

105722



MAR 1928

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

por "Mejoras en el tratamiento

"de las piritas de hierro",

A nombre de:

Stanley Isaac I. E V Y

y

George Wynter G R A Y

residentes en:

11, Englewood Road, Clapham Common y

24 St Johns Wood Park, respectivamen-

te, ambos en Londres,

I N G L A T E R R A .

*****:

El presente invento se relaciona con el tratamiento de las piritas para la recuperacion u

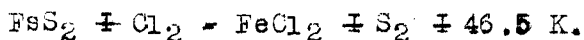
obtención del azufre y de los metales que las mismas contengan.

Sabido es que los minerales sulfurosos se pueden descomponer completamente por reacción con gas de cloro, empleando unas temperaturas entre 500 y 1000° C. Los metales se convierten en cloruros y se desprende de azufre que se puede recoger. Hemos observado, como resultado de experimentos hechos, que esa reacción se puede aplicar a la pirita de hierro cuproso, y nuestro invento consiste en tratar esa pirita de tal suerte que los elementos contenidos en ella se puedan fácilmente separar y recuperar sin pérdida de cloro.



Para que el expresado invento se pueda comprender con toda claridad pasamos a describirlo ampliamente con ayuda de la adjunta Hoja explicatoria.

La primer etapa o periodo del proceso o procedimiento, que consiste en descomponer la pirita por medio de gas de cloro, se puede llevar a cabo en un horno continuo, que puede ser uno de funcionamiento mecánico, o del tipo rotatorio o estacionario. La reacción se realiza o lleva a cabo con mucha rapidez y es exotérmica, como lo demuestra la ecuación:



La temperatura se puede mantener con cualquier punto o grado preferido, mediante regulación de la cantidad o proporción de suministro de cloro.

Los cloruros de cinc y de plomo son casi completamente volátiles, en unos estados de temperaturas superiores a 700° C., y se desprenden juntamente con el azufre y con cualquier arsénico que contenga el mineral. Mediante una disposición de conden-

sadores conveniente se recogen los cloruros volátiles, por separado, en los primeros condensadores, después la masa o volumen de azufre, en estado líquido, en los condensadores del centro, y luego, en los últimos receptores, el resto del azufre, juntamente con el arsénico, en caso de que exista. Dejando que repose o se deposite el azufre líquido de los condensadores del centro, y sacando después el líquido por un punto que se encuentre en la superficie o por bajo de la superficie, la mayor proporción del azufre se puede obtener en un estado prácticamente puro. Los cloruros volátiles de los primeros condensadores se pueden separar y recogerse o recuperarse los metales de la manera conocida.



El hierro y el cobre del mineral se convierten en cloruros ferrosos y de cobre que se recogen en el fondo del horno, juntamente con pequeñas proporciones de cloruros de plomo y de cinc, en estado fundido, si la temperatura es de 700° C., (o más). Esos cloruros fundidos o derretidos pueden salir continuamente, o se pueden sacar a intervalos, si así se quiere. El horno puede, por lo tanto, funcionar continuamente durante larguissimos periodos. La pequeña cantidad de materia insoluble del mineral se acumula gradualmente en el horno, que requiere por consiguiente, ser parado y limpiado a intervalos.

Se puede llevar a cabo esa primer etapa con cualquier temperatura entre 500 y 1000° C. Una temperatura entre 700 y 800° C. es una apropiada para obtener los cloruros involátiles en el estado fundido o derretido, y para extraer los cloruros volátiles

de cinc y de plomo, pero claro es que esa temperatura puede variar con arreglo a la composición y a las propiedades del mineral.

Los cloruros líquidos, ferrosos y de cobre, que se extraen del horno, se tratan con suficiente agua para formar una solución parcialmente saturada, con la temperatura ordinaria. El calor de la hidratación del cloruro ferroso es considerable, y la solución resulta muy caliente. Se filtra en cuanto a cualquier materia insoluble arrastrada del horno, y se trata con placas, barras y recortes o desperdicios de hierro metálico, o con hierro de cualquier otra forma conveniente, para la separación del cobre de la manera conocida. La precipitación del cobre se efectúa de ese modo, completa y fácilmente. Se puede emplear, sin embargo, cualquier otro método para la separación del cobre. El agua se deposita o se filtra, y la solución clara de cloruro ferroso se somete a la electrolisis. Cualesquiera pequeñas cantidades de plomo que existan se sacan o eliminan mediante un tratamiento preliminar, con bajo voltaje, como se describe en la memoria de otra patente presentada con esta misma fecha y marcada "Case 4".



