

347059

P.- 36.927

P/1351.62

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE de INVENCION per 20 años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY,

entidad /~~de nacionalidad~~= norteamericana

con domicilio en 1515 Broad Street, Bloomfield, Nueva Jer -  
sey, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MATERIALS QUE CONTIE -  
NEN SULFURO DE HIERRO PARA LA RECUPERACION DE LOS -  
CONTENIDOS DE OXIDO DE HIERRO Y DE AZUFRE". (Clase -  
Internacional C22b).

---



Este invento se refiere en general al trata -  
miento de materiales de pirita o de pirrotita, y más par -  
ticularmente, se refiere a la recuperación de contenidos -  
de azufre elemental, óxido de hierro y de metales no fe -  
5 rreos y preciosos desde dichos materiales. El procedimien -  
to del invento está caracterizado por altos grados de re -  
cuperación, pequeña pérdida de reactivos, y condiciones -  
de trabajo razonables.

10 Los minerales de pirita o de pirrotita son -  
notoriamente difíciles de ser tratados de una manera eco -  
nómica, al menos para la recuperación completa de todos -  
los contenidos.. Su abundancia relativa hace a este pro -  
blema un problema complejo. Frecuentemente hay minerales  
15 muy complejos, y muchos contienen cantidades significa -  
tivas de zinc, plomo, cobre, plata y oro, además de azufre  
y hierro. La dispersión de estos contenidos en el mineral  
es frecuentemente tan fina que incluso una trituración has -  
ta un tamaño menor de 37 micras no es suficiente para -  
20 permitir la separación por procedimientos convencionales.  
La contaminación del contenido de hierro recuperadas con  
los materiales no ferreos excluye ordinariamente su uti -  
lización por los productores de hierro y de acero.

25 El contenido de azufre de estos minerales es -  
tá en el margen de 30 a 50%, y su recuperación es econó -  
micamente deseable. Sin embargo, la mayor parte de los -  
procedimientos empleados hasta ahora, han recuperado el -  
azufre en la forma de dióxido de azufre, que es converti -  
30 do en ácido sulfúrico. Esto es satisfactorio si el ácido-



puede ser vendido en la localidad de fabricación, pero es antieconómico si el ácido debe ser transportado por distancias apreciables. Usualmente es menos económico - que el azufre elemental.

5 Un objeto general del presente invento es el de crear un procedimiento mejorado para tratar estos materiales.

10 Un objeto adicional del invento es el de crear un procedimiento para tratar materiales del tipo de pirita, en el que esencialmente todo el azufre es - recuperado en forma elemental.

15 Otro objeto del invento es el de crear - un procedimiento para tratar materiales del tipo de - pirita en el que las cantidades valiosas de hierro son recuperadas en forma de óxido de hierro de alta cali - dad, útil en la industria del hierro y del acero.

20 Todavía otro objeto del invento es el de - crear un procedimiento para tratar materiales del tipo - de la pirita, en que las cantidades valiosas de metales - no férricos y de metales preciosos son recuperadas en una forma apropiada para las técnicas metalúrgicas convencio - nales de separación y recuperación.

25 Todavía un objeto adicional del invento - es el de crear un procedimiento para tratar materiales - del tipo de pirita que es económico.

Todavía otro objeto del invento es el de - crear un procedimiento mejorado para tratar matas de - FeS para la recuperación del contenido de hierro, en - forma de óxido, y azufre en forma elemental.

30 Todavía un objeto adicional del invento es -



el de crear un procedimiento combinado de lixiviación con ácido y en lecho fluido para recuperar todo el azufre desde materiales del tipo de la pirita.

5 Un objeto adicional del invento es el de crear un nuevo procedimiento de lecho fluido para hidrolizar cloruro de hierro.

10 Varios otros objetos y ventajas del invento resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción de varias realizaciones del mismo, y las nuevas características serán especificadas particularmente en conexión con las reivindicaciones anejas.

15 La comprensión del invento será facilitada refiriéndose a la siguiente descripción y a ejemplos específicos del mismo, tomados en unión con los dibujos anejos, en los que:

20 La figura 1 es un diagrama de flujo u organigrama esquemático y simplificado, que ilustra una realización del invento que emplea una fusión en horno convencional;

La Figura 2 es un diagrama de flujo u organigrama esquemático y simplificado que ilustra una realización del invento que emplea un reactor de lecho fluido en la primera etapa;

25 La Figura 3 es un diagrama de flujo u organigrama esquemático y simplificado, que ilustra la recuperación de azufre de acuerdo con el procedimiento de Claus, tal como se utiliza en este invento;

30 La Figura 4 es una vista en alzado en sección transversal de una torre de lixiviación que puede ser empleada en el invento; y



la figura 5 es un diagrama de flujo u organigrama esquemático y simplificado de una instalación diseñada o proyectada para tratar 385.000 toneladas por año de una mata de sulfuro de hierro, de acuerdo con el invento.

5 En esencia, el procedimiento del invento comprende una primera etapa en la que la pirita es tratada para recuperar el azufre lábil o inestable (la cual operación puede ser parte de una operación ya existente), y la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) es convertida en  $\text{FeS}$ . Seguidamente, el material es lixiviado con ácido clorhídrico bajo condiciones controladas para producir una solución de cloruro ferroso, -  
10 gas de sulfuro de hidrógeno, y un residuo insoluble que contiene esencialmente todos los contenidos de metales no ferreos y preciosos, o una porción controlada de las mismas. El sulfuro de hidrógeno es convertido en azufre elemental, el cloruro ferroso es sometido a hidrólisis bajo condiciones oxidantes con la recuperación de óxido de hierro y vapor de  $\text{HCl}$ , y el último es absorbido en  $\text{HCl}$  diluido y es reciclado a la operación de lixiviación. Este esquema de tratamiento está ilustrado en la Figura 1.

20 En una realización alternativa del invento, una porción del sulfuro de hidrógeno producido en la operación de lixiviación es quemada para proporcionar calor para la primera etapa, para expulsar el azufre lábil o inestable, y producir  $\text{SO}_2$  para un reactor de Claus. Esta realización está ilustrada en la Figura 2.

25 Esencialmente, se puede emplear en el procedimiento cualquier mineral de pirita o pirrotita, o cualquier mata de sulfuro de hierro a partir de la cual se haya expulsado el azufre lábil o inestable. Puede ser -  
30



necesaria una reducción de tamaño para asegurar la -  
reacción completa dentro de un tiempo razonable. Una  
mata granulada (con más de 90% de tamaño inferior a -  
1 mm) es satisfactoria, pero se prefiere la tritura -  
ción hasta un tamaño menor de 74 micras.

5 Tal como se ha indicado anteriormente, la -  
primera etapa del procedimiento puede ser una opera -  
ción de fusión en que el  $FeS_2$  es convertido en  $FeS$  en  
una atmósfera no oxidante con la liberación de azufre  
10 elemental en forma de vapor, que es condensado y reced -  
gido. Este es un tratamiento pirometalúrgico convencio -  
nal, y no necesita ser descrito con detalle. Esta pri -  
mera etapa puede llevarse a cabo en un horno apropia -  
do de fusión de reverbero, eléctrico, o de fusión rá -  
15 pida o repentina, a temperaturas del orden de 1205 a. -  
1427°C, o también se puede efectuar en una máquina de -  
tostación. Si se utiliza un procedimiento de fusión, -  
la mata del sulfuro es granulada preferiblemente median -  
te pulverizaciones de agua.

