

10-330
167330

MEMORIA DESCRIPTIVA

Nombre y apellidos: Carlos Botas García-Barbón
Nacionalidad: española
Domicilio y residencia: Oviedo, calle de Uría, nº 18.
Objeto de la Patente: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION ENTRE SI, Y OBTENCION, MEDIANTE EXTRACCION POR LA CORRIENTE ELECTRICA, DE LOS METALES QUE CONTENGA UN MISMO MINERAL, Y EN ESPECIAL, PARTIENDO DIRECTAMENTE DEL MINERAL QUE CONTIENE COBRE, NIQUEL Y COBALTO EN CONJUNTO"

*** **

Existen en Asturias, y también en la provincia de León, minas y pertenencias mineras de cobre, que aparece acompañado de níquel y cobalto, con una riqueza de estos dos metales que varía entre el 2% al 7% para cada uno de ellos.

Hasta ahora, esos minerales se explotaban y vendían como de cobre solamente, por no poder obtenerse los otros dos metales, ya que, al ser fundido el mineral marchaban combinados en las escorias, de las que ya no se podían recuperar

En vista de esta dificultad, y dada la escasez, importancia y precio del níquel y del cobalto, se ha estudiado el procedimiento cuya patente se solicita, y que consiste:

1.º.- La obtención de los baños llamados electrolitos, partiendo directamente del mineral, mediante su tratamiento por ácidos, especialmente por el sulfúrico.

2.º.- La eliminación del hierro y demás componentes que corrientemente acompañan a estos metales, como son el aluminio, el cromo, el manganeso, el magnesio, la sílice, etc, bien en el momento de la disolución de los minerales por los ácidos, bien después de haber obtenido el baño.

3.º.- Siendo el cobre el metal más noble de los tres, se procede en primer lugar a su recuperación, extrayéndolo del baño, ya sea éste ácido, o ya sea neutro, mediante el paso de la corriente eléctrica (electrolisis), empleando para

Carlotat

167330

(2)



ello en la cuba catodos-almas de cobre, o catodos de plomo recubierto de una substancia grasienda que permita despegar el cobre que se deposite en ambas caras, y colocando en el positivo, como anodos, planchas de hierro, plomo o aluminio, metales que no siguen al cobre en su camino hacia el negativo, depositándose éste, el cobre, absolutamente puro sobre los catodos, como en cualquier electrolisis de este metal.- Esta operación se continúa hasta el total agotamiento del cobre disuelto en el baño. Tanto las dimensiones de la cuba, como el voltaje y el amperaje de la corriente continua de cualquier clase que se emplee, dependerán de las circunstancias y condiciones en que se opere para cada caso.

4º.- Una vez obtenido el cobre, y para perseguir la extracción del níquel del baño por análogo sistema (electrolisis), se procederá previamente a la eliminación del hierro, cromo, aluminio, etc, que aún pudieran existir en el baño y que por su cantidad o forma entorpeciesen la operación, mediante la precipitación de éstos por la adición de amoniaco, en cualquier forma o de sus compuestos, y eliminando las demás substancias de menor importancia por cualquier procedimiento corriente, químico o mecánico, según su cantidad e importancia en cada caso. - La adición del amoniaco, o sus sulfato o ambos juntos, transforma el baño ácido que teníamos en un principio para el cobre, en un baño neutro amoniacal o alcalino (operación que igualmente puede hacerse usando en vez de amoniaco hidróxido sódico o potásico), previa la oxidación en cualquiera de los casos, de todos los metales disueltos, añadiendo ácido nítrico o cualquier materia oxidante.

5º.- Una vez conseguido lo que queda descrito, se procederá a extraer del baño electrolíticamente el níquel, con los anodos y catodos apropiados para este metal. Este metal puede ser obtenido, bien en forma metálica o bien como metal finamente dividido, llamado níquel catalítico.

