((lnPS2a-3.0),-6.85,'Sb_{(g)}');
text((lnPS2a-3.0),-3.85,'Sb_{2(g)}');
text((lnPS2a-3.0),-2.5,'Sb_{4(g)}');
text((lnPS2a+7.0),-5.85,'SbS_{(g)}')

```

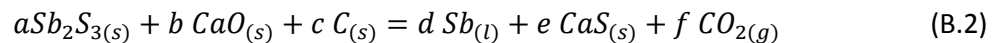
## Anexo B

### B.1 Balance de materiales

La reacción a considerar es:



Se puede generalizar de la siguiente manera:



Donde:  $a, b, c, d, e, f$  : Son los coeficientes de la reacción de reducción de antimonita  $Sb_2S_3$  (B.1)

Si el cálculo se considera para 100 g. de mezcla, se tendrá:

$$g \cdot Sb_2S_3_i + g \cdot CaO_i + g \cdot C = 100 \text{ g.} \quad (B.3)$$

es decir:  $x + y + z = 100 \text{ g.} \quad (B.4)$

Donde:  $x =$  cantidad en gramos de antimonita impura  $Sb_2S_3_i$   
 $y =$  cantidad en gramos de óxido de calcio impuro  $CaO_i$   
 $z =$  cantidad en gramos de carbón  $C$

La razón molar estequiometrica es:

$$Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 1.5 = a : b : c. \quad (B.5)$$

De las reacciones (B.1) y (B.2), se tiene las siguientes fracciones molares:

$$\frac{Sb_2S_3}{CaO} = \frac{1}{3} = \frac{a}{b} \quad (B.6)$$

$$\frac{Sb_2S_3}{C} = \frac{2}{3} = \frac{a}{c} \quad (B.7)$$

La composición de los materiales, incluido los datos de los pesos moleculares se muestran en la siguiente tabla del Excel.

Tabla B.1: Composición de los reactivos  $Sb_2S_3$ ,  $CaO$  y  $C$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2	BALANCE DE $Sb_2S_3$ ALDRICH				REL MOLAR 1:3:1.5				
3	Reacciones químicas								
4									
5	$Sb_2S_3 + 3CaO + 1.5C = 2Sb + 3CaS + 1.5CO_2$								
6									
7	Datos								
8	Pesos moleculares de elementos				Pesos moleculares compuestos				
9	PM Sb	121.76 g/mol		PM $Sb_2S_3$	339.72 g/mol				
10	PM Ca	40.08 g/mol		PM CaS	72.15 g/mol				
11	PM C	12.01 g/mol		PM CaO	56.08 g/mol				
12	PM S	32.07 g/mol		PM $CO_2$	44.01 g/mol				
13	PM O	16.00 g/mol							
14									
15	Leyes según composición de productos								
16									
17	Mineral	%	%	CaO	%	Carbon activado	%		
18	%Sb	68.500	68.4048	% CaO	99.56	98.9826	% Cf	90.710	
19	%S	27.060	27.0220	% otros	0.44	0.4374	%Humedad	1.543	
20	% otros	4.440	4.4342	%Humedad		0.5800	%Volátiles	6.817	
21	% Humedad		0.1390	Total %	100.00	100.000	% Cenizas	0.930	
22	Total %	100.000	100.000				Total %	100.000	
23									

Al realizar el balance, se tiene:

$$100 \text{ g. Mezcla} \times \frac{x \text{ g. } Sb_2S_3 i}{100 \text{ g. Mezcla}} \times \frac{95.427 \text{ g. } Sb_2S_3 p}{100 \text{ g. } Sb_2S_3 i} = 0.95427 x \text{ g. } Sb_2S_3 p \quad (\text{B.8})$$

$$y \text{ g. } CaO_i \times \frac{98.983 \text{ g. } CaO_p}{100 \text{ g. } CaO_i} = 0.98983 y \text{ g. } CaO_p \quad (\text{B.9})$$

$$z \text{ g. } C \times \frac{90.710 \text{ g. } C_f}{100 \text{ g. } C_i} = 0.9071 z \text{ g. } C_f \quad (\text{B.10})$$

Los subíndices representan  $i$  compuesto impuro

$p$  compuesto puro

$f$  Carbón fijo

Al reemplazar las ecuaciones (B.8) y (B.9) en (B.6) se tiene:

$$b \times Sb_2S_3 p = a \times CaO_p$$

$$b \times \left( 0.95427 x \text{ g. } Sb_2S_3 p \times \frac{1 \text{ mol. } Sb_2S_3 p}{339.72 \text{ g. } Sb_2S_3 p} \right) = a \times \left( 0.98983 y \text{ g. } CaO_p \times \frac{1 \text{ mol. } CaO_p}{56.08 \text{ g. } CaO_p} \right)$$



De donde se obtiene:

$$ay = \left( \frac{0.95427}{PM_{Sb_2S_3}} \times \frac{PM_{CaO}}{0.98983} \right) b x \quad (B.11)$$

Si reemplazamos los respectivos pesos moleculares PM consignados en la Tabla B.1, se tendrá:

$$ay = 0.1591 b x \quad (B.12)$$

Del mismo modo si reemplazamos las ecuaciones (B.8) y (B.10) en (B.7) y realizando las operaciones correspondientes, se tendrá:

$$az = \left( \frac{0.95427}{PM_{Sb_2S_3}} \times \frac{PM_C}{0.9071} \right) \times x d \quad (B.13)$$

$$az = 0.03719 \times x d \quad (B.14)$$

Las ecuaciones obtenidas (B.12) y (B.14) se reemplazan en la ecuación (B.4), tomando en cuenta los coeficientes estequiométricos  $a = 1$ ,  $b = 3$  y  $c = 1.5$  se tendrá:

$$\begin{aligned} x &= 65.2216\% \quad \text{Cantidad de } Sb_2S_3 \text{ en la mezcla} \\ y &= 31.1396\% \quad CaO_i \\ z &= 3.6388\% \quad C_i \end{aligned}$$

La anterior relación porcentual calculada por el programa del balance de materiales siempre estará presente en la mezcla de alimentación, mientras se mantenga y se trabaje con las cantidades molares estequiométricas.

