

## Tesis de Posgrado

# Recuperación industrial del cobalto y cinc de residuos de la hidrometalurgia del cinc

Huesca Moreno, Andrés

1955

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Huesca Moreno, Andrés. (1955). Recuperación industrial del cobalto y cinc de residuos de la hidrometalurgia del cinc. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0849\\_HuescaMoreno.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0849_HuescaMoreno.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Huesca Moreno, Andrés. "Recuperación industrial del cobalto y cinc de residuos de la hidrometalurgia del cinc". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0849\\_HuescaMoreno.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0849_HuescaMoreno.pdf)

MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

RECUPERACION INDUSTRIAL DEL COBALTO Y CINC  
DE RESIDUOS DE LA HIDROMETALURGIA DEL CINC

RESUMEN DE TESIS  
para optar al título de  
DOCTOR EN QUIMICA  
presentada por  
ANDRES HUESCA MORENO

1955

*Ban. de Tesis 849*

## PLAN DE TESIS

### -I- Determinación de la composición de los residuos

- 1) Ensayos de disgregación y análisis cualitativo
- 2) Análisis cuantitativo del barro cobaltífero
- 3) Xantogenato de cobalto: preparación y propiedades
- 4) Xantogenato de potasio: propiedades
- 5) Condiciones de precipitación de algunos xantogenatos
- 6) Composición media del barro cobaltífero
  - a) Extracción con trisloroetileno
  - b) Lixiviación ácida
  - c) Composición media

### -II- Ensayos de lixiviación ácida

- 1) Recuperación del cinc: limitaciones
- 2) Ensayos en escala laboratorio

### -III- Ensayos para la recuperación del cobalto

- 1) Reseña de los procedimientos empleados en la metalurgia del cobalto.
- 2) Ensayos en escala de laboratorio

### -IV- Bases para un anteproyecto de una planta de recuperación del cobalto y del cinc

- 1) Bases generales
- 2) Lixiviación-Sedimentación-Decantación-Filtración.
- 3) Secado
- 4) Extracción-Filtración-Destilación
- 5) Obtención de los óxidos de cobalto

RECUPERACION INDUSTRIAL DEL COBALTO Y CINC DE RESIDUOS DE  
LA HIDROMETALURGIA DEL CINC

En el presente trabajo se reseñan los resultados obtenidos en el estudio de la recuperación del cobalto y del cinc contenidos en barras de desecho provenientes del proceso de purificación de soluciones de electrolitos destinadas a la electrodeposición del cinc, y se proponen las bases de un anteproyecto para efectuar esta recuperación.

En nuestro país existen dos fábricas que producen cinc por vía electrolítica; una de ellas está situada en la localidad de Zárate en la provincia de Buenos Aires, y la otra en la provincia de Córdoba, en la localidad de Río Tercero. Ambas fábricas emplean prácticamente el mismo procedimiento y eliminan el cobalto de la solución de electrolito destinada a electrólisis por precipitación con etilxantogenato de potasio y carbón activado, resultando un producto de desecho que denominamos barro cobaltífero.

Para la finalidad de este trabajo era muy importante conocer exactamente la composición del barro cobaltífero que fué gentilmente cedido por una de las fábricas para su estudio. La simple composición analítica no era suficiente dato, dado que no permite determinar en que estado se encuentran los elementos. Como consecuencia se ha estudiado analíticamente el problema, llegando a las siguientes conclusiones:

I) El análisis cuantitativo realizado sobre una muestra representativa dió el siguiente resultado:

a)	Pérdida de peso a 105°C.....	40,80	g %
b)	Residuo insoluble en ácidos.....	1,59	" "
c)	Azufre total.....	10,70	" "
d)	Cobre.....	0,24	" "
e)	Manganeso.....	0,25	" "
f)	Hierro.....	0,27	" "
g)	Cinc.....	5,62	" "
h)	Cobalto.....	0,84	" "
i)	Calcio.....	4,54	" "
j)	Magnesio.....	0,07	" "
k)	Potasio.....	0,58	" "
l)	Carbono.....	12,45	" "
m)	Pérdida por calcinación a 1.100°C.....	72,00	" "
n)	Azufre extraíble con HCl H <sub>2</sub> O .....	7,88	" "

II) Por las determinaciones realizadas y por las propiedades de las sustancias se deduce que:

- 1) Los únicos aniones presentes son sulfato y etilxantogenato.
- 2) Los cationes identificados son: cinc, cobalto, cobre, calcio, magnesio, manganeso, potasio, hierro. La marcha sistemática en técnica semimicro ha dado resultado negativo para los restantes cationes comunes de la clasificación clásica.
- 3) Todo el cobalto contenido en el barro cobaltífero se encuentra al estado de etilxantogenato cobáltico extraíble cuantitativamente con tricloroetileno.
- 4) Los ensayos de lixiviación ácida permiten establecer que los cationes cinc, calcio, magnesio, manganeso, potasio, hierro, son extraíbles cuantitativamente con solución de ácido clorhídrico 1 en 10 a 100°C. En esta lixiviación no se extraen los cationes cobáltico y cuproso.
- 5) La lixiviación con ácido sulfúrico 1,5 M en caliente a 80°C extrae cuantitativamente los cationes cinc, magnesio, manganeso, potasio, hierro y además el cuproso. No se extrae el ión cobáltico.
- 6) De acuerdo con las condiciones de pH de precipitación y por sus propiedades es muy poco probable que los cationes cinc, calcio, magnesio, manganeso e hierro se encuentren al estado de etilxantogenatos.
- 7) La determinación experimental del azufre en la solución resulta de la lixiviación con solución de ácido clorhídrico 1 en 10 a 100°C concuerda satisfactoriamente con el azufre calculado para los cationes cinc, calcio, magnesio, manganeso, hierro al estado de sulfatos.

III) De acuerdo con I) a II) se propone la siguiente composición para el barro cobaltífero; se indican además los valores extremos hallados en las distintas partidas analizadas:

		Valores extremos
H <sub>2</sub> O .....	40,80 g %	40,60 - 41,20 g %
Res. ins. ácidos.....	1,59 "	1,30 - 1,60 "
SO <sub>4</sub> Zn.....	13,87 "	13,50 - 14,20 "
Co(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	6,00 "	5,80 - 6,20 "
Co <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	0,70 "	0,70 - 0,75 "
SO <sub>4</sub> Ca. 2H <sub>2</sub> O.....	19,50 "	19,50 - 20,20 "
SO <sub>4</sub> Mg.....	0,35 "	0,35 - 0,40 "
SO <sub>4</sub> Mn.....	0,70 "	0,60 - 0,70 "
(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> .....	1,95 "	1,90 - 2,10 "
K(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ).....	2,40 "	2,10 - 2,60 "
O libre.....	12,45 "	12,10 - 13,40 "



Los ensayos realizados en escala de laboratorio han permitido establecer que es posible recuperar en forma prácticamente cuantitativa el cinc contenido en el barro cobaltífero por lixiviación ácida a 70°C con solución de ácido sulfúrico de 50 g/l satisfaciendo las siguientes limitaciones:

- a) Obtener una solución cuyo contenido en ión cinc no sea inferior a 30 g/l, limitación impuesta por el proceso electrolítico para la obtención de este metal.
- b) El contenido en ión cobalto de la solución no ser superior a 1 mg y el de ión calcio el mínimo posible. El ión cobalto presente en cantidades mayores y la acumulación del ión calcio tienen efectos perjudiciales en la electrodeposición del cinc.

La solución resultante de la lixiviación ácida del barro cobaltífero se manda a la planta de cinc electrolítico en la que

en la que se somete a los procesos habituales de purificación y posterior electrólisis.

Una vez obtenido el barro cobaltífero agotado en cinc, se ha encontrado que es posible recuperar satisfactoriamente y en forma cuantitativa el cobalto contenido, al estado de cobalto y/o óxido de cobalto mediante:

- a) Secado del barro cobaltífero agotado en cinc
- b) Extracción del etilxantogenato cobáltico del barro cobaltífero seco con tricloroetileno
- c) Calcinaación y tostación del etilxantogenato cobáltico
- d) Reducción del óxido de cobalto y/o disolución sulfúrica y electrólisis.

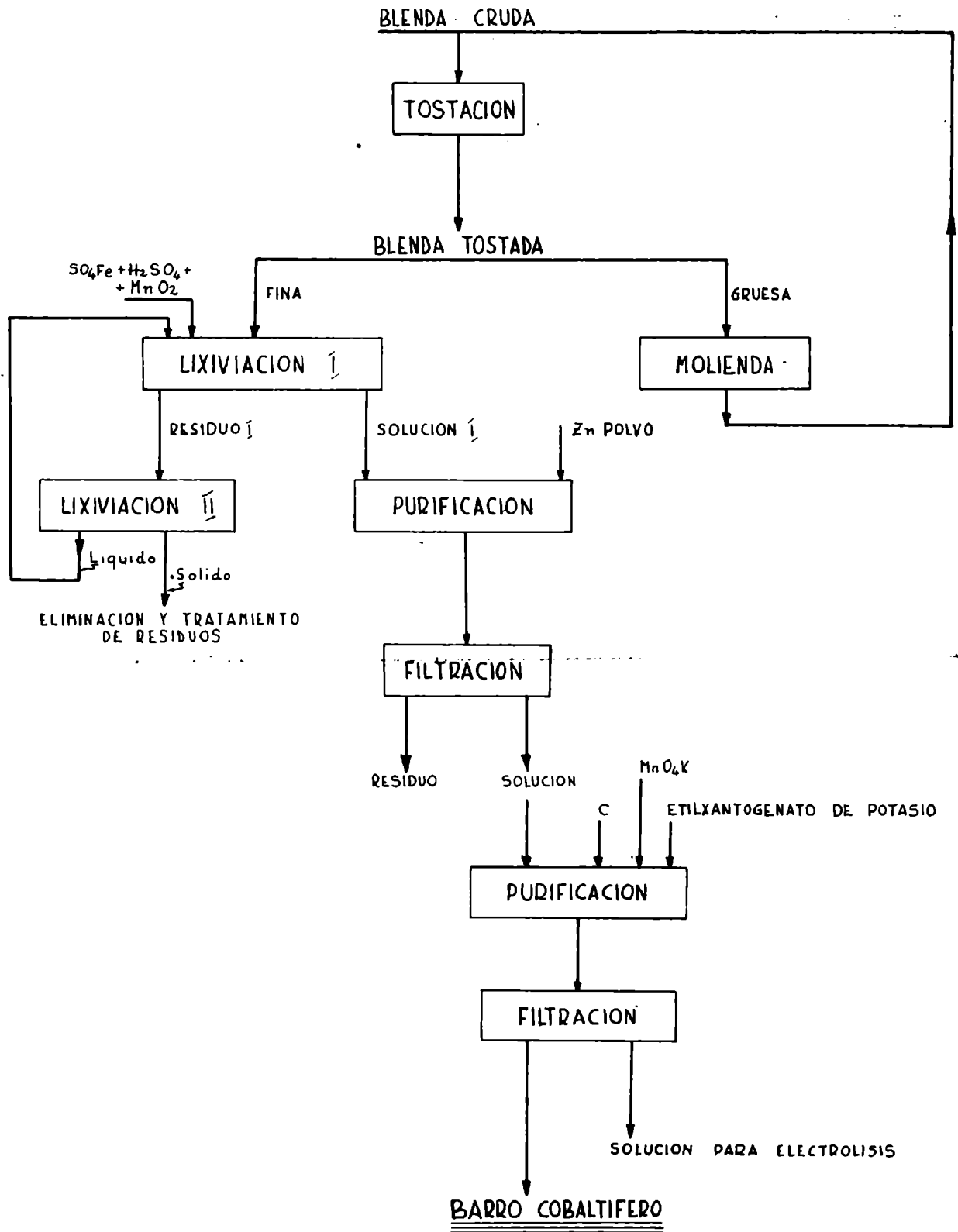
Los ensayos realizados han permitido llegar a la conclusión de que, desde el punto de vista práctico y de sus aplicaciones industriales, es más conveniente realizar la extracción del etilxantogenato cobáltico con tricloroetileno para, con posterior calcinaación y tostación llegar a los óxidos de cobalto, que proceder a una destrucción del etilxantogenato cobáltico con reactivos químicos en el barro agotado en cinc.

Se propone en síntesis, sobre la base de las conclusiones que anteceden un anteproyecto de una instalación para producir 100 Kg/mes de óxido de cobalto o bien 75 Kg/mes de cobalto metálico, y recuperar 500 Kg/mes de cinc.

Los diagramas de maquinarias e instalaciones, el de operaciones y procesos unitarios (con exclusión de movimiento de materiales) y el balance total de materiales se brindan a continuación; se incluye además un cuadro demostrativo del origen de la materia prima.

# ORIGEN DE LA MATERIA PRIMA

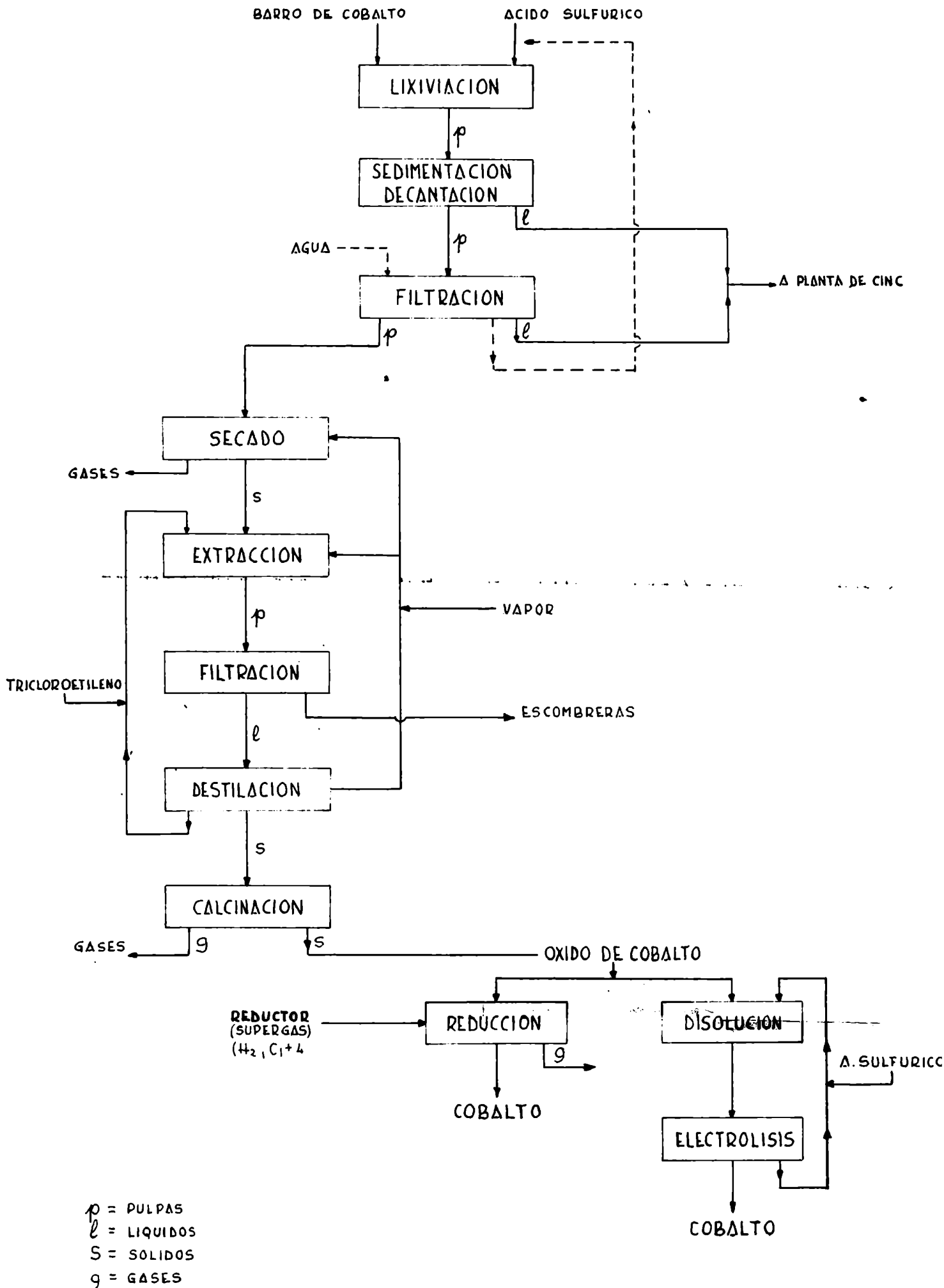
GRAFICO N° 1



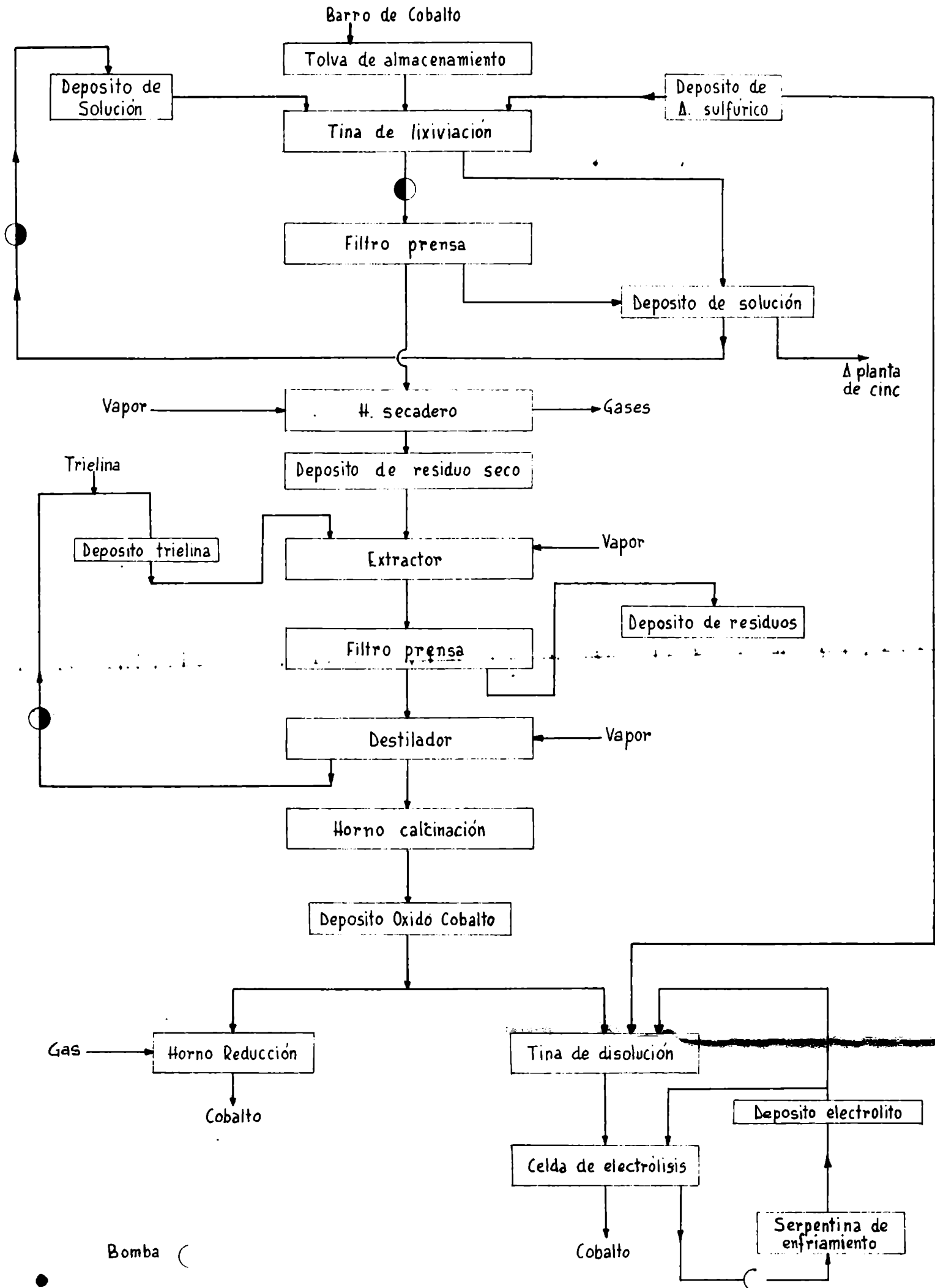


# DIAGRAMA DE OPERACIONES Y PROCESOS UNITARIOS

(con exclusión de movimiento de materiales)



# DIAGRAMA DE MAQUINARIAS E INSTALACIONES



-I-LIXIVIACION

Barro cobaltífero(E).....

Solución (E).....

Acido sulfúrico(E).....

Aguas de lavado(E).....

Volumen de líquido decantado:230 litros

Volumen total de líquido al término de la lixiviación: 338 litr

Líquido que queda en la pulpa:108 litros.....

(1)Solución sedimentada y decantada(a planta de Zn) (S).....

273 Kg/230 l =1,19

Pulpa residual a filtro.....

Pulpa que se filtra:tiene aproximadamente 150 Kg de sólidos e  
suspensión y un líquido que pesa 117 Kg con un volumen de 108

Solución filtrada(S).....

Barro agotado(S).....

Solución enviada a planta de Zn (1)+(2) (S).....

-II-SECADO

Barro agotado húmedo(E).....

Barro agotado seco(S).....

-III-EXTRACCION

Barro agotado seco acumulado en tres días(E).....

Tricloroetileno(E).....

Solución a filtración(S).....

-IV-FILTRACION

Solucion a filtrar(E).....

Tricloroetileno para lavado en el filtro.....

Solución obtenida en el filtrado(S).....

Sólidos residuales en la filtración(S).....

-V-DESTILACION

Solución a destilar(E).....

Tricloroetileno recuperado(S).....

Etilxantogenato cobáltico(S).....

-VI-TOSTACION Y CALCINACION

Etilxantogenato cobáltico.(E).....

Oxidos de cobalto(S).....

Peso Kg	Volumen litros	Co(Kg)	Zn(Kg)	Inertas menos H <sub>2</sub> O Kg	H <sub>2</sub> O litros	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Kg	Etilxant. Co (Kg)
300		2,5	16,9	156,6	124		
198	180			9,0	180	9	
17	9				0,5	16,5	
25	25				25		
<u>540</u>	<u>214</u>	<u>2,5</u>	<u>16,9</u>	<u>165,6</u>	<u>329,5</u>	<u>25,5</u>	
	124						
	<u>338</u>						
<u>-273</u>	<u>-230</u>		<u>-13</u>	<u>-18</u>	<u>-229</u>	<u>-13</u>	
267	108	2,5	3,9	147,6	100,5	12,5	
<u>-142,4</u>	<u>-70</u>	<u>---</u>	<u>-3,4</u>	<u>-69,0</u>	<u>-65,0</u>	<u>-5,0</u>	
<u>-124,6</u>	<u>---</u>	<u>-2,5</u>	<u>-0,5</u>	<u>-78,6</u>	<u>-35,5</u>	<u>-7,5</u>	
<u>-415,4</u>	<u>-300</u>	<u>---</u>	<u>-16,4</u>	<u>-87,0</u>	<u>-294</u>	<u>-18</u>	
124,6	---	2,5	0,5	78,6	35,5	7,5	
-91,1	---	-2,5	-0,5	-86,1	-2,0	---	
273,3	---	7,5	1,5	258,3	6,0	---	54
441	300	---	---	---	---	---	---
-495	-300	-7,5	---	---	---	---	-54
495	300	7,5	---	---	---	---	54
132	90	---	---	---	---	---	---
-627	-390	-7,45	---	---	---	---	-54
-219	---	---	---	---	---	---	---
627	390	7,45	---	---	---	---	54
-571	-388	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---
54	---	7,45	---	---	---	---	54
10	---	7,45	---	---	---	---	---

*Plumbeum*

FCFN-BA

Expte.nº 925/954.-

Buenos Aires, 25 de julio de 1955.

Presentada en fecha.

JUAN CARLOS S. RODRÍGUEZ  
JEFE DE SECRETARÍA

Buenos Aires, 25 de julio de 1955.

Pase a la Comisión examinadora Grupo VI, para que tenga a bien considerar la tesis presentada por el ex-alumno de la carrera del Doctorado en Ciencias Químicas, señor Andrés Huesca Moreno.-

nt.-

  
Secretario

Ps. A. Buenos 25/7/55.

La Comisión Examinadora respectiva procedió a considerar la presente tesis y resultó aceptada.

