

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

170375



170375

-3 JUL 1945

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de Marvin J. UDY, de nacionalidad norteamericana, residente en 546 Portage Road, Niagara Falls, Nueva York, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"UN PROCEDIMIENTO METALURGICO".

=====:

5

Este invento se refiere a la metalurgia y tiene por objeto ofrecer un procedimiento o método metalúrgico mejorado. Mas especialmente el invento se propone ofrecer un método o procedimiento mejorado para separar el hierro del material que contiene sulfuro de hierro, de otros elementos contenidos en dicho material, produciendo: (1) una solución acuo-



1945

170375

sa que contiene el hierro del material portador del sulfuro de hierro y virtualmente libre de otros elementos contenidos en el material; (2) un sulfuro de hidrógeno gaseoso que contiene el azufre originariamente combinado con el hierro en el material portador del sulfuro de hierro, y (3), un producto sólido, que contiene virtualmente todos los demás elementos del material portador del sulfuro de hierro, y del cual pueden separarse y recuperarse fácilmente los otros elementos.

El invento se propone además ofrecer, un método o procedimiento mejorado para recuperar níquel de materiales que contienen sulfuro de níquel en los cuales el sulfuro de níquel está asociado con sulfuro de hierro. Otro objeto del invento es ofrecer un método o procedimiento perfeccionado para recuperar por separado productos que contienen níquel y productos que contienen cobre de los materiales que contienen sulfuro de hierro y además contienen níquel y cobre en forma de sulfuros.

Otro objeto del invento es ofrecer un método o procedimiento mejorados para recuperar por separado productos de cobalto y cobre del material que contiene sulfuro de hierro y que contiene además cobalto y cobre, cobalto y cobre, cobalto y níquel, o cobalto, cobre y níquel.

El presente invento se basa en el descubrimiento de que el hierro del material que contiene sulfuro de hierro puede ser separado eficazmente de otros elementos del material que contiene sulfuro de hierro mediante tratamiento del material con un ácido mineral; así, por ejemplo se ha descubierto que un producto de mata que contiene azufre, hierro, cobre, níquel, cobalto y otros elementos tales como arsénico, antimonio, es-



1945 170375

taño, molibdeno, selenio, telurio, vanadio y metales preciosos puede ser digerido con una solución acuosa de ácido sulfúrico para producir: (1) una solución acuosa de sulfato ferroso virtualmente libre de todos los demás elementos del material que contiene sulfuro de hierro; (2) sulfuro de hidrógeno gaseoso que contiene el azufre combinado con el hierro en el material que contiene sulfuro de hierro, y (3) un producto sólido que contiene virtualmente todo el resto del azufre del material que contiene sulfuro de hierro y virtualmente todos los demás elementos contenidos en este último material. El invento puede emplearse ventajosamente en el tratamiento de materiales que contienen sulfuro de hierro que tienen también los elementos níquel, cobalto y cobre, para formar productos sólidos que contienen uno o más de estos elementos en formas concentradas y virtualmente libres de hierro. Se ha descubierto que el sulfuro de níquel es insoluble, o virtualmente insoluble en: (1) soluciones neutras de sulfato ferroso; (2) soluciones que contienen ácido libre que están saturadas con respecto al sulfato ferroso y (3) soluciones neutras y ácidas de sulfato ferroso que están saturadas de sulfuro de hidrógeno. Se ha descubierto también que el tratamiento de una mata que contiene níquel con una solución acuosa de ácido sulfúrico capaz de disolver el sulfuro de níquel, puede conducirse de manera que produzca sulfuro de hidrógeno gaseoso, una solución acuosa de sulfato ferroso libre de níquel y sulfuro de níquel sólido. En el medio creado por el tratamiento ácido, queda excluida la producción de una combinación soluble de níquel. Parece que la solución del sul-



945

170375

furo de níquel de la mata es impedida en parte, y que cualquier sulfato soluble de níquel que pudiera formarse es convertido en sulfuro insoluble de níquel por el sulfuro de hidrógeno producido. Parece también que la generación de sulfuro de hidrógeno en el líquido durante el curso del tratamiento ácido, asegura el mantenimiento de un estado de saturación tal que cualquier sulfuro de níquel convertido en sulfato soluble de níquel es realmente formado de nuevo como sulfuro de níquel. Probablemente la insolubilidad del sulfuro de níquel nuevamente formado durante el curso del tratamiento puede atribuirse, por lo menos en cierta medida, a un cambio en el carácter del sulfuro de níquel, que sobreviene después de la formación. El cobalto se conduce similarmente al níquel en el tratamiento del material de sulfuro de hierro que contiene cobalto.

