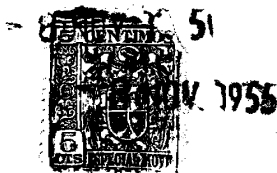


224901

P. 13.852
A. 14.238
Case U.S. 417.413

22 4901



8 NOV. 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de TEXAS GULF SULPHUR COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 75 East 45th Street, Nueva York, N. Y., Estados Unidos de America. por:

"UN PROCEDIMIENTO DE DESCOMPONER SULFUROS METALICOS PARA OBTENER AZUFRE Y UN CLORURO METALICO"

--o--

5 Este invento se refiere a la descomposición de minerales que contienen sulfato, y particularmente a la acción mutua de minerales que contienen sulfato con un agente de cloración tal como cloro libre o cloro disponible en compuestos de cloro, de modo que se produzcan azufres y cloruros metalicos, tratandose y recuperandose después



los ultimos según se desee por medios conocidos en la técnica. Una de los objetos del invento es crear un procedimiento mejorado para extraer azufre de minerales que contiene sulfato. Un objeto adicional del invento es descomponer dichos minerales por medio de su reacción con cloro, bien elemental, o bien en compuestos de cloro fácilmente descomponibles, de tal modo que sea posible recuperar el azufre y los cloruros metalicos correspondientes en una forma que elimine las desventajas inherentes a los procedimientos de la técnica anterior.

Las reacciones entre sulfuros metalicos y cloro son conocidas desde hace mucho, y de hecho se han dado proposiciones para utilizar estas reacciones como medio de descomponer los minerales de sulfuro para producir azufre y cloruros metalicos. Puesto que en dichos procesos es una operación esencial separar el azufre formado en la reacción, los procedimientos de la técnica anterior han implicado operaciones a temperaturas por encima de la gama de destilación del azufre o en condiciones de temperaturas tan bajas que permitirían sin embargo la volatilización del azufre en esencia tan rápidamente como se forma. Dichos procedimientos, sin embargo, no han tenido éxito en la práctica. Las razones para su fracaso son muchas, pero dos razones importantes fueron las dificultades en proporcionar aparatos capaces de resistir los efectos del cloro y de sus subproductos en tales condiciones y también al hecho de que el cloruro ferroso formado interfería la reacción completa del mineral con el cloro.



Se ha encontrado que trabajando a una temperatura relativamente baja, es decir, por encima del punto de fusión pero no por encima del punto de ebullición, del azufre en las condiciones reinantes, se puede lograr una reacción rápida y económica de los sulfuros minerales junto con la separación adecuada de los productos y subproductos desde la superficie de las partículas de sulfuro, siempre que se lleve a cabo la operación en presencia de un volumen considerable de líquido, como se describirá más detalladamente en lo que sigue.

Entre los minerales que contienen sulfuro que se prestan por si mismos al tratamiento por el nuevo procedimiento del invento están los sulfuros de hierro, tales como piritas y pirrotita. Sin embargo, pueden tambien tratarse sulfuros metalicos no ferrosos por el procedimiento del invento, lo mismo que sulfuros de hierro que contienen sulfuros metalicos no ferrosos y mezclas de hierro y sulfuros metalicos no ferrosos.

Como fuente de cloro, puede usarse cualquier agente clorante, tal como cloro libre, cloruros de azufre, cloruro ferriado y similares.

El procedimiento puede llevarse a cabo a temperaturas en la gama de 100° a 440°C. La operación puede hacerse a presiones atmosférica o superatmosférica, y aunque no se excluye la operación a presión subatmosférica, no se ha encontrado que sea ventajosa.



El procedimiento general de la descomposición de sulfuros de hierro con cloro depende principalmente de las siguientes reacciones: $\text{FeS}_2 + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + 2\text{S}$ y $\text{FeS} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{S}$, de las que se observará que se forman cloruro ferroso y azufre. Naturalmente, ambos se producirán sobre la superficie del sulfato que se pone en contacto con el cloro. A temperaturas en la gama del invento el azufre estará presente como líquido y el cloruro ferroso como sólido. La densidad del cloruro ferroso es considerablemente menor que la de los sulfuros metálicos y tenderá a cubrir las partículas de sulfuro y a resguardarlas contra descomposición adicional. Al mismo tiempo, el azufre producido en la reacción tiende además a resguardar las partículas.

Se ha encontrado que cuando se lleva a cabo la reacción en presencia de líquidos que tienen las propiedades descritas abajo, se vencen los citados inconvenientes. Numerosos líquidos inorgánicos y orgánicos son adecuados para el fin del invento siempre que disuelvan el agente de cloración usado, o el cloro liberado de los mismos, con preferencia sin reacción. Sin embargo, un medio líquido que reacciona con el agente clorante, es satisfactorio siempre que no se formen cantidades excesivas de ácidos u otros subproductos no requeridos y que la reacción sea o bien fácilmente reversible o de un producto que de por sí clore el sulfuro metálico.