6º.- Agotada la existencia del níquel en el baño, o sea, una vez recogido en los catodos, se procederá a la obtención del cobalto en dos formas: a) químicamente, mediante el tratamiento de la solución del baño, bien sea ésta ácida, neutra

Carlson



167330

o alcalina, por el ácido sulfhídrico u otra substancia química como sulfatos o carbonatos; b) por el procedimiento electrolítico, en igual forma que para el níquel, o sea, en baños neutros (amoniacales) o en baños ácidos o alcalinos, cuyas legías sean variantes, según las proporciones del metal y condiciones en que la operación se realice, y las intensidades de la corriente eléctrica que se empleen.

Por tratarse de un procedimiento para minerales complejos, presentamos como principal objeto de la patente que se solicita, el caso del mineral que contiene a la vez un metal noble, el cobre, y dos que no lo son, el níquel y el cobalto, y por darse en este caso (Asturias) la circunstancia de presentarse ese mineral, tan complejo, hasta en una misma mina en forma de óxidos, carbonatos y sulfuros (piritas), tanto de los metales citados como de los metales que les acompañan (hierro, manganeso, magnesio, cromo, azufre, etc.), que dificultan su separación hasta por el sistema llamado "de flotación".

Expuestas las líneas generales del procedimiento, describimos a continuación, con detalle, todo su desarrollo en el caso del mineral que contiene cobre, níquel y cobalto en conjunto, sirviéndonos como estudio de la unidad tonelada de mineral con un promedio de ley de 20% de cobre, 2% de níquel y 3% de cobalto (minas del Aramo, Asturias), y cuyo volumen viene a ser unos 300 litros escasos, de los cuales 40 aproximadamente corresponden a los 250 kilos que suman los tres citados metales.

Las operaciones son como siguen:

Operaciones preliminares: 1ª.-Pulverización del mineral.-

Por un medio cualquiera de los conocidos (molinos de piedra), se muele finamente la tonelada de mineral tal como sale de la mina,

2ª.- Lavado y decantación.- Esta operación puede realizarse en cubas con agua fría o caliente, preferible la caliente (por tratarse de metales de alto precio) que permite disolver más perfectamente las gangas que acompañan a los me-

Carbonato



167330

tales (cal, dolomía, magnesia, etc), despegándose éstas de los metales, que quedan en libertad en la cuba de decantación.

Estas operaciones preliminares, deben ser realizadas en bocamina, pues la economía que se obtiene en los transportes, siempre caros, compensa la mayoría de las veces el costo de ellas.

Procedimiento.

Primero.- Disolución por los ácidos de los minerales lavados.- Para las aplicaciones a que destinaremos la disolución, es preferible que ésta se obtenga por el ácido sulfúrico, aunque es de tener en cuenta que por las formas en que se presente este mineral puede exigir el empleo de los ácidos nítrico o clorhídrico en algunos casos.

Esta operación de disolver los metales se realiza en un recipiente de grés, bien barnizado, pero, para mayor seguridad, pues ha de llevar fuego de leña debajo, es preferible utilizar una cuba de hierro revestida en su interior con plomo, reforzando el fondo. La capacidad de esta cuba (para mineral lavado) no será inferior a 800 litros (para minerales no lavados conteniendo todas las gangas se necesitaría una de 2000 litros de capacidad). Esta cuba ha de estar dotada de dos orificios de salida, uno por el fondo y otro por el costado, para facilitar la recogida de las impurezas metálicas y sílice (no decantada), y la salida de la disolución.

Debido al desprendimiento de gases (sulfurosos y a veces sulfhídricos), debe oírse al aire libre o en local bien ventilado con campana de aspiración.

Esta operación tiene las fases siguientes: A) Para el mineral lavado se necesitan de dos a dos y medio litros de agua y medio kilo de ácido sulfúrico concentrado a 66°Beaumé por cada kilo de mineral (para minerales no lavados, se necesitarían 5 litros de agua y un kilo de ácido por kilo de mineral. Se empieza por calentar el agua hasta los 70°, se vierte entonces 300 gramos de ácido por cada kilo de mineral lavado que se va a introducir en la cuba, e inmediatamente después, pero siempre lentamente, se vierte el mineral, bien reparti-

Carbónato



167330

do por el fondo, para evitar con la formación de gases y aumento de volumen del líquido, desbordamientos perjudiciales de la cuba. Se remueve la masa, en un principio constantemente, y con menos frecuencia a medida que la formación de gases disminuye al cabo de una hora, procediendo, entonces, a verter los 200 gramos restantes de ácido sulfúrico por cada kilo de mineral y se sigue removiendo con frecuencia decreciente unas dos a tres horas más en que cesa el ataque del ácido y se extinguen entonces los fuegos de calentar el líquido.