  
TESIS: 849

MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

RECUPERACION INDUSTRIAL DEL COBALTO Y CINC DE  
RESIDUOS DE LA HIDROMETALURGIA DEL CINC

TESIS  
para optar al título de  
DOCTOR EN QUIMICA  
presentada por  
ANDRES HUESCA MORENO

1955

849

9.25.55 849

La ejecución del presente trabajo ha sido posible gracias a la generosidad de METEOR S.A.I y C. que ha proporcionado el lugar de trabajo y los elementos materiales necesarios para realizar las experiencias y ensayos.

Expreso mi agradecimiento al Doctor Don Carlos Gini Lacorte, padrino de tesis, por su asesoramiento tecnológico, y al Doctor Roberto F. Recoder, Director Delegado de Meteor, por sus valiosas sugerencias y consejos.

# I N D I C E

Pág

INTRODUCCION..... 1 - 5

## I) DETERMINACION DE LA COMPOSICION DE LOS RESIDUOS

- 1) Ensayos de disgregación y análisis cualitativo..... 6 - 8
- 2) Análisis cuantitativo del barro cobaltífero..... 9 - 13
- 3) Xantogenato de cobalto: preparación y propiedades....13 - 14
- 4) Xantogenato de potasio: propiedades.....15 - 16
- 5) Condiciones de precipitación de algunos xantogenatos.....16 - 17
- 6) Composición media del barro cobaltífero
  - a) Extracción con tricloroetileno..... 18
  - b) Lixiviación ácida.....18 - 20
  - c) Composición media.....20 - 23

## II) ENSAYOS DE LIXIVIACION ACIDA

- 1) Recuperación del cinc: limitaciones.....24 - 25
- 2) Ensayos en escala laboratorio.....25 - 31

## III) ENSAYOS PARA LA RECUPERACION DEL COBALTO

- 1) Reseña de los procedimientos empleados en la metalurgia del cobalto.....32 - 35
- 2) Ensayos en escala de laboratorio.....36 - 40

## IV) BASES PARA UN ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA DE RECUPERACION DEL COBALTO Y DEL CINC

- 1) Bases generales.....41 - 45
- 2) Lixiviación-Sedimentación-Decantación-Filtración.....46 - 54
- 3) Secado.....54 - 60
- 4) Extracción-Filtración-Destilación.....61 - 69
- 5) Obtención de los óxidos de cobalto.....70 - 71

V) CONCLUSIONES..... 72



## INDICE DE ESQUEMAS

	<u>Pág</u>
Esquema N° 1: Origen de la materia prima.....	4
"  "  2: Ensayo de lixiviación ácida en escala de laboratorio.....	26
"  "  3: Diagrama de aparatos e instalaciones para la lixiviación ácida.....	29
"  "  4: Diagrama de operaciones y procesos uni- -tarios para la lixiviación ácida (con exclusión de movimiento de materiales.....	30
"  "  5: Obtención industrial del cobalto a partir de la pirita cobaltífera.....	34
"  "  6: Obtención del cobalto a partir de los mine- -rales de cobalto - plata.....	35
"  "  7: Ensayo N° 1 de recuperación del cobalto en escala de laboratorio.....	37
"  "  8: Ensayo N° 2 de recuperación del cobalto en escala de laboratorio.....	38
"  "  9: Diagrama de maquinarias e instalaciones para el anteproyecto de planta de recu- -peración del cobalto y del cinc.....	44
"  "  10: Diagrama de operaciones y procesos unita- -rios (con exclusión de movimiento de mate- -riales) para el anteproyecto de planta de recuperación del cobalto y del cinc.....	45
"  "  11: Plano de la tina de lixiviación.....	48
"  "  12: Esquema del filtro prensa.....	53
"  "  13: Esquema del sistema de filtración.....	54
"  "  14: Esquema del aparato de secado.....	60
"  "  15: Esquema de la instalación de secado.....	60
"  "  16: Extractor para la recuperación del cobalto.....	64
"  "  17: Destilador para la recuperación de solvente.....	69
"  "  18: Horno de tostación y calcinación.....	71

## INDICE DE CUADROS

Pág

Quadro N°	1: Composición del concentrado de flotación de blenda.....	1
" "	2: Composición de la blenda tostada.....	2
" "	3: Análisis cuantitativo del barro cobaltífero....	9
" "	4: pH de precipitación de algunos etilxantogenatos.....	16
" "	5: Composición del barro cobaltífero.....	21
" "	6: Cálculo del azufre total contenido en el barro cobaltífero.....	22
" "	7: Variación en la composición del barro cobaltífero.....	22-23
" "	8: Resumen de operaciones realizadas en escala de laboratorio.....	27
" "	9: Balance de materiales en la lixiviación realizada en escala de laboratorio.....	31
" "	10: Balance total de materiales para la planta de recuperación del cobalto y cinc a partir del barro cobaltífero.....	73

## INTRODUCCION

En el presente trabajo se reseñan los resultados obtenidos en el estudio de la recuperación del cobalto y del cinc contenidos en barros de desecho provenientes del proceso de purificación de soluciones de electrolitos destinadas a la electrodeposición del cinc, y se proponen las bases de un anteproyecto de planta para efectuar esta recuperación.

En la electrometalurgia del cinc se emplea como materia prima un concentrado de flotación de blenda, cuya composición promedio es la siguiente:

CUADRO N°1

Componentes	g %		
H <sub>2</sub> O	2	1	5
Zn	50	1	52
S	29	1	32
Fe	5	1	9
Mn	1	1	2
Pb	0,5	1	3
Cd	0,1	1	0,2
Cu	0,1	1	0,4
Co	0,001	1	0,01
As+ Sb	0,02	1	0,20
Ni	0,01		
Ca	0,5	1	0,3
Mg	0,5	1	0,3
SiO <sub>2</sub>	2	1	10
Ge	0,001		

El concentrado de flotación de blenda se sujeta a un proceso de tostación para desulfurar el cinc. De este proceso resulta un gas que contiene de 5 a 7 % de anhídrido sulfuroso y de 2 a 4 % de anhídrido carbónico, y un sólido p blenda tostada de la siguiente composición promedio:

Componentes	g%
H <sub>2</sub> O	0
Zn	55-60
S	0,5-3
Fe	7-11
Mn	1-2
Pb	0,5-1
Cd	0,1-0,2
Cu	0,1-0,4
Co	0,001-0,01
As Sb	0,01-0,1
Ni	0,01
Ca	0,3-0,5
SiO <sub>2</sub>	2-10
Ge	0,001-0,0005

La blenda tostada experimenta una primera lixiviación con solución de electrolito agotado que contiene entre 20 a 50 g/litro de ión cinc y unos 100 g/litro de ácido sulfúrico. En este proceso se adicionan bióxido de manganeso y sulfato ferroso para formar hidróxido férrico que al flocular y decantar elimina en gran parte de la solución impurezas como el arsénico, germanio, antimonio, etc. En este proceso de lixiviación resultan una solución y un residuo. La solución se trata luego con cinc en polvo para cementar Cobre, cadmio, níquel, etc y otros elementos menos electropositivos que el cinc.

El residuo se somete a un segundo proceso de lixiviación con solución **sulfúrica**, que puede ser más o menos ácida que la primera lixiviación.

Después del proceso de cementación se filtra **el residuo** y en el filtrado se procede a la eliminación del cobalto. Para esto se sigue la siguiente técnica: la solución de electrolito purificada por los tratamientos con bióxido de manganeso más sulfato ferroso y cinc en polvo, se trata con cantidades variables de solución de etileno diamina y de hidróxido de potasio en exceso con respecto al contenido en cobalto y níquel entre 4,5 a 6,0 en presencia de un oxidante, adicionando simultáneamente carbón activado en polvo. En estas condiciones precipita

etilxantogenato cobáltico el que conjuntamente con el carbón se separa de la solución purificada por filtración. El barro separado, que constituye la materia prima para la recuperación del cobalto, lo denominaremos barro cobaltífero. Lo dicho acerca del origen de la materia prima del proceso en estudio se resume en el Esquema N° 1 (pág.4).-

En nuestro país existen dos fábricas que producen cinc por vía electrolítica; una de ellas está situada en la localidad de Zárate en la provincia de Buenos Aires, y la otra en la provincia de Córdoba. Ambas fábricas emplean prácticamente el mismo procedimiento y eliminan el cobalto de la solución de electrolito destinada a electrólisis por precipitación con etilxantogenato de potasio y carbón activado. Además ambas fábricas tienen cantidades importantes de barros cobaltíferos acumulados desde hace varios años.

Para cumplir con la finalidad de nuestro trabajo se ha seguido el siguiente plan:

-I- Determinación de la composición de los residuos

- 1) Ensayos de disgregación y análisis cualitativo
- 2) Análisis cuantitativo del barro cobaltífero
- 3) Xantogenato de cobalto: preparación y propiedades
- 4) Xantogenato de potasio: propiedades
- 5) Condiciones de precipitación de algunos xantogenatos
- 6) Composición media del barro cobaltífero
  - a) Extracción con tricloroetileno
  - b) Lixiviación ácida
  - c) Composición media

-II- Ensayos de lixiviación ácida

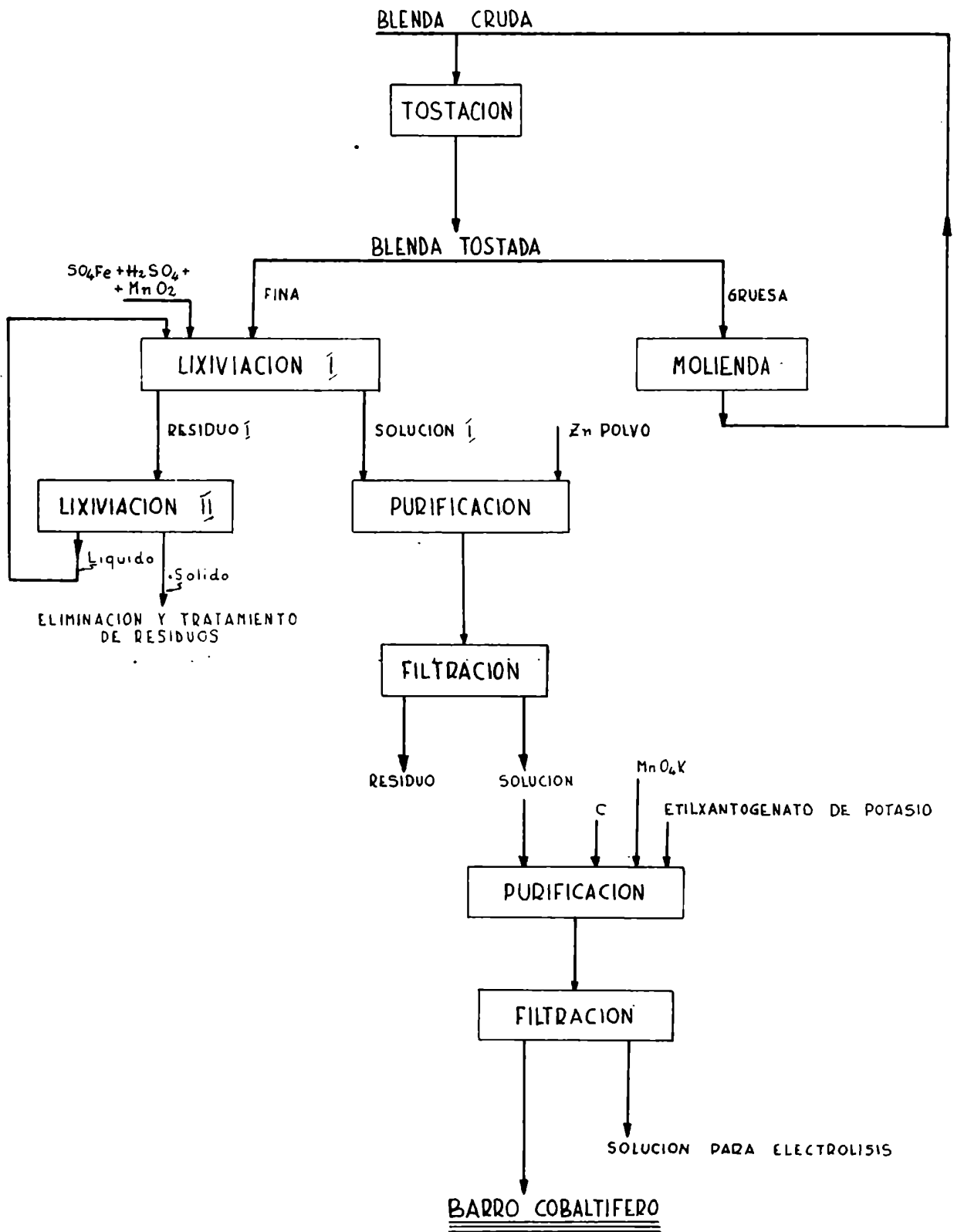
- 1) Recuperación del cinc: limitaciones
- 2) Ensayos en escala laboratorio
- 3) Balance de materiales

-III- Ensayos para la recuperación del cobalto

- 1) Reseña de los procedimientos empleados en la metalurgia del cobalto
- 2) Ensayos en escala de laboratorio

# ORIGEN DE LA MATERIA PRIMA

## GRAFICO N° 1



-IV- Bases para un anteproyecto de una planta de recuperación .  
del cobalto y del cinc:

- 1) Bases generales
- 2) Lixiviación-Sedimentación-Decantación-Filtración-
- 3) Secado
- 4) Extracción-Filtración-Destilación-
- 5) Obtención de los óxidos de cobalto

-V-Conclusiones generales

\_\_\_\_\_000\_\_\_\_\_

-I- DETERMINACION DE LA COMPOSICION DE LOS RESIDUOS

Para la finalidad de este trabajo era muy importante conocer exactamente la composición del barro cobaltífero que fué gentilmente cedido por una de las fábricas para su estudio. La simple composición analítica no era suficiente dado que no permite determinar en que estado se encuentran los elementos. Por esta razón se dan bastante extensamente, los resultados de los ensayos preliminares de disgregación, etc, que luego permitieron aclarar la composición e instituir el método analítico adecuado.

1) Ensayos de disgregación y análisis cualitativo

Se realizaron ensayos preliminares tendientes a determinar el comportamiento del barro cobaltífero frente a distintos reactivos. El objeto era el de encontrar el procedimiento de disolución total o parcial del problema que permitiera la ejecución de una sistemática cualitativa para establecer las relaciones aproximadas de concentración de los componentes a los efectos de elaborar luego la técnica cuantitativa. El conjunto de ensayos preliminares comprende el tratamiento del barro cobaltífero con:

a) Agua fría y caliente: Se observa disolución parcial del problema.

La solución resultante es ligeramente ácida (pH entre 5 y 6). Queda insoluble apreciable residuo carbonoso y salino. El análisis cualitativo de la solución acuosa separada por filtración demuestra la presencia de los siguientes iones:

sulfato-cinc-calcio-magnesio-férrico-manganeso-potasio

b) Acido sulfúrico 1,5 M en frío y en caliente:

Hay mayor disolución del problema que en a) y el residuo carbonoso sedimenta mejor.



c) Acido sulfúrico 6N en frío y en caliente:

Idem a b)

d) Hidróxido de potasio 4M en frío y en caliente:

No hay ataque apreciable

e) Acido sulfúrico 1+1 :

Se calienta el barro cobaltífero con solución de ácido sulfúrico 1+1 entre 70 y 80°C durante media hora. El producto resultante se filtra por papel SS (banda negra). Se separa abundante residuo carbonoso. La solución filtrada se evapora hasta humos blancos de anhídrido sulfúrico, reduciendo luego hasta pequeño volumen. Se toma con agua observándose que queda sin disolver un residuo blanco. Se filtra. Sobre la solución separada se practica análisis cualitativo en escala semimicro encontrándose los siguientes cationes:  $\text{Cu}^{++}$   $\text{Zn}^{++}$   $\text{Fe}^{+++}$   $\text{Mn}^{++}$   $\text{K}^+$   $\text{Ca}^{++}$   $\text{Mg}^{++}$  predominando  $\text{Zn}^{++}$  y  $\text{Ca}^{++}$ ; el  $\text{Cu}^{++}$  se encuentra en pequeña cantidad. El residuo blanco demuestra ser sulfato de calcio.

El residuo carbonoso separado en la primera filtración se ataca con agua regia. El análisis de la solución resultante evidencia presencia de:

$\text{Co}^{++}$   $\text{Cu}^{++}$   $\text{Zn}^{++}$   $\text{Fe}^{+++}$   $\text{Mn}^{++}$   $\text{K}^+$   $\text{Ca}^{++}$   $\text{Mg}^{++}$

Las cantidades de  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Cu}^{++}$  investigadas en el residuo carbonoso son muy superiores con respecto a los restantes componentes.

f) Mezcla de ácido sulfúrico(d:1,84) y ácido nítrico(d:1,38)

Queda apreciable residuo insoluble. Sobre la solución separada por filtración se practica análisis cualitativo, pero la marcha sistemática presenta irregularidades derivadas probablemente de la formación de ácido grafítico resultante de la interacción del carbono de la muestra con el ácido nítrico.

g) Acido nítrico(d:1,38) y bromo:

No se consigue disgregación total

n) Acido nítrico fumante y bromo:

No se consigue disgregación total

ñ) Acido sulfúrico 10% y persulfato de amonio

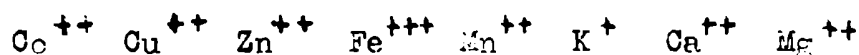
No se consigue disgregación total

j) Acido sulfúrico fumante y ácido nítrico fumante

No hay disgregación total

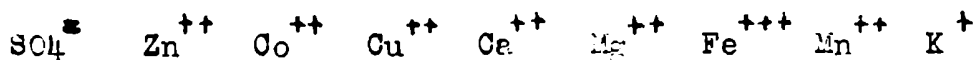
k) Acido perclórico 70%(d:1,67)

En la disgregación con evaporación hasta humos densos se obtiene disolución casi total del problema, quedando un pequeño residuo constituido por sílice. El análisis cualitativo de la solución resultante demuestra la presencia de los siguientes iones:



---

Teniendo en cuenta los ensayos preliminares de solubilidad, disgregación por vía húmeda, historia del problema y análisis cualitativos realizados, resultan los siguientes iones presentes en el barro cobaltífero:



Además se encuentran como componentes anhídrido silícico, carbono y agua. De todos los componentes predominan:  $Zn^{++}$   $Ca^{++}$  C libre  $H_2O$   $SO_4^{=}$

---

## 2) Análisis cuantitativo del barro cobaltífero

El análisis cuantitativo realizado sobre una muestra representativa, dió el siguiente resultado:

CUADRO N° 3

a) Pérdida de peso a 105°C.....	46,80	g %
b) Residuo insoluble en ácidos.....	1,59	"
c) Azufre total.....	10,70	"
d) Cobre.....	0,24	"
e) Manganeso.....	0,25	"
f) Hierro.....	0,27	"
g) Cinc.....	5,62	"
h) Cobalto.....	0,84	"
i) Calcio.....	4,54	"
j) Magnesio.....	0,07	"
k) Potasio.....	0,58	"
l) Carbono.....	12,45	"
m) Pérdida por calcinación a 1100°C.....	72,00	"
n) Azufre extraíble con sol. clorhídrica.....	7,88	"

### a) Pérdida de peso a 105°C:

Exigió un tratamiento del problema durante 30 horas a esa temperatu-

-ra hasta obtener peso constante. A los efectos de determinar a que era debida esa pérdida de peso se ideó una experiencia que permitiera recoger los productos desprendidos en el calentamiento de la muestra a 105°C. En un balón de destilación fraccionada provisto de termómetro se colocan 200 g de barro cobaltífero. Se introduce el balón en una solución de cloruro de calcio de punto de ebullición 105°C a la presión atmosférica. Se mantiene la solución de cloruro de calcio en ebullición reponiendo el agua perdida en la evaporación, hasta que no se evidencia más desprendimiento de vapor de la muestra. El líquido eliminado del barro cobaltífero en el calentamiento se condensa en un refrigerante de Liebig y se recoge en una probeta graduada. Se observa cuidadosamente si hay desprendimiento de gases con resultado negativo (cuba hidrargíron neumática).

En una serie de experiencias se recogieron 82 ml como valor promedio. La determinación de las propiedades físicas y químicas coincidieron con las del agua.

De esta experiencia se infiere que la pérdida de peso a 105°C es debida exclusivamente a agua contenida en la muestra. En efecto, 82 ml del destilado agua corresponden a 82 g, obtenidos a partir de 200 g del barro cobaltífero, o sea el 41 %.

b) Residuo insoluble en ácidos:

En base a los resultados obtenidos en los ensayos de disgregación, el ataque de la muestra para la sistemática cuantitativa se realiza con ácido perclórico de 70 % (d:1,67), siguiendo el procedimiento habitual para la insolubilización de la sílice (evaporación hasta humos cenosos). En la disgregación resultó un residuo insoluble, que de acuerdo con la verificación realizada por evaporación con mezcla de ácido fluorhídrico y sulfúrico, resultó ser prácticamente en su totalidad anhídrido silícico.

c) Azufre total:

Se dosa como sulfato de bario previa disgregación del problema con mezcla oxidante fundente.

d) Cobre:

Luego de la disgregación del barro cobaltífero con ácido perclórico y separación de la sílice se practica la separación del cobre como sulfuro en solución ácida diluida. Se transforma en sulfato de cobre luego de disolverlo en ácido nítrico 3 M en caliente, y se precipita como tiocianato cuproso realizando luego la valoración con iodato de potasio.

e) Manganeso:

Se utilizaron los siguientes procedimientos:

- 1) Sobre barro cobaltífero disgregación con ácido perclórico 70 %. Eliminación de sílice y evaporación a sequedad. Disolución nítrica del residuo y método del bismutato y/o periodato.
- 2) Sobre la solución filtrada de la separación del sulfuro cúprico se practica la precipitación de los cationes trivalentes previa oxidación con bromo en medio amoniacal. En el precipitado obtenido se determina el manganeso por las técnicas habituales.

f) Hierro:

Se practicó la separación por el método del acetato básico y su determinación gravimétrica y/o volumétrica luego de la disgregación perclórica, eliminación de la sílice, eliminación del grupo del cobre y

precipitación de trivalentes con amoníaco luego de la oxidación con bromo en medio amoniacal. El precipitado se disuelve en ácido clorhídrico al medio en caliente y se separa el hierro por el método del acetato básico.

g) Cinc:

Para su determinación se utilizaron dos métodos luego de la disgregación con ácido perclórico del barro cobaltífero:

Primer método:

- 1) Eliminación del grupo del cobre con ácido sulfúrico en medio ácido diluido
- 2) Eliminación de cationes precipitables en medio amoniacal previa oxidación con bromo.
- 3) Precipitación del cinc y cobalto como sulfuros en medio amoniacal en el líquido proveniente de la separación del hierro y manganeso.
- 4) Disolución de los sulfuros de cinc y cobalto en agua regia diluida.
- 5) Precipitación del cinc por ácido sulfúrico a pH 1,5-2
- 6) Disolución del sulfuro de cinc en ácido clorhídrico y volumetría con ferrocianuro de potasio.

Segundo método:

- 1) Sobre el producto de disgregación con ácido perclórico una vez eliminada la sílice y llevado a sequedad, se practicó la precipitación del sulfuro de cinc en medio buffer fórmico de pH 2-3. Luego disolución del sulfuro de cinc y volumetría con ferrocianuro de potasio y/o gravimetría como fosfato.

h) Cobalto:

Se utilizaron los siguientes procedimientos para la separación y determinación en la solución resultante de la eliminación de la sílice luego de la disgregación perclórica.

Primere método:

- 1) Separación de los sulfuros precipitables en medio ácido.
- 2) Separación de los sulfuros precipitables en medio amoniacal
- 3) Disolución de los sulfuros precipitables en medio amoniacal con agua regia diluida.
- 4) Separación del cinc por ácido sulfhídrico a pH controlado 1,5-2.
- 5) Separación del manganeso por precipitación sulfhídrica en buffer acético-acetato.
- 6) Precipitación del cobalto con alfanitrosobetanaftol, calcinación a óxido de cobalto y transformación en sulfato de cobalto.

Segundo método:

- 1) Evaporación a sequedad de la solución producto de la disgregación ácida. Tomar con 100 ml de agua. Alcalinizar con hidróxido de amonio y filtrar. Neutralizar el filtrado con ácido clorhídrico y agregar 7 ml en exceso. Agregar 5 ml de agua oxigenada e hidróxido de sodio hasta que se observe que comienza la precipitación. Se redisuelve con ácido acético concentrado y se agregan 10 ml en exceso. Se agregan 10 ml de solución reactivo de alfanitrosobetanaftol. Se mantiene en digestión durante 20 minutos y se filtra por papel N° 40 (SS). Lavar con agua y con solución de ácido clor-

-hírico al 10% en volumen. Luego con agua caliente hasta eliminación de cloruros. Pasar papel de filtro y precipitado a vaso y destruir materia orgánica con mezcla sulfonítrica. Llevar a sequedad. Tomar con agua. Transferir a crisol tarado. Evaporar a sequedad y calcinar entre 400-500°C. Pesar sulfato de cobalto.

