

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERIA

QUIMICA Y MANUFACTURERA



**OBTENCION DE SALES DE NICKEL PARA LA INDUSTRIA
DE GALVANOTEGNIA, A PARTIR DEL CATALIZADOR
DEGRADADO DE NICKEL EMPLEADO EN LA
HIDROGENACION DE ACEITES COMESTIBLES**

T E S I S

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO**

UBALDO APAZA HUANGAPAZA

Lima . Perú

1981

UNIVERSIDAD NACIONAL DE
INGENIERIA

"OBTENCION DE SALES DE NICKEL PARA LA INDUSTRIA DE GALVA
NOTEGNIA, A PARTIR DEL CATALIZADOR DEGRADADO DE NICKEL-
EMPLEADO EN LA HIDROGENACION DE ACEITES COMESTIBLES "

TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL
DE INGENIERO QUIMICO.

UBALDO APAZA HUANCAPAZA

PROGRAMA ACADEMICO DE INGENIERIA
QUIMICA Y MANUFACTURERA

LIMA PERU

1981

De una manera muy especial, dedico este modesto trabajo a mis queridos progenitores y hermanos, por la confianza y fé que depositarón en mi persona.

EL AUTOR

I N D I C E

- 1.- INTRODUCCION.
- 2.- CONCLUSIONES.
 - 2.1.- GENERALES
 - 2.2.- DE LA MATERIA PRIMA
 - 2.2.1.- COMPUESTOS ORGANOMETALICOS.
 - 2.2.2.- CARACTERISTICAS.
 - 2.3.- PRODUCCION DE LA MATERIA PRIMA
 - 2.4.- DEL CONSUMO DEL PRODUCTO EN EL MERCADO NACIONAL.
 - 2.5.- ESPECIFICACIONES TECNICAS DEL PRODUCTO FINAL: NORMAS INTERNACIONALES.
 - 2.6.- ECONOMICAS.
- 3.- INVESTIGACION DE TECNICAS DE EXTRACCION DE NICKEL.
 - 3.1.- PRUEBAS DE EXPLORACION DE METODOS DE EXTRACCION.
 - 3.1.1.- EXTRACCION POR SOLVENTES.
 - 3.1.2.- SAPONIFICACION
 - 3.1.3.- OTRAS ALTERNATIVAS.
 - 3.2.- EVALUACION DE RESULTADOS.
 - 3.2.1. CONCLUSIONES.
- 4.- PURIFICACION Y SEPARACION DE IMPUREZAS DE NICKEL.
 - 4.1.- IMPUREZAS PRESENTES.
 - 4.1.1.- ELIMINACION DEL FIERRO.
 - 4.1.2.- ELIMINACION DE ACIDOS ORGANICOS SOLUBLES EN AGUA.

4.2.- OBTENCION DE NICKEL COMO HIDROXIDO.

4.2.1.- ELIMINACION DE SALES ORGANICAS INORGANICAS

4.3.- DISOLUCION DEL HIDROXIDO CON ACIDO.

4.4.- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE NICKEL EN BASE A SUS PROPIEDADES FISICAS.

4.4.1.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

4.4.2.- GRAVEDAD ESPECIFICA.

4.5.- REQUERIMIENTO DE AGUA.

5.- OBTENCION DE SULFATO Y CLORURO DE NICKEL COMO PRODUCTO FINAL.

5.1.- TECNICAS DE OBTENCION DE SALES METALICAS.

5.1.1.- CRISTALIZACION DE SOLUCIONES REFINADAS POR ENFRIAMIENTO

5.2.- ELIMINACION DE IMPUREZAS EN LICORES MADRES.

5.3.- DETERMINACION DEL % DE NICKEL Y PUREZA.

6.- INTEGRACION DE LA PLANTA PILOTO Y ESCALAMIENTO A NIVEL INDUSTRIAL.

6.1.- CONSIDERACIONES GENERALES DE ESCALAMIENTO

6.2.- PARAMETROS DE DISEÑO REQUERIDOS PARA EL PROCESO.

6.3.- BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA.

6.4.- ESCALAMIENTO A NIVEL INDUSTRIAL

6.5.- DIAGRAMA DEL PROCESO E INSTRUMENTACION.

7.- USOS DE LAS SALES DE NICKEL EN LA INDUSTRIA DE GALVANOTEKNIA:NIQUELADO.

7.1.- PREPARACION DE LA SUPERFICIE: MECANICO, QUIMICO Y ELECTROQUIMICO.

7.1.1.- DESENGRASE

7.1.2.- DECAPADO.

7.2.- DETERMINACION DE LOS PARAMETROS BASICOS.

7.3.- RECUBRIMIENTO PREVIO DE COBRE.

7.3.1.- BAÑOS ALCALINOS AL CIANURO

7.3.2.- BAÑOS ACIDOS.

7.3.3.- ANODO.

7.4. NIQUELADO.

7.4.1.- SULFATO DE NICKEL

7.4.2.- CLORURO DE NICKEL

7.4.3.- ACIDO BORICO

7.4.4.- pH

7.4.5.- TEMPERATURA

7.4.6.- AGITACION

7.4.7.- DENSIDAD DE CORRIENTE

7.4.8.- PODER DE PENETRACION.

7.4.9.- ANODO.

7.5.- NIQUELADO BRILLANTE

7.6.- RELACION MATEMATICA

7.7.- NORMALIZACION Y CONTROL

7.8.- CONCLUSIONES.

8.- ANALISIS Y EVALUACION DE COSTOS.

8.1.- ESTIMACION DE COSTOS DE EQUIPOS

8.2.- ESTIMACION DEL CAPITAL DE INVERSION.

8.3.- ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE SERVICIOS.

8.4.- ESTIMACION DEL COSTO DE MANUFACTURA

8.5.- DETERMINACION DEL FLUJO DE CAJA.

8.6.- RENTABILIDAD DEL PROYECTO: DETERMINACION DEL TIR.

9.- ANEXOS Y BIBLIOGRAFIA.

1.- INTRODUCCION.

Agradezco a Industrias Pacocha S.A. y a la Universidad Nacional de Ingeniería, por permitirme presentar como tema de tesis el Trabajo de Investigación desarrollado por el convenio suscrito entre UNI-IND.PACOCHA-ITINTEC en el aprovechamiento del catalizador de nickel degradado. En ella el autor participó como Investigador-Ejecutor.

El presente trabajo de investigación centro como producto principal al sulfato de nickel de amplio uso en la Industria de Galvanotegnia, vislumbrándose otros productos de comercialización como se detalla en el capítulo 4.3.- El trabajo constó de dos fases, una primera desarrollado en el laboratorio en la exportación de diversas alternativas de extracción, incidiéndose bastante en el estudio de las propiedades físicas y químicas de cada componente y el efecto que tienen de terminados reactivos. Una segunda etapa fué a nivel de planta piloto, obteniéndose una información incompleta debido a la reducida infraestructura económica, pero los resultados que se obtuvieron fueron excelentes. Durante el trabajo se cometieron errores, las cuales se subsanaron oportunamente - obteniéndose de ello una excelente experiencia en el desarrollo de tecnología.

De acuerdo a un breve análisis económico, la alternativa de extracción hexano-ácido es satisfactorio y rentable, como se puede apreciar en el capítulo 8.-

Cabe mencionar que el presente trabajo de Investigación se desarrolló en el laboratorio de Operaciones Unitarias del Departamento de Procesos Industriales del Programa Académico de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Ingeniería. Cualquier información técnica que no se encontrase en la presente redacción, consultar con los patrocinadores.

Por la presente quiero agradecer a quienes directa y/o indirectamente participaron en la realización del Proyecto de Investigación, de una manera muy especial a la Ingeniero Leonor Neira C., Directora del mismo, a la Ingeniero Doris Maraví de Muscari, Jefe del Laboratorio de Operaciones Unitarias y a los compañeros de trabajo Ing. Julia Salinas, Ing. Julio Egocheaga Young, Ing. Haydee Hurtado, de una manera muy especial al Sr. Gabino Barrios y al Sr. Lázaro Pajuelo.

2.- CONCLUSIONES.

2.1.- GENERALES.

Para recuperar el nickel del catalizador degradado, se definió como una alternativa óptima, el de la extracción hexano-ácido. Con éste método primero se disgrega a la sustancia con el solvente orgánico para proporcionar una mayor superficie de ataque y extraer la sustancia oleaginoso remanente, se imparte al sistema una agitación vigorosa no más de 1000 RPM; la temperatura no debe sobrepasar el punto de ebullición del solvente, de lo contrario se produce una evaporación violenta. En las pruebas de planta piloto se experimentó con cargas de 10-5 litros de solv./kg, presentándose cierta dificultad en éste último porque la solución se satura más.

El paso inmediato es el ataque con ácido nítrico a una concentración de 25-30%. La reacción es exotérmica y rápida, la agitación no debe ser mayor de 800 RPM, esta operación dura aproximadamente 45 minutos.

Terminada la operación, se neutraliza el exceso de ácido con soda cáustica, retirando en forma lateral la solución hexano-ácido y al fierro como hidróxido. Se procede a la filtración, el licor queda exento de fierro, materia orgánica y sílice, quedando en solución iones de: nickel, nitrato y sodio.

El nickel se extrae del licor refinado como hidróxido, éste es un producto muy importante, sirve de puente en la obtención de sales de nikel como: sulfato, cloruro, nitrato, acetato, formiato, bromuro, ioduro, oxalato y del nickel metálico.

Para obtener sales de nickel en sistemas batch se concentra la solución por evaporación con una posterior germinación y crecimiento por enfriamiento de cristales, según sea el tamaño requerido. En las pruebas de laboratorio se obtuvieron sales de alta pureza.

En las pruebas de planta piloto se logró recuperar nickel en un 80%, pudiéndose alcanzar según estimaciones hasta el 90%. La estimación teórica del sulfato de nickel en el catalizador desactivado es del 80%, siendo el experimental 60%.

2.2.- DE LA MATERIA PRIMA.

2.2.1.- COMPUESTOS ORGANOMETALICOS.

Se llama compuestos organometálicos, a aquellos en los cuales existen átomos de carbono pertenecientes a un grupo orgánico directamente ligado a átomo metálicos. No se incluye en ésta categoría a los compuestos que contienen grupos orgánicos ligados al metal a través de

otros átomos como oxígeno, nitrógeno o azufre. Se sabe que los grupos orgánicos pueden unirse a través del carbono, con todos los elementos de la clasificación periódica, con excepción de los gases nobles. El término compuesto organometálico se emplea en una forma muy poco precisa, se incluye con frecuencia en ésta categoría a compuestos orgánicos de elementos de cididamente no metálicos como B, P y Si.

Por sus propiedades físicas, la mayoría de los compuestos organometálicos se parecen más a los compuestos orgánicos que a los inorgánicos. Normalmente son solubles en disolventes orgánicos débilmente polares como: Tolueno, éter, benceno, o alcoholes.

Los compuestos organometálicos se clasifican convenientemente según el tipo de enlace metal-carbono. El carbono es un elemento de electronegatividad media (2.5 en la escala de Pauling), y en consecuencia puede esperarse que forme enlaces iónicos sólo con elementos más electropositivos y enlaces covalentes por par electrónico con los otros elementos.

En los compuestos organometálicos es muy importante tener en cuenta su estabilidad térmica o

la resistencia al ataque químico, especialmente a la oxidación o a la hidrólisis. Estos aspectos de la estabilidad dependen a su vez de factores termodinámicos y cinéticos.

2.2.2.- CARACTERISTICAS.

La materia prima utilizado en el presente estudio, es un catalizador degradado de nickel que ha sido empleado en la hidrogenación de aceites comestibles.

El catalizador inicial consta de una sustancia organometálica de sílice que actúa como soporte adheriendo en su porosidad externa al nickel metálico finamente dividido. Para proporcionar una mayor superficie de contacto viene en forma de escamas de aproximadamente 1 mm. de espesor y 0.6cm^2 de superficie, de una coloración gris oscuro debido más que todo a la finura del nickel metálicos, recubierto de una sustancia muy especial que evita la contaminación y alteración del catalizador con el medio ambiente, presenta gran estabilidad térmica a la oxidación y hidrólisis. El contenido de nickel está comprendido entre 20% y 22%.

El catalizador degradado se obtiene de su separación de la grasa hidrogenada por filtra

ción (prensa), de ésta operación el catalizador se impregna de materia grasa con la cual se va compactando y endureciendo a medida que transcurre el tiempo en diversas formas, por lo que el catalizador pierde sus propiedades iniciales, quedando como un desecho. Las alternativas para tratar el catalizador degradado son:

- a) Reactivar el catalizador.
- b) Recuperación del nickel como metal o sal .
Pudiéndose recuperar la grasa, como lo hicieron otros grupos de investigación, en países como la India y Pakistán.

El presente trabajo constó únicamente en la obtención de sulfato de nickel.

2.2.3.- PROPIEDADES FISICAS DE LA MATERIA PRIMA.

Color	· negro
densidad	: valor promedio de 0.7 g/cc.
consistencia	grasosa y pastosa recién salido del proceso de hidrogenación, betuminosa y duro cuando se almacena.
solubilidad	debido a la preponderancia del compuesto organometálico y gra

sa, su solubilidad frente al solvente orgánico es superior a los inorgánicos.

2.2.4.- PROPIEDADES QUIMICAS DE LA MATERIA PRIMA.

Muy importante es conocer la procedencia y la composición de la materia prima. De los trabajos de otros investigadores y del nuestro, es muy común encontrar grasa, humedad, fierro, aluminio, nickel y sílice. En la separación del nickel tiene marcada interferencia el aluminio y fierro, pero conociendo los valores del producto de solubilidad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $3,2 \times 10^{-36}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 5×10^{-33} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 1×10^{-15} y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 2×10^{-15} , se puede efectuar una separación selectiva para dejar sólo el nickel en la solución, controlando el pH. Cuanto más soluble sea el hidróxido, tanto mayor será la concentración de iones oxidrilos necesarios para sobrepasar su producto de solubilidad, por lo que el valor del pH debe ser mayor para que empiece la precipitación.

El catalizador degradado estudiado es de naturaleza similar a las investigadas por MANDSOOR AHMAD M.J. BHATTY AND KHALID MASOOD, H.C. BEJAWAT y S.G. BEDEKAR, M.N. SANKARSHANA MURTHY ,

CUADRO 1.- SOLUBILIDAD CON SOLVENTES ORGANICOS A
25°C.

SOLVENTE	SOLUBILIDAD
gasolina	buena
kerosene	buena
bensol	buena
tolueno	bueno
cloroformo	muy bueno
tetracloruro de	
carbono	muy bueno
hexano	bueno, 3.54 g/100cc.

CUADRO 2.- Solubilidad frente a soluciones inorgánicas.

SOLVENTE	SOLUBILIDAD	OBSERVACION
agua	nula	a temperatura normal. Calentando se logra dar plasticidad a la sustan - cia organometálica.
ácido sulfúrico	extrae al nickel y fierro	cuando es concentrado la reacción - es exotérmica, sufriendo mayor ata - que la materia orgánica.
ácido clorhídrico	extrae al nickel y fierro	cuando es concentrado, Menos exotér - mico que el sulfúrico.
ácido nítrico	extrae al nickel y fierro	cuando es concentrado. Reacción es exotérmica y rápida, la materia or - gánica sufre ataque.
soda caústica	baja	calentando saponifica a la grasa re - sidual dejando en libertad al orga - nometálico.

CUADRO 3.- Análisis del catalizador desactivado.

materia orgánica	30.00 %
fierro	5.60
nickel	17.00
sílice y otros	47.00

CUADRO 4.- Análisis del catalizador desactivado en LA INDIA.

	a	b	c	d
nickel	12.0	18.1	14.0	5.37 %
grasa	50.0	46.2	47.0	64.00
sílice	30.0	46.2	32.8	9.71
C,Fe,Al y otros	8.0	2.6	6.2	29.92

como se aprecia en los Cuadros 3.-, 4.-, por lo que el trabajo desarrollado tiene la versatilidad de adaptarse al tipo de materia prima.

El poder de reacción de los ácidos inorgánicos con la materia prima está en el orden de ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico, juega papel importante la temperatura y la concentración. Cuando la concentración es débil el ácido se centra en atacar al nickel y fierro, aumentándose la concentración y temperatura el ácido ataca a la grasa insaturada y al organometálico produciendo reacciones exotérmicas de oxidación, originando compuestos orgánicos solubles en fase acuosa, lo cual interfiere la purificación del nickel.

La solubilidad frente a solventes orgánicos - permite aumentar la dispersión en partículas reducidas, permitiéndose un mayor área de contacto para la extracción del aceite y el ataque del ácido mineral. Con la dispersión se rompe el estado pastoso o betuminoso de la materia prima, se le ayuda con la temperatura y agitación.

La influencia de compuestos alcalinos se da únicamente cuando el sistema esta a altas temperaturas, se logra saponificar a la grasa existente y parte de la materia orgánica del soporte. El nickel es afectado relativamente. Un efecto similar se obtiene cuando se saponifica directamente con vapor de agua.

2.3.- PRODUCCION DE LA MATERIA PRIMA.

La materia prima está en función del consumo que se tiene del catalizador empleado en la hidrogenación. En el Cuadro 5.- se aprecia el consumo por parte de la Industria patrocinadora.

El catalizador es importado desde Alemania Occidental de UNICHEA-CURSLAKER NEVER DEIHN.

El consumo promedio anual es de 1'000,000.00 Kg./año.

CUADRO 5.- Consumo de Catalizador Activo.

mes	año	1977	1978	1979	1980
Enero		12,800	10,725	5,680	1.980
Febrero		4,700	1,875	6,640	14,985
Marzo		13,900	11,000	5,280	11,745
Abril		13,500	3,750	6,210	15,165
Mayo		14,700	8,400	10,905	
Junio		12,300	7,800	12,010	
Julio		11,600	8,250	9,095	
Agosto		14,300	4,515	35	
Setiembre		3,100	4,685	12,900	
Octubre		2,750	6,720	16,050	
Noviembre		14,700	7,840	12,480	
Diciembre		3,800	5,960	8,320	

CUADRO 6.- Consumo de sales de nickel.

AÑO	CLORURO		SULFATO	
	Kg	USA/FOB	Kg	USA/FOB
1975	14,771	30,826	18,570	30,960
1976	12,423	25,913	16,537	35,033
1977	10,417	23,627	24,165	43,445
1978	6,487	14,715	13,748	32,019
1979	4,632	10,810	11,677	19,842
1980	4,119	12,750	12,944	29,153

CUADRO 7.- Calor de disolución más el de reacción

ACIDO	kcal/mol-gr.
sulfúrico	-371.4774
clorhídrico	- 95.1300
nítrico	-173.7214

CUADRO 8.- Otros productos de nickel.

AÑO	NICKEL BRUTO Kg	ANODOS DE NICKEL KG	POLVO Y PARTICULAS KG
1975	38,849	21,083	2,420
1976	126,964	25,067	3,112
1977	80,776	22,522	1,542
1978	23,384	6,110	3,933
1979	75,775	18,049	1,900
1980	31,292	30,548	2,925

2.4.- DEL CONSUMO DEL PRODUCTO EN EL MERCADO NACIONAL

La información recogida del consumo anual de las sales de **sulfato** y cloruro de nickel fué por intermedio del Dpto. de Información de Datos estadísticos del Ministerio de Comercio, el cuál se detalla en el Cuadro 6.- , En ella no se precisa la distinción entre sí el producto es químicamente puro o de grado técnico, pero se considera que un 90% es para la Industria de Galvanotegnia.

2.5.- ESPECIFICACIONES TECNICAS DEL PRODUCTO FINAL.

NORMAS INTERNACIONALES.

De acuerdo a normas técnicas, las sales se pueden clasificar en:

- a) Sales químicamente puro.
- b) Sales de grado técnico o industrial.

CLORURO DE NICKEL

a) Grado Q.P.

fórmula $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

especificaciones: ASTM D1193-66

	% mínimo	% máximo
Nickel	98.0	
cobalto		0.200
Alcalis y tierras		0.200
cobre		0.002
hierro		0.002
insolubles		0.005
nitrogenados		0.005
plomo		0.005
sulfatos		0.005
zinc		0.010

b) Grado Técnico

fórmula : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

especificaciones: Catálogo BDH

	% mínimo	% máximo
nickel	97.00	
sulfato		0.050
cobalto		0.020

hierro 0.020

SULFATO DE NICKEL.

A) Grado Q.P.

fórmula : $\text{NiSO}_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$

especificaciones: catálogo BHD

	% mínimo	% máximo
nickel	20.7	
alcalis y tierras		0.060
arsénico		0.002
cadmio		0.001
cloro		0.001
cobalto		0.0005
hierro		0.001
insolubles		0.003
nitrogenados		0.001
cinc		0.0025

b) Grado Técnico

niquel	20.5	0.500
cobalto		0.500
cobre		0.002
cromo		0.001
hierro		0.005
plomo		0.010
cinc		0.006
insolubles		0.050

2.6.- ECONOMICAS.

Efectuando un análisis económico en los cuadros se deduce que el proyecto es rentable para una producción anual de 392,600Kg. de sulfato de nickel, con una tasa interna de retorno (TIR) del 90% (ver capítulo 8.2) Una producción inferior es desventajoso.

El análisis de flujo de caja considera una proyección en dólares constante al año 1981 (ver Cuadro 30). Los equipos se deprecian en 10 años, los terrenos no se deprecian se valorizan.

El consumo anual en término promedio del sulfato de nickel es de 16,000 Kg. cantidad muy inferior a la producción anual-ideal, lo cual hace entender que el nickel debe producirse en otros compuestos, tales como cloruros, y nickel metálico principalmente.

El consumo anual del cloruro de nickel es de 8,800 Kg. del mismo modo del Cuadro 8.- se tiene:

nickel bruto	62,840 kg.
ánodo metálico	20,563 kg.
polvo y partículas	<u>2,638 kg</u>
TOTAL	86,043 kg.

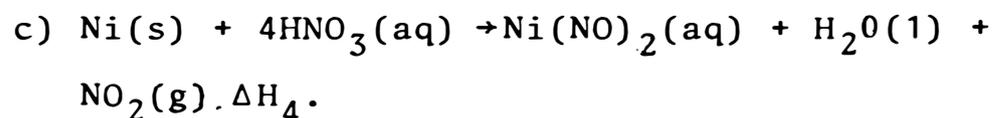
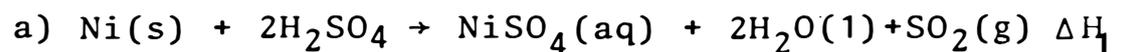
El excedente de nickel que se puede obtener del sulfato es de 82,000 kg., cantidad muy concordante con el consumo.

3.- INVESTIGACION DE TECNICAS DE EXTRACCION DE NICKEL.

Para optar determinadas técnicas de extracción se tuvo que estudiar el estado de la materia prima, para ello se hizo un bosquejo teórico de las posibles reacciones cinéticas y termodinámicas.

3.0.1.- NICKEL.

Esta presente en estado metálico finamente dividido o, lo cuál hace que pueda reaccionar con suma facilidad frente a los ácidos minerales como sulfúrico, clorhídrico y nítrico, originando un desprendimiento rápido de gases, lo cual de por sí provoca agitación, turbulencia y liberación calórica en el sistema, las cuales se detallan en las reacciones siguientes:



donde:

$$\Delta H_1 = 154.6 \text{ kcal/mol-gr.}$$

$$\Delta H_2 = 15.3 \text{ kcal/mol-gr.}$$

$$\Delta H_3 = -55.11 \text{ kcal/mol-gr.}$$

$$\Delta H_4 = 124.35 \text{ kcal/mol-gr.}$$

por lo visto la mayor reacción exotérmica se obtiene con ácido nítrico, Considerando el calor de disolución del ácido, la reacción del ácido sulfúrico es la más exotérmica, experimentalmente se llegó hasta 80°C.