B) Eliminación de las impurezas metálicas disueltas. Una vez apagados los fuegos, se procede a esta importante operación de eliminar (no conviene, para uno de los procedimientos, el de la separación del cobre, como más adelante veremos, que la eliminación sea completa, pues son necesarias las presencias de algo de hierro y azufre en la solución) las impurezas metálicas que contiene la disolución, compuesta ésta de sulfatos de cobre, níquel y cobalto, mediante la adición de unas gotas de ácido nítrico o permanganato potásico como oxidante, y se precipitan las impurezas con la introducción de cal viva o polvos de gas o amoníaco o carbonato amónico, etc, o preferible a éstos, clorato de potasa. Se remueve nuevamente la masa y se deja reposar, enfriar, y decantar durante veinticuatro horas o más, antes de retirar la solución obtenida, así como los residuos inatacados del mineral, los cuales tienen varias y buenas aplicaciones. En esta operación existe una merma de un 6% a un 10% que constituye, aparte la sílice, los residuos metálicos inatacados.

Llegados a este punto básico para las operaciones sucesivas, varios caminos se presentan para la obtención de los metales citados, especialmente para la del cobre, por ser éste el único metal noble de los tres (más 0'34 voltios). Se puede obtener cobre en forma de cristales de sulfato mediante la concentración de la solución por encima de los 36° Beaumé con una simple evaporación del exceso de agua y de ácido

Carburota 72



167330

do, dejándolo cristalizar durante ocho días, obteniéndose algo más de 300 gramos de sulfato por cada kilo de mineral extraído de la mina, o sea, que en ésta operación es absorbido el 60% solamente del cobre contenido en un kilo de mineral no lavado. O bien, otro camino para obtener el cobre es por medio del desplazamiento de este metal noble por uno que no lo sea, dada la tabla de tensiones o electroafinidad de los metales con relación al hidrógeno, siendo de aconsejar por su rapidez, precio y comodidad para operaciones sucesivas, el empleo del zinc (-0.77 voltios) ($Zn + SO_4Cu = SO_4Zn + Cu$), en cuya operación de desplazamiento o sustitución del cobre en la disolución, no corren peligro los otros dos metales que se persiguen, el níquel por su poder catalizador, y el cobalto por ser un metal reactivo a todas estas acciones, y porque estos dos metales no se desplazan en soluciones de sulfato, sino en soluciones clorhídricas calientes, quedando por consiguiente en la disolución. Y por último, el camino por vía electrolítica, motivo de esta patente que se solicita, o sea, la extracción del cobre, y por consiguiente la separación de éste de los otros dos metales mediante la corriente eléctrica.

Segundo.- Extracción electrolítica del cobre.- En una cuba electrolítica de las ya conocidas y de capacidad adecuada, se echa como electrolito la disolución, tal como sale de la cuba de disolución, a unos 26° a 30° Beaumé de concentración, y cuya riqueza (según análisis) viene a ser de unos 100 gramos de cobre por litro y 8 y 12 gramos respectivamente de níquel y cobalto. Se emplea para esta operación electrodos diferentes: como catodos, almas de cobre o de plomo engrasado, y como anodos planchas de óxido de hierro fundido o ferrosilíceo, o metal chiflex, o sencillamente de plomo (limpiándolas con frecuencia de los peróxidos que se forman), y se procede, a la temperatura ordinaria, unos 18°, a pasar la corriente eléctrica continua de 0.50 voltios de tensión por cuba, y de una intensidad no muy superior a los 100 amperios por metro cuadrado de superficie de catodos, pudiendo llegarse hasta los 150 amperios.