20 En una realización del invento, el mineral  
es alimentado en un reactor de lecho fluidificado en  
el que el aire y el sulfuro de hidrógeno son los ga -  
ses fluidificadores, y en el que se quema el  $H_2S$  para  
proporcionar el calor necesario para calentar la piri -  
ta y disociar el azufre lábil o inestable. Las tempe -  
25 raturas en el lecho fluido deberán ser de aproximada -  
mente 649 a 760°C. El  $H_2S$  también puede ser quemado -  
en una cámara de combustión separada y los gases de -  
combustión calientes pueden ser utilizados para fluidi -  
30 ficar el lecho. Esta realización tiene la ventaja de -



requerir poca cantidad de combustible extraño o exterior, tal como se requiere en los procedimientos convencionales, ya que el sulfuro de hidrógeno es un subproducto de la siguiente operación de lixiviación.

5 Como no hay licuefacción, son posibles temperaturas más bajas que en los métodos de fusión, y se reducen proporcionalmente el consumo y las pérdidas de calor. La recuperación de azufre se describe seguidamente.

10 El material que contiene FeS puede ser hecho pasar directamente a la operación de lixiviación, pero en algunos casos se puede preferir hacerlo pasar primeramente a través de una operación convencional de flotación o de separación en medios densos, para eliminar los elementos de ganga. El hecho de que esta operación sea deseable dependerá, desde luego, de la cantidad y de la naturaleza de los materiales de ganga en el mineral y de su tratamiento previo. Mientras que el material de ganga es generalmente insoluble en los ácidos, puede afectar a la velocidad de lixiviación, y la eliminación antes de la lixiviación produce un residuo de contenidos no férricos más concentrados.

15

20

La lixiviación del material se efectúa con una solución de HCl que tiene una concentración de aproximadamente 10 a 35%, preferiblemente de aproximadamente 18 a 20%. El límite superior es el máximo normalmente manipulado sin equipos puestos a presión. Un ácido demasiado débil produciría interrupciones en la lixiviación, de forma que el límite inferior es ajustado nominalmente a 10%. La concentración preferida antes indicada es la de una solución de reciclado fácil

25

30



mente obtenible.

La lixiviación se lleva a cabo a temperaturas desde la temperatura ambiente (16°C) hasta 93°C, preferiblemente aproximadamente 65°C, que aseguran una rápida reacción. A esta temperatura, es posible el trabajo cerca de la presión atmosférica ya que la presión parcial de HCl es bastante baja.

Posiblemente, el aspecto más importante del invento es la selectividad de la operación de lixiviación para el hierro. Por control apropiado del pH del líquido portador, esencialmente todos los constituyentes comunes de metales no ferreos, metales preciosos o de ganga, excepto el manganeso, permanecerán en el residuo insoluble. Afortunadamente, el manganeso es un constituyente relativamente raro de los minerales de pirita e, incluso cuando está presente, no es considerado perjudicial para el funcionamiento del procedimiento, a causa de que es una de las pocas impurezas que pueden ser toleradas por los productores de hierro y de acero.

El pH de la solución de lixiviación variará; desde luego, según avance la lixiviación, pero se prefiere tener el pH de la solución final por debajo de aproximadamente 4, y de aproximadamente 1,5. Un pH menor disminuye la selectividad para el hierro, y un pH mayor da como resultado una eliminación incompleta del hierro. No se sabe si todo el contenido no férreo permanece en forma de sólido por toda la operación de lixiviación o se solubilizan o disuelven en un momento o punto, y precipitan en otro a causa del aumento del pH. Al menos, es posible, por ejemplo, que algo de zinc y de plomo sean -





reos y metales preciosos insolubles. Una ventaja de este tipo de torre de lixiviación consiste en que el  $H_2S$  que se desprende, que sale del líquido, está bastante limpio o puro, y en realidad no necesita pasar a través de un aparato de lavado o purificación, aunque generalmente se dispondrá uno. Más importantemente, dicha torre es esencialmente autorreguladora con respecto al Ph, a causa de que siempre hay un exceso de  $FeS$  para reaccionar con el ácido residual.

La Figura 4 ilustra dicha torre de lixiviación. La torre A necesita sólo ser de construcción de acero al carbono, pero apropiadamente deberá estar revestida con material resistente a los ácidos. Se puede suministrar calor por la camisa de vapor de agua B, o se pueden emplear otros medios. La mata es alimentada en forma de un sólido granulado en la torre por C, a una velocidad suficiente para mantener a la superficie líquida cubierta con el mismo. El ácido de nueva aportación es bombeado a través de la entrada D a una presión suficiente para superar la carga hidrostática. El líquido portador y los residuos sólidos son retirados a través de la salida E en el lado de la torre opuesto a la entrada de mata C. La salida E está inclinada hacia abajo y se extiende sustancialmente por debajo de la superficie del líquido. Un desviador F está previsto también en el fondo de la torre para guiar al lodo descendente hacia la salida G. Este último accesorio está provisto con una válvula H, de forma que el lodo puede ser ocasionalmente purgado. El  $H_2S$  que se desprende es retirado por la salida I en la parte superior de la torre.



El desprendimiento o producción de gas -  
proporciona una agitación más que suficiente para lle-  
var a cabo una reacción completa durante el paso del ma-  
terial a través del reactor. Dependiendo del tamaño de -  
una instalación particular, se puede desear emplear una  
5 pluralidad de reactores.

Retirando o tomando los reaccionantes cerca  
de la parte superior de la torre, en la proximidad de la  
alimentación de nueva aportación, se ha descubierto que  
10 el control del pH resulta esencialmente automático, debi-  
do a la presencia continua de FeS no reaccionado, que  
reaccionará con el ácido remanente en esta zona. ....

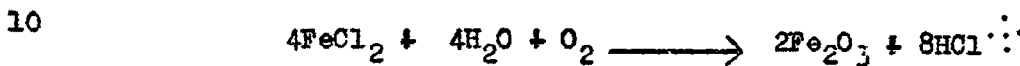
Después de la lixiviación, se deben se-  
parar el líquido portador y el residuo insoluble, y és-  
15 to se logra en equipos convencionales de espesamiento  
y filtración. La torta de filtro, que contiene metales  
no férricos y preciosos, es lavada para evitar las pér-  
didas de ácido, añadiéndose el agua de lavado al líqui-  
do portador. Si la torta de filtro ha de ser tratada lo-  
20 calmente por técnicas hidrometalúrgicas, puede ser  
hecha pasar directamente a las mismas. Si, por el con-  
trario, no ha de ser tratada localmente, o se han de  
emplear técnicas distintas de las hidrometalúrgicas, pue-  
de ser necesario un secado.