Por otra parte, si reemplazamos las ecuaciones (B.11) y (B.13) en (B.4) se tendrá una ecuación generalizada de la siguiente forma:

$$x = \frac{100}{1 + \frac{0.95427}{PM_{Sb_2S_3}} \cdot \frac{PM_{CaO}}{0.98983} \cdot \frac{b}{a} + \frac{0.95427}{PM_{Sb_2S_3}} \cdot \frac{PM_C}{0.9071} \cdot \frac{d}{a}} \quad (B.15)$$

Esta ecuación (B.15) y las ecuaciones (B.11) y (B.13) son las que se han programado en Excel el cual se muestra en la Tabla B.2. Por ejemplo, si consideramos la razón molar 1:3:1.5 con un peso de mezcla de 153.32 g. el resultado del balance de materiales se puede observar en el segundo recuadro de la Tabla B.2.

Tabla B.2: Cálculo de la distribución de peso, cantidades a pesar

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
25	Defina aquí el peso de la carga (antimonita, cal y carbón activado) y la relación molar									
26	masa mezcla	153.3236 g								
27	REL MOLAR			BALANCE PARA REACCIÓN 1						
28	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> :	CaO:	C	$Sb_2S_3 + 3CaO + 1.5C = 2Sb + 3CaS + 1.5CO_2$						
29	1	3	1.5							
30										
31		% est	% exc	Nueva distribución porcentual			cantidad en unidad de peso			
32			100.000	% est	% exc	total %	g	exc	total g	
33	Carga	100.000	0.0000	100.0000	0.000	100.000	153.324	0.000	153.3236	
34	Mineral est.	65.2216	0.0000	65.2216	0.000	65.2216	100.000	0.000	100.0000	
35	CaO i est.	31.1396	0.0000	31.1396	0.000	31.1396	47.744	0.000	47.7444	
36	C act est.	3.6388	0.0000	3.6388	0.000	3.6388	5.57914	0.000	5.5791	
37										
38										

La anterior tabla, muestra la distribución de los reactivos tomando en cuenta la reacción (B.1), una nueva distribución considerando el exceso y las cantidades de muestra a pesar del total de 153.32g. de mezcla, como se realizó el cálculo para la razón estequiométrica las columnas de exceso serán ceros.

El programa también muestra la distribución de los productos el cual se puede observar en la siguiente Tabla B.3.

Tabla B.3: Cálculo en g. y distribución de los productos R.M. 1:3:1.5

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
68	2) Productos										
69		Cantidad g	% peso	Sb	CaO	C f	% H	% V	% Cz	% Otros	Total
70	a) Metálico	68.405	44.615	68.405							68.405
71	b) Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Exc	0.000	0.000	0.000							0.000
72	c) Res min	4.434	2.892							4.434	4.434
73	d) CaS	60.797	39.653		47.259						47.259
74	e) CaO Exc	0.000	0.000		0.000						0.000
75	f) Res CaO	0.209	0.136							0.209	0.209
76	g) CO <sub>2</sub> (g)	18.5440	12.0947			5.061					5.061
77	h) C Exc	0.000	0.000			0.000					0.000
78	i) H	0.502	0.327				0.502				0.502
79	j) V	0.380	0.248					0.380			0.380
80	k) Cz	0.052	0.034						0.052		0.052
81		153.3236	100.000								
82											
83											
84	Residuos y gases										
85	Residuos	Unid peso	%	Gases		Unid peso	%				
86	a) metálico	68.405	44.615	g) CO <sub>2</sub>	18.544	12.0947					
87	d) CaS	60.797	39.653	i) H	0.502	0.3274					
88	k) Cz	0.052	0.034	j) V	0.380	0.2481					
89	c) Res min	4.434	2.892								
90	f) Res CaO	0.209	0.136								
91	b) Min Exc	0.000	0.000								
92	e) CaO Exc	0.000	0.000								
93	h) C Exc	0.000	0.000								
94			87.3298			12.6702					
95		133.8972			19.426	153.3236					
96											

La Tabla B.3 además muestra la cantidad de residuo y el peso teórico  $W_{\text{teórico}}$  para el caso del ejemplo el peso del residuo es igual a 133.89 g. y el peso de los gases es de 19.42 g. considerando 153.32 g. de mezcla preparada a una razón molar 1:3:1.5.

