

rro y níquel lo forman soluciones sólidas constituidas por hierro metálico y níquel tal y como se observa en la figura 4 para un contenido de 50 % Ni 50 % Fe, lo que con

firma la posibilidad de obtener un producto aleado, eliminando de esta forma el proceso de fusión, lo que resulta energéticamente más factible.

#### CONCLUSIONES

El producto de la reducción conjunta de óxidos de hierro y níquel lo forman soluciones sólidas de hierro y níquel, lo que significa que el proceso de reducción de dichos óxi-

dos y la difusión de los elementos reducidos ocurren paralelamente, formando soluciones sólidas de acuerdo con el diagrama hierro-níquel.

#### REFERENCIAS

Instrucción para la explotación del equipo "Steram" con el adaptador termo químico. Instituto de Acero y Aleaciones de Moscú. Moscú, 1973 (en ruso)

2. LIVSHITZ B. C. Y OTROS : Propiedades físicas de los metales y las aleaciones. Metalurgia, Moscú, 1980. (en ruso)

CDU 543.843:646.73:66-936 7(729.16)

## Consideraciones sobre la termodinámica del proceso de lixiviación carbonato-amoniaca 2da. parte

Ing. Antonio R. Chang C. , Ing. Mercedes Sosa M. , Instituto Superior Minero Metalúrgico

#### RESUMEN

En la segunda parte del trabajo se calculan los potenciales electroquímicos en dependencia de la concentración de  $\text{NH}_3$  libre para los amoniacatos con grupos de amoníaco coordinados correspondientes a la concentración de  $\text{NH}_3$  libre.

Las funciones gráficas obtenidas con la adición de la influencia del aumento de la concentración del  $\text{CO}_2$  en solución, permiten realizar las conclusiones importantes acerca del mecanismo de las reacciones y utilización del carácter fuertemente oxidante del sistema  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  en la práctica y selección de las condiciones óptimas para que se efectúen las reacciones electroquímicas deseadas.

En el trabajo se analizan 21 reacciones electroquímicas en forma molecular e iónica y se dan las vías para el análisis de otras posibles, valoradas por la magnitud de la f.e.m.

#### ABSTRACT

In the second part of this work the electrochemical potentials are estimated, depending on the concentration of free  $\text{NH}_3$  for ammoniacates with correlated ammonium groups corresponding to the concentration of free  $\text{NH}_3$ .

The graphical functions, obtained from the addition of the influence of an increase of  $\text{CO}_2$  concentration in solution, make possible reaching important conclusions about the mechanism of reactions, and the use of the highly-oxidizing character of the  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  system the practice and selection of optimal conditions under which desired electrochemical reactions may occur.

In this work 21 electrochemical reactions are also analyzed in the molecular, as well as, in the ionic-molecular way, and some analysis techniques are suggested for further possible reactions, assessed by f.e.m.

Si bien, la determinación de los potenciales electroquímicos standards permite establecer la posibilidad, dirección y condiciones de los procesos electroquímicos sin la necesidad de realizar experimentos [ 4 ] estos mismos objetivos pueden lograrse de una forma más precisa realizando un análisis del potencial electroquímico de las reacciones redox en dependencia de la concentración de NH<sub>3</sub> libre y de la concentración de CO<sub>2</sub>. Esta misma función elaborada gráficamente permite establecer el mecanismo de las reacciones termodinámicamente, y a la vez fundamenta el control del proceso de lixiviación carbonato-amoniaca por la medición de la f.e.m., que además puede ser empleado en el campo de la investigación y en la práctica para la optimización, perfeccionamiento y dirección del proceso.

En el presente trabajo se le da un tratamiento diferenciado al esquema de lixiviación analizado a partir de la obtención de los amoniacos puros (o la disolución de estas sales) presentes en la solución del esquema más real (de acuerdo con las posibilidades del conocimiento actual) fundamentado en el análisis del potencial electroquímico, considerando el grado de acomplejamiento del metal con el amoníaco libre. Estas dos posiciones permiten emplear los resultados en un campo más amplio del conocimiento.

A modo de completamiento del trabajo [ 2 ] el presente artículo tiene el objetivo de mostrar las reacciones en forma molecular e iónico-mo-

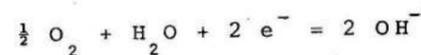
lecular como resultado del mecanismo de las reacciones y sus simplificaciones.

Al igual que en la primera parte, todos los cálculos se realizaron en las computadoras electrónicas NEC PC - 9 801 F .

#### DESARROLLO

Cálculo del potencial electroquímico para los amoniacos puros

Proceso de disolución del oxígeno en la solución partiendo de la conocida reacción:



Basado en la ecuación de Nerst y en las expresiones (10) y (14) de la primera parte, así como en la consideración de que la P<sub>0</sub> = 1 atm (0,101 MPa). Bajo las mismas condiciones realizadas en la Parte I, después de las simplificaciones requeridas se obtiene la siguiente expresión .

$$E_c = E^0 + 0,280 939 2 + \frac{R \cdot T}{F} \ln C_{CO_2} - \frac{R \cdot T}{F} \ln C_{NH_3} \quad (1)$$

De esta forma, recordando las expresiones (5), (6), (7) y (15) de la Parte I se puede analizar la dependencia de estos potenciales de la concentración de amoníaco libre y del CO<sub>2</sub> en los casos expresados por las ecuaciones (15) y (1, Parte II) para los amoniacos puros. A manera de ejemplo, en la tabla 1 se representan aquellos amoniacos que se consideran más estables en la solución carbonato amoniaca pa-

ra cada metal analizado. Es bueno aclarar que al potencial de reducción del hexa-amoniaco de Co<sup>3+</sup> hasta hexa-amoniaco de Co<sup>2+</sup> le corresponden los valores constantes que se ofrecieron en la Parte I (Tabla 4, proceso No. 40), al igual que el penta-amoniaco (proceso No. 42). Para el cálculo se toma como representativo del sistema el proceso No 41 para el potencial standard del sistema E<sup>0</sup> = 1,95 v, acorde con los resultados comparativos de la tabla 7 (Parte I).

Sobre la base de esta tabla se construyen las figuras 1 y 2.

