

P.- 24.375

J 4754.54

286248

286248

21 JUN. 1963



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 20 de Marzo de 1963, con el Núm. 286.248

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMETALS CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 380 Madison Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE SEPARAR EL AZUFRE Y EL HIERRO  
CONTENIDOS EN MEZCLAS DE MINERAL DE SULFURO Y SO-  
LUCIONES ACUOSAS DE ACIDO SULFURICO"

5 Esta invención se refiere al tratamiento de mezclas de mineral sulfuro que contienen cantidades de hierro y metal no ferroso. La invención se refiere, más particularmente, a un procedimiento para producir óxido de hierro en un estado sustancialmente puro, el cual es útil en las industrias del acero, metalurgia de polvos y producción de pigmento, a partir de materiales de desecho impuros que contienen azufre y hierro como componentes principales. La invención incluye,

286248



además, un procedimiento para mejorar la economía de operación del proceso definido en nuestra patente española número 246.571, de fecha 10 de marzo de 1959.

5 El proceso descrito y reivindicado en nuestra patente española número 246.571 comprende el tratamiento de mezclas de mineral sulfuro con soluciones acuosas de ácido sulfúrico, para obtener como productos útiles las cantidades de hierro, azufre y metal no ferroso contenidas en las mezclas  
10 minerales de sulfuro y en las soluciones tratadas.

El proceso descrito en nuestra patente española número 246.571 comprende en términos generales el calentamiento de mezclas de mineral sulfuro que contienen como componentes principales azufre y hierro, para producir un producto calcinado caliente que contiene una fracción principal del hierro en forma de  $FeS$ . Las mezclas de mineral sulfuro se calientan a una temperatura por debajo del punto de fusión de la mezcla del mineral sulfuro y este calentamiento  
15 elimina el azufre lábil de las mezclas de mineral sulfuro como un producto de azufre gaseoso que es utilizable para la producción usual de ácido sulfúrico o de azufre elemental. Este calentamiento inicial de la mezcla de mineral sulfuro puede tener lugar en presencia de un gas reductor, un gas  
20 neutro o un gas oxidante. El azufre lábil se define en nuestra patente española núm. 246.571 como aquel azufre que puede ser eliminado mediante calentamiento de la mezcla de mineral sulfuro por debajo del punto de fusión de la misma, y en ausencia de un gas oxidante. Como es natural, el azufre lábil  
25 puede ser eliminado en presencia de un gas oxidante pero, en tal caso, el proceso tendría que ser interrumpido, ya que el  
30

286248



calentamiento continuado en presencia de un agente oxidante convertirá el FeS en óxido de hierro y eliminará azufre, además de azufre lábil.

5 El producto calcinado caliente así producido se agita, a continuación, en presencia de hierro metálico, a una temperatura por debajo del punto de fusión del producto calcinado. El tratamiento por calor del producto calcinado, en presencia de hierro metálico, hace que el contenido de sulfuro de hierro del producto calcinado sea soluble en ácido sulfúrico diluido.

10 El hierro metálico puede ser añadido directamente al producto calcinado caliente, pero más ventajosamente puede ser añadido mediante calentamiento inicial de la mezcla de mineral sulfuro en presencia de un gas oxidante, tal como  
15 aire, para eliminar el azufre lábil y continuar el calentamiento en presencia de gas oxidante, para convertir en óxido de hierro una fracción menor del FeS. En este caso, el producto calcinado caliente contendrá óxido de hierro y al ser sometido a más calentamiento en presencia de gases  
20 reductores que contienen hidrógeno, se reduce a hierro metálico la pequeña cantidad de óxido de hierro contenida en él. De esta manera, se puede añadir in situ el hierro metálico al producto calcinado caliente.

25 Después de que el producto calcinado ha sido tratado por calor en presencia de hierro metálico y a temperaturas por debajo del punto de fusión del producto calcinado, se lixivía con ácido sulfúrico diluido. La lixiviación del producto calcinado activado o tratado, da como resultado la producción de sulfuro de hidrógeno gaseoso, una solución  
30 neutra de sulfato de hierro conteniendo las impurezas solu-

286248



bles procedentes de los materiales de alimentación, y un  
residuo de sulfuro que contiene los metales no ferrosos y  
los diluyentes procedentes de los materiales de alimenta-  
ción que son insolubles en el líquido de lixiviación. Es-  
5 tos tres productos se eliminan separadamente del sistema  
de lixiviación. El gas liberado es un valioso producto del  
proceso. Se puede seguir tratando el residuo que contiene  
los metales no ferrosos, para recuperar las cantidades de  
metales no ferrosos. Se evapora el agua de la solución de  
10 lixiviación neutra, para recuperar sulfato de hierro como  
cristales impuros de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Los cristales del sulfato  
de hierro se mezclan con minerales de pirita (para servir  
como combustible) y se tuestan con aire hasta obtener óxi-  
do de hierro y  $\text{SO}_2$  gaseoso. Tanto el óxido de hierro como  
15 el  $\text{SO}_2$  gaseoso son productos del proceso. El  $\text{SO}_2$  gaseoso  
producido en el tostador puede ser utilizado para la fa-  
bricación usual de ácido sulfúrico o, en combinación con  
el  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso producido como resultado de lixiviar el pro-  
ducto calcinado activado, para la producción de azufre ele-  
20 mental.

Como verán los expertos en la técnica, la solución  
neutra de sulfato de hierro tiene todavía un pH ácido. El  
término "neutro" se utiliza para indicar que el ácido con-  
tenido en la solución de lixiviación ha sido neutralizado.  
25 La solución resultante de  $\text{FeSO}_4$  es ácida por sí misma.

En el proceso tal como se describe en nuestra patente  
española número 246.571 a que se ha hecho referencia arri-  
ba, se evapora hasta sequedad el líquido de lixiviación  
neutro filtrado, y se recoge el sulfato de hierro, como  
30  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , como producto del sistema de secado. El produc-

286248



to de sulfato de hierro resultante, contiene todas las impurezas solubles que entran en el proceso con los materiales de alimentación y que no son precipitadas por el  $H_2S$  gaseoso ni eliminadas por filtración en el sistema de lixiviación. Por tanto, el proceso no proporciona medios para eliminar de la alimentación las impurezas solubles, y el producto procedente del proceso puede o no ser puro, dependiendo de si las impurezas solubles están presentes o ausentes de los materiales de alimentación al proceso. Este proceso fracasa también para proporcionar medios adecuados para el tratamiento de líquidos de lixiviación concentrados. Así, soluciones que contienen grandes concentraciones de hierro soluble o de ácido antes de la lixiviación, contiene frecuentemente cristales de sulfato de hierro, después de que el contenido en ácido de la solución ha sido neutralizado con hierro durante la lixiviación. Cuando se tratan soluciones concentradas de este tipo en el proceso de nuestra patente española número 246.571 a que se ha hecho referencia arriba, es necesario diluir las soluciones neutras con agua para disolver los cristales antes de la filtración del residuo, y es necesaria la combustión de más combustible en el secador por pulverización para evaporar del filtrado el agua añadida, y producir así los cristales sólidos secos del producto de sulfato de hierro.