El filtrado del líquido portador está pre-  
parado o dispuesto para la hidrólisis, tal como se des-  
cribe seguidamente. Dependiendo de la manera en que se  
efectúe la hidrólisis, sin embargo, se puede desear una  
clarificación adicional. Esencialmente, se puede emplear  
30 cualquier dispositivo que proporcione buen contacto en -



5      tre gas y líquido; seguidamente se describen dos métodos. El líquido portador separado contendrá principalmente hierro ferroso, pero dependiendo del contacto con el aire, etc., durante el ulterior tratamiento una proporción secundaria puede ser oxidada al estado férrico.

La hidrólisis del cloruro ferroso en el líquido portador está de acuerdo con la siguiente ecuación.



15      Esta reacción se completará a temperaturas por encima de 204°C, pero se prefieren temperaturas dentro del margen de 260 a más de 538°C. Se puede llevar a cabo de un cierto número de modos o maneras. Un método preferido implica una evaporación preliminar de agua hasta una concentración de  $\text{FeCl}_2$  de aproximadamente 40 a 50%, seguido por hidrólisis en una torre de pulverización en la que gotas del líquido portador son hechas pasar en contracorriente o en isocorriente con relación a los gases de combustión calientes. Un segundo método preferido implica el secado por pulverización del líquido portador para producir cristales de monohidrato o anhídros, seguido por hidrólisis en el reactor de tostación, de lecho fluidificado o de otro tipo. Se observa que la cristalización en un aparato cristallizador convencional produciría cristales de multihidrato que son difíciles de manipular. Como resultado, se prefiere grandemente la cristalización en un secador por pulverización con la resultante producción de mo-

20

25

30



nohidrato o de anhidrato.

5 Cuando la hidrólisis se efectúa directamente a partir del líquido, es necesaria una evaporación prelininar para evitar grandes volúmenes de vapor de agua en los productos, que diluirían al HCl recuperado. El líquido concentrado es alimentado a una torre de pulverización, y es dividido en gotitas de tamaño controlado por utilización de un disco centrífugo, una tobera, de pulverización, o similares. La reacción de hidrólisis tiene lugar cuando estas gotas caen a través de la torre en contracorriente con una corriente ascendente de gases de combustión calientes. El único producto de reacción sólido, el  $Fe_2O_3$ , tiene generalmente un tamaño del margen de 74 a 48 micras y, dependiendo de las velocidades del gas, etc, caerá hacia el fondo de la torre o será arrastrado en la parte superior con los productos de reacción gaseosos y los gases de combustión. En la mayor parte de los casos, se recogerá óxido de hierro a partir de ambos orígenes. Los gases que salen por la parte superior son transportados a través de uno o más ciclones a alta temperatura para separar el óxido de hierro arrastrado. La recuperación total de óxido de hierro es generalmente de 98% o más. Los gases y el líquido pueden pasar también en isocorriente a través de la torre. El polvo es enfriado bien en aire bien haciéndolo caer en agua. El último método tiene la ventaja de separar automáticamente por lixiviación cualesquiera cloruros contenidos, y también descarga o suministra el polvo en una forma de suspensión para la aglomeración y sinterización. De esta manera, se evitan problemas de desprendimiento de polvo.



Tal como se ha indicado anteriormente, también es posible separar por cristalización cloruro ferroso desde el líquido portador y utilizar los cristales como material de partida para la hidrólisis. Por ejemplo, se puede utilizar en calidad de aparato hidrolizador, un aparato de tostación de múltiples pisos en forma de mufla. En este caso, la recuperación de HCl puede ser simplificada por el hecho de que éste no está diluido con otros gases de combustión. Sin embargo, dichos hornos tienen capacidad limitada, y se han experimentado perturbaciones con una reacción incompleta y con adherencia de cristales.

Un método nuevo y preferido de hidrolizar cristales de cloruro ferroso monohidratado o anhídrido implica la inyección de los mismos en un lecho fluidificado de partículas de óxido de hierro, en que el gas fluidificador es una mezcla de aire y vapor recalentado. Se ha encontrado conveniente esta combinación para la hidrólisis completa, ya que se ha determinado que altas temperaturas y/o una alta presión parcial de vapor de agua activa la reacción para que se complete. Los cristales son introducidos en un lecho fluidificado de polvo de óxido de hierro formado por hidrólisis previa. La combinación de agitación violenta, normal en un lecho fluidificado, y grandes proporciones de polvo de óxido de hierro libremente fluyente vencerá o superará cualquier tendencia de los cristales a aglomerarse; esta dispersión de los cristales de cloruro acelerará la cinética de la hidrólisis de cloruros. La presencia de polvo de óxido de hierro, aunque éste es un producto de la reacción, no retardará gravemente la reacción ya que estará en su estado normal, y tiene una acti-



vidad uniforme independientemente de la cantidad implicada.

El aire de fluidificación o fluidificador es introducido en el fondo del lecho junto con vapor de agua recalentado. De esta manera, la presión parcial de vapor de agua puede ser controlada con exactitud; la violenta agitación del lecho fluidificado asegurará la distribución uniforme de vapor de agua por todo el sistema de reacción. Similarmente, la concentración de gas de cloruro de hidrógeno puede ser controlada independientemente por la proporción de producción total de gas a velocidad de alimentación de cloruro de hierro. Se suministra calor directamente, calentando los gases y/o el vapor de agua de fluidificadores, o indirectamente, por transferencia de calor desde una camisa exterior o desde tuberías interiores. Se pueden utilizar vapor de agua a alta presión, fluidos de transferencia de calor o gases de combustión calientes. Aunque este procedimiento se puede llevar a cabo en cámaras de fluidificación cilíndricas o cuadradas, también se pueden utilizar convenientemente otras formas. Por ejemplo, se puede utilizar un reactor de dos secciones, en el que una sección contiene el lecho fluido mientras que gases residuales calientes procedentes de un horno de fusión o gases de combustión procedentes de un quemador pasan a través de una sección adyacente para suministrar calor para la reacción de hidrólisis; también se pueden utilizar para este fin reactores de forma anular o dispositivos similares. También se puede suministrar calor introduciendo carbón en forma de polvo o un material combustible similar, bien con los cristales de cloruro o separadamente. Los óxidos de carbono formados-



actúan como gases inertes y no interfieren en la recuperación de los vapores de cloruro de hidrógeno. También se pueden utilizar gases de combustión calientes, con la condición de que su contenido de vapor de agua no supere el nivel de trabajo deseado para el vapor de agua, lo que diluiría al HCl recuperado. En cualquier caso, la temperatura del lecho deberá estar dentro del margen de 260 a 482° C.

El gas de cloruro de hidrógeno, el vapor de agua y los gases inertes son retirados por la parte superior hacia una sección de recuperación. El óxido de hierro puede ser retirado del sistema de reacción o transferido a otra sección para eliminar los vestigios residuales de cloruros. La velocidad de eliminación de óxidos desde el lecho fluido es controlada para mantener un equilibrio o balance casi constante de óxido en el mismo. El enfriamiento rápido en agua separará por lixiviación los cloruros residuales, tal como se ha indicado anteriormente.

