

11. PEREZ A., ALFONSO: "Informe de la exploración detallada del yacimiento Las Llanadas-Arroyo Las Canteras", 1979.
12. PETROV, D.: "Informe preliminar de los resultados de la búsqueda e investigación geológica del yacimiento Las Llanadas", 1976.
13. Pszczólkowski, D. et al.: "Texto explicativo al mapa geológico a escala 1: 250 000 de la provincia de Pinar del Río". Archivo Instituto de Geología y Paleontología de la ACC, La Habana, 1975.

Nota: Todos los informes de proyectos o exploración geológicas que aparecen relacionados se encuentran en los archivos del Fondo Geológico de la Empresa de Geología de Pinar del Río.

CDU: 660.013.6:546.3 (729.16)

EQUILIBRIOS EN SOLUCIONES CARBONATO-AMONIACALES

RESUMEN

El análisis del equilibrio de las soluciones carbonato-amoniacaes, basado en los datos publicados sobre diferentes constantes demostró que en estas soluciones sus principales componentes son: el NH_3 libre (NH_4OH), el NH_4^+ y el HCO_3^- en forma de NH_4HCO_3 . La presencia de iones CO_3^{2-} en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ es despreciable, por lo cual la descripción de las reacciones químicas de la lixiviación de diferentes metales y compuestos con soluciones carbonato-amoniacaes debe representarse en forma de bicarbonato de amonio e hidróxido de amonio.

Ing. Antonio R. Chang Cardona
Instructor Graduado del ISMMMOa

Ing. María Dolores Heredia Kindelán
Instructor Graduado del ISMMMOa

Dr. C. Téc. Grigor Nicolaevich Dobrojetov
Profesor Titular de la Cátedra de Metales
Pesados y Nobles del Instituto de Minas de Leningrado

РАВНОВЕСИИ В АММИАЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

INTRODUCCION

Muchos autores durante largos años han descrito químicamente el proceso de lixiviación carbonato-amoniaca de los minerales oxidados de níquel, previamente reducidos, por ecuaciones moleculares, en las cuales afirman que la solución carbonato-amoniaca está compuesta por $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y NH_4OH . Sin embargo, desprecian la posibilidad de formación del bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) en el sistema.

El conocimiento exacto de los componentes de la solución lixiviante permite establecer el mecanismo correcto del proceso con las conocidas implicaciones tecnológicas. Para el caso del proceso de Nicaro es necesario esclarecer además el mecanismo real de interacción del oxígeno del aire con diferentes sustancias.

Los aspectos teóricos generales publicados hasta el presente, así como los datos que se ofrecen sobre las constantes de equilibrio, constantes de disociación de bases, ácidos y otros permiten demostrar fehacientemente la composición real de las soluciones carbonato-amoniacas puras.

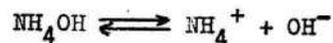
Резюме

Дан анализ состояния равновесий в аммиачно-карбонатных растворах, который основан на расчетах констант равновесий и РН различных реакций. Установлено, что основными компонентами растворов являются N_3 своб., (N_4OH), а также N_4^+ и HCO_3^- в виде диссоциированной соли NH_4HCO_3 . Присутствие CO_3^{2-} в виде (N_4) $_2\text{CO}_3$ незначительно.

Описание химических реакций при выщелачивании различных веществ аммиачно-карбонатными растворами должно выражаться с участием N_4OH и NH_4HCO_3 .

FUNDAMENTOS TEORICOS

En soluciones acuosas, la disociación del hidróxido de amonio está caracterizada por la reacción:



la cual responde a la constante de disociación de la base (K_b).

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (1)$$

cuyo valor aparente a 25 °C [4] es $K_b = 10^{-4,75}$.

Si en la solución no existen otras sales amoniacaes entonces $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ y a partir de la ecuación (1) puede obtenerse la expresión del pH:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (2)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log [\text{NH}_4\text{OH}]$$

donde:

$$\text{p}K_b = - \log K_b$$

$$\text{p}K_w = - \log K_w$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Si en la solución se encuentran otras sales de amonio, tales como $[\text{NH}_4^+] \neq [\text{OH}^-]$, la concentración de NH_4^+ es determinada por el contenido de la sal de amonio (NH_4A) bien disociada, donde A es el anión monovalente, por ejemplo, el HCO_3^- . En este caso las expresiones (1) y (2) toman otras formas:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{[\text{NH}_4\text{A}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{[\text{NH}_4\text{A}] \cdot K_w}{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{A}]}$$

$$= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{A}]} \quad (2.a)$$

donde:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HNH}_4^+]}, \text{ la cual responde a la reacción de la}$$

disociación ácida del ion de amonio:



Para calcular el pH por las expresiones (2) y (2.a) y los valores dados en la Tabla 1, es conveniente utilizar la actividad de las sustancias. En este caso, como en lo adelante, se utilizará la magnitud de la concentración, considerando que los valores de los coeficientes de actividad en algunos casos no se han publicado.