Para la construcción de la figura 1 se considera posible la existencia en la solución carbonato-amoniaca de los iones complejos de Cu<sup>+</sup> con la posibilidad de ser oxidados hasta Cu<sup>2+</sup>. La concentración de CO<sub>2</sub> es de 0,795 mol.dm<sup>-3</sup> de acuerdo con la norma que debe tener el licor lixivante en la empresa "Cmdte René Ramos Latour" (35 g.dm<sup>-3</sup>)

En la figura 2 se muestra de una forma simplificada la misma dependencia para los hexamoniacos de Ni<sup>2+</sup> y Co<sup>2+</sup> a diferencia de la fig. 1 que se representan los penta-amoniacos. Además se muestra la influencia del aumento de la concentración del CO<sub>2</sub> en el licor hasta 1,5 mol.dm<sup>-3</sup> (66 g. dm<sup>-3</sup>) como ejemplo para el caso particular del sistema Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>

En la tabla 1 se representa esta misma influencia sobre el potencial del proceso de disolución del O<sub>2</sub>.

En la fig. 1 se observa que prácticamente todos los procesos anódi-

cos y catódicos son paralelos entre sí con excepción de los siguientes procesos anódicos Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>0</sup> para el diamoniaco; procesos catódicos: Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> para el diamoniaco y tetra-amoniaco.

Dicho paralelismo puede observarse mejor en la fig. 2, al igual que la influencia de la C<sub>CO2</sub> sobre el potencial del proceso Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> el diamoniaco, en comparación con la fig. 1 a pesar, de ser diferentes amoniacos de Co<sup>2+</sup>, de todas formas a concentraciones mayores que 2 mol.dm<sup>-3</sup> de amoníaco libre el potencial es más positivo que para el sistema Co<sup>2+</sup>/Co<sup>0</sup>.

Con el objetivo de realizar las conclusiones pertinentes en conjunto acerca del mecanismo de las reacciones se analizará el siguiente caso.

Cálculo del potencial electroquímico de acuerdo con el grado de acomplejamiento del metal

Al disolverse el metal en la solución amoniaca, la cantidad de grupos de amoníaco coordinados (q) se encuentran en equilibrio con el contenido de amoníaco libre en dicha solución, y puede ser determinada [ 1 ] por la expresión:

$$q = \frac{K_1 \cdot C_{NH_3} + 2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C_{NH_3}^2 + \dots + X \cdot K_1 \cdot K_2 \dots K_X}{1 + K_1 \cdot C_{NH_3} + K_1 \cdot K_2 \cdot C_{NH_3}^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \dots K_X} \cdot \frac{C_{NH_3}^X}{C_{NH_3}} \quad (2)$$

El cálculo de  $q$  para los diferentes cationes en dependencia de la concentración de amoníaco libre se muestra en la tabla 2. Los resultados de la computadora arrojan que para el  $\text{Co}^{3+}$ ;  $q = 6$ , para  $\text{Cu}^+$ ,  $q = 2$  para todas las concentraciones de amoníaco libre, y como se representa en la tabla 2 para el  $\text{Zn}^{2+}$  se puede considerar  $q = 4$ . Además para el  $\text{Fe}^{2+}$  se asume la existencia del tetra-amoniacato y el diamoniacato por la dificultad del cálculo de  $q$  al no existir datos cuando  $x = 3$ .

Para el cálculo de los valores del potencial electroquímico de los diferentes cationes en dependencia de las concentraciones de amoníaco libre se emplearon las expresiones (5), (6) (7), (15) correspondientes a la Parte I y la (1) del presente artículo. En las mismas se sustituyó  $x$  por  $q$  y por tanto en lugar de  $K_x$  se emplea  $K_q$ . Los resultados de este cálculo se representan en la tabla 3.

Basado en los datos de la tabla 3 y las consideraciones realizadas sobre los valores de  $q = x$  para cada catión, cuyos potenciales se encuentran en la tabla 1, se construye la fig. 3.

En esta fig. se muestra la influencia del aumento de la concentración del  $\text{CO}_2$  sobre el potencial del sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , y por tanto sobre el mecanismo de las reacciones en comparación con el esquema representado en la fig. 1 en la zona comprendida entre las líneas  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $x = 2$ ,  $C_{\text{CO}_2} = 0,795 \text{ mol.dm}^{-3}$ )

$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$  y  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $x = 2$ ,  $C_{\text{CO}_2} = 1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) y como límite superior comparativo el sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $x = 4$ ,  $C_{\text{CO}_2} = 0,795 \text{ mol.dm}^{-3}$ ).

#### Análisis de los resultados

Desde el punto de vista tecnológico las concentraciones de amoníaco libre recomendables son aproximadamente  $3 \text{ mol.dm}^{-3}$  o más, pero menores que  $5 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Por ejemplo, tomando una concentración de amoníaco libre igual a  $3 \text{ mol.dm}^{-3}$  y una  $C_{\text{CO}_2} = 0,795 \text{ mol.dm}^{-3}$ , se puede calcular la f.e.m. para las diferentes reacciones redox; en primer lugar con relación al sistema del oxígeno como cátodo y en segundo lugar con relación al sistema  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  en la misma función, teniendo en cuenta el convenio de signo seleccionado y por la conocida expresión  $E = E_c - E_a$ . Todos los procesos electródicos que se encuentren por debajo de cada proceso catódico antes mencionado, funcionarán como ánodos.

Para este cálculo es necesario ubicarse en la fig. 3 y los datos que se ofrecen en las tablas 1 y 3.

Aprovechando los resultados del trabajo [ 2 ] se escribirán las reacciones en forma molecular para el caso de los metales, y en forma iónico-molecular cuando los iones pasan de una valencia a otra. En presencia de oxígeno, el material lixiviado y los iones presentes en el licor del circuito de lixiviación tendrán la prioridad termodinámica representada en la tabla 4 por la

magnitud de la f.e.m. (E.V.). De acuerdo con los datos de esta última tabla, la oxidación de los metales a iones con el oxígeno en la solución carbonato-amoniacal según la fig. 3 y los datos de la tabla 1 ocurre consecutivamente del 1 al 9, cuando existen iones de cobre monovalente en el licor, continuando con la 11, por lo representado en la fig. 3.