Las características principales de esta realización preferida son la utilización, como reactor, de un lecho fluido, bien de una única etapa o de múltiples etapas, y la utilización de presiones parciales de agua y temperaturas del lecho de reacción controladas y previamente determinadas. Estos factores proporcionan un control más sensible de las condiciones de reacción, ahorro de combustible y mayor libertad en la elección del tratamiento anterior a la hidrólisis.

Cualquiera que sea el tipo de hidrólisis que



se emplee, se recupera finalmente un gas que contiene vapor de HCl, y éste es purificado o lavado en contracorriente con ácido clorhídrico diluido para producir un ácido de lixiviación con una concentración de aproximadamente 18 a 20%, aunque se pueden obtener mayores concentraciones.

Ahora se dirige la atención a la parte de recuperación de azufre del procedimiento. La etapa de lixiviación produce una cantidad de H<sub>2</sub>S independiente de la manera en que se efectúe la lixiviación. Independientemente del tipo de reactor que se utiliza para la primera etapa, los productos gaseosos incluirán vapor de azufre, SO<sub>2</sub>, gases de combustión, y posiblemente H<sub>2</sub>S. El azufre elemental debe ser recuperado, y los restantes compuestos de azufre pueden ser convertidos en el mismo. Las composiciones de las corrientes combinadas que contienen azufre producidas en el presente invento son apropiadas para la recuperación por el procedimiento de Claus. En el procedimiento de Claus, se hace funcionar aproximadamente a 282°C a un convertidor catalítico, en el que tiene lugar la siguiente reacción



El catalizador es de alúmina, con soportes activadores usuales, etc. Los productos de reacción son hechos pasar a través de un condensador en el que sustancialmente la totalidad del azufre elemental es licuado y separado. La eficacia de una operación de una única etapa es de aproximadamente 75 a 80%, y puede ser aumentada por en



7  
cima de 90% con la inclusión de una o dos etapas adicionales.

5           La aplicación de este procedimiento al presente invento es evidente; cuando se efectúa una fusión-convencional, y después que se elimina el azufre elemental, los gases del horno son quemados para convertir todos los compuestos de azufre en  $SO_2$ , después de lo cual son hechos pasar a través de una caldera de calor perdido. Si hay defecto de  $SO_2$ , algo de  $H_2S$  procedente de la  
10   lixiviación puede ser quemado para proporcionarlo. El  $SO_2$  y el  $H_2S$  son hechos pasar entonces al reactor de Claus. Cuando se utiliza un lecho fluidificado para eliminar el azufre labil o inestable, se utiliza aire y algo del  $H_2S$  procedente de la lixiviación en calidad de  
15   gas fluidificador, y se produce  $SO_2$  en la reacción. Así, en cualquier caso, están disponibles  $H_2S$  y  $SO_2$ . Desde luego, los gases son primeramente lavados o purificados para eliminar el azufre elemental antes del tratamiento  
20   por el procedimiento de Claus.

          Este esquema general está ilustrado en la figura 3. Como la reacción no es completa hasta 100%, es deseable hacer funcionar al sistema con un exceso de  $H_2S$  en la alimentación, a causa de que ésto asegura una  
25   versión sustancialmente completa del  $SO_2$ . Los gases no condensados procedentes del condensador contendrán por lo tanto  $H_2S$  pero poca cantidad, si la hay, de  $SO_2$ , lo cual es deseable ya que el  $H_2S$  es mucho más fácil de recuperar que el  $SO_2$ . Dependiendo del contenido de  $H_2S$  de los  
30   gases de escape del condensador, este puede ser oxidado y



reciclado directamente, o el H<sub>2</sub>S puede ser separado inicialmente por purificación o lavado y después reciclado. Tal como se hace observar anteriormente, las proporciones de azufre recuperadas inicialmente en forma de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> variarán dependiendo del esquema empleado, y su disposición variará correspondientemente. En los dibujos están ilustrados métodos alternativos. Por ejemplo, el contenido del SO<sub>2</sub> de los gases del aparato de fusión será de aproximadamente 4 a 5%, pero desde un aparato tostador de lecho fluido los gases saldrán con aproximadamente 10 a 16% de SO<sub>2</sub>, representando este último dato una combustión estequiométrica.

La compresión del invento será facilitada haciendo referencia a los siguientes ejemplos específicos.

Ejemplo I. La factibilidad de la lixiviación con HCl y la selectividad de la misma fueron ensayadas con una muestra de una mata de FeS producida en una instalación ya existente. La mata tenía el siguiente análisis de elementos esenciales, en porcentaje en peso:

Fe	59,7
S	30,0
Zn	0,11
SiO <sub>2</sub>	1,75
Cu	0,08
Otros	8,36

El resto era esencialmente materiales de ganga y óxidos.

Muestras del material anterior fueron ensayadas en el estado recibido, y fueron trituradas a un tamaño menor de 74 micras. En cada ensayo, 40 g de mate-



rial fueron dejados caer en 200 ml. de HCl al 20%, y fueron agitados. Se efectuaron ensayos a la temperatura ambiente (24°C) y a 65°C. Los ensayos a la temperatura ambiente inicial, mostraron que la reacción era incompleta después de 60 minutos. A 65°C, la reacción se había hecho más lenta después de 10 minutos y estaba terminada después de 20 minutos. La filtración y el lavado se efectuaron utilizando procedimientos normales, la torta de filtración fué secada y pesada; y el líquido portador fué analizado. En cada uno de siete ensayos el residuo pesó aproximadamente 1 a 3 gramos, y el total de hierro en solución (lixiviada más lavada) estaba dentro del margen de 22 a 25 g. Los líquidos portadores eran todos ellos soluciones verdes transparentes de pH 1 a 1,5, y ensayos cualitativos en cuanto a zinc y cobre mostraron todos ellos resultados negativos. No se efectuó ningún esfuerzo para recuperar H<sub>2</sub>S, pero el desprendimiento del mismo era manifiesto durante los ensayos.

Ejemplo II. Se describe el funcionamiento de una instalación que trata 660.000 toneladas por año de pirita.

Esta instalación tiene un horno de fusión rápida de pirita. El concentrado de pirita húmedo es secado en un secador rotatorio y es mantenido hasta que se necesita para su utilización en una zona de almacenamiento de concentrado seco. El horno produce aproximadamente 41.400 Kg. por hora de mata. Asociados con el horno y tratando los gases del horno están una cal-



dera de calor perdido, un precipitador para la eliminación de polvo fino, y un lavador o purificador para la eliminación de azufre, un aparato oxidador para convertir a los -  
5 otros compuestos de azufre en  $SO_2$ , una segunda caldera de calor perdido, y un lavador de amoníaco.

La preparación de la mata, la lixiviación, la hidrólisis y la recuperación de óxidos y ácidos están -  
10 ilustradas esquemáticamente en la figura 5, y un resumen del flujo de material está indicado en las Tablas que si-  
guen.