Un resumen de las composiciones porcentuales y los productos para las distintas relaciones molares utilizadas en los experimentos y calculadas por el anterior programa se muestran en las Tablas B.4 y B.5.

En la Tabla B.4 se puede observar el detalle del cálculo de carga que fue considerado en la realización de las prueba, este cálculo fue estandarizada para 100 g de antimonita. También se observa la cantidad porcentual en exceso que fue necesario agregar según la razón molar empleada en la parte experimental de la reducción de antimonita en presencia de óxido de calcio y carbón.

En la Tabla B.5 se puede observar la distribución de los productos del proceso de reducción de la antimonita, un detalle importante es que en todos los casos se obtiene una cantidad de 18.54 g. de  $\text{CO}_2$ , lo que representaría el peso teórico.

Por otra parte, se han considerado condiciones ideales para el balance mostrado en las Tablas B.4 y B.5, es decir, el exceso de reactivo necesario para las razones molares distintas a la estequiométricas, no tendrían ningún efecto.



Tabla B.4: Balance de carga de reactivos

Reactivos	RM 1-3-1.5		RM 1-3-3		RM 1-3-4		RM 1-4-3		RM 1-4.5-3	
	g.	%	g.	%	g.	%	g.	%	g.	%
Mineral	100	65.22	100	62.93	100	61.49	100	57.2	100	54.71
CaO <sub>i</sub>	47.74	31.14	47.74	30.05	47.74	29.36	63.66	36.41	71.62	39.18
C	5.58	3.64	11.16	7.02	14.88	9.15	11.16	6.38	11.16	6.11
Mezcla	153.32	100	158.9	100	162.62	100	174.82	100	182.77	100
% exc.Min	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
% exc.CaO	0	0	0	0	0	0	33.33	33.33	0	50
% exc.C	0	0	100	100	166	166	100	100	100	100

Tabla B.5: Balance de productos

Reactivos	RM 1-3-1.5		RM 1-3-3		RM 1-3-4		RM 1-4-3		RM 1-4.5-3	
	g.	%	g.	%	g.	%	g.	%	g.	%
Sb	68.41	44.62	68.41	43.05	68.41	42.06	68.41	39.13	68.41	37.43
CaS	60.8	39.65	60.8	38.26	60.8	37.39	60.8	34.78	60.8	33.26
CO <sub>2</sub>	18.54	12.09	18.54	11.67	18.54	11.4	18.54	10.61	18.54	10.14
Resd.Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Resd.CaO	0	0	0	0	0	0	15.75	9.01	23.63	12.93
Resd.C	0	0	5.06	3.19	8.44	5.19	5.06	2.89	5.06	2.77
Otros	5.58	3.64	6.1	3.84	6.44	3.96	6.46	3.58	6.34	3.47
Total	153.32	100	158.9	100	162.62	100	174.82	100	182.78	100

## Anexo C

### C.1 Resumen de datos experimentales

#### Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

##### Efecto de temperatura

Razón molar  $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 1.5$

t, min	$\Delta W/W_{teórico}$				
	T=700°C	T=725°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C
0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.25	0.0191	0.0294	0.0626	0.2861	0.5600
2.50	0.0311	0.0658	0.1529	0.5587	0.7952
3.75	0.0462	0.1063	0.2417	0.6988	0.8804
5.00	0.0592	0.1469	0.3174	0.7807	0.9201
6.25	0.0733	0.1903	0.3799	0.8314	0.9436
7.50	0.0863	0.2267	0.4338	0.8656	0.9598
8.75	0.0994	0.2645	0.4746	0.8865	0.9730
10.00	0.1124	0.2994	0.5110	0.9044	0.9804
11.25	0.1275	0.3302	0.5430	0.9163	0.9892
12.50	0.1415	0.3610	0.5721	0.9238	0.9980
13.77	0.1556	0.3876	0.5969	0.9357	1.0039
15.00	0.1686	0.4142	0.6187	0.9446	1.0127
16.25	0.1837	0.4380	0.6405	0.9521	1.0171
17.50	0.1968	0.4562	0.6595	0.9580	1.0259
18.75	0.2098	0.4786	0.6769	0.9625	1.0318
20.00	0.2249	0.4967	0.6929	0.9714	1.0362
21.25	0.2369	0.5149	0.7089	0.9729	1.0436
22.52	0.2500	0.5317	0.7220	0.9789	1.0495
