

357528

PATENTE DE INVENCION

SG. 197



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO HIDROTERMICO PARA LA OBTENCION DE
AZUFRE Y HIERRO A PARTIR DE SULFUROS DE HIERRO"

- - - - -

Solicitante:

SHERRITT GORDON MINES LIMITED; entidad canadiense,
residente en 25 King Street West, TORONTO, ONTARIO,
Canada.

- - - - -

Esta invención se relaciona con el trata-
miento de sulfuros de hierro para la recuperación de
azufre y hierro. Más particularmente, se relaciona
con un método hidrometalúrgico perfeccionado para el
5. tratamiento de sulfuros minerales piríticos y pirro



títicos para producir azufre y hierro elementales y, cuando el material contiene impurezas no ferrosas, recuperar éstas como subproductos separados.

Aunque existe una demanda mundial cada vez

5. mayor de hierro y azufre, solo una proporción muy pequeña de esta demanda está siendo satisfecha con hierro y azufre producidos a partir de minerales de sulfuro de hierro. Por ejemplo, en Canadá, en 1966, menos del 1% del mineral, de hierro total tratado era de pirita y pirrotita y ello a pesar de una gran abundancia de estos minerales sulfuros en Canadá. Es to indica una gran necesidad de procedimientos económicamente interesantes para el tratamiento universal de minerales de hierros sulfúricos.

10. 15. Los procedimientos actualmente en uso comercial para tratar sulfuros de hierro implican generalmente el tueste en aire para extraer el azufre. El producto de óxido de hierro se usa para la producción de hierro y acero si satisface las especificaciones sobre pureza y el dióxido de azufre se usa para la producción de ácido sulfúrico. En un procedimiento de tueste en uso comercial, se tuesta por completo pirrotita que contiene impurezas no ferrosas, reduciéndose preferentemente el cobre, níquel, y cobalto a la forma metálica y extrayéndose mediante lixiviado con solución de carbonato amónico. El residuo de lixiviado (magnetita) se usa como mineral de hierro.

20. 25. Otro procedimiento comercial implica la fusión instantánea de pirita a 1200^oC aproximadamente

- 30.



te. El producto, metal de hierro líquido, es granulado y subsiguientemente tostado para convertirlo en óxido de hierro y dióxido de azufre. Se obtiene una recuperación del 99% aproximadamente de azufre, parcialmente como azufre elemental y parcialmente como dióxido de azufre.

Un inconveniente de los procedimientos del arte anterior es la de que la totalidad o una parte sustancial del contenido en azufre del material de sulfuro de hierro tratado es recuperada como dióxido de azufre y en ausencia de un mercado para el ácido sulfúrico, su colocación puede constituir un problema. La conversión del dióxido de azufre en azufre elemental, que es más fácilmente comerciable, es generalmente antieconómica. Otro inconveniente presentado con frecuencia es la de que las impurezas de los sulfuros de hierro no permiten la producción económica de un mineral de hierro que satisfaga las especificaciones establecidas por los usuarios del hierro y el acero.

Los problemas de estos procedimientos del arte anterior han sido vencidos, en cierta medida, por procedimientos hidrometalúrgicos recientemente creados para producir azufre a partir de sulfuros minerales pirrotíticos. En uno de tales procedimientos, descrito en la patente estadounidense nº 3.034.864, se suspende con agua un mineral o concentrado de sulfuro pirrotítico finamente dividido, en una solución acuosa de sulfato ácido. La suspensión se raciona luego con un gas oxidante que contiene



- oxígeno libre, a una temperatura del orden de 90 a 140°C aproximadamente, y bajo una presión parcial de oxígeno superior a 1.75 kg/cm² aproximadamente. El tratamiento se continúa hasta que el azufre presente en los sulfuros minerales es oxidado a su forma elemental. El azufre elemental resultante se separa luego de la fracción de sólidos de la suspensión. Cuando los sulfuros pirrotíticos contienen valores metálicos no ferrosos, tales como cobre, níquel, cobalto y cinc, éstos pueden extraerse mediante disolución en la solución como sulfatos metálicos y/o pueden recuperarse como un concentrado de sulfuro asociado al producto de azufre elemental (veáanse por ejemplo, las patentes estadounidenses Nos. 2,898.196 y 2.898.197).

- Un serio inconveniente de estos procedimientos hidrometalúrgicos conocidos, es la dificultad de separar la fracción de hierro oxidada de los otros constituyentes presentes en la suspensión final de oxidación. Los compuestos de hierro oxidados, incluyendo al óxido férrico hidratado, producidos en la reacción de oxidación acuosa, presentan la forma de un lodo extremadamente fino. La separación de este material de la solución y de otros sólidos no sulfúricos presentes en el residuo, tales como sílice, metales preciosos y sulfatos insolubles, tales como SO₄Pb, presenta serios problemas técnicos que hasta ahora no han sido satisfactoriamente resueltos.

- La presente invención proporciona un sencillo método que vence estos problemas y que puede



emplearse convenientemente de modo conjunto con los procedimientos de oxidación acuosa conocidos para tratar eficaz y económicamente una amplia gama de minerales y concentrados de hierros sulfúricos, independientemente de sus contenidos en impurezas, para la recuperación separada de azufre y hierro. El método permite también la recuperación de impurezas no ferrosas, tales como cobre, cinc, níquel, cobalto y metales preciosos como subproductos valiosos, cuando éstos se encuentran presentes en el material inicial.