Tercer método :

Disgregación del barro cobaltífero con ácido perclórico y posterior tratamiento fluorhídrico, realizando la extracción del cobalto de la solución con ditizona en fase tetracloruro de carbono luego del agregado de citrato de sodio. La solución de ditizonatos (cobre-cinc-cobalto) en tetracloruro de carbono se evapora a sequedad, se destruye la materia orgánica y se determina el cobalto por el método del tiocianato-acetona (colorimetría).

Cuarto método:

Luego de la separación del cobalto por alguno de los procedimientos anteriormente indicados, se practicó la determinación volumétrica por vía argentométrica del cianuro.

i) Calcio:

Se determinó por la técnica habitual de precipitación como oxalato luego de la separación de los grupos del ácido sulfhídrico y del sulfuro de amonio.

j) Potasio:

Se determinó por el método del perclorato y/o cloroplatinato, luego de la eliminación de los grupos del ácido sulfhídrico, sulfuro de amonio y carbonato de amonio.

k) Carbono:

Se determinó por el método habitual de combustión. La preparación de la muestra se realizó de la siguiente manera: Una masa conocida de barro cobaltífero se somete a un proceso de lixiviación ácida con solución de ácido sulfúrico 1+4. La fase sólida separada por filtración se lixivia con agua caliente hasta reacción negativa de sulfatos y de los iones calcio, potasio y cinc. El residuo de las dos lixivitaciones se mantiene en estufa a 105°C hasta peso constante. Luego se realiza la extracción del etilxantogenato cobáltico con sulfuro de carbono hasta agotamiento y el residuo carbonoso se vuelve a mantener en estufa a 50°C hasta total eliminación del sulfuro de carbono. Sobre el producto seco así obtenido se practica la combustión.

l) Azufre extraíble por lixiviación clorhídrica

Una masa conocida de barro cobaltífero se lixivia con solución de

ácido clorhídrico 1+4 en caliente (70-80°C), hasta agotar sulfatos solubles. En la solución resultante filtrada se determinan sulfatos por precipitación con cloruro de bario. -13-

### 3) Etilxantogenato de cobalto: preparación y propiedades

En base a los resultados de los análisis cuali y cuantitativos se abordó el problema de la determinación de la composición probable del barro cobaltífero. Los únicos aniones presentes resultan ser sulfato y etilxantogenato. Como en el proceso de purificación de las soluciones de electrolitos se elimina el cobalto por precipitación al estado de etilxantogenato, se hizo preciso averiguar si en el barro cobaltífero se encuentra como tal o si ha experimentado alguna transformación, como así también la posibilidad de que otros iones presentes pudieran encontrarse como etilxantogenatos.

En la búsqueda bibliográfica realizada se encontró en (1) una cita con el método de preparación del etilxantogenato cobáltico en los siguientes términos:

"Se disuelven 15 g de xantogenato de potasio en 45 ml de agua y se se precipitan con una solución de 8,4 g de cloruro cobaltoso. El precipitado obtenido se filtra y la sal se seca al aire y se recristaliza varias veces de sulfuro de carbono. Punto de fusión 117°C. Es soluble en sulfuro de carbono y amoníaco. Carboniza por calentamiento. Muy fácilmente soluble en piridina y éter. Es insoluble en agua, acetato de etilo, ligroína y xilol. Es estable al aire."

El compuesto que se obtiene responde a la fórmula  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CCS}_2)_3$ .

Realizada la preparación se encontró experimentalmente que el etilxantogenato de cobalto es también soluble en tricloroetileno (trielina), ácido acético, acetona, alcohol metílico y alcohol etílico.

La determinación de la solubilidad en sulfuro de carbono y tricloroeti-

-lento dió los siguientes resultados:

a) Solubilidad en sulfuro de carbono:

30,11 g de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_3$  en 100 g de tricloroetileno a  $20^\circ\text{C}$

b) Solubilidad en tricloroetileno(trielina):

6,50	g	de	$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_3$	en	100	g	de	tricloroetileno	a	$20^\circ\text{C}$
34,50	"	"	"	"	"	"	"	"	"	$70^\circ\text{C}$
40,00	"	"	"	"	"	"	"	"	"	$80^\circ\text{C}$

Se comprobaron las siguientes propiedades del etilxantogenato cobáltico:

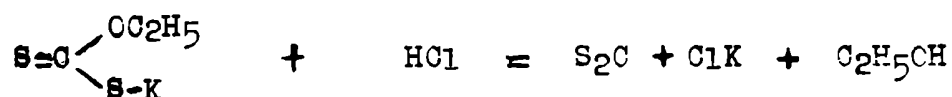
Es atacado lentamente por el ácido sulfúrico d:1,84 en frío y rápidamente en caliente. En cambio no es atacado por ácido sulfúrico al medio ni aún a la temperatura de ebullición. No es atacado por ácido clorhídrico d:1,19. Se descompone por acción del ácido nítrico d:1,40 en caliente con una violenta reacción redox. Por acción del hidróxido de potasio 6N se descompone con transformación en sulfuro de cobalto. Calentado hasta  $350^\circ\text{C}$  comienza su descomposición que prosigue sin aporte de energía calórica externa, desprendiéndose productos gaseosos y líquidos, quedando un residuo carbonoso conjuntamente con óxido de cobalto y en su mayor parte sulfuro de cobalto. Se ensayó también la reducción en caliente con corriente de hidrógeno y gas de aluminobrado, resultando formación de cobalto metálico mezclado con carbono.

---

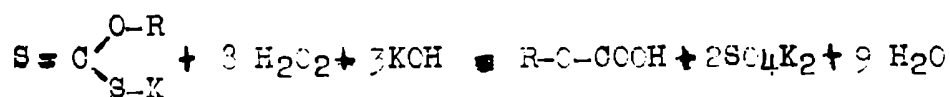


#### 4) Etilxantogenato de potasio: propiedades:

El etilxantogenato de potasio se presenta en forma de hojas brillantes aceitosas de color paja clara. Es muy soluble en agua y en solventes orgánicos oxigenados, en particular en alcohol metílico, etílico y acetona. Es menos soluble en éter y benceno y prácticamente insoluble en tetracloruro de carbono. La solución alcohólica de etilxantogenato de potasio es estable; en solución acuosa experimenta una descomposición que se intensifica en caliente y con el tiempo. Las soluciones acuosas y diluídas de los ácidos y álcalis fuertes disuelven el etilxantogenato de potasio en gran cantidad, y en frío no se verifica mayor alteración que en el agua. Los ácidos concentrados provocan la separación del ácido xantogénico que aparece bajo forma de gotas de aceite. Puede ocurrir una descomposición más profunda dando lugar en la mayor parte a sulfuro de carbono:



Los oxidantes descomponen siempre el etilxantogenato de potasio y los productos que resultan de tal acción son diversos, formándose fácilmente el anión sulfato. Esto se verifica en particular cuando se utiliza el permanganato de potasio, el agua oxigenada o ácido nítrico concentrado. El agua oxigenada reemplaza primeramente el azufre tiónico con oxígeno y luego en un medio alcalino puede verificarse una descomposición total de la molécula orgánica:





Las soluciones acuosas ácidas y alcalinas se alteran progresivamente en contacto con el oxígeno del aire. En solución diluida y en frío, el ión permanganato, entre pH 4 y 7 no descompone el etilxantogenato de potasio. Esta sustancia tiene un peso específico de 1,558 a 21,5°C y se descompone a una temperatura superior a 200°C.

5) Condiciones de precipitación de algunos etilxantogenatos:

Se ha mencionado la posibilidad de que algunos de los restantes cationes presentes en el barro cobaltífero pudieran encontrarse al estado de etilxantogenatos. Las condiciones aproximadas de precipitación de los etilxantogenatos de zinc, cobre, cobalto, calcio, magnesio, manganeso e hierro son las siguientes;

CUADRO N° 4

Etilxantogenato de	pH < 7	pH = 7	pH > 7	pH > 7 + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Zn	-----	ppdo(1)	-----	-----
Co	ppdo(2)	ppdo(2)	ppdo(3)	ppdo (3)
Cu	ppdo(4)	ppdo(4)	ppdo(5)	ppdo (4)
Ca	-----	-----	-----	-----
Mg	-----	-----	-----	-----
Mn	-----	-----	-----	-----
Fe	ppdo (6)	ppdo(6)	-----	-----

- (1) blanco ; (2) negro verdoso ; (3) verde ; (4) amarillo;  
(5) marrón ; (6) pardo.

El xantogenato férrico se solubiliza en caliente, resultando para ello mejor el medio ácido. Como en el procedimiento industrial se realiza la eliminación del cobalto con etilxantogenato de potasio a aproximadamente 40°C y un pH entre 4,5 a 6,0 , resulta poco probable que los cationes cinc, calcio, magnesio, manganeso, e hierro precipiten como etilxantogenatos.

Es interesante hacer notar que los xantogenatos alcalinos y alcalinoterreros son electrolitos fuertes que presentan todas las características de las sales minerales. Los restantes xantogenatos son, en la mayoría de los casos complejos de estructura complicada y particularmente solubles en solventes orgánicos.

---

#### 6) Composición del barro cobaltífero

Para determinar si la totalidad del cobalto se encuentra el estado de etilxantogenato cobáltico, se realizó la extracción del barro cobaltífero con tricloroetileno. Previamente se comprobó si el etilxantogenato cuproso es soluble en este disolvente. Se trató para ello el compuesto con tricloroetileno a 85°C y filtrando. La solución obtenida se llevó a sequedad, destruyendo materia orgánica con mezcla sulfonítrica. La reacción de reconocimiento del ión cúprico con ferrocianuro de potasio en medio débilmente ácido dió resultado

negativo.

a) Extracción con tricloroetileno:

Un peso conocido de barro seco se extrajo con tricloroetileno en aparato Soxhlet hasta agotamiento del etilxantogenato cobáltico. Como vestigios de este compuesto producen una intensa coloración verde cuando se disuelven en tricloroetileno, se tomó como índice de agotamiento el pasaje de solvente incoloro. Una vez terminada la extracción, se eliminó el tricloroetileno a una temperatura de 85°C de la solución obtenida. En varias determinaciones se obtuvo como promedio un residuo de extracción de 6,00 g% referido a barro original, es decir, húmedo. El residuo seco se atacó con agua regia en caliente, observándose separación de pequeñas cantidades de azufre. Luego de filtrar se agregaron 15 ml de ácido sulfúrico al medio, evaporándose hasta humos sulfúricos. Se diluyó con agua. Se neutralizó al metilorange con hidróxido de sodio 6M y se aciduló con ácido sulfúrico 14. Se agregaron 5 ml de ácido sulfúrico al 5% en peso. Se determinó luego el cobalto por alguno de los procedimientos mencionados al informar los métodos de análisis del barro cobaltífero. Varios ensayos realizados según la técnica precedente permitieron comprobar que todo el cobalto contenido en el barro, es decir, 0,84 %, se encuentra al estado de etilxantogenato cobáltico.

En el residuo obtenido luego de la evaporación del tricloroetileno se investigó la presencia de otros cationes con resultado negativo por sistemática en técnica semimicro.

b) Lixiviación ácida:

Los ensayos de lixiviación ácida del barro cobaltífero permitieron comprobar que la extracción de los cationes

contenidos es prácticamente cuantitativa con excepción del co-  
balto. Se procedió de la siguiente manera:

Una masa conocida de barro se lixivia con solución de ácido clor-  
hídrico 1 + 10 a 100°C en crisol filtrante de vidrio incrustado,  
filtrando con una depresión de 10 mm de Hg. El tratamiento se  
prosigue hasta que en los líquidos de lavado resultan negativas  
las reacciones de identificación de los siguientes iones: sulfato  
cinc, calcio. En la solución resultante se determinan:

	g % referido al barro
S.....	7,89
Zn. <sup>++</sup> .....	5,60
Ca. <sup>++</sup> .....	4,51
Mg. <sup>++</sup> .....	0,07
Mn. <sup>++</sup> .....	0,23
K. <sup>+</sup> .....	0,56
Fe. <sup>+++</sup> .....	0,27

Los resultados que se indican son el  
promedio de varias extracciones. También se ensayó la lixiviación  
con ácido sulfúrico 1,5 M en caliente (80°C) obteniéndose resulta-  
dos idénticos en los que respecta a cationes extraíbles, pero además  
se determinó también el cobre resultando, respecto del barro origi-  
nal un extraíble de 0,24 g%. El residuo de la lixiviación con  
ácido sulfúrico 1,5 M una vez lavado con agua destilada se secó en  
estufa a 105°C, sometiéndose luego a un proceso de extracción con  
alguno de los solventes ya mencionados del etilxantogenato cobálti-  
co, es decir sulfuro de carbono, alcohol etílico, acetona, tricloroeti-

-leno. De las soluciones de los solventes se evaporaron los mismos y sobre el residuo se determinó el cobalto con el siguiente resultado promedio: 0,84 % que corresponde a 6,00 % de etilxantogenato cobáltico. Este resultado demuestra que todo el cobalto queda sin extraer en la lixiviación ácida.

c) Composición media:

Por las determinaciones realizadas y por las propiedades de las sustancias se deduce que:

- 1) Los únicos aniones presentes son sulfato y etilxantogenato
- 2) Los cationes identificados son: cinc, cobalto, cobre, calcio, magnesio, manganeso, potasio, hierro. La marcha sistemática en técnica semimicro ha dado resultado negativo para los restantes cationes comunes de la clasificación clásica,
- 3) Todo el cobalto contenido en el barro cobaltífero se encuentra al estado de etilxantogenato cobáltico extraíble cuantitativamente con tricloroetileno.
- 4) Los ensayos de lixiviación ácida permiten establecer que los cationes cinc, calcio, magnesio, manganeso, potasio, hierro, son extraíbles cuantitativamente con solución de ácido clorhídrico 1+10 a 100°C. En esta lixiviación no se extraen los iones cobáltico y cuproso.
- 5) La lixiviación con ácido sulfúrico 1,5 M en caliente a 80°C extrae cuantitativamente los cationes cinc, calcio, magnesio, manganeso, potasio, hierro y además el cuproso. No se extrae el ión cobáltico

6) De acuerdo con las condiciones de pH de precipitación y por sus propiedades es muy poco probable que los cationes cinc, calcio, magnesio, manganeso e hierro se encuentren al estado de etilxantogenatos.

7) La determinación experimental del azufre en la solución resultante de la lixiviación con ácido clorhídrico 1:10 a 100°C concuerda satisfactoriamente con el azufre calculado para los cationes cinc, calcio, magnesio, manganeso e hierro al estado de sulfatos.

De acuerdo con lo precedente se propone la siguiente composición para el barro cobaltífero:

CUADRO N° 5

H <sub>2</sub> O (Pérdida de peso a 105°C).....	40,80 g %
Residuo insoluble en ácidos.....	1,59 "
SO <sub>4</sub> Zn.....	13,87 "
Co(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	6,00 "
Cu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	0,70 "
SO <sub>4</sub> Ca.2H <sub>2</sub> O .....	19,50 "
SO <sub>4</sub> Mg.....	0,35 "
SO <sub>4</sub> Mn.....	0,70 "
(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> .....	1,95 "
K(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ).....	2,40 "
A libre.....	12,45 "

El azufre total determinado por vía ex-

Experimental arroja el valor de 10,70 g % y el obtenido por cálculo en base a la composición asumida es 10,81 g %, como se infiere del siguiente cuadro

CUADRO N° 6

Compuesto	Mol	g % en el barro	Azufre % en el barro
$\text{SO}_4\text{Zn}$	161,38	13,87	2,74
$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,00	19,50	3,60
$\text{SO}_4\text{Mg}$	120,32	0,35	0,01
$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$	399,60	1,95	0,45
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_3$	421,94	6,00	2,73
$\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$	184,50	0,70	0,24
$\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)$	160,29	2,40	0,89
$\text{SO}_4\text{Mn}$	150,93	0,70	0,15

Es preciso dejar constancia de que la composición del barro cobaltífero es variable, pero dentro de límites reducidos. En las distintas partidas analizadas se han encontrado los siguientes valores extremos

CUADRO N° 7

$\text{H}_2\text{O}$ .....	40,60-41,20 g %
Residuo insoluble en ácidos.....	1,30-1,60 "
$\text{SO}_4\text{Zn}$ .....	13,50-14,20 "
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_3$ .....	5,80-6,20 "
$\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$ .....	0,70-0,75 "



$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	19,50-20,20	g %
$\text{SO}_4\text{Mg}$ .....	0,35-0,40	"
$\text{SO}_4\text{Mn}$ .....	0,60-0,70	"
$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ .....	1,90-2,10	"
$\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)$ .....	2,10-2,60	"
O libre.....	12,10-13,40	"

---

## II ENSAYOS DE LIXIVIACION ACIDA

### 1) Recuperación del cinc: limitaciones:

Si bien el motivo fundamental de este trabajo fué en un principio efectuar la recuperación del cobalto contenido en los barros, el análisis cuantitativo de los mismos y los ensayos preliminares de lixiviación, indujeron a pensar en la posibilidad de recuperar el cinc contenido. Se trató en consecuencia de coordinar las dos variantes, estudiando el procedimiento que permitiera efectuar la recuperación del cinc simultáneamente con la preparación del barro para la obtención del cobalto. De tal manera, disponiendo de un agente de lixiviación barato y simple para la recuperación del cinc, se reduciría el costo de la obtención del cobalto. Como la solución resultante de la lixiviación sería destinada a la electrodeposición del cinc adicionándola a las soluciones obtenidas en la lixiviación de la blenda tostada, era preciso satisfacer las siguientes condiciones:

- a) Obtener una solución cuyo contenido en ión cinc no sea inferior a 30 g/litro, limitación impuesta por el proceso electrolítico para la obtención de este metal.
- b) El contenido en ión cobalto de la solución no debe ser superior a 1mg/litro y el ión calcio el mínimo posible. El ión cobalto presente en cantidades mayores tiene efectos perjudiciales en la electrodeposición del cinc y la acumulación del ión calcio no es conveniente.

Para determinar las condiciones óptimas de

lixiviación se realizaron ensayos con soluciones de ácido sulfúrico de acidez variable, encontrándose satisfactorias las que contenían entre 30 y 50 g/litro de ácido sulfúrico.

2) Ensayos en escala laboratorio:

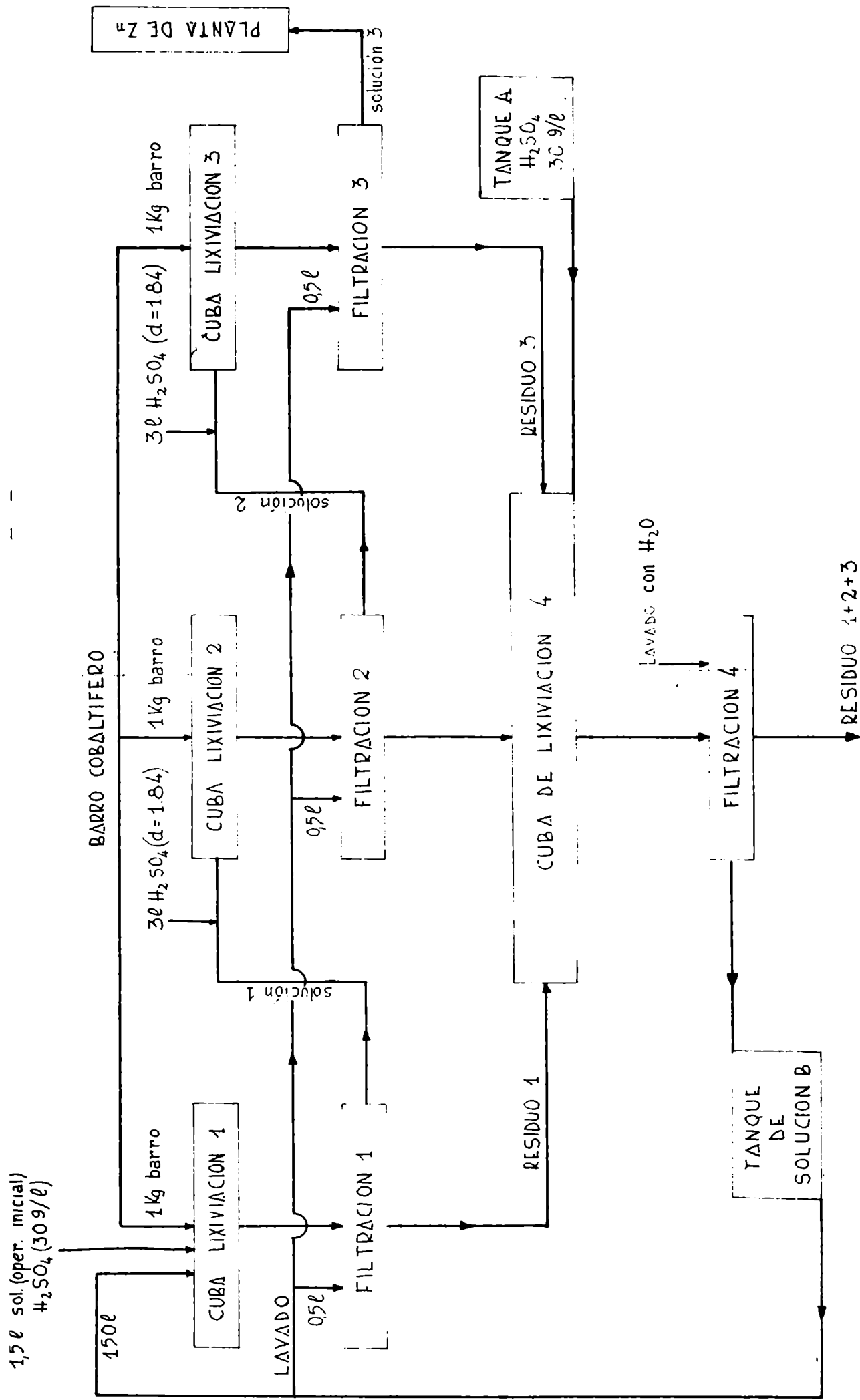
En escala de laboratorio se realizó el siguiente conjunto de operaciones (ver Esquema N° 2, pág. 26), brindándose el balance de materiales para 3 Kg de barro cobaltífero en el cuadro N° 8 (página 27).

Para todos los ensayos se ha utilizado una muestra de barro cuya composición es la indicada en el Cuadro N° 5 (página N° 21).

En la cuba de lixiviación 1 se incorporan 1,5 litros de solución de ácido sulfúrico de 30 g/litro para iniciar el ciclo de operaciones. Luego los 1,5 litros que se emplean para la lixiviación 1 son los que resultan de la filtración 4 que corresponde al filtrado de la lixiviación 4.

En la cuba de lixiviación 1 se incorporan con los 1,5 litros provenientes del tanque de solución B las siguientes cantidades de sustancias una vez iniciado el ciclo de operaciones:

$\text{SO}_4\text{Zn}$ .....	43 g
$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ .....	8 "
$\text{SO}_4\text{Mn}$ .....	2,6 "
$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	3 "
$\text{SO}_4\text{Mg}$ .....	2 "
$\text{SO}_4\text{Cu}$ .....	2,7 g



ESQUEMA Nº 7

Se extraen en la lixivia. Nº(gramos)	Se incorporan con los 0,5 l de sol. lavado (gramos)	olumen de olución Fil- trada(litros)	Extraído en total mas lixiv. anterio- res(gramos)
1			
3	111	14,5	168
8	15,2	2,7	25,9
2,6	5,5	1,0	9,1
3	0,2	1,0	4,2
2	1,2	0,6	3,8
6,2	5,2	2,0	13,2
2,7	2,5	0,9	6,1
2			
111	14,5		294
14,0	2,7		42,6
4,5	1,0		14,6
0,2	1,0	2,3	5,4
1,7	0,6		6,1
6,9	2,0		22,1
3,5	0,9		10,5
3			
98,7	14,5		407
9,7	2,7		55
3,4	1,0		19
0,2	1,0	2,7	6,6
3,1	0,6		9,8
7,9	2,0		32
3,5	0,9		14,9

Sustancias	Se incorporan con los 1,5 litros en la cuba de lix. N° 1 en gramos	Se extraen en la lixivía. N° (gramos)	Se co de
		1	
$\text{SO}_4\text{Zn}$	43	111	
$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$	8	15,2	
$\text{SO}_4\text{Mn}$	2,6	5,5	
$\text{SO}_4\text{Ca}2\text{H}_2\text{O}$	3	0,2	
$\text{SO}_4\text{Mg}$	2	1,2	
$\text{SO}_4\text{K}_2$	6,2	5,2	
$\text{SO}_4\text{Cu}$	2,7	2,5	
		2	
$\text{SO}_4\text{Zn}$		111	
$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$		14,0	
$\text{SO}_4\text{Mn}$		4,5	
$\text{SO}_4\text{Ca}2\text{H}_2\text{O}$		0,2	
$\text{SO}_4\text{Mg}$		1,7	
$\text{SO}_4\text{K}_2$		6,9	
$\text{SO}_4\text{Cu}$		3,5	
		3	
$\text{SO}_4\text{Zn}$		98,7	
$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$		9,7	
$\text{SO}_4\text{Mn}$		3,4	
$\text{SO}_4\text{Ca}2\text{H}_2\text{O}$		0,2	
$\text{SO}_4\text{Mg}$		3,1	
$\text{SO}_4\text{K}_2$		7,9	
$\text{SO}_4\text{Cu}$		3,5	

Teniendo en cuenta la aplicabilidad del ciclo de operaciones concebido a la lixiviación en escala industrial, se estudiaron prácticamente distintos diagramas de lixiviación en escala de laboratorio. Las experiencias realizadas permitieron comprobar que al término de la lixiviación, se obtiene una rápida sedimentación espontánea que no requiere espesamiento mecánico, por lo menos en esta escala reducida. De los distintos ensayos realizados se pudo apreciar como el más satisfactorio el diagrama de lixiviación indicado en los esquemas N° 3 y N° 4, de las páginas 29 y 30.