23.75	0.2630	0.5457	0.7352	0.9804	1.0524
25.00	0.2761	0.5625	0.7468	0.9833	1.0583
26.25	0.2871	0.5751	0.7570	0.9878	1.0627
27.50	0.3002	0.5877	0.7686	0.9893	1.0686
28.75	0.3122	0.6017	0.7774	0.9938	1.0744
30.00	0.3222	0.6129	0.7876	0.9953	1.0789
31.25	0.3343	0.6269	0.7977	0.9982	1.0833
32.50	0.3453	0.6367	0.8050	1.0042	1.0862
33.75	0.3564	0.6479	0.8138	1.0042	1.0936
35.00	0.3664	0.6591	0.8210	1.0057	1.0965
36.25	0.3754	0.6689	0.8269	1.0087	1.1024
37.50	0.3855	0.6786	0.8341	1.0117	1.1053
38.75	0.3935	0.6884	0.8400	1.0146	1.1097
40.00	0.4046	0.6982	0.8458	1.0176	1.1156
41.25	0.4136	0.7052	0.8516	1.0206	1.1185

---

42.50	0.4216	0.7136	0.8574	1.0236	1.1229
43.75	0.4297	0.7234	0.8618	1.0236	1.1259
45.00	0.4377	0.7276	0.8662	1.0251	1.1318
46.25	0.4447	0.7388	0.8705	1.0310	1.1362
47.50	0.4527	0.7472	0.8734	1.0325	1.1421
48.77	0.4598	0.7528	0.8793	1.0340	1.1450
50.00	0.4668	0.7626	0.8822	1.0385	1.1479
51.25	0.4728	0.7668	0.8865	1.0370	1.1538
52.50	0.4819	0.7738	0.8895	1.0415	1.1568
53.75	0.4889	0.7808	0.8909	1.0429	
55.00	0.4949	0.7878	0.8953	1.0474	
56.25	0.5009	0.7934	0.8996	1.0474	
57.50	0.5080	0.8004	0.9011		
58.75	0.5140		0.9040		
60.00	0.5190		0.9084		
61.25	0.5250		0.9098		
62.50	0.5310		0.9113		
63.75	0.5371				
65.00	0.5421				
66.25	0.5481				

---



## Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

### Efecto de temperatura

Razón molar  $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 3$

t, min	$\Delta W/W_{teórico}$						
	T=685°C	T=700°C	T=725°C	T=750°C	T=775°C	T=800°C	T=850°C
0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.25	0.0308	0.0281	0.0516	0.0644	0.1292	0.3653	0.7248
2.50	0.0461	0.0580	0.0979	0.1508	0.3589	0.7287	0.9453
3.75	0.0632	0.0861	0.1548	0.2758	0.5599	0.8705	0.9770
5.00	0.0752	0.1142	0.2082	0.3990	0.7050	0.9113	0.9947
6.25	0.0855	0.1441	0.2633	0.5093	0.8103	0.9307	1.0070
7.50	0.1008	0.1704	0.3203	0.6049	0.8741	0.9443	1.0158
8.75	0.1111	0.2003	0.3754	0.6821	0.9076	0.9521	1.0211
10.00	0.1248	0.2321	0.4235	0.7502	0.9267	0.9618	1.0299
11.25	0.1333	0.2677	0.4715	0.8053	0.9395	0.9735	1.0388
12.50	0.1436	0.2939	0.5160	0.8495	0.9491	0.9793	1.0440
13.75	0.1538	0.3201	0.5587	0.8862	0.9554	0.9871	1.0511
15.00	0.1658	0.3519	0.5960	0.9101	0.9634	0.9910	1.0599
16.25	0.1760	0.3763	0.6334	0.9285	0.9698	0.9968	1.0652
17.50	0.1846	0.3969	0.6672	0.9414	0.9730	1.0026	1.0705
18.75	0.1965	0.4212	0.6975	0.9506	0.9794	1.0046	1.0758
20.00	0.2068	0.4399	0.7295	0.9579	0.9794	1.0104	1.0828
21.25	0.2171	0.4605	0.7579	0.9634	0.9857	1.0143	1.0864
22.50	0.2324	0.4774	0.7811	0.9671	0.9905	1.0201	1.0952
23.75	0.2393	0.4998	0.8078	0.9726	0.9937	1.0221	1.0987
25.00	0.2512	0.5148	0.8256	0.9763	0.9953	1.0279	1.1040
26.25	0.2598	0.5317	0.8469	0.9800	1.0001	1.0318	1.1111
27.50	0.2700	0.5466	0.8665	0.9837	1.0033	1.0357	1.1181
28.75	0.2786	0.5635	0.8825	0.9855	1.0065	1.0396	1.1234
30.00	0.2888	0.5785	0.9038	0.9873	1.0097		1.1287
31.25	0.3025	0.5972	0.9145	0.9910	1.0145		1.1340
32.50	0.3093	0.6084	0.9270	0.9929	1.0176		1.1393
33.75	0.3213	0.6234	0.9359	0.9947	1.0192		1.1463
35.00	0.3299	0.6365	0.9465	0.9929	1.0208		1.1499
36.25	0.3418	0.6515	0.9519	0.9947	1.0256		1.1569
37.50	0.3521	0.6608	0.9590	0.9910	1.0288		1.1622
38.75	0.3623	0.6739	0.9643	0.9947	1.0304		1.1693
40.00	0.3675	0.6870	0.9679	0.9965	1.0320		1.1728