El método de la invención constituye una mejora en el conocido método de oxidación acuosa de tratar sulfuros de hierro para producir azufre elemental, en el que se pone en contacto una suspensión acuosa de sulfuros minerales pirrotíticos finamente divididos, a una temperatura inferior a unos 120°C , con un gas que contenga oxígeno libre, para convertir los valores de hierro presentes en los sulfuros en compuestos oxidados, con simultánea conversión del azufre, en forma de sulfuro asociado a los valores de hierro, en azufre elemental. La mejora implica la sujeción de una suspensión de la operación de oxidación acuosa a una operación de disolución de hierro en la que dicha suspensión reacciona bajo condiciones no oxidantes con ácido sulfúrico y dióxido de azufre para disolver compuestos de hierro oxidados contenidos en dicha suspensión, la separación de la solución con valores de hierro disueltos del residuo sin disolver, el calentamiento de la so



2 FEB 1909

lución bajo condiciones oxidantes para hidrolizar y precipitar el hierro disuelto de la solución como sulfato básico de hierro, la recuperación del precipitado de sulfato básico de hierro, tal como por filtración, y el tratamiento del mismo para recuperar el hierro producto.

Este método permite la separación efectiva de los compuestos de hierro oxidados respecto a los otros materiales insolubles, incluyendo ganga, azufre, sulfuros sin oxidar y, si se encuentran presentes en el material inicial, plomo y metales preciosos. El hierro se recupera de la solución como compuesto de sulfato básico de hierro cristalino, que es fácilmente separado de la solución mediante procedimientos convencionales de separación de líquidos y sólidos, tales como filtración o centrifugación. Cuando se desee un producto de hierro de elevada pureza, se recuperan separadamente cualesquiera impurezas no ferrosas, tales como cobre, cinc, níquel y cobalto, presentes en los sulfuros pirrotíticos, como subproductos, mediante precipitación de la solución antes de la operación de hidrólisis del hierro. El sulfato básico de hierro puede convertirse en hierro esponjoso o polvo de hierro puro por métodos convencionales.

El término "sulfuros minerales pirrotíticos", tal como aquí se usa, se refiere a los sulfuros que contienen hierro y en los que la relación molar entre azufre y hierro es inferior a 1,5 aproximadamente. Esto incluye a la pirrotita de forma-



- ción natural, a la que generalmente se da la fórmula S_xFe , en la que $x = 1-1,5$, así como la denominada pirrotita artificial, que se produce por descomposición térmica de la pirita (S_2Fe). Un objeto
5. principal de la invención es el de producir azufre y hierro elementales a partir de sulfuros minerales pirrotíticos. Por consiguiente, los sulfuros pueden estar desprovistos de metales no ferrosos económicamente recuperables. Por otra parte, como el método
10. de la invención permite una eficaz recuperación de impurezas no ferrosas como subproductos, el sulfuro pirrotítico puede contener impurezas no ferrosas, tales como cobre, cinc, oro, plata, miembros del grupo del platino y cobalto, níquel, cadmio y plomo.
15. El método de la invención se describe seguidamente con detalle, haciendo referencia al dibujo adjunto, que es un esquema de flujo simplificado, que muestra las operaciones principales en un procedimiento global de tratamiento de piritas, que incorpora el método perfeccionado de la invención. Se comprenderá que ésta se describe aquí a efectos ilustrativos exclusivamente y que su aplicación no se restringe a este procedimiento operativo particular y material.
20. En el procedimiento global ilustrado, el material de alimentación es pirita que contiene impurezas no ferrosas entre las que figuran cobre, cinc, níquel, cobalto y metales preciosos. La pirita se somete primeramente a una operación de descomposición térmica 10 para separar el azufre inesta-
- 25.
- 30.



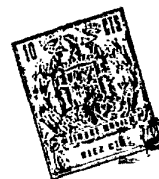
- ble y producir una pirrotita artificial susceptible de oxidación acuosa directa como se describe más adelante. En esta operación, ha de separarse suficiente azufre de la pirita para disminuir la relación molar entre azufre y hierro de la misma por debajo de 1,5 y preferiblemente a un valor comprendido entre 1,3 y 1,0. El tratamiento térmico puede realizarse con aparatos convencionales de acuerdo con métodos conocidos. Un procedimiento preferido es el de tostar la pirita, después de triturarla sustancialmente a un 80 % de menos 200 mallas en una criba Tyler standard, en un horno giratorio, a una temperatura del orden de 650 a 820°C aproximadamente. El calentamiento se efectúa quemando gas natural que fluye a través del horno a contracorriente con los sólidos. El tueste se continúa hasta separar del 40 al 45 % del contenido en azufre de la pirita. Este azufre, que se encuentra en forma elemental en una proporción del 85 al 100 %, dependiendo de las condiciones del proceso, se recupera por métodos convencionales y constituye el primer producto de azufre elemental del procedimiento global. El grueso del arsénico y selenio se separa de la alimentación en la operación de tostación; así, el producto de azufre elemental de aquél estará normalmente contaminado con arsénico y/o selenio, cuando estos elementos se encuentran presentes en la pirita. Estos contaminadores pueden separarse por procedimientos conocidos, tales como mediante tratamiento con cal, para producir un material de azufre elemental
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



tal de elevada pureza.