TABLA 1. Valores de pK_b y pK_a a diferentes temperaturas para el cálculo de las expresiones (2) y (2.a) según Bates R. G. [1].

| $^{\circ}C$ | pK_b | pK_a |
|-------------|--------|--------|
| 0 | 4,862 | 10,081 |
| 10 | 4,804 | 9,730 |
| 20 | 4,767 | 9,401 |
| 25 | 4,751 | 9,246 |
| 30 | 4,740 | 9,093 |
| 40 | 4,730 | 8,805 |
| 50 | 4,723 | 8,540 |

Para 25 $^{\circ}C$ y 1 M de NH_4OH se obtiene la curva representada en la Figura 1.

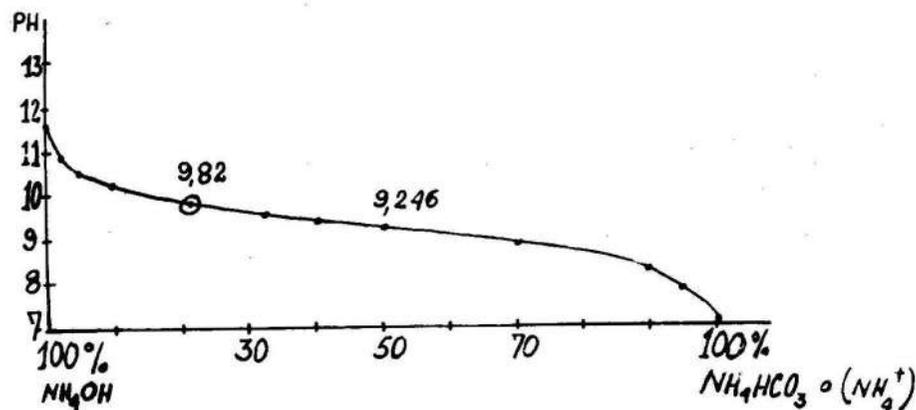


Fig. 1. Neutralización del hidróxido de amonio con ácido carbónico a 25 $^{\circ}C$ y $[NH_4OH] = 1 M$.

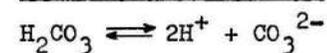
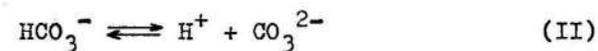
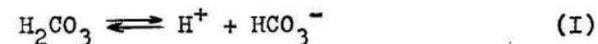
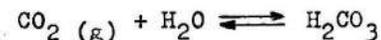
pH: 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13

100 %; 30; 50; 70; 100 % NH_4HCO_3 o $(NH_4^+) NH_4OH$

11,62; 9,82; 9,246

Tomando la composición del licor de la empresa "Comandante René Ramos Latour" a $[NH_3]$ libre = 3,024 M y $[NH_4^+] = 0,796 M$ por la ecuación (2.a) se obtiene un pH = 9,82, el cual responde en la Figura 1 a una composición aproximada de 80 % de NH_4OH y 20 % de NH_4^+ .

La disolución del CO_2 y la disociación del H_2CO_3 por las reacciones:



Las constantes de disociación y sus valores a 25 $^{\circ}C$ por [4]:

$$K_I = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} ; PK_I = 6,35$$

$$K_{II} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} ; PK_{II} = 10,33$$

Si en la solución $[HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}]$ están representadas por una sal amoniacal bien disociada, entonces:

$$K_I = \frac{[H^+][NH_4HCO_3]}{[H_2CO_3]}$$

$$pH = PK_I + \log \frac{[NH_4HCO_3]}{[H_2CO_3]} \quad (3)$$

análogamente para K_{II} :

$$pH = PK_{II} + \log \frac{[(NH_4)_2CO_3]}{[NH_4HCO_3]} \quad (4)$$

Si se realiza la titulación potenciométrica del H_2CO_3 con amoníaco, el cálculo aproximado de las dos ramas de la curva por las expresiones (3) y (4) y basado en los datos de la Tabla 2, se obtiene la Figura 2, la cual, al igual que la Figura 1, coincide con los aspectos teóricos [2].