La electrolisis de la solución de cloruro ferroso se efectúa recurriendo a una temperatura que oscile entre 90 y 100° C., con una fuerza electromotriz de 2.3 a 3 voltios, y una densidad de corriente de 10 a 25 amperios por pie cuadrado. El cátodo puede ser una placa delgada, un mandril, u otro objeto adecuado, y puede ser estacionario, o puede girar, en tanto que el ánodo es una placa, varilla, o cilindro, de carbón o de otra materia inerte, que se introduce

en una solución concentrada de un cloruro apropiado, por ejemplo, de sodio, calcio, magnesio, u otro por el estilo, contenido en una cámara de ánodo, de arcilla o de loza porosa, con preferencia sin vidriar, o de otra cualquier materia porosa conveniente. Esa cámara del ánodo se puede moldear convenientemente de una buena arcilla de china, que se seque lentamente y que reciba fuego con una temperatura baja. Su resistencia es muy baja, pero evita la difusión entre la solución de cloruro del ánodo y la solución de cloruro ferroso. No nos limitamos a ninguna determinada forma de celda electrolítica. Esa celda se puede dividir en cámaras para el ánodo y para el cátodo, por medio de una separación de arcilla porosa, o de otra materia, llenándose la cámara del ánodo con una solución concentrada del cloruro de sodio, calcio, magnesio, u otro por el estilo, y la cámara del cátodo con una solución de cloruro ferroso.



Un depósito coherente y uniforme, de hierro puro, se forma en el cátodo. Cloro se saca de la parte de arriba de la cámara del ánodo, de la manera conocida, se seca por enfriamiento o por cualquier otro medio adecuado, y se lleva al horno para el tratamiento de nuevas cantidades de pirita.

La solución circula por las celdas o cámaras, de la manera conocida, hasta que la fuerza o potencia decaiga a un 20% de cloruro ferroso, al peso. Pasado ese punto el voltaje requerido comienza a aumentar. El licor madre se utiliza para la solución de una nueva cantidad de los cloruros fundidos o derretidos procedentes del horno. Cobre se saca de la solución caliente, como ya se ha descrito, y el licor retorna o regresa para la electrolisis.

Si se quiere que solamente un cloruro ferroso absolutamente puro se le suministre al baño electrolítico, los cloruros anhidros, que se sacan o extraen del horno se pueden tratar sólo con suficiente licor consumido, o licor madre, o bien ambos, para formar una solución saturada a unos 80° C., con respecto al cloruro ferroso, elevándose la temperatura a 100° C. El licor caliente se filtra y se deja que se enfríe. Cristales de cloruro ferroso, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, se separan, y se lavan y utilizan al objeto de formar el licor del cátodo para la electrolisis.



El licor madre que queda después de la separación de los cristales se puede tratar, como ya se ha descrito, para la obtención o recuperación de cobre, y luego se puede emplear, juntamente con la cantidad necesaria de licor débil procedente del tratamiento electrolítico, a fin de disolver una nueva cantidad de los cloruros anhidros, lo que se puede repetir hasta que se acumule cinc en el licor. Ese cinc se puede dejar que se acumule hasta que sea difícil lavar los cristales de cloruro ferroso de ese elemento, que puede tener una concentración de 100 gramos de cinc por litro, o más. El licor se saca después para el tratamiento, y el ciclo comienza de nuevo. El licor rico en cinc se trata por concentración, o de otro modo, para lograr la separación de la mayor parte del cloruro ferroso, y para recuperar el cinc,

Alternativamente se puede precipitar cobre, de la solución saturada hirviente, por medio de hierro metálico, y enfriar después el licor para hacer la separación de los cristales de cloruro ferroso puro.

En los casos en que no convenga emplear la cantidad de fuerza necesaria para la electrolisis, se pueden separar los cristales de cloruro ferroso puro, como ya se ha dicho, y después de secados en una corriente de aire caliente o de gases perdidos del horno, por bajo de 100° C., se descomponen en óxido férrico puro y en cloruro de hidrógeno, mediante calentamiento al aire, con o sin vapor y con una temperatura que oscile o fluctúe entre 250 y 300° C.