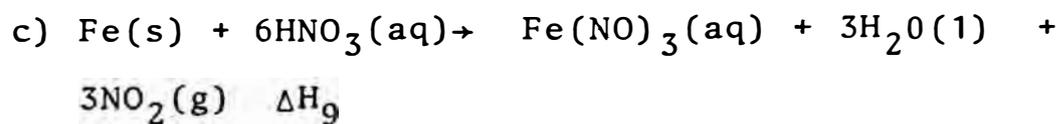
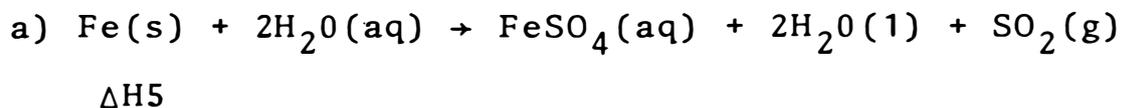
Cuando se hace combustionar el organometálicos , se produce una reacción de oxidación con el nickel metálico, formándose el óxido de nickel NiO. El catalizador degradado es buen comburente.

Los álcalis fuertes no atacan a temperatura normal, pero cuando se saponifica a 90-100°C con soda cáustica, el catalizador degradado sufre ataque formando jabón de nickel.

3.0.2.- HIERRO.

Se encuentra en estado metálico mezclado junto con el nickel, sufre una pasivación cuando el sulfúrico y nítrico está concentrado. El hierro en solución puede estar en estado de oxidación +2 ó +3; de los ácidos, el clorhídrico oxida en forma parcial a Fe(III), mientras que nítrico lo hace en forma total a una concentración mayor del 20%; y el sulfúrico lo extrae solamente como Fe(II).

Las reacciones cinéticas que se originan son:



$$\Delta H_5 = 158.4 \text{ kcal/mol-gr.}$$

$$\Delta H_6 = -19.1 \text{ kcal/mol-gr.}$$

$$\Delta H_7 = -60.977 \text{ Kcal/mol-gr.}$$

$$\Delta H_8 = -87.88 \text{ kcal/mol-gr.}$$

$$\Delta H_9 = -124.354 \text{ kcal/mol-gr.}$$

Al combustionar el organometálico se forma el óxido férrico Fe_2O_3 .

Los álcalis fuertes a temperatura normal no producen reacción alguna. Existe la posibilidad que el hierro esté formando parte de la estructura del organometálico, en estado de oxidación + 2.

3.0.3.- SILICE.

La sílice forma un enlace químico fundamental sílice-oxígeno-sílice, conocido como unión siloxano.

Este compuesto organometálico cumple su función de soporte del nickel metálico.

Presenta alta estabilidad térmica y baja reactividad, la baja polaridad del enlace metal carbono lo hace menos reactivo a la hidrólisis.

Resisten a los ácidos y álcalis diluidos; los ácidos y álcalis fuertes lo atacan.

Durante la combustión del organometálico, se elimina la parte orgánica dejando libre el silicio como óxido. El producto toma una coloración pardo claro.

3.0.4.- GRASA.

La grasa se encuentra impregnado al compuesto organometálico, aumentando su propiedad hidrófoba, la cual dificulta el ataque total del nickel metálico.

La grasa insaturada está en un 80%, lo cuál hace presagiar que pueda ocurrir reacciones de oxidación frente a oxidante fuertes.

Los álcalis fuertes entre 80-100°C producen reacciones de saponificación, dando lugar a la formación de glicerina y jabón.

La grasa en contacto con el medio ambiente sufre reacciones de oxidación.

3.1.- PRUEBAS DE EXPLORACION DE METODOS DE EXTRACCION.-

Teniendo el conocimiento de las propiedades químicas y físicas de los componentes del catalizador degradado, a nivel de laboratorio y planta piloto, se inició en dos procesos químicos: extracción-digestión hexano-ácido y saponificación, las cuales se detallan a continuación.

3.1.1.- EXTRACCION POR SOLVENTE ACIDO.-

Esta operación consiste en disgregar al catalizador degradado con el fin de extraer a la grasa, se le ayuda con la temperatura y agitación. Si se trabaja a una proporción de hexano/sustancia al mínimo, es necesario aumentar el tiempo de operación, la temperatura de extracción es moderada, por razones técnicas y de seguridad no es conveniente operar a temperaturas superiores al punto de ebullición del solvente, porque la velocidad de evaporación se hace violenta y descontrolable. También se logra extraer a la grasa remanente. La solubilidad de la grasa extraída y del catalizador degradado se muestra en los Cuadros 9 y 10 .

Para contrarrestar la alta velocidad de evaporación del solvente es conveniente que el reactor esté acondicionado de un condensador de suficiente capacidad para que el solvente recicle y cumpla su función.

Mayor Información, consultar con los Patrocinadores.

3.1.1.1.-EXTRACCION ACIDA.-

Lograda la disgregación del catalizador degradado, se tiene un área de contacto lo suficiente para que el ácido puede atacar al metal finalmente dividido. La reacción que se produce es exotérmica, lo suficiente para lograr una conversión del 100%, se debe evitar de trabajar a temperaturas superiores a 65°C.

El inicio de la reacción es violenta, se produce una rápida liberación de gases, el cuál permite que las partículas emulsionen violentamente transfiriendo los iones metálicos liberados a la fase acuosa reteniendo el solvente orgánico a la grasa extraída, la reacción progresa. Es reco-

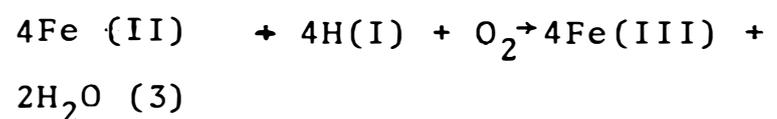
mendable que el ácido se agregue en partes. A mayor concentración de ácido se logra extraer mayor % de nickel.

En diversas pruebas de laboratorio se optimizó los parámetros respectivos, como se detalla en los cuadros y gráficos adjuntos. Para el efecto se trabajó con dos ácidos: nítrico y clorhídrico.

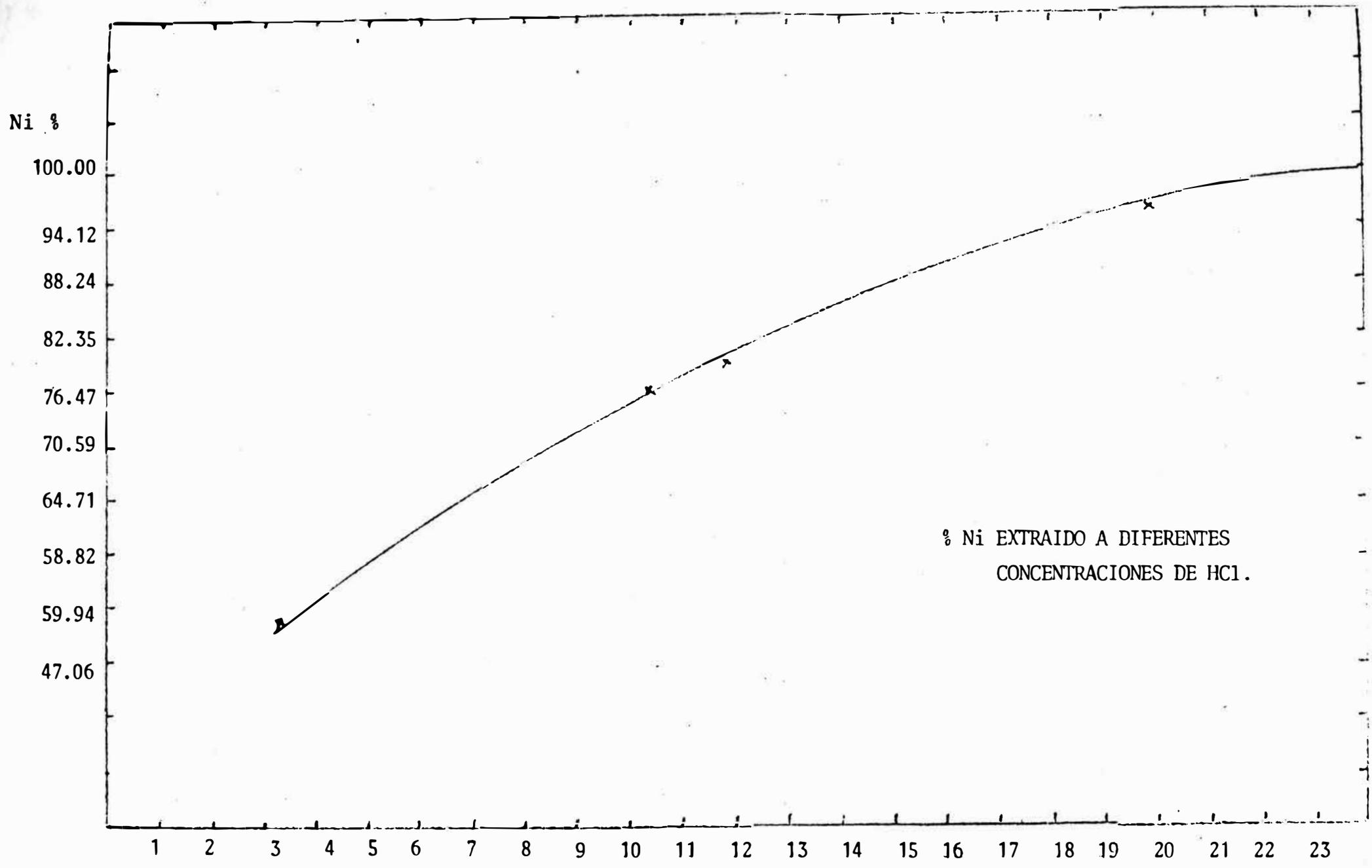
3.1.1.1.1.- ACIDO CLORHIDRICO.-

Los resultados y conclusiones se adjuntan en el Gráfico 4 y Cuadro 10.

Las reacciones cinéticas más resaltantes que se producen son:



De los experimentos efectuados, con las re-



% Ni EXTRAIDO A DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE HCl.

FIGURA - 1.-

HCl

% Ni

94.44

88.89

83.33

55.56

27.78

0

0

10

20

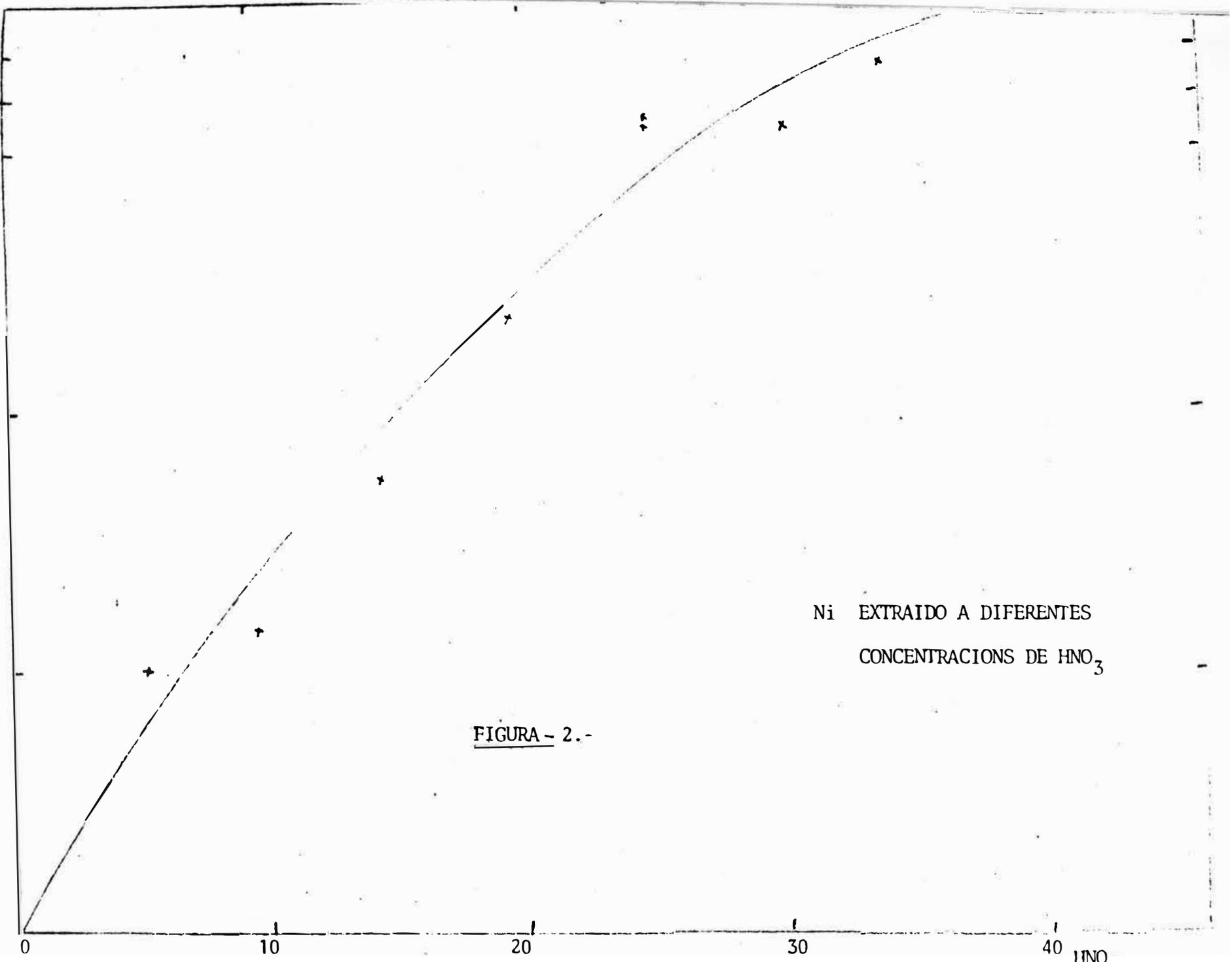
30

40

INO

Ni EXTRAIDO A DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE HNO₃

FIGURA - 2.-



% Ni

59.46

% Ni EXTRAIDO A DIFERENTES
VOLUMENES DE ACIDO NITRICO
A CONCENTRACIONES CONSTANTES.

54.05

B % HNO₃

48.65

FIGURA - 3, -

ACIDO NITRICO

43.24

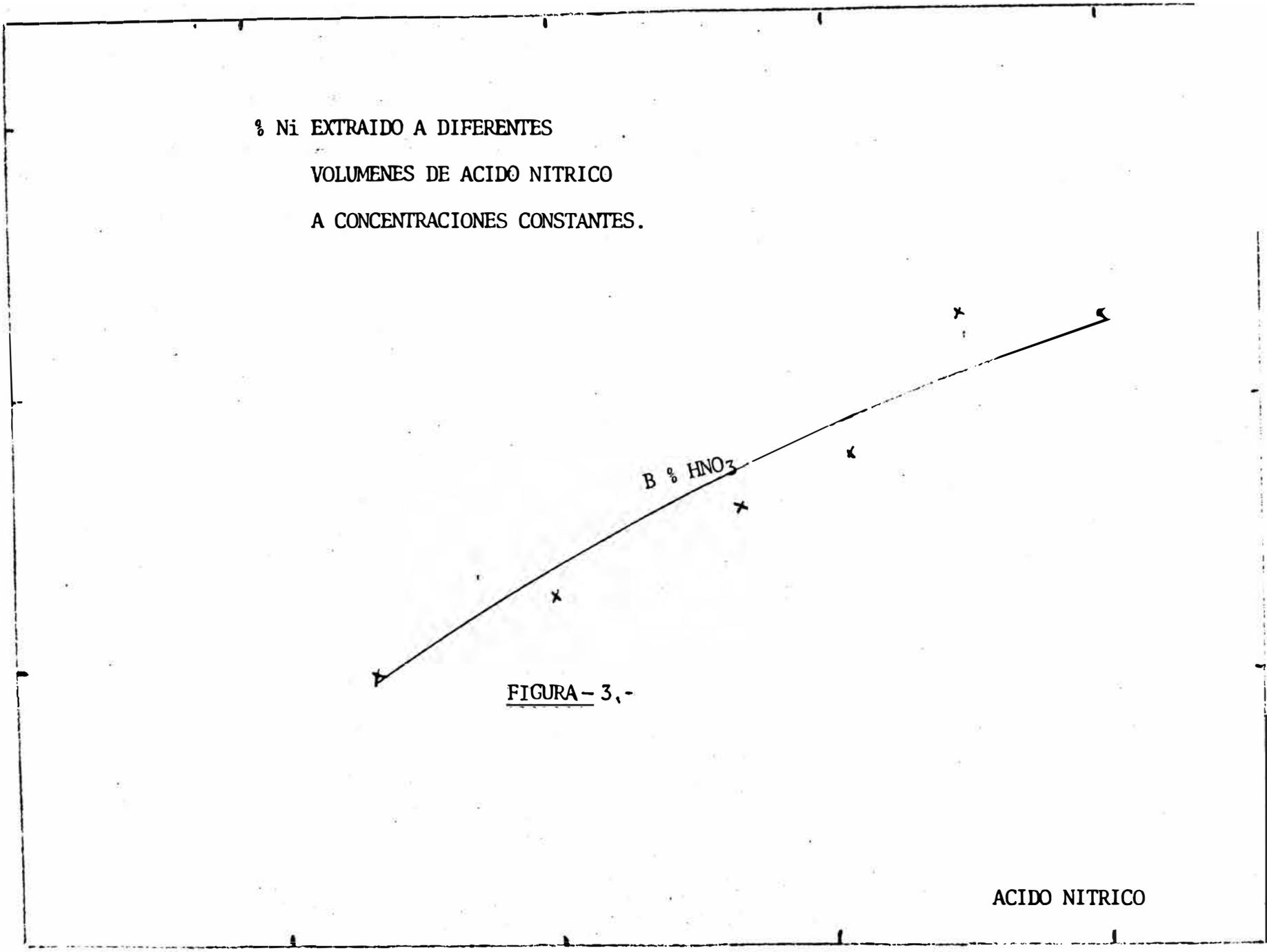
0.0

0.5

1.0

1.5

2.0



% Ni

% Ni EXTRAIDO A DIFERENTES
VOLUMENES DE ACIDO NITRI-
CO A CONCENTRACION CONS-
TANTE.

97.30

91.89

86.50

81.08

A % HNO₃

FIGURA 4.-

ACIDO NITRICO

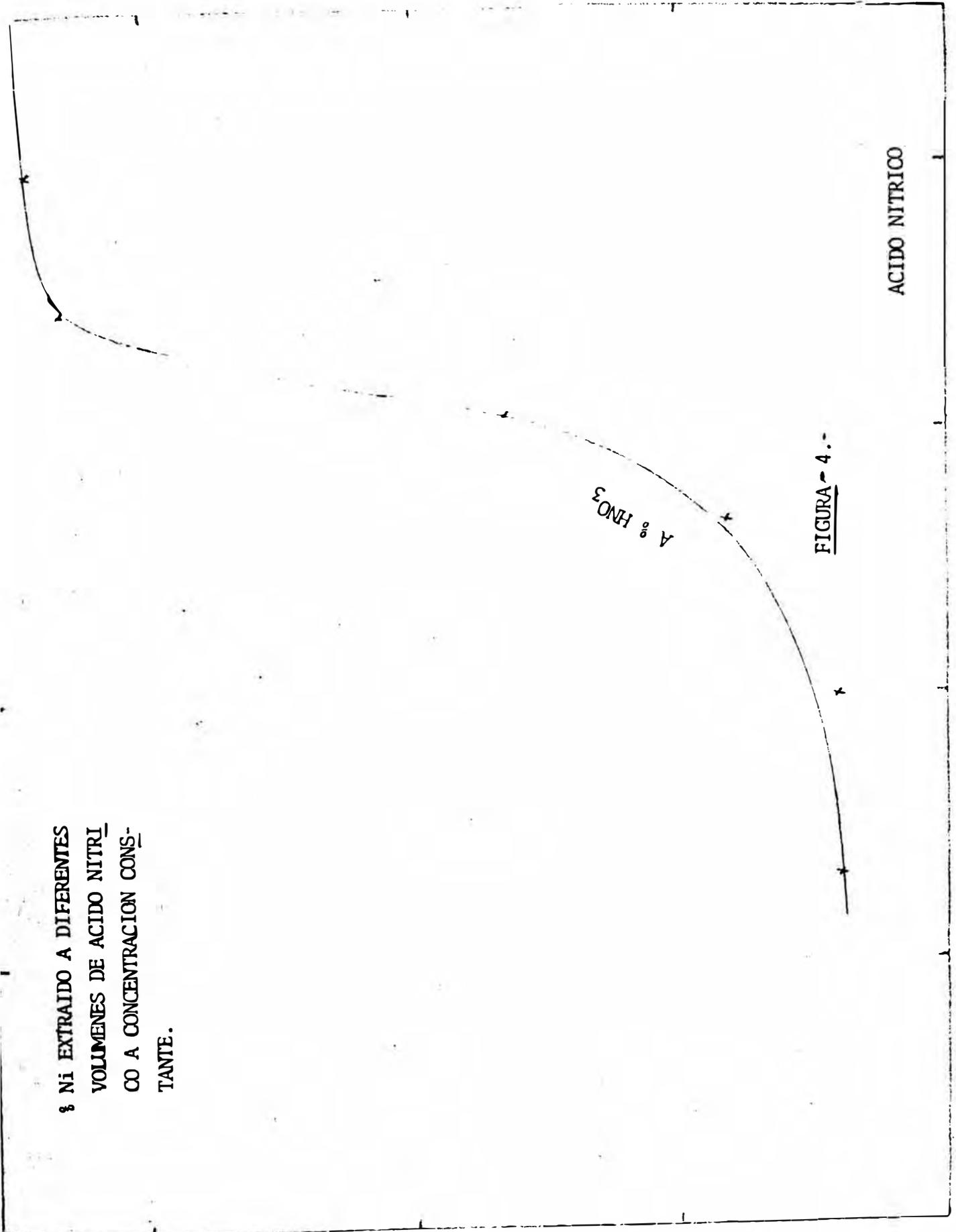
2.0

1.5

1.0

0.5

0.0



acciones 1 y 2 se puede obtener conversiones del 100% mientras que con 3 es menor, esté es un inconveniente para la eliminación del hierro, para lo cual se tiene que adicionar un proceso de oxidación.

CUADRO 9.- Solubilidad del catalizador degradado.

PRUEBA	SOLVENTE SUST.	% Ni EXTRAIDO
1	16.4	100%
2	12.0	100%
3	10.0	85%
4	5.0	(-)

(-) no reportado

CUADRO 10.- Solubilidad de la grasa extraída.

PRUEBA	SOLVENTE-GRASA (l/Kg)
1	2.40
2	3.11
3	3.60

CUADRO 11.- Extracción Acido-Clorhídrico.

PRUEBA	HCl REAC CIONANTE	% NICKEL RECUPERADO
1	3.37	51.76
2	10.48	76.88
3	11.82	79.41
4	16.95	(-)
5	19.93	95.80

(-) no reportado

CUADRO 12.- Determinación del porcentaje óptimo del ácido.

PRUEBA	HNO ₃	% Ni RECUPERADO
1	5.090	29.41
2	9.605	31.62
3	14.580	47.35
4	19.670	63.95
5	24.890	84.50
6	30.230	83.57
7	33.870	90.27
8	38.500	96.86

CUADRO 13.- Determinación del Volumen equivalente del ácido.

CASO "A"

Ver figura 3.