TABLA 2. Valores de PK_I , PK_{II} y m_{CO_2} a diferentes temperaturas y $P = 101,325$ kPa (1 atm) para las reacciones (I) y (II) según [3, 5].

| T (°C) | m_{CO_2} (kPa·m ³ ·kmol ⁻¹) | PK_I | PK_{II} |
|--------|--|--------|-----------|
| 0 | 1 327 | 6,58 | 10,63 |
| 10 | 1 908 | 6,46 | 10,49 |
| 20 | 2 592 | 6,38 | 10,38 |
| 25 | 2 970 | 6,35 | 10,33 |
| 30 | 3 384 | 6,33 | 10,29 |
| 40 | 4 248 | 6,30 | 10,22 |
| 50 | 5 166 | 6,29 | 10,17 |

Como es conocido la $P_{CO_2} = m_{CO_2} [H_2CO_3]$, en las condiciones de 101,325 kPa y 25 °C:

$$[H_2CO_3] = \frac{P_{CO_2}}{m_{CO_2}} = \frac{101,325}{2 970} = 0,034 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Esta metódica de cálculo es esquemática, ya que está basada en la suposición de que la suma de $[H_2CO_3] + [NH_4HCO_3]$ o $[NH_4HCO_3] + [(NH_4)_2CO_3] = 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, lo que no responde a las condiciones prácticas ($P_{CO_2} = 2 970$ kPa) y como se muestra la $[H_2CO_3] \ll 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$. El proceso ocu-

re representativamente por la curva de líneas discontinuas.

Atendiendo al $pH = 9,82$, la proporción entre el bicarbonato de amonio y el carbonato de amonio por la curva de líneas continuas (ver Figura 2) es aproximadamente 20,4 % de $(NH_4)_2CO_3$ y 79,6 % de NH_4HCO_3 , la cual puede incrementarse a favor del bicarbonato de amonio cuando $[H_2CO_3] \ll 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$.

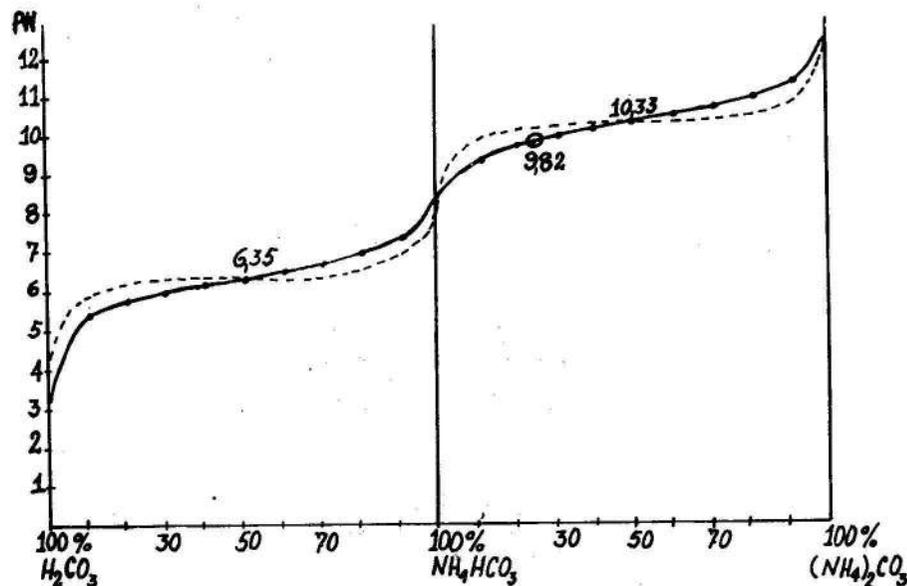


Fig. 2. Neutralización del ácido carbónico con amoníaco a 25 °C.

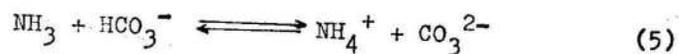
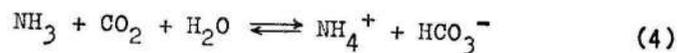
— $[H_2CO_3] = 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

- - - $[H_2CO_3] < 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

pH: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12
 100 % H_2CO_3 ; 30; 50; 70; 100 % NH_4HCO_3 ; 30; 50; 70;
 100 % $(NH_4)_2CO_3$
 6,35; 9,82; 10; 33

Por tanto, por las Figuras 1 y 2 se deduce que la composición del licor carbonato-amoniaco a 25 °C para el caso de la empresa "Comandante René Ramos Latour" tiene aproximadamente la siguiente composición: 80 % de NH₄OH; 16 % de NH₄HCO₃ y 4 % de (NH₄)₂CO₃.

