

JE/



Case 212

181649

181649

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

a favor de

MCRANDA MINES, LIMITED - de nacionalidad canadiense y
domiciliada en 28 King Street, East, Royal Bank Building,
TORONTO (Provincia de Ontario, Canadá)

por:

"Procedimiento para recuperar productos valiosos de los
sulfuros de hierro";

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

El presente invento se refiere a un procedimiento
para recuperar componentes valiosos de minerales que contengan
principalmente hierro y azufre, por ejemplo, pirita (FeS_2)
y pirrotita (FeS), solas o asociadas. Por razones de conve -

181649

- 2 -



niencia, en adelante se designarán estos minerales bajo la denominación de "sulfuros de hierro". Nuestro invento es particularmente aplicable al tratamiento de sulfuros de hierro que contienen oro u otros metales o minerales de algún valor en cantidades tan pequeñas que no resultaría comercialmente viable tratar toda la masa de materia prima por procedimientos metalúrgicos corrientes para recuperar estos metales o minerales valiosos además del hierro y el azufre.

Existen sulfuros de hierro en grandes cantidades en muchas partes del mundo, y especialmente en Canadá. Se han dado a conocer diversos métodos para el tratamiento químico y metalúrgico de estos sulfuros, a fin de recuperar valiosos componentes de ellos; pero estos métodos o procedimientos no han sido comercialmente practicables, por lo general, a causa de su coste relativamente elevado en comparación con el valor de los productos que permiten recuperar.

En algunos yacimientos de sulfuros de hierro hay cantidades de metales o minerales preciosos (por ejemplo, de oro) tan pequeñas que no sería remunerador comercialmente tratar toda la masa de estos materiales por ninguno de los procedimientos metalúrgicos conocidos para recuperar aquéllos aislados. Nuestro presente invento proporcionará un procedimiento que permite recuperar también con ventaja estos metales o minerales valiosos, por ejemplo, oro, y también los demás, como hierro y azufre, plata, cobre y zinc, que puedan hallarse presentes en cortas cantidades. Bajo un amplio aspecto, el presente procedimiento proporciona un sistema comercialmente práctico de recuperar de sulfuros de hierro sus componentes valiosos, incluso los de más precio, utilizándose todos los productos intermedios y coordinándose el proceso de manera que re-



resulta remunerador desde el punto de vista del coste de desarrollararlo, en relación con el valor total de los productos finales que por él se obtienen. Objeto principal del presente invento es proporcionar este nuevo procedimiento para tratar sulfuros de hierro, recuperando o no los metales o minerales especialmente preciosos que contengan.

Otro objeto del presente invento es habilitar un procedimiento químico o metalúrgico conveniente para tratar sulfuros de hierro a fin de recuperar óxido de hierro o hierro metálico separadamente del azufre, combinando para ello con el proceso principal el electrolítico de producción de cloro y sosa cáustica, de manera que casi todos los productos de la electrolisis se utilizan en el procedimiento principal, cuyo coste se reduce así casi exclusivamente a la conservación de los aparatos y a la energía eléctrica consumida al practicarlo.

Los productos de la electrolisis, cloro, hidrógeno y sosa cáustica, se utilizan todos en el procedimiento principal, dispuesto de modo que vuelva al proceso electrolítico una solución salina que suministra al mismo la sal necesaria.

Otros objetos más detallados del presente invento comprenden una operación conveniente, continua en lo esencial, como queda dicho, para recuperar de sulfuros de hierro sus componentes valiosos y especialmente una fase de cloruración en un horno en el que se tratan piritas con un cloruro de azufre gaseoso para obtener cloruro de hierro, total o casi totalmente ferroso, y del que se recupera a continuación en condiciones comerciales el hierro.

Otros objetos más específicos del invento se desprenden de la siguiente memoria, considerada en relación con los planos adjuntos, en los cuales indican;

La figura 1, un esquema del procedimiento principal, con las operaciones que comprende; y

La figura 2, un esquema de todo el procedimiento bajo el aspecto de las reacciones químicas que tienen lugar en



sus diversas etapas.