41.25	0.3794	0.7020	0.9732	0.9965	1.0352		1.1816
42.50	0.3897	0.7132	0.9768	0.9965	1.0384		1.1834
43.75	0.3999	0.7226	0.9821	1.0002	1.0416		1.1887
45.00	0.4085	0.7338	0.9839	1.0002	1.0432		1.1940
46.25	0.4170	0.7432	0.9875	1.0021	1.0464		1.1975
47.50	0.4290	0.7544			1.0479		1.2028
48.75	0.4375				1.0495		1.2098
50.00	0.4461				1.0527		1.2169
51.25	0.4529				1.0543		1.2222
52.50	0.4615				1.0575		1.2257
53.75	0.4700				1.0607		1.2328
55.00	0.4803				1.0639		1.2380

---

56.25	0.4888	1.0655	1.2398
57.50	0.4939	1.0687	1.2451
58.75	0.5025	1.0687	1.2504
60.02	0.5127	1.0719	1.2539
61.25	0.5213	1.0719	1.2610
62.50	0.5281	1.0751	1.2663
63.75	0.5349	1.0783	1.2716
65.00	0.5452	1.0799	1.2751
66.25	0.5503	1.0830	1.2804
67.50	0.5606	1.0862	1.2839
68.75	0.5640	1.0878	
70.00	0.5725	1.0894	
71.25	0.5777	1.0910	
72.50	0.5879	1.0942	
73.75	0.5931	1.0974	
75.00	0.5999	1.1006	
76.25	0.6067	1.1022	
77.50	0.6136	1.1038	
78.75	0.6187	1.1054	
80.00	0.6272		
81.25	0.6324		

---





## Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

### Efecto de temperatura

Razón molar  $Sb_2S_3 : CaO : C = 1 : 3 : 4$

t, min	$\Delta W/W_{teórico}$					
	T=675°C	T=700°C	T=725°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C
0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.67	0.0381	0.0548	0.0819	0.0993	0.4992	0.8201
3.33	0.0591	0.0913	0.1572	0.2712	0.8862	0.9411
5.00	0.0743	0.1311	0.2441	0.4627	0.9449	0.9718
6.67	0.0896	0.1643	0.3276	0.6187	0.9639	0.9863
8.33	0.1048	0.1991	0.4078	0.7481	0.9743	1.0026
10.00	0.1201	0.2290	0.4832	0.8420	0.9846	1.0134
11.67	0.1334	0.2655	0.5536	0.9005	0.9933	1.0242
13.33	0.1448	0.2953	0.6175	0.9289	1.0002	1.0333
15.00	0.1601	0.3269	0.6732	0.9484	1.0054	1.0459
16.67	0.1696	0.3567	0.7256	0.9590	1.0123	1.0531
18.33	0.1829	0.3899	0.7715	0.9626	1.0175	1.0640
20.00	0.1944	0.4181	0.8141	0.9714	1.0209	1.0712
21.67	0.2058	0.4497	0.8485	0.9750	1.0261	1.0802
23.33	0.2173	0.4779	0.8796	0.9785	1.0295	1.0893
25.00	0.2249	0.5044	0.9025	0.9785	1.0365	1.0983
26.67	0.2401	0.5310	0.9205	0.9838	1.0382	1.1055
28.33	0.2477	0.5575	0.9320	0.9856	1.0434	1.1127
30.00	0.2611	0.5824	0.9402	0.9891		1.1200
31.67	0.2725	0.6056	0.9500	0.9909		1.1272
33.33	0.2859	0.6289	0.9566	0.9945		1.1380
35.00	0.2954	0.6521	0.9598	0.9962		1.1435
36.67	0.3087	0.6720	0.9631	0.9998		1.1543
38.33	0.3163	0.6919	0.9680	1.0033		1.1597
40.00	0.3259	0.7118	0.9713	1.0069		1.1687
41.67	0.3373	0.7301	0.9729			1.1760
43.33	0.3507	0.7483	0.9762			1.1868
45.00	0.3602	0.7666	0.9779			1.1922
46.67	0.3716	0.7815	0.9811			1.2031
48.33	0.3811	0.7981				
50.00	0.3945	0.8130				
51.67	0.4021	0.8246				
53.33	0.4116	0.8412				
55.00	0.4269	0.8545				
56.67	0.4326	0.8678				
58.33	0.4440	0.8777				
60.00	0.4555	0.8910				
61.67	0.4612					
63.33	0.4745					
65.00	0.4860					
66.67	0.4936					
68.33	0.5012					
70.00	0.5107					
71.67	0.5203					
73.33	0.5279					

---

75.00	0.5355
76.67	0.5450
78.33	0.5546
80.00	0.5622
81.67	0.5698
83.33	0.5774
85.00	0.5870
86.67	0.5927

---



## Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

### Efecto del óxido de calcio

Temperatura 725°C

t,min	$\Delta W/W_{\text{teórico}}$		
	RM 1:3:3	RM 1:4:3	RM 1:4.5:3
0.00	0.0000	0.0000	0.0000
1.25	0.0516	0.0813	0.1075
2.50	0.0979	0.1626	0.1679
3.75	0.1548	0.2471	0.2418
5.00	0.2082	0.3414	0.3191