Uno de los objetos de esta invención es proporcionar un procedimiento que utilizará materiales de desecho, tales como minerales de piritas y líquidos de ataque ácido (soluciones de  $H_2SO_4$  y  $FeSO_4$ ). Cuando se utilizan tales materiales de desecho como alimentación al proceso, se encuentra que en el óxido de hierro están presentes las sales sul-



fato de metales, tales como magnesio, manganeso, sodio, potasio, etc. La mayor parte de estas sales son difíciles de descomponer térmicamente y, por ejemplo el sulfato de magnesio permanece estable durante la descomposición térmica del sulfato de hierro. Por lo tanto, las impurezas de sales sulfato diluyen el producto de óxido de hierro con impurezas y lo contaminan con compuestos de azufre perjudiciales.

El óxido de hierro libre de impurezas, o sustancialmente libre, posee una amplia demanda industrial y con frecuencia se vende a precios muy en exceso del valor del mineral de hierro. El óxido de hierro que contiene impurezas, por otra parte, tiene un valor que depende de la naturaleza y cantidad de las impurezas. Para la industria del acero es especialmente recusable el azufre en el óxido de hierro, y el óxido de hierro que contiene cantidades tan pequeñas como aproximadamente 2 décimas por 100 de azufre, es difícil de vender, frecuentemente, a ningún precio.

Un objetivo principal de esta invención es proporcionar un procedimiento de cristalización para el tratamiento del líquido de lixiviación neutro filtrado que contiene el sulfato de hierro y las impurezas solubles que entran en el proceso con los materiales de alimentación, para producir cristales de sulfato de hierro monohidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de gran pureza, independientemente de las impurezas solubles que están contenidas en los materiales de alimentación, y para producir una solución neutra de pequeño volumen que contiene las impurezas metálicas solubles procedentes de los materiales de alimentación, y una solución de reciclaje capaz de disolver  $\text{FeSO}_4$  en el sistema de lixiviación.

286248



El nuevo procedimiento para tratar el líquido de lixiviación neutro está basado sobre las propiedades de solubilidad y deshidratación del sulfato de hierro y de la mayor parte de las sales sulfato solubles contenidas en los materiales de alimentación. El sulfato magnésico y el sulfato de manganeso son ejemplos de impurezas solubles perjudiciales que se encuentran con frecuencia en los materiales de alimentación.

En la figura 1 se exponen datos de las propiedades de solubilidad y deshidratación del  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{MnSO}_4$  en agua. Los gráficos de la figura 1 muestran la solubilidad de equilibrio del  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{MnSO}_4$  cuando cada una de las sales está presente sola en la solución saturada a cada una de las temperaturas. Las coordenadas del gráfico representan la temperatura en grados centígrados y la concentración en moles por mil gramos de agua. Los números del gráfico cercanos a cada curva representan las temperaturas aproximadas a las que varía el grado de hidratación de cada sal. Las fórmulas químicas del gráfico muestran el hidrato específico de cada sal que está presente en la fase sólida en contacto de equilibrio con la solución saturada en cada zona de la curva respectiva.

Los datos de la curva A de la figura 1 indican que al aumentar la temperatura desde unos  $30^\circ\text{C}$  hasta unos  $63,5^\circ\text{C}$  se eleva la solubilidad del sulfato de hierro en agua desde aproximadamente 2,1 hasta un máximo de unos 3,8 moles por 1000 gramos de agua. Al aumentar la temperatura por encima de  $63,5^\circ\text{C}$  disminuye, sin embargo, la solubilidad del sulfato de hierro, y a unos  $130^\circ\text{C}$ , se estima que es de aproximadamente 1,5 moles por 1000 gramos de agua, o de un 70% aproxima-

286248



damente de la solubilidad a 30°C. Los datos de esta figura indican también que los cristales hidratados de sulfato de hierro en equilibrio con las soluciones saturadas en cada margen de temperatura, son, respectivamente:

- 5
- (a) el hidrato  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a temperaturas por debajo de unos 56,5°C,
  - (b) el hidrato  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a temperaturas entre 56,5°C y unos 63,5°C, y
  - 10 (c) el monohidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), a todas las temperaturas por encima de unos 64,8°C.

De los datos arriba indicados, se puede derivar la información siguiente:

- 15
- (a) Los cristales de sulfato de hierro pueden ser precipitados de soluciones saturadas de sulfato de hierro a 63,5°C, enfriando o calentando la solución, o pueden ser precipitados a cualquier temperatura por evaporación de agua desde la solución.
  - 20 (b) El enfriamiento de la solución exige transferir calor desde la solución a manantiales exteriores, mientras que tanto el calentamiento como la evaporación de agua de la solución, exigen la transferencia de calor a la solución.
  - 25 (c) Sólo la temperatura de la solución durante la precipitación de los cristales determina la composición de los cristales, y el control de la temperatura de la solución durante la cristalización, hace posible el control del hidrato específico que se produce durante la cristalización de sulfato de
  - 30 hierro.

283248



Los sistemas de cristalización usuales se diseñan para recibir soluciones de sales solubles, para precipitar sólidos de las soluciones y para recuperar estos sólidos en forma de cristales del precipitado deseado. Todos estos sistemas necesitan transferir calor a o desde la solución, y todos los sistemas de bajo coste emplean evaporación de efecto múltiple para eliminar el agua de la solución. Al transferir calor a o desde la solución, todos estos sistemas emplean un equipo usual de transferencia de calor del tipo de calentamiento de superficie. Este tipo de equipo proporciona medios para transferir calor desde fuentes externas a o desde la solución, poniendo en contacto corrientes de la solución con superficies metálicas que se calientan o enfrían hasta temperaturas diferentes de las de la solución.

Los procesos usuales de cristalización que emplean evaporación de efecto múltiple, eliminan generalmente agua de la solución a temperaturas fijas, pero a más de un nivel de temperatura. Sin embargo, los límites de cada nivel de temperatura son muy flexibles y se puede eliminar el agua de soluciones para muy bajas proporciones de calor consumido por unidad de agua evaporada. Estos procesos son también capaces de precipitar cristales de una sola sal, desde soluciones de alimentación que contienen más de una sal soluble.

Una comparación de los datos y de la información de la figura 1 con los requerimientos y capacidades de los procesos de cristalización como se han esbozado arriba, conduce a la conclusión de que se pueden emplear procesos usuales para evaporar el agua y para recuperar cristales

286248



de sulfato de hierro desde soluciones neutras de sulfato de hierro. La comparación arriba mencionada indica también que los procesos usuales que emplean evaporación de efecto múltiple para eliminar el agua, deben ser capaces tanto de recuperar sales de hierro puras desde soluciones de alimentación impuras, como de producir cualesquiera de los hidratos estables de sulfato de hierro desde soluciones neutras de sulfato de hierro, realizando la cristalización a temperaturas elegidas de la figura 1.