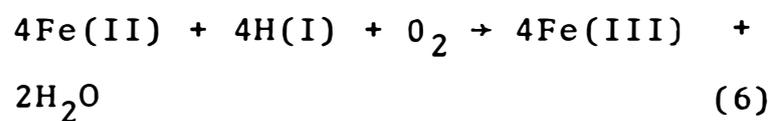
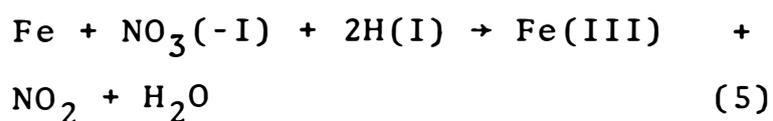
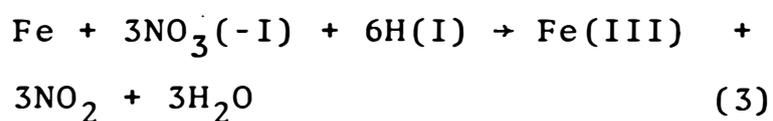
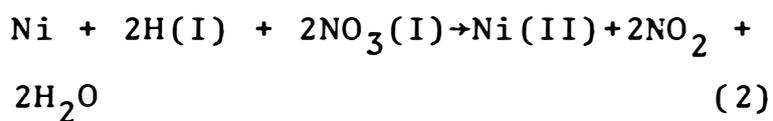
CASO "B"

Ver figura 4.

3.1.1.1.2.- ACIDO NITRICO.

Los resultados reportados de los experimentos se muestra en los Cuadros 12 y 13.

Las reacciones cinéticas más resaltantes que se origina son:



Termodinámicamente las reacciones 1, 2 y 3 son prioritarias dado que las energías libre standard así lo confirman (ver anexo-6).

El ácido nítrico a temperaturas ordinarias de trabajo logra extraer al nicel y hierro en un 100%, manifestando su ventaja sobre el clorhídrico en que el hierro extraído está en estado de oxidación + 3.

La reacción que se produce en el sistema es exotérmica y peligrosa por la liberación de dióxido de nitrógeno. Si se permite fuga alguna del reactor, puede producirse contaminación con tendencia a ocasionar muerte si la exposición del ente es prolongado.

La agitación debe ser moderada, de lo contrario la velocidad de evaporación aumenta, por lo que el reactor debe poseer un sistema de condensación adecuado para evitar una excesiva fuga del solvente. El dióxido de nitrógeno escapa al medio ambiente porque es un gas volátil y de una gravedad específica menor que el aire.

Para la información de los parámetros óptimos para una buena extracción, consultar con los patrocinadores.

3.1.2.- SAPONIFICACION.

Por los distintos métodos de saponificación de las grasas se obtiene siempre glicerina.

Se escogió el método de la soda caústica. Este es una innovación del grupo que trabajó en el presente proyecto, no se encontró información de otros equipos de investigación.

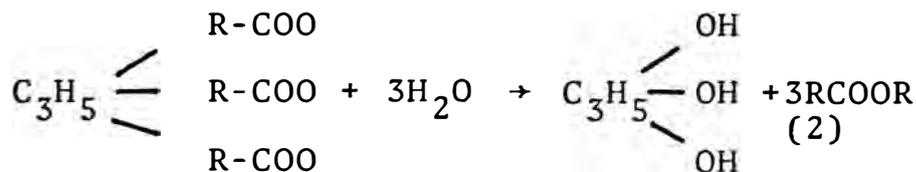
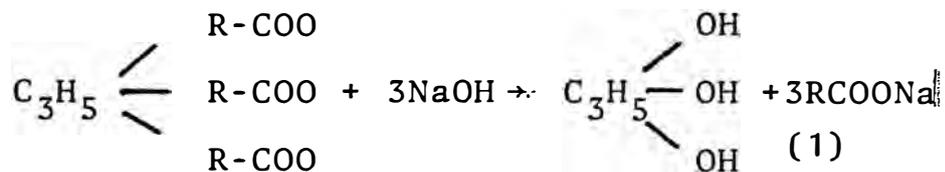
3.1.2.1.-REACCION DE LA SODA CAUSTICA.

La saponificación con soda cáustica debe realizarse con suma rapidez.

La reacción es exotérmica. Al ponerse en contacto el aceite con el alcali se produce el primer jabón, el cuál permite que emulsione el aceite sin saponificar, la reacción avanza formándose jabón y emulsio nando el aceite hasta lograr la conversión del 100%; lo cuál da entender que el jabón es un buen agente-emulsionante para iniciar la saponi ficación.

Se comprobó experimentalmente tanto a nivel de laboratorio como planta-piloto, que la concentración óptima de soda es reducida. La temperatura debe estar muy cerca al punto de ebullición del agua, se aprovecha el burbujeo del vapor en la agita ción.

La reacción química que se produce en éste proceso se muestra con el siguiente ejemplo.



La reacción (1) es la predominante, si en el sistema existen ácidos-grasos libres la reacción (3) es la inicial. Estos se llevan a cabo en recipientes abiertos al medio ambiente.

Una observación muy importante de este proceso es la reacción que sufre el nickel, produciéndose un jabón verde. Este se debe a que el nickel metálico es atacado por la soda o que una mínima cantidad de nickel forma estructuras con compuestos orgánicos.

El jabón que se forma es áspero, de una consistencia muy similar a la cera, lo más probable es que sea la-

sustancia que recubre al catalizador original, sirviéndole de protector frente al medio ambiente.

3.1.2.2. CORTE DE JABON.

Esta operación consiste en agregar salmuera a la solución saponificada, logrando reducir la solubilidad del jabón en la fase acuosa o lejía, por lo que el jabón se separa ascendiendo a la superficie, parte de la glicerina se adhiere a la sustancia sedimentada y el resto queda en solución.

De los experimentos, si la concentración de NaCl es mayor del 20%, se produce una buena separación del jabón de la sustancia insoluble, la glicerina tiende a descender y depositarse junto al sólido negro. Este fenómeno es correcto en la fabricación de jabones, pero para el presente no lo es, dado que se presenta dificultades en la filtración y obtención de sales. Por otra parte si el % de NaCl va disminuyendo, la sublejía se enriquece más de glicerina y

de partículas de jabón. Al disminuir la concentración del electrolito se favorece la emulsión del coloide, razón por la que la materia insoluble está más libre de la glicerina. A una concentración menor del 10% y a una disminución de la temperatura, la fase sub-lejía se vuelve más coloide, dificultando la separación del producto a temperaturas ordinarias.

Durante la sedimentación las partículas se aglomeran como flóculos, cayendo libremente por efecto de la gravedad. Las partículas están constituidas por el soporte organosilicato y nickel metálico, aunque lo hay también partículas de jabón y glicerina. La distribución de la velocidad es independiente de la cantidad de muestra, como se aprecia en el Gráfico 6.-

La pasta jabonosa obtenida es de color verde, debiéndose a la presencia de nickel. Su consistencia es muy similar a la cera, áspera sobre

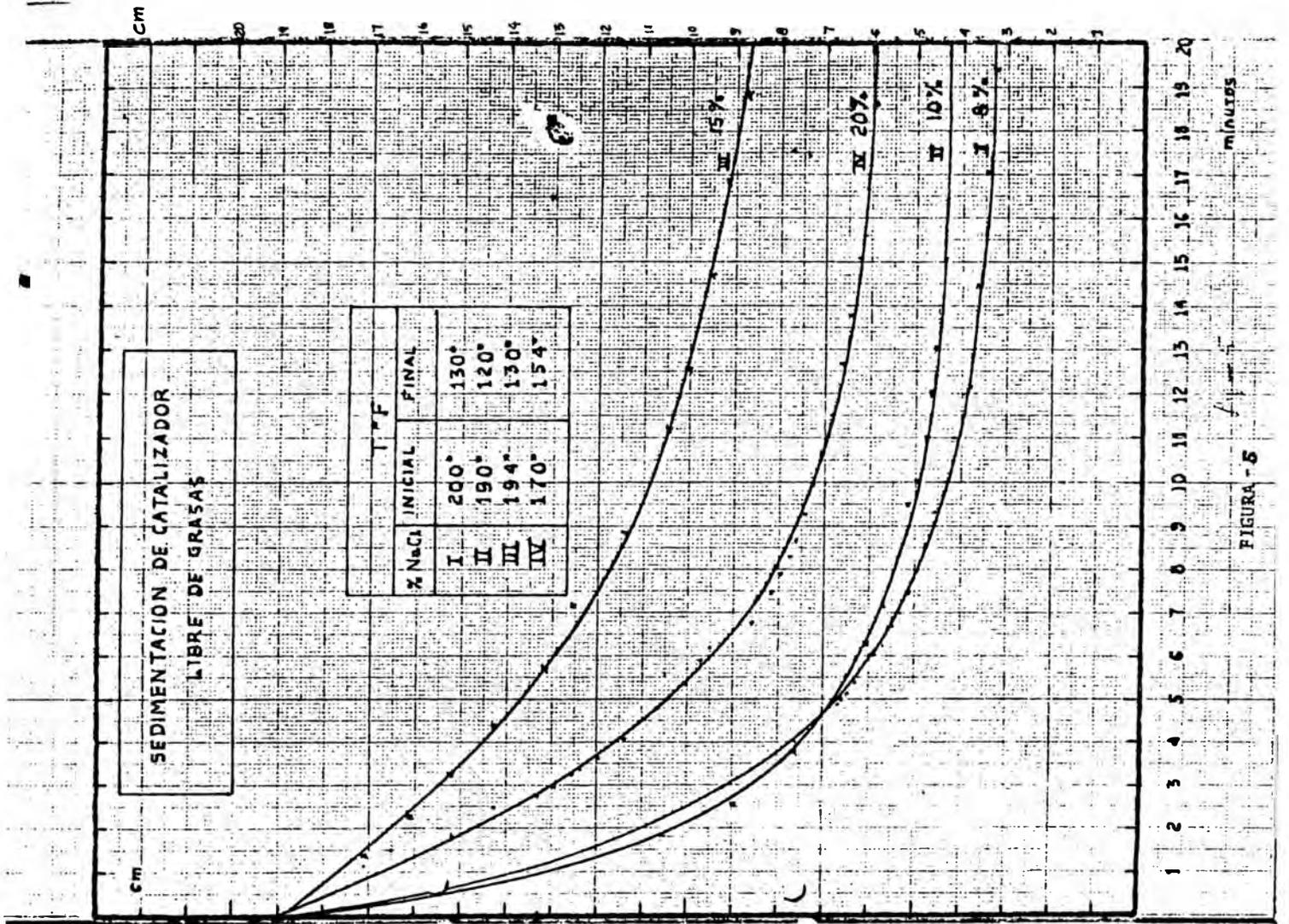


FIGURA - 5

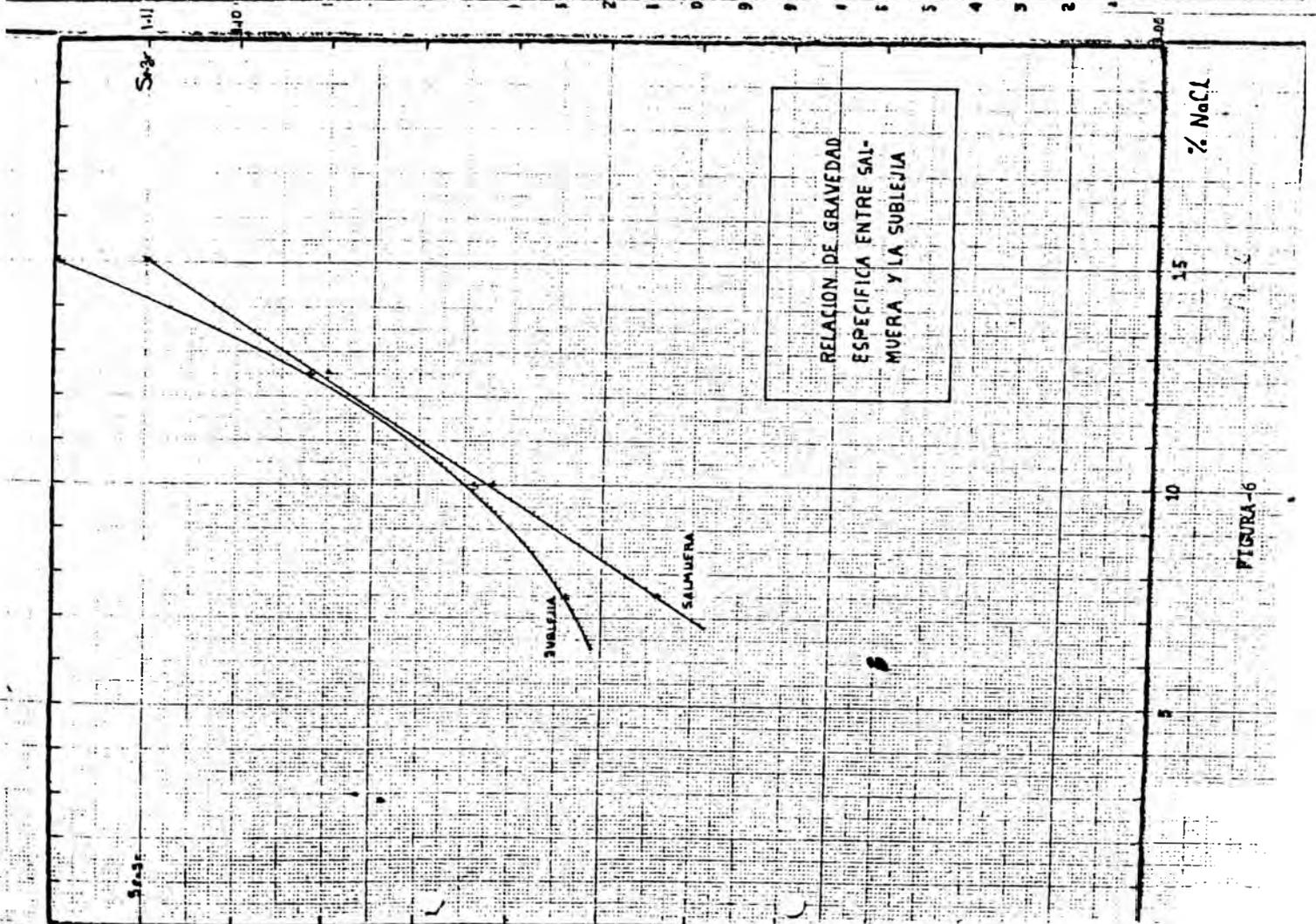


FIGURA - 6

CUADRO 14.- Resultados del proceso de saponificación.

PRUEBA	SODA-MUESTRA	TIEMPO	TIPO DE REACCION
1	0.300	4h 15'	bueno
2	0.283	3h	bueno
3	0.250	3h	bueno
4	0.250	3h 15'	forzado
5	0.286	3h 30'	incompleto

CUADRO 15.- Resultados del corte de Jabón.

PRUEBA	%NaCl	JABÓN HU- MEDO- kg/kg	SUBLEJÍA		TIEMPO min
			kg/kg	sp-gr	
1	20.00	0.625	23.60	1.100	55
2	18.75	0.587	22.00	1.085	40
3	18.03	0.567	16.23	1.085	40
4	16.67	0.500	10.43	1.084	30
5	15.25	0.375	9.82	1.085	40

CUADRO 16.- Análisis de la sublejía.

Alcali libre como Na ₂ O	0.45 %
cloruro de sodio	10.79 %
glicerina	0.00 %
gravedad específica	1.0906
ácidos grasos totales	0.08 %
pH	13.0

CUADRO 17.- Análisis del jabón procedente de la saponificación.

Alcali libre	0.00 %
humedad	14.20 %
ácidos grasos tot.	77.90 %

CUADRO 18.- Costo de Servicios.

HEXANO-ACIDO por kg. de muestra		SAPONIFICACION por kg. de muestra	
hexano	\$ 330.000	soda	\$ 52.224
ácido nítri <u>co</u>	741.800	cloruro de sodio	86.670
soda caústica	89.682	ácido sulfú <u>rico</u>	292.214
ácido sulfúri <u>co</u> .	228.000	soda caústi <u>ca</u>	67.292
		oxidante	4.078
TOTAL	1,382.37		502.478

todo.

El producto se lava y queda expedito el ataque con el ácido respectivo. Con el clorhídrico se logró extraer nickel hasta 98.0%, con el sulfúrico en planta piloto hasta 70.6%.

Las características del producto de la saponificación son:

- color negro.
- presenta menos dificultad durante la filtración.
- pierde la pastocidad inicial del catalizador. Seco tiene el aspecto de cualquier polvo mineral.
- insoluble en agua.

3.1.3.- OTRAS ALTERNATIVAS.

Las otras alternativas posibles para la recuperación de nickel son:

Saponificación a vapor directo.

Es un método que tiene como agente saponificante el vapor de agua, logra desdoblar al triglicérido obteniéndose glicerina y ácido graso.

El producto obtenido es pastoso, dificulta su fácil manipulación cuando se opera en grandes volúmenes.

% EXTRACCIÓN DE NICKEL EN FUNCIÓN
DEL PH DE EQUILIBRIO
CON D2EHPA

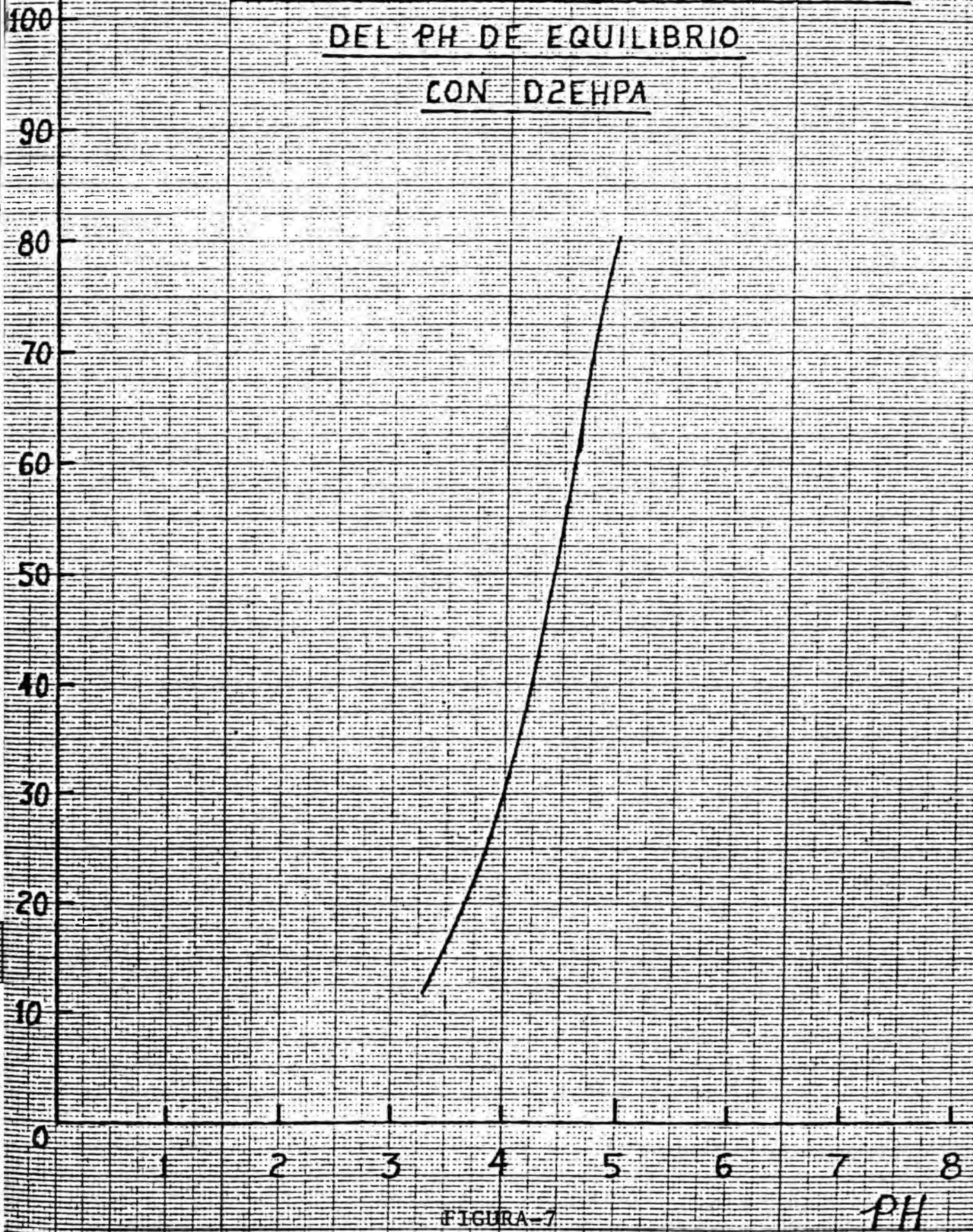


FIGURA-7

PH

En este proceso el nickel no sufre ningún tipo de ataque como en la saponificación con soda caústica.

El nickel se extrae con ácido mineral.

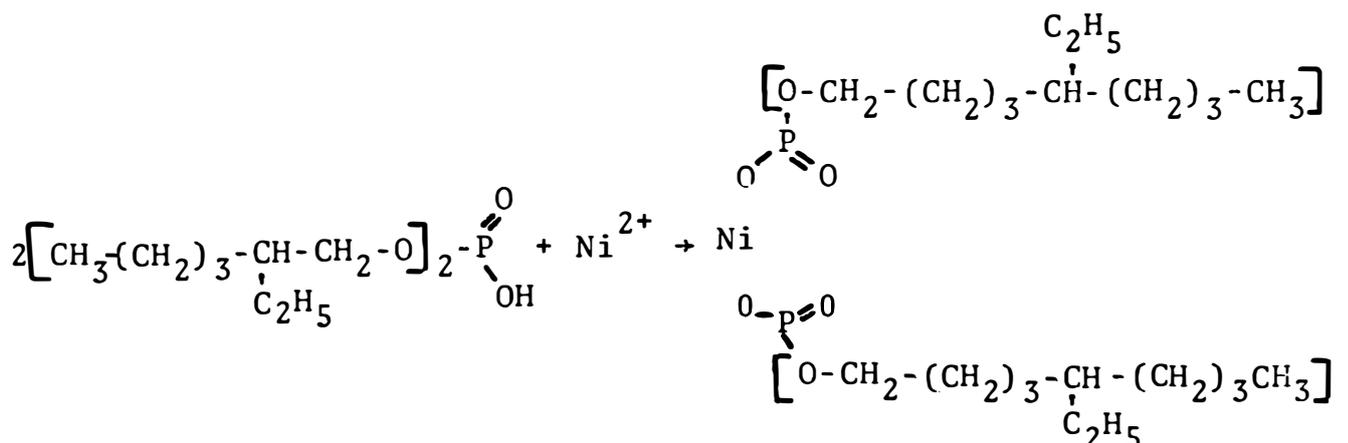
Extracción por solventes orgánicos.

En esta técnica se opera con concentraciones diluídas, para luego obtener soluciones concentradas y de alta pureza.

Se emplea ésta técnica en la mayoría de los casos, muy en especial cuando se quiere separar el nickel del cobalto.

El compuesto orgánico como el ácido di(2-etilhexil) fosfórico D2EHPA forma un complejo con el nickel, ejerciendo un control en el pH su poder de extracción aumenta (Ver Fig. 7).

Ello garantiza que la extracción actúe sólo sobre el nickel, pudiendo existir en la solución iones de Fe, Zn, Cu, Co, Mn, Mg, Ca. La reacción química es la siguiente:



Existen otros compuesto orgánicos que cumplen similar función como el ácido versático, diti zona , dietil-ditiocarbonatos (EDTA), entre - otros. El complejo formado es extraído con un solvente orgánico. Posteriormente se sepa ran las fases. El nickel extraido puede recu perarse por un proceso de electrodeposición o reducción directa con hidrógeno, como un cáto do de alta pureza o como un polvo metálico respectivamente.

El proceso es muy interesante pero muy costo- so, rentable para grandes producciones, razón por la que se dejó de lado.

Ignición.