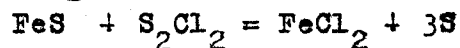
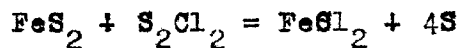
Ejemplos de sustancias inorgánicas que son reactivas con cloro y que pueden suarse en el procedimiento del in-



vento son azufre y los diversos cloruros de azufre.

Fuesto que la función primordial del liquido añadido en el procedimiento es separar de la superficie de los sulfuros metalicos el azufre y los cloruros metalicos formados en la reacción, es necesario que el liquido esté presente en cantidades considerables en relación a los sulfuros. Se ha encontrado que es deseable que haya de dos a diez veces más de liquido en peso que de sulfato metálico. Es tambien esencial que se proporcione buena agitacion de modo que se utilice completamente la acción de lavado del liquido.

Cuando se usa azufre como tal liquido, parte del cloro puede reaccionar con el azufre para formar cloruros de azufre. Sin embargo, esto no interfiere la operación general del procedimiento porque los cloruros de azufre reaccionan a su vez con los sulfuros de hierro según las reacciones,



Además, como es bien sabido, la reacción entre azufre y cloro para formar cloruros de azufre es reversible y, a las temperaturas más altas dentro de la gama del invento, el equilibrio está en la dirección de los elementos en lugar de la del compuesto. Sin embargo, la manera precisa como ocurren las reacciones no es critica.

El dibujo adjunto muestra, en forma de diagrama de flujo, una realización del invento, en la que se emplea azufre como liquido y cloro elemental como agenolorante primario.



Al llevar a cabo el invento por el procedimiento
ilustrado en el dibujo, se introduce mineral de sulfuro di-
namamente pulverizado, tal como sulfuro de hierro, secado ade-
cuadamente por medios conocidos en la tecnica, en un volu-
5 men o cordiente de azufre fundido. Como se muestra en el dia-
grama, el sulfuro puede introducirse por la tuberia 1, el
cloro por la tuberia 2, y el azufre por la tuberia 3, en un
recipiente de reaccion 4 que está dotado de mezcladores, he-
lices, bombas de circulación, u otros medios de agitación
10 eficientes. Como se ha explicado arriba, hay con preferencia
presentes de dos a diez partes por peso de azufre por cada
parte de sulfuro. En la parte 1 el cloro está con preferen-
cia presente en menos proporciones estequiométricas, comple-
tándose la reacción en la fase 2. Los productos que salen
15 del reactor 4 por la tuberia 5 incluyen una suspensión de clo-
ruro metálico, junto con el sulfuro sin reaccionar, en azu-
fre. Estos productos pasan dentro de un sedimentador o es-
pesador 6 en el cual una parte mayor del azufre líquido se
separa del cloruro metálico sólido. Según sea la proporción
20 de cloro y sulfuro usados en la fase 1, el azufre puede con-
tener más o menos cloruro de azufre formado por la reacción
entre el azufre y el cloro. Sin embargo, se prefiere operar
con exceso de sulfuros en la fase 1, de modo que cualquier
cloruro de azufre presente reaccionará completamente. La
25 cantidad de azufre extraída del sedimentador 6 por la tube-
ria 7 será aproximadamente la cantidad producida por la
reacción, devolviéndose al ciclo la mayoría del azufre en

224901



el sistema. Las colas del sedimentador 6, que incluyen cloruros metálicos, sulfuro sin reaccionar y azufre, se hacen pasar por la tubería 8 a un recipiente de reacción 9 de la segunda fase. En el reactor 9 los sulfuros que permanecen sin reaccionar en la fase 1 se cloran adicionalmente en presencia de un exceso del azufre líquido de modo que se descomponga completamente el sulfuro. En estas condiciones, cuando el líquido es azufre, puede no ser posible evitar la formación de algún cloruro de azufre, que permanecerá en solución en el azufre. Sin embargo, después de pasar por la tubería 11 al sedimentador 12 el azufre que contiene impurezas de cloruro de azufre se devuelve al ciclo, en parte al reactor 9 y en parte al reactor 4 donde entra en contacto con sulfuros nuevos en tales condiciones con respecto a temperatura, proporción de reactivos y similares, como para quedar libre de cloruro de azufre.

El cloruro ferroso se separa del sedimentador 12 en forma sólida junto con cloruros metálicos no ferrosos formados de sulfuros metálicos no ferrosos mezclados con o presentes en el sulfuro de hierro. El cloruro ferroso puede convertirse en cloruro ferrico por métodos conocidos en la técnica o puede calentarse con aire u oxígeno para convertirlo en óxido ferrico con liberación de cloro que se devuelve entonces al ciclo al reactor de la fase 2 por la tubería 10 con el cloro de compensación que sea necesario.