En esta instalación, la mata fundida es trans-  
portada en una canaleta a un recinto protector en el que  
es puesta en contacto con chorros a alta presión de agua  
15 marina, produciendo una suspensión de mata granulada en  
agua marina. La granulación produce partículas desde 10  
micras hasta de 5 mm, pero al menos el 90%, y usualmente  
el 98%, es de tamaño inferior a 1 mm. La mata, por lo  
20 transportada sobre un tamiz 12 ajustado para dejar pasar  
material menor de 1 mm. Se añade polvo fino de reciclado  
14. Este último asciende a una cantidad de aproximadamen-  
te 4.950 kg/hora. El polvo fino procede de varios orígenes,  
de los cuales el principal es un precipitador asociado con  
25 la caldera de calor perdido en el aparato, de fusión. De-  
pendiendo del tamaño de partículas, el polvo puede pasar  
directamente a la operación de lixiviación, y en algunos  
casos puede ser deseable tratar todo el polvo fino en una  
corriente del proceso paralela pero separada. En el pre-  
30 sente caso, sin embargo, todo el polvo fino es tamizado.-  
La fracción de rechazo del tamiz 12 pasa por un canal por



gravedad 16 al triturador de mata 18. Después de triturar, esta fracción es suspendida y devuelta al tamiz 12 por la conducción 20.

5 Es deseable reemplazar el agua marina con agua de nueva aportación antes de la lixiviación, de forma que el material de tamaño inferior que pasa por el tamiz 12 sea bombeado por la conducción 22 a una pluralidad de ciclones 24 escalonados, en que el agua en exceso es separada en la parte superior y es hecha pasar al residuo o desecho. Entonces la suspensión de mata es bombeada por la conducción 26 a un espesador convencional 28 del que se retira por la conducción 30 una suspensión espesada. La corriente superior del espesador 28 es también hecha pasar al residuo o desecho (o a un estanque o depósito de sedimentación) en la conducción 32.

10

15

La suspensión es entonces lavada con agua en una unidad o instalación de lavado 34 de dos etapas, pasando la corriente superior por 36 a un estanque o depósito de sedimentación (o a los residuos), y la corriente inferior, que tiene ahora la consistencia apropiada para la lixiviación y que está libre de sales, pasa por la conducción 38 al circuito de lixiviación.

20

Se debe hacer observar que la etapa de espesamiento de la preparación de suspensión de mata puede estar acompañada por la adición de reaccionantes de flotación, agentes espumantes, acondicionadores, etc., con agitación apropiada para lograr una eliminación esencialmente completa de elementos de ganga en esta etapa.

25

30 La lixiviación se efectúa en varias etapas en -



27

40, en isocorriente con ácido añadido por 42. El sulfuro de hidrógeno procedente del compresor de la instalación de Claus es también añadido en las últimas etapas por la conducción 44, para ayudar en la agitación de la suspensión y para precipitar cualquier cantidad de metales no férricos en solución. El  $H_2S$  es retirado por la conducción 46 y, antes de ser hecho pasar a la instalación de Claus, es purificado o lavado en un aparato lavador apropiado (no mostrado).

10 El depósito de lixiviación está revestido con caucho, contiene varias etapas ajustadas para una lixivación en isocorriente, y es agitado. Es hecho funcionar preferiblemente a  $65^{\circ}C$  y a baja presión, manteniéndose la temperatura por precalentamiento del ácido con vapor de agua a baja presión en un cambiador de calor indirecto (no mostrado). La presión es controlada por la velocidad de retirada de  $H_2S$ . Con realización de la lixiviación próximamente a la presión atmosférica, algo de  $H_2S$  permanecerá disuelto en la suspensión de lixiviación y, para evitar la pérdida de  $H_2S$  y para recuperar la mayor cantidad posible del mismo, la suspensión es hecha pasar desde la etapa de lixiviación a la conducción 48 y a un separador 50 que es hecho funcionar a una presión inferior a la atmosférica, por medio de un eyector de vapor de agua (no mostrado). El  $H_2S$  desprendido (y el vapor de agua) son bombeados por la conducción 52 a la corriente principal de  $H_2S$  en la conducción 46, y son hechos pasar a un aparato lavador o purificador.

30 La suspensión sustancialmente libre de  $H_2S$



es hecha pasar por la conducción 54 a un espesador 56 -  
para la separación primaria del líquido portador desde-  
el residuo insoluble que contiene metales no férreos -  
y preciosos. La corriente superior del espesor 56 pasa  
5 directamente a los evaporadores 58 por la conducción 60,  
y el lodo extraído del fondo del espesador 56 es bombea-  
do por la conducción 62 a un filtro giratorio de tambor-  
64. La torta de filtro es lavada en el tambor y, después  
de ser separada por raspado, es transportada por 66 al -  
10 secado y al transporte ( la presente instalación no está  
equipada para la recuperación del residuo de sulfuro). El  
filtrado, incluyendo el agua de lavado, es bombeado por -  
la conducción 68 de vuelta al espesador 56.

El líquido portador es concentrado has-  
15 ta aproximadamente 46% de  $FeCl_2$  en un sistema evaporador  
de múltiple efecto 58, siendo suministrado el calor por  
vapor de agua a 3,5 kg/cm<sup>2</sup>. manométricos. Se pueden uti -  
lizar, desde luego, otros manantiales de energía, por -  
20 ejemplo combustión sumergida de un combustible, pero es-  
tá fácilmente disponible aquí vapor de agua. Durante la -  
evaporación, el líquido portador es calentado hasta apro-  
ximadamente 110°C, y es hecho pasar por la conducción 70  
al hidrolizador 72 a esta temperatura.

La hidrólisis debe llevarse a cabo bajo  
25 condiciones oxidantes para obtener  $Fe_2O_3$ . El aceite com-  
bustible 74 y el aire de combustión 76 son quemados en -  
el fondo del hidrolizador 72 para proporcionar gases de  
combustión a aproximadamente 1093°C. Se proporciona aire  
30 adicional 78 para atomizar el líquido portador en la -



parte superior de la torre. Los sólidos son retirados del fondo del hidrolizador 72 sobre un transportador vibratorio 80 y son hechos pasar a un depósito de enfriamiento rápido 82 alimentado con agua de nueva aportación 84. La fracción superior del hidrolizador 72, incluyendo gases de combustión, vapor de HCl, vapor de agua y sólidos arrastrados, es hecha pasar por la conducción 86 al ciclón de alta temperatura 88, en el que los sólidos son retirados y devueltos al depósito de enfriamiento rápido 82 por la conducción 90. La torre de hidrólisis también podría ser hecha funcionar en isocorriente, en cuyo caso todos los productos de reacción serían hechos pasar al ciclón 88.

En el depósito de enfriamiento rápido 82 se forma una suspensión de óxido de hierro en agua, y es hecha pasar por la conducción 92 a un filtro de discos 94 en el que el agua es eliminada y se recupera una torta de filtro de óxido de hierro puro. El agua es reciclada a la operación de lavado de mata y el óxido es transformado en nódulos duros por medios convencionales (mezclado con un aglutinante, aglomeración, sinterización, etc).