Consiste en hacer combustión la parte orgá- nica del catalizador desactivado. Los meta - les pasan a la forma de óxidos. El proceso de pende del volúmen a tratar.

3.2.- EVALUACION DE RESULTADOS.

La evaluación de resultados se hizo buscando la fácil maniobrabilidad y control del proceso, sencillez del- mismo y calidad de las sales de nickel, menor consumo de insumos y recuperación de nickel en su totalidad.

Se evaluó la extracción por digestión ácida de la saponificación, optándose por el primero, siendo un factor determinante la calidad de las sales, a pesar que el método de la saponificación es más económico, como se muestra en el Cuadro 18.

3.2.1.- CONCLUSIONES.

- a) La extracción vía hexano-ácido es más riesgosa que la saponificación. Cuando se opera con ácido nítrico se produce una reacción violenta, turbulenta y descontrolable por la formación de dióxido de nitrógeno e hidrógeno. La velocidad de evaporación del hexano aumenta y esto hace que el reactor deba estar acondicionado de un condensador y ser lo más hermético posible. La saponificación no presenta riesgos de contaminación.
- b) El uso de hexano tiene doble finalidad, en primera instancia sirve para disgregar al catalizador degradado para dar un mayor área de reacción y permitir la extracción del 100% de nickel; y una segunda, la de extraer la grasa. En las pruebas efectuadas en planta piloto, se logró el primer-

objetivo, la grasa recuperada es rancia y no saponificable. Con el método de la saponificación se logra eliminar la grasa como jabón de mala calidad y glicerina de baja concentración en la solución de corte.

- c) En ambos métodos el incremento de la concentración del ácido y de la temperatura degradada a la grasa y al catalizador, originando compuestos orgánicos de 1, 2, 3 ó 4 carbonos, que contaminan la calidad de la sal de nickel.
- d) Según el Cuadro 18.-, el método de saponificación es más económico.

4.- PURIFICACION Y SEPARACION DE IMPUREZAS DEL NICKEL.

4.0.1.SISTEMA DISPERSO.

Sistema en el cuál una sustancia en estado fino de división está distribuido o disperso en una segunda sustancia que actúa como medio. Los sistemas dispersos se clasifican en:

- a) Suspensiones y emulsiones en las que el diámetro de las partículas sólidas o líquidos es menor que 0.1 micras.
- b) Soluciones coloidales o soles, en las que el diámetro de las partículas dispersas oscila entre 0.1 micras - 1 mili micras.
- c) Soluciones verdaderas o dispersiones moleculares, en las que el diámetro de las partículas diminutas es menor que 1 milimicra.

4.0.2.COLOIDE.

Estado de la materia bajo ciertas condiciones. Las principales propiedades de las soluciones coloidales son:

- a) Al hacer pasar un rayo de luz a través de la solución coloidal, su camino en la solución se elimina por la reflexión (efecto TYNDAL).

- b) Poseen carga eléctrica superficial, resultante de la adsorción de iones de la solución, el cuál permite que se repelan unas a otras.
- c) Se les separa de las soluciones verdaderas mediante una membrana de colodio o de pergamino (DIALISIS).
- d) Presentan una gran superficie con respecto a su masa.

Las soluciones coloidales pueden dividirse en:

1. Suspensoides (COLOIDES LIOFOBOS)

De viscosidad muy similar al agua. Son soles de metales como; halogenuros de plata, sulfuros de metales, azul de prusia, óxido férrico, etc. Requiere de una concentración pequeña para coagular, la transformación es irreversible, poseen carga eléctrica de carga definida.

2. Emulsoide (COLOIDES LIOFILOS)

Muy viscosos. Son soles de sustancias gelatina, algodón, albúmina, ácido silícico, óxido estannico y otras sustancias orgánicas. Requieren una concentración relativamente grande para precipitar, la transformación es reversible. La partícula cambia de carga, dependiendo del medio en que se encuentre, así positivo si es medio ácido.

4.1.- IMPUREZAS PRESENTES.

Las impurezas presentes en la solución extraída son :

- a) sílice
- b) hierro
- c) compuestos orgánicos solubles.
- d) nitratos

4.1.1.- ELIMINACION DEL HIERRO.

De los análisis efectuados en el laboratorio, la manera más fácil de eliminar al hierro es como hidróxido de hierro. El método químico para la purificación de la solución de níquel con la eliminación del hierro es la PRECIPITACION SELECTIVA.

4.1.1.1. PRECIPITACION SELECTIVA.

Es un método que se basa en el concepto de producto de solubilidad, empleándose para el efecto un agente - precipitante que posea el ión común a los componentes de la solución a separar.

El proceso de precipitación se complica con las soluciones coloidales, para tal efecto es conveniente preve -

nir o a destruirlas si éstas se formarán, en el presente trabajo se optó por ambos.

Como primer paso en la eliminación del hierro, se neutraliza el exceso de ácido de la solución de nickel extraído con soda cáustica hasta un pH que aumente lo suficiente el grado de sobresaturación relativa del hierro.

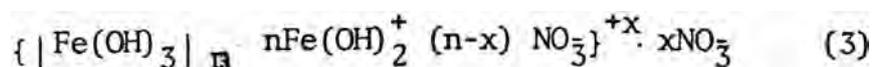
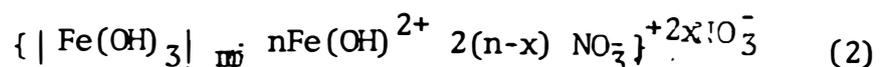
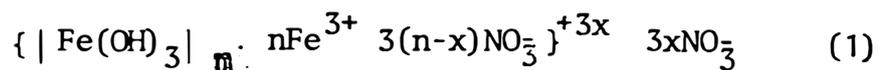
En el sistema, si existiera Fe(II), precipitaría en primera instancia el nickel y luego el Fe(II), en cambio si todo el hierro está en estado de oxidación +3, su separación del nickel es del 100%.

Cuando se adiciona el álcali precipitante, en el pH óptimo se forman las primeras partículas de $(m)Fe(OH)_3$ las cuales adsorben en su superficie externa o interna (oclusión) iones $(n)Fe(III)$, $Fe(OH)^{2+}$ ó $Fe(OH)_2^+$, dando a la partícula carga positiva. Esta partícula atrae contraiones (n)

NO₃⁻. Parte de ellos (x) quedan en la fase líquida, formando la llamada "capa de difusión" y otra (x-n) está adsorbida por la partícula y se desplaza junto con ella. La capa de adsorción consta así de dos capas de iones de carga opuesta, por eso suele llamarla doble capa eléctrica. La carga total es recibida por la partícula coloidal debido a que la suma de las cargas de los contraiones en la capa de adsorción, no compensan enteramente la suma de las cargas de los iones adsorbidos inicialmente.

La partícula coloidal junto con la capa de difusión forma una micela.

Este fenómeno puede representarse así:



└ Nucleo

└ partícula cargada

└ micela (electricamente neutra) ———

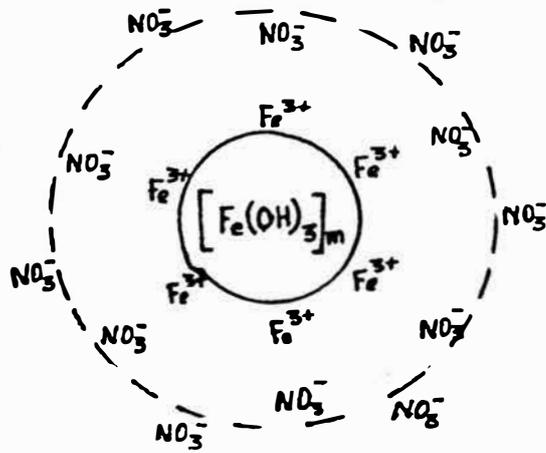


FIGURA-I

Conforme se va adicionando el álcali, los iones oxidrilo desplazan a los iones nitratos, pero en el precipitado siempre queda trazas de $Fe(NO_3)_3$. El tipo de compuesto (1) precipita de preferencia por su baja solubilidad.

La solución coloidal gana estabilidad porque las partículas cargadas se repelen unas con otras, el cuál es un obstáculo para su cohesión, manteniéndose el sol disperso. Este problema se soluciona con la destrucción de la doble capa eléctrica y la solvatación de las partículas. En el laboratorio se empleó como agente precipitante

NH_4OH y como electrolito para disminuir el grado de dispersión NH_4Cl , el ión Cl^- reemplaza a los contraiones NO_3^- lo cual hace que las partículas se unan entre sí y puedan coagular, el ión Cl^- favorece también la destrucción de las capas de solvatos. Elevando la temperatura de la solución se logra disminuir la adsorción de los iones y favorecer con ello la coagulación. En la planta piloto se empleó como agente precipitante soda cáustica, con una precipitación lenta se forman partículas más puras, de granos mayores y una superficie menor. Durante la formación de cristales los fenómenos de adsorción juegan un papel relativamente pequeño, es más probable admitir que el crecimiento lento de los cristales contribuya a disminuir la oclusión y adsorción, ya que el proceso de sustitución de los iones nitratos adsorbidos sobre la superficie de partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por los iones propios OH^- transcurre más fácilmente. Ello también evita que los iones de níquel sean arrastrados.

El proceso de sedimentación transcurre entre 15-20 minutos.

Para extraer el 100% de hidróxido férrico, se debe coagular de lo mejor la solución coloidal. El hidróxido se puede separar sólo o con sílice, la pureza del extracto no se altera.

Este método de separación del hierro es el más versátil si se logra dominar; más simple y económico comparado con la extracción por solventes y separación electrolítica. La única condición necesaria para eliminar el hierro en un 100%, es que el hierro esté en 100% en su estado de oxidación +3.

CUADRO 19.- Características de la torta de Eliminación del Fe.

Color · rojo ladrillo
forma coloide, típico de los hidróxidos
solubilidad : insoluble a pH=5.5
velocidad de floculación y sedimentación:rápido en caliente
solubilidad en ácidos minerales ; se disuelve fácilmente.
% de nickel : 0%
A temperaturas comprendidas entre 600-700°C, se observa su cambio de estado a la forma de Fe_2O_3

4.1.2.- ELIMINACION DE ACIDOS ORGANICOS SOLUBLES EN AGUA.

La presencia de compuesto orgánicos en la solución de extracto de nickel tiene una influencia como contaminante en la obtención de las sales de nickel. En la separación del nickel como hidróxido no se logra aislar a los compuestos orgánicos, porque estos son adsorbidos por partículas de Ni(OH)_2 , ni por los lavados que se pueda hacer a la torta. Para tal situación se probó floculantes de una concentración de 0.05%, coagulando en forma parcial.

Mejor resultado se obtuvo controlando la reacción de degradación de la grasa en el reactor de extracción, ésta se incrementa si la concentración del ácido y temperatura lo hacen. En las pruebas de planta piloto a concentraciones de ácidos moderados y temperaturas moderadas, se consiguió el propósito. Si la concentración de los compuestos orgánicos es

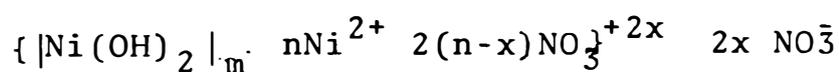
reducida, se pueden eliminar conjuntamente con la separación del hierro, ya que de llevarse el proceso de acuerdo a lo descrito en 4.1.4, las partículas de $Fe(OH)_3$ adsorben a los compuestos orgánicos menos solubles o poco ionizados como son los compuestos orgánicos resultantes.

4.2.- OBTENCION DEL NICKEL COMO HIDROXIDO.

Eliminados la sílice, hierro y compuestos orgánicos de la solución de extracto, ésta contiene en mayor proporción iones nickel, nitrato y en menor cantidad magnesio, sodio, carbonato y sulfato.

Se precipita el nickel con soda cáustica. El sistema es típico de una solución coloidal, se debe permitir que las partículas se cohesionen rápidamente para disminuir la superficie total de adsorción y hacer que ellas coagulen y sedimenten. La elevación de la temperatura contribuye a la desorción, se ayuda el proceso regulando la adición del álcali precipitante.

El mecanismo de éste fenómeno se puede explicar así:



Conforme se adiciona el álcali, los iones oxidrilos desplazan a los iones nitrato, permitiendo a que las partículas se aglomeren, la superficie de adsorción

disminuye, así el precipitado se libera de la contaminación de iones nitratos. Aunque al final siempre existe, pero éste se elimina por continuos lavados.

4.2.0.1. FILTRACION.

En la recuperación del hidróxido de nickel precipitado, se experimentó a nivel de planta piloto con dos tipos de filtros.

a) Filtro centrífugo.

Por la alta viscosidad y por el aspecto amalgamado, el hidróxido a 3,500 RPM manifiesta su resistencia a la separación del medio-dispersante, esto porque el ducto de alimentación se obstruye por la rápida sedimentación de la sustancia coagulada. Existe la posibilidad de que un filtro especial de alta velocidad dé mejores resultados.

b) Filtro Prensa.

Es lo mejor para la separación del hidróxido precipitado. Se trabajó con lona común como medio filtrante. Conforme se forma la

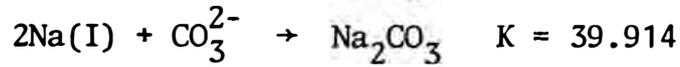
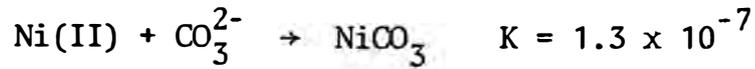
torta, su resistencia aumenta, por que las partículas se cohesionan y compactan cada vez mejor con la consiguiente disminución de su porosidad. Por lo visto se necesita fuerza para lograrlo, una bomba pistón es lo indicado, aunque existe la posibilidad de hacerlo con una bomba centrífuga especialmente preparado, ésto quedó en experimentación.

4.2.1.- ELIMINACION DE SALES INORGANICAS.

Como bien se sabe los iones presentes en la purificación del nickel son: nitratos, sodio, carbonato, sulfato, calcio y magnesio. Los iones nitrato y sodio se introducen junto con los reactivos reaccionantes necesarios, lo cuál no se puede prescindir, mientras que el resto proviene de la calidad de la soda cáustica y del tipo de agua.

Las sales absorbidas por las partículas precipitadas de hidróxido de nickel en su superficie externa o interna, como se describió 4.2- son como sigue: carbonato de nickel, carbonato de sodio, nitrato de sodio y nitrato de nickel. El grado de precipitación disminuye en ese mismo orden, los valores del producto-

de solubilidad son:



No se puede eliminar en su totalidad las sales-contaminantes, lo único que se puede hacer para obtener hidróxido de nickel con relativa pureza, es ceñirse a las recomendaciones de 4.2.

4.3.- DISOLUCION DEL HIDROXIDO CON ACIDO.

La obtención de nickel como hidróxido es lo más versátil y práctico, porque es un producto de partida para la obtención de una variedad de compuestos de nickel y en especial en la regeneración del catalizador.

Con suma facilidad se puede obtener sales diversas, no existe riesgo alguno si se opera con ácidos concentrados, esto es una gran ventaja porque las sales de nickel están concentradas y ello facilita la etapa de evaporación y formación de cristales, permitiendo un gran ahorro en el consumo de energía. Las sales principales que se podrían obtener son cloruro y sulfato de nickel, de amplio uso en la industria de galvanotegnia.

La reacción química que se suscita es:



De las experiencias de laboratorio, es recomendable controlar la acidez, esto facilita la eliminación de hidróxido férrico, carbonato de sodio, carbonato de nickel y residuos orgánicos que podrían existir, por otra parte orienta la fácil cristalización de las sales y problemas de corrosión de los equipos.

A partir del hidróxido de nickel se puede obtener otros productos, como se describe en el Cuadro 20.-

CUADRO 20.- Productos Derivados del Ni(OH)₂

REACTIVO	PRODUCTO
CH ₃ COOH	Ni(CH ₃ COO) ₂
HCOOH	Ni(HCOO) ₂
HBr	NiBr ₂
HI	NiI ₂
H ₂ C ₂ O ₄	Ni(C ₂ O ₄)
HCN	Ni(CN) ₂
CO(g)	Ni(CO) ₂
H ₂ (g)	Ni(S)
O ₂ (g)	NiO

La utilidad más importante del nickel está en la regeneración del catalizador, lo confirman los experimentos de otros investigadores (1),(2) y (3).

De las sales, la más comercial es el sulfato de nickel, razón por la que más se incidió en él.

NOTA.- Mayor información técnica consultar con los patrocinadores.

4.4.- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE NICKEL EN BASE A SUS PROPIEDADES.

La concentración de nickel se puede evaluar en una forma rápida con un error de 5-10%, utilizando sus propiedades físicas como la densidad, conductividad eléctrica, índice de refracción, etc. Se escogió los dos primeros, por ser más prácticos y sencillos en su manipulación. Depende más que todo de la habilidad y experiencia del operador.

4.4.1.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

El instrumento que se emplea, es el conductímetro, el cual consta de un par de electrodos geoméricamente definidos (célula de medición) ello se sumerge en la solución y la unidad de medida es en siems.