La reacción con el número de orden 10 para el hexa-amoniacato puro de  $\text{Co}^{2+}$  (tabla 4, No. 40, Parte I) se incluyó para comparar la cercanía de los valores de la f.e.m. con relación al No. 11, siendo esta última químicamente más resistente a la oxidación sobre la base del trabajo [ 1 ].

De la misma forma ocurre con la reacción No. 12, la cual expresa la posibilidad de existencia en la solución del penta-amoniacato de  $\text{Co}^{3+}$  y su elevada resistencia a la oxidación en comparación a las No. 10 y 11.

Basado en este mismo trabajo [ 1 ] el esquema del sistema  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  en la fig. 3, puede variar en la realidad, debido a que si analizamos la expresión (6) Parte I, cuando  $q_{\text{Co}^{2+}} > q_{\text{Co}^{3+}}$  y  $q < 6$ , en este caso al aumentar la concentración de amoníaco el potencial electroquímico del sistema crece.

Es bueno recordar que en las soluciones amoniacales los metales se encuentran en forma de complejos del tipo  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_q \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-q}]^{z+}$ , donde  $n$  es el número de coordinación del metal, por lo que en las

tablas se representan las formas simplificadas de los diferentes iones complejos.

Es evidente, que el sistema  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  desempeña un papel importante como oxidante en el circuito de lixiviación, según se señaló en la primera parte. En la misma tabla 4 se muestran las posibles reacciones (13-21) y los valores de la f.e.m. correspondientes. El orden de las reacciones en ambos casos se mantiene en las tres figuras analizadas, por lo que es recomendable emplear su papel catalizador en el proceso de lixiviación con el objetivo de ahorrar energía en el proceso. Para lograr este objetivo se requiere optimizar la composición del licor lixivante por  $\text{NH}_3$  total y  $\text{CO}_2$  que conlleve al aumento de la extracción del cobalto. Al mismo tiempo se requiere oxidar una mayor cantidad de cobalto ( $\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ), lo que implica elevar el grado de utilización del oxígeno del aire en los turboaeradores mediante su reconstrucción.

Es interesante la influencia que ejerce el aumento de la concentración del  $\text{CO}_2$  sobre el potencial del sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Como puede observarse en la fig. 1; el potencial electroquímico para el diamoniacato de  $\text{Fe}^{2+}$  al oxidarse hasta  $\text{Fe}^{3+}$  en una solución carbonato-amoniacal con una concentración de  $\text{CO}_2$  igual a  $0,795 \text{ mol.dm}^{-3}$  es más negativo el potencial del sistema  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$  de cualquiera de los amoniacatos de  $\text{Co}^{2+}$  representados en las figs. 1, 2 y 3. Sin embargo al au-

mentar la concentración de  $\text{Co}_2$  hasta  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  el cobalto metálico toma prioridad de oxidación termodinámicamente, al ser más positivo el potencial del proceso electrodródico del  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (ver fig. 2 y 3), siendo la diferencia cada vez mayor al aumentar la concentración de amoníaco libre.

En el proceso de lixiviación carbonato-amoniaco, en cuyo licor existen iones de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  puede ser aprovechado su carácter oxidante, por el mismo análisis realizado con el sistema  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ .

De la misma forma por las figs. 1, 2 y 3 puede ser analizada la posibilidad de cementación de los iones de níquel, cobalto y cobre, con el hierro u otro metal presente en el material a lixiviar. En general las funciones representadas en estas figuras permiten valorar el mecanismo de las reacciones en un sistema de lixiviación carbonato-amoniaco, determinado en las condiciones de realización del proceso.

Si se compara la tabla 8 (Parte I), incluyendo el análisis realizado al respecto, con la tabla 4 del presente artículo se notan diferencias sustanciales debido a que el potencial del proceso  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e^- = \text{Fe}^{3+} + 4 \text{NH}_3$  se hace más positivo al aumentar la concentración del amoníaco libre en condiciones tecnológicas, y es aun más positivo si se eleva la concentración del  $\text{CO}_2$ . Esto provoca un reordenamiento en los lugares del 3 - 7 de la tabla 4 en comparación con la tabla 8.

Las funciones analizadas constitu-

yen las fundamentaciones del control del proceso de lixiviación carbonato-amoniaco a través de la medición de la f.e.m. en diferentes secciones del circuito de lixiviación [ 6 ]. También en el trabajo Algunas observaciones sobre las características de la tostación, lixiviación y lavado del mineral laterítico de GREENVALE [ 7 ] se trata esta problemática, en ambos casos lo relacionan con la aereación en su utilidad práctica. Subestimándose sus amplias posibilidades.

A pesar de que el control del proceso de lixiviación carbonato-amoniaco a través de la medición de la f.e.m. es en la actualidad el método más avanzado para regular los parámetros de operación, en la práctica industrial, el mismo puede ser explotado con mayor fuerza para la optimización y perfeccionamiento del proceso en general, en la medida que el hombre sea capaz de crear sistemas de medición más exactos y duraderos que permitan definir con la suficiente rapidez el comienzo y el fin de cada uno de los procesos electroquímicos que ocurren, a la vez que se profundice en el estudio de los potenciales electroquímicos de las diversas reacciones redox y de los factores que influyen sobre éstos.

El análisis sobre la prioridad termodinámica de las reacciones no debe sobrevalorarse, ya que la solución final sobre la posibilidad de que ocurra la reacción en una dirección dada en determinadas condiciones y en el orden requerido puede confirmarse después del estudio cinético

La cercanía de los potenciales electroquímicos en la región comprendida entre el  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $x = 2$ ) requiere de la valoración de las concentraciones por la ecuación de Nerst en cada sistema en particular, ya que a pe-

sar de las pequeñas variaciones del potencial en un sentido o en otro, esto se encuentra en correspondencia con las variaciones de los potenciales electroquímicos en el orden de las centésimas cuando  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_q]^{z+} \neq 1$ .

## CONCLUSIONES

Los procesos electroquímicos que son paralelos entre sí demuestran que sus f.e.m. (E) no dependen de las concentraciones de  $\text{NH}_3$  libre.