La cantidad de aire que se emplee para la descomposición se regula de tal suerte que los gases ácidos desprendidos o desarrollados contengan 4 volúmenes de cloruro de hidrógeno por un volumen de oxígeno. Los gases calientes se limpian y separan por un catalizador de cloruro de cobre, u otro, en un horno, de la manera conocida, o de cualquier otra, para llevar a cabo la conversión del cloruro de hidrógeno en cloro. Ese cloro se puede recuperar de los gases y utilizarse para el tratamiento de nuevas cantidades de pirita, o bien dichos gases pueden pasar directamente, sin separación de cloro, por una nueva cantidad de pirita calentada en un horno entre 700 y 900° C. La pirita se ataca, dando cloruros de hierro, plomo y cinc, y se desprende ó extrae azufre. Algún cloruro de hidrógeno y dióxido de azufre pueden encontrarse en los gases que salen. Estos gases se someten a un tratamiento purificador o limpiador, para que desaparezca el cloruro de hidrógeno, y entonces contienen, además de gases inertes, solamente dióxido de azufre, que se hace reaccionar con sulfuro de hidrógeno producido como describiremos.

Los cloruros que se forman pueden ser



lir. El horno en el estado de fusión, o la mezcla de cloruros y de residuo insoluble se puede lavar con agua hirviente. Los cloruros, en uno u otro caso, entran en solución. Cualquier cobre que exista en esa solución se precipita por medio de hierro, como ya se ha descrito. El plomo se obtiene o recupera de la solución por electrolisis. El cloruro ferroso se separa por cristalizaciones, y se acumula cinc en el licor madre.

El residuo insoluble puede volver a regresar al horno, o se puede tratar con el ácido clorhídrico que se obtiene limpiando o purificando los gases que salen, llevándose á cabo la reacción y el subsiguiente tratamiento, como en el método que se relaciona con el residuo "principalmente soluble" que se describe en la memoria de otra patente solicitada con esta misma fecha y marcada "Case A".



El hidrógeno sulfurado que se desprende en el tratamiento del residuo con ácido clorhídrico, se hace que reaccione con el dióxido de azufre que existe en los gases agotados o de desperdicio del horno, para dar azufre puro de la manera conocida.

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

1º - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, recurriendo a una temperatura entre 500 y 1000º C., con cloro, para que se desprendan los elementos vo-

látiles y formar un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver en agua esos cloruros involátiles, para formar una solución concentrada; en sacar o extraer el cobre por precipitación; en someter a la electrolisis la solución de cloruro ferroso, con poca fuerza electromotriz, para la eliminación de plomo; en recurrir luego a la electrolisis para la separación del hierro y la liberación del cloro; y en tratar nuevas cantidades de pirita por medio de ese cloro.

2°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, utilizando una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000°. C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver esos cloruros involátiles en la menor cantidad de agua, a fin de que se forme una solución caliente concentrada; en enfriar dicha solución y separar cloruro ferroso puro; en disolver y someter a electrolisis el cloruro ferroso puro, para la separación del hierro y la formación de cloro; y en tratar nuevas cantidades de pirita por medio de ese cloro.



3°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, utilizando una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000°. C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver dichos cloruros involátiles en la menor cantidad de agua, para formar una solución concentrada caliente; en enfriar la citada solución y separar cloruro ferroso puro; en tratar los cristales de cloruro ferroso se-

parados, en una corriente de aire, con vapor o sin él, a fin de obtener óxido férrico y gas de ácido clorhídrico; en pasar los gases que salen, por un catalizador, para obtener cloro; y en tratar nuevas cantidades de pirita por medio de esos gases.

4°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, utilizando una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000°. C., con cloro, para que se desprendan los productos volátiles; en condensar, por condensación fraccional, los cloruros volátiles de esos productos, en unos receptores separados; y en condensar la masa del azufre, en estado líquido, en otros receptores, para obtener de ella azufre puro.



5°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, recurriendo a una temperatura que oscile o fluctúe entre 500 y 1000°. C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver esos cloruros involátiles, en la menor cantidad de agua, a fin de que se forme una solución caliente concentrada; en tratar dicha solución para que se separe el cobre; y en enfriar la expresada solución y separar cloruro ferroso puro.