Según el presente invento los minerales que contienen sulfuros de los metales hierro y níquel; hierro y cobre; hierro y cobalto, hierro, cobalto y cobre; hierro, cobalto y níquel; hierro, cobre, cobalto y níquel; o hierro, níquel y cobre, se funde con un fundente adecuado para producir una mata que contiene los sulfuros de los metales y que es soluble en un ácido mineral tal como el ácido sulfúrico, y una escoria separable que contiene los materiales de ganga del mineral. La mata y los productos de escoria se separan luego y la mata se digiere subsiguientemente con ácido para efectuar la separación del hierro de los otros metales contenidos en ella. El tratamiento, de la mata con una solución acuosa de un ácido tal como el sulfúrico, da por resultado la pro-



1945 170375

ducción de un sulfuro de hidrógeno gaseoso, una solución acuosa de sulfato ferroso y un producto sólido que comprende uno o mas sulfuros de los metales níquel, cobalto y cobre, junto con cualesquiera metales preciosos que pueda haber presentes en el mineral. La escoria puede desecharse o se puede disponer de ella de cualquier otra manera adecuada.

Al practicar el invento, se funde con preferencia mineral que contiene sulfuro de hierro en tales condiciones que produce una mata en la cual la proporción de azufre y metal no exceder de un átomo de azufre por cada átomo de metal. Por ejemplo, un mineral pirítico que contenga pirita de hierro (FeS_2), sulfuro de níquel (NiS) y sulfuro de cobre (CuS o Cu_2S) con preferencia se funde en condiciones tales que la cantidad y proporción de azufre en la mata resultante no rebase un átomo de azufre por cada átomo de hierro (Fe) níquel (Ni) y cobre (Cu) contenidos en ella. La fusión de un mineral pirítico se conduce con preferencia de manera que el producto de meta formado contenga hierro en forma de sulfuro ferroso o en forma de sulfuro ferroso y en un estado más bajo de oxidación, descomponiéndose toda la pirita de hierro.

La fusión puede efectuarse en cualquier tipo adecuado de horno y la regulación de las proporciones de azufre puede ser realizada de cualquier manera conveniente, por ejemplo, (1) fundiendo el mineral en condiciones oxidantes para oxidar el azufre en exceso; (2) fundiendo una carga que comprende el mineral, óxido de hierro y un agente reductor tal como el coque, para reducir el óxido de hierro a hierro metálico y efectuar la combinación química del hierro metálico con el azufre

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1945

170375

5 en exceso; o (3), fundiendo una carga del mineral en presencia de suficiente hierro metálico para combinarse con el azufre en exceso. La fusión del mineral puede realizarse en condiciones tales que se produzca un producto de mata que contenga hierro libre o elemental. La producción o incorporación de hierro libre al producto de mata final asegura el establecimiento de la debida proporción del azufre con el metal en el producto de mata. Cualquier cantidad adecuada de hierro metálico puede incorporarse en el producto de mata final. Usualmente, una cantidad de hierro metálico igual a una fracción de 10 uno por ciento del peso de la mata asegura la debida solubilidad del producto de mata. La incorporación de cantidades mucho mayores puede dar por resultado un desperdicio de ácido en el subsiguiente tratamiento ácido de la mata.

15 La mata puede someterse a la acción del ácido en cualquier estado físico adecuado y con arreglo a cualquier procedimiento oportuno. Con preferencia, la mata fundida, producida por la fusión del mineral de sulfuro se enfría y solidifica y la mata solidificada se muele para formar un producto de mata finamente dividido. La mata puede molerse para formar un producto que comprenda partículas de cualquier tamaño 20 adecuado. El tiempo requerido para completar la reacción entre el ácido y la mata depende en cierta medida de los tamaños de las partículas de la mata, teniendo lugar la reacción más rápidamente cuanto mas pequeña sean las partículas de mata empleadas. En general, la reacción entre la mata y el ácido se 25 lleva a cabo rápidamente por completo cuando se emplea un producto de mata compuesto en gran parte de partículas lo bastan-



1945 170375

te pesueñas para pasar por una criba de 40 mallas.