De hecho, los procesos usuales de cristalización del tipo de evaporación de efecto múltiple han sido empleados industrialmente durante muchos años en el tratamiento de soluciones de sulfato de hierro, para producir cristales del polihidrato  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , o "caparrosa verde" comercial. Sin embargo, la caparrosa verde comercial, al igual que el líquido de ataque y otras soluciones de sulfato de hierro, son asequibles crónicamente con un exceso de oferta, tienen un gran contenido de agua y una baja concentración de componentes utilizables y, generalmente, no están sujetas a una descomposición térmica sobre una base comercial, (que tenga importancia comercial). Por lo tanto, la caparrosa verde, al igual que el líquido de ataque, se tiran como materiales industriales de desecho y son causa de la contaminación de las corrientes.

Los procedimientos de cristalización usuales de cualquier tipo, al ser aplicados al problema de evaporar agua y de recuperar desde soluciones de sulfato de hierro, la sal monohidrato de sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) mucho más valiosa, han fallado constantemente en la consecución de este objetivo, las razones de este fracaso universal, se encon-

286248



trarán en las propiedades de las soluciones de sulfato de hierro y en detalles del equipo de transferencia de calor empleado por los procedimientos de cristalización usuales.

5 Un estudio de los datos y de la información procedente de la figura 1, conduce a la conclusión de que la cristalización del sulfato de hierro como sal monohidrato, necesita la transferencia de calor a soluciones saturadas de sulfato de hierro, a niveles de temperatura que deben exceder de la temperatura de 64,8°C. Sin embargo, las soluciones saturadas de sulfato de hierro a o por encima de 10 la temperatura de 64,8°C, al ser puestas en contacto con superficies a temperaturas más altas que las de la solución, precipitan cristales de sulfato de hierro monohidrato como depósitos sobre las superficies calentadas. Estos depósitos 15 son tenaces y aislantes de las propiedades físicas, y al acumularse rápidamente sobre superficies transmisoras de calor, aíslan estas superficies y evitan eficazmente que se siga transmitiendo calor a la solución.

20 Todos los procesos de cristalización usuales transmiten calor a la solución a través de superficies metálicas en contacto con la solución, y todos ellos han encontrado los problemas de transmisión de calor arriba mencionados. Como ninguno de ellos ha tenido éxito para resolver estos problemas, ninguno ha tenido éxito tampoco para 25 producir comercialmente cristales monohidratados de sulfato de hierro a partir de soluciones de sulfato de hierro. Por lo tanto cuando se dispone de tales soluciones procedentes de operaciones industriales, se emplean bien la producción de caparrosa verde comercial con un equipo de tipo 30 usual como el que se ha descrito previamente, o bien se de-

286248



sechan como desperdicios industriales.

El procedimiento de nuestra patente española número 246.571 consigue la producción de sal monohidrato de sulfato de hierro, mediante la aplicación de secado por pulverización al problema de eliminar agua desde soluciones saturadas de sulfato de hierro. Los procesos de secado por pulverización comprenden la dispersión de soluciones o suspensiones en corrientes de gases de combustión calientes, que han sido diluidos con aire, la evaporación de agua desde la pulverización mediante aplicación de calor procedente del gas, y la recogida de los sólidos procedentes de la corriente de gas resultante, como producto del proceso. El producto procedente del secado por pulverización contiene todos los componentes de la solución de alimentación excepto el agua y, cuando se emplean en la solución de alimentación soluciones saturadas filtradas de sulfato de hierro, contienen generalmente impurezas solubles tales como  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{AsSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , etc. El procedimiento de caldeo arriba indicado dará como resultado la producción de sulfato de hierro monohidrato, tanto por precipitación desde la solución, como por deshidratación de los cristales polihidratados en la suspensión.

Una característica importante de esta invención es el uso de vapor vivo como fuente de calor para elevar la temperatura de las soluciones saturadas de sulfato de hierro desde  $64,8^\circ\text{C}$  hasta temperaturas significativamente por encima de  $64,8^\circ\text{C}$ , y para precipitar cristales de sulfato de hierro monohidrato. A pesar de la dilución de la solución con el condensado, se puede utilizar vapor vivo para precipitar cristales de sulfato de hierro monohidrato desde so-



280248

luciones saturadas de sulfato de hierro a temperaturas por encima de unos 64,8°C. Además, cuando en la alimentación de este procedimiento de caldeo hay presentes cristales de sulfato de hierro polihidrato, estos cristales se convierten también en sulfato de hierro monohidrato por el procedimiento de caldeo.

El proceso de esta invención proporciona también medios para una segunda y tercera o más reutilizaciones de la fracción principal del contenido de calor del vapor que se introduce en el sistema. El contenido de calor del sistema se emplea primeramente para aumentar las temperaturas de la solución desde 64,8°C hasta temperaturas significativamente por encima de 64,8°C, se recupera en el vapor procedente del enfriamiento súbito de esta solución, y se emplea para recalentar y así evaporar agua desde las soluciones a temperaturas por debajo de 64,8°C en el equipo usual de evaporación y cristalización de efecto múltiple. Los productos principales del sistema de cristalización usual son agua y cristales polihidratados de sulfato de hierro, como condensado procedente de los recalentadores, y como una fracción pequeña del agua de enfriamiento, como se verá en el diagrama de la figura 2. Los cristales polihidratados de sulfato de hierro pueden ser separados del líquido en una centrifuga y reciclados como sólido al tanque de alimentación del sistema de cristalización de monohidrato, tal como se muestra en la figura 2, o bien pueden ser reciclados como una suspensión de cristales en solución saturada. Sin embargo, cuando hay que reciclar una suspensión de los cristales polihidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) hasta el cristalizador de monohidrato, esta suspensión debe generalmente ser trasladada primero des-

286248



de el efecto que actúa a baja temperatura (evaporación 3 en la figura 2) hasta el efecto intermedio (evaporación 2), y debe ser calentada y deshidratada parcialmente (a  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en este efecto, pudiéndose trasladar, seguidamente, al tanque de alimentación del cristalizador de monohidrato. Como alternativa adicional al esquema de circulación de la figura 2, la caparrosa ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) empleada como alimentación al sistema podría ser cargada primeramente a la evaporación 2, y calentada y parcialmente deshidratada (a  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en este recipiente, antes de ser cargada al tanque de alimentación del cristalizador de monohidrato.

El proceso de cristalización de esta invención proporciona también dos soluciones de reciclo que no están saturadas con sulfato de hierro a la temperatura de la máxima solubilidad del hierro (aproximadamente  $63,5^\circ\text{C}$ ). Estas soluciones son los filtrados procedentes de la separación de los cristales monohidrato (a  $100^\circ\text{C}$  en la figura 2) y de la separación de los cristales polihidrato  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (a  $30^\circ\text{C}$  en la figura 2). Después de enfriar o calentar respectivamente estos filtrados hasta unos  $63,5^\circ\text{C}$ , se reciclan al sistema de lixiviación del proceso de nuestra patente española nº 246.571, como disolvente de los cristales de sulfato de hierro en la suspensión de lixiviación.