Se demuestra la posibilidad, dirección y condiciones de las reacciones redox que ocurren en el proceso de lixiviación carbonato-amoniaco, lo cual puede ser empleado en diferentes sistemas.

El aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en el licor carbonato-amoniaco

favorece la oxidación del cobalto metálico prioritariamente, mientras mayor es la concentración de  $\text{NH}_3$  libre con relación a la oxidación del diamoniaco de  $\text{Fe}^{2+}$  hasta  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

En el conocimiento del papel que desempeñan los metales e iones en el proceso de lixiviación, y en particular el fuerte carácter oxidante del sistema  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  dicta la necesidad de perfeccionar el equipamiento acorde con las soluciones tecnológicas requeridas para su utilización práctica.

## REFERENCIAS

- 1- BORBAT V., F y Y. LEZH I. : Nuevos procesos en la metalurgia del Ni y el Co. Moscú, Edit. Metalurgia, 1976 (En ruso)
- 2- CHANG CARDONA, A. y OTROS : "Equilibrios en soluciones carbonato-amoniacoales" en revista Minería y Geología No. 2, 1984.
- 3- DOBOS, D. : Constantes electroquímicas. Manual para electroquímicos. Moscú, Edit. Mir, 1980 (En ruso)
- 4- DOBROJOTOV G., N. : "Cálculos hidrometalúrgicos". Material didáctico del I.M.L. Leningrado, 1980 (En ruso)
- 5- LURIE Y., Y. : Manual de química analítica. 5<sup>ta</sup> edic. Moscú, Jimia, 1979 (En ruso)
- 6- REID J., R. : "Algunas observaciones sobre las características de la tostación, lixiviación y lavado del mineral laterítico de Greenvale". Boletín Técnico Informativo del MINBAS, Níquel No. 1 1984.
- 7- SERRANO MARTHA y OTROS : "Estudio sobre el control del proceso carbonato-amoniaco con mediciones por potenciales redox" en revista La minería en Cuba, Vol 4. 1978

TABLA 1 VALORES DEL POTENCIAL ELECTROQUIMICO EN DEPENDENCIA DE LA CONCENTRACION DE AMONIACO LIBRE PARA LOS AMONIACATOS PUROS

N/O	$E_{2V}^0$	PROCESO ELECTRODICO	$C_{NH_3}$ mol·dm <sup>-3</sup>	Ln ( $C_{NH_3}$ )	$E_a$	$\delta$ v	$E_c$
1	2	3	4	5		6	
<u>PROCESOS ANODICOS</u>							
1	- 0,25	$Ni(NH_3)_5^{2+} + 2 e^- = Ni^0 + 5 NH_3$	1	0		-0,489 6	
			2	0,693 1		-0,534 1	
			3	1,098 6		-0,560 2	
			4	1,386 3		-0,578 6	
			5	1,609 4		-0,593 0	
2	- 0,25	$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2 e^- = Ni^0 + 6 NH_3$	1	0		-0,486 9	
			2	0,693 1		-0,540 4	
			3	1,098 6		-0,571 6	
			4	1,386 3		-0,593 8	
			5	1,609 4		-0,611 0	
3	- 0,277	$Ni(NH_3)_5^{2+} + 2 e^- = Co^0 + 5 NH_3$	1	0		-0,428 7	
			2	0,693 1		-0,473 3	
			3	1,098 6		-0,499 3	
			4	1,386 3		-0,517 8	
			5	1,609 4		-0,532 1	
4	- 0,227	$Co(NH_3)_6^{2+} + 2 e^- = Co^0 + 6 NH_3$	1	0		-0,406 8	
			2	0,693 1		-0,460 3	
			3	1,098 6		-0,491 5	
			4	1,386 3		-0,513 7	
			5	1,609 4		-0,530 9	

48

CONTINUACION TABLA 1

1	2	3	4	5	6		
5	- 0,44	$Fe(NH_3)_2^{2+} + 2 e^- = Fe^0 + 2 NH_3$	1	0	-0,505 1		
			2	0,693 1	-0,522 9		
			3	1,098 6	-0,533 3		
			4	1,386 3	-0,540 7		
			5	1,609 4	-0,546 4		
6	- 0,44	$Fe(NH_3)_4^{2+} + 2 e^- = Fe^0 + 4 NH_3$	1	0	-0,549 4		
			2	0,693 1	-0,585 1		
			3	1,098 6	-0,605 9		
			4	1,386 3	-0,620 7		
			5	1,609 4	-0,632 1		
7	- 0,52	$Cu(NH_3)_2^+ + e^- = Cu^0 + 2 NH_3$	1	0	-0,122 5		
			2	0,693 1	-0,158 1		
			3	1,098 6	-0,178 9		
			4	1,386 3	-0,193 7		
			5	1,609 4	-0,205 2		
8	0,34	$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Cu^0 + 4 NH_3$	1	0	-0,015 8		
			2	0,693 1	-0,051 5		
			3	1,098 6	-0,072 3		
			4	1,386 3	-0,087 1		
			5	1,609 4	-0,098 5		
9	-0,763	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2 e^- = Zn^0 + 4 NH_3$	1	0	-1,020 3		
			2	0,693 1	-1,056 0		
			3	1,098 6	-1,076 8		
			4	1,386 3	-1,091 6		
			5	1,609 4	-1,103 0		
<u>PROCESOS CATODICOS</u>							
10	4,95	$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- = Co(NH_3)_5^{2+} + NH_3$	1	0	0,170 5		
			2	0,693 1	0,152 7		
			3	1,098 6	0,142 3		
			4	1,386 3	0,134 9		
			5	1,609 4	0,129 1		