El amoníaco y el dióxido de carbono en soluciones acuosas forman diferentes iones cuya forma de enlace en un compuesto dado la determina el tipo de anión. El proceso que ocurre puede representarse por las ecuaciones:



En correspondencia sus constantes de equilibrio:

$$K_4 = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6)$$

$$K_5 = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCO}_3^-]} \quad (7)$$

Transformando la expresión (6):

$$K_4 = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_I}{K_a} \quad (8)$$

Basados en los datos de las Tablas 1 y 2 puede calcularse K₄ por (8).

| T °C | K _I | K _a | K ₄ | |
|------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 0 | 10 ^{-6,58} | 10 ^{-10,081} | 10 ^{3,501} | 31,69·10 ² |
| 10 | 10 ^{-6,46} | 10 ^{-9,730} | 10 ^{3,27} | 18,62·10 ² |
| 20 | 10 ^{-6,38} | 10 ^{-9,401} | 10 ^{3,02} | 10,5·10 ² |
| 25 | 10 ^{-6,35} | 10 ^{-9,246} | 10 ^{2,90} | 7,95·10 ² |
| 30 | 10 ^{-6,33} | 10 ^{-9,093} | 10 ^{2,76} | 5,75·10 ² |
| 40 | 10 ^{-6,30} | 10 ^{-8,805} | 10 ^{2,51} | 3,24·10 ² |
| 50 | 10 ^{-6,29} | 10 ^{-8,54} | 10 ^{2,25} | 1,78·10 ² |

Los altos valores de la constante de equilibrio demuestran que la reacción (4) se desplaza completamente hacia la derecha.

Para la reacción (5) la constante de equilibrio se obtiene y calcula de forma análoga.

$$K_5 = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{II}}{K_a}$$

| T °C | K _{II} | K _a | K ₅ | |
|------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------|
| 0 | 10 ^{-10,63} | 10 ^{-10,081} | 10 ^{-0,549} | 0,282 |
| 10 | 10 ^{-10,49} | 10 ^{-9,730} | 10 ^{-0,760} | 0,173 |
| 20 | 10 ^{-10,38} | 10 ^{-9,401} | 10 ^{-0,98} | 0,105 |
| 25 | 10 ^{-10,33} | 10 ^{-9,246} | 10 ^{-1,08} | 0,083 |
| 30 | 10 ^{-10,29} | 10 ^{-9,093} | 10 ^{-1,20} | 0,063 |
| 40 | 10 ^{-10,22} | 10 ^{-8,805} | 10 ^{-1,41} | 0,039 |
| 50 | 10 ^{-10,17} | 10 ^{-8,540} | 10 ^{-1,63} | 0,023 |

En este caso, la reacción (5) se desplaza apreciablemente hacia la izquierda.

CONCLUSIONES

1. Los principales componentes de la solución serán: $\text{NH}_4\text{OH}(\text{NH}_3\text{libre})$, NH_4^+ y HCO_3^- en forma de una sal disociada de bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3). La presencia de iones de CO_3^{2-} en forma de carbonato de amonio es insignificante.
2. Para la composición del licor lixiviante de la Empresa "Comandante René Ramos Latour" estos componentes se encuentran en las siguientes correlaciones:

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]_{\text{lib}}} = \frac{0,796}{3,024} = 0,26$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_5}{[\text{NH}_4^+] : [\text{NH}_3]_{\text{lib}}} = \frac{K_5}{0,26}$$

REFERENCIAS

1. BATES, R. G. y G. D. PIRCHING: Journal American Chemistry Society, v. 72, no. 3, p. 1393, 1950.
2. GLASSTONE, S.: Tratado de Química Física. Ed. Revolucionaria, 4ta. ed. p. 901, 1976.
3. HARNED, H. and B. OWEN: Fisicheskaia Jimia Rastvorov Electrolitov. M., Izdaminlit, p. 628, 1952.
4. RABINOVICH, V. A. y YA. JAVIN Z.: Kratki Jimicheski Sprevochnik Izdanie 2^{oe}. L., Izd. Jimia. pp. 235-236, 1978.
5. RAMM V., M.: Absorzia Gazov. M., Jimia, 1966.

Nota aclaratoria sobre abreviaturas.

$[\text{NH}_3]_{\text{lib}}$ - amoniaco "libre"

CDU: 660.048:669.2 (729.1)

RECUPERACION DE COBRE DE LOS MINERALES COMPLEJOS POR LOS METODOS HIDROMETALURGICOS Y BACTERIOLOGICOS

RESUMEN

El artículo se refiere al método hidrometalúrgico y bacteriológico de beneficio de minerales cupríferos: oxidados y mezclados.

Se describe el fundamento químico y biológico de los métodos hidrometalúrgicos y bacteriológicos, la diferencia entre ellos, la aplicación que tienen en la práctica mundial y la experiencia en Bulgaria.

En Bulgaria, a partir de las menas pobres depositadas en escombreras, con contenido no mayor de 0,15-0,20 % de cobre, se obtiene cemento de cobre con una concentración de 75-80 % y una recuperación del cobre de 50-60 %.

Se recomiendan algunas direcciones concretas de la introducción más rápida de los métodos hidrometalúrgicos y bacteriológicos en escala industrial para las menas del yacimiento El Cobre.

REVISTA MINERIA Y GEOLOGIA, 2-84