El cobre empezará inmediatamente a depositarse en los catodos,

Carbometal

167330

(7)



tan rosado y puro como en cualquier electrolisis de este metal, en una proporción, en un principio, de un gramo por amperio, hora y cuba en la práctica, cuyo rendimiento irá decreciendo en relación con el empobrecimiento del electrolito, y, en su consecuencia, crecerá la resistencia de éste, la que se irá vanciando con el aumento paulatino de la tensión de la corriente aplicada hasta llegar a un límite (dos voltios), que no conviene pasar, sin perjuicio de oxidar o quemar el cobre depositado ~~omde~~ que el hidrógeno haga acto de presencia.

En este momento se corta la corriente, se sacan los catodos y se sustituyen éstos por otros de plomo con el fin de limpiar completamente de cobre el baño, mediante la descomposición de éste con altos voltajes e intensidades (de dos a cuatro voltios).

Gracias a que el baño conserva siempre algo de hierro y azufre de los sulfuros, al calentarse por la corriente, dige resistencias que ofrece al paso de la corriente elevada (conviene ayudar la temperatura, si es necesario, calentando el electrolito, que conviene agitar, por encima de los 50°), se produce con el ácido disuelto desprendimiento de gases, entre ellos el sulfhídrico o hidrógeno sulfurad^a, debido como decimos a la presencia del ácido sulfúrico, del sulfato ferroso y del azufre, a la vez que la temperatura elevada, y el desprendimiento del hidrógeno. El gas sulfhídrico precipita, bien en forma de sulfuro de cobre, bien en forma de óxido cuproso (debido al oxígeno), el resto del cobre contenido en el baño electrolito, tanto al fondo de la cuba como sobre los catodos, sin adherencia en éstos, constituyendo este fenómeno un verdadero desplazamiento del cobre sin sustitución por otro metal. En este momento el baño o electrolito pierde su color azul-verdoso y pasa a un color amarillo-pardo claro o casi incoloro, al quedar el baño libre por completo de cobre.

Esta última operación, que constituye la clave o base de esta patente, debe vigilarse con mucho cuidado, pues, aunque el baño sigue ácido, pudiera darse el caso de que uno de los otros dos metales se depositase en forma no metálica sobre

Carlo...
|



167330

los catodos al llegar a la sobretensión del hidrógeno de los metales cuando aún no esté limitado en su totalidad el cobre, (quedando aún un gramo o dos por litro), siendo conveniente descender la corriente a los límites que lo eviten. Para eliminar esta pequeña cantidad de cobre, en vez de apurar la corriente con el citado riesgo, se puede conseguir mediante el empleo del ácido sulfhídrico (en otro recipiente) quedando en esa forma la disolución libre del cobre por filtrado del precipitado y dispuesta para las operaciones sucesivas.

Como observación, diremos que en este procedimiento de extracción electrolítica las teorías establecidas para las electrolisis corrientes de purificación de metales, no son siempre aplicables, por la sencilla razón de que no se trata de una electrolisis con electrodos de un mismo y solo metal, inmersos en un baño de disolución de una de sus sales que repone sus iones con los que se desprenden del anodo; sinó que se trata de la extracción del metal o de los metales que en el electrolito existan disueltos, sin reposición ni alimentación alguna, hasta casi su total agotamiento; pero habrá que tener en cuenta la tensión del hidrógeno, que desempeñará un gran papel en la obtención de los citados metales, y los potenciales del cobre, níquel y cobalto con relación al hidrógeno. También es de tener presente que los tres metales que se persiguen, al no formar aleación alguna entre sí, actúan separadamente, debido a la diferencia de sus potenciales, a la clase de electrolitos y al grado de concentración de éstos, que cada uno de los tres necesita para su electrolificación, por cuyo orden de nobleza se irán presentando.