- La pirrotita artificial (relación molar S/Fe de 1,0 a 1,5) de la operación 10 de descomposición térmica se trata en la operación de oxidación acuosa 11 para oxidar los sulfuros de hierro con una conversión simultánea del azufre en forma de sulfuro asociado a los sulfuros de hierro, en azufre elemental. Este procedimiento se conoce en el arte y se describe con detalle, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 3.034.864. El material pirrotítico se suspende en una solución acuosa de sulfato ácido. Se proporciona aproximadamente de 15 a 20 g. p.l. de ácido sulfúrico para iniciar la reacción de oxidación y suministrar las necesidades ácidas del sulfato soluble, formando impurezas no ferrosas, tales como Cu, Ni, Co y Zn. Una vez en marcha la reacción, se regenera suficiente ácido para sostenerla. El único ácido adicional necesario es el requerido para compensar las pérdidas mecánicas y pérdidas en sulfato insoluble formadores de impurezas tales como plomo.

- En el procedimiento ilustrado en el dibujo, la operación de oxidación se realiza preferiblemente en un autoclave equipado con agitador, a una temperatura inferior al punto de fusión del azufre, preferiblemente entre 100 y 110°C, y bajo una presión parcial de oxígeno superior a 3,5 kg/cm² aproximadamente, y preferiblemente de 7,0 a 9,1 kg/cm². A diferencia del procedimiento de la patente estadounidense nº 3.034.864, la temperatura no se eleva



preferiblemente por encima del punto de fusión del azufre durante ninguna etapa de la reacción de oxidación, pues es deseable evitar la oclusión de los sulfuros por el azufre fundido, a fin de obtener una

5. oxidación óptima de sulfuros metálicos ferrosos y no ferrosos.

El producto final de la operación de oxidación acuosa 11 es una suspensión constituida por una solución de sulfato ácido débil que contiene ma

10. tales no ferrosos disueltos y una pequeña cantidad de hierro férrico y ferroso y una fracción de sólidos que contiene azufre elemental, compuestos de hierro oxidados, incluyendo óxido férrico hidratado y sulfato básico férrico, sulfuros sin reaccionar, ma
15. teriales de ganga y, en ciertos casos, otros materiales insolubles, tales como metales preciosos y plomo (como SO_4Pb).

De acuerdo con una versión preferida de la presente invención, se recuperan hierro, azufre elemental e impurezas no ferrosas de esta suspensión mediante la secuencia de operaciones mostrada en el dibujo, siguiente a la operación de oxidación acuosa e identificada dicha secuencia por los números 12 a

20. 22.
25. En la operación 12 de disolución del hierro, la suspensión de la operación de oxidación 11 se diluye preferiblemente primero con agua en la medida requerida para ajustar el contenido de sólidos en el
30. 30 al 40 % aproximadamente. Esta suspensión reacciona bajo condiciones no oxidantes con dióxido de azu



- fre y ácido sulfúrico para convertir los compuestos de hierro oxidados, presentes en la suspensión, en sulfatos, y disolverlos en la solución. Han de añadirse SO_2 y SO_4H_2 en una proporción suficiente para proporcionar el azufre requerido para esta conversión. Las proporciones precisas de SO_2 y SO_4H_2 no son críticas para la operabilidad general de la operación de disolución del hierro. Sin embargo, para la obtención de resultados óptimos, deberán controlarse las proporciones relativas de SO_2 y SO_4H_2 para efectuar la conversión de sustancialmente todos los valores de hierro oxidados presentes en la suspensión en sulfato ferroso, que es altamente soluble en la solución. Para tal fin, ha de añadirse dióxido de azufre en una proporción suficiente para reducir sustancialmente todo el hierro trivalente presente en la suspensión al estado divalente, así como SO_4H_2 en una proporción suficiente para restablecer el equilibrio del azufre requerido en la conversión de los compuestos de hierro oxidados en sulfato ferroso. Cuando se usa menos de la cantidad de SO_2 requerida para reducir sustancialmente todo el Fe^{+++} a Fe^{++} , el hierro no reducido puede ponerse todavía en solución como sulfato férrico. Sin embargo, esto tiene los inconvenientes de que se requiere 1/3 más de azufre para formar el sulfato férrico, que el sulfato ferroso, el hierro trivalente es menos soluble que la forma divalente, precisando así la manipulación de soluciones más diluidas y, en la subsiguiente operación de hidrólisis, se libera una mayor can
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. tidad de SO_4H_2 y precipita menos hierro. Por otra parte, cuando la cantidad de SO_2 se incrementa y la de SO_4H_2 se disminuye correspondientemente, la disolución de hierro oxidado y la formación de sulfato ferroso sigue progresando, pero a un ritmo mucho más lento que el obtenible con una proporción entre el SO_2 y el SO_4H_2 adecuada. También se forma algún sulfito ferroso.

10. En la práctica, se obtienen resultados óptimos proporcionando aproximadamente $1/2$ mol de SO_2 por mol de hierro férrico en la suspensión, junto con suficiente SO_4H_2 para mantener la relación molar S/Fe del sistema en un valor de 1,0:1 a 1,2:1.