En el calentamiento del refrigerante de los filtrados de reciclo arriba mencionados, se comprenden características especiales de esta invención. Por lo tanto, el filtrado procedente de la separación de los cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  puede ser empleado primeramente como un líquido de enfriamiento por contacto directo para la corriente de gas  $\text{H}_2\text{S}$  procedente del sistema de lixiviación del proceso de nuestra

286248



invención, patente española nº 246.571. Por lo tanto, esta solución condensa el vapor de agua y absorbe de la corriente de gas  $H_2S$  el calor exotérmico de las reacciones de lixiviación. La solución calentada (y ligeramente diluída) se emplea, entonces, para disolver cristales de sulfato de hierro de la suspensión de lixiviación, se filtra la suspensión a la temperatura de la máxima solubilidad del hierro y se enfria súbitamente hasta la temperatura original el filtrado saturado y calentado, empleado como alimentación para el sistema cristizador, evaporando así agua de la solución, precipitando cristales de  $FeSO_4 \cdot H_2O$ , y regenerando la solución enfriada.

El sistema de reciclo descrito arriba utiliza el calor exotérmico de las reacciones de lixiviación para evaporar agua de la solución y reduce, por lo tanto, mas las necesidades de combustible del sistema de cristalización. La solución enfriada puede emplearse también en cualquier cantidad deseada, para enfriar los gases del reactor procedentes del proceso de nuestra patente española número 246.571. En este caso, el calor absorbido por la solución dará como resultado ahorros adicionales de necesidades de combustible del proceso.

El proceso de cristalización de esta invención proporciona también medios para la eliminación separada de impurezas solubles desde el sistema y por lo tanto proporciona medios para la producción de sulfato de hierro monohidrato con gran pureza. Las impurezas solubles en la solución de alimentación se concentran mediante la eliminación separada de vapor de agua y de cristales puros de sulfato de hierro monohidrato. Una fracción de la solución residual se separa del

286248



sistema como una corriente secundaria, antes de que haya sido saturada con impurezas, para eliminar así el peligro de precipitar impurezas en los cristales producidos. La corriente secundaria (generalmente pequeña) puede ser separada de cualquiera otras varias corrientes dentro del sistema del proceso de cristalización de esta invención. Sin embargo, la corriente más conveniente en general, será frecuentemente el filtrado de recicló frío procedente de la separación de los cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Una fracción de esta corriente puede, por lo tanto, ser separada y desechada del sistema como se indica en la figura 2, o bien puede ser separada, precipitadas las impurezas, y devuelta la solución al sistema. En cualquier caso, las impurezas será eliminadas del sistema de cristalización como un producto separado del procedimiento, y el sulfato de hierro monohidrato será recuperado con gran pureza.

Si volvemos ahora al gráfico de la figura 1, encontramos que las curvas B y C ilustran el hecho de que, excepto para una estrecha región a la temperatura de la máxima solubilidad del hierro, las solubilidades de las impurezas constituidas por las sales  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{MnSO}_4$ , exceden ambas a la solubilidad del sulfato de hierro a todas las temperaturas.

El nuevo proceso de purificación, cristalización y recicló de esta invención, hace una única aplicación de las propiedades arriba indicadas del sulfato de hierro y de las impurezas constituidas por las sales solubles en el líquido de lixiviación, para conseguir mayores mejoras en la economía del proceso completo de nuestra patente española nú-

285248



mero 246.571. La Figura 2 proporciona un diagrama de flujo que ilustra una manera de practicar la invención, al mismo tiempo que ilustra tipos específicos de equipo que pueden ser empleados. Se sobreentiende que la descripción específica siguiente no limita de ningún modo la invención y que se da solamente con fines de ilustración.

En el proceso de esta invención como se expone en la Figura 2, los materiales de alimentación son:

- (a) un líquido de lixiviación "neutro" y filtrado, que tiene gran concentración de sulfato de hierro, pero que está relativamente diluido en lo que se refiere a sales impurezas, y
- (b) cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y/o  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , si se dispone de él, que pueden contener como impurezas sales solubles, pero que están esencialmente libres de sólidos filtrables.

Los materiales de alimentación arriba indicados se reúnen con cristales de reciclaje de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (cuando se dispone de ellos) y se cargan a un tanque de almacenamiento de suspensión. La suspensión de cristales y la solución, se comprimen con una bomba y se inyectan en un tanque cristalizador-deshidratador-calentador. Con el fin de calentar y de agitar la suspensión de cristales, se inyecta vapor vivo, a una temperatura y presión convenientes, en el tanque deshidratador-calentador. El calentamiento de la suspensión y el uso de vapor vivo como fuente de calor, son características importantes de esta invención y han sido explicadas con detalle en una sección anterior.

El diagrama de la Figura 2 indica que para calentar y agitar la suspensión en el tanque cristalizador-deshidra-

286248



tador-calentador, se emplea vapor vivo a 2,8 kg/cm<sup>2</sup> abs.

La principal finalidad del vapor es calentar la solución por encima de la temperatura de unos 63,5°, pudiéndose emplear vapor a cualquier temperatura y presión que sean convenientes. La solución se mantiene en el tanque cristallizador-deshidratador-calentador, hasta que ha sido deshidratado esencialmente todo el FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, y la composición de la solución está esencialmente en equilibrio con los sólidos a la temperatura existente.

La temperatura existente en el deshidratador-calentador y en el cristallizador, está indicada en el diagrama como 130°C. La temperatura particular utilizada en el deshidratador-calentador y en el cristallizador, puede ser, como es natural, más alta o más baja de 130°C, y la temperatura más ventajosa será, como es natural, la que sea más económica de utilizar con el sistema particular y equipo empleados. Generalmente, será ventajoso emplear temperaturas del orden de 130°C o más altas, ya que el calentamiento utilizando vapor vivo añade condensado o agua a la solución y, cuanto más altas sean las temperaturas, más sulfato de hierro-monohidrato precipitará. Del mismo modo que es ventajoso calentar las soluciones cuando se emplean temperaturas por debajo de unos 63,5°C, lo es también el calentar mediante medios de aplicación de calor superficial, ya que el uso de vapor a esta temperatura añadiría condensado a las soluciones y evitaría la precipitación de los sulfatos polihidratos.

La suspensión, compuesta ahora por solución saturada y cristales de FeSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, se retiran (de manera continua) del tanque cristallizador-deshidratador-calentador, y

286248



se evapora súbitamente a la presión atmosférica en el tanque evaporador nº 1 cristalizador. Este tanque es esencialmente un recipiente de retención de la alimentación para la centrífuga y funciona, por razones de conveniencia, a la presión atmosférica y a la temperatura de ebullición de la solución a la presión atmosférica.

La suspensión procedentes del tanque evaporador nº 1 cristalizador se hace circular hasta la centrífuga, donde se separan los sólidos de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como producto principal del proceso de esta invención. Los sólidos de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pueden ser lavados en la centrífuga, si se desea, pero normalmente deben ser de pureza suficiente sin necesidad de este tratamiento. El filtrado procedente de la centrífuga se recicla al evaporador-cristalizador según se necesite para diluir la alimentación de la centrífuga. El exceso de filtrado se envía a un tanque de evaporación súbita donde se enfría (desde la temperatura de ebullición atmosférica de la solución hasta  $105^\circ\text{C}$  aproximadamente) hasta una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  que se aproxima a la temperatura de la máxima solubilidad del hierro a unos  $63,5^\circ\text{C}$ .