Los gases libres de sólidos procedentes del ciclón 88 son hechos pasar por la conducción 96 al aparato absorbedor de HCl 98, que es alimentado con agua de nueva aportación 100. Un refrigerador de HCl 102 enfría al HCl retirado, una porción del cual es reciclada por la conducción 104. El gas HCl es realmente absorbido en HCl diluido, de acuerdo con la práctica convencional. La corriente inferior neta o total es hecha pasar al almacena-



miento para ser utilizada de nuevo en la operación de -  
lixiviación. Los gases lavados son evacuados a la atmós-  
fera.

Se indica seguidamente un resumer en forma  
de tabla de los flujos de los principales corrientes del  
procedimiento, referidos a la Figura 5. Cuando son impor-  
tantes, también se dan las temperaturas de trabajo.

<u>Conducción o unidad del procedimiento.</u>		<u>Constituyente</u>	<u>Kg/hora</u>	<u>°C</u>
10	20	Sólidos	46.494	90
		agua	1.214.652	
15	38	FeS	33.594	90
		FeO	4.830	
		CaO, SiO <sub>2</sub> ,		
		etc.	1.974	
20	54	PbS, ZnS, CuS, Au, Ag	3.845	66
		H <sub>2</sub> O	46.494	
		FeCl <sub>2</sub>	60.233	
		H <sub>2</sub> O	186.323	
25	70	CaO, SiO <sub>2</sub> , etc.	1.974	110
		PbS, ZnS, etc.	3.845	
		HCl	4,5	
30	80 + 90	FeCl <sub>2</sub>	60.143	700
		H <sub>2</sub> O	135.209	
		PbS, ZnS, etc.	4,5	
		CaO, SiO <sub>2</sub> , etc.	0,9	
22.1.68.-	96	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.636	250
		FeCl <sub>2</sub>	354	
		CaO, SiO <sub>2</sub> , etc.	0,9	
		N <sub>2</sub>	92.735	
		CO <sub>2</sub>	23.365	
		SO <sub>2</sub>	432	
		H <sub>2</sub> O	89.750	
		HCl	34.628	



Ejemplo III.- Se determinó la factibilidad de -  
tostar pirita en un lecho fluidificado en una atmósfera-  
inerte.

5 La pirita utilizada tenía el siguiente aná-  
lisis de elementos esenciales.

Fe	41,5%
S	33,9%
Zn	1,15%
Pb	0,24%

10 La pirita fué triturada hasta un tamaño menor de 149 mi -  
cras y fué tostada en un lecho fluidificado durante 30 -  
minutos a aproximadamente 700°C. La pirita tostada tenía  
el siguiente análisis:

15 Fe	52,7%
S	33,6%
Zn	1,38%
Pb	0,38%

20 Entonces, el material tostado fué lixiviado con el equi -  
valente estequiométrico de HCl al 20% a 65°C. durante 60-  
minutos. El residuo de lixiviación fué analizado, y se en-  
contró que contenía 2,44% de Fe, 35,5% de S y 2,9% de Zn,  
indicando una extracción de hierro (en forma de  $FeCl_2$ ) de  
99,3%.

25 Se pueden efectuar por parte de los téc -  
nicos en la materia dentro del principio y alcance del -  
invento, tal como se define en las siguientes reivindi -  
caciones, diversos cambios en los detalles, operaciones,  
materiales y disposiciones de partes, que se han descri-  
to e ilustrado aquí, con el fin de explicar la naturale-  
za del invento.

30



Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 6 de Diciembre de 1.966, bajo el núm. 599.626, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

#### 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:

10

1). Un procedimiento para tratar materiales que contienen sulfuro de hierro para la recuperación de los contenidos de óxido de hierro y de azufre, caracterizado por la combinación de: lixiviar dicho material con una solución al 10 al 35% de ácido clorhídrico a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 16 a 93°C, con lo que se forma un líquido portador que contiene  $FeCl_2$ , y se desprende sulfuro de hidrógeno gaseoso; separar el líquido portador del residuo insoluble; hidrolizar el líquido portador a temperaturas elevadas en una atmósfera oxidante para formar óxido de hierro sólido, vapor de HCl y vapor de agua; separar dicho óxido sólido de dichos vapores; y recuperar dicho HCl para su nueva utilización en dicha operación de lixiviación.

15

20

25

2). El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado adicionalmente por que el pH de dicho líquido

30



do portador está entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4.

3). El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado adicionalmente por que la temperatura de dicha operación de lixiviación es de aproximadamente 65°C.

4). El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado adicionalmente por quemar una porción de dicho sulfuro de hidrógeno en aire para producir dióxido de azufre, y hacer reaccionar dicho dióxido de azufre con el sulfuro de hidrógeno remanente en presencia de un catalizador, para producir azufre elemental.

5). El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado adicionalmente por que dicha hidrólisis comprende: evaporar dicho líquido portador hasta una concentración de  $FeCl_2$  de aproximadamente 40 a 50% en peso; y pulverizar el líquido concentrado en contacto con gases de combustión calientes a temperaturas por encima de 260°C para formar de esta manera óxido de hierro y vapor de HCl.

6). El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado adicionalmente por que dicha hidrólisis comprende: cristalizar cloruro de hierro monohidratado o anhidro desde dicho líquido portador; hacer pasar dichos cristales de cloruro de hierro a un lecho fluidificado de partículas de óxido de hierro; siendo fluidificado dicho lecho por una mezcla de aire y vapor de agua recalentado, con lo que se forma óxido de



hierro; y retirar dichos vapores por la parte superior -  
de dicho lecho.

7). El procedimiento de la reivindicación  
6, caracterizado además por que dicho lecho es manteni -  
5 do a una temperatura en el margen de 260 a 538 2C.

8). El procedimiento de las reivindicacio -  
nes 6 ó 7, caracterizado adicionalmente por que se reti -  
ran partículas de óxido de hierro desde dicho lecho a una  
velocidad suficiente para mantener un balance sustancial-  
10 mente constante del mismo en dicho lecho.

9). El procedimiento de una cualquiera de -  
las precedentes reivindicaciones, caracterizado adicional-  
mente por calentar un mineral o concentrado pirítico en una  
atmósfera no oxidante para volatilizar el azufre lábil o -  
15 inestable antes del tratamiento en dicha etapa de lixivia-  
ción.

10). El procedimiento de la reivindicación  
9, en que dicho calentamiento se efectúa en un horno de -  
20 fusión, y caracterizado adicionalmente por lavar los ga -  
ses salientes del mismo y recuperar azufre elemental.

11). El procedimiento de la reivindicación -  
10, caracterizado adicionalmente por oxidar los compues -  
tos que contienen azufre en dichos gases salientes para -  
25 convertir en dióxido de azufre a los compuestos, que son -  
distintos del dióxido de azufre.

12). El procedimiento de una cualquiera de -  
las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado adicionalmente  
por que el calor para dicho calentamiento es proporcionado  
30 por combustión de sulfuro de hidrógeno procedente de dicha  
operación de lixiviación en aire.