El procedimiento de este invento puede aplicarse a sulfuros de hierro, que pueden ser substancialmente puros y estar desmenuzados mecánicamente al grado de finura que con-
5 venga, o convertidos por métodos adecuados en un concentrado piritoso de consistencia flotante. En uno u otro caso, lo primero que se hace, conforme al procedimiento, es formar pellas o briquetas o, en general, aglomerados del material, a los que se dá con preferencia una resistencia mecánica sufi-
10 ciente para poderlas manipular en un horno de cuba, como se expone más adelante. Para ello, el material piritoso desmenuzado o pulverulento se combina con un aglutinante.

Hemos comprobado que este material aglutinante conviene que tenga un cloruro, que puede ser sal común (NaCl)
15 o cloruro cálcico (CaCl_2). También puede convenir como ingrediente del aglutinante el ácido sulfúrico, que ha resultado ser singularmente eficaz. Asimismo puede servir como ingrediente un material breoso, por ejemplo, pez de alquitrán. Estas substancias aglutinantes son las que han dado resulta-
20 dos satisfactorios, si bien no nos proponemos limitarnos concretamente a ellas ni a sus combinaciones, como si fuesen los únicos materiales utilizables de acuerdo con el procedimiento que a continuación se describe en pormenor.

En algunos casos, puede convenir también agregar a
25 los sulfuros de hierro, para formar las pellas o briquetas, un material inorgánico inerte, como la sílice, aunque no queremos limitarnos concretamente a este requisito.

Los resultados obtenidos han sido favorables, por ejemplo, con las siguientes substancias; a) pellas de pirita
30 ligadas con 1,8% de ácido sulfúrico y 1,5% de cloruro sódico; b) pellas ligadas con 2,0% de pez y 1,5% de cloruro sódico;



c) pellas o briquetas hechas con 2,5 a 5,0% de "goulac" (nombre registrado por la American Gum Products Co., de Nueva York, para un material de residuos resinosos producido con lejía de pulpa de madera, y que se aplica también a uno de los residuos de esta pulpación) y 1,5% de cloruro sódico.

Las pellas o briquetas hechas del modo indicado en un aparato cualquiera del comercio, se cargan por la boca de un horno de cuba en cuyo interior se desarrolla una cloruración. El funcionamiento de este horno se prefiere centimo, y comprende una contracorriente de material sólido (pellas o briquetas) hacia abajo, y substancia gaseosa, como ahora se explicará, hacia arriba. El gas usado para esta cloruración de las pellas o briquetas en el mencionado horno consiste en una mezcla que comprende buena proporción de cloruro de azufre (S_2Cl_2) y un gas neutro o inactivo, como el nitrógeno. Hemos comprobado que conviene para estos gases una relación de N_2 a S_2Cl_2 comprendida entre 2,5:1 y 3,5:1. Las temperaturas dentro del horno se mantienen con preferencia dentro de un margen de unos 370° a unos 430°C. También hemos observado que en operaciones normales conforme al invento, casi todo el cloruro de azufre se consume en el horno, y que deben tomarse medidas para consumirlo por completo o poco menos. La duración de las operaciones dentro del horno puede variar dentro de amplios límites, y el ritmo de conversión del sulfuro de hierro en cloruro de hierro y azufre aumenta progresivamente con los periodos de tratamiento en el interior del horno. Sin embargo, hay una duración óptima para fines comerciales, que puede ser del orden de unas dos horas. También hemos visto que aumentando la concentración del S_2Cl_2 en los gases clorurantes es mayor la cloruración proporcional del

181649



- 6 -

5 sulfuro de hierro. Por ejemplo, hemos comprobado que durante tandas de dos horas en iguales condiciones de tamaño de las pellas, tiempo, temperatura y velocidad del gas, se clorura un 59 a 69% de sulfuros de hierro con una mezcla gaseosa en que la razón N_2 a S_2Cl_2 era aproximadamente 3,5:1, mientras que se llega a clorurar 80% de aquéllos con S_2Cl_2 sin diluir, Igualmente hemos observado que una tanda de dos horas, como antes, dió una cloruración de 59 a 69%, que se elevaba a 78-84% prolongándola a cuatro horas.