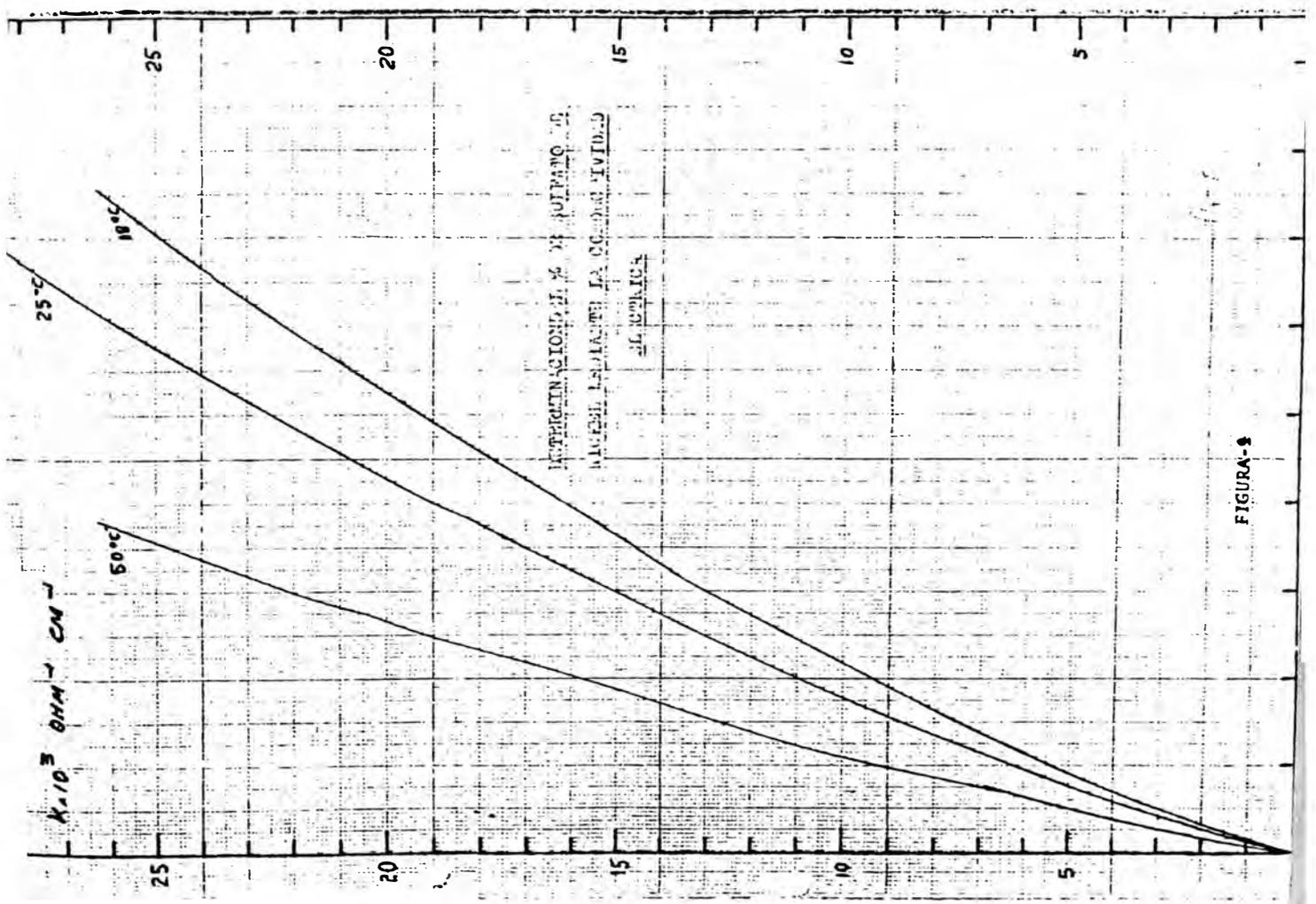


FIGURA-3

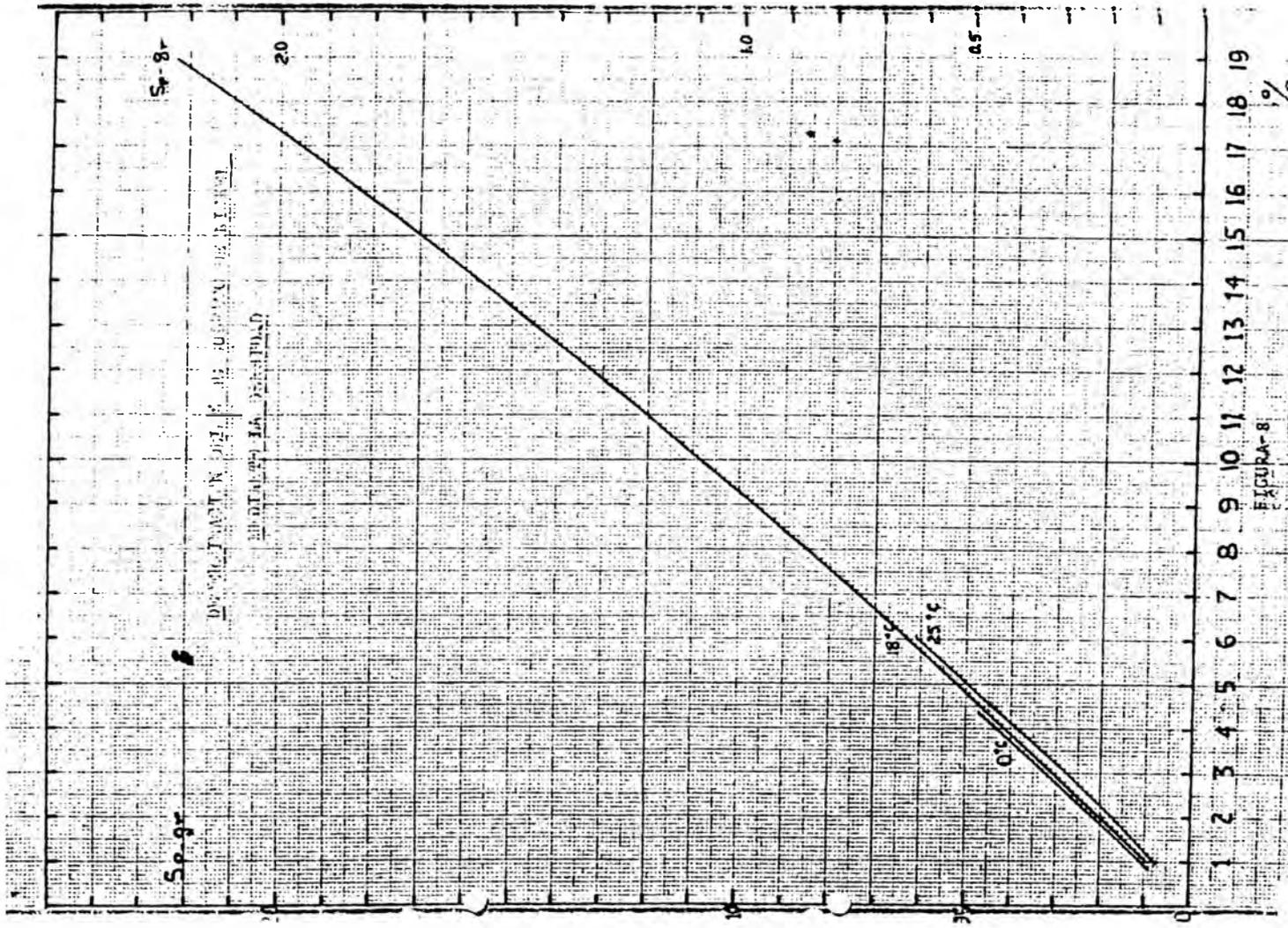


FIGURA-8

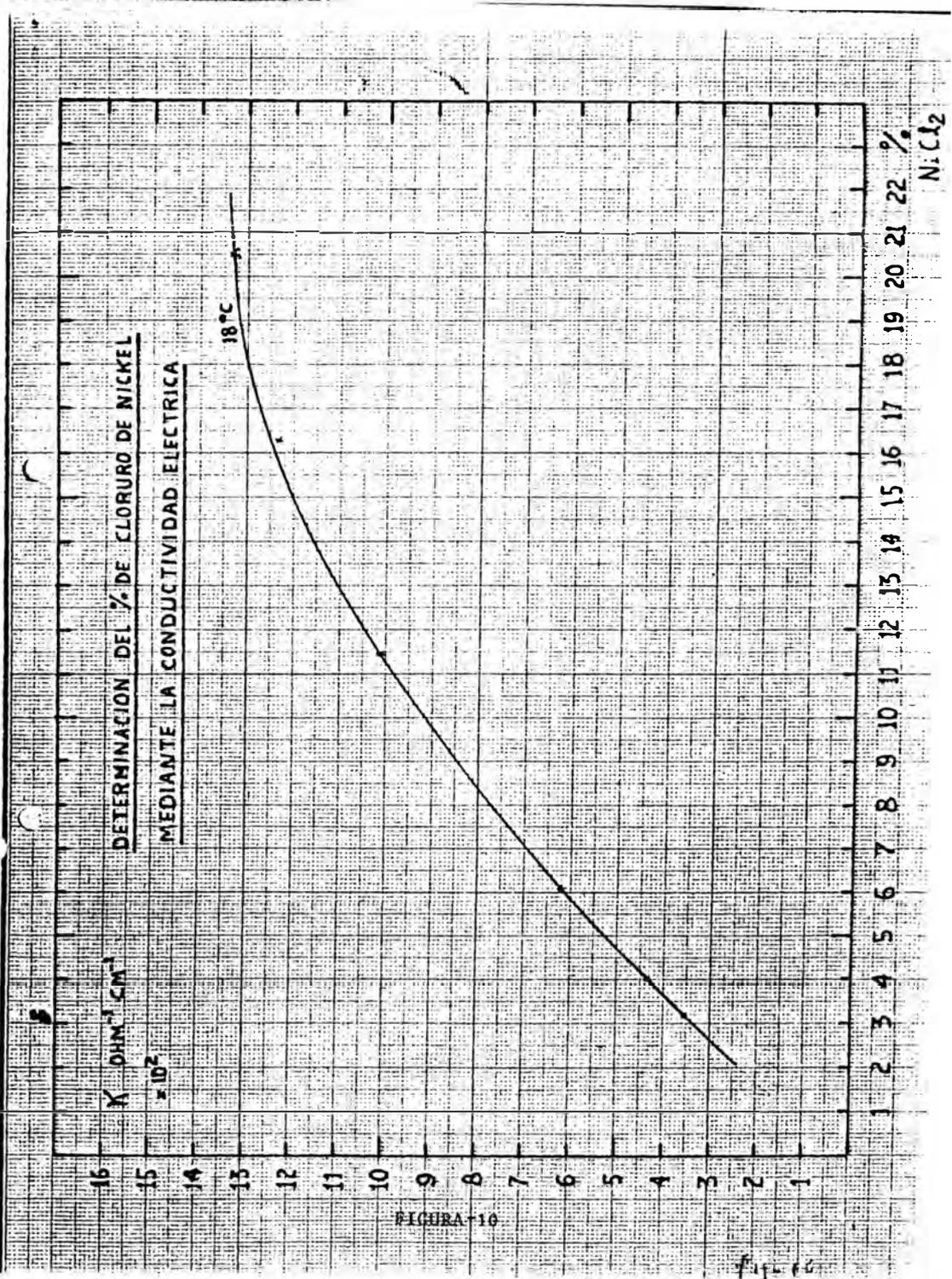
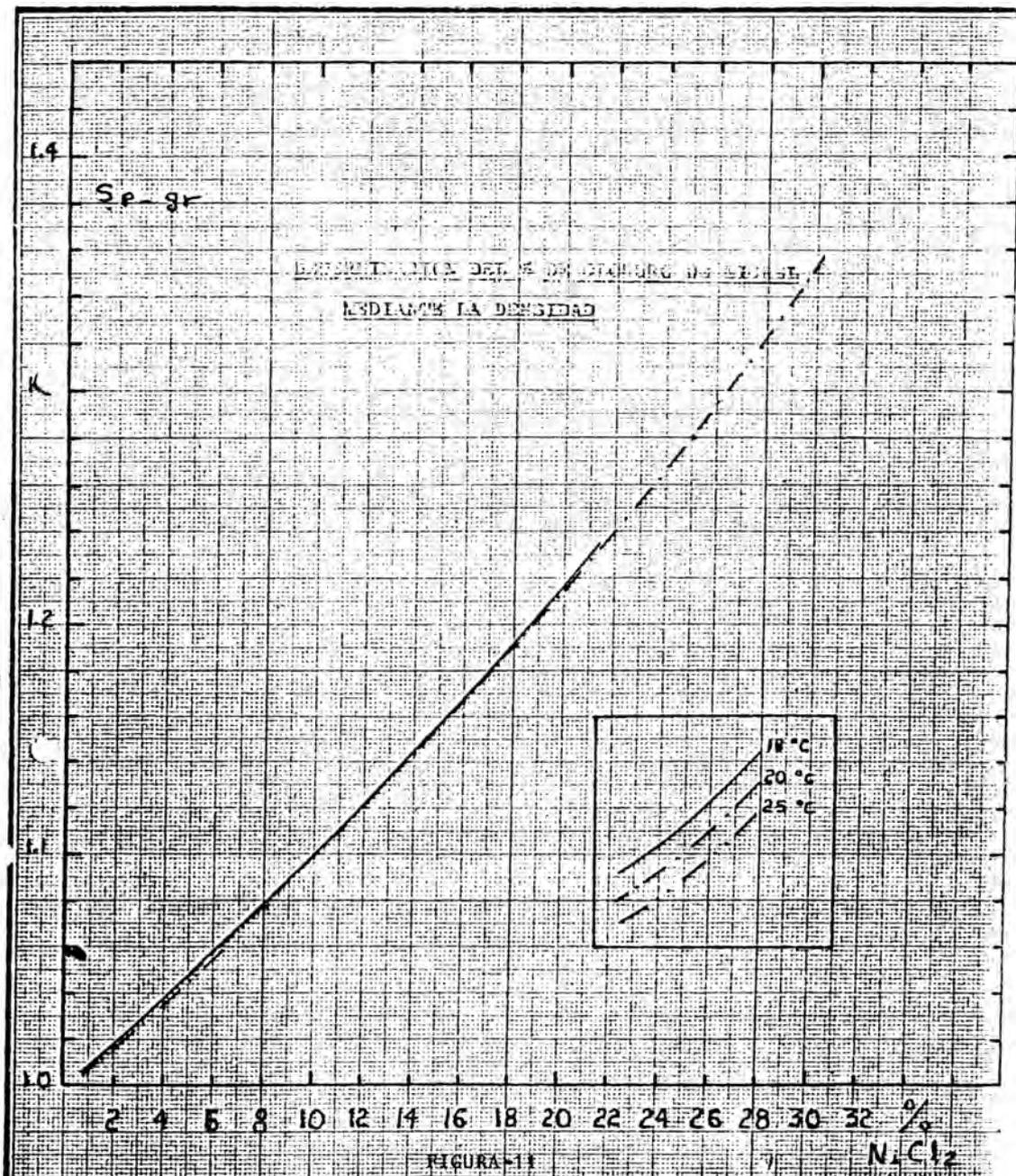


FIGURA 10

fig. 10



85-11

La relación de la conductividad con la unidad siems es la siguiente: $k = s.c$

$k =$ conductividad específica $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

$s =$ siems.

$c =$ constante de celda, relación entre distancia y superficie de los electrodos, cm/cm^2

Ver los Gráficos 8.- y 9.-

4.4.2.- GRAVEDAD ESPECIFICA.

Es el método más sencillo que existe, requiere únicamente de un densímetro cuya escala de ba estar de acorde con el rango de operación. su calibración se adjunta en los Gráficos 8.- 10.-

4.5.- REQUERIMIENTO DE AGUA.

El tipo de agua tiene relativa influencia en la buena calidad de las sales de nickel. La influencia de las sales impertinentes se describió en 4.1.1., 4.2 y 4.2. 1.

Las etapas y su requisición del tipo de agua se describe en el Cuadro 21.-

El equipamiento, procesamiento y mantenimiento de un desmineralizador es más caro que un ablandador de agua. Por tanto la elección del agua blanda es suficiente.

CUADRO 21.- Tipo de agua en el Proceso.

ETAPA	TIPO DE AGUA	OBSERVACION
extracción ácida	dura	satisfactorio
eliminación del hierro	dura blanda	agua dura es correcto
precipitación del hidróxido de nickel	dura desminera lizada	El ideal es el agua desminerali zada, el agua blanda en su au sencia es acepta ble.
lavado de torta de hidróxido de nickel	blanda desminera lizada	El agua desmine ralizada es el óptimo, pero es suficiente el agua blanda en su ausencia.

5.- OBTENCION DE SULFATO Y CLORURO DE NICKEL COMO PRODUCTO FINAL

5.1.- TECNICAS DE OBTENCION DE SALES METALICAS.

Las sales metálicas son cristales que se obtiene de la formación de partículas sólidas en un medio homogéneo.

El elemento básico que permite la formación de cristales es la sobresaturación de la solución, la cual se consigue mediante la evaporación si la solubilidad es relativamente independiente de la temperatura, por enfriamiento si la solubilidad aumenta con la temperatura o por efecto del ión común si se adiciona a la solución un electrolito, ejem. para precipitar el AgCl se adiciona NaCl a la solución que contiene iones Ag .

El rendimiento y la pureza son factores importantes en las operaciones de cristalización, pero en los cristales comerciales tienen importancia la uniformidad y ta maño, ello permite la fácil maniobrabilidad en el lavado y filtrado. La uniformidad del tamaño permite que se dé un apelmazamiento mínimo en el envasado.

De acuerdo con la teoría de MIERS (4), el diagrama de cualquier sal inorgánica consta de tres zonas: región no saturada, región metaestable y región lábil.

AB curva de solubilidad.

CD curva de sobresolubilidad.

Ver Figura II.

El proceso de cristalización consta de dos procesos, la nucleación y el crecimiento de cristales. La curva de sobresolubilidad representa la sobresaturación crítica (grado mínimo), en la cual aparece la nucleación heterogénea o secundaria. Por los experimentos que realizó MIERS, se determinó que es paralelo a la curva de solubilidad.

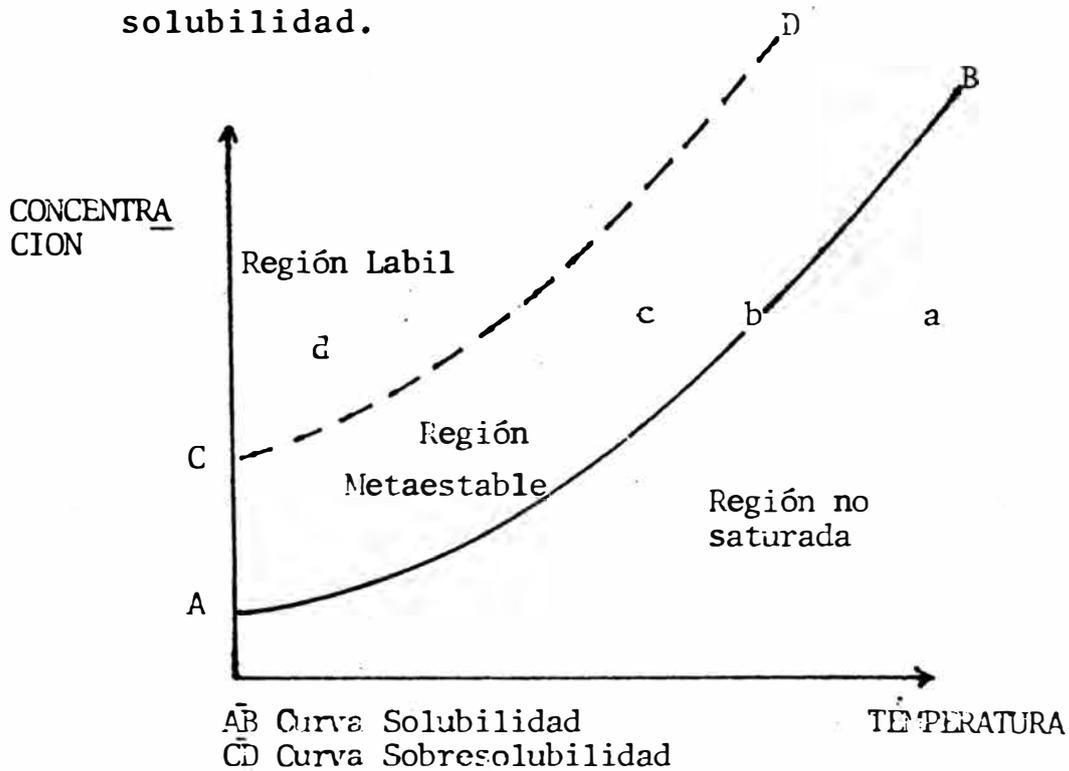


FIGURA II

En el gráfico, la cristalización es imposible en la zona estable o insaturado (a), pero enfriando la solución se satura (b) y en la zona metaestable la nucleación espontánea es imposible, pero el crecimiento puede ocurrir sobre un cristal germen o sebo. En un posterior enfriamiento la solución pasa a la zona LABILE (d), donde la nucleación espontánea es probable y nuevos núcleos pueden formarse aún en la presencia de cristales existentes, con una caída de la concentra -

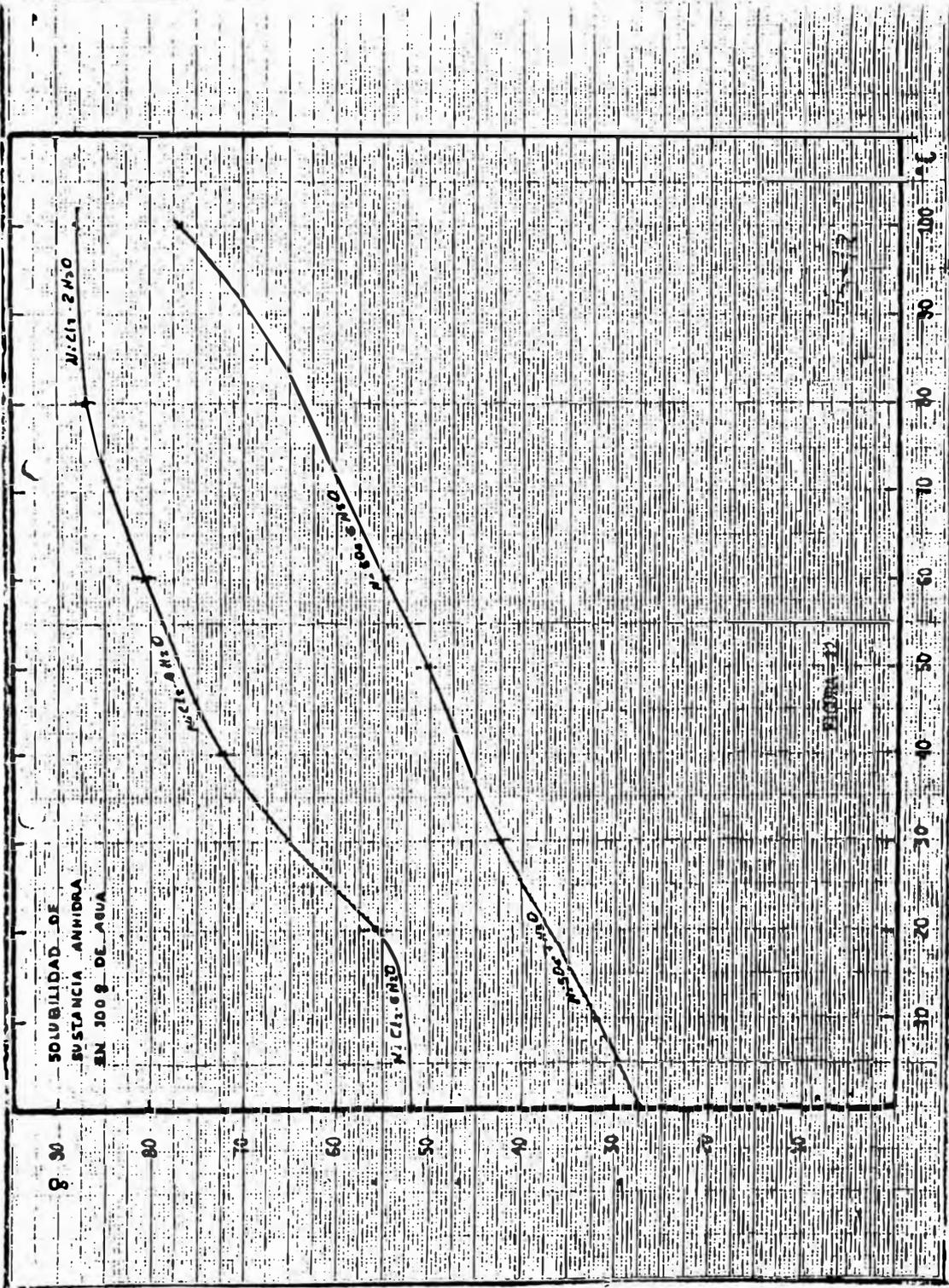


FIGURA - 13

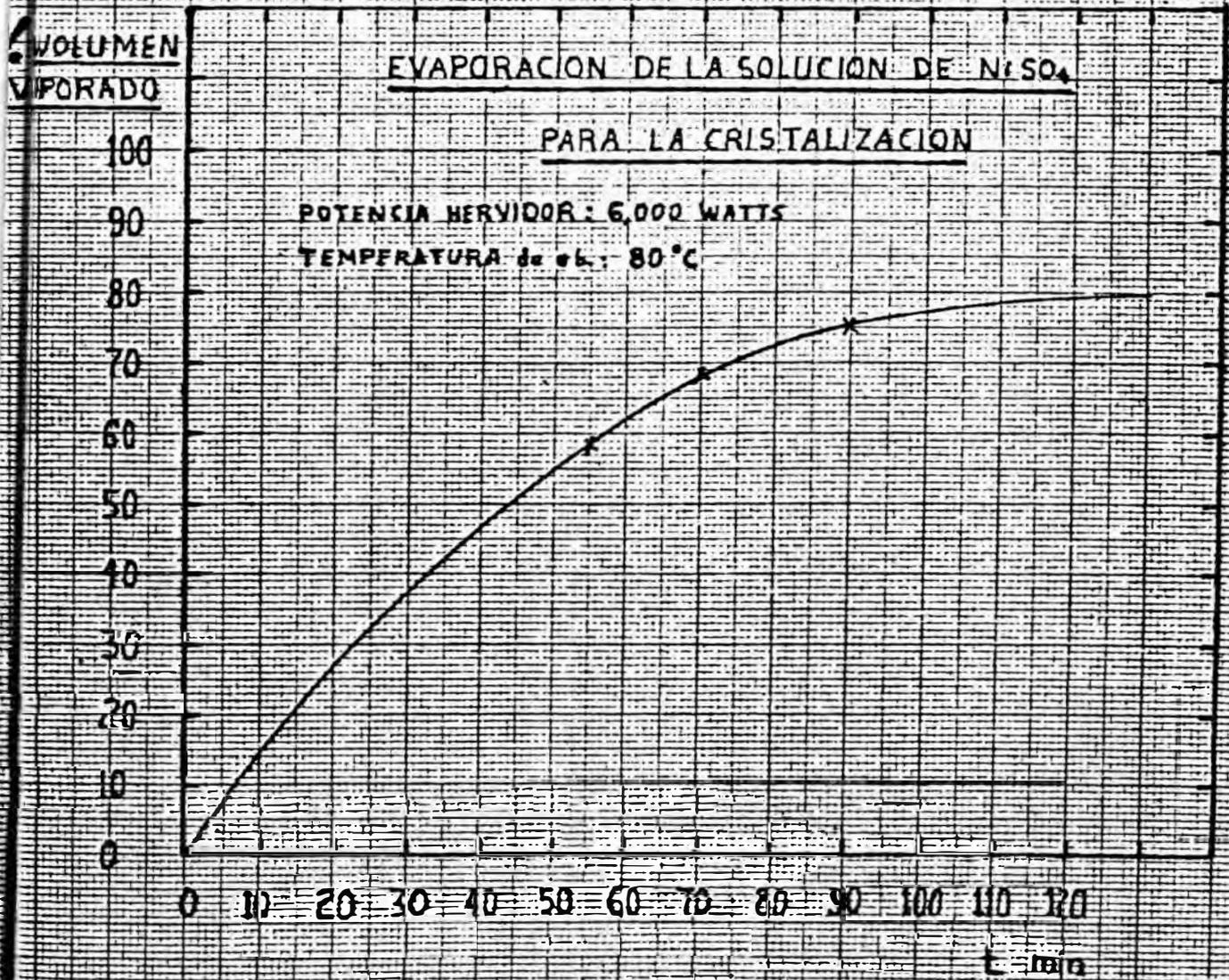


fig-13

ción hasta terminar en la curva de solubilidad

La frontera localizada entre las zonas METAESTABLE y LABILE es muy afectado por los factores como: viscosidad, impurezas, grado de agitación, etc. En las soluciones artificialmente sembradas, la posición de la curva de sobresaturación depende la velocidad de enfriamiento, la intensidad de agitación y del número y tamaño de los cristales de siembre.

5.1.1.- CRISTALIZACION DE SOLUCIONES REFINADAS POR ENFRIAMIENTO.

En los experimentos efectuados se incidió más en la producción de NiSO_4 , observándose básicamente el crecimiento del cristal $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La solución refinada de NiSO_4 para el proceso de cristalización posee una concentración inicial baja; del gráfico de solubilidad 12.- se aprecia que la concentración de la solución saturada debe ser moderada, lo cual equivale a concentrar la solución evaporada al menos el 50-80%.

Los experimentos de formación de cristales se efectuaron en un evaporador cristalizador intermitente, obteniéndose de ello una relación del porcentaje de evaporación y el tiempo como se muestra en la Figura 13.-

En el proceso de cristalización tiene marcada influencia la presencia de gérmenes o agentes que actúan como sebo en la formación de cristales. Razón por la que se incidió mucho en el cultivo, comprobándose que materiales ex - traños o del mismo adheridos al recipiente promueven el crecimiento, de igual manera partículas extrañas provenientes del medio am biente, la variación del gradiente de temperatura en los extremos del recipiente como en la superficie de la solución, grado de agitación que permite una mayor área de interacción sólido-líquido, cuando los agrupamientos moleculares crecen y se estabilizan, y la presencia de agentes propiamente dichos que actúan como verdaderos núcleos, tales como par tículas diminutas de la misma sal NiSO_4 iones Fe(II) , Fe(III) y concentración de ácido diluidos. Para los cristales comerciales es más recomendable la inoculación del cristal a producir. Se obtuvo cristales mas uniformes en un menor tiempo. La forma y tamaño de los cristales sebo influye en el crecimiento del cristal, lo mismo que la velocidad de enfriamiento de la solución saturada, si se efectúa en forma rápida se formarán cristales diminutas, por lo que más conveniente es bajas so

bresaturaciones para obtener cristales grandes
Terminada la cristalización se recoge del 25 -
30% en volumen de licor madre de cristaliza
ción.