El correspondiente balance de materiales se indica en el cuadro N° 9 de la página 31:

Materiales: 3 Kg de barro (B)

1,8 litros de solución ácida (A)

0,09 litros de ácido sulfúrico de 96 % (S)

Datos: Densidad del barro (B) = 1,00 g/cm<sup>3</sup>

Densidad de la solución (A) = 1,10 g/cm<sup>3</sup>

Densidad del ácido sulfúrico (S) = 1,83 g/cm<sup>3</sup>

La mezcla (A) (B) dan un líquido de densidad media 1,2 g/cm<sup>3</sup>

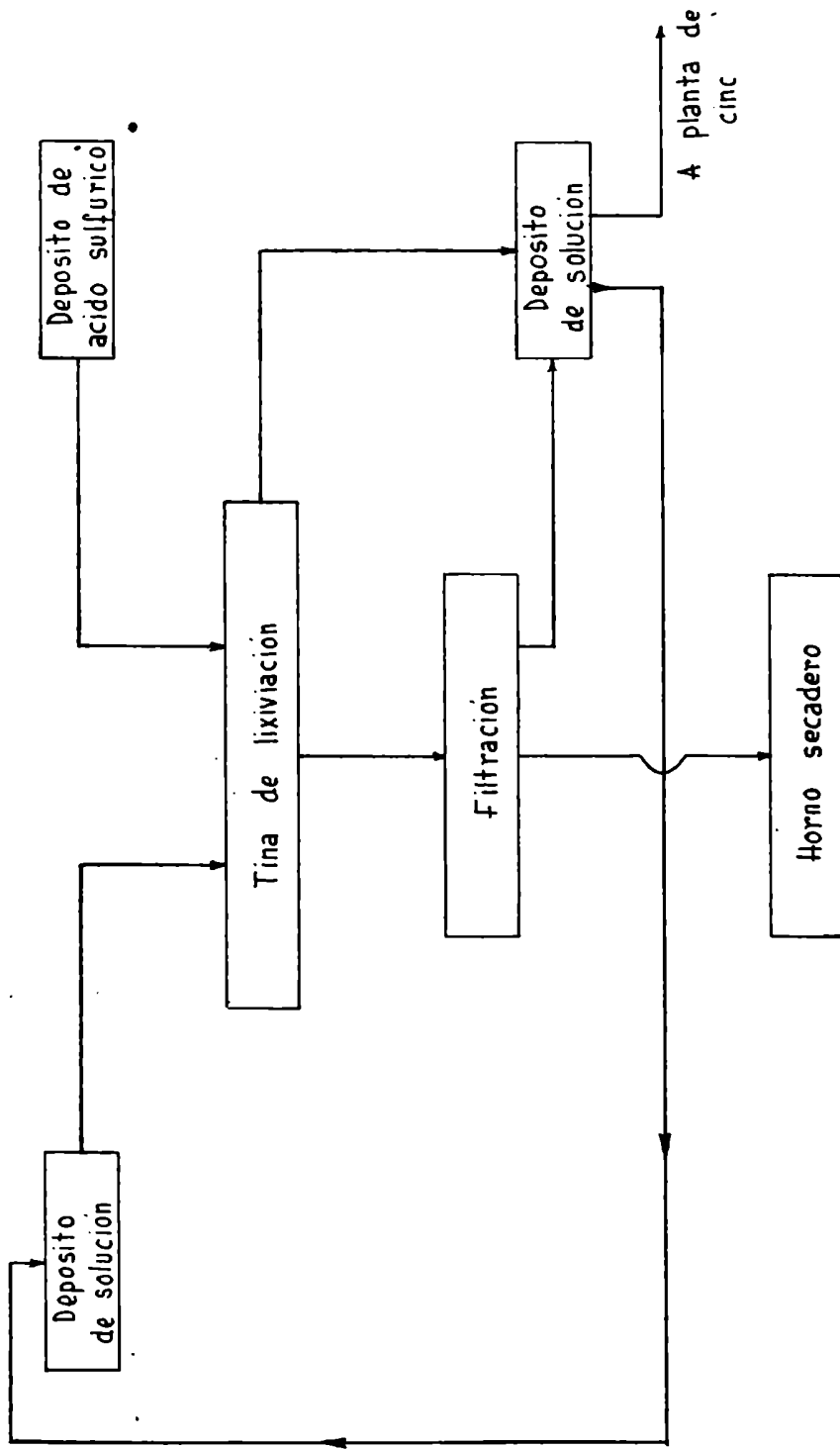
Volumen total de pulpa = 4 litros

Volumen de solución obtenida por decantación = 2,3 litros

Pulpa después de separar la solución = 2,6 Kg ≈ 1 litro

---

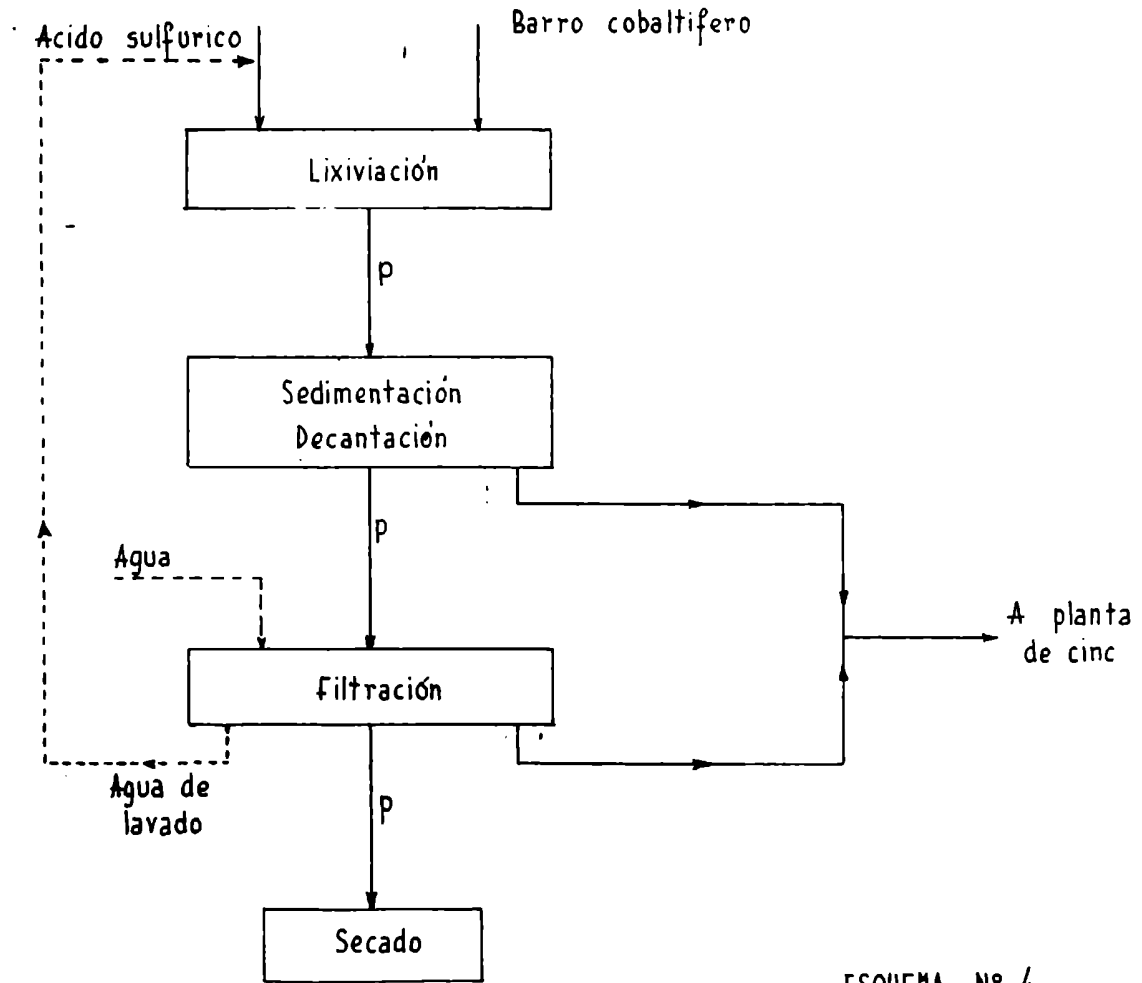
DIAGRAMA DE APARATOS E INSTALACIONES



ESQUEMA Nº 3



DIAGRAMA DE OPERACIONES Y PROCESOS UNITARIOS  
Con exclusión de movimientos de materiales



ESQUEMA Nº 4

**-I- LIXIVIACION**

Barro cobaltifero (E) .....  
Solución (E) .....  
Acido sulfúrico (E) .....  
Aguas de lavado (E) .....

Volumen de líquido decantado : 2.300 ml

Volumen total de líquido al término de la lixiv. : 3.380 ml...

Líquido que queda en pulpa : 1.080 ml .....

(1) Solución sedimentada y decantada a planta de Zn .....

$\frac{2.730 \text{ g}}{2.300 \text{ ml}}$  1,19 g/ml

Pulpa residual a filtro .....

Pulpa que se filtra: tiene aproximadamente 1500 g de sólidos en suspensión y un líquido que pesa 1170 g con un volumen de aproximadamente 1080 ml

(2) Solución filtrada (S) .....

Barro agotado (S) .....

Solución enviada a planta de Zn (1) (2) (S) .....

	Peso Kg	Volumen ml	Co g	Zn g	Inertes <del>mmos</del> H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O ml	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ml
.....	3		25	169	1.566	1.240	
.....	1,98	1.800			90	1.800	90
.....	0,17	90				5	165
.....	25	290				250	
.....	4	2.140	25	169	1.656	3.295	255
.....		<u>1.290</u>					
380 ml.....		<u>3.330</u>					
.....	73	<del>2.270</del>		130	<del>1.180</del>	2.290	130
.....	67	<del>1.890</del>	25	39	1.475	1.005	125
sólidos volumen							
.....	1,42	<del>300</del>		34	<del>60</del>	650	50
.....	1,25		25	5	<del>10</del>	355	75
.....	4,15	<del>3.000</del>		164	<del>50</del>	294	180

### III ENSAYOS PARA LA RECUPERACION DEL COBALTO

#### 1) Reseña de los procedimientos empleados en la metalurgia del cobalto

Antes de ocuparnos de la extracción y recuperación del cobalto del barro agotado, es conveniente pasar revista muy rápidamente, a los métodos que habitualmente se emplean en la industria para obtener cobalto, con el objeto de examinar si son aplicables, en parte o totalmente esas técnicas a nuestro caso.

La literatura técnica contiene escasa información sobre la preparación de los minerales de cobalto para realizar su metalurgia. En general cuando se opera sobre la cobaltita ( $AsSCo$ ) después de la tostación y calcinación en presencia de carbón, se trata la masa resultante con ácido sulfúrico; luego se precipita el hierro con carbonato de calcio. En medio ácido se separan los metales del segundo grupo de la clasificación analítica con ácido sulfhídrico. La solución filtrada contiene el cobalto al estado de sulfato de cobalto. Luego de concentrar se precipita el óxido que secado se reduce con carbón.

Para la esmaltita ( $As_2O_3$ ) se realiza un tratamiento en horno de reverbero para recuperar por condensación el anhídrido arsenioso. El residuo obtenido en el proceso es mezclado con arena (2p) y carbonato de sodio (1p) y el conjunto se funde. Después de 8 a 12 horas el ataque es completo; después del enfriamiento se separa la escoria. El producto resultante se destina más bien a la fabricación de "azul de cobalto" que a la separación del metal.

El asbolano que es una sustancia terrosa contiene de 3 a 8 % de óxido de cobalto mezclado con óxidos de manganeso, de hierro y níquel. Ya sea por vía seca o por vía húmeda se eliminan las impurezas para obtener el hidróxido de cobalto que se seca y se reduce con carbón.

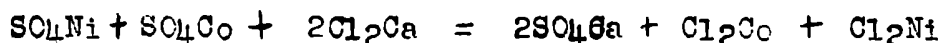
##### Procedimientos por vía seca:

Se agregan al mineral plomo argentífero y arena. Se somete a tratamiento en altos hornos y con la escoria se elimina el manganeso con una parte de hierro. Se obtiene así una mata donde el cobalto conjuntamente con el níquel, plomo, hierro forma una mata que se homogeneiza por fusión. Molida la mata se trata con agua que extrae los sulfatos de níquel, cobalto, cobre; se desplaza el cobre de la solución con hierro y la solución es filtrada sobre el mineral pulverizado; el hierro se reemplaza así por el cobalto, níquel y manganeso. Adicionando óxido de magnesio, se forma un precipitado de hidróxidos de manganeso, cobalto, níquel que tratado por una porción de solución rica en cobalto, níquel, manganeso, abandona el manganeso para aumentar su contenido en óxidos de níquel y de cobalto. La separación de los mismos se realiza por igual procedimiento que se indica en el procedimiento por vía (seca) húmeda.

##### Procedimientos por vía húmeda:

Se trata el mineral con un licor de sulfato ferroso bajo la acción

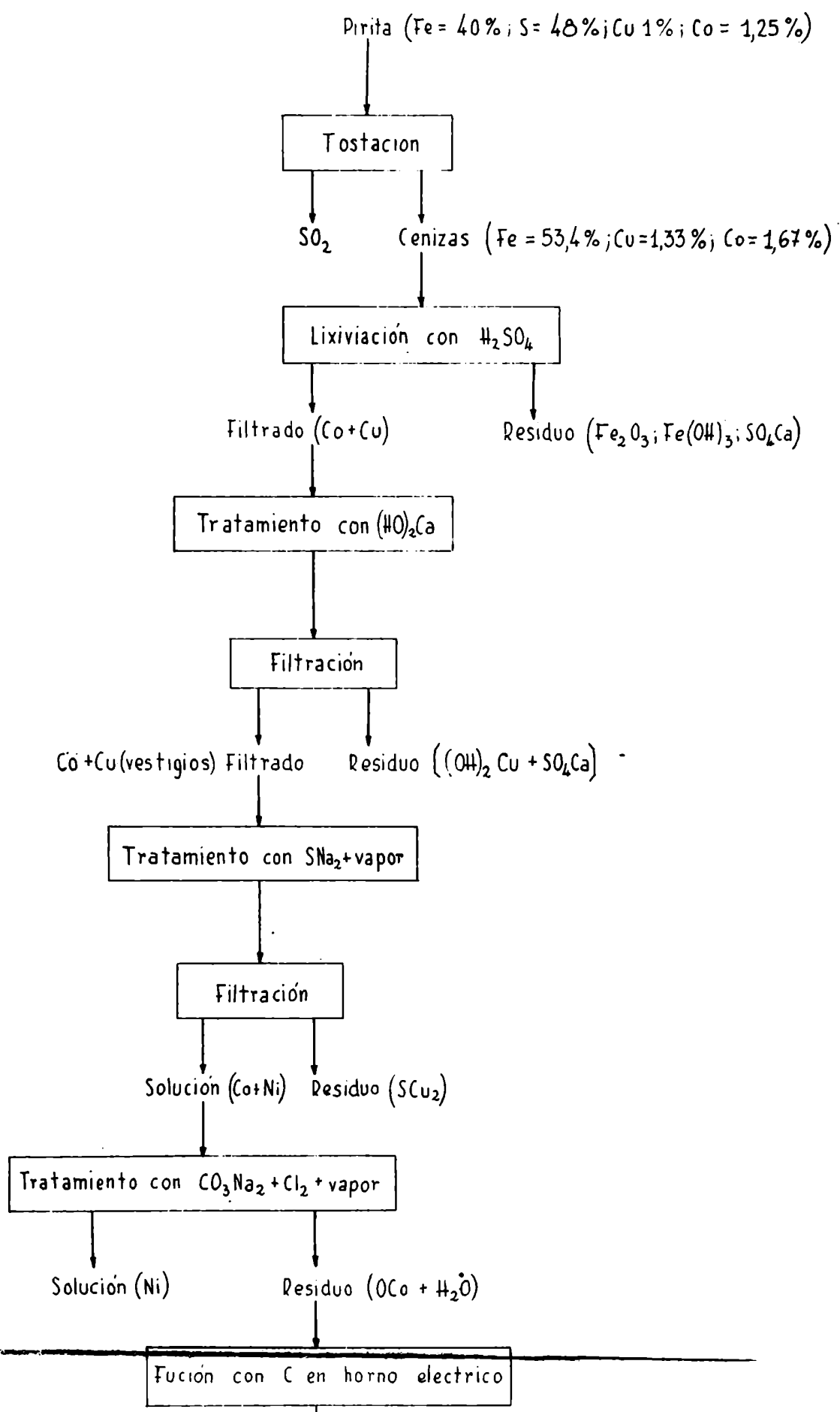
del vapor de agua. Se obtienen los sulfatos de níquel, cobalto, cobre y de la solución se precipitan los dos primeros metales con sulfuro de sodio. Los sulfuros de níquel y de cobalto se tratan por la cantidad teórica de cloruro férrico necesaria para la disolución del sulfuro de manganeso. Luego se seca la mezcla y se transforman los sulfuros de níquel y cobalto en sulfatos, que bajo la acción de un licor de cloruro de calcio forman los dos cloruros



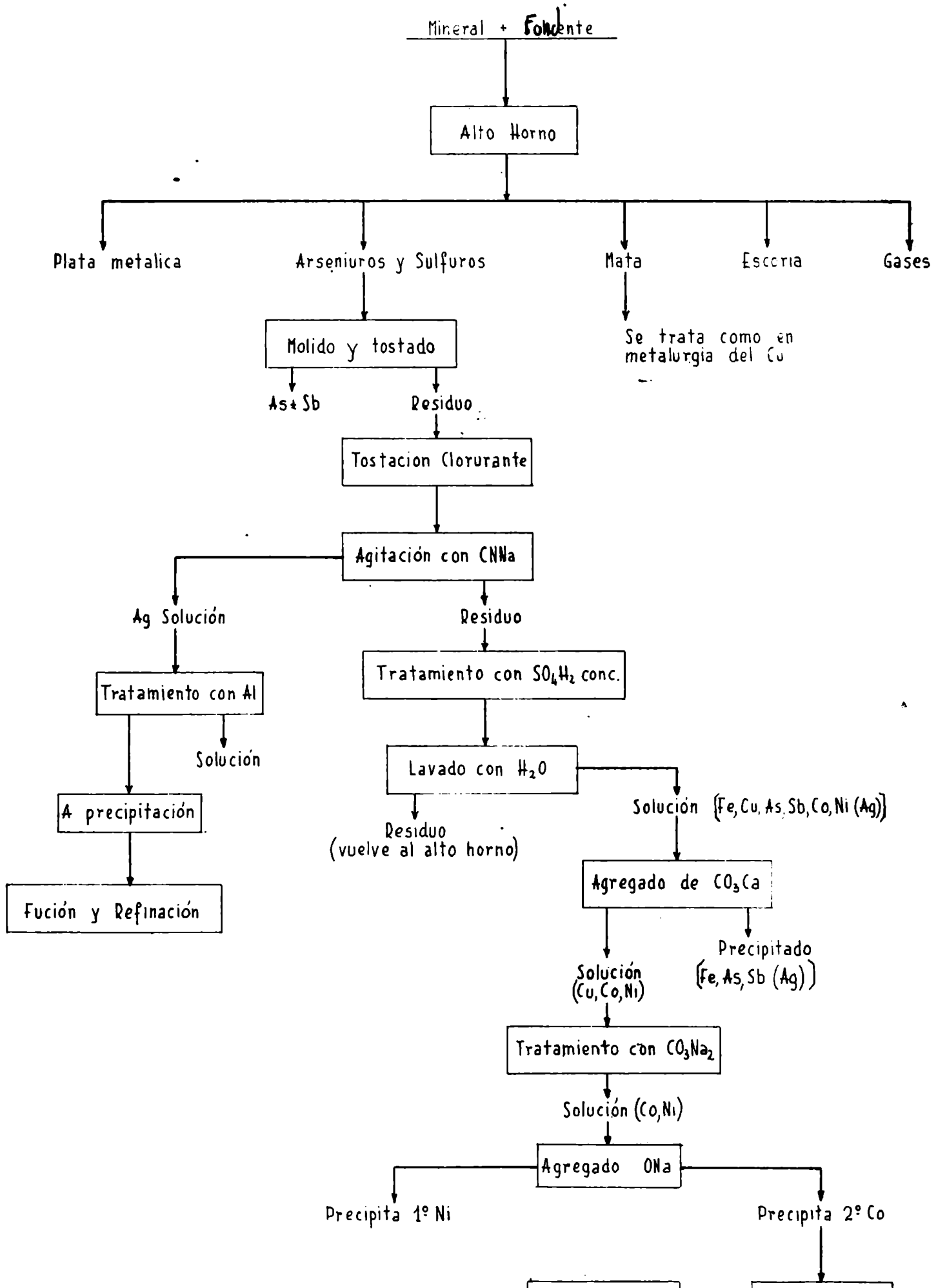
La solución así obtenida se divide en dos partes A y B. La adición de una lechada de cal a A produce un precipitado de los dos óxidos hidratados de níquel y cobalto, que puestos en suspensión en agua reciben una corriente de gas cloro que actúa como oxidante; se agrega luego la porción B. El hidróxido de níquel es desplazado por el cloruro de cobalto y reemplazado por la cantidad equivalente de óxido de cobalto. Se llega así por una serie de tratamientos análogos a transformar todo el níquel al estado de cloruro soluble, mientras que el cobalto es totalmente precipitado al estado de óxido. Separado por filtración y secado, el óxido se mezcla con un poco de harina (5 %) y de melaza (2 %). Se forman briquetas que son calentadas a 1.200 °C al abrigo del aire. Obtenido el metal, una fusión lenta del mismo con un poco de bórax y trazas de óxido de magnesio es suficiente para descarburarlo completamente.

Se indica en los esquemas N° 5 y N° 6 de las páginas 34 y 35 respectivamente la obtención del cobalto a partir de la pirita cobaltífera y de los minerales de cobalto plata.