10 También hemos comprobado que es posible en ciertos casos clorurar sulfuros de hierro con cloruro de azufre en dos o más hornos de cuba, operando en serie, de modo que el producto del primero sirve de carga al segundo y el de éste del tercero, hasta llegar al último de cada serie. Todas estas disposiciones han de considerarse dentro del marco de
15 nuestro invento.

Una modalidad importante del presente invento es nuestra observación de que tratando sulfuros de hierro auríferos de acuerdo con las enseñanzas de la presente solicitud, el
20 oro no se clorura y pierde a causa de la volatilidad del cloruro de oro, sino que se conserva en su estado elemental y puede recuperarse más tarde del modo que pasamos a explicar.

La reacción clorurante que se desarrolla en el horno se mantiene, especialmente regulando la temperatura y otros
25 factores, de modo que el hierro permanezca en estado ferroso en combinación con S_2Cl_2 , con lo que el cloruro de hierro producido será más bien ferroso y no férrico, que es más volátil y por eso relativamente menos favorable. La reacción química que se produce dentro del horno viene a ser la que
30 expresa la ecuación





El material gaseoso que sale de la parte alta del horno puede tratarse como mejor convenga para separar de él las partículas sólidas que contenga, por ejemplo, mediante un precipitador eléctrico Cottrell. Luego se llevan los gases a un condensador, donde se condensa el azufre para separarlo de las demás sustancias no condensables gaseosas. Estas, si se quiere, pueden servir como carga de gas inerte para el procedimiento que ahora se expondrá. Este gas, habitualmente y preferiblemente, no contiene proporción apreciable de cloruro de azufre remanente; si lo contuviera en proporción apreciable, puede recuperarse para nuevo uso volviendo a introducir el gas no condensable en el generador de cloruro de azufre, como se explica luego. El azufre condensado es uno de los productos finales del proceso, y puede emplearse para cualquier objeto que convenga.

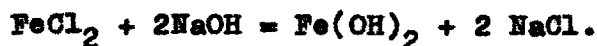
El residuo sólido del horno de cuba se lleva seguidamente a un lixiviador en donde la fracción soluble en agua se disuelve en un líquido acuoso, generalmente agua. La solución así formada se separa del residuo sólido resultante de lixiviar, por cualquier medio adecuado, que puede comprender, por ejemplo, decantación o filtración, o ambas operaciones. Este residuo sólido incluye sulfuros de hierro no convertidos, el material inerte agregado al hacer las pellas o briquetas, y todo el oro del material primitivo. Sin embargo, como una parte substancial (véase antes) de los sulfuros de hierro se ha convertido en cloruro de hierro, disolviéndose, el oro está ahora en proporción mucho mayor respecto a las materias sólidas, de suerte que es en realidad un concentrado. Así, aún cuando la proporción de oro en el material de partida fuese insuficiente para que resultase económica la recuperación metalúrgica del oro por medios o tratamientos convencionales,



ahora puede ser ésta efectivamente remuneradora. Se propone, en consecuencia, tratar este residuo por los procedimientos metalúrgicos habituales para recuperar el oro que contiene. Como quiera que no se pretende atribuir novedad a estas operaciones por sí mismas, ni forman parte intrínseca del presente invento, no se detallan aquí,

La solución antes mencionada contendrá cloruro de hierro y cloruros de metales no ferrosos, como los de plata, cobre y zinc, según el carácter de los sulfuros de hierro sometidos a tratamiento. Los cloruros de cobre y de plata pueden recuperarse de ella por el conocido método de cementación u otros metales apropiados.

La solución separada del residuo sólido obtenido en la lixiviación se pasa luego a aparatos adecuados, que pueden ser cubas de precipitación, y se le añade una solución acuosa que contiene bastante sosa cáustica, por ejemplo, hidróxido sódico, para precipitar hidróxido de hierro, de acuerdo con la siguiente reacción química:



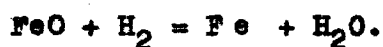
Como solución acuosa de sosa cáustica se prefiere la procedente de la obtención electrolítica de cloro y sosa, como se hace notar más adelante. El hidróxido ferroso que precipita en esta fase del proceso puede llevarse luego a un estado filtrable, por ejemplo, hirviéndolo, si no puede filtrarse desde un principio, y se filtra entonces para separar mecánicamente el precipitado de hidróxido ferroso del líquido que contiene la sosa cáustica no consumida y la solución salina. El precipitado pasa después a un calcinador adecuado, y se transforma en óxido de hierro, que puede emplearse como mineral ferroso o como carga para los procedimientos metalúrgicos corrientes, o bien reducirse, como parte de este pro -



ceso, a hierro metálico, por ejemplo, hierro poroso. La reacción que se desarrolla al calcinar puede expresarse en sustancia por la siguiente ecuación:



5 Si se quiere convertir directamente el óxido ferroso en hierro metálico (poroso), se trata con hidrógeno en condiciones apropiadas, para reducirlo por un proceso que puede expresar la ecuación



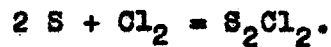
10 En este caso, el producto final del proceso es hierro metálico, que puede utilizarse como mejor convenga, dentro de sus aplicaciones habituales. Como se ha dicho de paso, se prefiere asociar al procedimiento principal ya describe una electrolisis para producir cloro y sosa cáustica, que constituye en sí, un procedimiento aplicado en muchos ramos, y por
15 el cual se electroliza cloruro sódico pasando por él una corriente eléctrica, a fin de obtener cloro, hidrógeno y sosa cáustica, substancialmente de acuerdo con la ecuación



20 Este proceso se prefiere continuo, y utiliza como fuente primaria de NaCl el filtrado resultante de precipitar hidróxido ferroso, como se ha explicado más arriba. La cuba se monta de manera que este filtrado vierta en ella. El proceso electrolítico se desarrolla de modo casi continuo, y la
25 descarga de la cuba, que contiene bastante sosa cáustica (NaOH), pasa a la fase de precipitación para separar el cloruro de hierro como hidróxido ferroso. Al mismo tiempo, el cloro procedente de la cuba electrolítica pasa a un generador de cloruro de azufre, al que se incorpora además una cantidad
30 adecuada de azufre, obtenido en calidad de uno de los productos finales del proceso, como queda dicho, para formar cloruro



de azufre en el generador, de acuerdo con la ecuación



A este generador de cloruro de azufre se incorpora asimismo con preferencia un gas inerte, que puede ser una mezcla rica en nitrógeno o nitrógeno puro. Este gas inerte se agrega en relación molal, a fin de que constituya un gas de reacción apropiado para la cloruración en el horno, según se ha descrito, siendo la razón de nitrógeno a cloruro de azufre, según se dijo, con preferencia molal y comprendida entre 2,5:1 y 3,5:1. Para este fin, puede ser conveniente hacer circular de nuevo el gas no condensable que sale del condensador de azufre, como ya se expuso, pasándolo por el generador de sulfuro de azufre, con lo que se utiliza todo residuo de cloruro de azufre en el proceso.

El hidrógeno obtenido como uno de los productos de la electrolisis puede emplearse con ventaja para reducir el óxido de hierro del procedimiento, a hierro metálico, como se ha explicado, a menos que haya demanda de hidrógeno y de óxido de hierro en calidad de tales; en este caso se omite la última operación.

De lo expuesto se desprende que hemos descubierto un procedimiento equilibrado y comercialmente viable, en el que casi todos los subproductos intermedios se reintroducen en el proceso y se utilizan casi íntegramente. El consumo de energía del procedimiento es mínimo, y todo él se hace aplicable al tratamiento de piritas o sulfuros de hierro que pudieran no ser aprovechables en la práctica por otros métodos menos eficaces. Por consiguiente, no deseamos vernos limitados, sino por el alcance de las reivindicaciones que siguen, y que se han de entender válidas con la amplitud que consienta el estado anterior de la especialidad.