Durante el proceso de evaporación los carbona-
tos y sulfatos precipitan con facilidad, el
cual se elimina con una simple filtración an-
tes de iniciar con el proceso de crecimiento -
de cristales.

La solubilidad del sulfato y cloruro de nickel
se muestra en el Gráfico 12.-

NOTA.- Parámetros óptimos, consultar con los
patrocinadores.

5.2.- ELIMINACION DE IMPUREZAS EN LICORES MADRES.

Las impurezas son sobre todo carbonatos y sulfatos que
provienen de la calidad y tipo de agua empleado desde
el proceso de extracción, iones metálicos como sodio -
que proviene de reactivos químicos, tal como se descri
bió en 3.1.1.-, 4.1.-, 4.2.1.-, y 4.5.-, de igual mane
ra silicatos y restos de sustancias orgánicas que pro-
ceden de la degradación del catalizador desactivado.
Estos se saturan en el proceso de evaporación, sedimen
tándose muy fácilmente, se facilita su separación por
filtración o decantación, según sean las circunstancias.

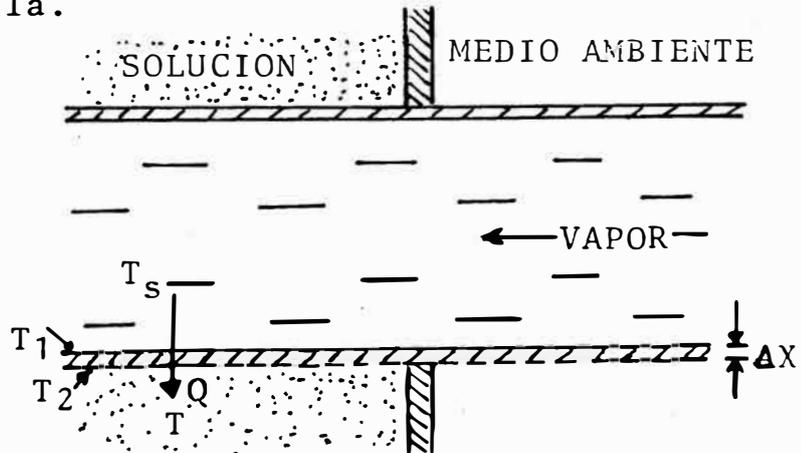
Eliminadas las impurezas, no se presenta mayores contaminantes en el proceso de crecimiento de cristales.

5.3.- DETERMINACION DEL % Ni y PUREZA.

Antes de proceder al proceso de evaporación es recomendable hacer un análisis cualitativo y cuantitativo para determinar el grado de pureza, según sea el requerimiento. En una forma rápida puede utilizarse los gráficos 8.-, 9.- y 10.- y 11.-, para evaluar las condiciones de alimentación y determinar así las condiciones de operación en el proceso de cristalización.

nar los diversos parámetros, el cual se detalla.

REACTOR



De un balance de energía en el sistema se tiene:

$$H_e - H_s + Q - W = \frac{d(E_p V)}{dt} \quad (1)$$

$$Q = h_s A (T_s - T_1) \quad (2)$$

$$Q = k A \left(\frac{T_1 - T_2}{\Delta X} \right) \quad (3)$$

$$Q = h_o A (T_2 - T_1) \quad (4)$$

relacionando (2), (3) y (4)

$$Q \left(\frac{1}{h_s} + \frac{\Delta X}{k} + \frac{1}{h_o} \right) = (T_s - T_1) \quad (5)$$

considerando:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_s} + \frac{\Delta X}{k} + \frac{1}{h_o}}$$

en (5)

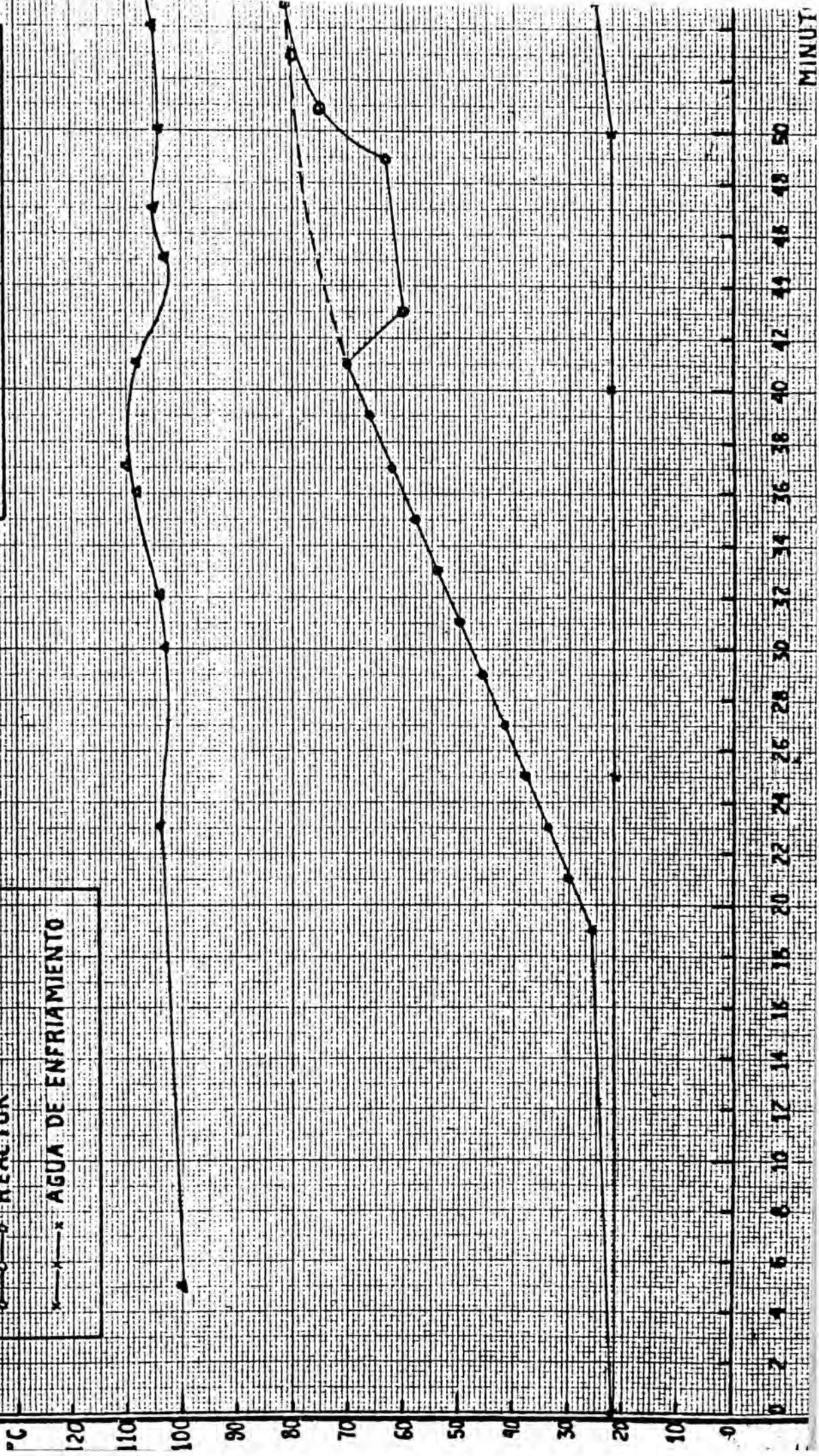
$$Q = AU (T_s - T) \quad (6)$$

A su vez, la variación de energía interna en la solución se puede relacionar con la temperatura, así:

$$E = E_o + C_p (T - T_o) \quad (7)$$

VARIACION DE TEMPERATURAS
EN EL REACTOR DE EXTRACCION
HEXANO - ACIDO

○—○ FLUJO DE VAPOR
 ○—○ REACTOR
 x—x AGUA DE ENFRIAMIENTO



VARIACION DE TEMPERATURAS
EN EL REACTOR DE EXTRACCION
HEXANO - ACIDO

FLUJO DE VAPOR

REACTOR

AGUA DE ENFRIAMIENTO

T °C

120

110

100

90

80

70

60

50

40

30

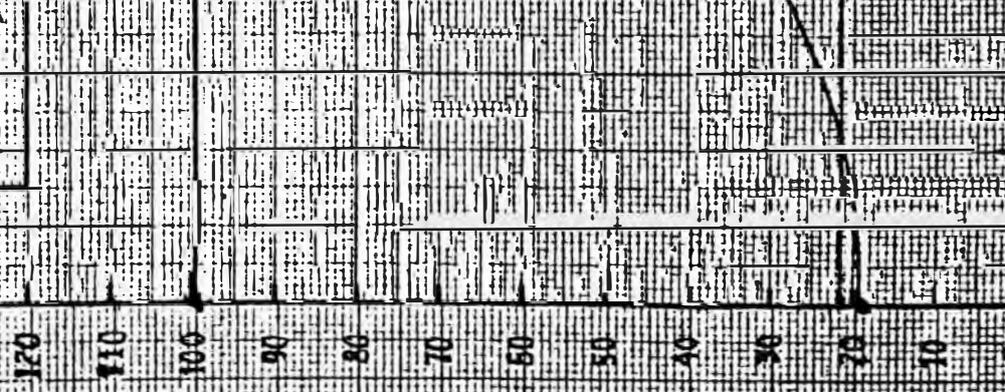
20

10

0

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46

MINUTOS



reemplazando (6) y (7) en (1)

$$AU(T_s - T) = \frac{d}{dt} \{ E_o + C_p(T - T_o) \} \rho V$$

$$AU(T_s - T) = \rho V C_p \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{AU}{\rho V C_p} dt = \frac{dT}{T_s - T}$$

efectuando la integración, se tiene:

$$\ln (T_s - T) \Big|_{T_o}^T = - \frac{AU}{\rho V C_p} t \Big|_0^\theta$$

$$\ln \left(\frac{T_s - T}{T_s - T_o} \right) = - \frac{AU}{\rho V C_p} \theta$$

despejando U:

$$U = \frac{\rho V C_p}{A} \cdot \frac{1}{\theta} \cdot \ln \left(\frac{T_s - T_o}{T_s - T} \right) \quad (8)$$

el vapor necesario será:

$$Q = AU (T_s - T) \quad (9)$$

$$Q = \dot{W} \lambda \text{ vapor} \quad (10)$$

en la cual:

C_p : calor específico del líquido

T : temperatura del líquido

A : superficie disponible para la transmisión del calor.

T_s : temperatura de la fuente térmica, vapor

T_o : temperatura inicial del líquido.

θ : tiempo

U : coeficiente global de transmisión de calor

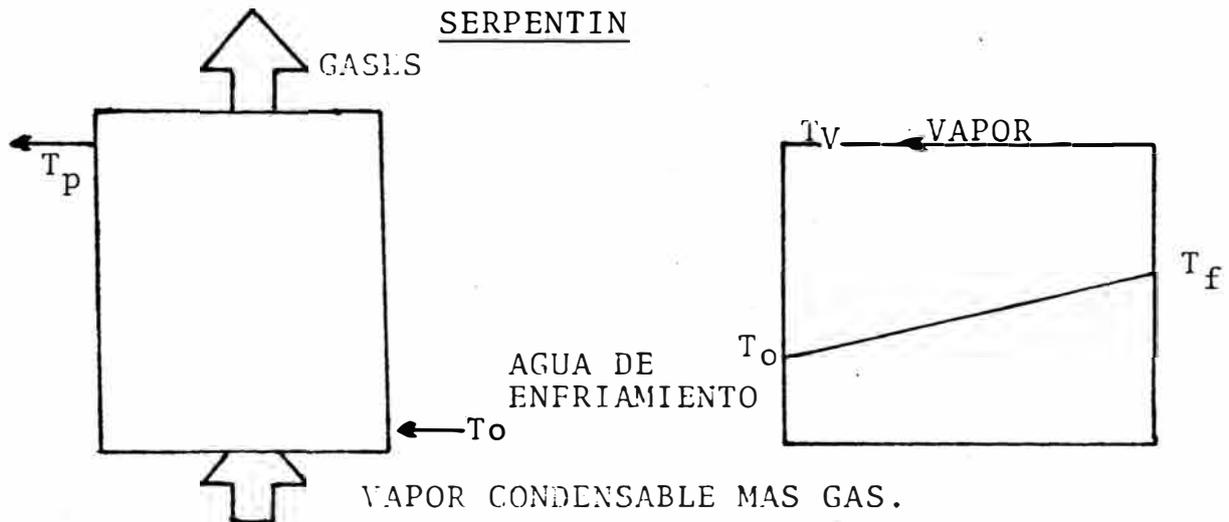
V : volumen del líquido contenido en el tanque

ρ : densidad del líquido.

Q : flujo calorífico

\dot{W} : flujo de vapor.

λ_{vapor} : calor latente de vaporización del agua.



VAPOR CONDENSABLE MAS GAS.

del balance de energía, el calor absorbido por el agua será:

$$Q = \bar{C}_e \dot{m} (T_f - T_o) \quad (11)$$

$$Q = AU \frac{(T_v - T_f) - (T_v - T_o)}{\ln \left(\frac{T_v - T_f}{T_v - T_o} \right)} \quad (12)$$

donde:

\bar{C}_e : calor específico del agua

\dot{m} : flujo másico del agua.

T_f : temperatura de salida del agua

T_o : temperatura de entrada del agua

T_v : temperatura del vapor saturado del hexano.

A : área del condensador

U : coeficiente global de transmisión de calor

Q : flujo calorífico.

NOTA.- La correlación de valores experimentales del sistema reactor-condensador se muestran en los gráficos.

FILTRACION

En los procesos de filtro prensa, la relación matemática que mejor interpeta el proceso, es la ecuación de CARMAN, la cual dice:

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu}{Ag_c(-\Delta P)} \left(\frac{\alpha w V}{A} + R_m \right)$$

a presión constante:

$$t = \frac{\mu}{g_c(-\Delta P)} \left(\frac{w\alpha(V)}{2A} + R_m \left(\frac{V}{A} \right) \right)$$

donde:

w = $\frac{\text{peso sólido seco}}{\text{volumen de agua}}$

e = $1 - \frac{\rho_{\text{Torta}}}{\rho_{\text{sólido}}}$

A ; área de filtración ft²

V : volumen ft³

α : resistencia específica de la torta ft/lb

R_m : resistencia de la superficie de filtración ft⁻¹

μ : viscosidad lb/ft-h.

g_c : $4.17312 \times 10^8 \frac{\text{lb} \cdot \text{ft}}{\text{h}^2 \cdot \text{lb}_f}$

f : tiempo horas.

EVAPORACION-CRISTALIZADOR INTERMITENTE.

Las ecuaciones (8), (9) y (10) pueden ser em - pleados para relacionar los parámetros en un evaporador-cristalizador BATCH.

Los parámetros y capacidades de los equipos de planta piloto se muestran en el Cuadro 26.-

NOTA.- Mas información sobre equipos de planta piloto, consultar con los patrocinadores.

6.3.- BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA.

6.3.1.- REACTIVOS QUIMICOS

Consultar con los patrocinadores.

6.3.2.- SERVICIOS

por Kg. de muestra.

SERVICIO	EXTRACCION HEXANO-ACIDO	PRECIPITAC. DE NICKEL	CRISTALIZA CION	TOTAL
calor, btu/h	762,855	-	1,245.083	2,007.94
tiempo, h	2	0.3	2,6323	4.6323
vapor, lb/h	0.7862	-	1.2833	2.069533
agua dura L	3.640	-	-	3.64
agua blanda	5.00	12.431	-	17.431

6.4.- ESCALAMIENTO A NIVEL INDUSTRIAL.

De las estimaciones correspondientes se tiene los va-

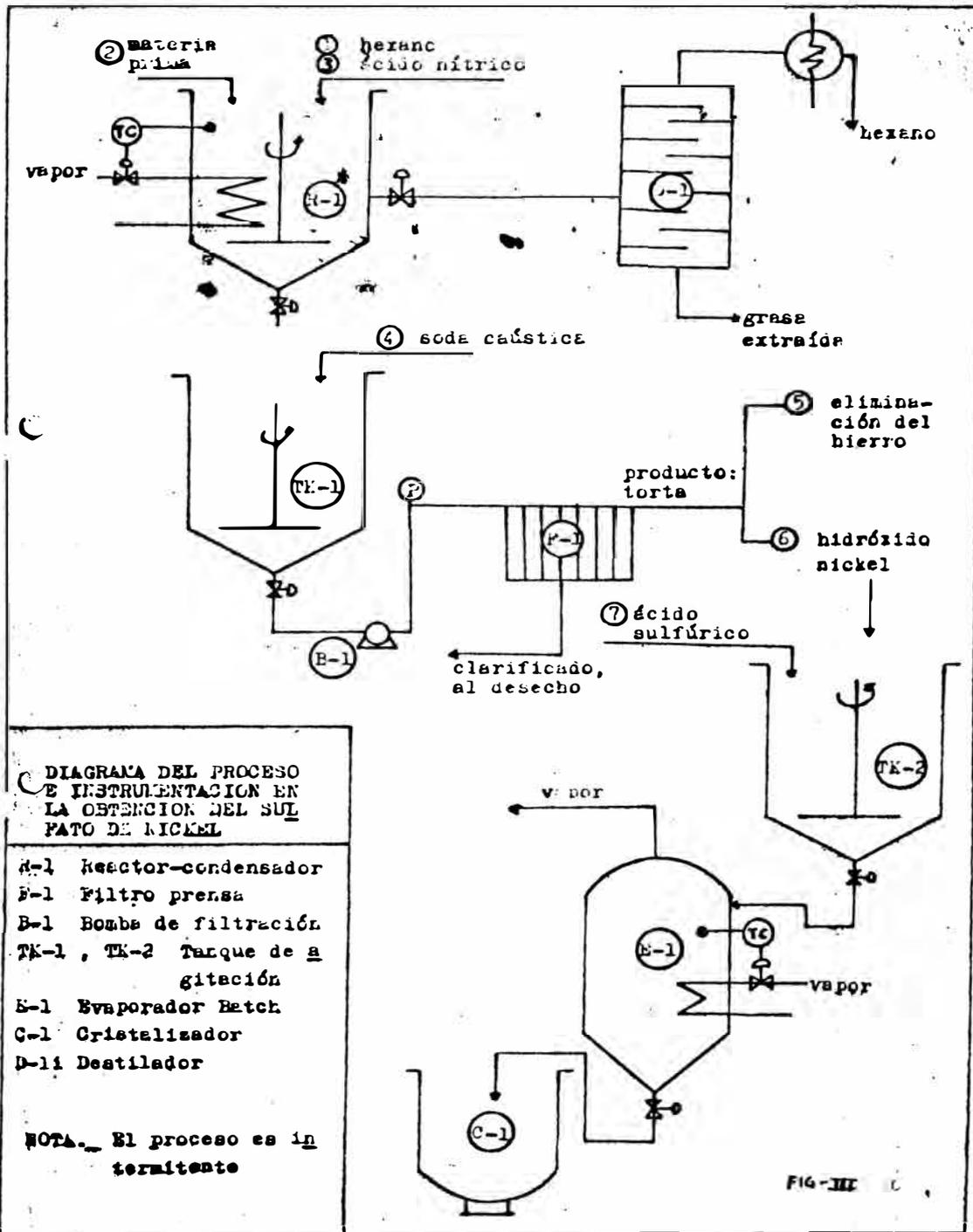


DIAGRAMA DEL PROCESO E INSTRUMENTACION EN LA OBTENCION DEL SULFATO DE NIQUEL

D-1 Reactor-condensador
 F-1 Filtro prensa
 B-1 Bomba de filtración
 TK-1, TK-2 Tarque de agitación
 E-1 Evaporador Batch
 C-1 Cristalizador
 D-11 Destilador

NOTA. El proceso es intermitente

FIG-III

lores respectivos en el Cuadro 31.-

7.- USOS DE LAS SALES DE NICKEL EN LA INDUSTRIA DE GALVANOTEGNIA Niquelado.-

La galvanotegnia es un método de recubrimiento del material metálico o plástico para mejorar su aspecto decorativo, protección contra la corrosión o propiedades mecánicas como la dureza. La electrodeposición puede ser mediante corriente catódica o anódica, según sea el caso. En el proceso del niquelado generalmente es catódico.

7.1.- PREPARACION DE LA SUPERFICIE.

En todo proceso de recubrimiento es muy importante la preparación de la superficie a recubrir.

Los medios para eliminar la materia grasa y óxidos pueden ser:

a.- mecánicos.- Haciendo uso de la pasta de pulir, es cobillas metálicas, lijado, arenado u otro. Se practica unicamente cuando la superficie del material es bastante áspero, rugoso, veteado o presenta capas de herrumbre.

b.- químicos.- Es más que todo para eliminar las impurezas orgánicas o inorgánicas finas, se efectúa por inmersión del material, cuidando su deterioro. Influye relativamente en la brillantez y lucidez final del producto, algunas veces prepara la super

ficie para una mejor conductividad eléctrica.

c.- electroquímico.- Es un complemento de lo anterior, se recomienda para materiales relativamente sucios, puede operar con corriente catódica o anódica. Con corriente anódica el material recibe menos acción-limpiadora de la agitación debida a las burbujas - de oxígeno, sin embargo se contrarresta aumentando la densidad de corriente, existen ventajas porque el metal cargado (+) no atrae a los jabones o iones de metal que por lo común forman manchas, no existe peligro de fragilidad originado por el hidrógeno, porque el único gas liberado sobre las piezas es el oxígeno; los materiales no ferrosos - se sumergen solo unos cuantos segundos. Con la corriente catódica, el volumen de hidrógeno liberado en el cátodo es dos veces el oxígeno liberado en el ánodo, siendo su acción limpiadora mayor. Es una desventaja el hecho de que las piezas de metal con (-) atraen a los iones Cu, Zn y otros, así como a los jabones y algunas materias coloidales de la solución limpiadora, haciendo que se depositen como una mancha aislada en la superficie del metal. Existe un peligro de que el hidrógeno atómico liberado sobre las partes del metal pueda penetrar la superficie de la misma y ser adsorbida por ésta.

El acero se vuelve muy quebradizo si el gas no es expelido. Los metales no ferrosos, pulido pueden ser som-

tidos a exposiciones largas.

Como se ve, su selección depende del tipo de material o en mayor caso de una combinación.

El único fin y objetivo de todo esto es garantizar la buena calidad y acabado de los productos, así como una eficiencia en la electrodeposición.

7.1.1.- DESENGRASADO.

Como su mismo nombre lo dice, se tiene que limpiar el material de grasa. Existen procedimientos electrolíticos y de inmersión, el primero es mas costoso y eficiente, se emplea en artículos decorativos, en cambio el segundo es más común.

Al escoger el desengrasante se debe tener en consideración que el material no sea afectado, su selección depende del tipo y procedencia del material, en su superficie pueden existir residuos de pastas abrasivas y de pulir, aceites abrasivos y manchas de pigmentación entre otros.

Comercialmente existe una variedad de desengrasantes, sea como productos preparados (allied, Bk-14, BK-18/1, BK-18, NONE-P40, MAGNUS, entre otros) o por preparar (silicato de sodio soda caústica, carbonato de sodio, pes rubia;

tripolifosfato, etc).