El tratamiento de la mata con ácido puede realizarse con arreglo a cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, en una operación de tipo de tandas o en una operación de tipo de contracorriente, y puede emplearse una solución acuosa de ácido de cualquier concentración inicial o fuerza adecuadas. Usualmente, se prefiere emplear una solución acuosa de ácido sulfúrico en tal concentración que el tratamiento de la mata con el ácido de por resultado el consumo de todo el ácido de la solución y la producción de una solución neutra o virtualmente neutra de sulfato ferroso, pero se puede emplear una solución acuosa de sulfato ferroso que contenga algo de ácido libre.

Al tratar mata con una solución acuosa de ácido sulfúrico, es preferible emplear una solución de tal concentración, y dirigir el tratamiento ácido de tal manera que se produzca una solución concentrada de sulfato ferroso virtualmente neutra (o libre de ácido). El tratamiento de la mata con ácido se realiza con preferencia a temperatura elevada por encima de unos 25° C y la solución ácida empleada es con preferencia de tal concentración que la solución de sulfato ferroso resultante estará saturada cuando se enfria a 25° C. Puede emplearse, ventajosamente una solución acuosa de ácido sulfúrico que contenga este ácido (H₂SO₄) en cantidad igual a 15-20 % aproximadamente del peso de la solución, para el tratamiento de una mata que contenga níquel, cobalto o ambos a temperaturas superiores a 25° C y por debajo de la temperatura de ebullición del líquido. En el tratamiento de mata



1945

170375

que contenga níquel, cobalto o ambos, es aconsejable emplear temperaturas inferiores a las temperaturas de ebullición de los líquidos para mantenerlos saturados con respecto al sulfuro de hidrógeno. La ebullición da por resultado expulsar rápidamente el sulfuro de hidrógeno y por consiguiente, el níquel y el cobalto pueden ser convertidos en compuestos solubles. En el tratamiento de productos de mata libres de níquel y cobalto, por ejemplo, productos de mata que contengan sulfuros de hierro y de cobre, pueden emplearse las temperaturas de ebullición. La fuerza o concentración máximas de la solución de ácido empleada serán determinadas en cierta medida por la temperatura admisible de tratamiento, ya que la concentración de la solución de sulfato ferroso producida depende de la fuerza o concentración de la solución ácida empleada. En el tratamiento de productos de mata que contengan cobalto, níquel o ambos, es preferible realizar los tratamientos ácidos a temperaturas entre unos 50° C y las temperaturas de ebullición de los líquidos, y emplear soluciones de ácido de concentraciones tales que produzcan soluciones concentradas de sulfato ferroso de las cuales el sulfato ferroso puede cristalizarse enfriando a temperaturas entre la de tratamiento y unos 25° C. Sin embargo, se pueden emplear soluciones ácidas relativamente débiles, y producir soluciones neutras o virtualmente neutras de sulfato ferroso, de las cuales este último no cristalice al enfriar a temperatura de 25° C o inferior.

Es preferible tratar la mata que contiene níquel con ácido en un sistema de contracorriente, empleando una serie



UL 191570375

de tanques o tinas, introduciendo mata no tratada en el primer tanque o tina de la serie, mientras se introduce la solución acuosa inicial de ácido sulfúrico en el último tanque o tina de la serie, efectuando la descomposición parcial de la mata y al consumo parcial del ácido en cada tanque, haciendo pasar material sólido residual a cada uno de los diversos tanques o tinas en serie desde el primero al último, y haciendo pasar solución ácida a cada uno de los tanques o tinas en serie desde el último al primero, retirando de la primera tina o tanque una solución de sulfato ferroso concentrada y virtualmente neutra y retirando del último tanque o tina un producto que contiene sulfuro de níquel virtualmente libre de hierro.