Otra alternativa, que se prefiere, es reaccionar la mezcla de cloruro ferroso y azufre, que se deriva del proce-

224901



dimiento principal, con cloruro ferrico, liberando de este modo cloruro de azufre y produciendo cloruro ferroso. El cloruro ferroso, después de la separación de cualquier exceso de azufre, se oxidiza por aire u oxigeno para formar el

5 cloruro ferrico usado en la primera operación junto con una cantidad de oxido de hierro que corresponde al conocido de hierro del cloruro ferroso contenido en la mezcla de cloruro ferroso y azufre. La mezcla de cloruro ferroso y azufre usada en la reacción con cloruro ferrico debe llevar alrededor del

10 35% de azufre y a menudo contendrá tanto como el 50% de azufre en peso. El cloruro de azufre producido puede hacerse pasar directamente al procedimiento principal, donde funciona como agente de cloración, o recuperarse para utilización

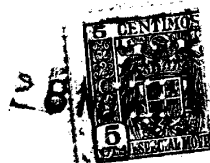
15 deseada. Se proporciona un flujo ciclico de cloruro de hierro, en el que el hierro cambia del estado, ferrico al ferroso y de nuevo al anterior, mientras que el cloruro ferroso de la reacción principal se convierte esencialmente en oxido ferrico.

20 Cuando se emplean líquidos diferentes del azufre, el flujo, naturalmente, se modificará lo necesario para separar el azufre formado. La naturaleza de la modificación dependerá de las características del líquido.

Los siguientes son ejemplos del procedimiento según se lleva a cabo a escala de laboratorio usando azufre como líquido:

Ejemplo 1

224001



Se suspendió una mezcla de 45 kilos de pirita a -200 mallas en 227 kgs. de azufre fundido. Se hizo subir la temperatura de la masa a 349°C y se hizo pasar gas de cloro a la mezcla a razón de 9 kg. por hora. Al cabo de dos horas y tres cuartos se había descompuesto el 98,1% del contenido de sulfuro metálico de la pirita, habiendo subido mientras tanto la temperatura a 390°C.

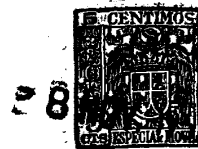
Ejemplo 2

Se trataron 45 kgs. de pirita, junto con 175 kilogramos de azufre con cloruro de azufre en un recipiente de reacción dotado de un agitador. La temperatura subió inicialmente a 340°C y la adición de cloruro de azufre se extendió durante 3 horas. Se convirtió el 96% del contenido metálico de la pirita.

15 Ejemplo 3

Se calentó una parte de pirita, 10 partes de azufre y 1 parte de dicloruro de azufre en un tubo cerrado a 360°C durante 1 hora. El 95% del contenido de hierro de las piritas se convirtió en cloruro ferroso.

o-o-o-o-o-o-o-



- N O T A -

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

1.- Un procedimiento de descomponer sulfuros metálicos
para obtener azufre y un cloruro metálico, caracterizado por
15 el hecho que comprende tratar un sulfuro metálico con un agente
clorante a una temperatura entre los puntos de fusión de
ebullición del azufre en presencia de un líquido por lo que
dicho líquido efectúa la separación de los productos de reac-
ción de las superficies del citado sulfuro y proporciona acce-
20 so del agente clorante a las citadas superficies.

2.- Un procedimiento según se reivindica en el punto
1, caracterizado por el hecho que el agente clorante es cloro.

3.- Un procedimiento según se reivindica en el punto
1, caracterizado por el hecho que el agente clorante es clo-
25 ruro férrico.

4.- Un procedimiento según se reivindica en el punto
1, caracterizado por el hecho que el agente clorante es un
cloruro de azufre.



5.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo el tratamiento en presencia de un disolvente líquido de cloro.

5 6.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 5, caracterizado por el hecho de que el disolvente líquido es azufre líquido.

7.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que la temperatura de tratamiento está comprendido entre 100 y 440°C.

8.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que el sulfuro metálico es sulfuro de hierro.

15 9.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el sulfuro metálico está suspendido en el líquido en forma finamente pulverizada, se hace pasar el agente de cloración a la suspensión convirtiendo de este modo el sulfuro metálico en azufre y un cloruro metálico.

10.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 8 o 9 caracterizado por el hecho que incluye oxidar el cloruro ferroso producido a cloruro ferrico y hacer reaccionar el cloruro ferrico producido en la citada oxidación con azufre, formando de este modo cloruro de azufre.

25 11.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 9 o 10, caracterizado por el hecho de que se suspende

224901



sulfuro metálico finamente molido en alrededor de 2 a 10 veces aproximadamente su volumen de azufre.