Un desengrasante a preparar para un múltiple tipo de objetos de hierro, acero, nickel, cobre y latón es el siguiente:

carbonato de sodio	40 gr/L
soda caústica	13 "
fosfato trisódico	13 "
cianuro de sodio	13 "
silicato de sodio	6.25 "

La temperatura y tiempo de inmersión se regula de acuerdo al estado del material.

El uso de un desengrasante con solvente orgánico es muy costoso y peligroso. Las cubas son de material de fierro o acero. Se agita con aire o en algunos casos no es necesario.

7.1.2.- DECAPADO.

Tiene por finalidad eliminar los óxidos del material u otros residuos inorgánicos. Cuando el material a recubrir está muy corroído, antes del desengrase se efectúa una limpieza mecánica para uniformizar la superficie y eliminar la herrumbe. El decapado puede ser electrolítico o por inmersión, siendo éste lo más usual.

Muy importante es tener en cuenta el tipo de material, para el fierro y afines se puede emplear ácido sulfúrico al 8-15% y 60-80°C , mientras que en materiales de cobre y latón se sumergen en una solución de cianuro diluida 5-10%, seguido de una inmersión en ácido clorhídrico, sulfúrico o nítrico diluido del 5-15% para eliminar el ampañamiento.

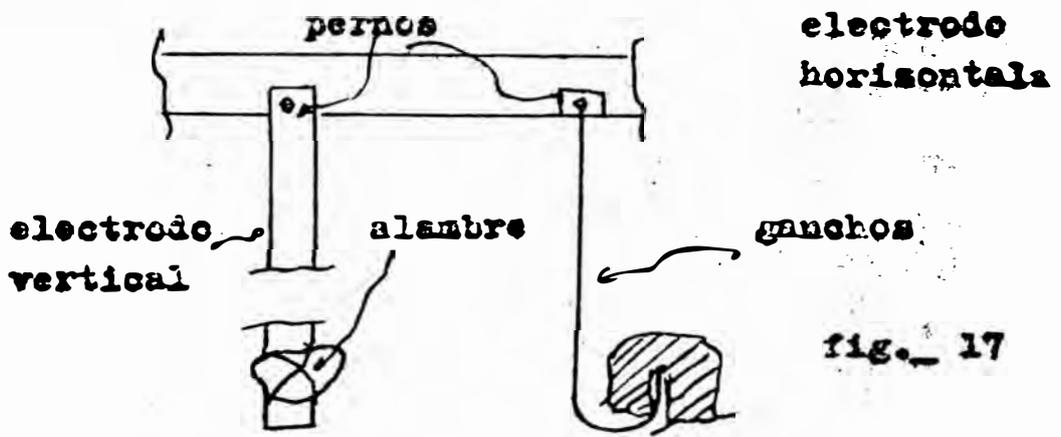
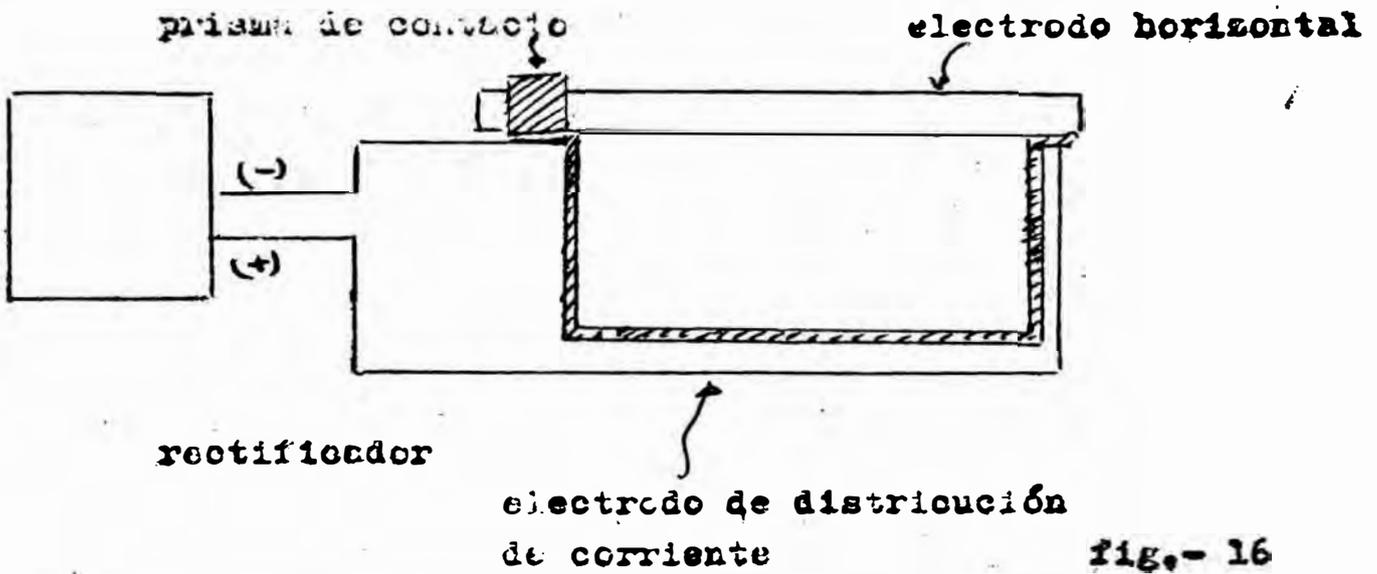
En caso de bronce, si existe apreciable cantidad de estaño en aleación, es mejor prescindir de la inmersión en cianuro, puesto que puede mermar el grado de adherencia.

Antes de que las piezas se recubran electro-líticamente es recomendable enjuagar bien el material, si es posible neutralizar con una solución diluida de carbonato y bórax al 0.20% de Na_2O .

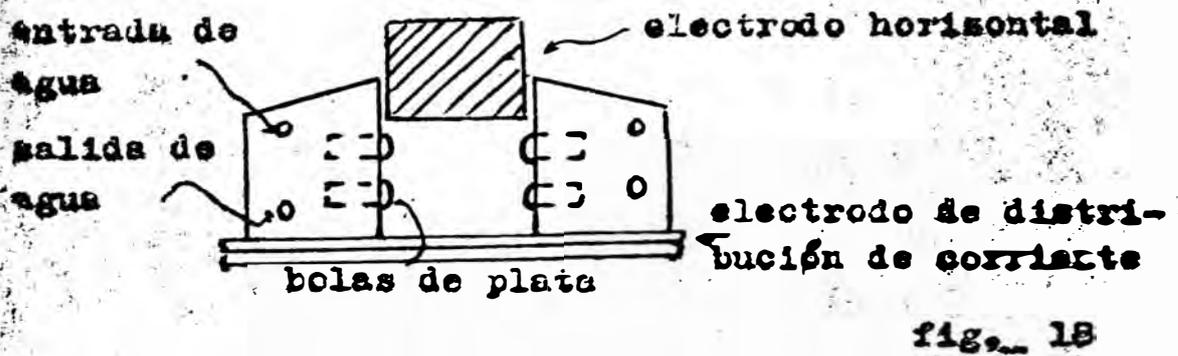
7.2.- DETERMINACION DE LOS PARAMETROS BASICOS.

Los parámetros básicos para el niquelado son: concentración, temperatura, tiempo, densidad de corriente, agitación y contaminación. Los cuales se detallan en el Cuadro 22.-

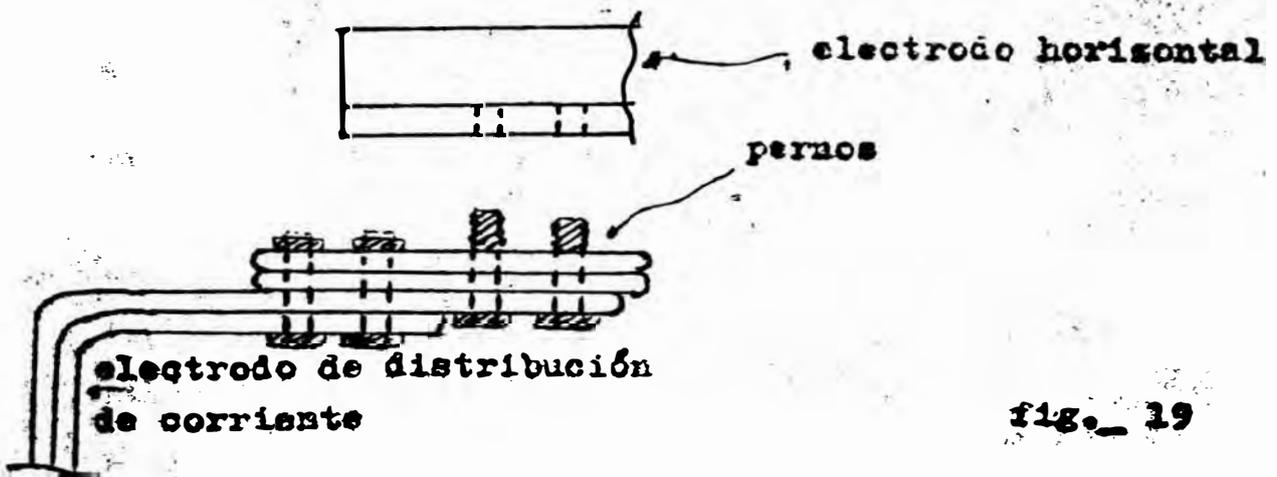
No se incluye el voltaje porque ello depende de la distancia de los electrodos.



prisma de corriente



platos de contacto con pernos de ajuste



EFEECTO DEL ACIDO
SULFURICO SOBRE LA
SOLUBILIDAD DEL SUL-
FATO DE COBRE A 25°C

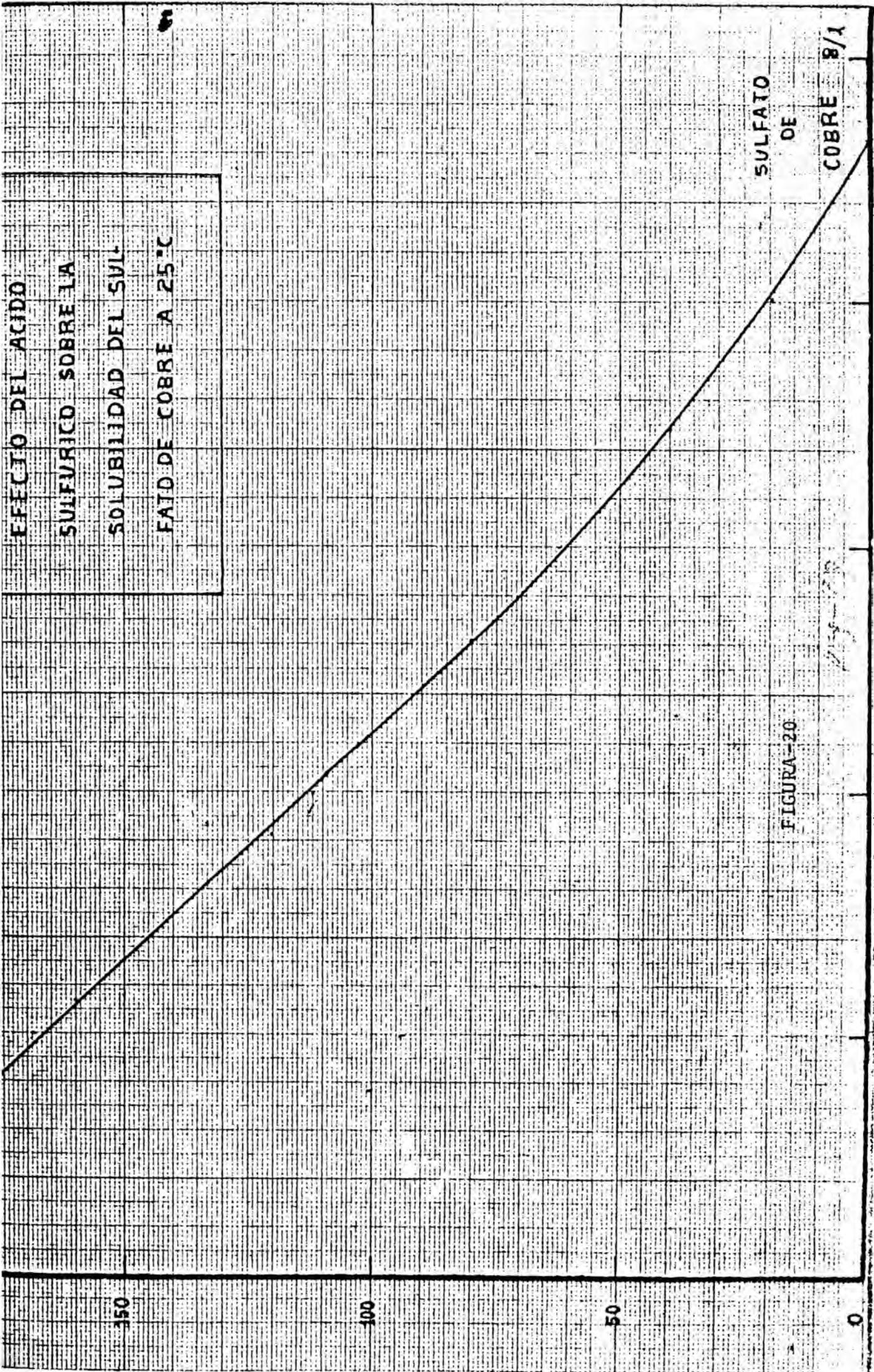


FIGURA-20

SULFATO
DE
COBRE 8/1

1500
1000
500
0
200
250
300
350
400

El diseño de las cubas electrolíticas está en función de los materiales a tratar, el ancho es muy inferior a la profundidad y al largo. Los electrodos deben estar lo más cerca, evitando posibles contactos, de ocurrir se originaría un corto circuito.

En cualquier proceso electrolítico el contacto es básico, en el proceso se debe evitar cualquier interrupción. Las piezas pueden ir sujetas a ganchos, amarrados en platinas con alambres o brazos de contacto, ó en tambores.

Los ganchos pueden ser de cobre, aluminio o cualquier otro metal conductor. Los electrodos de contacto son de material de cobre. Deficiencias en el diseño del área de las platinas que alimentan la corriente a la cuba originan calentamiento en el contacto con el electrodo horizontal, lo cual perjudica a los equipos, por esta razón se diseña un sistema de refrigeración en el prisma de contacto, ver Fig. 16 y 17.

El contacto entre el electrodo de distribución de corriente con el electrodo horizontal puede ser mediante prisma o platos, como se describe en la Fig. 18 y 19.

7.3.- RECUBRIMIENTO PREVIO DE COBRE.

Es una técnica muy común de recubrimiento previo al níquelado, por ejemplo: piezas o materiales de fundi-

	CONC. g/L	TEMP. °C	TIEMP. MIN.	D. DE C. amp/dm ²	ANODO	AGITAC.	CONTAMI- NACION.
<u>DESENGRASE</u>							
a- Inmersión BK-18	60	75	10-25			aire	grasa, aceites,
b- Electrolí- tico							
Na ₃ PO ₄	30	80-100		10-15	fierro		o restos
NaOH	15				acero		de pastas
Na ₂ CO ₃	30				carbón		abrasivas.
<u>DECAPADO</u>							
a- Inmersión ácido	80-100	50-60	1-10			aire	Fe, Cu, Zn Sn, Pb y =
b- Electrolí- tico							
H ₂ SO ₄	50	50-60	5-10	4-8	plomo		grasa.
HCl	1.5				fierro.		
<u>COBREADO</u>							
sulf. cobre	100					aire	
carb. sódico	100	22	1-5	2-10	cobre	o mov.	Fe, Zn
cian. sódico	100					cátodo	
<u>NIQUELADO</u>							
sulf. de Ni	110					aire	
clorur. Ni	28					y/o	
ácid. bórico	11					mov.	
esplend. inic	11	35-45	10-18	4-8	nickel	cátodo	Fe, Zn, Cu
esplend. mant	10						
pH: 3.5-4.5							

ciones inyectadas a base de aleación de cinc, del acero para reducir el coste de pulido o para mejorar la resistencia de los recubrimientos a la corrosión, del hierro para mejorar su propiedad de protección contra la corrosión, entre otros.

Con las aleaciones de cinc, se ha observado que los depósitos de cobre se absorben por el cinc, de modo que debe existir una cantidad suficiente del metal cobre, no sólo para el ataque del cinc por la solución de níquel, sino también para asegurar que el recubrimiento previo de cobre no sea absorbido durante la vida del objeto. El espesor mínimo para obtener un recubrimiento de nickel de buena calidad es de 0.5 micras. Un recubrimiento previo de cobre permite utilizar cualquier baño corriente de níquelado, de modo que pueden conseguirse elevadas velocidades de precipitación sin riesgo de "quemaduras". El baño de cobre recomendado para éste caso es el cianurado.

El níquelado directo o con un cobreado previo depende en gran parte del tipo de objeto que se recubre. Las piezas de formas complicadas deben cobrarse previamente a causa del escaso poder de penetración del baño de nickel con elevado contenido de sulfato.

7.3.1.- BAÑOS ALCALINOS AL CIANURO.

Los electrolitos cianurados deben ser alcalinos para evitar la formación del ácido cianhídrico.

drico. La electrodeposición de un tamaño de grano más fino y con frecuencia más brillante. El rendimiento catódico es inferior a 70-80%

Estos recubrimientos pueden ser reforzados por electrólisis en baños de sulfato ácido.

La composición de un baño puede ser:

sulfato de cobre	100 g/l
carbonato de sodio	100 g/l
cianuro de sodio	100 g/l
densidad de corriente	2-10 amp/dm ²
relación ánodo/cátodo	2/1
color de depósito	rosado brillante.
reposición	cuando el trabajo es continuado conviene agregar diariamente pequeñas dosis de cianuro de sodio al baño, lo suficiente para matener limpio los ánodos y una vez por semana agregar sales, según sea el consumo.

7.3.2.- BAÑOS ACIDOS DE COBRE.

El cobreado ácido se efectúa a partir de una solución que consiste fundamentalmente de sulfato de cobre y ácido sulfúrico. El rendimiento anódico y catódico se acerca al 100. Pueden obtenerse depósitos muy gruesos y adhe

rentes a considerables densidades de corriente. El depósito de éste tipo de solución suele ser de un color mate y si se requiere una superficie brillante se debe efectuar un trabajo de afino.

Un baño típico es el siguiente:

sulfato de cobre	155-220 g/l
ácido sulfúrico	50-75 g/l
densidad de corriente	2-6.5 amp/dm ²

La presencia del ácido sulfúrico es esencial, pues evita la formación de precipitados de sales básicos de cobre y aumenta la conductividad, ahorrando el consumo de energía. La presencia del ácido sulfúrico en la solución disminuye la solubilidad del sulfato de cobre, la concentración no debe ser demasiado alta a fin de que no tenga lugar la cristalización, Ver Fig. 20.- La agitación con aire aumenta la densidad de corriente que pueda utilizarse, sin obtener un depósito "quemado" o "arborescente". La elevación de temperatura dá lugar a la obtención de un depósito de cobre más blanco.

Para obtener recubrimientos brillantes es necesario agregar aditivos como cola, dextrina a 0.006 g/l (máximo). Estos compuestos tie -

nen la propiedad de detener la producción de "arborescencia" y da lugar a que los depósitos sean mas lisos, del mismo modo sirve el ácido fenolsulfónico a 1 g/l.

Un baño con sentido comercial es el siguiente:

(8)

sulfato de cobre	210 g/l
ácido sulfúrico	30 g/l
melaza	0.8 "
tiorena	0.04"
densidad de corriente	5.4-7.5 amp/dm ²
relación ánodo/cátodo	2/1

7.3.3.- ANODO.

Se recomienda la utilización de ánodos de cobre electrolítico laminado.

En baños ácidos, el ánodo presenta una apariencia clara y mate, se torna brillante debido a un exceso de ácido, del mismo modo los ánodos oscuros indican una densidad de corriente muy elevada.

Cuando los ánodos trabajan bien en un baño de cianuro se recubren de una capa verdete.

La composición de un buen ánodo es la siguiente:

Cu	99.07 %
Pb	0.18
Sb	0.11
As	0.05
Se	0.074
Ni	0.15
Te	0.045
Fe	0.03
Zn	0.05
Bi	0.02

7.4.- NIQUELADO.

El nickel es uno de los más importantes entre los metales utilizados en galvanotegnia, no tiene rival en su utilidad para el recubrimiento del acero, del latón y de fundición inyectada a base del cinc, en las cuales se requiere propiedades decorativas como protectoras. Se utiliza casi exclusivamente como recubrimiento previo al cromado de los metales antes citado. La deposición del nickel es de aspecto mate, pero mediante el uso de aditivos especiales se pueden obtener recubrimientos brillantes sin necesidad de ir a un "afinado"

Los baños de niquelado pueden ser frios o calientes , con o sin agitación.

CUADRO 23.- Baños de Niquelado caliente y agitado.

BAÑOS	TEMPERATURA °C	DENSIDAD DE CORRIENTE - amp/dm ²	AGITACION
frio	20-25	0.2-1	ninguna
caliente	40-60	2-5	ninguna
caliente	40-60	5-12	si

El baño watts es la base de todos los procesos modernos de niquelado, ha sufrido cambios sobre la composición original sugerida por Watts. Fundamentalmente consiste de una solución de sulfato de nickel que contiene cierta cantidad de cloruro níqueloso y de ácido bórico. Su composición está registrada en patentes.

7.4.1.- SULFATO DE NICKEL.

La concentración de sulfato de nickel se incrementa con la densidad de corriente y con ello la velocidad de electrodeposición. Los iones nickel tienen una movilidad relativamente pequeña (ver gráfico de conductividad eléctrica) y ésta circunstancia impide el empobrecimiento de la solución en la proximidad del cátodo, para lo que es recomendable dar una agitación a la soluc. o mov. al cátodo.

Antes del empleo de la solución Watts, los baños de níquelado consistían de "sal doble de níquel", sulfato de níquel amoniacal. Una de las desventajas es el hecho que la solubilidad de las sal es baja, razón que imposibilita el uso de soluciones concentradas, muy necesarias para el níquelado a gran velocidad. La presencia de sales de amonio en la solución tiene una marcada influencia sobre el endurecimiento del depósito de níquel, aún a concentraciones bajas. Esta propiedad se aprovecha cuando se requieren depósitos duros de níquel resistentes al desgastado; así el recubrimiento de níquel tiene una dureza de 400-500 vickers, muy superior al níquelado blanco que solo tiene 100-180 vickers.

7.4.2.- CLORURO DE NICKEL.

La presencia de cloruros hace que la pasivación del ánodo sea mínima.

Con un incremento gradual en la concentración del cloruro de níquel se pueden obtener las siguientes ventajas:

- a) Su elevada conductividad, que es casi el doble de las soluciones de sulfato hace que se opere a bajas tensiones en la cuba.

Si el baño de niquelado fuera integramente de cloruro de nickel, el ahorro en energía está en el orden del 50%.

- b) La posibilidad de utilizar soluciones con bajo valor de pH sin pérdida de rendimiento, lo cual es muy ventajoso para recubrir metales ferrosos.
- c) Obtención de una excelente corrosión anódica.
- d) Obtención de un grano más fino, liso y dúctil.
- e) Ausencia relativa de picaduras.

Por otra parte existe la desventaja, más que todo en la corrosión de las cubas, las cuales deben ser de un material muy especial.

Un baño típico de cloruro recomendado por Wesley y Carey es:

cloruro de nickel	187.5 g/l
ácido bórico	18.75 "
pH	1-5
temperatura	45-65 °C.

7.4.3.- ACIDO BORICO.

Actúa principalmente como agente amortiguador y ayuda mantener el pH de la solución, evitan

dose oscilaciones amplias en el pH del niquelado.

7.4.4.- PH.

El pH es un factor muy importante en los baños de niquelado, depende mucho de la composición del electrolito, de la temperatura y densidad de corriente.