La solución procedente del tanque de evaporación súbita a  $65^\circ\text{C}$ , puede ser empleada (a) como solución de reciclaje que es capaz de disolver más sulfato de hierro en el sistema de lixiviación del proceso de nuestra patente española número 246.571, o (b) como líquido de alimentación del evaporador nº 2 del proceso. Además, se pueden suministrar soluciones procedentes de esta fuente al sistema de lixiviación del proceso completo en cualquier cantidad necesaria, y el uso de estas soluciones como disolventes de reciclaje para sulfato de hierro adicional en la suspensión de

286248



lixiviación, da como resultado importantes ahorros en el consumo de calor para la evaporación de agua del proceso.

5 La porción de solución procedente del tanque de evaporación súbita que no se necesita para el sistema de lixivación, se emplea como líquido de alimentación para el evaporador nº 2 del proceso. El evaporador nº 2 del proceso debe funcionar a una temperatura por debajo de la temperatura a que precipitará la sal monohidrato de hierro (es decir por debajo de unos 64,8°C). En la figura 2 la temperatura conveniente de 60°C se indica como temperatura de funcionamiento del evaporador nº 2. La finalidad de este evaporador, de su bomba de circulación y de su recalentador nº 1, es calentar superficialmente la solución con vapor de calor perdido procedente del evaporador nº 1 y evaporar así el agua, concentrando las sales solubles en la solución. Aunque la evaporación del agua desde la solución se realiza generalmente en este recipiente solamente hasta el grado de precipitación incipiente de las sales de hierro, la evaporación puede ser realizada hasta cualquier grado conveniente. Si se precipitan cristales (de  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) se separan como suspensión y se trasladan a la operación de cristalización de polihidrato del proceso de esta invención.

15 El líquido de descarga (o suspensión) procedente del evaporador nº 2 (a unos 60°C) se envía al Evaporador-Cristalizador nº 3 el cual funciona a una temperatura por debajo de los 56,5°C, pero preferiblemente a la temperatura más baja que sea económico mantener con el agua de enfriamiento de que se dispone. En la Figura 2, se ha elegido la temperatura de 35°C como temperatura de funcionamiento práctica de este Evaporador-Cristalizador nº 3. La finalidad de

280248



este sistema de evaporador-cristalizador, de su bomba de  
circulación y de su Recalentador nº 2, es calentar la so-  
lución para evaporar agua adicional y para precipitar cris-  
tales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , el hidrato de sulfato ferroso estable  
5 a la temperatura de este sistema.

Se centrifuga la suspensión de cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
y solución saturada retirada del Evaporador-Cristalizador  
nº 3, y se separan de la solución cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  
se les elimina el agua, se lavan, si se desea, y se reci-  
10 clan al tanque de la suspensión. Estos cristales se unen en-  
tonces a la nueva alimentación del proceso, y se deshidra-  
ta el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y se retira del proceso como  
producto del sistema de cristalización. Una fracción prin-  
cipal del filtrado de la centrífuga se recicla al sistema  
15 constituido por la centrífuga-Cristalizador y Evaporador  
nº 3, tanto para ser desprovista de agua, como para ser  
agotado su contenido de sulfato de hierro adicional. Cuan-  
do la solución debido a este reciclado y a la eliminación de  
agua y cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , se ha convertido en concen-  
20 trada, pero antes de que se haya saturado de cualesquiera  
de las sales impurezas, se separa del sistema de esta inven-  
ción una pequeña corriente secundaria de filtrado proceden-  
te de la centrífuga. El volumen de esta corriente de solu-  
ción secundaria se regula para retirar del sistema esencial-  
25 mente todas las sales impurezas solubles que entran en el  
proceso con los materiales de alimentación.

Como se ilustra en el diagrama de la Figura 2, el va-  
por que entra en el sistema se emplea primeramente para ca-  
lentar y agitar la suspensión de alimentación y, después,  
30 se emplea para recalentar la solución en el recalentador

286248



nº 1 y, finalmente, se emplea para recalentar la solución por segunda vez en el Recalentador nº 2. Por lo tanto, el proceso de esta invención, proporcionando medios para utilizar eficazmente las unidades de calor que entran en el sistema, disminuye las necesidades del proceso en cuanto a combustible y utillaje, y hace posible, así, efectuar importantes ahorros en el coste de funcionamiento del proceso.

El proceso mejorado de esta invención proporciona también medios para la eliminación separada de impurezas solubles desde el sistema y hace posible, así, la producción de un producto de sulfato de hierro (monohidrato) que está esencialmente libre de impurezas. Si la sal monihidrato procedente del proceso mejorado de esta invención, se descompone térmicamente sin contaminación por las impurezas del combustible, se obtiene como resultado la producción de óxido de hierro en esencial químicamente puro. Una característica importante adicional de esta invención es el uso de gas  $H_2S$  limpio, reciclado desde el sistema de lixiviación y/o desde el sistema de tostación de piritas del proceso, como combustible para la descomposición térmica de la sal monohidrato de sulfato ferroso pura. El uso de este combustible exento de cenizas en contacto con la sal para da como resultado la producción, tanto de un óxido de hierro de gran pureza como de un gas procedente del sistema de descomposición por tostación del proceso, el cual se extraordinariamente rico en contenido de  $SO_2$ . Debido al gran contenido de  $SO_2$ , este gas es extraordinariamente valioso como material de alimentación para la producción de ácido sulfúrico o de azufre elemental.

286248



Una mejora adicional de esta invención con respecto al proceso de nuestra patente española 246.571, es el uso de combustibles sólidos y/o líquidos como agentes reductores para el óxido de hierro, en la sección de activación por tostación de la tostación de piritas. Se ha descubierto que cuando se mezcla carbón pulverizado y/o fuel oil con la masa calcinada caliente que entra en el tostador de activación, se convierten en gases que resultan muy eficaces como agentes reductores para el contenido de óxido de hierro de la masa calcinada. Además, la gasificación de estos combustibles es una reacción endotérmica que enfría ventajosamente los sólidos, y el gas hidrocarbonado resultante, que no está diluido con nitrógeno, da como resultado una pequeña dilución del gas producido en los hornos de piritas.

Una mejora más de esta invención con respecto al proceso de nuestra patente española número 246.571, es la adición de sulfato de hierro a la alimentación del horno de pirita, como fuente de producción de óxido de hierro. Este sulfato de hierro no ha de estar libre de impurezas y puede ser empleado en forma de solución de reciclo,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de reciclo, o  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de reciclo, o bien puede ser obtenido de fuentes exteriores al proceso de esta invención. La principal ventaja de esta mejora es que proporciona un método conveniente para controlar la temperatura del tostador de piritas. Una ventaja adicional es que a la corriente de gas se añaden unidades de  $\text{SO}_2$  procedentes de la descomposición térmica de las sales de hierro, se enriquece ésta corriente de gas con  $\text{SO}_2$  y se aumenta así el valor de este producto del proceso.

286248



El uso de sulfato de hierro como aditivo para la alimentación del horno, sitúa el óxido de hierro en los sólidos como un compuesto de hierro reducible por el hidrógeno, el cual puede ser reducido a hierro metálico y empleado para efectuar la transformación de la masa calcinada en una masa que esté activada y que sea soluble en ácido sulfúrico diluido. La conversión de sulfato de hierro en óxido de hierro es endotérmica y esta reacción enfría la masa calcinada y evita la fusión de los minerales durante la oxidación del azufre. La descomposición enriquece también el gas de horno con  $SO_2$ , y proporciona óxido de hierro en los sólidos.