15. La operación de disolución del hierro se efectúa preferiblemente en un autoclave sellado y resistente a la corrosión, a una temperatura de hasta el punto de ebullición de la suspensión y preferiblemente a unos 90°C . A esta temperatura elevada, se incrementa sustancialmente la solubilidad del sulfato ferroso y férrico en la solución y pueden ponerse fácilmente en solución hasta 150 g.p.l. de hierro, como SO_4Fe .

20. La suspensión tratada procedente de la operación de disolución de hierro se pasa a la operación de filtración 13, en la que se separa del residuo sólido la solución que contiene hierro disuelto y valores no ferrosos. El residuo, que contiene azufre elemental, sulfuros sin reaccionar, ganga y sulfatos insolubles, así como metales preciosos, se
25. pasa a la operación de granulación 14. En esta operación
30.



- ración, el residuo se dispersa en agua para dar una suspensión del 30 al 40 % de sólidos, que se calienta con agitación por encima del punto de fusión del azufre, por ejemplo a unos 130°C, durante 15 minutos
5. aproximadamente, enfriándose luego. Esto tiene por resultado la formación de pastillas o gránulos de azufre sólido. Los gránulos de azufre, ordinariamente con algunos sulfuros ocluidos, son separados mediante cernido de la suspensión. Se recupera azufre elemental puro de los gránulos de azufre mediante filtración en caliente a 150°C (operación 15). Se reciclan los sulfuros a la operación de descomposición térmica. Como variante a la filtración caliente, el azufre elemental puede extraerse usando disolventes orgánicos tales como tetralina, o-dicloro-benceno o bromuro de etileno.
- 10.
- 15.

- Como variación al procedimiento de recuperación de azufre que se acaba de describir, la operación de granulación puede efectuarse sobre la suspensión procedente de la operación de oxidación acuosa antes de pasarse a la operación de disolución de hierro. Esto se hace simplemente calentando la suspensión al término de la oxidación a unos 130°C durante 15 minutos y enfriando luego con agitación.
- 20.
25. Una distribución típica de tamaños de las pastillas formadas de esta manera es la de +20 mallas (Tyler) - 10%, -20+12 - 80%, -12 - 10%. En muchos casos, la cantidad y calidad de los gránulos de azufre formados pueden mejorarse mediante la adición de una pequeña cantidad de agente activo superficial a la sus
- 30.



pensión antes de la granulación. Ha resultado útil del 0,1 a 0,2 g.p.l. de los siguientes agentes: goma arábica (goma de acacia); Aerofroth-73 (marca comercial de la American Cyanamid Company) y ésteres de ácidos grasos sulfonados.

5.

La solución de lixiviado procedente de la operación 12 de disolución del hierro contiene sustancialmente todo el hierro, cinc, níquel y cobalto presentes en el mineral. También se encuentra presen

10. te cobre, aunque parte del mismo se reducirá por el SO_2 durante la reacción de disolución del hierro y

aparecerá en el residuo en forma elemental. Cuando la naturaleza de los sulfuros iniciales es tal que

15. la solución contiene cantidades económicamente recuperables de impurezas no ferrosas y/o cuando la presencia de tales impurezas en el producto de hierro

es inaceptable, aquellas se separan de la solución en la operación de destilación 16. Esto se efectúa

20. tratando la solución directamente con polvo de hierro y/o un agente sulfurante, tal como H_2S . El hierro funciona neutralizando el sulfato libre y cemen

tando todos los elementos situados por debajo del hierro en la serie electromotriz, en este caso Cu, Ni y Co. El cinc es también separado de la solución

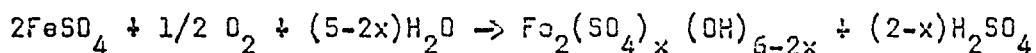
25. mediante la adición de hierro, en el sentido de que el hierro y el SO_4H_2 generan H_2 , con la subsiguiente formación, en presencia de azufre elemental, de

H_2S , que precipita al cinc disuelto de su solución como ZnS .

30. Después de la separación de las impurezas



no ferrosas precipitadas en la operación de filtración 17, la solución, que normalmente contiene de 100 a 150 g.p.l. de hierro, es tratada en la operación de hidrólisis 18 para precipitar el hierro en forma de sulfato de hierro básico, de acuerdo con la reacción:



10. donde $x = 0$ a 2 .

Esta operación se efectúa preferiblemente en un recipiente de reacción sellado, a una temperatura del orden de 190 a 230°C , bajo una presión parcial de oxígeno de $0,3$ a $2,1 \text{ kg/cm}^2$ aproximadamente,

15. y preferiblemente de $1,4$ a $1,7 \text{ kg/cm}^2$. Se requiere aproximadamente una hora para precipitar del 70 al 80% del hierro de la solución, bajo condiciones óptimas. El precipitado de sulfato básico de hierro es de forma cristalina y se separa fácilmente de la solución en la operación de filtración 19. Cuando se separan impurezas no ferrosas o por lo menos se disminuyen por debajo de 2 g.p.l. aproximadamente, antes de la hidrólisis, el precipitado de hierro contiene menos del $0,1 \%$ de impurezas no ferrosas. El filtrado que normalmente contiene de 30 a 60 g.p.l. de SO_4H_2 y de 10 a 45 g.p.l. de hierro, se recicla a las operaciones de disolución de hierro y oxidación acuosa.