13). El procedimiento de la reivindicación -  
9, caracterizado adicionalmente por que dicha etapa de -  
calentamiento inicial se efectúa en un lecho fluidifica -  
do de dicho material.

5 14). El procedimiento de la reivindicación  
13, caracterizado adicionalmente por lavar el fluido sa -  
liente gaseoso de dicho lecho fluidificado para eliminar  
azufre elemental desde el mismo; hacer reaccionar dióxido  
de azufre en dicho fluido saliente con cantidades -  
10 adicionales de gas de sulfuro de hidrógeno a una tempe -  
ratura elevada y en presencia de un catalizador para -  
producir azufre elemental adicional; y recuperar dicho -  
azufre elemental adicional.

15 15). El procedimiento de las reivindicacio -  
nes 13 ó 14, caracterizado adicionalmente por que el gas -  
fluidificador para dicho lecho comprende una mezcla de -  
aire y gas de sulfuro de hidrógeno, estando controladas -  
las proporciones de dicha mezcla para producir, por com -  
bustión, una temperatura en dicho lecho de aproximadamen -  
te 649 a 760°C.

20 16). El procedimiento de la reivindicación -  
15, caracterizado adicionalmente por que dicha mezcla es  
quemada en dicho lecho.

25 17). El procedimiento de la reivindicación -  
15, caracterizado adicionalmente por que la mezcla es -  
quemada antes de la inyección en dicho lecho.

30 18). El procedimiento de una cualquiera de -  
las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado adicionalmente  
por recuperar dicho HCl desde dichos vapores por enfria -  
miento y absorción en HCl diluido.



19). El procedimiento de la reivindicación 1, -  
en que dicho material también contiene cobre y plomo y/o  
zinc, y caracterizado adicionalmente por que el pH del -  
líquido portador es inferior a aproximadamente 1, con lo  
5 que dichos contenidos de plomo y/o de zinc son disueltos  
en el mismo, y aumentar el pH del líquido portador hasta  
aproximadamente 4 a 4,5 después de la separación de dicho  
residuo, con lo que se precipitan dichos contenidos de -  
plomo y/o de zinc, y separar el precipitado así formado -  
10 desde dicho líquido portador.

20). Un procedimiento para tratar materiales que  
contienen sulfuro de hierro para la recuperación de los -  
contenidos de óxido de hierro y de azufre.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, representado en dibujos que se acompañan, y con -  
los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escri-  
tas a máquina por una sola de sus caras.

20

Madrid, 27 de 1930

P.A.

*[Handwritten signature]*  
Alfonso de Echevarría

25



Fig. 1

- a. Pirita.
- b. Fusión.
- c. Mata de FeS.
- d. Azufre.
- e. Lixiviación.
- f. Residuo MeS, etc.
- g. Solución de FeCl<sub>2</sub>
- h. H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> para recuperación de S.
- i. Aire H<sub>2</sub>O
- j. Hidrólisis.
- k. Aparato de absorción.

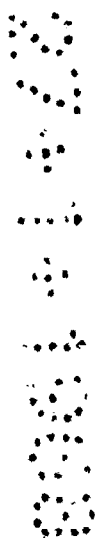


Fig. 2.

- l. Pirita.
- m. Molienda.
- n. Beneficio.
- o. Ganga.
- p. Sublimación de lecho fluido.
- q. FeS, No-ferrosos, ganga.
- r. Gases.
- s. Concentración.
- t. Ganga.
- u. Lavador.
- v. Azufre.
- w. Gases.
- x. Lixiviación.
- y. Reactor Claus.
- z. Filtrado.



- a<sub>1</sub>. Azufre.
- b<sub>1</sub>. Gases.
- c<sub>1</sub>. Residuo, MeS, etc.
- d<sub>1</sub>. Solución de FeCl<sub>2</sub>.
- e<sub>1</sub>. Azufre para el mercado.
- f<sub>1</sub>. Recuperador de H<sub>2</sub>S o incinerador
- g<sub>1</sub>. Hidrólisis.
- h<sub>1</sub>. Aire.
- i<sub>1</sub>. ClH gaseoso.
- j<sub>1</sub>. Ahilado.
- k<sub>1</sub>. Absorción.

Fig. 3.

- l<sub>1</sub>. Corriente que lleva SH<sub>2</sub>.
- m<sub>1</sub>. Aire.
- n<sub>1</sub>. Reactor de lecho fluido o caldera de recuperación del calor perdido.
- o<sub>1</sub>. Gases del horno.
- p<sub>1</sub>. Lavador de azufre.
- q<sub>1</sub>. Convertidor.
- r<sub>1</sub>. Vapor de agua.
- s<sub>1</sub>. Condensador.
- t<sub>1</sub>. Recuperación de SH<sub>2</sub>.
- u<sub>1</sub>. Pozo de azufre.
- v<sub>1</sub>. Lavador.
- w<sub>1</sub>. Apilado.

<sup>2</sup>  
Fig. 4.

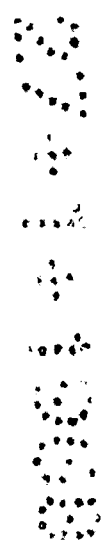
- x<sub>1</sub>. Mata.
- y<sub>1</sub>. Vapor de agua.
- z<sub>1</sub>. Líquido impregnante y metales preciosos no ferrosos.



- a<sub>2</sub>. Acido.
- b<sub>2</sub>. Producto condensado.
- c<sub>2</sub>. Limpieza.

Figura 5.

- d<sub>2</sub>. Lechada de mata.
- e<sub>2</sub>. Polvo
- f<sub>2</sub>. Tamiz.
- g<sub>2</sub>. Trituración.
- h<sub>2</sub>. Clasificador de aire seco.
- i<sub>2</sub>. Material de desecho.
- j<sub>2</sub>. Espesamiento de mata.
- k<sub>2</sub>. Material de desecho.
- l<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O fresca.
- m<sub>2</sub>. Lavado.
- n<sub>2</sub>. Al decantador.
- o<sub>2</sub>. Lixiviación de etapas múltiples.
- p<sub>2</sub>. Separador.
- q<sub>2</sub>. Espesador.
- r<sub>2</sub>. Filtro.
- s<sub>2</sub>. Residuo no ferroso.
- t<sub>2</sub>. Vapor de agua o combustible.
- u<sub>2</sub>. Evaporador de efectos múltiples.
- v<sub>2</sub>. Aparato de hidrólisis.
- x<sub>2</sub>. Aire.
- x<sub>2</sub>. Combustible.
- y<sub>2</sub>. Clasificador.
- z<sub>2</sub>. Recipiente de enfriamiento.
- a<sub>3</sub>. Filbro.



27



- b<sub>3</sub>. Oxido de hierro.
- c<sub>3</sub>. Aparato de absorción de ClH.
- d<sub>3</sub>. Salida de aire.
- e<sub>3</sub>. ClH a la conducción 42.





347959



Fig. 3.