La cantidad de sulfato de hierro añadida a la carga sera restringida, como es natural, de tal manera que el proceso pueda funcionar económicamente. La cantidad empleada en la práctica no será mayor de la que genera el óxido de hierro que se desea para la activación de la masa calcinada caliente. De hecho la cantidad empleada generará frecuentemente, solo una parte del óxido de hierro necesario para la activación, y el óxido de hierro restante será generado por oxidación de hierro procedente de las piritas. Generalmente, la cantidad de sulfato de hierro empleada no excederá de entre aproximadamente 10 o 12 % en peso de la alimentación de piritas al tostador de oxidación.

La conversión de  $FeSO_4 \cdot H_2O$  en hierro metálico necesita también menos aire y reduce, así, la cantidad de dilución con nitrógeno de los productos gaseosos obtenidos con ello. Se obtiene así un gas de tostador de concentración mejorada, de volumen menor y, por consiguiente,



286248

de mayor valor.

La temperatura de los cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y de la solución de alimentación de  $\text{FeSO}_4$  neutra, cargados al tanque de suspensión, no tiene una importancia particular y puede estar a cualquier nivel conveniente.

El líquido resultante procedente de la separación del  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en la centrifuga n° 1 a unos  $100^\circ\text{C}$ , es capaz de disolver más  $\text{FeSO}_4$  cuando se enfría hasta unos  $65^\circ\text{C}$ . Cualquier porción deseada de esta solución puede ser reciclada al sistema de lixiviación como disolvente para el exceso de cristales de sulfato de hierro de la suspensión de lixiviación. Esta solución de lixiviación de reciclaje puede ser reunida con las soluciones de ácido sulfúrico diluido o líquidos de ataque para efectuar la lixiviación del contenido en hierro de la masa calcinada activada. El uso de esta solución de lixiviación de reciclaje es particularmente ventajoso, ya que los materiales de desecho, tales como líquidos de ataque, de los que se dispone como alimentación al proceso en forma de líquidos de lixiviación para la masa de calcinación activada, contienen con frecuencia agua en proporciones demasiado bajas para disolver la cantidad máxima de sulfato de hierro que se genera en el sistema de lixiviación. Cuando se emplean como materiales de alimentación materiales de desecho tales como líquidos de ataque, se debe añadir agua al sistema de lixiviación para efectuar una separación eficaz del sulfato de hierro desde los componentes insolubles de la alimentación y, seguidamente, debe ser evaporada del líquido de lixiviación en el sistema de secado del proceso. Así, el agua es un componente principal de los materiales de alimentación empleados para disolver

286248



y separar el sulfato de hierro de los componentes insolubles de la alimentación. La cantidad mínima de agua que debe emplearse en el sistema de lixiviación, se determina por la solubilidad máxima de sulfato de hierro en el líquido de lixiviación. Aunque el sulfato de hierro tiene una solubilidad razonablemente alta, se necesitan en el líquido de lixiviación mas de 1,5 kilos de agua, a la temperatura de la máxima solubilidad del hierro, para disolver cada kilo de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que se obtiene como producto del proceso.

En el sistema de secado del proceso descrito en nuestra patente española número 246.571 a que se ha hecho referencia arriba, la proporción de unidades de calor consumidas por unidad de agua evaporada es relativamente elevada. Como estos requerimientos se cumplen en el proceso descrito en nuestra patente española número 246.571 mediante la combustión de combustibles comerciales en el sistema de secado, el coste de combustible es un capítulo principal en el coste total de funcionamiento del proceso. Son muy importantes para la economía del proceso, las mejoras en la eficacia del calor para la eliminación del agua y/o las disminuciones en los requerimientos de agua del sistema de lixiviación.

El reciclo de filtrado enfriado procedente de la centrifugación de la suspensión de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  desde el Evaporador nº 1 como disolvente para el exceso de hierro de que se dispone procedente de la neutralización de los líquidos de ataque con el contenido de hierro de la masa de calcinación de pirita, elimina la necesidad de añadir al sistema agua extraña y da como resultado un ahorro en los requerimientos

286248

21



de calor del sistema.

Se escogió la separación de los cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a una temperatura de unos  $105^\circ\text{C}$ , debido a que la separación puede ser realizada a la presión atmosférica a esta temperatura. Este procedimiento es conveniente y económico. Los cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pueden ser separados directamente del deshidratador-calentador a una temperatura de unos  $130^\circ\text{C}$ , empleando una centrífuga puesta a presión. Un proceso como este podría dar como resultado la recuperación de un porcentaje de cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  más elevado, y podría eliminar la necesidad del evaporador nº 1 en el sistema. Sin embargo, desde el punto de vista técnico y económico, es aconsejable separar los cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a la presión atmosférica.

Las impurezas tales como sulfato de magnesio y de manganeso contenidas en la solución de alimentación de sulfato de hierro, estarán presentes, generalmente, en una concentración considerablemente inferior a la de saturación. En tanto se mantengan estas impurezas sustancialmente por debajo de su nivel de saturación, no precipitarán en las condiciones utilizadas de acuerdo con este proceso. La acumulación de impurezas hasta un nivel que interfiera con la producción de cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sustancialmente puros, se regula mediante la eliminación desde el sistema de una solución secundaria que contiene las impurezas solubles. Como se muestra en la Figura 2, esta solución secundaria se retira desde el filtrado concentrado que resulta de centrifugar la suspensión de cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en la centrífuga nº 2. La solución resultante de la centrifugación de los cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en la centrífuga nº 2, puede



ser analizada periódicamente manteniendo las impurezas su-  
ficientemente bajas, sobre una base de gramos por litro por  
ejemplo, para asegurar que no ocurra una acumulación de las  
impurezas hasta un grado que interfiera con la producción de  
5 cristales de  $\text{FeSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sustancialmente puros. El proceso co-  
mo se describe en la Figura 2, funcionará generalmente de una  
manera continua. La solución secundaria será retirada conti-  
nuamente a una velocidad determinada por análisis del conte-  
nido de impurezas de los materiales de alimentación que están  
10 siendo tratados, así como mediante el análisis de la solu-  
ción resultante de la centrifugación de la suspensión de  
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Una vez determinada una velocidad de retirada  
de la solución secundaria, la misma velocidad de retirada  
puede continuar generalmente, durante algún tiempo. Si se  
15 encuentra por análisis que los materiales de alimentación con-  
tienen un contenido extraordinariamente alto de manganeso o  
de magnesio, se aumenta la velocidad de retirada o la canti-  
dad de solución secundaria retirada, para evitar una acumu-  
lación de impurezas en el sistema. No es crítica la canti-  
20 dad particular de impurezas que se permite que permanezca en  
el sistema, en tanto no se convierta en una concentración de  
saturación en el líquido del sistema, ni precipiten durante  
la precipitación de los cristales de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sustancialmen-  
te puros.