30. El precipitado de sulfato básico de hierro se trata luego de acuerdo con métodos conocidos para



la recuperación de hierro producto. El método, mostrado en el dibujo implica una operación 20 de formación de pastillas, seguida de tuesta en aire en la operación de calcinación 21. La finalidad de esto es la de disminuir el azufre a un nivel aceptable para una subsiguiente reducción directa a hierro. La calcinación se efectúa en equipo convencional mediante calentamiento en aire a una temperatura comprendida entre 650 y 980°C, preferiblemente a unos 760°C. El gas de salida de la operación de calcinación, que consiste principalmente en SO₂ y una pequeña cantidad de SO₃, se recicla a la operación 12 de disolución de hierro.

El producto de la calcinación se reduce a hierro producto puro en la operación de reducción directa 22 de acuerdo con métodos conocidos. En general, esto se efectúa calentando el material calcinado en contacto con adecuados agentes reductores sólidos y/o gaseosos, a una temperatura superior a unos 820°C y preferiblemente a 1040°C aproximadamente.

El procedimiento de esta invención puede utilizarse para tratar cualquier tipo de minerales de sulfuros de hierro, independientemente del nivel de impurezas. La lámina de flujo mostrada en el dibujo permite el tratamiento de pirita pura o contaminada, productora de un hierro de elevada pureza adecuado para aplicaciones de moldeo directo y metalurgia del hierro en polvo. Impurezas tales como, cobre, cinc, níquel y cobalto se extraen en las operaciones



de oxidación acuosa y de disolución de hierro en $SO_2-SO_4H_2$ y se separan del circuito como subproductos en la operación de destilación. El plomo, los metales preciosos y otros materiales insolubles permanecen cuantitativamente en el residuo de la operación de disolución de hierro y constituyen otro subproducto del que pueden recuperarse fácilmente plomo y metales preciosos.

- 5.
10. En el tratamiento de sulfuros de hierro que no contienen cantidades económicamente recuperables de impurezas no ferrosas o cuando estas impurezas no son inconvenientes en el producto de hierro, puede eliminarse del esquema de flujo la operación de destilación. Asimismo, los sulfuros ya en forma pirrotítica, tales como pirrotita o metal de hierro de formación natural, deberán tratarse naturalmente de manera directa en la operación de oxidación acuosa.
- 15.

20. El procedimiento perfeccionado de esta invención posee una serie de importantes ventajas, entre las cuales figuran su flexibilidad, que permite el tratamiento de una amplia variedad de minerales y concentrados de sulfuro de hierro; el procedimiento es auto-sustentable, no requiriendo ningún reactivo aparte del aire, agua, reductores y energía;
25. las impurezas presentes en el mineral de hierro son recuperadas como subproductos; el azufre se recupera en forma elemental, requiriendo parcialmente una purificación a partir del arsénico y selenio y parcialmente como azufre elemental de elevada pureza;
- 30.



finalmente, se obtiene una elevada recuperación de todos los constituyentes valiosos del mineral, por ejemplo Fe - 498 %, S⁰ - 90 %, Cu, Zn, Ni, Co - 495 %, Pb y metales preciosos - 100 %.

5. La invención se ilustra y explica adicionalmente mediante el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 1

10. El material principal de este ejemplo era una suspensión derivada de la oxidación ácida acuosa de pirita térmicamente descompuesta. El análisis de la pirita antes y después del tratamiento térmico y la suspensión final de oxidación se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

15. Composición

% en peso de sólidos, g.p.l.
en solución Dz/T

<u>Material</u>	Fe	S	Zn	Pb	As	Co	Cu	Insol	Ag
<u>Pirita</u>									
Antes del tratamiento térmico	43,1	50,5	2,19	6,4	0,4	0,045	0,31	1,0	1,76
(1) Después del tratamiento térmico	55,1	36,5	2,76	1,46	0,003	0,052	0,38	1,4	2,37
<u>Suspensión final de oxidación (2)</u>									
Solución	17,3	17,8	4,1	0,01	-	0,19	1,28	-	0



Material	Fe	S	Zn	Pb	As	Co	Cu	Insol	Ag
Residuo									
(3) Fracción de S elemental (+100 mallas)	6,9	89,8 81,9(S ⁰)	1,6	0,27	-	0,007	0,2	-	0,43
Fracción de óxido de hierro (-100 mallas)	47,2	7,6 1,7 (S ⁰)	0,29	1,78	-	0,015	0,17	-	1,98

10. (1) Condiciones de la descomposición térmica: tueste completo a 820°C durante 30 minutos en atmósfera flúida compuesta de un 70 % de N₂, 10 % de CO₂ y 20 % de H₂O (en volumen).
15. (2) Condiciones de la oxidación acuosa: 110°C, 10,5 kg/cm² de presión parcial de O₂, período de agitación de una hora, composición de la solución inicial, 20 g.p.l. de SO₄H₂, 10 g.p.l. de Fe⁺⁺⁺ y 12 g.p.l. de Fe⁺⁺.
20. (3) Condiciones de recuperación del azufre elemental: suspensión final de oxidación térmica a 130°C con agitación durante 15 minutos, enfriamiento de la suspensión y cernido a través de criba Tyler Standard de 100 mallas.