5 12.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 9, caracterizado por el hecho de que comprende mezclar el sulfuro metálico en forma finamente dividida con el líquido, agitar la mezcla resultante, añadir continuamente un agente clorante a la citada mezcla en una zona de reacción, retirar continuamente una suspensión que comprende productos de reacción de la citada zona, y separar 10 sólidos que comprenden cloruro metálico de la citada suspensión.

15 13.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 12, caracterizado por el hecho de que incluye separar continuamente de la suspensión azufre sustancialmente en las cantidades formadas en la reacción.

14.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 13, caracterizado por el hecho que incluye devolver por lo menos parte del líquido separado de la suspensión a la zona de reacción.

20 15.- Un procedimiento de descomponer sulfuros metálicos para obtener azufre y un cloruro metálico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, e ilustrado en el dibujo que se acompaña, y para los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

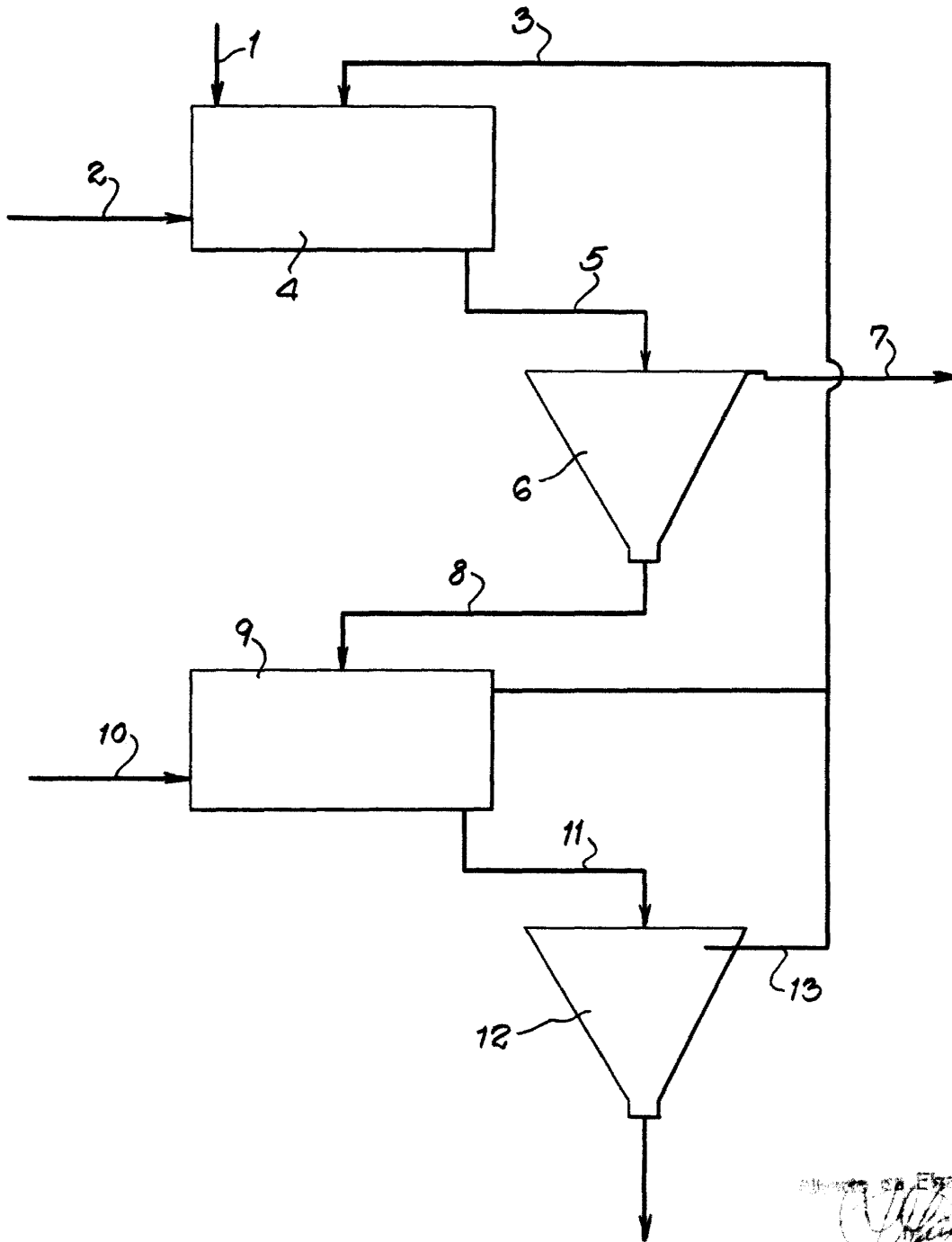
- 8 NOV. 1955

P. A.

Alberto de Ezabur

224801

8 NOV



Director de Escalas
[Handwritten Signature]