Es preferible calentar el líquido del último tanque o tina a temperatura de unos 70° C o mas alta. El calor desarrollado como resultado de las reacciones mantiene la temperatura del líquido en el primer tanque a unos 50° C.

El producto sólido que contiene níquel obtenido del último tanque o tina de la serie contendrá otros metales tales como cobre, cobalto, plata, oro y platino que pueden estar presentes en la mata sometida originariamente al tratamiento ácido. La separación y recuperación de los diversos metales que pueden estar presentes en el producto que contiene sulfuro de níquel puede realizarse de cualquier manera adecuada.

En el tratamiento de un mineral que contenga sulfuro de hierro y además níquel y cobre, el residuo sólido final resultante de un tratamiento ácido de una mata obtenida al fundir el mineral puede componerse de sulfuros de níquel y cobre. El níquel y cobre de tal producto pueden separarse:

LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



170375

(1) tostando el producto al aire para producir una mezcla de óxidos de cobre y níquel, digiriendo con un ácido tal como el sulfúrico el producto oxidado, para producir una solución que contenga sulfatos de níquel y cobre y precipitando el cobre de dicha solución por medio de sulfuro de hidrógeno, o

(2) tostando el producto al aire en presencia de ácido sulfúrico para convertir el sulfuro de níquel y el sulfuro de cobre en sulfato de níquel y sulfato de cobre, formando una solución acuosa que contenga los sulfatos y precipitando el cobre por tratamiento de la solución con sulfuro de hidrógeno.

El método o procedimiento del invento puede emplearse con ventaja en el tratamiento de materiales de todas las graduaciones que contengan sulfuro de hierro. Puede emplearse con particular ventaja en el tratamiento de minerales u otros materiales que contengan sulfuro de hierro y además cantidades relativamente pequeñas de metales tan valioso como cobre, níquel y cobalto. Prácticamente la separación cuantitativa y la recuperación pueden realizarse tratando minerales que contengan tan poco como dos décimas por ciento (0.2 %) aproximadamente de cualquiera de dichos metales. El sulfato ferroso y el sulfuro de hidrógeno se producen como productos secundarios virtualmente puros.

El procedimiento del invento puede emplearse ventajosamente para producir combinaciones valiosas de metales tales como cobre, cobalto y níquel, que pueden venderse como tales o que pueden emplearse en la producción de estos metales en formas elementales. Así, por ejemplo, una solución de sulfato de níquel, libre de cobre, producida en el proce-



1945 170375

5 dimiento puede someterse a electrolisis para producir niquel metálico o evaporarse a sequedad para producir sulfato sólido de niquel que puede venderse como tal o someterse a un tratamiento de descomposición a elevada temperatura para producir
10 óxido de niquel sólido para la venta o para la subsiguiente reducción a niquel metálico. El sulfuro de cobre producido con arreglo al invento puede someterse a un tratamiento oxidante a temperatura elevada con aire u otro gas que contenga oxígeno para producir óxido de cobre, o con aire y otro gas
15 que contenga oxígeno en presencia de ácido sulfúrico y a temperatura elevada para producir sulfato de cobre. El óxido de cobre y el sulfato de cobre pueden recuperarse y venderse como tales o pueden utilizarse como manantiales de cobre en procedimientos electrolíticos. El óxido de cobre y el sulfato
20 de cobre son fuentes deseables de este metal para procedimientos electrolíticos, y el óxido de cobre puede reducirse directamente a cobre metálico por medio de materiales reductores carbonosos o no carbonosos.

25 En la separación de niquel y cobre por tratamiento de una solución acuosa del sulfato con sulfuro de hidrógeno, puede emplearse ventajosamente una solución que tenga reacción ácida para impedir la precipitación del sulfuro de niquel. Puede producirse una solución ácida empleando un líquido acuoso ácido para formar la solución.

La separación de cobalto del cobre es similar a la separación de niquel del cobre, y pueden recuperarse y utilizarse combinaciones de cobalto similares a las combinaciones de niquel.