6.25	0.2633	0.4162	0.3964
7.50	0.3203	0.4845	0.4736
8.75	0.3754	0.5528	0.5408
10.00	0.4235	0.6113	0.6046
11.25	0.4715	0.6666	0.6718
12.50	0.5160	0.7186	0.7289
13.75	0.5587	0.7641	0.7692
15.00	0.5960	0.7999	0.8129
16.25	0.6334	0.8324	0.8498
17.50	0.6672	0.8584	0.8733
18.75	0.6975	0.8779	0.8968
20.00	0.7295	0.8942	0.9103
21.25	0.7579	0.9104	0.9237
22.50	0.7811	0.9137	0.9405
23.75	0.8078	0.9234	0.9405
25.00	0.8256	0.9332	0.9506
26.25	0.8469	0.9364	0.9573
27.50	0.8665	0.9397	0.9640
28.75	0.8825	0.9462	0.9674
30.00	0.9038	0.9559	0.9775
31.25	0.9145	0.9559	0.9808
32.50	0.9270	0.9624	0.9842
33.75	0.9359	0.9657	0.9943
35.00	0.9465	0.9657	0.9943
36.25	0.9519	0.9754	1.0010
37.50	0.9590	0.9787	1.0010
38.75	0.9643	0.9819	1.0043
40.00	0.9679		1.0077
41.25	0.9732		1.0144
42.50	0.9768		1.0178
43.75	0.9821		1.0211
45.00	0.9839		1.0245
46.25			1.0245

47.50	1.0245
48.75	1.0312
50.00	1.0346
51.25	1.0379
52.50	1.0446
53.75	1.0480
55.00	1.0480
56.25	1.0547
57.50	1.0547
58.75	1.0581
60.00	1.0614
61.25	1.0682
62.50	1.0682
63.75	1.0715
65.00	1.0749
66.25	1.0749

---



## Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

### Efecto del óxido de calcio

Temperatura 750°C

t, min	$\Delta W/W_{\text{teórico}}$		
	RM 1:3:3	RM 1:4:3	RM 1:4.5:3
0.00	0.0000	0.0000	0.0000
1.25	0.0644	0.1662	0.1150
2.50	0.1508	0.3657	0.2366
3.75	0.2758	0.5352	0.3911
5.00	0.3990	0.6749	0.5522
6.25	0.5093	0.7779	0.6869
7.50	0.6049	0.8378	0.7921
8.75	0.6821	0.8710	0.8479
10.00	0.7502	0.8910	0.8874
11.25	0.8053	0.9109	0.9038
12.50	0.8495	0.9209	0.9235
13.75	0.8862	0.9275	0.9334
15.00	0.9101	0.9342	0.9433
16.25	0.9285	0.9508	0.9498
17.50	0.9414	0.9541	0.9564
18.75	0.9506	0.9608	0.9630
20.00	0.9579	0.9708	0.9728
21.25	0.9635	0.9774	0.9794
22.50	0.9671	0.9807	0.9860
23.75	0.9726	0.9841	0.9926
25.00	0.9763	0.9940	0.9991
26.25	0.9800	1.0007	1.0057
27.50	0.9837		1.0057
28.75	0.9855		1.0123
30.00	0.9874		1.0156
31.25	0.9910		1.0221
32.50	0.9929		1.0221
33.75	0.9947		1.0320
35.00	0.9929		1.0320
36.25	0.9947		1.0386
37.50	0.9910		1.0419
38.75	0.9947		1.0517
40.00	0.9965		1.0484
41.25	0.9965		1.0550
42.50	0.9965		1.0583
43.75	1.0002		1.0616
45.00	1.0002		1.0649

46.25	1.0021	1.0681
47.50		1.0714
48.75		1.0780
50.00		1.0813
51.25		1.0912
52.50		1.0944
53.75		1.0944
55.00		1.0944
56.25		1.1043
57.50		1.1043
58.75		1.1109
60.00		1.1142
61.25		1.1142
62.50		1.1174

---



## Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

### Efecto del óxido del carbón

Temperatura 725°C

t,min	$\Delta W/W_{teórico}$			
	RM 1 : 3 : 0	RM 1 : 3 : 1.5	RM 1 : 3 : 3	RM 1 : 3 : 4
0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.25	0.0057	0.0294	0.0516	0.0702
2.50	0.0057	0.0658	0.0979	0.1160
3.75	0.0086	0.1063	0.1548	0.1764
5.00	0.0100	0.1469	0.2082	0.2385
6.25	0.0129	0.1903	0.2633	0.3022
7.50	0.0129	0.2267	0.3203	0.3643
8.75	0.0157	0.2645	0.3754	0.4264
10.00	0.0143	0.2994	0.4235	0.4819
11.25	0.0200	0.3302	0.4715	0.5375
12.50	0.0200	0.3610	0.5160	0.5865
13.75	0.0214	0.3876	0.5587	0.6371
15.00	0.0214	0.4142	0.5960	0.6796
16.25	0.0243	0.4380	0.6334	0.7188
17.50	0.0243	0.4562	0.6672	0.7564
18.75	0.0271	0.4786	0.6975	0.7907
20.00	0.0271	0.4967	0.7295	0.8234
21.25	0.0300	0.5149	0.7579	0.8511
22.50	0.0314	0.5317	0.7811	0.8756
23.75	0.0343	0.5457	0.8078	0.8985
25.00	0.0343	0.5625	0.8256	0.9165
26.25	0.0357	0.5751	0.8469	0.9312