6°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, empleando una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000°. C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver esos cloruros involátiles, con la menor cantidad de agua, a fin de que se

forma una solución caliente concentrada; en enfriar dicha solución y separar cloruro ferroso puro; en tratar la expresada solución fría, para separar el cobre; y en utilizar el licor madre para disolver una nueva cantidad de cloruros anhidros.

7º - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, haciendo uso de una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000º C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver esos cloruros involátiles, en la menor cantidad de agua, al objeto de que se forme una solución caliente concentrada; en enfriar dicha solución y separar cloruro ferroso puro; en tratar la solución fría para separar el cobre, utilizándose el licor madre para disolver una nueva cantidad de cloruros anhidros, con una temperatura alta; en enfriar y separar cloruro ferroso puro; en hacer la repetición para que se concentre cinc en el licor madre; y en separar el licor eventual, rico en cinc, del ciclo, para la recuperación u obtención de cinc.

8º - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, haciéndose uso de una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000º C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver los expresados cloruros involátiles, en la menor cantidad de agua, al objeto de que se forme una solución caliente concentrada; en enfriar la solución y separar cristales de cloruro ferroso puro; en disolver y someter a la electrolisis los mencionados cristales de cloruro ferroso puro, con una



temperatura que oscile entre 90 y 100° C., hasta que el contenido o proporción de cloruro ferroso se reduzca a un 20 %, para la separación del hierro y la formación de cloro; en tratar nuevas cantidades de pirita por medio de ese cloro; en producir nuevamente cristales de cloruro ferroso puro, procediendo del mismo modo; y en disolver dicho cloruro ferroso puro en la solución al 20 % procedente de la electrolisis.

9°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, recurriéndose a una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000° C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver esos cloruros involátiles en la menor cantidad de agua, a fin de que se forme una solución caliente concentrada; en enfriar la solución y separar cristales de cloruro ferroso puro; en disolver y someter a la electrolisis dicho cloruro ferroso puro, con una temperatura entre 90 y 100° C., hasta que la proporción o contenido de dicho cloruro ferroso se reduzca a un 20 %, en utilizar una parte del licor consumido o agotado, para disolver cristales de cloruro ferroso puro destinados a nueva electrolisis; y en agregar el resto al licor madre, para el tratamiento de los cloruros anhidros.

10°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, haciéndose uso de una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000° C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver dichos cloruros involátiles, en la menor cantidad de agua, a fin de que



que se forme una solución caliente concentrada; en tratar esa solución para separar cobre y plomo; en emplear la expresada solución; y en separar cloruro ferroso puro.

11°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, recurriéndose a una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000° C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver dichos cloruros involátiles, en la menor cantidad de agua, para que se forme una solución caliente concentrada; en enfriar la referida solución y separar cloruro ferroso; en tratar la solución fría para separar el cobre y el plomo; y en utilizar el licor madre para disolver una nueva cantidad de cloruros anhidros.



12°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, haciéndose uso de una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000° C., con cloro, para que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver esos cloruros involátiles, en la menor cantidad de agua, a fin de que se forme una solución caliente concentrada; en enfriar la referida solución y separar cloruro ferroso puro; en tratar la solución fría, para la separación del cobre y del plomo; en utilizar el licor madre para disolver una nueva cantidad de cloruros anhidros con una temperatura alta; en enfriar y separar cloruro ferroso puro; en hacer la repetición a fin de que se concentre cinc en el licor madre; y en separar el licor eventual rico en cinc, del ciclo, para

la recuperación de cinc.

13°. - Un procedimiento para el tratamiento de la pirita, que consiste en tratar esa pirita, empleándose una temperatura que fluctúe entre 500 y 1000° C., con cloro, a fin de que se desprendan los elementos volátiles y se forme un residuo que contenga cloruros involátiles; en disolver estos cloruros involátiles, en agua, para que se forme una solución, la cual se somete a la electrólisis para la separación del hierro y la liberación de cloro; y en tratar nuevas cantidades de pirita por medio de ese cloro.

14°. - Mejoras en el tratamiento de las piritas de hierro.