Tiene, pues, este procedimiento, dentro de las reglas generales de la electrolisis, una fase que pudiéramos llamar de "tanteo" de tensiones, de densidades y de aplicación de corrientes, por depender en cada caso de la clase de minerales disueltos, y por qué, puede suceder, que los metales innobles (Ni y Co), según su grado de concentración, a altas densidades, aparezcan antes o a la vez que el hidróge-

Carlson



167330

no, y por modificación de las tensiones a medida que disminuyen los iones metálicos contenidos en el electrolito, así como de la distancia, modificable, entre electrodos.

Este procedimiento, que no emplea combustible, ni water-jacket, ni reverberos, ni horno alguno de fusión, es más económico que cualquier otro procedimiento para la obtención del cobre, pues, la particularidad de utilizar las impurezas (hierro y azufre) que contiene la disolución, por aportación que hacen de ellas las chases de mineral (si no las tuviera, habría que añadirlas) para la formación forzada del ácido sulfhídrico en la cuba electrolítica, es muchísimo más ventajoso en costo que la obtención del cobre por desplazamiento por el zinc y bastante más rápido, y menos engorrosas las manipulaciones.

Tercero.- Extracción electrolítica del níquel.- Esta electrolisis, más delicada que la del cobre, tiene que hacerse con un electrolito limpio de impurezas metálicas, cuyas tensiones o potencial sea más noble que el suyo, y con menos sobretensión de hidrógeno, y en un estado neutro o medio ácido, para lo cual se neutraliza el electrolito, como ya hemos dicho, mediante la adición de amoníaco en cualquier forma, o de sus compuestos, filtrándose el todo para eliminar los hidróxidos de hierro y de otras impurezas metálicas que aún pudieran existir. Acto seguido, se concentra el electrolito por evaporación para darle la riqueza debida de los metales a extraer, y se procede a la electrolisis, mediante catodos de níquel o de plomo o de cobre barnizado, y anodos de plomo, conservando al principio una distancia entre electrodos de 15 cm. como máximo (para el cobre 3 cm), distancia que se puede disminuir a medida que aumenta la resistencia del baño por empobrecimiento de éste de los metales extraídos. Como el níquel es un metal ignoble, pero catalizador, su tensión no suele aumentar apenas, y es, pues, en las cercanías de la tensión del hidrógeno, cuando el níquel se depositará. Con un amperaje de 60 a 70 amperios por metro cuadrado se comienza con un voltaje bajo, se va aumentando y se mantiene cuando el níquel hace su presencia en forma metálica, y cuando por empobreci-

Carbónato de



167330

miento del baño, ésta cesa, o el rendimiento es tan reducido, conviene hacer lo que para el cobre, sustituir los catodos por otros de plomo, forzando entonces los elementos de la corriente, elevando el voltaje por encima del que se señala para las descomposiciones de los ácidos, y se depositará el níquel en forma de óxido, negruzco, pulverulento, inadhrente, que puede venderse en esta forma al comercio o fundir en crisol.

Cabe también, aparte de este procedimiento electrolítico, obtener las sales de níquel y cobalto por fuerte evaporación de la solución, concentración de ésta y cristalización de dichas sales, de las cuales se puede partir, por varios procedimientos conocidos, incluso la fusión de estas sales en anodos de níquel y cobalto de los que en una electrolisis corriente se separaría el níquel (por menos innoble), quedando el cobalto en el anodo e en la disolución sin depositarse ni precipitarse.

Cuarto.- Extracción electrolítica del cobalto.- Este metal, (-0.29 voltios), un poco más innoble que el níquel, (-0.25 voltios), pero sumamente reactivo, responde en una electrolisis en baños cianurados, con buen rendimiento, pero estos baños, por su precio y por el peligro que constituyen para los que los manipulan, hemos de desistir de su utilización, pudiendo en su lugar, aunque con menos rendimiento, utilizar el cloruro de cobalto, para lo cual habría que modificar el electrolito que quedó de la extracción del níquel, o partiendo de las sales de cobalto, disolver éstas por el cloro o ácido clorhídrico, procediendo entonces, según el grado de concentración de la disolución, a extraerlo del electrolito mediante la corriente eléctrica, casi siempre en forma de óxido, en altas tensiones como para el níquel.