# OBTENCION DEL COBALTO A PARTIR DE LA PIRITA COBALTIFERA



# OBTENCIÓN DEL COBALTO A PARTIR DE LOS MINERALES DE COBALTO-PL



2) Ensayos en escala laboratorio

Sobre la base de los procedimientos industriales reseñados en III-1), y a las propiedades del etilxantogenato cobáltico, se realizaron varios ensayos para hallar una variante satisfactoria. Las más convenientes resultaron ser:

Ensayo N° 1: (Esquema N° 7 página 37)

Luego de la lixiviación ácida del barro cobaltífero se procede a un secado del barro agotado en cinc a la temperatura de 100°C. El barro seco se extrae con tricloroetileno a la temperatura de 70°C separándose solución y residuo por filtración. La solución está constituida por tricloroetileno como disolvente y por etilxantogenato cobáltico como soluto. El residuo está formado por carbonato, sulfato férrico, sulfato de calcio, sulfato de manganeso, etc. La solución se destila para recuperar el solvente y separar el etilxantogenato cobáltico. Separado este compuesto se trata con ácido sulfúrico d:1,84 y luego se diluye con agua y se filtra para separar el residuo carbonoso formado. La solución de sulfato de cobalto así obtenida puede someterse a dos tipos de tratamiento con el objeto de recuperar el cobalto:

a) Electrolisis

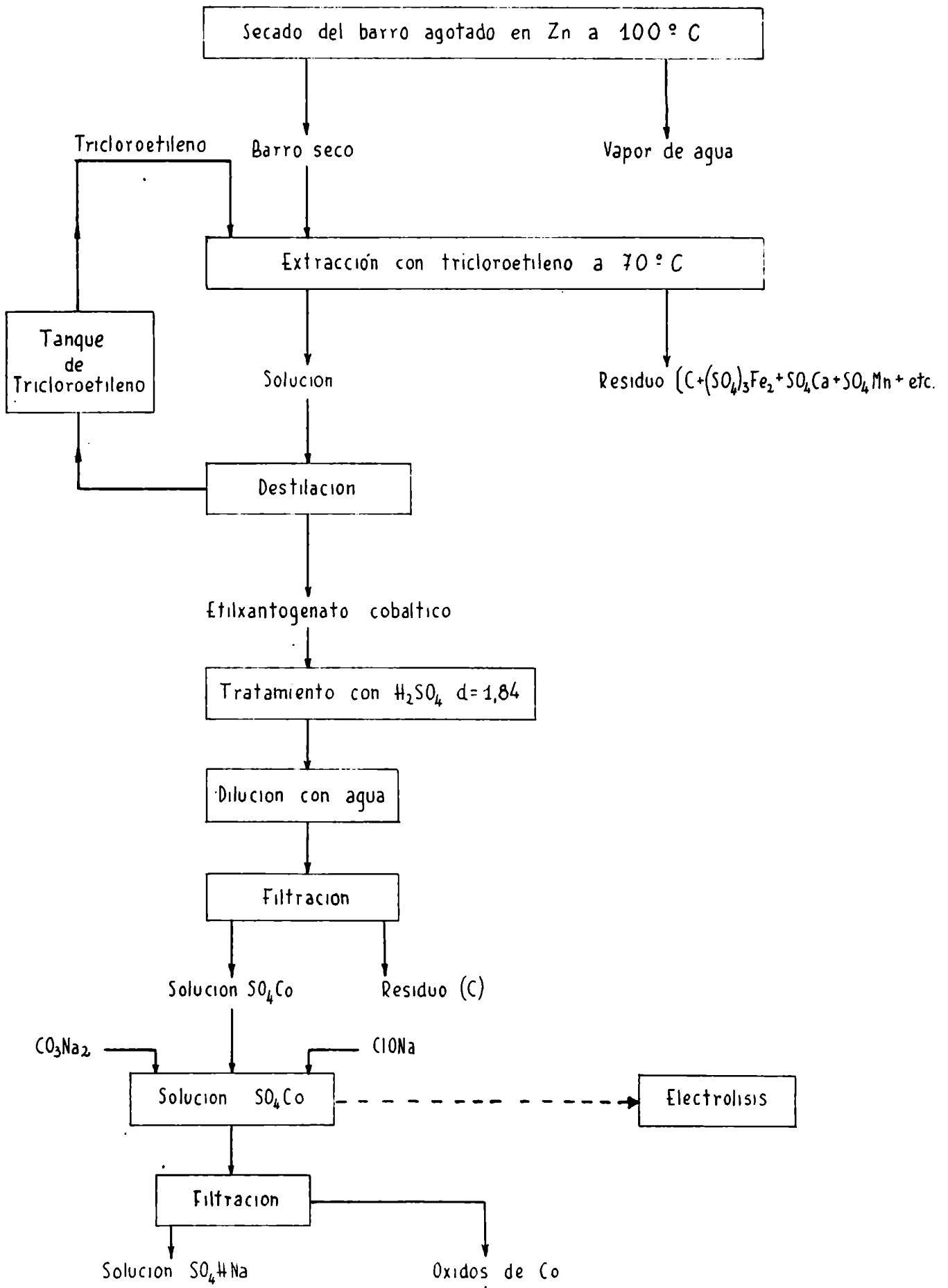
b) Tratamiento con carbonato de sodio hasta reacción alcalina y luego oxidación con hipoclorito de sodio, precipitándose así óxidos de cobalto que por diversos procesos de reducción permiten obtener cobalto.

Ensayo N° 2 (Esquema N° 8 página 38)

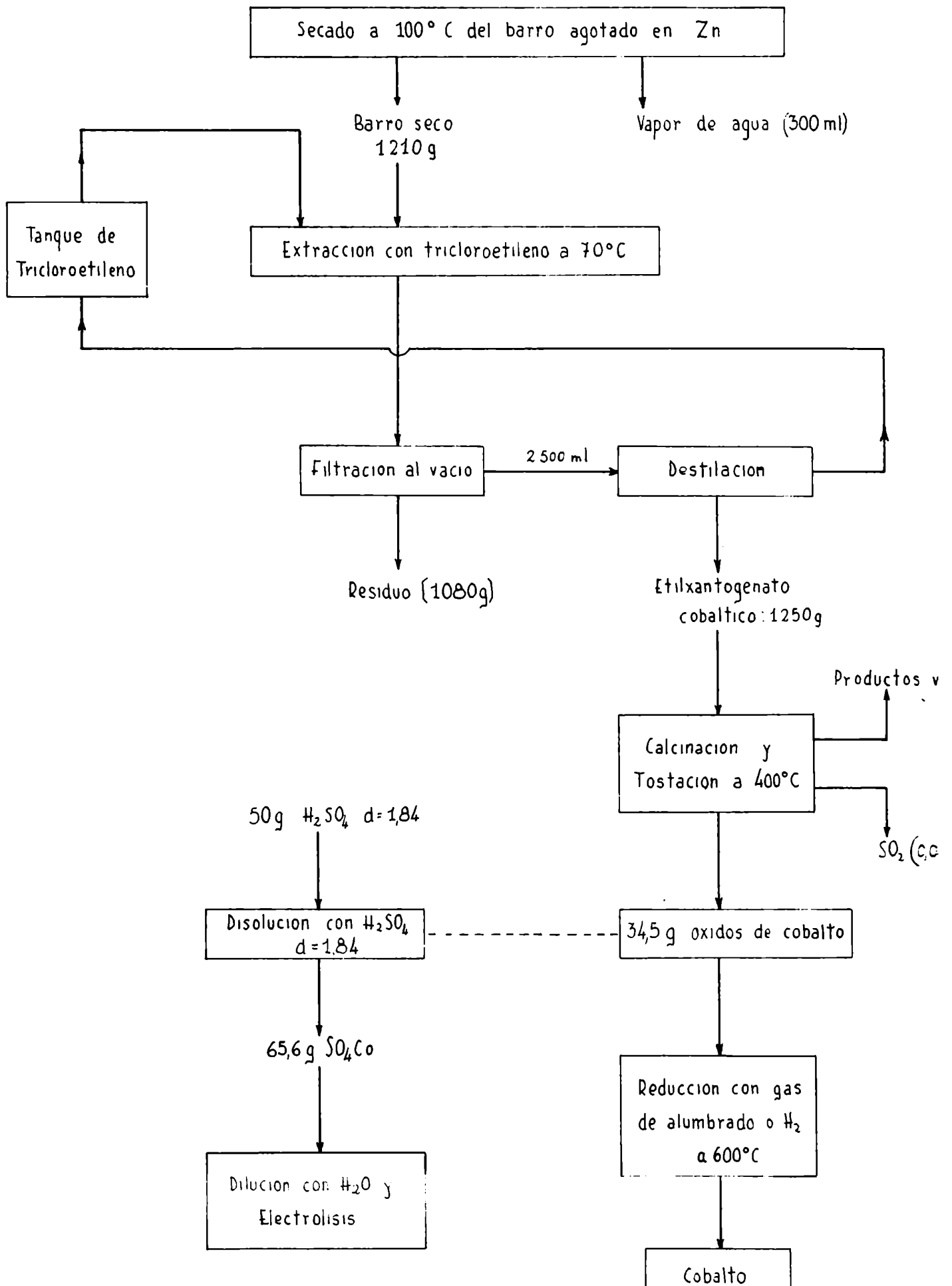
Según se ha indicado a fojas -25- en 2) Ensayos en escala laboratorio, luego de la lixiviación ácida realizada a partir de 3 Kg de barro cobaltífero según el Esquema N° 2, página 26, resulta



# RECUPERACION DEL COBALTO



# RECUPERACION DEL COBALTO



un barro agotado con aproximadamente 25 g de cobalto. Secado el mismo a la temperatura de 100°C con circulación de aire se consiguen eliminar 300 ml de vapor de agua y resulta 1,21 Kg de barro seco agotado en cinc. Este barro seco se extrae con dos litros de tricloroetileno a 70°C separándose residuo y solución por filtración al vacío. El residuo se lava con 0,5 litros de solvente. De las operaciones precedentes resultan 1,08 Kg de residuo y 2,5 litros de solución de tricloroetileno con 125 g de etilxantogenato cobáltico disuelto. Se destila para separar la trielina que pasa a un tanque para volver al ciclo. Los 125 g de etilxantogenato cobáltico se someten a calcinación y a tostación a 500°C resultando productos volátiles y  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$  de anhídrido sulfuroso en condiciones normales. De la calcinación y tostación resulta una mezcla de óxidos de cobalto a partir de los cuales puede llegarse al cobalto por dos procedimientos:

- a) Disolución con 0,05 Kg de ácido sulfúrico d:1,84 y luego electrolisis de la solución de sulfato de cobalto.
- b) Reducción con gas de alumbrado o hidrógeno de los 34,5 g de los óxidos de cobalto con lo que resultan 25 g de cobalto.

---

### Conclusiones:

Luego de haber efectuado la recuperación del cinc por medio de la lixiviación ácida, resulta un material que contiene el cobalto al estado de etilxantogenato cobáltico. La revisión de los procedimientos empleados en la industria para la metalurgia del cobalto y/o sus óxidos demuestra que ninguno de ellos es aplicable para el material de que se dispone. Se ha encontrado como muy satisfactoria la extracción selectiva del etilxantogenato cobáltico con tricloroetileno, que permite obtener aquél compuesto al estado prácticamente puro, a partir del cual la obten-

ación de los óxidos de cobalto resulta tecnológicamente realizable por los procesos de calcinación y tostación.

000

IV BASES PARA UN ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA DE RECUPERACION DEL COBALTO  
Y DEL CINC A PARTIR DEL BARRO COBALTIFERO

CAPACIDAD: Tratamiento : 300 Kg de barros/día  
Producción : 100 Kg/mes de óxido de cobalto o bien  
75 Kg/mes de cobalto.

---

1) BASES GENERALES

Los resultados de los ensayos de laboratorio permiten elaborar directamente un anteproyecto de instalación de recuperación del cobalto, sea al estado de óxido, sea al estado metálico, sin necesidad de efectuar otro paso previo. Además, la reducida capacidad de la planta proyectada la convierte, en realidad, en una planta piloto cuyos resultados prácticos podrían tenerse presentes para un proyecto de mayor enjundia. Por el momento las reservas de cobalto de las escombrecas de las dos plantas de cinc electrolítico del país, y el consumo del primero, no justificarían el proyecto de una planta de mayor magnitud.

Esta limitación del tamaño como así el carácter experimental de la planta aconsejan, además, reducir al mínimo todas las instalaciones, evitar toda complicación y emplear los sistemas más simples no reñidos con la debida eficiencia, para llevar a cabo el proceso. Por tal motivo, en el presente anteproyecto, no se han incluido determinados procedimientos bien conocidos y excelentes—especialmente en la lixiviación—porque el beneficio que con ello se lograría no compensaría el costo mucho mayor de instalación y abultaría demasiado el renglón de amortizaciones en el costo de operación.

Como el país tiene un consumo relativamente importante de óxidos de cobalto, muy superior al del metal mismo, el anteproyecto abarca dos alternativas: la obtención del óxido y la del metal. De esta última no se hace un estudio tan acabado porque se juzga más importante la primera, por ser la de mayor interés industrial y porque la obtención del metal a partir del óxido puro es un problema enteramente resuelto, ampliamente discutido en la bibliografía y, por lo tanto, poco propicio para un tratamiento original o novedoso.

El anteproyecto comprende los siguientes puntos:

- 1.-Enumeración de las operaciones y procesos unitarios con diagrama de fabricación (flow-sheet de operaciones)
- 2.-Enumeración de las maquinarias y otras instalaciones principales con diagramas de fabricación (flow-sheet de equipos)
- 3.-Justificación de los equipos y fundamentos. Características técnicas. Características de los materiales.
- 4.-Elementos auxiliares
- 5.-Operación de la planta. Balance de materiales.

---

Tiempo de operación: Dado el exiguo tamaño de la planta no conviene reducir aun mas el equipo mediante una excesiva prolongación de los tiempos de operación que permitiría repetir, en 24 horas, varias operaciones. Por tal motivo el funcionamiento previsto es discontinuo, en un turno de 8 horas de trabajo.

Destino de los productos: La planta no solamente se proyecta para elaborar óxidos de cobalto, o el metal, sino tambien, para recuperar el cinc contenido en los residuos, bajo forma de solución de sulfato de cinc que podría ser directamente aprovechable en una planta de cinc electrolítico previa purificación. Otro residuo, fuertemente cargado en carbón puede

depositarse en escombreras. No se da ningún procedimiento, siempre posible, para ese carbón.

Ubicación de la planta: Por la razón apuntada el lugar indiscutible de esta planta debe ser la proximidad inmediata a una fábrica de cinc electrolítico que entrega, sobre depósito mismo, el barro cobaltífero y recibe, mediante una tubería la solución de sulfato de cinc. No existen, pues, problemas de transporte de materias primas. Otra ventaja apreciable de esta ubicación es el abastecimiento de energía eléctrica, al estado de corriente continua, a cargo de la fábrica de cinc, para la elaboración eventual considerada de cobalto electrolítico. No se justificaría en modo alguno, un equipo generador de corriente continua para una tan reducida instalación.

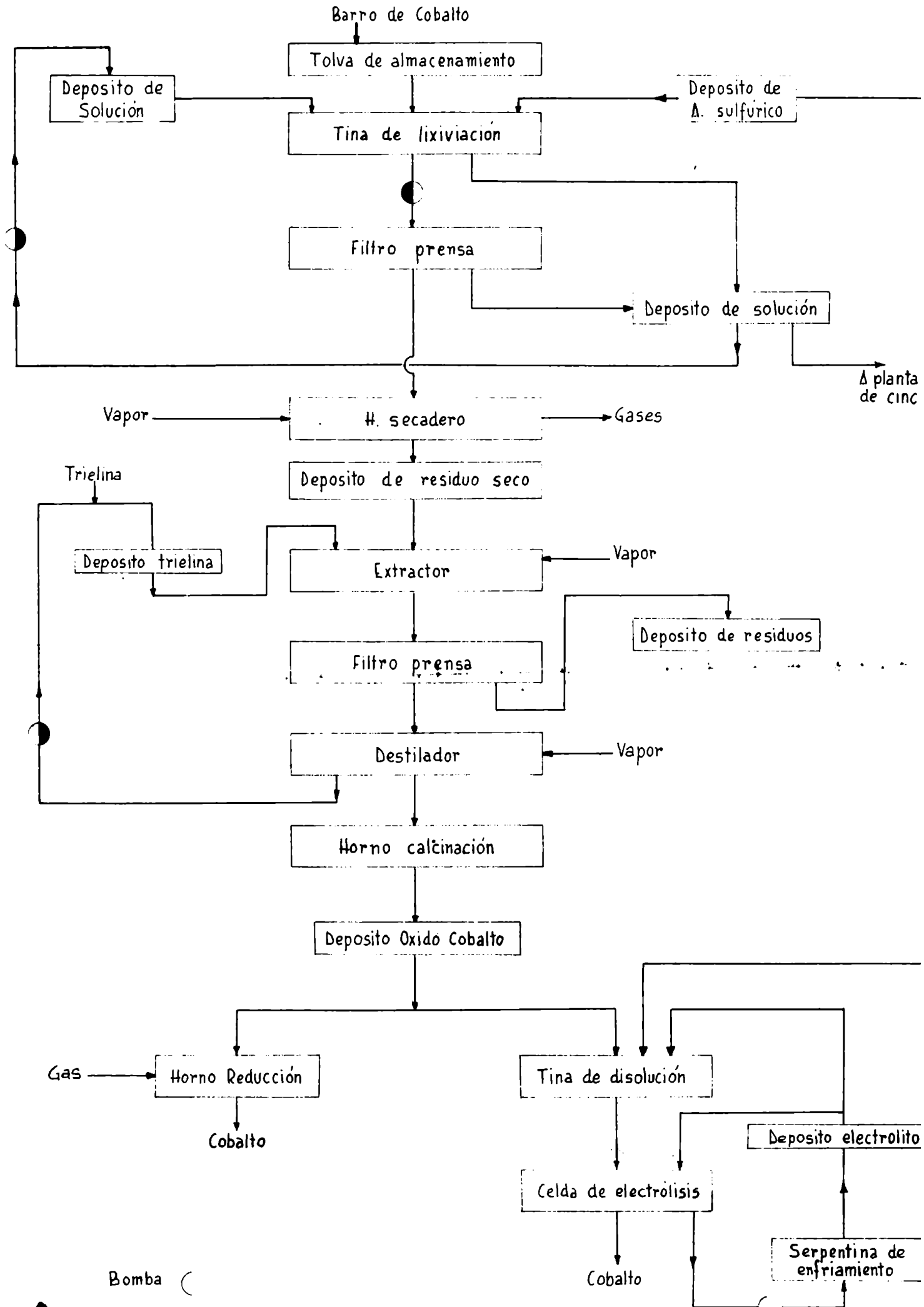
Servicios auxiliares: El vapor a baja presión, la energía eléctrica para fuerza motriz (corriente alternada trifásica), la corriente continua para la electrólisis, serán consideradas como elementos de suministro de la planta de cinc. En cambio la instalación de supergas para la reducción de los óxidos de cobalto y otros eventuales calentamientos serán servicios propios de la planta.

---

Los diagramas de maquinarias e instalaciones y de operaciones y procesos unitarios, con exclusión de movimientos de materiales, se exponen respectivamente en los esquemas N° 9 y N° 10 de las páginas 44 y 45. El balance de materiales se brinda en el cuadro N° 10 de la página N°

---

# DIAGRAMA DE MAQUINARIAS E INSTALACIONES

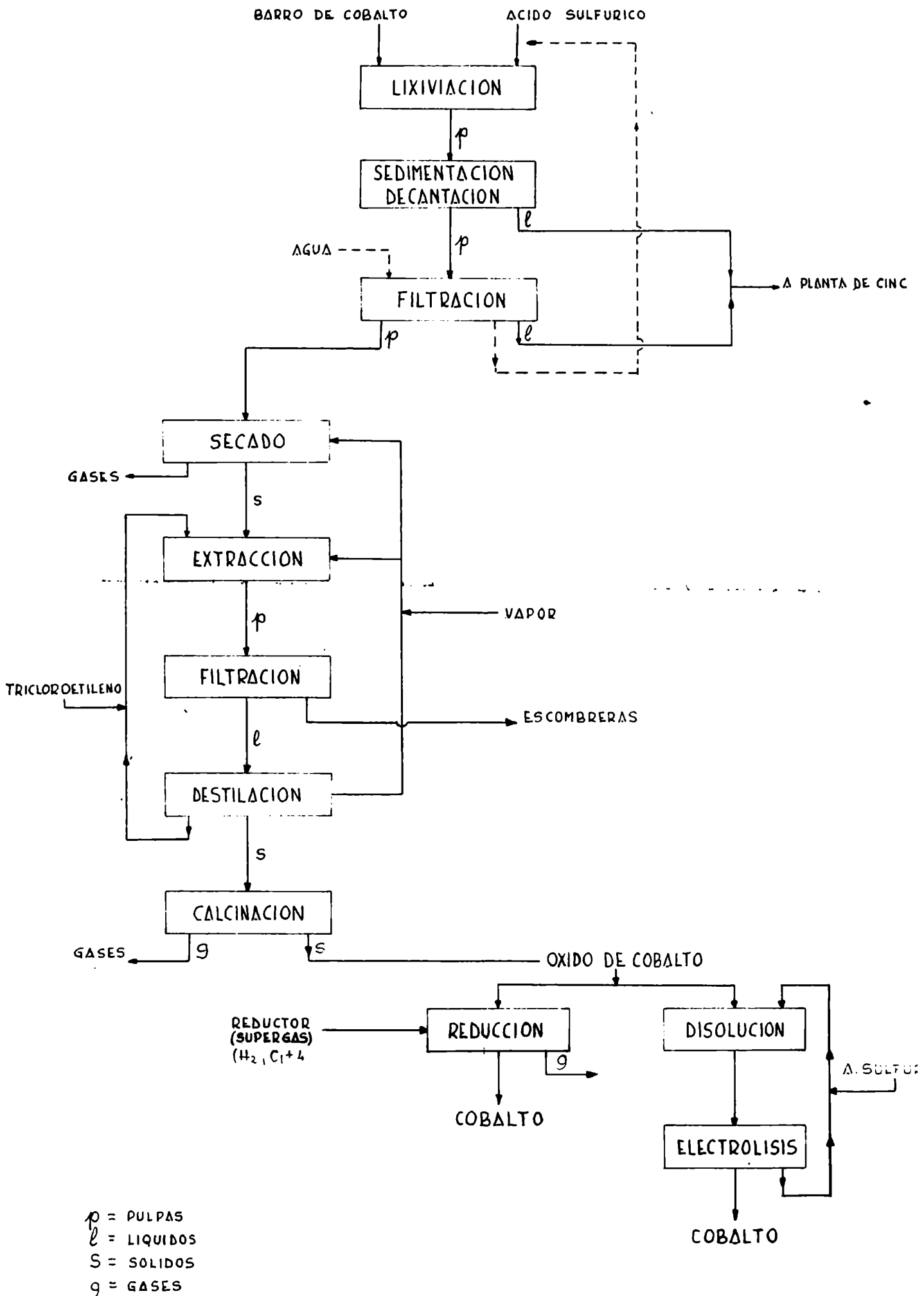


ESQUEMA N°9



# DIAGRAMA DE OPERACIONES Y PROCESOS UNITARIOS

(con exclusión de movimiento de materiales)



2) LIXIVIACION

Materiales: 300 Kg de Barro (B)  
 180 litros de solución ácida (A)  
 9 litros de ácido sulfúrico de 96 % (S)

Base de cálculo: Materiales dados para una operación

Tipo: Discontinuo (1 turno de 8 horas)

Tiempo: 4 horas

Datos : Densidad del barro (B)  $\delta = 1,60 \text{ g/cm}^3$

" de la solución (A)  $\rho_1 = 1,10 \text{ g/cm}^3$

"  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S)  $\rho_2 = 1,83 \text{ g/cm}^3$

1.-Dimensiones del agitador y tipo:

Aunque al poner en contacto la solución ácida con el barro se produce ya una disolución parcial no hay inconveniente en suponer que la mezcla de materiales (A) + (B) + (S) constituye una mezcla física a los efectos de determinar las dimensiones y tipo del agitador, como así también, para discutir las otras operaciones: sedimentación, filtración. En esta forma los valores que se obtengan serán cifras máximas que darán los límites superiores de las dimensiones y otros parámetros.

La mezcla (A) + (B) + (S) constituirá una pulpa que debe agitarse durante 4 horas en forma enérgica, para conseguir la máxima disolución del Zn. Para los cálculos tendremos en cuenta que (A) + (B) dan un líquido de densidad media  $1,2 \text{ g/cm}^3$ .