25. Se diluyó con unos 3200 ml de agua y se cargó en un autoclave, una muestra de suspensión final de oxidación, de la que se había separado la fracción de azufre elemental de +100 mallas mediante cernido y que contenía aproximadamente 1100 g de sólidos y 1460 ml de solución; se añadieron a la carga 5,5 moles de SO₄H₂ (0,61 mol por mol de Fe presente en la suspensión) y se selló el autoclave, calentán
- 30.



2 ENE 1953

dose a 90°C, Se agitó continuamente la suspensión y se inyectaron en el autoclave 4,5 moles de SO₂ (0,5 mol por mol de Fe) durante un intervalo de 10 minutos. Al cabo de 2 horas, se enfrió el autoclave y se descargó el contenido. Las cantidades y análisis de los productos se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

Cantidad	<u>Material</u>	
	<u>Residuo de Lixiviado</u>	<u>Solución de lixiviado</u>
	120 gms	4860 ml
Fe (% en peso)	13,3	106
Fe ⁺⁺ " "		101
S " "	27,1	
S ^o " "	16,7	
Cu " "	0,76	0,12
Zn " "	0,12	0,49
Ni " "	0,021	0,14
Co " "	0,004	0,045
Pb " "	23,5	
H ₂ SO ₄ " "		27
Insol " "	28,8	
Ag	25,3 Oz/T	

Se trató una muestra de 4 litros de la solución de lixiviado a 90°C con 40 ml de solución de S(NH₄)₂ y 66 g de polvo de hierro y otra muestra de 4 litros con polvo de hierro solamente. En cada caso, se agitaron las muestras con los reactivos añadi



dos durante 30 minutos y luego se filtraron. Los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

<u>Reactivo</u>	<u>Producto</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Análisis</u>						<u>pH</u>
			<u>% en peso de sólidos, a.p.l. en soluciones</u>						
			<u>Fe</u>	<u>S</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	
	Solución principal	4000 ml	106	-	0,12	0,49	0,14	0,05	1,1
66 g Fe +3,12 g S ⁼	(Solución purificada.)	3910 ml	114	-	<0,001	<0,005	<0,001	<0,001	5,5
	(Residuo de destilación)	69 g	35	16,1	0,9	2,8	1,0	0,2	-
66 g Fe	(Solución purificada.)	3920 ml	112	-	<0,001	<0,005	<0,001	<0,001	2,1
	(Residuo de destilación.)	15 g	20	30,6	3,8	13,8	3,9	0,9	-

Se calentaron a 200^oC durante 1 hora, 3910 ml de la solución purificada, bajo una presión parcial de oxígeno de 1,4 kg/cm² para hidrolizar al hierro disuelto y precipitarlo de la solución. Se recuperaron 3050 ml de solución final de hidrolisis, junto con 740 g de precipitado de hierro, que mostró un análisis (% en peso) del 37,7 % de Fe, 15,7 % de S, <0,001 % de Cu, Ni, Co y <0,005 % de Zn.

30. La hidrolisis de la misma solución, pero



12 ENE

sin purificación, produjo primeramente un precipitado de hierro cuyo análisis (% en peso) era del 36,7 % de Fe, 16,7 % de S, 0,03 % de Cu, Zn y Ni y 0,02% de Co.

5. Se calcinó una muestra del precipitado de hierro de elevada pureza mediante calentamiento en aire a 760°C durante 30 minutos y luego se redujo a hierro metálico mediante calentamiento a 1090°C durante 30 minutos en contacto con hidrógeno. El pro-

10. ducto final era un polvo de hierro de elevada pureza, que presentaba el siguiente análisis (% en peso): 0,0076 S, 0,0065 C, 0,14 O₂, 0,003 Cu, <0,005 Zn, 0,001 Ni, <0,001 Co, <0,001 Pb, 0,005 As, 0,003 Se, <0,008 Al, 0,003 Si y <0,001 Ag, siendo el res-

15. to Fe.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones an-

20. teriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que invento co-

25. rresponde a una solicitud de Patente presentada en Canadá con fecha 25 de agosto de 1967, bajo el número 998.676; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de In-

vención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO HIDROTERMICO PARA LA OBTENCION DE AZUFRE Y HIERRO A PARTIR DE SUL



2 ENE. 1969

FUROS DE HIERRO"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento hidrotérmico para la obtención de azufre y hierro a partir de sulfuros de hierro, caracterizado porque comprende
5. una operación de oxidación acuosa en la que se trata una suspensión de sulfuros minerales pirrotínicos finamente divididos en medios acuosos, a una temperatura inferior a 120°C aproximadamente, con un gas que contiene oxígeno libre, para convertir
 10. valores de hierro presentes en los sulfuros en compuestos de hierro oxidados, con simultánea conversión de azufre en forma de sulfuro, asociado a los valores de hierro, en azufre elemental, y en cuyo método se recupera dicho azufre elemental, recuperándose también el contenido en hierro de los sulfuros minerales, mediante la sujeción de la suspensión procedente de la operación de oxidación
 15. acuosa a una operación de disolución de hierro en la que dicha suspensión es reaccionada bajo condiciones no oxidantes con ácido sulfúrico y dióxido de azufre para convertir los compuestos de hierro oxidados contenidos en la fracción sólida de la suspensión en sulfato y para disolverlos en la solución, la separación de la solución con sulfatos
 20. de hierro disueltos respecto al residuo no disuelto, el calentamiento de la solución bajo condiciones oxidantes para hidrolizar y precipitar el hierro disuelto de la solución como sulfato básico de hierro y la recuperación del precipitado de sulfato
 25. básico de hierro.
 - 30.