25 La solución secundaria puede ser desechada o tratada  
para recuperar  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  u otras sales impurezas que pue-  
dan estar presentes, si la cantidad de las sales impureza  
justifican tal recuperación. La separación y recuperación  
de las sales impureza si están presentes en cantidades su-  
30 ficientes para justificar la recuperación, se puede conse-



guir por medios conocidos para los expertos en la técnica.

Como es natural, la invención puede ser practicada de otras maneras que las expuestas en los dibujos y en los ejemplos específicos. Los ejemplos y realizaciones expuestas han sido dados únicamente a título ilustrativo, pudiendo efectuarse modificaciones y cambios en el proceso y en los aparatos descritos aquí sin apartarse de la invención. Por ejemplo, no es necesario mantener las temperaturas específicas expuestas aquí y en los dibujos, en tanto las soluciones se encuentren dentro de los márgenes a que se ha hecho referencia durante la precipitación de un compuesto específico. Esto se deduce del plano de circulación mostrado en la Figura 2, donde se precipita el  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a la temperatura conveniente de unos  $105^\circ\text{C}$ , precipitándose el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a la temperatura conveniente de  $35^\circ\text{C}$ .

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 20 de Marzo de 1962, bajo el número 181024, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1º.- Un procedimiento de separar el azufre y el hierro contenidos en mezclas de mineral de sulfuro y soluciones acuosas de ácido sulfúrico, que comprende: 1) tratar al ca-

280248



lor una mezcla de sulfuros a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión de la mezcla en presencia de hierro metálico para hacer el contenido de hierro sustancialmente reactivo por completo con ácido sulfúrico para producir sulfato de hierro y ácido sulfhídrico gaseoso; 2) hacer reaccionar la mezcla tratada de mineral de sulfuros con el contenido ácido de una solución de ácido sulfúrico para producir una suspensión que contiene ácido sulfhídrico gaseoso, sólidos que contienen las componentes insolubles de la alimentación y aquellas impurezas procedentes de la solución cuyas sales de sulfuro son insolubles en la solución en presencia de gas de ácido sulfhídrico, una solución neutra que contiene sulfato de hierro, a concentraciones menores que la saturación a 65°C, y aquellas impurezas procedentes de los materiales de alimentación que son solubles en la solución; 3) recuperar el ácido sulfhídrico gaseoso producido; 4) separar los sólidos insolubles de la solución neutra; 5) separar agua del filtrado neutro a temperaturas por debajo de 64,8°C para producir soluciones que estén sustancialmente saturadas con sulfato de hierro a unos 64,8°C; 6) calentar la solución saturada con vapor vivo desde temperaturas de unos 64,8°C hasta temperaturas sustancialmente por encima de 64,8°C para precipitar cristales de sulfato de hierro monohidrato; y 7) separar los cristales de sulfato de hierro monohidrato a una temperatura superior a unos 64,8°C.

2º.- El procedimiento del punto 1 en el cual el sulfato de hierro monohidrato se descompone en sólidos de óxido de hierro y anhídrido sulfuroso gaseoso y se recogen el óxido de hierro y el anhídrido sulfuroso gaseoso.

3º.- El procedimiento del punto 2 en el cual la sus-

283248



5  
10  
pensión, despues de que el contenido de ácido ha sido neu-  
tralizado con el contenido de hierro de la mezcla mineral  
tratada es saturado con sulfato de hierro y contiene cris-  
tales de sulfato de hierro en calidad de sólidos no disuel-  
tos, se enfría a unos 64,8°C una fracción del filtrado que  
resulta de la separación a alta temperatura de los cristales  
de sulfato de hierro monohidrato y se devuelve esta solución  
a la segunda operación de la reivindicación 1 en calidad de  
disolvente para los cristales no disueltos de sulfato de hie-  
rro.

15  
4º.- El procedimiento del punto 1 en el cual tanto el  
agua como los cristales de sulfato de hierro polihidrato se  
separan de la solución neutra filtrada por la evaporación de  
agua a temperaturas menores de unos 64,8°C.

20  
15  
5º.- El procedimiento del punto 4 en el cual la sus-  
pensión, despues de que el contenido de ácido ha sido neu-  
tralizado con el contenido de hierro de la mezcla mineral  
tratada, es saturada con sulfato de hierro y contiene cris-  
tales de sulfato de hierro en calidad de sólidos no disuel-  
tos, se devuelve a la operación segunda de la reivindicación  
primera en calidad de disolvente para los cristales no di-  
sueitos de sulfato de hierro, una fracción del filtrado pro-  
cedente de la separación de los cristales de polihidrato.

25  
6º.- El procedimiento del punto 4 en el cual las impu-  
rezas solubles que entran en el proceso con las corrientes  
de alimentación son eliminadas del proceso por eliminación  
de una pequeña fracción del filtrado procedente de la sepa-  
ración de los cristales de sulfato de hierro polihidrato.

30  
7º.- El procedimiento de producir cristales de sulfa-  
to de hierro monohidrato puro a partir de soluciones neutras



1953

clarificadas de sulfato de hierro e impurezas solubles que comprende calentar una solución concentrada de sulfato de hierro con vapor vivo a por encima de  $64,8^{\circ}\text{C}$  para precipitar cristales de sulfato de hierro monohidrato y separar los cristales de la solución en calidad de producto del procedimiento.

8º.- Un procedimiento según el punto 7 en el cual, a la solución concentrada de sulfato de hierro se le añaden cristales de sulfato de hierro polihidrato sustancialmente libres de impurezas insolubles, para producir una suspensión de alimentación, la suspensión es calentada con vapor vivo a temperaturas sustancialmente por encima de  $64,8^{\circ}\text{C}$  y en general por encima de la temperatura atmosférica de ebullición de la solución para deshidratar los cristales de polihidrato a monohidrato, los cristales de monohidrato se separan de la solución a temperaturas convenientes superiores a  $64,8^{\circ}\text{C}$  y se recuperan como producto del procedimiento.

9º.- El procedimiento del punto 7 en el cual una fracción de la solución concentrada de sulfato de hierro se enfría a temperaturas inferiores a  $60^{\circ}\text{C}$ , se evapora agua adicional y los cristales de sulfato de hierro polihidrato se separan de la solución a la temperatura mas baja y se recuperan.

10º.- El procedimiento del punto 9 en el cual las sales de impureza solubles en la solución se concentran y retiran del sistema como fracción de descarga del filtrado procedente de la separación de los cristales de polihidrato.

11º.- El procedimiento del punto 10 en el cual los cristales de polihidrato de sulfato de hierro se devuelven a la circulación de solución de alimentación de sulfato de



hierro para producir cristales monohidrato.

5  
12º.- El procedimiento del punto 11 en el cual una fracción principal del calor empleado para subir la temperatura de la solución por encima de 64,8°C se recupera en calidad de vapor y se vuelve a utilizar para evaporar agua de las soluciones a temperaturas por debajo de 64,8°C.

10  
13º.- El procedimiento del punto 1 en el cual el sulfato de hierro monohidrato se produce con gran pureza y se descompone térmicamente en contacto directo con gases calientes que resultan de la combustión de combustibles exentos de cenizas para producir óxido de hierro de gran pureza.