Densidad de la pulpa:

$$\tau = \frac{V_s \delta + V_e \rho}{V_s + V_1} = \frac{300 + 189 \times 1,2}{187 + 189} = \frac{527 \text{ Kg}}{376 \text{ l}} = 1,4 \text{ Kg/l}$$

$$1.000 \tau = P = 1.400 \text{ g/l}$$

$$\text{Factor de sólidos} = K' = \frac{\delta - \rho}{\delta} = \frac{1,6 - 1,2}{1,6} = 0,25$$

% en peso de sólidos en la pulpa:

$$s = \frac{P - 1000\rho}{K'P} = \frac{1.400 - 1.000 \times 1,2}{0,25 \times 1.400} \times 100 = 57,1$$

Peso de sólidos contenido en 1 litro de pulpa:

$$G_s = \frac{P - 1000\rho}{K'} = \frac{1.400 - 1.200}{0,25} = 800 \text{ g/l}$$

Dilución: Relación de líquidos a sólidos, en peso:

$$L = \frac{\rho(\delta - \tau)}{\delta(\tau - \rho)} = \frac{1,2(1,6 - 1,4)}{1,6(1,4 - 1,2)} = 1:1,3$$

$$\frac{1}{L} = 0,75 : 1$$

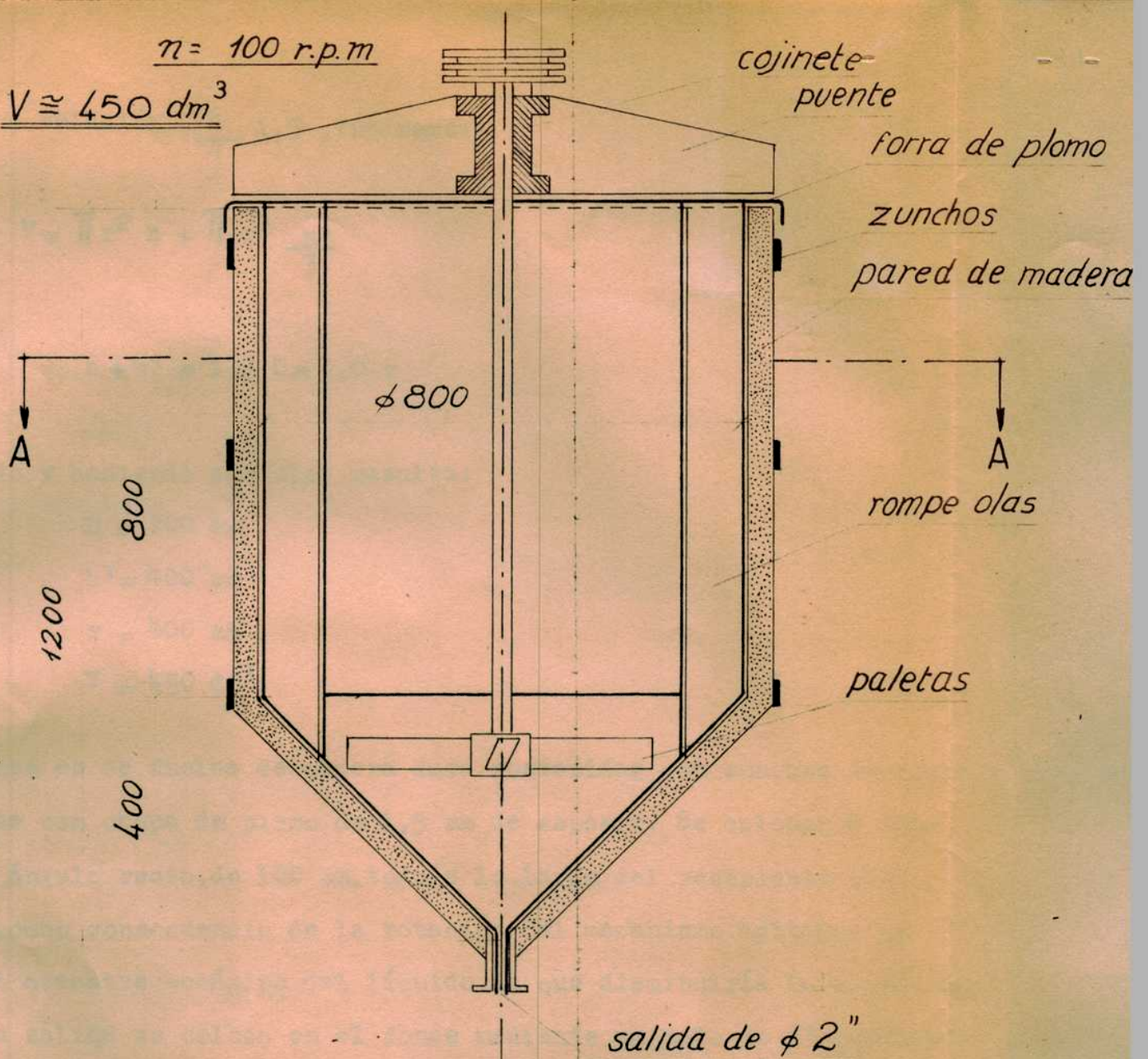
Esta relación de sólidos a líquidos requiere una agitación intensa pero, como ya hemos dicho, tal relación irá disminuyendo a medida que la lixiviación progresa, de modo que siempre tal relación será bastante inferior a ese valor.

El volumen total de pulpa es:  $V_s + V_l = 127 + 189 = 316 \text{ l} \approx 400 \text{ l}$

aproximadamente 400 litros teniendo en cuenta formación de espumas, etc.

La forma elegida para el recipiente es la de un cilindro tronco-cónico por ser el más apropiado para lograr una mezcla íntima y una descarga fácil de la pulpa. Esquema N° 11, página 48.

$n = 100 \text{ r.p.m}$   
 $V \cong 450 \text{ dm}^3$



Corte A-A

ESQUEMA N°11

**PLANO DE LA  
TINA DE LIXIVIACION**

Tomando como relación  $\frac{h}{D} = 1,5$ , tendremos:

$$V = \pi r^2 h + \pi r^2 \frac{h'}{3}$$

$$h + h' = 1,5 D = 3,0 r$$

Reemplazando y haciendo cálculos resulta:

$$h = 300 \text{ mm}$$

$$h' = 400 \text{ mm}$$

$$r = 400 \text{ mm}$$

$$V = 450 \text{ dm}^3$$

El recipiente es de duelas de madera dura sostenidas con zunchos de hierro y se reviste con chapa de plomo de 1,5 mm de espesor. Se colocan 4 rom-peolas en ángulo recto, de 100 mm, todo a lo largo del recipiente para evitar que, como consecuencia de la rotación del mecanismo agitador se produzca el arrastre mecánico del líquido lo que disminuiría la acción de mezclar. La salida se coloca en el fondo mediante un caño de 2" provisto de válvula de asiento o, más sencillamente, un grifo.

Dado el escaso volumen del recipiente y la facilidad con la cual el material se lixivia se ha desechado la idea de un mecanismo turbo agitador, que es siempre más adecuado en estos casos. Se reemplaza por un sistema de un rodete formado por cuatro paletas coaxiales, con inclinación de  $45^\circ$  sobre el eje, tipo recto, sin álabes. Adoptando un régimen de 100 r.p.m. lo que es compatible con la viscosidad del medio, que se supone ser igual al de una solución saturada de sulfato de cinc a  $50^\circ\text{C}$ , con las dimensiones ya previstas y una altura de 250 mm del rodete hasta el fondo del recipiente, con 900 mm de altura de líquido, resulta necesaria la siguiente potencia para el motor del agitador:

$$p \xi_c = \psi \rho n^3 D^5$$

en donde  $\psi$  es función del número de Reynolds expresado como

$$Re = \frac{n D^2 \rho}{\mu}$$

siendo  $\mu$  la viscosidad. El cociente  $\frac{p \xi_c}{\rho n^3 D^5}$

es el número de potencia adimensional.

Reemplazando, tomando unidades del sistema metro-kilogrametro fuerza-segundo:

$$n = \frac{100}{60} = 1,67 \text{ r.p.s}$$

$$\rho = 1,2 \text{ Kg/l} \quad ; \quad \rho = 1,2 \times 1.000 = 1.200 \text{ Kg/m}^3$$

$$\mu = 15 \text{ centipoises} \quad ; \quad \mu = 15 \times 10^{-3} = 0,015 \text{ Kg/m x s}$$

$$Re = \frac{(1,67) (0,5)^2 (1.200)}{0,015} = 39.000$$

$$\xi_c = 9,8 \frac{\text{Kg(masa) x m}}{\text{Kg(fuerza) x s}^2}$$

Para hallar la función  $\psi$  acudimos al gráfico que vincula el número de potencia con el número de Reynolds y hallamos (Brown: Unit operations Sect. 34 N. York 1950)  $\psi = 1,0$ , luego:

$$p = \frac{\psi n^3 D^5 \rho}{\xi_c} = \frac{(1) (1,67)^3 (0,5)^5 (1.400)}{9,81} = 2091 \text{ Kg}^2/\text{s}$$

o sea  $20,1 \text{ Kg}/\text{s} \rightarrow 0,27 \text{ HP}$

pero este valor debe considerarse como el mínimo necesario, de modo que para asegurar, en la práctica, una reserva adicional de potencia, se adopta  $P = 0,50 \text{ HP}$ . con transmisión directa, por acoplamiento sobre el eje del motor, colocado verticalmente, sostenido por un bastidor metálico apoyado sobre un puente que cruza el recipiente.

## 2) Sedimentación y decantación:

Conforme a las experiencias realizadas se obtiene al término de la lixiviación, una rápida sedimentación espontánea que no requiere espesamiento mecánico, por lo menos en esta escala reducida. En efecto, de acuerdo con el balance de materiales adjunto se obtiene por decantación 230 litros de solución ( $\rho = 1,19$ ) que se separan del sedimento y que se propone bombear directamente mediante un caño de pesca de 1", de goma endurecida, conectado a una pequeña bomba centrífuga con aspiración unilateral, tipo Rheinhütte, de aleación especial al silicio resistente a la corrosión.

Separada así la solución queda una pulpa (267 Kg) con un volumen aproximado de 108 litros. La densidad  $\rho = 2,5 \text{ Kg}/\text{l}$  es un poco subida para lograr una buena filtración con medios sencillos; sin embargo dado el escaso volumen total no es un inconveniente serio, si se dispone de una superficie filtrante conveniente.

## 3) Filtración:

Se elige como equipo de filtración, un filtro prensa de tipo placa con marco, dado el volumen relativamente grande de sólidos. Este equipo permite una gran elasticidad de funcionamiento

es económico, sencillo y se presta a los cambios eventuales de la densidad de la pulpa.

Por falta de datos experimentales no se hace el cálculo del filtro que requiere el conocimiento de los coeficientes de exponentes de compresibilidad, para distintas presiones de trabajo, volúmenes de filtrado, etc. Por otra parte tal cálculo no es necesario dado que se adopta un filtro de mayores dimensiones que las mínimas para asegurar las condiciones antedichas.

Tomando los datos de los filtros prensa comunes (Hofman, Metalurgia General; Pastonesi: Elementi di calcoli per macchinario di impinte chimici) resulta conveniente un filtro con las siguientes características (Esquema N° 12, página N° 53)

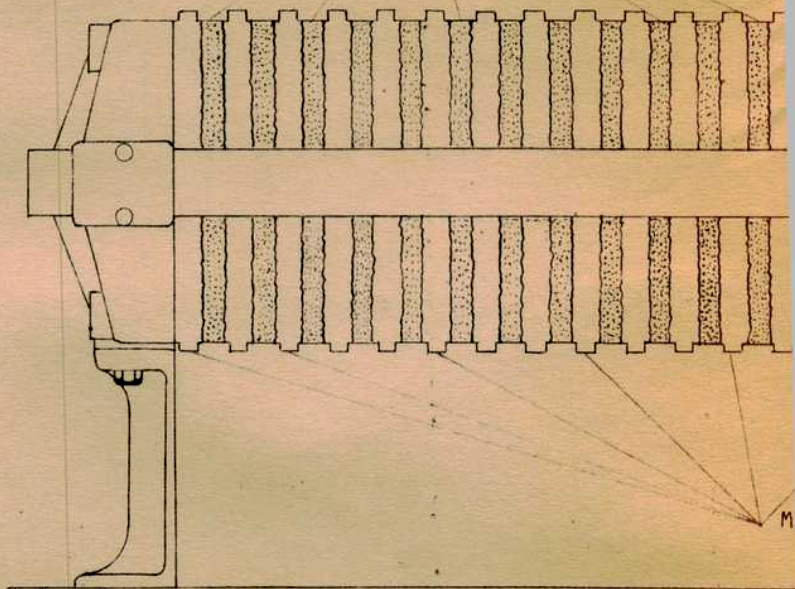
Dimensión de placa	N° de placa	N° de telas	Superf. Filtrante	Volumen filtrado	Presión
470 x 470 mm	15	16	5,4 m <sup>2</sup>	140 l/h	10,5 Kg/m <sup>2</sup>

Como las condiciones de la lixiviación pueden ser muy variables y en ciertos casos puede resultar difícil obtener una buena decantación se preve la posibilidad de trabajar directamente, sin decantación, esto es, enviando la pulpa al filtro prensa. El volumen de líquido filtrado en este caso aumentaría hasta 338 litros aproximadamente en cuyo caso es conveniente que el bastidor del filtro permira aumentar el número de marcos, por ejemplo hasta 25, con lo que el volumen filtrado por hora llegaría a 230 l/h. Como el tiempo disponible es ampliamente suficiente, habría que realizar la operación en dos etapas que abarcarían aproximadamente:

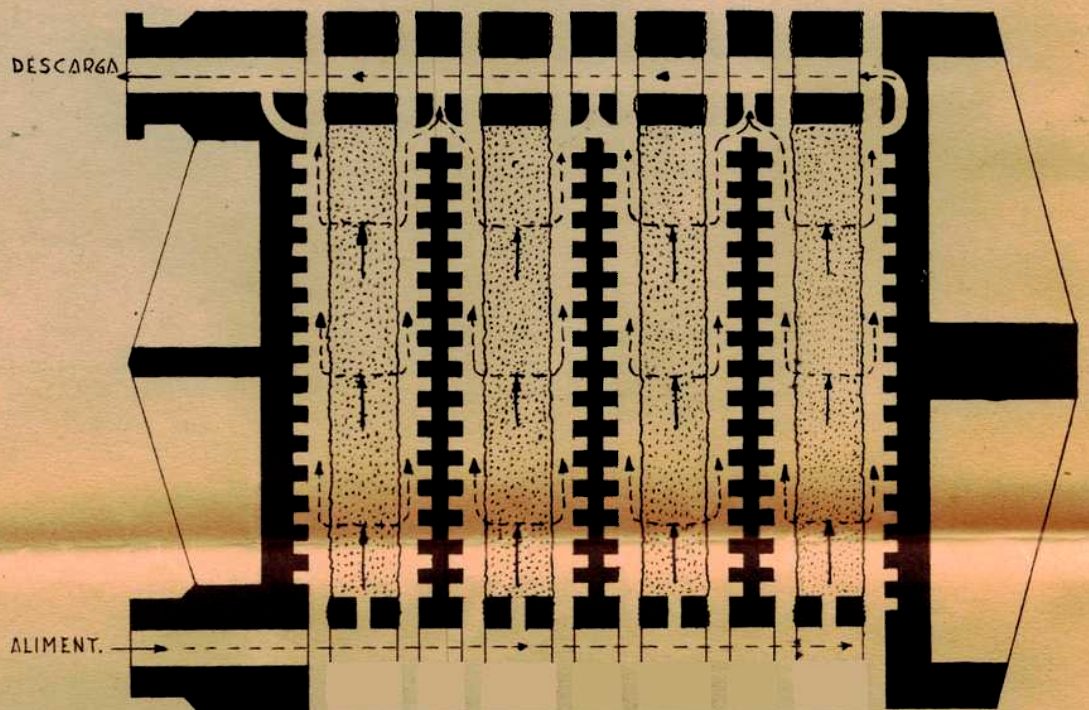
- Llenado del filtro.....30 minutos
- Filtrado y lavado.....50 "



PLATOS (TOTAL 19)

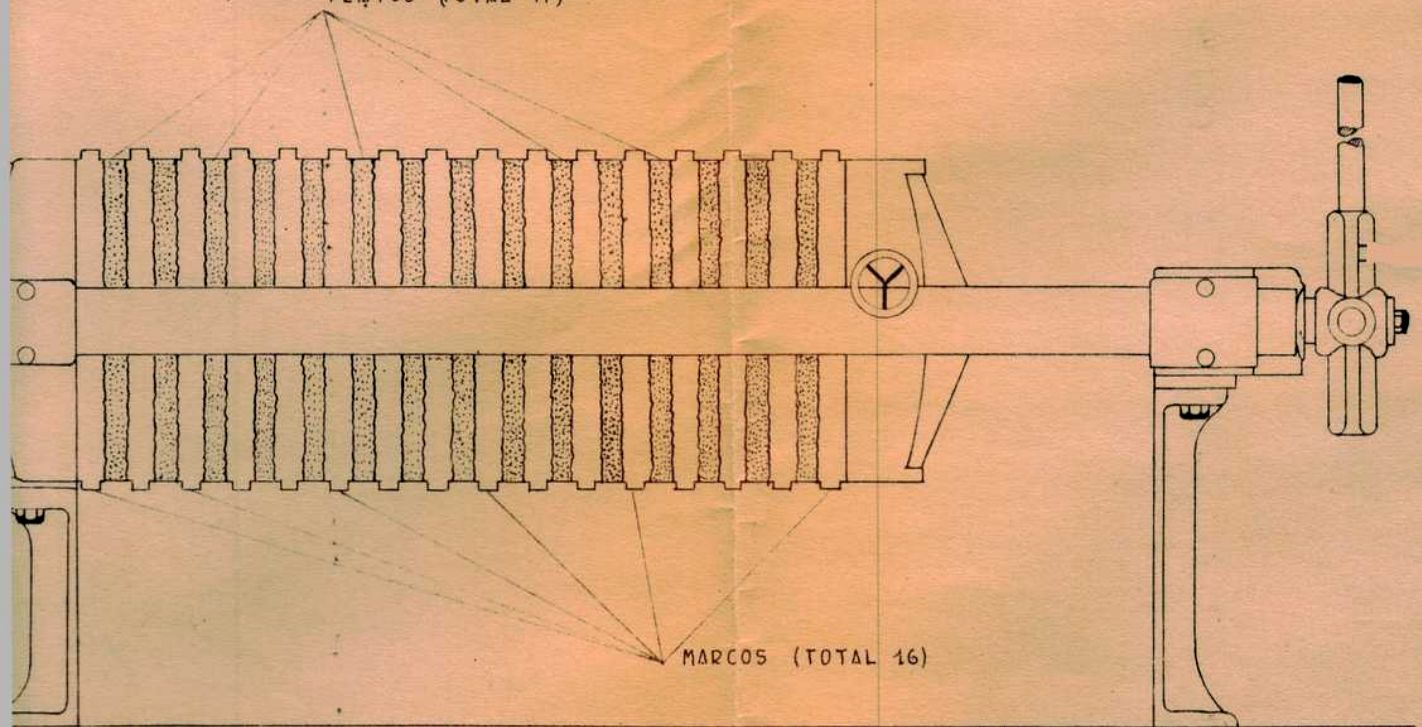


VISTA DEL FILTRO

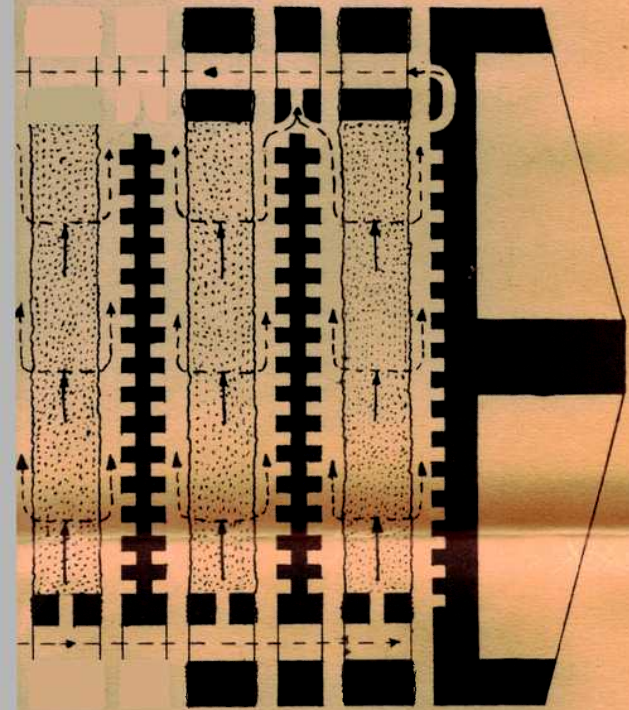


CORTE ESQUEMATICO DE FILTRACION

PLATOS (TOTAL 15)



