



1970

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: Your file: MCA-083-2.

380622

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la separación y recuperación de  
compuestos de molibdeno.

=====

*Solicitante:* PAUL W.VON STEIN, de nacionalidad norteamericana,  
residente en Dunedin, Florida, 33528. EE.UU. de A.

=====

Extracto

Procedimiento para separar selectivamente molib  
deno de concentrados que contienen este metal y otros,  
cuyo procedimiento comprende el mezclado de un compueg  
5. to de azufre metálico alcalino con el concentrado a



- una relación molar entre compuesto de azufre metálico alcalino y molibdeno de 1,5:1 por lo menos, el calentamiento de la mezcla a una temperatura de fusión superior a 700-1600°C en una atmósfera no oxidante y/o con un
5. agente reductor, para obtener un producto de reacción formado por un compuesto de tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua, el contacto de dicho molibdato con una solución de lixiviado acuosa y la solubilización selectiva del citado tiomolibdato metálico alcalino, con
10. la separación de la referida solución de lixiviado de un residuo concentrado insoluble. Se añade un ácido mineral a la referida solución a un pH controlado inferior a 8,5 para precipitar selectivamente el molibdeno como sulfuro de molibdeno insoluble en agua.
15. La presente invención se relaciona con un procedimiento para la separación selectiva y recuperación de molibdeno a partir de concentrados que contienen este metal y otros, mediante un proceso que convierte selectivamente molibdeno en un compuesto soluble en agua.
20. La invención se relaciona con un procedimiento para la separación selectiva y recuperación de molibdeno de concentrados que contienen este metal y otros, mediante un proceso que incluye la operación de mezclar un compuesto de azufre metálico alcalino con el concentrado y
25. calentar a una temperatura de fusión para obtener un producto de reacción tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y la solubilización selectiva de dicho molibdato soluble en agua mediante contacto del producto de reacción con una solución de lixiviado acuosa.
30. La invención está específicamente dirigida a la



- separación selectiva y recuperación de molibdeno de con  
centrados de menas por el proceso que comprende el mez-  
clado de los concentrados con una cantidad suficiente de  
un compuesto de azufre metálico alcalino para formar
5. un tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua, el  
calentamiento de la mezcla a una temperatura suficiénte  
elevada para fundirla y formar dicho molibdato so-  
luble en agua y el contacto del producto de reacción fundido  
con una solución de lixiviado acuosa para solubili-  
zar selectivamente y lixiviar al referido tiomolibdato
10. metálico alcalino soluble en agua a partir de metales  
insolubles en agua y residuos de concentrado. El resi-  
duo de concentrado insoluble se separa de la solución de  
lixiviado que contiene al tiomolibdato metálico alcalino  
soluble en agua.
- 15.

Puede añadirse una cantidad suficiente de ácido  
mineral para disminuir el pH por debajo de 8,5, al obje-  
to de precipitar selectivamente el molibdato como compuesto  
de azufre y molibdeno ácido insoluble en agua. El compu  
esto de azufre y molibdeno puede calentarse a una tem-  
peratura suficiente para descomponerlo y convertirlo en  
óxido de molibdeno. El óxido de molibdeno y el azufre  
pueden recuperarse.

- 20.
- La invención está más específicamente dirigida a
25. la separación selectiva y recuperación de molibdeno de  
concentrados de menas que contienen molibdeno y asimismo  
otros metales, como hierro, cobre, plomo y cinc, y que  
contiene sílice y materiales de ganga, mediante un proced  
imiento que comprende la adición al concentrado de una
30. cantidad suficiente de sulfuro metálico alcalino y/o com



5. puesto sulfato, junto con un agente reductor y/o en una atmósfera no oxidante, para formar un producto de reacción constituido por un compuesto tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua, y el calentamiento de la mezcla a una temperatura suficiente para fundirla y convertir selectivamente el molibdeno en dicho compuesto soluble en agua, mientras que el hierro, cobre, plomo y cinc permanecen y/o se convierten en compuestos sulfurados insolubles en agua.
10. El compuesto tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua se solubiliza selectivamente y se lixivía del producto de reacción fundido, mediante contacto con una solución de lixiviado acuosa.
15. La solución de lixiviado que contiene sustancialmente todo el molibdeno originalmente presente en el concentrado de mena en forma de tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua, se separa del residuo insoluble que contiene sustancialmente todo el hierro, cobre, plomo y cinc originalmente presentes en el concentrado, en forma de sulfuros insolubles en agua.
20. Existen varios procedimientos conocidos para la recuperación de molibdeno de menas que contienen este metal y varias cantidades de impurezas, tales como hierro, cobre, plomo y cinc, y materiales silicatos que contienen compuestos de sodio y potasio.
25. Por ejemplo, un procedimiento comercial para la recuperación de molibdeno de menas que lo contienen, comprende la concentración del molibdeno presente en la mena, la oxidación de molibdeno presente en el concentrado para obtener un concentrado de óxido de molibdeno, la vo-
- 30.