49

1	2	3	4	5	6
11	0,159	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e^- = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{3+} + 2 \text{NH}_3$	1 2 3 4 5	0 0,693 1 1,098 6 1,386 3 1,609 4	0,089 8 0,054 2 0,033 3 0,018 5 0,007 1
12	0,771	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{NH}_3 + e^- = \text{Fe}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ $C_{\text{CO}_2} = 0,795 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1 2 3 4 5	0 0,693 1 1,098 6 1,386 3 1,609 4	- 0,487 1 0,504 9 0,515 3 0,522 7 0,528 4
13	0,771	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{NH}_3 + e^- = \text{Fe}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ $C_{\text{CO}_2} = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1 2 3 4 5	0 0,693 1 1,098 6 1,386 3 1,609 7	- 0,438 1 0,455 9 0,466 4 0,473 7 0,479 5
14	0,771	$\text{Fe}^{3+} + 4 \text{NH}_3 + e^- = \text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $C_{\text{CO}_2} = 0,795 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1 2 3 4 5	0 0,693 1 1,098 6 1,386 3 1,609 4	- 0,398 3 0,380 5 0,370 1 0,362 7 0,357 0
15	0,401	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- = 2 \text{OH}^-$ $C_{\text{CO}_2} = 0,795 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1 2 3 4 5	0 0,693 1 1,098 6 1,386 3 1,609 4	0,676 0 0,568 2 0,647 8 0,640 4 0,634 7
16	0,401	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- = 2 \text{OH}^-$ $C_{\text{CO}_2} = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1 2 3 4 5	0 0,693 1 1,098 6 1,386 3 1,609 4	0,692 4 0,674 5 0,664 1 0,656 7 0,651 0

TABLA 2 VALORES DE LA CANTIDAD DE AMONIACO COORDINADO (q) Y SUS CONSTANTES DE ESTABILIDAD ( $K_q$ ) EN DEPENDENCIA DE LA CONCENTRACION DE AMONIACO LIBRE

TIPO DE CATION ( $\text{Me}^{z+}$ )	$C_{\text{NH}_3}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	CANTIDAD DE $\text{NH}_3$ ENLAZADO CON EL CATION (q)	CONSTANTE DE ESTABILIDAD CORRESPONDIENTE ( $K_q$ )
1	2	3	4
$\text{Zn}^{2+}$	1	3,989 05	$4,957 78 \cdot 10^8$
	2	3,994 52	$4,984 71 \cdot 10^8$
	3	3,996 35	$4,993 76 \cdot 10^8$
	4	3,997 26	$4,998 28 \cdot 10^8$
	5	3,997 8	$5,001 \cdot 10^8$
$\text{Co}^{2+}$	1	4,489 9	126 017
	2	4,902 7	133 202
	3	5,112 2	122 515
	4	5,247 2	107 620
	5	5,343 7	969 67
$\text{Cu}^{2+}$	1	4,191 6	$9,177 7 \cdot 10^{11}$
	2	4,332 9	$8,044 0 \cdot 10^{11}$
	3	4,432 8	$7,242 8 \cdot 10^{11}$
	4	4,508	$6,639 2 \cdot 10^{11}$
	5	4,567 0	$6,165 7 \cdot 10^{11}$
$\text{Ni}^{2+}$	1	5,259 7	$1,197 7 \cdot 10^8$
	2	5,545 2	$1,130 4 \cdot 10^8$
	3	5,669 5	$1,101 2 \cdot 10^8$
	4	5,740 0	$1,084 6 \cdot 10^8$
	5	5,785 6	$1,073 8 \cdot 10^8$

TABLA 3 VALORES DEL POTENCIAL ELECTROQUIMICO DE DIFERENTES COMPLEJOS AMONIACALES EN DEPENDENCIA DE LA CONCENTRACION DE NH<sub>3</sub> LIBRE CONSIDERANDO EL GRADO DE ACOMPLEJAMIENTO (q)

$E^0$ v	PROCESO ELECTRODICO	$C_{NH_3}$ mol.dm <sup>-3</sup>	$\ln(C_{NH_3})$	$E_a$ $\delta$ $E_c$ v
1	2	3	4	5
<u>PROCESOS ANODICOS</u>				
-0,25	$Ni(NH_3)_q^{2+} + 2 e^- = Ni^0 + q NH_3$	1	0	- 0,488 9
		2	0,639 1	- 0,537 6
		3	1,098 6	- 0,567 9
		4	1,386 3	- 0,589 9
		5	1,609 4	- 0,607 2
-0,277	$Co(NH_3)_q^{2+} + 2 e^- = Co^0 + q NH_3$	1	0	- 0,427 9
		2	0,693 1	- 0,472 2
		3	1,098 6	- 0,499 6
		4	1,386 3	- 0,519 3
		5	1,609 4	- 0,535 0
-0,763	$Zn(NH_3)_q^{2+} + 2 e^- = Zn^0 + q NH_3$	1	0	- 1,020 2
		2	0,693 1	- 1,055 8
		3	1,098 6	- 1,076 7
		4	1,386 3	- 1,091 5
		5	1,609 4	- 1,103 0

CONTINUACION TABLA 3

1	2	3	4	5
- 0,34	$Cu(NH_3)_q^{2+} + 2 e^- = Cu^0 + q NH_3$	1	0	- 0,013 8
		2	0,693 1	- 0,050 7
		3	1,098 6	- 0,073 4
		4	1,386 3	- 0,090 0
		5	1,609 4	- 0,103 2
<u>PROCESOS CATODICOS</u>				
1,95	$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- = Co(NH_3)_q^{2+} + (6 - q) NH_3$	1	0	0,168 7
		2	0,693 1	0,150 6
		3	1,098 6	0,143 0
		4	1,386 3	0,137 9
		5	1,609 4	0,134 9
1,95	$Co(NH_3)_5^{3+} + e^- = Co(NH_3)_q^{2+} + (5 - q) NH_3$	1	0	0,429 6
		2	0,693 1	0,429 3
		3	1,098 6	0,432 1
		4	1,386 3	0,434 4
		5	1,609 4	0,437 1
1,159	$Cu(NH_3)_q^{2+} + e^- = Cu(NH_3)_q^{2+} + (q - 2) NH_3$	1	0	0,093 8
		2	0,693 1	0,055 6
		3	1,098 6	0,031 2
		4	1,386 3	0,012 7
		5	1,609 4	- 0,002 2