15  
14º.- El procedimiento del punto 13 en el cual los combustibles exentos de cenizas se seleccionan del grupo consistente esencialmente en ácido sulfhídrico y azufre elemental y el gas que resulta de la descomposición del sulfato de hierro es de elevada concentración en anhídrido sulfuroso.

20  
15º.- Un procedimiento de tratamiento preliminar para mezclas de minerales sulfurados que contienen hierro para hacer que el contenido de hierro sea reactivo sustancialmente por completo con el contenido ácido de soluciones diluidas de ácido sulfúrico, que comprende: calentar la mezcla mineral a temperaturas inferiores al punto de fusión de la  
25  
mezcla en presencia de gases oxidantes; eliminar azufre en forma de anhídrido sulfuroso gaseoso hasta que la relación de átomos del azufre combinado con hierro en los sólidos residuales del horno a átomos totales de hierro en los sólidos sea menor que la unidad y esté presente óxido de hierro en  
30  
los sólidos mezclar con los sólidos calientes combustibles

286248



5  
10  
carbonosos en cantidades suficientemente grandes para convertir el contenido de óxido de hierro de los sólidos en hierro metálico y también para producir una atmósfera de gas reductor en contacto con los sólidos; agitar la mezcla a temperaturas inferiores al punto de fusión de la mezcla en presencia de gas reductor hasta que el contenido de hierro de los sólidos resulte reactivo sustancialmente por completo con el contenido ácido de soluciones divididas de ácido sulfúrico y capaz de producir sulfato de hierro y ácido sulfhídrico gaseoso; y recoger los sólidos activados y el gas como productos del procedimiento.

15 X  
16º.- El procedimiento del punto 15 en el cual se añade sulfato de hierro a la alimentación mineral, se descompone térmicamente durante el tratamiento térmico de los minerales y proporciona tanto unidades de anhídrido sulfuroso como unidades de óxido de hierro.

20  
17º.- El procedimiento del punto 15 en el cual se emplean gases reductores calientes para calentar la mezcla mineral, el exceso de azufre se elimina en forma de ácido sulfhídrico y COS en la corriente gaseosa y se añade óxido de hierro en la cantidad requerida para dar la deseada reacción de azufre a hierro en los sólidos y se mezcla íntimamente con la mezcla mineral caliente.

25  
30  
18º.- El procedimiento del punto 15 en el cual se mezcla óxido de hierro en la relación deseada con el combustible carbonoso, la mezcla se añade a los sólidos calientes después de que se ha eliminado el exceso de azufre, se mezcla íntimamente con los sólidos calientes y se determina la relación de azufre a hierro requerida en los sólidos del horno después de adición de la mezcla de óxido de hierro y com-



286248

bustible carbonoso.

19º.- Un procedimiento de separar el azufre y el hierro contenidos en mezclas de mineral de sulfuro y soluciones acuosas de ácido sulfúrico.

5

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUN. 1963

P.A.

Alberto de Euzkadi

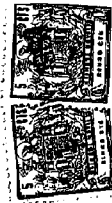
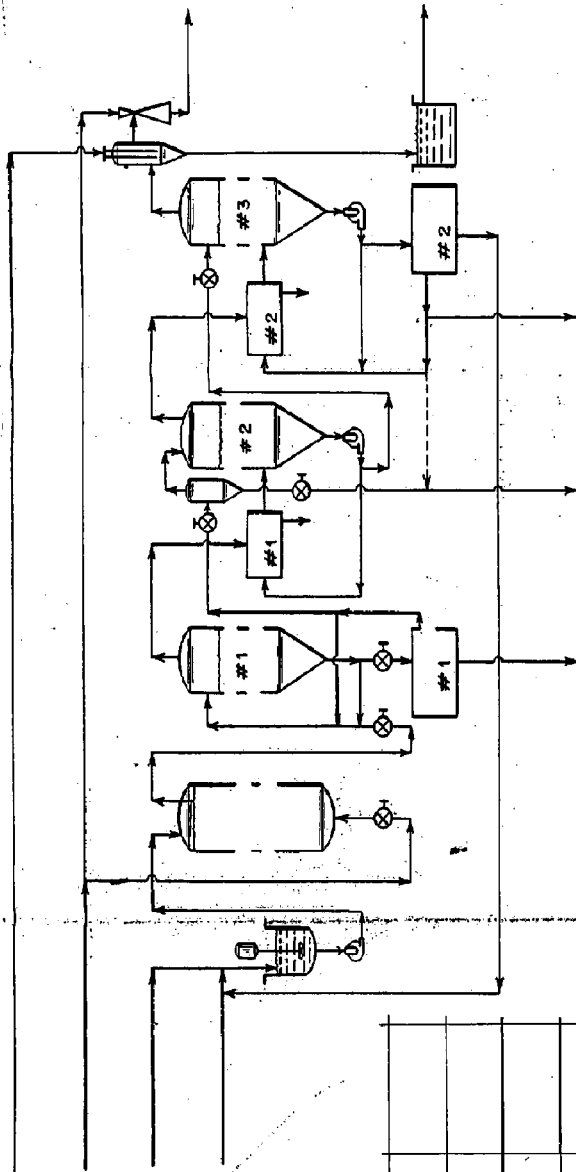
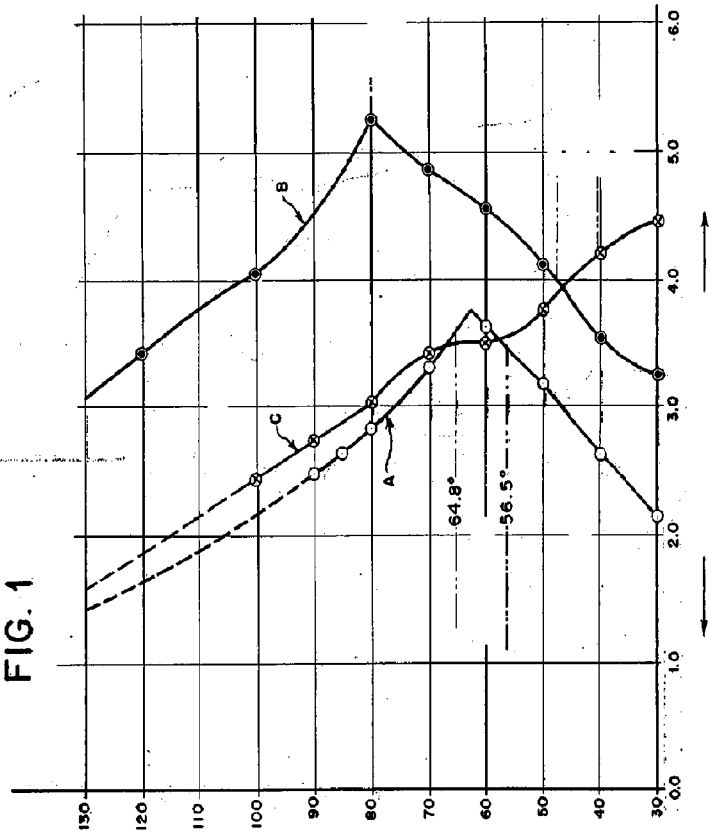


FIG. 2



2862A8

FIG. 1



○ ● ⊗

*Handwritten signature and initials*