27.50	0.0371	0.5877	0.8665	0.9443
28.75	0.0386	0.6017	0.8825	0.9524
30.00	0.0400	0.6129	0.9038	0.9606
31.25	0.0414	0.6269	0.9145	0.9671
32.50	0.0429	0.6367	0.9270	0.9704
33.75	0.0429	0.6479	0.9359	0.9753
35.00	0.0457	0.6591	0.9465	0.9786
36.25	0.0471	0.6689	0.9519	0.9818
37.50	0.0486	0.6786	0.9590	0.9867
38.75	0.0514	0.6884	0.9643	0.9867
40.00	0.0500	0.6982	0.9679	0.9900
41.25	0.0514	0.7052	0.9732	0.9900
42.50	0.0529	0.7136	0.9768	0.9933
43.75	0.0543	0.7234	0.9821	0.9965
45.00	0.0586	0.7276	0.9839	0.9982
46.25	0.0586	0.7388	0.9875	0.9998
47.50	0.0614	0.7472		1.0014
48.75	0.0629	0.7528		
50.00		0.7626		
51.25		0.7668		
52.50		0.7738		
53.75		0.7808		
55.00		0.7878		
56.25		0.7934		
57.50		0.8004		

## Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

### Efecto del óxido del carbón

Temperatura 750°C

t, min	$\Delta W/W_{\text{teórico}}$		
	RM 1 : 3 : 1.5	RM 1 : 3 : 3	RM 1 : 3 : 4
0.00	0.0000	0.0000	0.0000
1.25	0.0626	0.0644	0.0744
2.50	0.1529	0.1508	0.1754
3.75	0.2417	0.2758	0.3171
5.00	0.3174	0.3990	0.4623
6.25	0.3799	0.5093	0.5827
7.50	0.4338	0.6049	0.6872
8.75	0.4746	0.6821	0.7776
10.00	0.5110	0.7502	0.8467
11.25	0.5430	0.8053	0.8927
12.50	0.5721	0.8495	0.9228
13.75	0.5969	0.8862	0.9405
15.00	0.6187	0.9101	0.9529
16.25	0.6405	0.9285	0.9636
17.50	0.6595	0.9414	0.9671
18.75	0.6769	0.9506	0.9706
20.00	0.6929	0.9579	0.9777
21.25	0.7089	0.9634	0.9777
22.50	0.7220	0.9671	0.9813
23.75	0.7352	0.9726	0.9830
25.00	0.7468	0.9763	0.9866
26.25	0.7570	0.9800	0.9884
27.50	0.7686	0.9837	0.9919
28.75	0.7774	0.9855	0.9954
30.00	0.7876	0.9873	0.9954
31.25	0.7977	0.9910	0.9954
32.50	0.8050	0.9929	0.9990
33.75	0.8138	0.9947	1.0007
35.00	0.8210	0.9929	1.0007
36.25	0.8269	0.9947	1.0061
37.50	0.8341	0.9910	1.0096
38.75	0.8400	0.9947	1.0096
40.00	0.8458	0.9965	1.0131
41.25	0.8516	0.9965	
42.50	0.8574	0.9965	
43.75	0.8618	1.0002	
45.00	0.8662	1.0002	
46.25	0.8705	1.0021	
47.50	0.8734		
48.75	0.8793		
50.00	0.8822		
51.25	0.8865		
52.50	0.8895		
53.75	0.8909		
55.00	0.8953		



56.25	0.8996
57.50	0.9011
58.75	0.9040
60.00	0.9084
61.25	0.9098
62.50	0.9113

---



## Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

### Pruebas experimentales en ausencia de un reactivo

t, min	(Wo-W)/Wo			
	T=700°C RM 1 : 0 : 0	T=700°C RM 1 : 0 : 3	T=725°C RM 1 : 0 : 3	T=850°C RM 1 : 0 : 3
0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.15	0.0005	0.0008	0.0011	0.0021
2.45	0.0009	0.0013	0.0019	0.0039
3.74	0.0012	0.0017	0.0026	0.0062
5.04	0.0014	0.0022	0.0032	0.0078
6.19	0.0015	0.0025	0.0042	0.0098
7.49	0.0016	0.0029	0.0048	0.0116
8.78	0.0017	0.0032	0.0053	0.0129
9.94	0.0019	0.0037	0.0058	0.0148
11.23	0.0021	0.0041	0.0064	0.0163
12.53	0.0022	0.0045	0.0072	0.0179
13.68	0.0024	0.0049	0.0074	0.0195
14.98	0.0025	0.0049	0.0076	0.0212
16.27	0.0027	0.0056	0.0081	0.0226
17.42	0.0031	0.0060	0.0086	0.0242
18.72	0.0030	0.0065	0.0092	0.0257
20.02	0.0031	0.0065	0.0097	0.0273
21.17	0.0034	0.0070	0.0102	0.0288
22.46	0.0034	0.0075	0.0108	0.0306
23.76	0.0036	0.0078	0.0115	0.0319
24.91	0.0039	0.0081	0.0120	0.0335
26.21	0.0039	0.0084	0.0127	0.0352
27.50	0.0042	0.0089	0.0132	0.0369
28.66	0.0042	0.0092	0.0139	0.0382
29.95	0.0045	0.0095	0.0145	0.0399
31.25	0.0045	0.0099	0.0150	0.0413
32.40	0.0049	0.0105	0.0155	0.0431
33.70	0.0049	0.0107	0.0161	0.0446
34.99	0.0050	0.0111	0.0166	0.0464