Como este metal es el último que queda en el baño, cabe también obtenerlo mediante la precipitación de él por el sulfuro amónico, obteniendo así un sulfuro de cobalto, negro, de gran aplicación en la industria.

Como observación diremos, que cabe utilizar también como electrolitos del níquel y del cobalto el líquido que

Carbonata

167330

(11)



quedaría del desplazamiento del cobre por el zinc, que sustituye al cobre en la solución, (rebajado su porcentaje en ella mediante la eliminación de los hidróxidos que con la adición del amoniaco se obtendrían), tres veces mas innoble que aquellos dos, no sería alcanzado en su voltaje al tratar de obtener electrolíticamente el níquel y el cobalto, no constituyendo, pues, un obstáculo si se trabaja con intensidad limitada y se mantiene la tensión por debajo de la sobretensión del hidrógeno en el metal.

Para terminar, y como observación final, diremos que los tres elementos, cobre níquel y cobalto, son obtenidos mediante la extracción de cada uno de ellos de los baños electrolitos correspondientes, sucesivamente, por medio de la corriente eléctrica, bien en forma de metal puro, bien en forma combinada, o bien en forma de óxidos de cada uno de los tres metales. Como hemos dicho, estas operaciones difieren de las hasta ahora conocidas y empleadas en que se parte directamente del mineral sin utilizar hornos de fusión algunos, y en cuanto a las electrolisis, éstas consisten en una extracción de los contenidos metálicos del líquido y no de una purificación de metales como se realiza en las demás llamadas electrolisis existentes, y ésto es precisamente la base y el motivo de esta patente que se solicita.

NOTA REIVINDICATORIA

La presente invención, descrita en la presente Memoria, comprende, pues, las siguientes reivindicaciones:

Primera.- Previa la disolución por el ácido sulfúrico u otro ácido, del mineral complejo que contiene en conjunto cobre, níquel y cobalto, se elimina el hierro y demás impurezas metálicas mediante la adición de un oxidante y de un precipitante.

Segunda.Obtenida la disolución purificada a que se refiere la anterior reivindicación, compuesta solamente de sulfatos de cobre, níquel y cobalto y algunas impurezas como sulfato ferroso y azufre, se obtiene el cobre mediante extracción por la corriente eléctrica en forma de cobre electrolítico o en

Carlota

167330



forma de sulfuro o de óxido cuproso, usando para el primer caso catodos-almas de cobre y para el segundo catodos de plomo, y para ambos, anodos de hierro, ferrosilíceo, metal chilex o plomo, eliminándose totalmente el cobre mediante la formación que en este segundo caso se consigue del ácido sulfhídrico o hidrógeno sulfuroso en elevadas resistencias y temperaturas del baño al paso de fuertes tensiones.

Tercera.- De la disolución que queda después de practicar las operaciones descritas en las anteriores reivindicaciones, se extrae el níquel mediante la corriente eléctrica, previa neutralización del baño con amoniaco o sus compuestos, empleándose catodos de níquel o cobre barnizado y anodos de plomo para obtener níquel metálico, y catodos y anodos de plomo para la obtención del óxido de níquel.

Cuarta.- Del electrolito restante según las anteriores reivindicaciones, se extrae el cobalto, previa su modificación en cloruro, mediante la corriente eléctrica con anodos y catodos de plomo, obteniéndose cobalto en forma de óxido.

Quinta.- En resumen, se reivindica como de exclusiva invención y como objeto sobre el que ha de recaer la patente que se solicita por veinte años para España "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION ENTRE SI, Y OBTENCION, MEDIANTE EXTRACCION POR LA CORRIENTE ELECTRICA, DE LOS METALES QUE CONTENGA UN MISMO MINERAL, Y EN ESPECIAL, PARTIENDO DIRECTAMENTE DEL MINERAL QUE CONTIENE COBRE, NIQUEL Y COBALTO EN CONJUNTO".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara y firmadas en su margen izquierda, menos ésta que lo está al final.

Oviedo, a dieciocho de diciembre de mil novecientos cuarenta y cuatro.

Carlo...