TABLA 4 VALORES DE LA f.e.m. PARA LAS POSIBLES REACCIONES QUE OCURREN EN EL PROCESO DE LIXIVIACION CARBONATO-AMONICAL PARA UNA  $C_{NH_3} = 3 \text{ mol.dm}^{-3}$  Y  $C_{CO_2} = 0,795 \text{ mol.dm}^{-3}$  CONSIDERANDO EN GRADO DE ACOM-  
PLEJAMIENTO Y ALGUNOS AMONIACATOS PUROS

N/O	REACCIONES	E, V
1	2	3
<u>CON RELACION AL OXIGENO DISUELTO</u>		
1	$Zn^0 + 4 NH_3 + \frac{1}{2} O_2 + NH_4 HCO_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4] CO_3 + NH_4 OH$	1,724 5
2	$Fe^0 + 4 NH_3 + \frac{1}{2} O_2 + NH_4 HCO_3 \rightarrow [Fe(NH_3)_4] CO_3 + NH_4 OH$	1,253 7
3	$Ni^0 + 5,67 NH_3 + \frac{1}{2} O_2 + NH_4 HCO_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_{5,67}] CO_3 + NH_4 OH$	1,224 4
4	$Fe^0 + 2 NH_3 + \frac{1}{2} O_2 + NH_4 HCO_3 \rightarrow [Fe(NH_3)_2] CO_3 + NH_4 OH$	1,181 1
5	$Fe(NH_3)_2^{2+} + \frac{3}{4} O_2 + \frac{3}{2} H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2 NH_3$	1,163 1
6	$Co^0 + 5,11 NH_3 + \frac{1}{2} O_2 + NH_4 HCO_3 \rightarrow [Co(NH_3)_{5,11}] CO_3 + NH_4 OH$	1,147 5
7	$[Fe(NH_3)_4]^{2+} + \frac{3}{4} O_2 + \frac{3}{2} H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 4 NH_3$	1,017 9
8	$Cu^0 + 4,43 NH_3 + \frac{1}{2} O_2 + NH_4 HCO_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_{4,43}] CO_3 + NH_4 OH$	0,721 2
9	$2 [Cu(NH_3)_6]^{2+} + 4,86 NH_3 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_{4,43}]^{2+} + 2 OH^-$	0,616 6
10	$2 [Co(NH_3)_6]^{2+} + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow 2 [Co(NH_3)_5]^{3+} + 2 OH^-$	0,521 1
11	$2 [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + 1,78 NH_3 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow 2 [Co(NH_3)_6]^{3+} + 2 OH^-$	0,504 8
12	$2 [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5]^{3+} + 0,22 NH_3 + 2 OH^-$	0,215 7

54

CONTINUACION TABLA 4

1	2	3
<u>CON RELACION AL SISTEMA <math>Co^{3+}/Co^{2+}</math></u>		
13	$2 [Co(NH_3)_6]^{3+} + Zn^0 + 2,22 NH_3 \rightarrow 2 [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	1,219 7
14	$2 [Co(NH_3)_6]^{3+} + Fe^0 + 2,22 NH_3 \rightarrow 2 [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + [Fe(NH_3)_4]^{2+}$	0,748 9
15	$2 [Co(NH_3)_6]^{3+} + Ni^0 + 3,89 NH_3 \rightarrow 2 [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + [Ni(NH_3)_{5,67}]^{2+}$	0,719 6
16	$2 [Co(NH_3)_6]^{3+} + Fe^0 + 0,12 NH_3 \rightarrow 2 [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + [Fe(NH_3)_2]^{2+}$	0,676 3
17	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Fe(NH_3)_2]^{2+} + 3 OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + Fe(OH)_3 + 2,89 NH_3$	0,658 3
18	$2 [Co(NH_3)_6]^{3+} + Co^0 + 3,33 NH_3 \rightarrow 3 [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+}$	0,642 7
19	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Fe(NH_3)_4]^{2+} + 3 OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + Fe(OH)_3 + 4,89 NH_3$	0,513 1
20	$2 [Co(NH_3)_6]^{3+} + Cu^0 + 2,65 NH_3 \rightarrow 2 [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + [Cu(NH_3)_{4,43}]^{2+}$	0,216 4
21	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Cu(NH_3)_2]^+ + 1,54 NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_{5,11}]^{2+} + [Cu(NH_3)_{4,43}]^{2+}$	0,111 8