Su descripción cuantitativa está registrada en patentes. Los baños típicos operan en un rango de 1.5-6 a un valor mayor existe el inconveniente de la precipitación de compuestos básicos que puedan originar picaduras. De la experiencia, durante el proceso de niquelado el pH sube.

A grandes valores de pH.

- A) Es menor la probabilidad del desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, éste en circunstancias especiales permite la aparición de picaduras. El límite de trabajo común de los baños de niquelado es 5.6 - 5.8.
- B) Se forman compuestos básicos como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, - insoluble a altos valores de pH, originando picaduras en el recubrimiento.
- C) la electrodeposición es más duro que los obtenidos a valores de pH bajo.

d) El poder de penetración es bueno, especialmente a densidades de corriente inferiores.

A bajos valores de pH.

A) En el rango de pH: 1.5 - 3.9, los materiales solubles tienden mucho menos a permanecer en suspensión.

B) Se produce una electrodeposición de superficie más lisa y una menor probabilidad que aparezcan picaduras.

C) Se produce una disminución de la eficacia catódica, aumentando la tendencia al desprendimiento de hidrógeno. En estas circunstancias es necesario el empleo de agentes humectantes, el cual permite reducir la tensión superficial de la solución y con ello se disminuye la tendencia de las burbujas a adherirse al material.

D) Permite el uso de elevadas densidades de corriente al aplacar un depósito delgado.

Para recubrimientos de nickel brillante, el pH recomendado está entre 2.4 - 4.8

7.4.5.- TEMPERATURA.

El aumento de la temperatura permite que la

conductividad del electrolito y la solubilidad de las sales de la solución se incrementa. Para el niquelado un valor óptimo está entre 35-60°C.

7.4.6.- AGITACION.

Con una buena agitación se impide el empobrecimiento de iones metálicos en la zona catódica. En menor cuantía disminuye la adherencia del hidrógeno en el cátodo. Existe la inconveniencia de dar un recubrimiento negro y picado si es que oportunamente no se ha filtrado la solución para eliminar las impurezas (precipitados).

7.4.7.- DENSIDAD DE CORRIENTE.

Regula el espesor de la capa electrolítica. Un aumento de la densidad de corriente afina el grano hasta un cierto límite, a una mayor se corre el riesgo de obtener capas sin consistencia. Su selección depende del tipo de baño, en un niquelado frío su valor es bajo, mientras que en uno caliente se puede obtener densidades varias veces mayor.

7.4.8.- PODER DE PENETRACION.

Es la capacidad del electrolito en distribuir

uniformemente la capa metálica depositada, en un cátodo de forma irregular.

Tiene una marcada influencia la selección y optimización de las condiciones en que se efectúa el niquelado.

Las soluciones de mayor pH tienen un elevado poder de penetración que los de bajo valor, en éstas circunstancias se procede a aumentar la temperatura y la concentración del nickel.

7.4.9.- ANODO.

Su buena selección influye en la calidad de la electrodeposición. No debe introducir en la solución impurezas o partículas que puedan provocar en las piezas rugosidades o picaduras. Su corrosión debe ser uniforme y debe permanecer siempre limpio, razón que obliga tener una mejor referencia del tipo y procedencia del ánodo.

ANODO FUNDIDO. Es el más barato y se comporta satisfactoriamente en soluciones que trabajan a bajas densidades de corriente. Son fácilmente solubles y se disgrega por su heterogénea estructura cristalina, la cual se puede remediar con una cristalización entre 800-810 °C.

ANODO LAMINADO. Son de grano más homogéneo y más fino que el anterior, tienden a disgregarse a elevadas densidades de corriente. Cuanto más dura es su estructura, menor es la solubilidad y mayor la tendencia a la pasivación.

ANODO DESPOLARIZADO. Está constituido por níquel de alta pureza y óxido de níquel en el orden del 0.5%, muy finamente dividido (repartido) por la masa del metal, ésta evita la formación de la película pasiva y favorece a la disolución uniforme. Tiene un buen resultado a elevadas densidades de corriente y pH. El azufre está presente en un orden del 0.003%, un exceso origina la desintegración del ánodo (por la segregación de NiS) y una insuficiencia causa una despolarización enérgica. La desventaja es la liberación del óxido de níquel insoluble en el baño.

ANODO DEL TIPO CARBONO. Están constituidas por carbono entre 0.2 - 0.3% y sílice alrededor del 0.2%. En el proceso, el ánodo se recubre de una película adherente de carbono-sílice, la cual es suficientemente fuerte para evitar que pequeñas partículas de níquel se desprendan y pasen a la solución. El carbono tiende a adherirse al ánodo y la sílice des-

prenderse y caer con posterioridad, lo hace - que el baño no deba ser agitado. Para salvar éste inconveniente se usan fundas especiales de protección.

ANODO ELECTROLITICO. Es de elevada pureza, se utiliza muy frecuentemente en baños de níque- lado brillante o mate a pH 4 -4.5. Se reco - mienda para soluciones de alto contenido de cloruro, caso contrario se pasiva y se disuel^{ve} ve en forma irregular. Para obtener una uni- formidad en el grano de nickel electrolítico- es necesario dar un previo recocido de recris- talización entre 800-820 °C.

Un buen ánodo de nickel tiene la siguiente prescripción (BRITISH STANDARDS INSTITUTION).

nickel (con cobalto) no más del	99.00 %
nickel, no más del	98.50 %
hierro, "	0.75 %
cobre, "	0.25 %
silicio, "	0.10 %
manganeso, "	0.10 %
carbóno, "	0.30 %
cinc, "	0.01 %

7.5.- NIQUELADO BRILLANTE.

Las ventajas de un recubrimiento de niquelado brillante son:

- a) Mediante éste proceso se logra un recubrimiento de electrodeposición brillante y adherencia del espesor que se desee.
- b) Se elimina el costo de las operaciones de acabado de la superficie de nickel (pulido).
- c) Ahorro en el nickel desprendido por la operación de pulido en un 30 -55 %
- d) Los objetos niquelados pueden ser directamente cromados.

Los baños de niquelado brillante hacen uso de agentes o aditivos especiales llamados espléndógenos, las cuales están patentadas o son de fórmula secreta. Se conocen comercialmente como "Abrillantadores". Su composición y tipo está íntimamente ligado a la fórmula de baño. Estos "abrillantadores" constan de materiales como sales de cinc y cadmio, aldehidos, selenio y telurio, gluten, gelatina y dextrina. Cantidades excesivas hacen que los depósitos se alteren, pudiendo ser negros o demasiado frágiles. Por esta razón se añaden aditivos estabilizantes que sean o no abrillantadores, permitiendo así el empleo de concentraciones

mucho más elevados de los abrillantadores primarios; pueden ser sales de cobalto, los naptalen sulfonato, ácido polisulfónico, formiatos, sulfoamida, mono y polisulfonatos.

El sulfato de cobalto permite obtener una electrodeposición de mucha brillantes y altadureza, su concentración varía entre 1 - 20%, el depósito de cobalto disminuye al incrementarse la densidad de corriente.

En el Cuadro 24.- se muestra diversos tipos de baños de niquelado brillante.

7.6.- RELACION MATEMATICA.

Para un rendimiento del 100%

$$t = 4.8762313 \times \frac{e}{d} \quad (1)$$

e = espesor de recubrimiento, micras.

d = densidad de corriente, amp/dm²

t = tiempo de recubrimiento, minutos.

Ejemplo: Calcular el tiempo necesario para obtener un espesor de 15 micras, a una densidad de corriente de 6 amp/dm² en (1)

$$t = 4.8762313 \times 15$$

$$t = 12 \text{ minutos.}$$

Si el rendimiento disminuye, el tiempo de recubrimiento aumenta. El rendimiento es influenciado por-

la conductividad de la solución, ésta depende de la calidad del disolvente, iones contaminantes, sales conductoras, contacto eléctrico, distribución de corriente, agitación, grado de polarización del ánodo, temperatura, pH, poder de penetración, etc.

CUADRO 24.- Composición de baños de nickel brillante.

SUSTANCIAS Y CON DICIONES DE TRAB. g/L	I	II	III	IV
Sulfato de nickel	240	240	240	240
cloruro de nickel	30	30	30	45
formiato de nic.	45	45	45	-
ácido bórico	30	30	30	30
sulf. de cobalto	2.6	4.5	15	15
sulf. de amonio	0.75	0.75	0.75	0.75
formaldehido	-	-	-	45
temperatura °C	55-70	55-70	50-70	55-60
pH	3.5 - 4.5	3.5 - 4.5	3.5 - 4.5	3.5-4.5

7.7.- NORMALIZACION Y CONTROL

Existen normas técnicas para un mejor control de calidad de los recubrimientos de nickel desarrollados por la ASTM u otros. De ellos la que mejor describe es la "Asociación Francesa de Normalización". Ver cuadro 25.-

CUADRO 25.- NORMA A-91-101 "RECUBRIMIENTO ELECTROLITICO DE NICKEL Y CROMO"

CATEGORIAS Y CALIDADES DE RECUBRIMIENTOS.	SOBRE ALEACIONES FERROSAS (Acero y hierro fundido)	SOBRE ALEACIONES CUPROSAS (Cu, Latón y bronce)	SOBRE CINC Y ALEACIONES DE CINC.	SOBRE ALUMINIO Y ALEACIONES DE ALUMINIO.
A.- Interiores, atmósfera seca o muy débilmente corrosiva, desgaste poco importante.				
-calidad mediocre	N1 N2	N1	N2	N2
-calidad mediana	N5	N2	N5	N5
-calidad buena	N10 NC10	N5	N10 NC10	N10 NC10
-cal. muy buena	N20 NC20	N10	N20 NC20	N20 NC20
B.- Interiores, exposición a condensaciones, lugares húmedos, cocinas, cuarto de baño. Posibilidad de desgaste	Como Categoría C			
C.- Exteriores, piezas expuestas a la intemperie o al desgaste.				
-calidad mediana	N10 NC10	N5	N10 NC10	N10 NC10
-calidad bueno	N20 NC20	N10	N20 NC20	N20 NC20
-calid.muy bueno	N30 NC30	N20	N30 NC30	N30 NC30
-cal.excelente(1)	N40 NC40 N50 NC50	N30		

(1) En casos muy necesarios.

N: recubrimiento de nickel

NC: recubrim. de una capa de cobre y nickel

Ejem. NC20, quiere decir que el espesor total de CU-Ni es mayor o igual que 20 micras y que el espesor de nickel no debe ser menor o igual que 10 micras.

Para la categoría B y C se recomienda recubrir de una capa de cromo (Cr ó Cr₂), siendo el mínimo necesario - de 0.25 micras.

7.9.- CONCLUSIONES.

En todo tipo de recubrimiento electroquímico, el problema fundamental es la evolución del hidrógeno en el cátodo, que resta mucho las propiedades de dureza y consistencia del material como hierro y acero. Para tal fin existen aditivos humectantes que permiten que las burbujas de hidrógeno se deslizen fácilmente de las piezas tratadas. Estos agentes hacen que la tensión superficial de la solución disminuya y con ello se reduce la tendencia de las burbujas de hidrógeno a adherirse al cátodo.

Es indudable que para todo proceso electroquímico la optimización de los parámetros básicos como la densidad de corriente, voltaje, tiempo, temperatura, concentración y conductividad eléctrica se determinen mejor en la misma planta. Esto no desmerece el papel - que cumple la planta piloto y las pruebas de laboratorio.

En un problema dado pueden influir: estado de los baños de desengrase, decapado, enjuague, mordido, recubrimiento, calidad de materia prima y material a recubrir.

La composición del baño de niquelado que se describe en el Cuadro 22.- es para recubrimientos brillantes. Obtuvo excelentes resultados en el recubrimiento de cobre, nickel brillante y cromo en materiales de bronce y zama.

En la electroquímica, el conocimiento del análisis es muy importante.

8.- ANALISIS Y EVALUACION DE COSTOS.

8.1.- ESTIMACION DE COSTOS DE EQUIPOS.

Para la estimación de los costos de equipos se utilizó los índices de Marshall and Stevens (9).

Ver Cuadro 26.-

De la estimación hecha, la inversión necesaria para la adquisición de equipos, sin incluir el costo de instalación asciende a la suma de \$ 44'248,096.00

8.2.- ESTIMACION DEL CAPITAL DE INVERSION.

La estimación se hizo en base al costo en equipos de proceso (9).

Ver Cuadro 29.-

La inversión total para la instalación de una planta de producción de sulfato de nickel asciende a la suma de \$ 200'443,000.00, siendo el capital fijo de \$ 167'699,000.00

8.3.- ESTIMACION DE LOS COSTOS DE SERVICIOS.

Los costos de servicios se estimaron para una producción anual de 392,600.00 Kg. de sulfato de nickel.

Los costos unitarios de los servicios están actualizados al costo real de 1981.

Ver Cuadro 28.-

El costo total para la producción anual asumida en servicios, asciende a la suma de \$ 174'159,000.00.

En el hexano, el costo se aplica sólo sobre el 20% de la cantidad necesaria, asumiendo que el resto es recuperable.

8.4.- ESTIMACION DEL COSTO DE MANUFACTURA.

El costo de manufactura se estima sólo para el primer año, asumiendo que en años siguientes será similar. Si existe variaciones en costos, el aumento en el precio del producto será en la misma proporción.

(9)

El costo de manufactura corresponde al año 1981.

Ver Cuadro 29.-

El costo total de proceso asciende a \$ 316'318.000.00 y el costo de manufactura a \$ 280'008,000.00. De cálculos se tiene:

Costo unitario de manufactura	= 713.21 \$/kg.
Costo unit. tot. del producto	= 805.70 \$/kg.
PRECIO DE VENTA EN EL MERCADO	= 2,000.00 \$/kg.

El precio de venta varía según la calidad de la sal, por ejemplo para una pureza del 99.5%, el costo es de 3,500.00 \$/kg.

Por lo visto, de acuerdo a la producción estimada el precio es competitivo.

CUADRO 26.- Costo de Equipos, actualizados al año 1981.

ITEM	EQUIPO	COSTO \$
R -1	reactor con condensador.	18'170,333.00
F -1	filtro prensa	2'401,426.00
E-1	cristalizador	15'000,000.00
B-1	bomba de filtración	3.876,337.00
TK-1	tanque con sist. de agitación.	4'800,000.00
TOTAL		\$ 44'248,096.00

CUADRO 27.- Cálculo del capital de inversión

COSTOS DIRECTOS.

Equipos	\$ 44'248,000.00
Instalación	19'991,600.00
Instrumentos	3'982,320.00
Tuberias	7'070,680.00
Instalación eléctrica	4'424,800.00
Edificios	11'062,000.00
Mejoramiento de área	4'424,800.00
Servicios	17'699,200.00
Terrenos	2'654,880.00

COSTOS INDIRECTOS.

Ingeniería y supervisión	14'159,360.00
Gastos de construcción.	15'044,320.00

OTROS GASTOS.

Honorarios del contratista	7'522,160.00
Contingencias	15'044,320.00

CAPITAL FIJO	\$ 167'699,000.00
CAPITAL DE TRABAJO	32'743,520.00
INVERSION TOTAL	\$ 200'443,000.00

CUADRO 28.- Costo de Servicios para el año 1981.

SERVICIOS	COSTO UNIT.	COSTO TOTAL
Energía elect.	19.15 \$/kwh.	7'000,000.00
Agua de proceso	0.3341 \$/gal	11'200,000.00
Agua blanda	1.023 \$/gal	2'319,299.00
Vapor	1.67 \$/lb	4'286,957.00
Acido nítrico	111.14 \$/kg.	93'124,206.00
Hexano	54.79 \$/L	33'136,800.00
Soda	80.00 \$/Kg.	13'341,888.00
Acido sulfúrico	77.38 \$/Kg.	9'749,880.00

CUADRO 29.- Costo de Manufactura (primer año 1981)

COSTOS DIRECTOS DE PRODUCCION.

Materia Prima (anexo)	\$ 15'120,000.00
Mano de obra	26'123,850.00
Supervisión	17'415,900.00
Servicios operativos	174'159,000.00
Mantenimiento y reparación	3'353,980.00
Suministro de operación	335,398.00
Laboratorio	2'612,385.00

COSTOS FIJOS

Depreciación	16'770,000.00
Seguros.	670,000.00

COSTOS GENERALES DE PLANTA.

23'446,865.00

GASTOS GENERALES.

Gastos administrativos.	7'034,060.00
Distribución y ventas	15'934,004.00
Investigación	15'704,020.00

TOTAL \$ 316'318,000.00

=====

8.5.- DETERMINACION DEL FLUJO DE CAJA.

El análisis del flujo de caja que se muestra en el Cuadro 30.-, está proyectado al año 1981.

La estimación del flujo de caja asciende a \$ 171'804,00

8.6.- RENTABILIDAD DEL PROYECTO

Determinación del TIR.

Para el efecto se determina la tasa interna de retorno (TIR)

Por definición el TIR se evalúa con la siguiente relación (9).

$$\text{INVERSION TOTAL} = \text{FLUJO DE CAJA} \sum_{k=1}^n \frac{1}{(1+i)^k} \quad (a)$$

De los cálculos efectuados para una depreciación en 10 años, se tiene los siguientes valores:

INVERSION TOTAL = \$ 200'443,000.00

FLUJO DE CAJA = 171'804,000.00

- 10 años.

reemplazando valores en la relación (a)

$$200'443,000.00 = 171'804,000 \left(\frac{1}{1+i} + \dots + \frac{1}{(1+i)^{10}} \right)$$

por tanto se obtiene $i = 0.90$

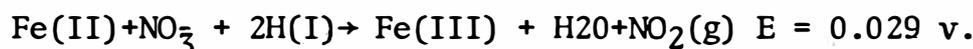
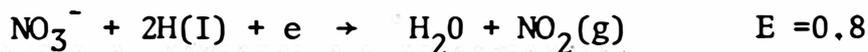
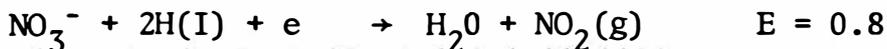
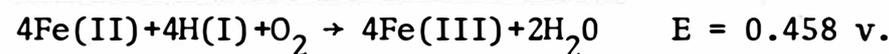
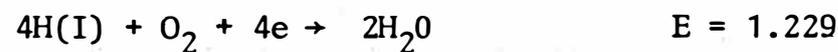
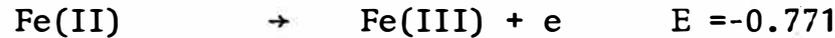
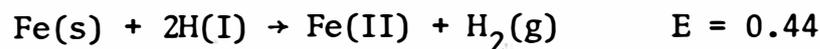
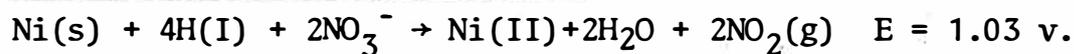
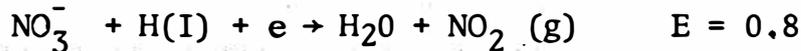
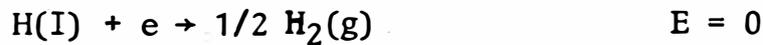
lo cual quiere decir que el TIR = 90%. Si el interés al capital de inversión es de 50%, el presente proyecto a las consideraciones asumidas es rentable.

9.- ANEXOS Y BIBLIOGRAFIA.

ANEXO 1.- Propiedades Físicas y Químicas de principales Compuestos.

COMPUESTO	FORMULA	ESTADO	CALOR DE FORMACION H°_f kcal/mol	MOLES DE AGUA POR MOL DE COMPUEST	CALOR DE DISOLUC. H°_s kcal/mol-g
Sulfato de hierro	$Fe(SO_4)_3$	300 agua	- 653.62		
Sulfato de hierro	$FeSO_4$	c	-220.50	200	-15.50
Clor.de hierro	$FeCl_3$	c	- 96.80		-31.10
Clor.de hierro	$FeCl_2$	c	- 81.50		-19.50
nitrato de hierro.	$Fe(NO_3)_3$	aq.en 800agua.	-156.50		
nittrato de hierro	$Fe(NO_3)_2$	aq,	-118.90		
sulf. de nickel	$NiSO_4$	c	-213.00		-19.20
cloruro de nickel.	$NiCl_2$	c	- 75.5	10000	-19.63
nit. de nickel	$Ni(NO_3)_2$	c	-101.50	200	-12.00
ácid.sulfúrico	H_2SO_4	L	-193.91		-22.99
ácid.clorhídrico	HCl	g	- 22.063		-17.96
ácido nítrico	HNO_3	L	- 41.404		- 7.9680
Hidróxido de Ni	$Ni(OH)_2$	c	-128.60		
Hidróxido de Fe	$Fe(OH)_3$	c	-197.00		
Hidróxido de Na	NaOH	c	-101.99		-10.246
Dióxido de azuf.	SO_2	g	- 70.96	10000	9.6
Trióxido de az.	SO_3	g	- 94.45		-54.13
Dióxido de Nit.	NO_2	g	8.091		

ANEXO 2.- Reacciones químicas termodinámicamente posibles.



ANEXO 3.- Costo de la Materia Prima.

Se asume el costo de la materia prima 25 \$/Kg.

Siendo el costo total : \$ 15'120,000.00

B I B L I O G R A F I A

- 1.- BAILY A.E. "Industria Oil And Fat Products"
2nd. Ed. New Yourk, INTERCIENCIA PUBLISHERS 1951
- 2.- HUGEL E. in "Chimie Ind. Technologie Der Felte
'Und Felte Produkte"
H. SCHONFEL. Ed. pp-135-70 Viena.J. Springer 1937
- 3.- WURSTER O.H. IND. ENG. CHEM. 32, 1193-9 1940
- 4.- MIERS. H.A. J INST. METL., 37, 1,331 1927
MIERS. H.A. Y F. ISSALS, J.CHEM. SOC. 89,413 1952
- 5.- TING Y MC CABE IND. ENG. CHEM., 26: 1201 1934
- 6.- LA MER. IND. ENG. CHEM., 44: 1270 1952
- 7.- PRECKSHOT. IND. ENG. CHEM., 44: 1315 1950
- 8.- F.L. CLIFTON Y W.N. PHILLIPS
Met. Fin (sept. 1942) Pag. 457.
- 9.- Plant Design And Economics for Chemical Engi
neers.
Max. S. PETERS AND ELAUS D. TIMMERHANS.
- 10.- Recovery of Nickel From Spent nickel Catalyst
AHMAD, MANSOOR; BHATTY, M.I.; MASOOD, KHALID
PAKISTAN COUNC. SCI. IND. RES. LAB. LAHORE, PAK)
SCI. IND (KARACHI) 7(4), 227-32 IEng). 1970
- 11.- Recovery and reactivation of nickel From the
Spent Catalyst of the Oil Hydrogenation Indus
try. MURTY, M.N. SANKARSHANA (NAT.CHEM. LAB.
POONA, INDIA). Indian J. Technol.7(7) 224-8 1969
(Eng.).

- 12.- Recovery Of Nickel and Fat From Spent Hydrogenation Catalyst. H.C. BIJAWAT AND S.G. BEDEKAR (INDIAN INST SCI., BANGALORE), J.SCI. IND. RESERACH (INDIA), 13B, 572-5 1954.
- 13.- Handbook of Analytical Chemistry. Ju.LURIE . MIR PUBLISHERS. MOSCOW.
- 14.- Chemical Engineers Handbook. Fifth Edition. ROBERT H. PERRY
- 15.- Transferencia de Calor. DONALD KERN.
- 16.- Operaciones Unitarias en Ingeniería Química FOUST.
- 17.- Química Analítica Cualitativa, Arthur VOGEL ED. KAPELUZ.
- 18.- Química Analítica Cuantitativa . ARTHUR VOGEL ED. KAPELUZ.
- 19.- Operaciones Básicas en Ingeniería Química. MC CABE ED. REVERTE.
- 20.- Termodinámica Química SAMUELSON. ED. PHI.