2 ENE 1971

- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque en la operación de disolución del hierro, se proporciona suficiente dióxido de azufre para reducir sustancialmente todo el hierro trivalente presente en la suspensión procedente de la operación de oxidación acuosa a la forma divalente, proporcionándose suficiente ácido sulfúrico para asegurar que por lo menos se disponga de 1 mol de azufre en la suspensión por cada mol de hierro.
5. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque la operación de disolución del hierro se efectúa a una temperatura de unos 90°C.
10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque se proporciona aproximadamente 1/2 mol de dióxido de azufre por mol de ión férrico presente en la suspensión, junto con suficiente ácido sulfúrico para mantener la relación molar entre azufre y hierro de la suspensión en un valor del orden de 1,0:1 a 1,2:1.
15. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los sulfuros de hierro contienen valores de metales no ferrosos que se ponen en solución en la operación de oxidación y antes de la operación de hidrólisis, y se reacciona la solución con hierro metálico, con un agente sulfurante o con ambos, para separar selectiva y sustancialmente dichos valores metálicos no ferrosos de la misma.
20. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque incluye la operación
- 25.
- 30.



- de separar azufre elemental de la suspensión de oxidación acuosa antes de la operación de disolución del hierro mediante calentamiento de dicha suspensión, con agitación, por encima del punto de fusión del azufre, durante un corto período de tiempo, para causar la formación de glóbulos de azufre elemental, el enfriamiento de la suspensión para formar pastillas de azufre sólido y la recuperación de tales pastillas de azufre.
- 5.
10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque se añade a la suspensión, antes del calentamiento para formar glóbulos de azufre, de 0,1 a 0,2 g.p.l. de un agente de acción superficial seleccionado entre el grupo consistente en goma arábiga y ésteres de ácidos grasos sulfonados.
- 15.
20. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque incluye la operación de separar azufre elemental del residuo no disuelto procedente de la operación de disolución del hierro, mediante calentamiento y agitación de una suspensión del residuo a una temperatura superior al punto de fusión del azufre para aglomerar el azufre elemental en glóbulos de azufre líquido, el enfriamiento de la suspensión a una temperatura inferior al punto de fusión del azufre para formar pastillas sólidas de éste y la recuperación de estas pastillas de la suspensión.
- 25.
30. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la operación de hidro



lización del hierro se efectúa a una temperatura del orden de 190 a 230°C bajo una presión parcial de oxígeno de 0,3 a 2,1 kg/cm² aproximadamente.

5. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el sulfato básico de hierro se convierte en pastillas y luego se tuesta y se reciclan los gases desprendidos del tueste, incluyendo dióxido de azufre, a la operación de disolución de hierro.

10. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el producto de la calcinación de la operación de tueste se pone en contacto con un agente reductor a una temperatura superior a unos 820°C para producir hierro sustancialmente puro.

15. 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende tratar pirita que contiene impurezas metálicas no ferrosas, incluyendo por lo menos un metal seleccionado entre el grupo consistente en cobre, cinc, níquel, cobalto y metales preciosos, para descomponer térmicamente dicha pirita, para separar el azufre inestable y producir una pirrotita artificial que tiene una relación molar entre azufre y hierro comprendida entre 1,0 y 1,5; suspender la pirita térmicamente descompuesta en una solución acuosa de sulfato ácido que contiene, por lo menos, suficiente ácido sulfúrico para combinarlo estequiométricamente con las impurezas metálicas no ferrosas como sulfatos; agitar la suspensión a una temperatura del