latilización del óxido de molibdeno concentrado y la reducción del óxido a molibdeno metálico.

5. Una fuente principal comercial de molibdeno es el mineral molibdenita,  $\text{MoS}_2$ . Las menas comerciales contienen aproximadamente del 0,2 al 1,0 % en peso de molibdenita, cantidades relativamente grandes de sílice y cantidades menores de piritas,  $\text{FeS}_2$ , calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$  y, según sea la fuente de la mena, cantidades variables de impurezas de cinc y plomo.
10. Un aspecto del procedimiento comercial es el de que las impurezas han de reducirse al mínimo y que puede obtenerse del 85 al 97 % en peso de molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , antes de las operaciones de oxidación y volatilización. El procedimiento para reducir las impurezas incluye técnicas de beneficio bien conocidas de los expertos en el arte.
15. El grado de beneficio necesario usando el procedimiento comercial para obtener del 80 al 97 % en peso de concentrado de molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , tiene por resultado una pérdida sustancial de molibdeno disponible. Según sea la fuente de la mena, la pérdida en la recuperación será por ejemplo, para una mena de cobre-molibdeno, del 40 al 60 % en peso del molibdeno disponible y, para una mena de molibdeno, será del 10 al 30 % en peso del molibdeno disponible en la mena.
20. El concentrado de  $\text{MoS}_2$  se separa y seca, convirtiéndose en trióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ , mediante tostación a unos  $600-650^\circ\text{C}$ , con desprendimiento de  $\text{SO}_3$  y  $\text{SO}_2$ .
25. Como el  $\text{MoO}_2$  es muy volátil a  $760^\circ\text{C}$ , se requiere un estrecho control de la temperatura para evitar pérdi-
- 30.



das excesivas por volatilización. El concentrado de  $\text{MoO}_3$  resultante se eleva de grado luego mediante un proceso de sublimación. Este procedimiento tiene también por resultado una pérdida notable de molibdeno. En el proceso de sublimación, el concentrado de  $\text{MoO}_2$  se introduce en forma de capa delgada en el hogar de un horno que funciona a unos  $1200^\circ\text{C}$ . Como el  $\text{MoO}_3$  se volatiliza por encima de  $760^\circ\text{C}$ , se transfiere desde la cámara del horno a un sublimador mediante un barrido con aire. Aunque el  $\text{MoO}_3$  es de elevada pureza, las producciones son sólo del orden del 70 al 90 % aproximadamente en esta operación. El  $\text{MoO}_3$  recuperado puede expendirse como tal y/o tratarse para recuperar molibdeno metálico.

Los procesos del arte anterior no proporcionan un procedimiento sencillo y económico para la separación selectiva del molibdeno de menas. Los procesos actualmente conocidos no separan eficazmente molibdeno de concentrados de menas que contengan sulfuros de hierro, plomo, sobre y/o cinc en combinaciones en la que normalmente se encuentra sulfuro de molibdeno. Los procesos del arte anterior no proporcionan un método eficaz y comercialmente práctico para la recuperación de molibdeno con elevados rendimientos y con un alto grado de pureza. Los procedimientos comerciales actualmente utilizados para la recuperación de molibdeno tienen por resultado pérdidas tan elevadas como del 10 al 60 % en peso de molibdeno disponible y se producen pérdidas particularmente elevadas con menas de cobre-molibdeno.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto ahora que pueden separarse selectivamente sulfuro



y óxido de molibdeno de hierro, cobre, plomo y cinc contenidos en concentrados de menas y recuperarse con elevados rendimientos y pureza.