36.29	0.0052	0.0115	0.0175	0.0478
37.44	0.0054	0.0119	0.0180	0.0496
38.74	0.0055	0.0122	0.0184	0.0511
40.03	0.0059	0.0127	0.0187	0.0526
41.18	0.0059	0.0130	0.0194	0.0540
42.48	0.0060	0.0134	0.0201	0.0560
43.78	0.0064	0.0137	0.0205	0.0573
44.93	0.0064	0.0142	0.0212	0.0589
46.22	0.0066	0.0145	0.0214	0.0604
47.52	0.0066	0.0148		0.0622
48.67	0.0069	0.0154		0.0636
49.97	0.0069	0.0154		0.0654
51.26	0.0070	0.0159		0.0670
52.42	0.0071	0.0164		0.0685
53.71	0.0072	0.0165		0.0701
55.01	0.0074	0.0170		
56.16	0.0075	0.0173		
57.46	0.0075	0.0180		

---

58.75	0.0077	0.0183
59.90	0.0079	0.0188
61.20	0.0080	0.0191
62.50	0.0084	0.0194
63.79	0.0084	0.0199
64.94	0.0085	0.0202
66.24	0.0087	0.0207
67.54	0.0087	0.0210
68.69	0.0087	0.0213
69.98	0.0091	0.0218
71.28	0.0095	0.0224
72.43	0.0095	0.0226
73.73	0.0096	0.0227

---



## Reducción de antimonita $Sb_2S_3$ en presencia de óxido de calcio y carbón

### Flujo de gas nitrógeno

Temperatura 600°C

t, min	(Wo-W)/Wo			
	Q <sub>N<sub>2</sub></sub>			
	23 ml/min	83 ml/min	480 ml/min	610 ml/min
0.00	0.0000	0.0000	-0.0007	0.0000
0.43	0.0254	0.0332	0.0350	0.0258
0.80	0.0436	0.0412	0.0440	0.0315
1.22	0.0485	0.0448	0.0493	0.0365
1.63	0.0519	0.0501	0.0487	0.0402
2.05	0.0565	0.0508	0.0530	0.0378
2.47	0.0594	0.0518	0.0553	0.0425
2.88	0.0594	0.0548	0.0553	0.0432
3.30	0.0618	0.0574	0.0587	0.0422
3.72	0.0614	0.0568	0.0553	0.0452
4.13	0.0618	0.0584	0.0607	0.0445
4.55	0.0647	0.0594	0.0597	0.0458
4.97	0.0641	0.0601	0.0630	0.0465
5.47	0.0664	0.0584	0.0607	0.0442
5.80	0.0684	0.0578	0.0557	0.0425
6.22	0.0694	0.0591	0.0590	0.0422
6.63	0.0707	0.0587	0.0603	0.0432
7.05	0.0723	0.0571	0.0617	0.0428
7.47	0.0736	0.0574	0.0633	0.0412
7.88	0.0753	0.0631	0.0623	0.0458
8.30	0.0766	0.0644	0.0627	0.0422
8.72	0.0786	0.0651	0.0617	0.0432
9.13	0.0789	0.0657	0.0610	0.0475
9.55	0.0799	0.0657	0.0623	0.0472
9.97	0.0803	0.0674	0.0620	0.0405
10.38	0.0826	0.0674	0.0623	0.0465
10.80	0.0822	0.0694	0.0627	0.0482
11.22	0.0822	0.0661	0.0630	0.0482
11.63	0.0826	0.0641	0.0637	0.0489
12.05	0.0842	0.0647	0.0650	0.0418
12.47	0.0832	0.0697	0.0637	0.0462
12.88	0.0872	0.0697	0.0637	0.0438
13.30	0.0888	0.0690	0.0623	0.0455
13.72	0.0895	0.0680	0.0630	0.0435
14.13	0.0908	0.0694	0.0620	0.0415
14.55	0.0902	0.0687	0.0630	0.0465
14.97	0.0935	0.0704	0.0633	0.0448
15.38	0.0945	0.0704	0.0620	0.0452
15.80	0.0961	0.0700	0.0627	0.0462
16.22	0.0948	0.0704	0.0630	0.0482
16.63	0.0981	0.0700	0.0637	0.0505
17.05	0.0945	0.0707	0.0650	0.0445
17.47	0.0961	0.0714	0.0640	0.0448
17.88	0.0994	0.0730	0.0650	0.0499

---

18.30	0.1014	0.0717	0.0650	0.0489
18.72	0.1037	0.0743	0.0653	0.0452
19.13	0.1047	0.0727	0.0623	0.0492
19.55	0.1054	0.0763	0.0643	0.0509
19.97	0.1090	0.0763	0.0617	0.0502
20.38	0.1090	0.0773	0.0640	0.0499
20.80	0.1103	0.0757	0.0653	0.0465
21.22		0.0783	0.0650	0.0512
21.63			0.0660	0.0519
22.05			0.0647	0.0515
22.47			0.0660	0.0505
22.88			0.0670	0.0502
23.30			0.0630	0.0489
23.72			0.0637	
24.15			0.0603	
24.55			0.0690	

---

Las tablas anteriores contienen la respectiva información con un resumen de 500 a 1000 datos adquiridos por el sistema PC – balanza – horno - muestra, debido a que la información es adquirida cada 5 s.

Por otra parte en las figuras de las pruebas los íconos solo son indicadores utilizados para distinción entre los resultados.