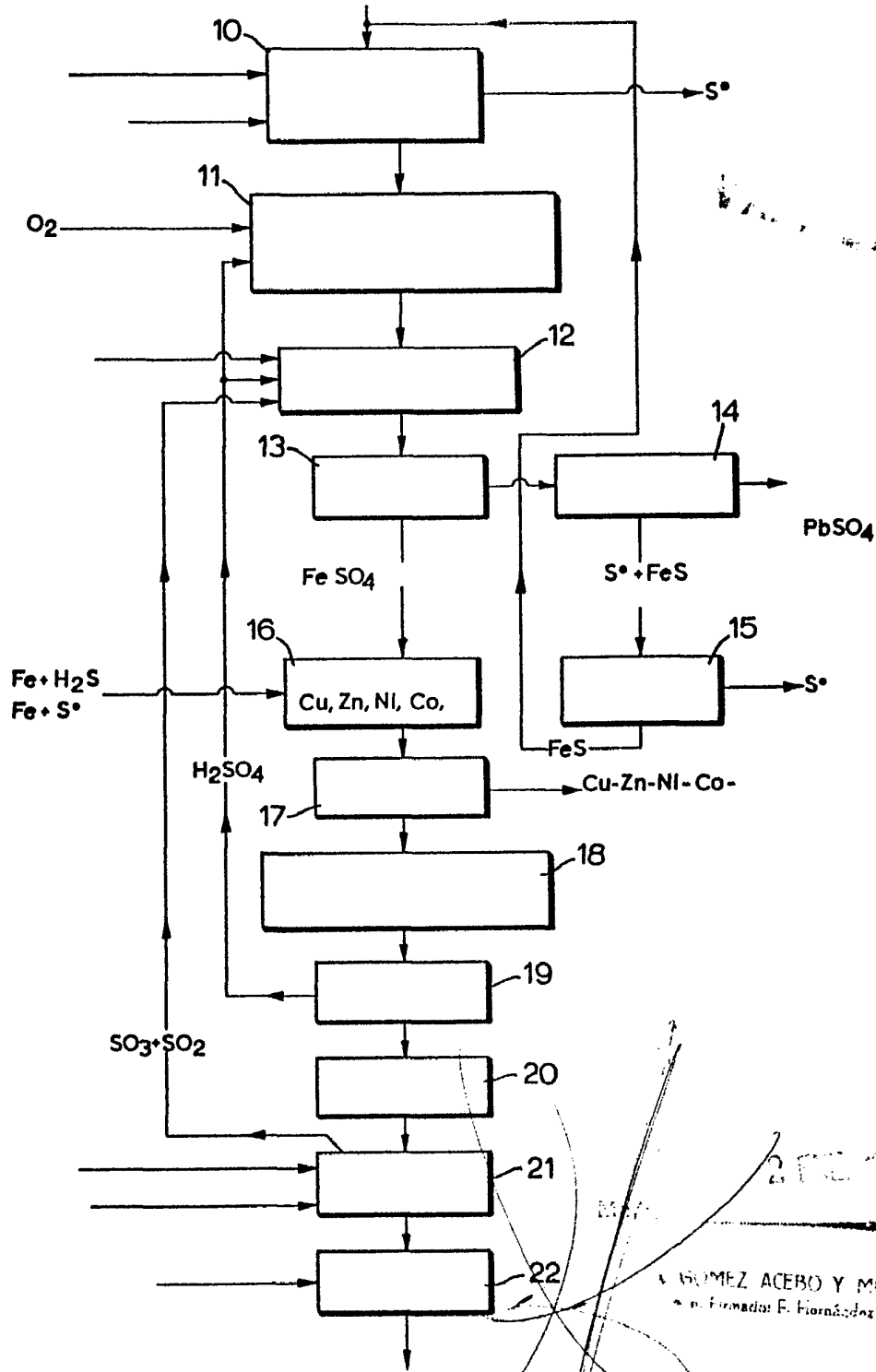
- orden de 90 a 110^oC aproximadamente, bajo una presión parcial de oxígeno superior a unas 3,5 kg/cm², para convertir los sulfuros de hierro en compuestos de hierro oxidados y azufre elemental; reaccionar la suspensión, que contiene dichos compuestos de hierro oxidados, bajo condiciones no oxidantes, con ácido sulfúrico y dióxido de azufre, proporcionados en cantidades suficientes para convertir dichos compuestos de hierro en sulfatos y disolverlos en la fracción de solución de la citada suspensión; separar la solución con sulfatos disueltos respecto a la fracción sólida de dicha suspensión; tratar esta solución para precipitar selectivamente valores metálicos no ferrosos de la misma; separar los valores no ferrosos precipitados y el calentar la solución bajo condiciones oxidantes para hidrolizar y precipitar hierro disuelto de la solución como sulfato básico de hierro y recuperar el precipitado de este sulfato básico de hierro.
5. la suspensión, que contiene dichos compuestos de hierro oxidados, bajo condiciones no oxidantes, con ácido sulfúrico y dióxido de azufre, proporcionados en cantidades suficientes para convertir dichos compuestos de hierro en sulfatos y disolverlos en la fracción de solución de la citada suspensión; separar la solución con sulfatos disueltos respecto a la fracción sólida de dicha suspensión; tratar esta solución para precipitar selectivamente valores metálicos no ferrosos de la misma; separar los valores no ferrosos precipitados y el calentar la solución bajo condiciones oxidantes para hidrolizar y precipitar hierro disuelto de la solución como sulfato básico de hierro y recuperar el precipitado de este sulfato básico de hierro.
10. la fracción de solución de la citada suspensión; separar la solución con sulfatos disueltos respecto a la fracción sólida de dicha suspensión; tratar esta solución para precipitar selectivamente valores metálicos no ferrosos de la misma; separar los valores no ferrosos precipitados y el calentar la solución bajo condiciones oxidantes para hidrolizar y precipitar hierro disuelto de la solución como sulfato básico de hierro y recuperar el precipitado de este sulfato básico de hierro.
15. no ferrosos precipitados y el calentar la solución bajo condiciones oxidantes para hidrolizar y precipitar hierro disuelto de la solución como sulfato básico de hierro y recuperar el precipitado de este sulfato básico de hierro.
20. 13^a.- Procedimiento hidrotérmico para la obtención de azufre y hierro a partir de sulfuros de hierro; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria y dibujos adjuntos. Esta memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.
25. a máquina por una sola cara.

- 2 ENE 1969

Madrid
SHERRETT-GORDON MINES LIMITED.

AGUIRRE ACEBO Y MODELA
Ingenieros Fundadores E. Heras y C. Ruiz

357528



GOMEZ ACEBO Y MODESTO
Ingenieros E. Hernández Ruiz