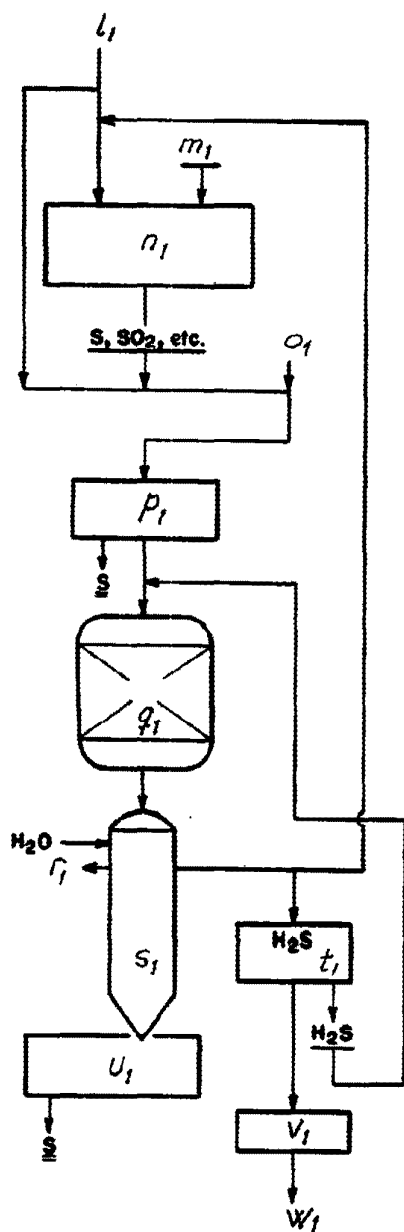
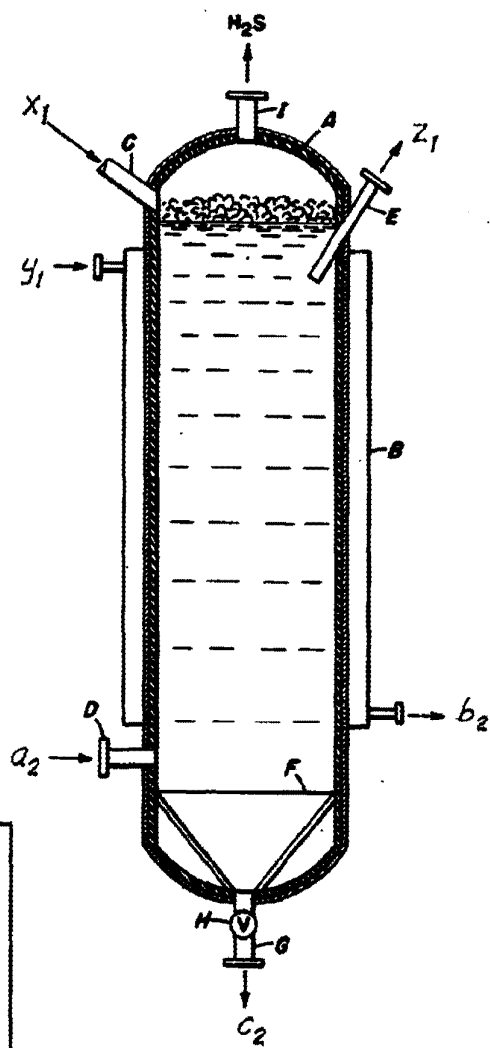


Fig. 4.



*Handwritten signature or initials.*

347959

27

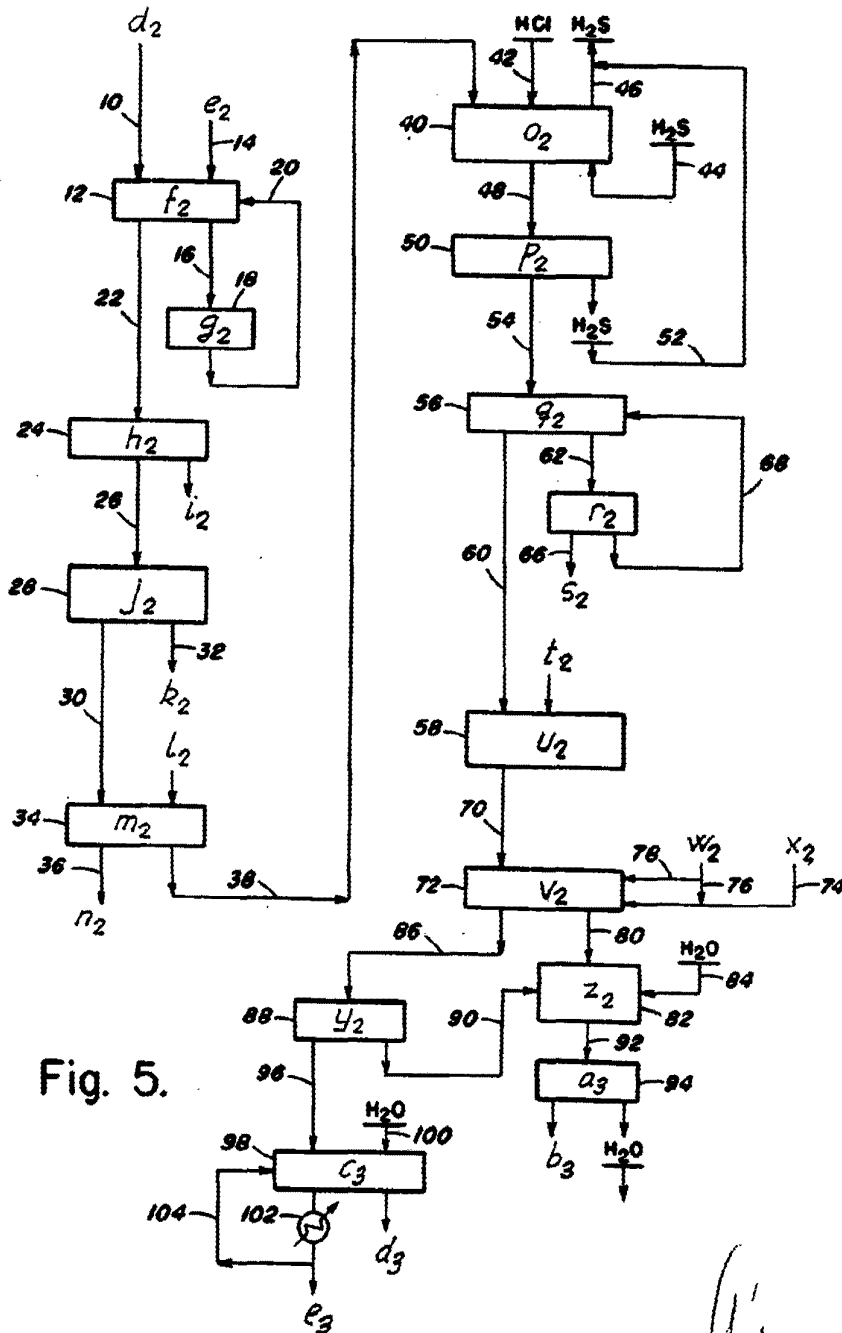


Fig. 5.

*Handwritten signature or initials.*