### VISTA DEL FILTRO ARMADO

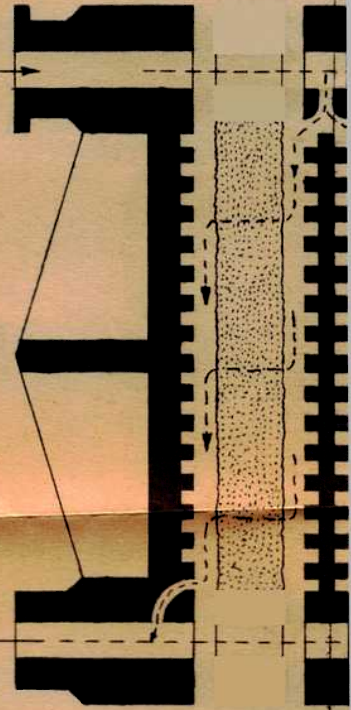


TICO DE FILTRACION

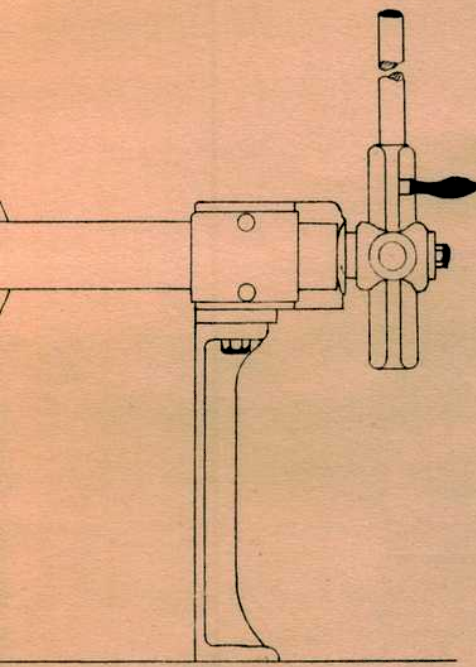
ENTRADA AGUA DE LAVADO

CABEZAL FIJO

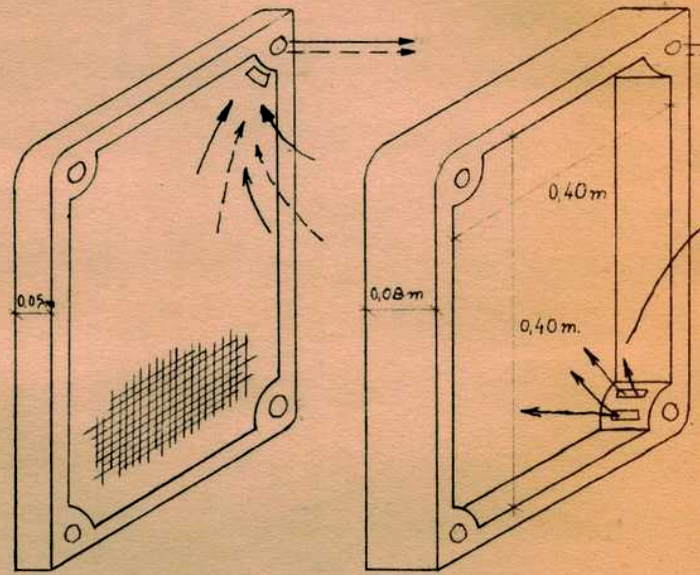
SALIDA AGUA DE LAVADO



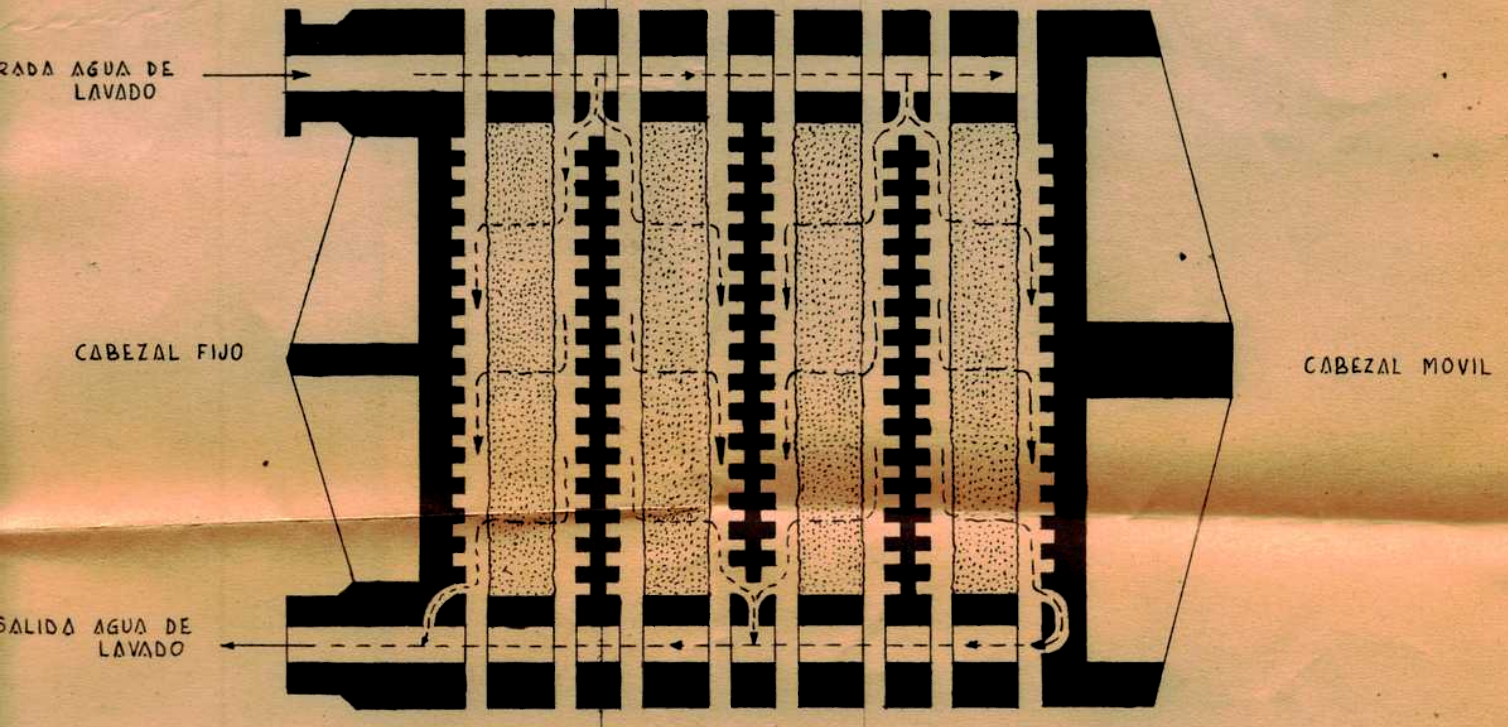
CORTE ESQUI



PLATO DE FILTRADO



RECORRIDO DEL



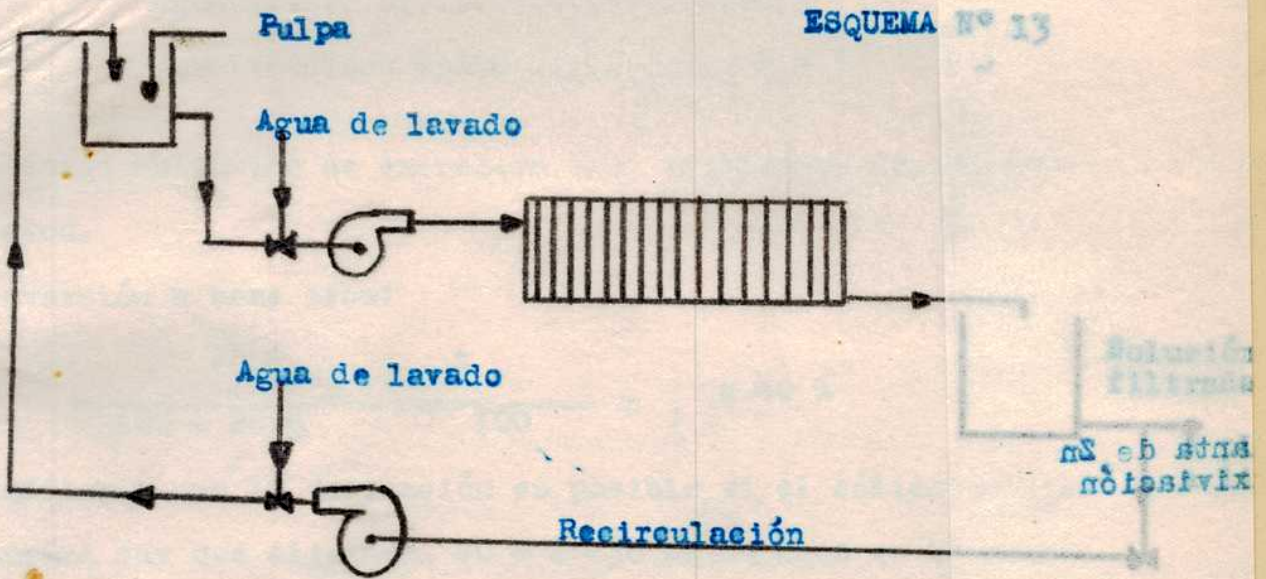
CORTE ESQUEMATICO DE LAVADO

Vaciado y limpieza.....20 minutos

El sistema de filtración podría ser el siguiente

-te

Esquema N° 13



Puede enviarse indistintamente a la lixiviación o a la planta de cinc los filtrados y también recircular líquidos por el filtro para una ulterior filtración.

3) Secado:

El barro filtrado contiene todavía solución impregnante acuosa y debe ser secado antes de ser extraído.

a) Cálculo de la composición centesimal:

Peso total del barro húmedo.....	124,6 Kg
Cobalto.....	2,5 Kg
Cinc.....	0,5 Kg

Acido sulfúrico.....7,5 Kg  
 Inertes.....78,6 Kg  
 Agua.....35,5 Kg

lo que corresponde a la siguiente composición centesimal:

Inertes.....63,1 %  
 Agua.....28,5 "  
 Cobalto-cinc= H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ..... 8,4 "

El ácido sulfúrico se encuentra casi totalmente transformado en sulfatos.

Conversión a base seca:

$$\frac{28,5}{100 - 28,5} = \frac{x}{100} = ) \quad x = 40 \%$$

Admitiendo que la extracción es posible si el sólido contiene 2 % de humedad hay que eliminar 40 - 2 = 38 Kg de agua en 24 horas.

Para tratar en forma cabal esta operación de secado se requieren datos que no se han determinado, como la curva de desecación, el contenido de humedad en equilibrio, "humedad libre" y la "velocidad de desecación" con los coeficientes particulares de la ecuación respectiva. Esta tarea, ajena al propósito del presente anteproyecto, estaría por otra parte, desproporcionada con la importancia del problema por cuanto la cantidad de sustancia a desecar es muy pequeña y no es ninguna cuestión crítica la fijación y duración del tiempo de secado.

Tratándose de una mezcla de sólidos resistente a la acción del calor no importa mucho que la temperatura sea elevada, a pesar de lo cual, en base a los ensayos de laboratorio efectuados, fijaremos una temperatura de 100°C. Como el peso horario a desecar es pequeño proponemos el empleo de un secadero fijo, a bandejas, con ais-

elamiento ,de funcionamiento continuo.

Establecemos, a priori, las siguientes condiciones de operación:

- 1) Aire utilizado: humedad media relativa;  $H = 70 \%$
- 2) Presión del aire, circulación constante: 765 mm Hg
- 3) Temperatura exterior del aire (entrada) ;  $30^{\circ}\text{C}$
- 4) Aire, salida del secador:  $H = 90 \%$  (relativa)
- 5) Temperatura del material dentro del secador  $\leq 60^{\circ}\text{C}$
- 6) El secador trabaja en condiciones adiabáticas
- 7) El material está extendido en capas de 0,5 cm de espesor

Cálculo del volumen de aire necesario:

De acuerdo con los datos prefijados y utilizando el diagrama psicrométrico (Pastonesi. Tomo II) se encuentra que 1 Kg de aire a  $30^{\circ}\text{C}$  y 765 mm Hg con una humedad relativa  $H$  del 70 % contiene 0,020 Kg de vapor de agua por Kg de aire seco. Como podemos admitir que la transformación es isocentálpica, del diagrama se deduce que el aire entró a  $30^{\circ}\text{C}$  y se encuentra a  $60^{\circ}\text{C}$  en el desecador; resulta enfriado a  $34^{\circ}\text{C}$  cuando sale del secador, siendo su contenido de humedad ( $H = 90 \%$ ) 0,035 Kg de vapor de agua por Kg de aire seco. El peso  $G_s$  de aire necesario es :

$$G_s = \frac{30}{0,035 - 0,020} = 2533 \text{ Kg/24 h, de aire seco a } 30^{\circ}\text{C}$$

esto representa  $2533 + 2533 \times 0,02 = 2584$  Kg/24 h de aire de 70 % de humedad relativa.

Por interpolación lineal en las curvas de volumen específico (aire saturado y aire seco-temperatura) hallamos para la densidad del aire húmedo de 70 % , a  $30^{\circ}\text{C}$  y 765 mm Hg el valor  $\rho = 1,150 \text{ Kg/m}^3$

El volumen total de aire húmedo en 24 horas es, entonces

$$V = \frac{2.533}{1,158} = 2.196 \text{ m}^3 / 24 \text{ h}$$

lo que representa un caudal horario de  $91,5 \text{ m}^3/\text{h}$

Potencia del motor del ventilador:

Como el caudal ha sido calculado con generosidad, no es necesario tener presente ninguna reserva adicional. Para calcular la potencia del motor del ventilador tendría que conocerse la pérdida de carga total del sistema, proveniente de distintos orígenes: resistencia del material en las bandejas, dimensiones del intercambiador de calor, de los tubos, etc. Por prudencia admitiremos que dicha pérdida total alcanza 30 mm de agua.

La potencia absorbida, referida a 1 Kmól de aire, se obtiene suponiendo una compresión isotérmica a  $30^\circ\text{C}$  y una relación de compresión e 1,003

$$\psi = R T \ln 1,003 = 1,98 \times 303 \times 0,0029 = 1,8 \text{ Kcal/Kmól}$$

Refiriendo el volumen a  $0^\circ\text{C}$  y suponiendo un rendimiento energético 0,75 la potencia es:

$$\psi = \frac{1,8}{0,75} \times \frac{91,5}{22,4} \times \frac{273 \times 1}{303 \times 860} = 0,01 \text{ kw}$$

es decir : 0,013 HP. Un motor de 1/10 de HP es entonces suficiente.

Cantidad de calor necesaria:

La cantidad de calor total proviene de los siguientes elementos:

$$Q_1 : \text{cantidad de calor para evaporar } 38/24 = 1,6 \text{ Kg agua /h}$$

$Q_2$ : cantidad de calor perdido por el secador, por hora

$Q_3$ : " " " absorbida por el material seco desde  $30^\circ\text{C}$  a  $65^\circ\text{C}$

$Q_4$ : " " " para calentar el agua desde  $30^\circ\text{C}$  a  $65^\circ\text{C}$

Resulta el siguiente balance térmico aproximado:

$$\text{Para } Q_1 = 1,6 \times 607 = 970 \text{ Kcal/h}$$

Como el cálculo de  $Q_2$  es difícil de efectuar, dado que no se conocen coeficientes de irradiación, etc, supondremos que  $Q_2 = 300 \text{ Kcal/h}$ , hipótesis razonable y que pone a cubierto cualquier pérdida mayor.

$$Q_3 = m c (t_f - t_1) \quad . \text{ La masa } m = G_m / 24 \text{ hora}$$

$$m = \frac{124,6 - 35,5}{24} = 3,7 \text{ Kg/h}$$

Adoptando  $c = 0,3 \text{ Kcal/Kg/}^\circ\text{C}$  resulta

$$Q_3 = 3,7 \times 0,3 (60^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}) = 32 \text{ Kcal/h}$$

El valor de  $Q_4 = 0,237 G (t_f - t_1)$

$$\text{siendo } G = \text{peso aire húmedo/hora} = \frac{2.584}{24} = 108 \text{ Kg/h}$$

$$Q_4 = 0,237 \times 108 (34 - 30) = 104 \text{ Kcal/h}$$

Resulta en total:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 970 + 300 + 32 + 104 = 1.406 \text{ Kcal/h}$$



Dimensiones del desecador:

Admitiendo que el secador opere sobre la carga diaria de barro húmedo y teniendo en cuenta que  $\rho = 1.500 \text{ Kg/m}^3$ , aproximadamente, tenemos una superficie total de:

$$S = \frac{2 \times 125 \text{ Kg}}{0,005 \text{ m} \times 1.500 \text{ Kg/m}^3} = 33,2 \text{ m}^2$$

Esta superficie no es excesiva para obtener dimensiones aceptables y económicas, de modo que la operación podría hacerse sobre la totalidad del producto, tanto más que el valor calculado representa un máximo no alcanzable en la práctica porque es inevitable la superposición de granos. Por esta razón suele tomarse el 80 % del valor así calculado, lo que en nuestro caso nos da  $26 \text{ m}^2$ .

La superficie de evaporación del agua se determina con la expresión:

$$S = \frac{G}{k} \ln \frac{h_s - h_1}{h_s - h_2}$$

en la que:

G : peso de aire húmedo ( Kg/h )

k : coeficiente de difusión ( Kg/m<sup>2</sup>/h ) (unidad de H )

h<sub>s</sub>: humedad absoluta en la capa de material (Kg/kg aire seco)

h<sub>1</sub>: humedad absoluta del aire a la entrada ( " " " )

h<sub>2</sub>: humedad absoluta del aire a la salida ( " " " )

Tomando

k = 80

h<sub>s</sub> = 0,040 (diagrama entalpico-psicométrico)

h<sub>1</sub> = 0,020 ( 30°C y 70 % H )

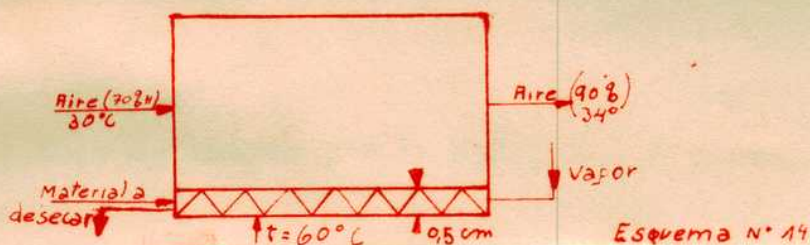
h<sub>2</sub> = 0,035 (30°C y 60 % H )

$$\frac{10.500}{80} \ln \frac{0,040 - 0,020}{0,040 - 0,035} = 131 \ln \frac{0,020}{0,005} = 181 \text{ m}^2$$

Teniendo en cuenta la superficie específica hallada resulta entonces posible efectuar la desecación con esa superficie de saturación.

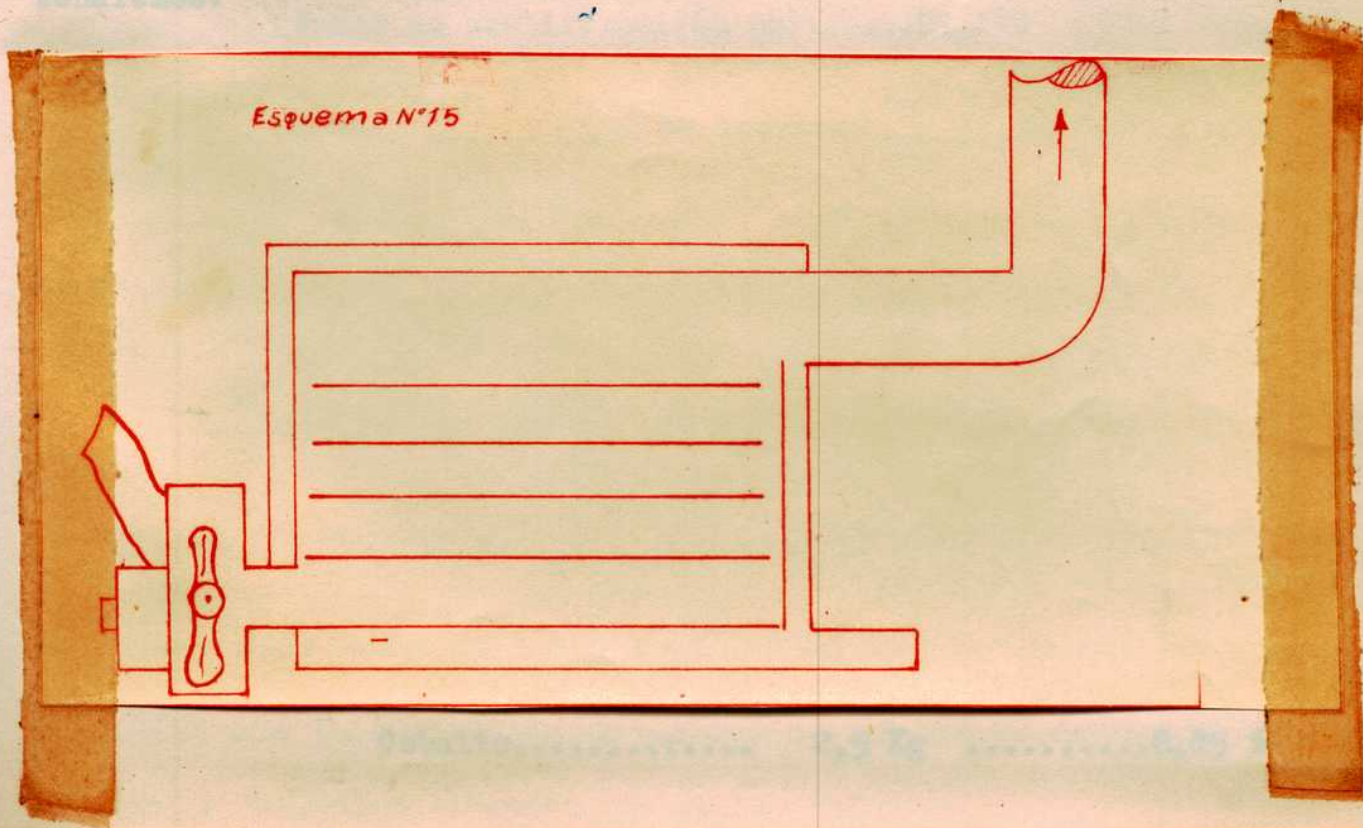
El aparato empleado respondería al siguiente esquema:

Esquema N° 14



Un tipo de instalación conveniente podría ser el siguiente:

Esquema N° 15



4) Extracción:

Después del proceso de lixiviación resulta un barro húmedo de la siguiente composición:

Cobalto.....2 %  
 Inertes.....69,5 %  
 Agua.....28,5 %

Admitiendo que la extracción con tricloroetileno es posible si el material contiene 2 % de agua resulta, luego de la eliminación del agua hasta ese límite:

2,5 Kg Co ; 86,6 Kg inerte ; x Kg H<sub>2</sub>O ;

O sea :

$$2,5 \text{ Kg Co} + 86,6 \text{ Kg inerte} + x \text{ Kg H}_2\text{O} = y \text{ Kg}$$

Como debe resultar un barro seco con un contenido del 2 % de humedad tendremos:

$$\frac{100 \times 2,5}{y} \text{ Kg Co} + \frac{100 \times 86,6}{y} \text{ Kg inertes} + \frac{100 \times x}{y} \text{ Kg H}_2\text{O} = 100$$

de donde

$$\frac{250}{y} \text{ Kg Co} + \frac{8.660}{y} \text{ Kg inertes} + 2 = 100$$

$$y = 90,9 \quad \therefore \quad x = 1,82$$

En consecuencia luego de la eliminación del agua resulta:

Cobalto..... 2,5 Kg .....2,85 %

Inertes.....86,6 Kg .....95,15 %  
Agua..... 1,8 Kg ..... 2,00 %

debiendo eliminarse en el proceso de secado 33,7 Kg de agua. Para el proceso de extracción con tricloroetileno se dispone de un material que tiene la siguiente composición:

$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOS}_2)_3$  .....18 Kg  
Inertes.....71,3 Kg  
Agua..... 1,8 Kg

De acuerdo con las determinaciones experimentales realizadas, la solubilidad del etilxantogenato cobáltico en tricloroetileno a 70°C es de 34,5 g en 100 g de solvente. Se indican a continuación las propiedades del tricloroetileno necesarias para los cálculos posteriores:

Densidad a 20°/20°C.....1,466  
Peso molecular.....131,40  
Punto de ebullición(760 mm).....87,2°C  
Solubilidad en agua.....0,1 g en 100 g a 25°C

De acuerdo con la capacidad de la planta que se proyecta, se tratan 300Kg de barros por día, que equivalen a una producción de 100 Kg por mes de óxido de cobalto o bien 75 Kg de cobalto. El funcionamiento de la planta es discontinuo en un turno de 8 horas de trabajo, resultando diariamente 90 Kg de residuo seco con 18 Kg de etilxantogenato cobáltico. El peso mínimo de tricloroetileno necesario para efectuar la extracción a 70°C es 52 Kg que corresponden a 37 litros.

Para asegurar una buena suspensión del residuo seco en el tricloroetileno se adopta para la extracción un volumen de 100 litros, de acuerdo con los resultados prácticos obtenidos en el laboratorio.

Se emplean 30 litros para el lavado en el filtro prensa. Después de la filtración resultarían 130 litros aproximadamente de solución con 18 Kg de etilxantogenato cobáltico y como sólidos residuales 71 Kg.

Como consecuencia de la reducida capacidad de la planta se adopta la variante de acumular residuo seco durante tres días para proceder a su extracción con el tricloroetileno. Resulta así:

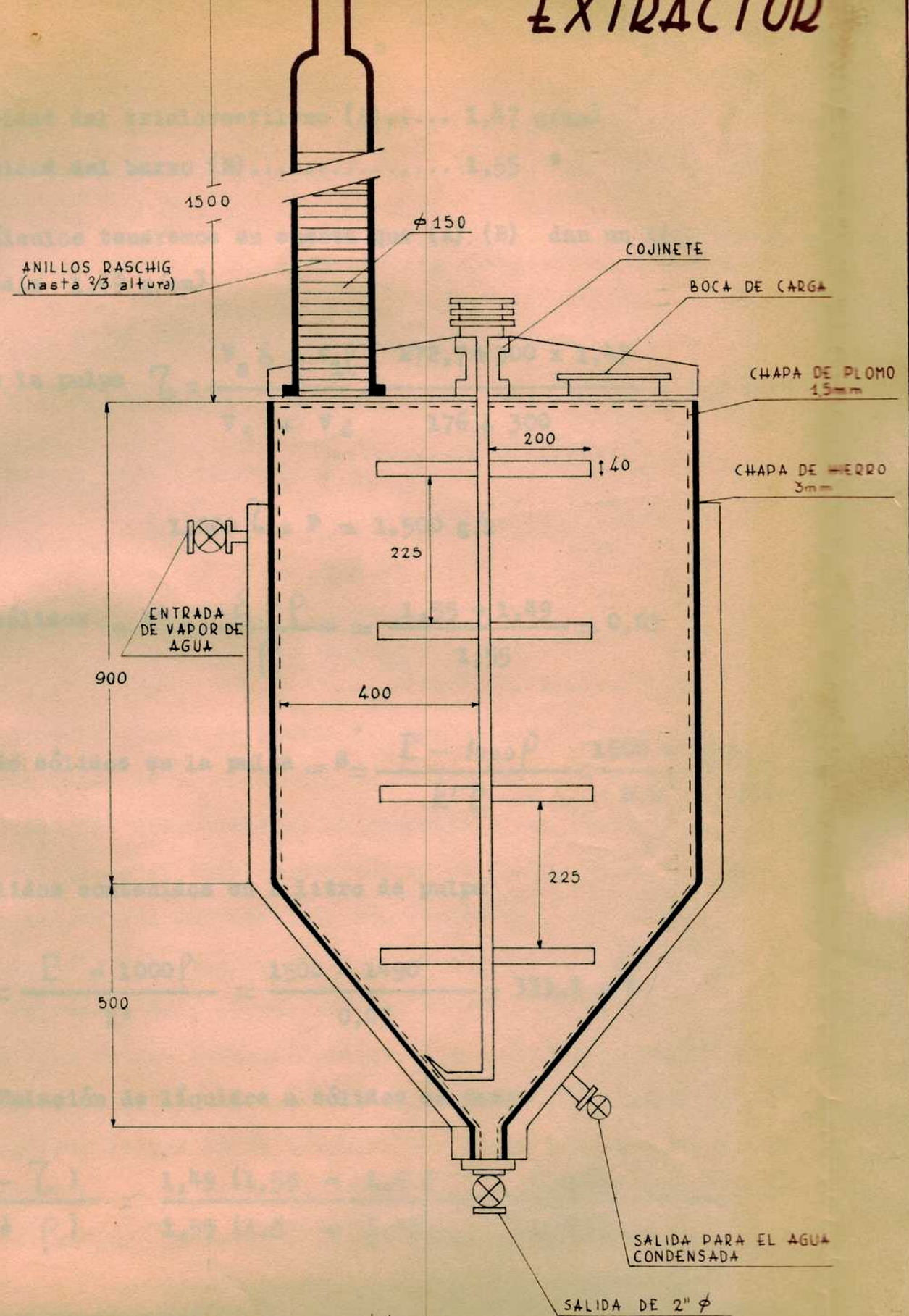
Residuo seco acumulado en tres días.....	272,7 Kg
Etilxantogenato cobáltico acumulado en tres días.....	54 Kg
Volumen de tricloroetileno para la extracción a 70°C....	300 litros
Volumen de tricloroetileno para el lavado en el filtro..	90 litros
Volumen de solución obtenida en el filtrado.....	390 litros
Sólidos residuales en la filtración.....	219 Kg

Aparato de extracción: (Esquema N° 16, página 64)

Se utiliza un aparato de "contacto en dispersión", o sea que las partículas sólidas suspendidas en el líquido están en movimiento entre sí y con el disolvente durante el tiempo de contacto. Como los sólidos son de tamaño lo suficientemente fino para que se mantengan en suspensión se utilizará el sistema de agitación. La mezcla de trielina y barro agotado en cinco constituye una pulpa que debe agitarse durante 4 horas, en forma enérgica a 70°C, para conseguir la máxima disolución del etilxantogenato cobáltico.