de azufre, para producir azufre y cloruro de hierro; separar continuamente el azufre así producido de las demás sustancias del horno, por destilación, y recuperarlo de los gases resultantes que salen del horno, como un producto del proceso; pasar continuamente el residuo sólido del horno a un lixivador, y disolver en éste las porciones hidrosolubles del mismo en un líquido acuoso; retirar la solución así obtenida del residuo insoluble en agua; tratar continuamente esta solución con sosa cáustica para obtener un precipitado de hidróxido de hierro; filtrar este precipitado para separarlo del líquido, y calcinarlo sin interrupción apreciable para convertirlo en óxido de hierro; electrolizar por separado sal común para producir cloro, hidrógeno y sosa cáustica, utilizando el cloro resultante para combinarlo con una parte del azufre y emplearlo según queda dicho, y la sosa cáustica electrolítica en la forma asimismo explicada, y el hidrógeno de la electrolisis para combinarlo con el óxido ferroso producido antes y reducir éste a hierro metálico, como segundo producto del proceso; y pasar el líquido de la filtración mencionada al aparato de electrolisis, como carga salina para la misma.

3) Un procedimiento para recuperar productos valiosos de los sulfuros de hierro, que comprende las fases de preparar con éstos pellas o aglomerados que se someten a cloruración en un horno, haciéndolas reaccionar con cloruro de azufre para obtener azufre y cloruro de hierro, en su mayor parte ferroso; separar el azufre así obtenido de los restantes materiales del horno, por destilación, y recuperarlo de las sustancias gaseosas resultantes que salen del horno, como un producto del proceso; pasar el residuo sólido procedente del horno a un lixivador y disolver aquí la parte soluble en agua, retirando la solución así preparada del residuo insoluble en

181649 3



- 13 -

agua; tratar esta solución con un líquido acuoso que contiene bastante sosa cáustica para producir un precipitado de hidróxido de hierro, en su mayor parte ferroso; separar por filtración este precipitado del líquido y calcinarlo para producir óxido de hierro como segundo producto del proceso; efectuar por separado una electrólisis de sal común, para obtener cloro y sosa cáustica, utilizando el cloro así obtenido, con parte del azufre resultante del proceso principal, para formar sulfuro de azufre que se utiliza según se ha explicado, y la descarga del aparato de electrolisis, que contiene bastante sosa cáustica, para precipitar hidróxido de hierro en el proceso anterior; y restituir el líquido de la filtración mencionada antes al aparato electrolítico, en cantidad de carga salina.

4) Un procedimiento para recuperar productos valiosos de los sulfuros de hierro auríferos, que comprende las fases de reducirlos a pellas o aglomerados que se someten a cloruración haciéndolas reaccionar con cloruro de azufre para producir azufre y cloruro de hierro; separar por destilación el azufre así obtenido de los restantes materiales del horno que retienen el oro, como un producto del proceso; pasar el residuo sólido del horno a un lixiviador y disolver aquí las porciones hidrosolubles del mismo en un líquido acuoso; separar la solución así preparada del residuo insoluble en agua, que contiene el oro presente al principio en los sulfuros de hierro; tratar este residuo insoluble en agua por procedimientos metalúrgicos corrientes para recuperar el oro; tratar la solución separada de dicho residuo con sosa cáustica para precipitar hidróxido de hierro; separar este precipitado del líquido y calcinarlo para producir óxido de hierro como segundo producto del proceso; practicar por separado una electrólisis



de sal común para producir cloro y sosa cáustica, utilizando el cloro resultante, con parte del azufre del proceso anteriormente descrito, para obtener cloruro de azufre, como queda dicho; y pasar el líquido de la filtración antes mencionada a dicho aparato electrolítico en concepto de carga salina.

5) Un procedimiento según la reivindicación 2, para recuperar materiales valiosos de los sulfuros de hierro que contienen oro; consistente además en tratar el residuo sólido, que resulta de la lixiviación, después de separada la solución, por procedimientos metalúrgicos a fin de recuperar el oro que contiene.