55

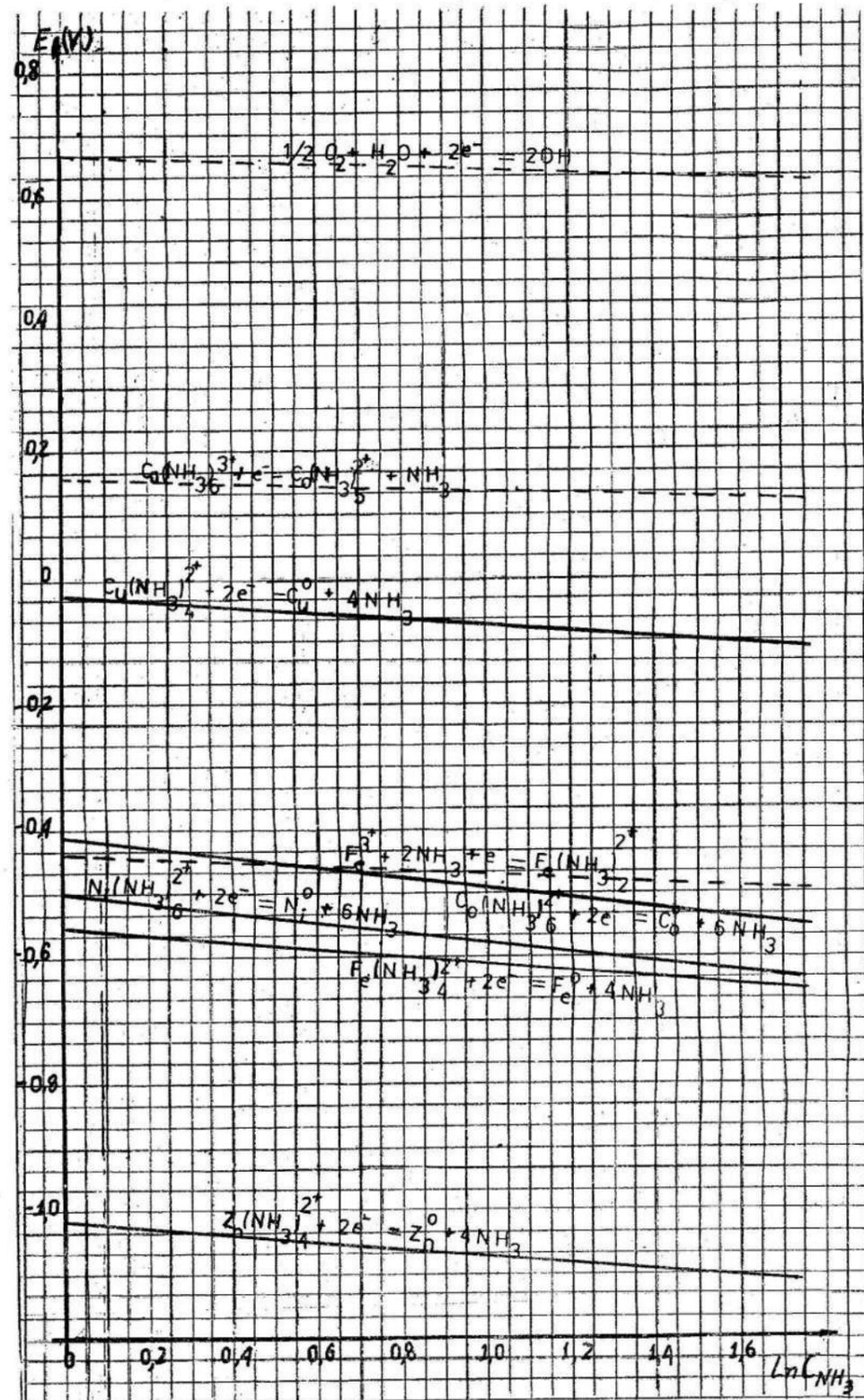


Fig. 1 Dependencias del potencial electroquímico de los amoniacatos puros de la concentración de  $NH_3$  libre en soluciones carbonato-amoniacales con una  $C_{CO_2} = 0,795 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $298,15 \text{ K}$  y  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$  ( $0,101 \text{ MPa}$ )

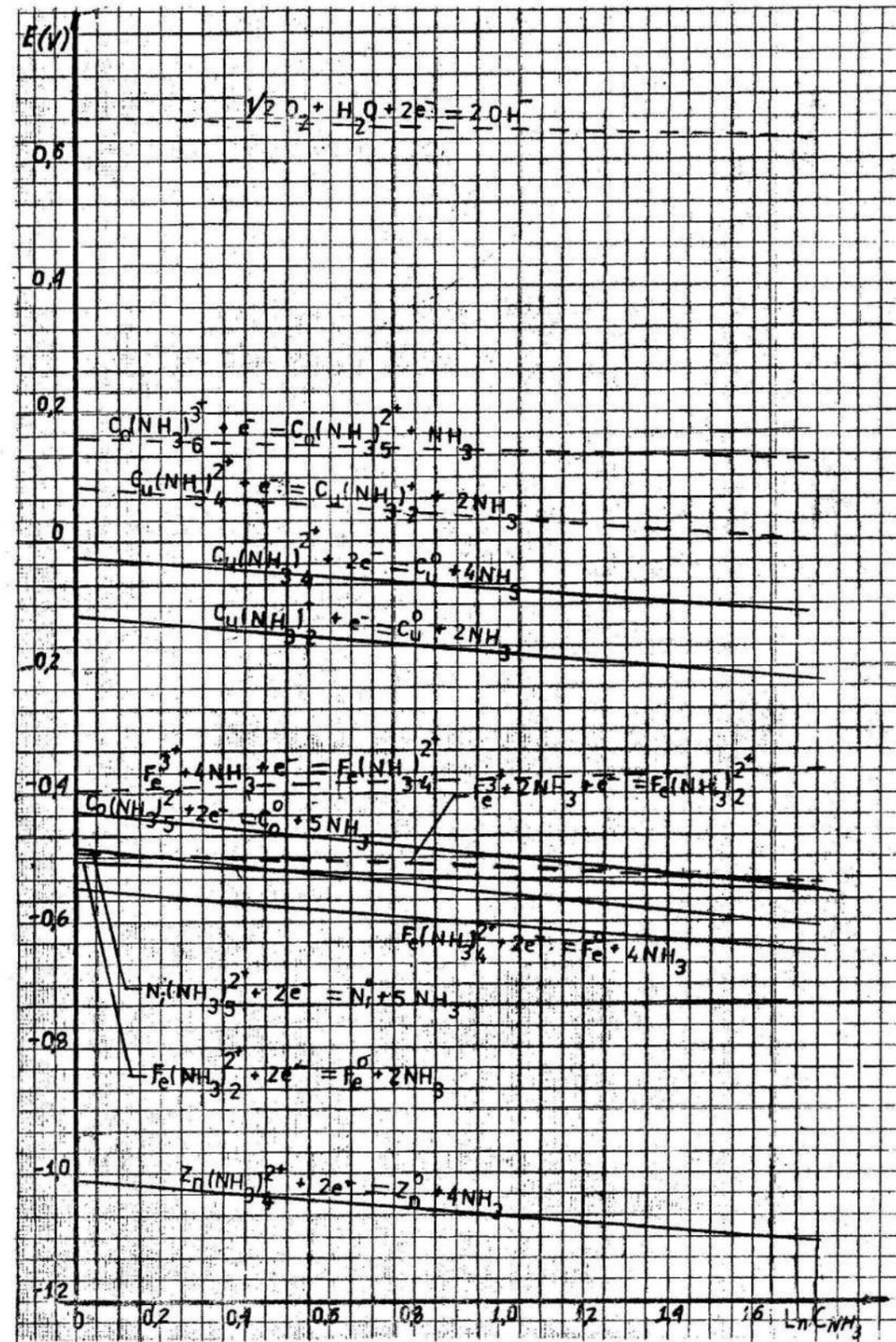


Fig. 2 Dependencia del potencial electroquímico de la concentración de  $NH_3$  libre para los amoniacatos en soluciones carbonato-amoniacales con una  $C_{CO_2} = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  .  $P_{O_2} = 0,101 \text{ MPa}$  a  $298,15 \text{ K}$  .