170375



-o- N O T A -o-

Los puntos de invención, propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1º - Un procedimiento de tratar mata que contiene sulfuros de hierro y uno o varios elementos más para obtener productos separados que contienen el hierro y el otro u otros elementos; que comprende: digerir la mata con una solución acuosa de ácido sulfúrico; controlar el tratamiento de digestión para producir: (1) una solución acuosa de sulfato ferroso virtualmente libre de todos los elementos salvo el hierro originariamente presentes en la mata; (2) sulfuro de hidrógeno gaseoso que contiene el azufre combinado con el hierro en la mata y (3) un producto sólido que contiene virtualmente todo el resto del azufre de la mata y virtualmente todos los demás elementos contenidos en la misma, y separar la solución de sulfato ferroso del producto sólido.

2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual el tratamiento de digestión es controlado para producir una solución de sulfato ferroso concentrada,



1945 70 375

virtualmente neutra.

5 3º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º., en el cual el tratamiento de digestión es controlado para producir una solución de sulfato ferroso virtualmente saturada.

4º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. 2º. o 3º., en el cual la digestión es controlada para producir una solución de sulfato ferroso virtualmente saturada con respecto al sulfuro de hidrógeno.

10 5º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el tratamiento de digestión se realiza a temperatura elevada sobre 25° C con una solución ácida de tal concentración que puede producirse una solución saturada de sulfato ferroso enfriando la solución de sulfato ferroso a 25° C.

15 6º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el tratamiento de digestión se realiza a temperatura elevada sobre 25° C con la producción de una solución saturada de sulfato ferroso.

20 7º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores en el cual la mata tratada contiene sulfuro de cobre.

25 8º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 6º., en el cual la mata tratada contiene sulfuro de níquel.

9º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 6º., en el cual la mata tratada contiene sulfuro de cobalto.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1945 70375

10^o - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 6^o., en el cual la mata tratada contiene sulfuros de cobre y níquel que se recuperan en el producto sólido separado de la solución de sulfato ferroso.

5 11^o - Un procedimiento según se reivindica en el punto 10^o., en el cual el producto sólido que contiene sulfuros de cobre y níquel se somete a un tratamiento oxidante para producir una mezcla de óxidos de cobre y níquel, la mezcla de óxidos de cobre y níquel se digiere con una solución
10 ácida acuosa para formar una solución acuosa de sales de cobre y níquel, la solución así formada se trata con sulfuro de hidrógeno en condiciones tales que se produzca sulfuro de cobre insoluble y una solución de sal de níquel virtualmente libre de cobre, y la solución de níquel se separa del sulfuro
15 de cobre.

 12^o - Un procedimiento según se reivindica en el punto 10^o., en el cual el producto sólido se somete a un tratamiento oxidante en presencia de ácido sulfúrico para producir una mezcla de sulfatos de cobre y níquel, el producto
20 resultante se trata para formar una solución acuosa ácida de sulfatos de cobre y níquel, la solución así formada se trata con sulfuro de hidrógeno en condiciones tales que forma una solución de sulfato de níquel virtualmente libre de cobre en contacto con sulfuro de cobre sólido y la solución de sulfato de níquel se separa del sulfuro de cobre.
25

 13^o - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la mata tratada se produce fundiendo una carga que comprende mineral de sul-



44570375

furo, material que contiene óxido de hierro y material reductor carbonoso.

5 14º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 12º., en el cual la mata tratada es producida por fusión de una carga que comprende mineral de sulfuro, hierro metálico y material reductor carbonoso.

10 15º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 12º., en el cual la mata tratada se produce fundiendo en condiciones oxidantes una carga que comprende mineral de sulfuro.

15 16º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 13º., 14º y 15º., en el cual la operación de fusión se dirige de manera que descomponga cualquier pirita de hierro contenida en el mineral y se forma un producto en el cual el hierro presente tiene la forma de sulfuro ferroso, o se encuentra en un estado mas bajo de oxidación.

20 17º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 16º., en el cual la operación de fusión se dirige de manera que forma un producto que contiene una pequeña cantidad de hierro metálico libre.

18º - Un procedimiento metalúrgico.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado. . .

Esta Memoria consta de quince nojas escritas por una sola cara.

Madrid,

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Redes

Ch/

3 JUL 1945