6) Un procedimiento para recuperar productos valiosos de los sulfuros de hierro, que comprende las fases de reducirlos a pellas o aglomerados triturándolos y combinándolos con un material aglutinante que contiene un compuesto de cloro; someter las pellas así formadas a cloruración en un horno, haciéndolas reaccionar con cloruro de azufre para producir azufre y cloruro de hierro; separar el azufre resultante de los demás materiales del horno, por destilación, y recuperarlo del material gaseoso resultante que sale del horno, como un producto del proceso; pasar el residuo sólido del horno a un lixiviador, donde se disuelve la fracción hidrosoluble en un líquido acuoso; separar la solución así preparada del residuo insoluble en agua; tratarla con sosa cáustica para precipitar hidróxido de hierro; separar por filtración este precipitado del líquido, y calcinarlo para producir óxido de hierro como segundo producto del proceso; efectuar aparte una electrolisis de sal común para obtener cloro y sosa cáustica, utilizando el cloro resultante, con parte del azufre del primer proceso, para producir cloruro de azufre que se emplea según se ha explicado, y la sosa cáustica



electrolítica en la forma y para el fin expuesto; y pasar el líquido de la filtración antes mencionada al aparato de electrolisis, como carga salina.

5 7) Un procedimiento según la reivindicación 6, en que el material aglutinante empleado para hacer las pellas o aglomerados de sulfuros de hierro comprende un cloruro y una substancia breosa.

10 8) Un procedimiento según la reivindicación 6, en que el aglutinante empleado para hacer los pellas o aglomerados de sulfuros de hierro comprende un cloruro y ácido sulfúrico.

15 9) Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el cloro resultante de la electrolisis de sal común, en unión de sosa cáustica, se conduce a un generador de cloruro de azufre al que se incorpora también algo del azufre obtenido en el proceso principal, para formar allí cloruro de azufre; y que
20 comprende la fase adicional de introducir en dicho generador un gas inerte que se lleva luego con el cloruro de azufre a través del horno y del condensador de azufre, para que sirva de soporte y de diluyente gaseoso en el proceso mencionado.

25 10) Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la fase adicional de mantener las temperaturas en el horno donde se cloruran los pellas o aglomerados de sulfuros de hierro, dentro de un margen de 370° a 430°C aproximadamente, con el fin de que permanezca la mayor parte del hierro en estado ferroso.

30 11) Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el cloruro de azufre producido como queda descrito, se mezcla con nitrógeno agregado para servir de soporte y diluyente gaseoso antes de introducir el gas mixto en el horno para clorurar las pellas, como queda dicho, siendo la relación molar de nitrógeno a cloruro de azufre en la mezcla de 2,5:1



a 3,5:1.

12) Un procedimiento para recuperar productos valiosos de los sulfuros de hierro auríferos, que comprende las fases de hacer pellas o aglomerados con los sulfuros, con ayuda de un aglutinante del que forma parte un cloruro y al menos una substancia aglutinante; someter continuamente las pellas así formadas a cloruración en un horno, haciéndolas reaccionar con una mezcla gaseosa compuesta de cloruro de azufre y un gas inerte rico en nitrógeno, y manteniendo la relación molar entre el gas inerte y el cloruro de azufre dentro del margen aproximado de 2,5:1 a 3,5:1, mientras la temperatura del horno al clorurar no se sale de los límites de 370° a 430°C poco más o menos, para retener al menos la mayor parte del hierro en estado ferroso y convertir así buena proporción de los sulfuros de hierro introducidos en el horno en cloruros de hierro, liberando azufre; separar el azufre así producido de las restantes substancias del horno, por destilación, y recuperarlo del material gaseoso resultante que sale del horno, como un producto del proceso; pasar el residuo sólido del horno, con el oro que contiene a un lixiviador, donde se disuelve la fracción hidrosoluble en agua; separar la solución así obtenida del residuo insoluble en agua; tratar este residuo por procedimientos metalúrgicos habituales para recuperar el oro; tratar la solución así separada con sosa cáustica, para precipitar hidróxido de hierro; separar éste por filtración del líquido y calcinarlo para producir óxido de hierro; efectuar por separado una electrolisis de sal común para obtener cloro, hidrógeno y sosa cáustica, utilizando el cloro resultante, con parte del azufre producido como queda explicado, para formar cloruro de azufre que se emplea como se ha descrito, y el hidrógeno para reaccionar con el óxido



de hierro producido en la forma explicada, y reducirlo a hierro metálico, como producto adicional del proceso; emplear la descarga del aparato de electrolisis, rica en sosa cáustica, para precipitar hidróxido sódico del modo explicado; y restituir el líquido de la filtración antes mencionada al aparato electrolítico, en calidad de carga salina.