CDU : 532. 58: 66.021.3

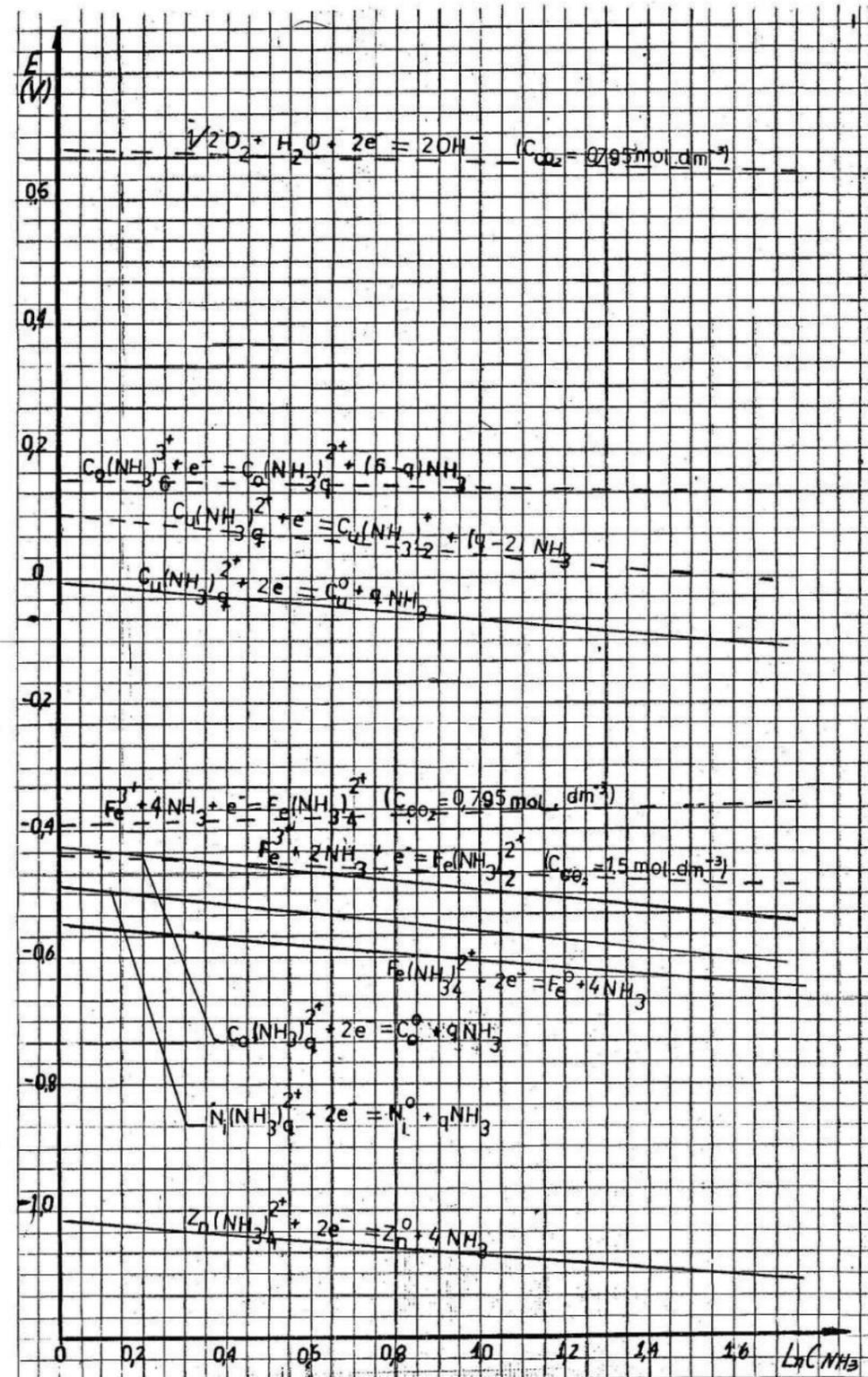


Fig. 3 Dependencia del potencial electroquímico de la concentración de  $\text{NH}_3$  libre de acuerdo a la cantidad de grupos de amoniacos coordinados (q) a 298,15 K y  $P_{\text{O}_2} = 0,101 \text{ MPa}$ .

## Estudio de las características hidrodinámicas y de transferencia de masa de los cuerpos de contacto cónicos-alados

Ing. Angel Pérez R., Instituto Superior Minero Metalurgico, Ing. Mario Marro B., Empresa Comandante Pedro Sotto Alba

### RESUMEN

En el presente trabajo fueron realizadas las investigaciones correspondientes para determinar las características hidrodinámicas y de transferencia de masa de los cuerpos de contacto cónicos-alados (CCCA), con el objetivo de definir su posible utilización en la intensificación de procesos que transcurren en torres de absorción.

Fue estudiada la dependencia existente entre la resistencia hidrodinámica de los CCCA, la velocidad del gas, la altura estática de la capa y la densidad de reflujo.

Los resultados obtenidos sirvieron de base para la comparación de los CCCA con otros tipos de cuerpos de contacto, llegándose a la conclusión de que los mismos pueden ser utilizados en instalaciones donde sea necesaria la eliminación de sustancias tóxicas en desechos gaseosos de fábricas metalúrgicas, con la finalidad de evitar la contaminación ambiental.

### ABSTRACT

This work deals with investigations carried out to determine the hydrodynamic and mass transfer characteristics of winged conical contact bodies (W.C.C.B.) with the purpose of deciding its possible use in the intensification of processes occurring in absorption columns.

As part of work, it was studied the interdependence existing among the hydrodynamic resistance of W.C.C.B., the gas speed, the static height of the contact layer and the reflux density.

The results obtained served as a basis for comparing the W.C.C.B. with other kinds of contact bodies, thus arriving to the conclusion that they can prevent environmental pollution by using them in metallurgical plants where it is necessary to eliminate toxic substances from gaseous wastes.