Datos: (A) : 300 litros de tricloroetileno, o sea 450 Kg  
 (B) : 272,7 Kg de barro con 54 Kg de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOS}_2)_3$

# EXTRACTOR



ESQUEMA N° 16

Densidad del tricloroetileno (A)..... 1,47 g/cm<sup>3</sup>

Densidad del barro (B)..... 1,55 "

Para los cálculos tendremos en cuenta que (A) (B) dan un líquido de densidad media 1,49 g/cm<sup>3</sup>

$$\text{Densidad de la pulpa } \tau = \frac{V_s \delta + V_l \rho}{V_s + V_l} = \frac{272,7 + 300 \times 1,47}{176 + 300} = 1,5 \text{ Kg/l}$$

$$1.000 \tau = P = 1.500 \text{ g/l}$$

$$\text{Factor de sólidos } = k' = \frac{\delta - \rho}{\rho} = \frac{1,55 - 1,49}{1,55} = 0,03$$

$$\% \text{ en peso de sólidos en la pulpa } = s = \frac{P - 1000\rho}{k' P} = \frac{1500 - 1490}{0,03 \times 1500} = 22,2$$

Peso de sólidos contenidos en 1 litro de pulpa

$$G_s = \frac{P - 1000\rho}{k'} = \frac{1500 - 1490}{0,03} = 333,3 \text{ g/l}$$

Dilución: Relación de líquidos a sólidos en peso:

$$L = \frac{\rho(\delta - \tau)}{\delta(\tau - \rho)} = \frac{1,49(1,55 - 1,5)}{1,55(1,5 - 1,49)} = \frac{0,0725}{0,0155}$$

Volumen total de la pulpa =  $V_s + V_l = 176 + 300 = 476$  litros  $\approx 500$  lit.

La forma elegida para el recipiente es la de un cilindro con fondo tronco-cónico por ser el más apropiado para lograr una mezcla íntima y una descarga fácil de la pulpa.

Tomando como relación  $h'/D = 1,75$  tenemos, siendo

$$h' = h'' + h'''$$

$$V = \pi r^2 h'' + \pi r^2 h'''/3$$

$$h'' + h''' = 1,75 D = 3,5 r$$

Calculando resulta:

$$h'' \dots\dots\dots 900 \text{ mm}$$

$$h''' \dots\dots\dots 500 \text{ mm}$$

$$r \dots\dots\dots 400 \text{ mm}$$

El recipiente es de chapa de hierro de 3 mm de espesor, recubierto interiormente de chapa de plomo de 1,5 mm de espesor.

En las experiencias efectuadas se ha encontrado muy satisfactoria la resistencia del plomo al tricloroetileno en caliente. El calentamiento de la solución se realiza por medio de una camisa de vapor externa. Se emplea un motor directamente acoplado en el eje que lleva a su vez las paletas del agitador. Este agitador tiene en su parte central cuatro ramas en forma de cruz unidas perpendicularmente al brazo principal y cuya separación mutua es de 22,5 cm con una longitud de 20 cm y un ancho de 4 cm. Va provisto además de un rascador de fondos que remueve el barro que pueda depositarse en la parte cónica inferior. Sobre la tapa del extractor se instala una columna de 1,5 m de longitud y 15 cm de diámetro interior rellena en 2/3 partes de anillos Raschig de gran abertura. De tal suerte es posible trabajar a la presión atmosférica y evitar la pérdida de solvente. La descarga se coloca en el fondo mediante un caño



de 2<sup>a</sup> provisto de válvula de asiento o más sencillamente un grifo.  
 Adoptando un regimen de 100 r.p.m. lo que es compatible con la viscosidad del medio, resulta necesaria la siguiente potencia para el motor del agitador:

$$P_{\epsilon_e} = \psi \rho \eta^3 D^5$$

$\psi$  = Función del N° de Reynolds expresado como:

$$R_{\bullet} = \frac{n D^2 \rho}{\mu} \quad \text{siendo } \mu = 30 \text{ centipoises}$$

El cociente  $\frac{P_{\epsilon_e}}{\rho \eta^3 D^5} = N_{\bullet}$  de potencia adimensional

Reemplazando, tomando unidades del sistema metro-Kgm fuerza-segundo

$$n = \frac{100}{60} = 1,67 \text{ r.p.e.}$$

$$\rho = 1,49 \text{ Kg/l} \quad ; \quad \rho = 1,49 \times 1000 = 1490 \text{ Kg/m}^3$$

$$\mu = 30 \text{ centipoises} \quad ; \quad \mu = 30 \times 10^{-3} = 0,03 \text{ Kg/m.s}$$

$$R_{\bullet} = \frac{(1,67) (0,4)^2 (1.490)}{0,03} = 13.370 \quad ; \quad \epsilon_e = \frac{9,8 \text{ Kg(masa)} \times m}{\text{Kg(fuerza)} \times s^2}$$

Siendo  $\psi = 1,8$  (BROWN: "unit operations" Section 34, N.York 1.950) resulta

$$P = \frac{\rho n^3 D^5 \psi}{\epsilon_e} = \frac{(1,8) (1,67)^3 (0,4)^5 (1490)}{9,81} = 15 \frac{\text{Kgm}}{s} \rightarrow 0,20 \text{ HP}$$

Para asegurar en la práctica una reserva adicional de potencia se adopta p 0,50 HP, con transmisión directa.

### Filtración:

Se elige como filtro el de tipo filtro prensa de placa con marco. Este equipo es económico y se presta a los cambios eventuales de la densidad de la pulpa. Se adopta un filtro de mayores dimensiones que las mínimas necesarias. Es necesario filtrar una pulpa que contiene 219 Kg de material inerte y 300 litros de solución de etilxantogenato cobáltico en tricloroetileno, correspondiendo a una masa total al aproximada de 730 Kg.

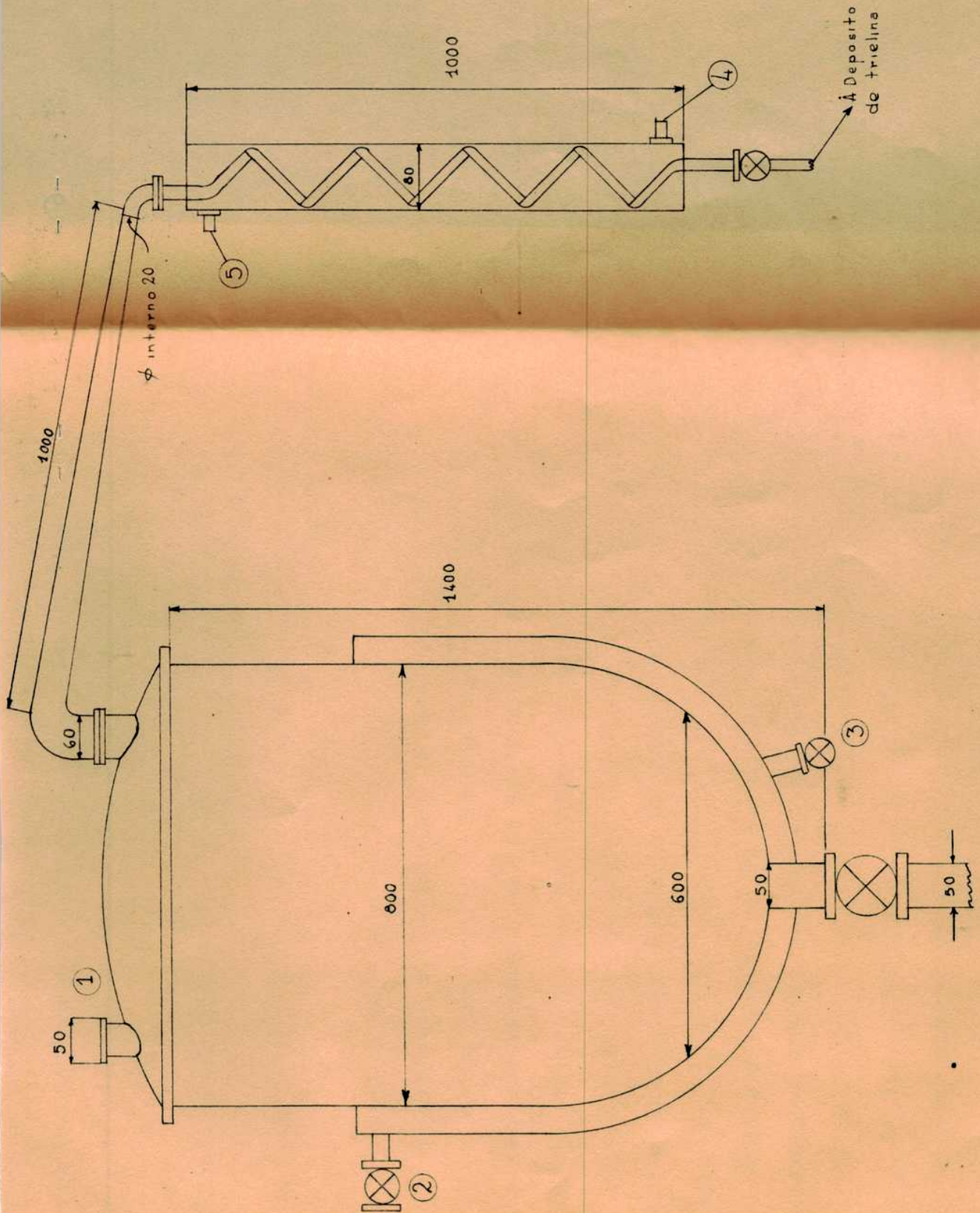
Se elige un filtro de 25 cámaras, con una superficie filtrante de 9 m<sup>2</sup> con una capacidad total de 126 litros y con placas de 57 x 57 cm.

Se prevee la filtración a la misma temperatura que la extracción, o sea a 70°C. Para ello las placas son recorridas interiormente por canales en los que circula agua caliente a esa temperatura.

Para el lavado de la torta en el filtro prensa se utiliza el lavado integral, que consiste en hacer circular el líquido de lavado de una parte a otra de la torta sólida.

### Destilación:

Luego de la filtración resultan aproximadamente 390 litros de solución de tricloroetileno que contienen disueltos 54 Kg de etilxantogenato cobáltico. Se trata ahora de efectuar la separación de las fases líquida y sólida por un proceso de destilación. El problema es simple y se propone la siguiente solución (Esquema N° 17, página 69) Se emplea una caldera con doble fondo. La caldera semiesférica está ro-



1 Boca de carga

2 Entrada de vapor de agua

3 Salida para el agua condensada

4 Entrada de agua de refrigeracion

5 Salida de agua de refrigeracion

ESQUEMA N° 17

deada de un manto de igual forma y el espacio intermedio se llena de vapor sobrecalentado. Este doble fondo tiene una entrada para el vapor y una salida para el agua condensada.

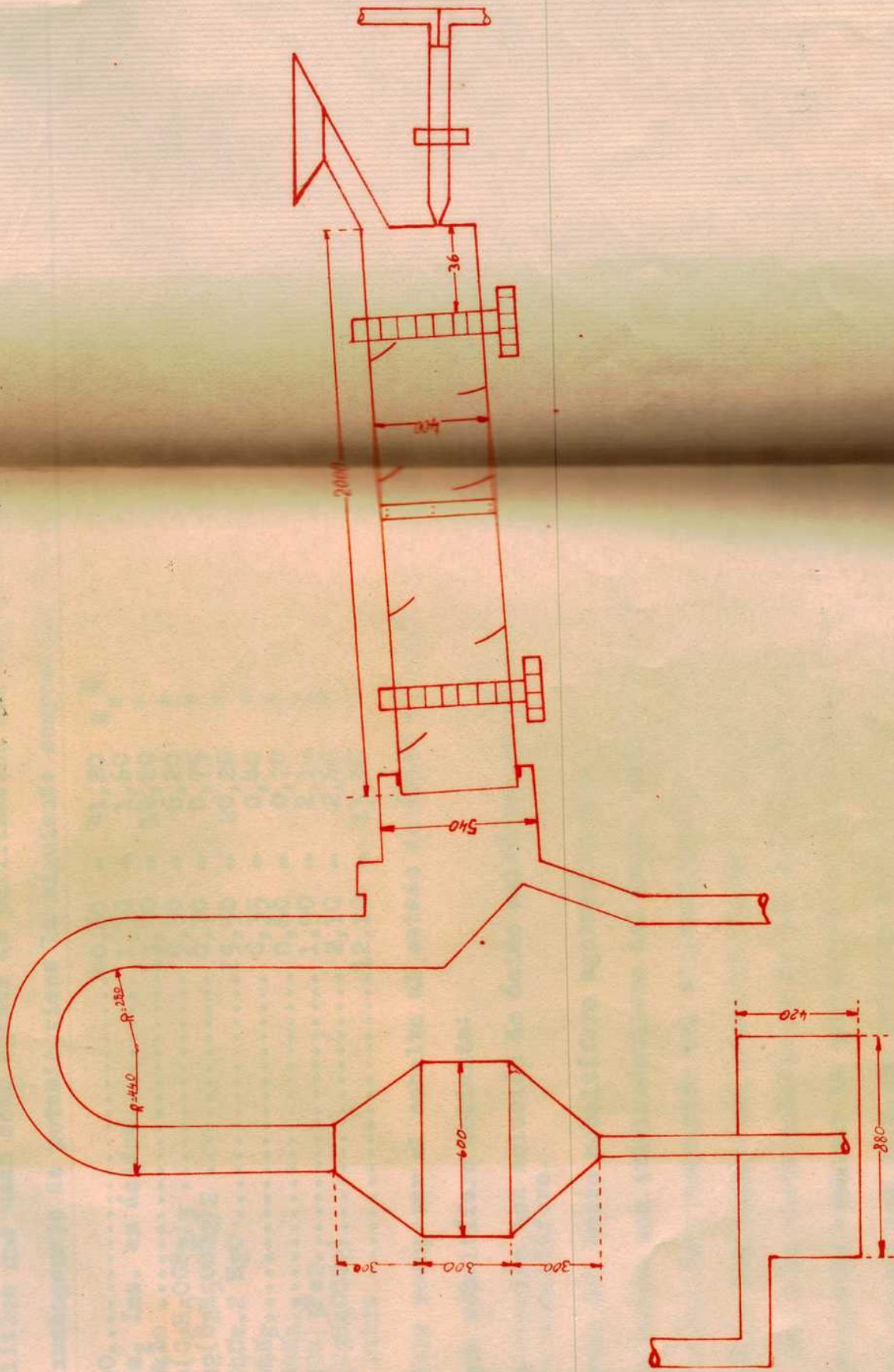
La caldera se construye en chapa de hierro de 4 mm de espesor y va recubierta interiormente con chapa de plomo de 1,5 mm de espesor.

El tubo refrigerante se construye en chapa de plomo de 2 mm de espesor.

#### 5) Obtención de los óxidos de cobalto:

Luego del proceso de destilación resultan 54 Kg de etilxantogenato cobáltico, los que por un proceso de tostación y calcinación se transforman en óxidos de cobalto. De acuerdo con los resultados del laboratorio la descomposición del etilxantogenato cobáltico comienza alrededor de los 350°C y prosigue sin aporte de energía calórica externa, desprendiéndose productos gaseosos y líquidos conjuntamente con calor, siendo los mismos fácilmente volátiles. Queda un residuo carbonoso conjuntamente con óxido de cobalto y en su mayor parte sulfuro de cobalto. Si se efectúa tostación a una temperatura del orden de los 600°C se consigue eliminar en su casi totalidad el residuo carbonoso y transformar el sulfuro de cobalto en óxido de cobalto. En consecuencia se elige un horno rotatorio con las características y dimensiones que se indican en el Esquema N° 18, página 71, provisto de un quemador portátil de petróleo y de sistema para la eliminación de los productos gaseosos formados.

~ HORNO ROTATIVO ~



ESQUEMA N.º 18

-V-CONCLUSIONES GENERALES

1) El barro cobaltífero que habitualmente se produce en las plantas de cianuro electrolítico que usan como agente de purificación del catión cobalto el etilxantogenato de potasio, tiene la siguiente composición media:

H <sub>2</sub> O.....	40,60	-	41,20	g %
Res. Ins. en ácidos.....	1,30	-	1,60	"
SO <sub>4</sub> Zn.....	13,50	-	14,20	"
Co(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	5,80	-	6,20	"
Cu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	0,70	-	0,75	"
SO <sub>4</sub> Ca.2 H <sub>2</sub> O.....	19,50	-	20,20	"
SO <sub>4</sub> Mg.....	0,35	-	0,40	"
SO <sub>4</sub> Mn.....	0,60	-	0,70	"
(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> .....	1,90	-	2,10	"
K(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ).....	2,10	-	2,60	"
O libre.....	12,10	-	13,40	"

2) Es posible recuperar el cobalto al estado de óxido de cobalto a partir del barro cobaltífero mediante:

- a) Lixiviación con solución de ácido sulfúrico de 50 g/litro del barro cobaltífero.
- b) Secado del barro cobaltífero agotado en cinc
- c) Extracción con tricloroetileno del barro cobaltífero seco
- d) Calcinaación y tostación del etilxantogenato cobáltico

3) Los ensayos realizados han permitido llegar a la conclusión de que, desde el punto de vista práctico y de sus aplicaciones industriales, es más conveniente realizar la extracción del etilxantogenato cobáltico con tricloroetileno para, con posterior calcinaación y tostación llegar a los óxidos del cobalto, que proceder a una destrucción del etilxantogenato cobáltico con reactivos químicos en el barro agotado en cinc.

4) Se propone un procedimiento industrial y se dan las bases de un anteproyecto para la elaboración mensual de 100 Kg de óxido de cobalto.

**-I-LIXIVIACION**

Barro cobaltífero.(E).....  
Solución (E).....  
Acido sulfurico (E).....  
Aguas de lavado (E).....

Volumen de líquido decantado : 230 litros  
Volumen total de líquido al término de la lixiviación:338 litros  
Líquido que queda en la pulpa:108 litros.....

(1) Solución sedimentada y decantada(a planta de Zn) (S).....  
273 Kg/230 l 1,19  
Pulpa residual a filtro.....

Pulpa que se filtra:tiene aprox. 150 Kg de sólidos en suspensión  
y un líquido que pesa 117 Kg con un volumen de 108 litros  
Solución filtrada(S).....

Barro agotado (S).....

Solución enviada a planta de Zn (1) (2) (S).....

**-II-SECADO**

Barro agotado húmedo(E).....

Barro agotado seco (S).....

**-III-EXTRACCION**

Barro agotado seco acumulado en tres días (E).....

Tricloroetileno(E).....

Solución a filtración (S).....

**-IV-FILTRACION**

Solución a filtrar(E).....

Tricloroetileno para lavado en el filtro.....

Solución obtenida en el filtrado(S).....

Sólidos residuales en la filtración(S).....

**-V-DESTILACION**

Solución a destilar(E).....

Tricloroetileno recuperado(S).....

Etilxantogenato cobáltico(S).....

**-VI-TOSTACION Y CALCINACION**

Etilxantogenato cobáltico(E).....

Oxidos de cobalto(S).....

Peso Kg	Volumen litros	Co Kg	Zn Kg	Inertes menos agua Kg	Agua litros	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Kg	Etlix. Co Kg
300		2,5	16,9	156,6	124		
98	180			9,0	180	9	
17	9				0,5	16,5	
25	25				25		
<u>540</u>	<u>214</u>	<u>2,5</u>	<u>16,9</u>	<u>165,6</u>	<u>329,5</u>	<u>25,5</u>	
	124						
	<u>338</u>						
73	-230		-13	-18	-229,9	-13	
57	<u>108</u>	<u>2,5</u>	<u>3,9</u>	<u>147,6</u>	<u>100,5</u>	<u>12,5</u>	
12,4	-70		-3,4	-69,0	-65,0	-5,0	
24,6		-2,5	-0,5	-78,6	-75,5	-7,5	
<u>25,4</u>	<u>-300</u>		<u>-16,4</u>	<u>-87,0</u>	<u>-294</u>	<u>-18</u>	
24,6		2,5	0,5	78,6	35,5	7,5	
91,7		-2,5	-0,5	-86,1	-2,0		
73,3		7,5	1,5	258,3	6,0		54
41	300						
95	-300	-7,5					-54
95	300	7,5					54
132	90						
627	-390	-7,45					-54
219							
627	390	7,45					54
571	-388						
54		7,45					-54
54		7,45					54
10		7,45					



## BIBLIOGRAFIA

- 1- : Journal Für Praktische Chemie 90 - 117 (1914 - 2)
- 2- : CAMBI: "El cobalto en el tratamiento electrolítico de los minerales de cinc. Recuperación y refinación"  
Química e Industria, 21, 257 - 64 (1939)
- 3- : CAMBI: "El cobalto en el tratamiento electrolítico de la blenda"  
Atti X° Congr. Intern. Chim. 3, 546-54 (1939)
- 4- : CAMBI y DEVOTO: "Acción de algunos compuestos orgánicos en la electrodeposición del cinc"  
Atti Accad. Lincei 15, 27-9 (1932)
- 5- : CAMBI: "Xantatos y nitrosoxantatos"  
Atti Accad. Lincei 13, 93-9 (1931)
- 6- : CAMBI: "Análisis del cobalto en presencia del cinc"  
Ind. Chemist 20, 544-51 (1944)
- 7- : CAMBI: "Condiciones para la purificación de minerales de cinc"  
Pat. Ital. 455,821, Mar. 15 (1950)
- 8- : GETSKIN y ROZOV : "El cobalto-Su obtención de las soluciones de electrólisis del cinc"  
Tsvetnye Metal 15, N° 10/11/78-82 (1940)
- 9- : FRENTS y KREINGANZ : "Cinética del desplazamiento del cobalto en solución por el cinc"  
Invest. Acad. Nauk Otdel. Tekh. Nauk 1947-1705-12
- 10- : J. O. FIFE: "Determinación de pequeñas cantidades de cobalto en presencia del cinc"  
Analyst 66, 192 - 3 (1941)
- 11- : HISAJIKATO : "Separación cuantitativa de cobalto y cinc por SH<sub>2</sub>"  
J. CHEM. Soc. Japan 55, 213 - 20 (1934)
- 12- : L. B. HOGABOOM: "La electrodeposición del cinc"  
Metal. Ind. (N.Y.) 35, 108 - 13 (37)
- 13- : F/K/ SHELTON, J. O. STAHL, RUTH, E. CHURCHWARD: "Co in electr. sec. from cobaltite cons."  
U.S. Bureau Mines, Rept. Invest 4172, 98 (48)
- 14- : J. WHITTMANN: "Producción electrometalúrgica del cobalto en el Congo Belga"  
J. Jour. Elec. 56, N° 4/5, 55-6 (1947)
- 15- : M. DELEPINE, L. COMPIN: "Xantatos de cobalto y de níquel"  
Bull. Soc. Chim. 27, 469-74 (1920)
- 16- : N. FEDOTOV: "Extracción del cobalto puro por electrólisis"  
Trans. Electrochem. Soc. 87, 3 (1945)
- 17- : A. ROSENHEIM, I. DAVIDSOHN: "Sobre la formación de sales complejas"

en los tioácidos—Las sales tiolglucólicas"  
Zeit.F.Anorg.Ch. 41,233 (1904)

- 18- :CYRIL T/ HILL: "Recuperación del cobre, cinc y cobalto"  
Pat. Brit. 591,801, Ang 28, 1947
- 19- :UNION CHIMIQUE BELGE: "Co from Zn purifications sbns"  
Pat. Fr. 760,242, Feb 19, 1934.

---

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*