13) Procedimiento para recuperar productos valiosos de los sulfuros de hierro.

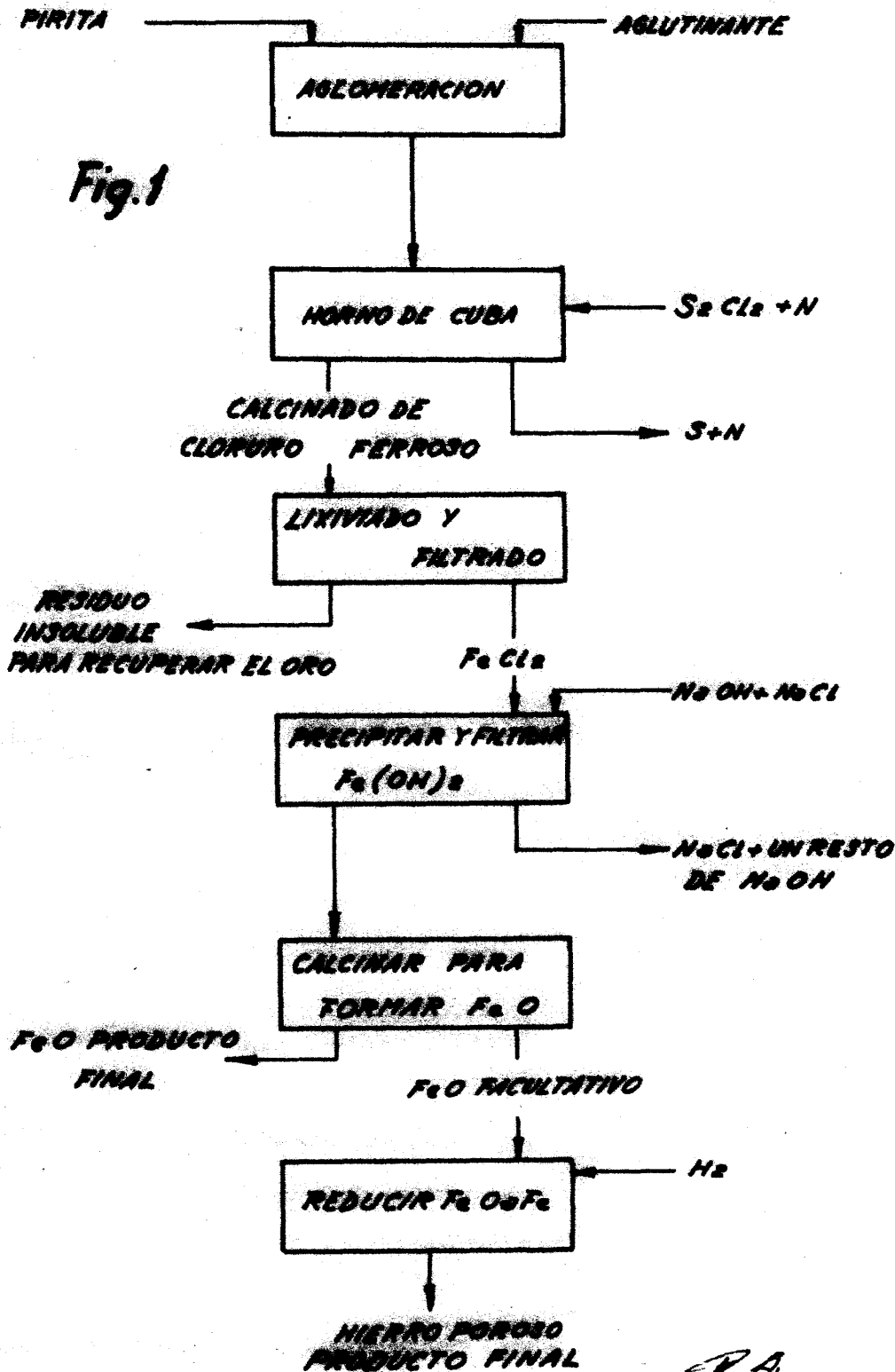
Esta memoria consta de diez y siete páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 31 DIC. 1927

P. A.



Fig. 1



P. A. Melles



Fig. 2