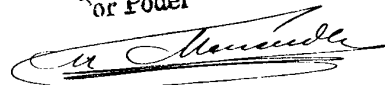
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en la hoja explicatoria que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid 3 de marzo de 1928.

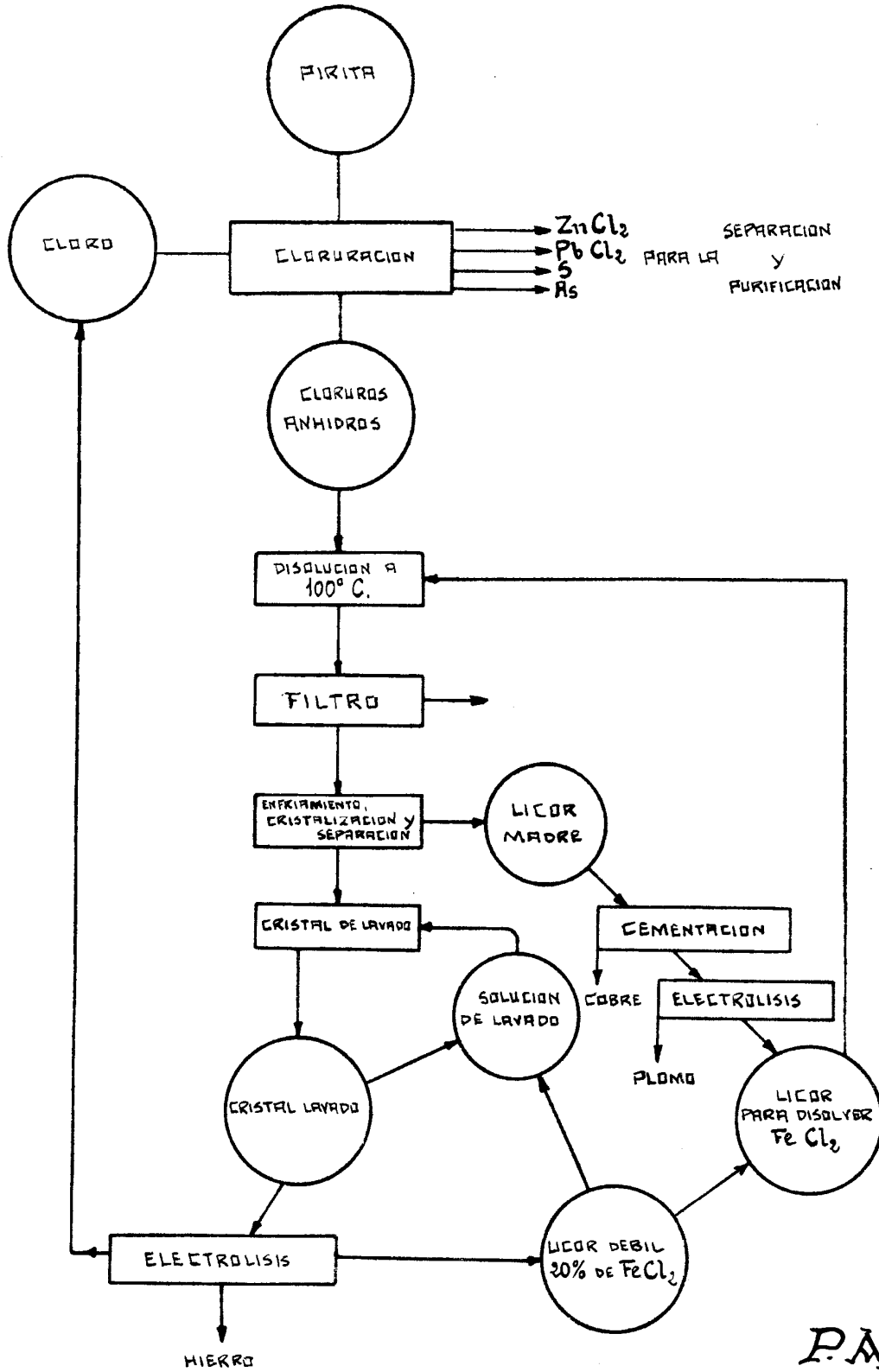
P. A.

Conde de Elzaburu
Por Poder



1948

1948



P.A.

U. Navas