5. La separación selectiva se realiza mezclando y reaccionando el concentrado con un sulfuro y/o sulfato metálico alcalino en presencia de un agente reductor y/o una atmósfera no oxidante, a una temperatura a la que tenga lugar la fusión y fundición para formar tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua. Las temperaturas de fusión y reacción son críticas. Si se usa una temperatura demasiado baja, no se forma el compuesto tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua.

10. Dependiendo del concentrado de mena particular y de las cantidades de sulfuro y/o sulfato metálicos alcalinos usadas, la reacción puede tener lugar a temperaturas superiores a 700-1600°C y preferiblemente de 750 a 1050°C y más preferiblemente a temperaturas de 850 a 950°C. La fusión, fundición y reacción dependen en parte de la temperatura de reacción y pueden requerir de 5 minutos a 2 horas, preferiblemente de 10 a 90 minutos y más preferiblemente de 15 a 30 minutos, aproximadamente.

15. Se añade una cantidad suficiente de compuesto de azufre metálico alcalino para reaccionar con el sulfuro de molibdeno al objeto de formar el compuesto tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua. Esta reacción es única, en el sentido de que las impurezas de hierro, cobre, plomo y cinc no forman compuestos similares tiomolibdatos metálicos alcalinos solubles en agua.

20. La cantidad de sulfuro de molibdeno presente en el concentrado y del compuesto de azufre metálico alcalino es

30.



1970

- crítica para la formación de los tiomolibdatos metálicos alcalinos solubles en agua. La necesidad de azufre puede satisfacerse entéramente mediante sulfuros metálicos alcalinos, en cuyo caso la reacción de fusión puede tener lugar en una atmósfera no oxidante. Como variante, la totalidad o parte de las necesidades de azufre puede satisfacerse mediante sulfatos metálicos alcalinos, en cuyo caso se añade una cantidad suficiente de un agente reductor, tal como coque o carbón, para reducir el sulfato metálico alcalino a sulfuro metálico alcalino. En la práctica, es preferible efectuar la reacción de fusión usando un sulfato metálico alcalino en presencia de un agente reductor, tal como coque o carbón. Además, se ha observado que la adición de un sulfato metálico alcalino o un cloruro en una cantidad superior a la necesaria para efectuar la reacción, reduce, en cualquier reacción de fusión particular, la temperatura de tal reacción.
- 5.
- 10.
- 15.

Se añade una cantidad suficiente de agente reductor para reducir una cantidad suficiente del sulfato metálico alcalino a sulfuro, al objeto de efectuar la reacción para formar el compuesto tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua.

20.

Debido a la formación selectiva de tiomolibdatos metálicos alcalinos solubles en agua, estos metales pueden separarse selectivamente de las impurezas de sulfuros de hierro, cobre, plomo y cinc insolubles en agua, mediante un sencillo procedimiento de lixiviado acuoso. Los concentrados de menas usados de acuerdo con esta invención pueden contener por lo menos un 10 % en peso de sulfuro de molibdeno, aproximadamente del 20 al 90 % y preferible

25.

30.

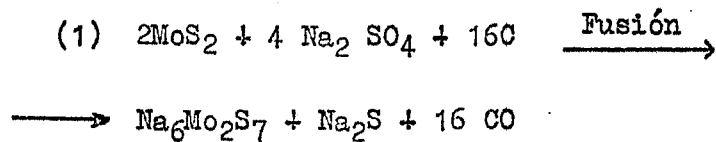


- mente del 40 al 80 % y más preferiblemente del 60 al 80 % en peso del concentrado de sulfuro de molibdeno. Los concentrados de menas pueden obtenerse en un procedimiento comercial y convencional de molido y flotación. Puede obtenerse una alimentación principal para el proceso como subproductos de procesos usados principalmente para recuperar otros metales, tales como cobre, de una mena de cobre-molibdeno. Según sea el particular y principal producto recuperado, por ejemplo cobre, el material de alimentación subproducto puede contener al sulfuro de molibdeno aproximadamente en las mismas proporciones que las alimentaciones de los concentrados de menas. Cuando el material subproducto contiene un porcentaje inferior en peso de sulfuro de molibdeno respecto al deseado, puede tratarse naturalmente con un procedimiento convencional de molido y/o flotación para incrementar el grado de concentración de sulfuro de molibdeno antes de efectuar la operación de fusión.
5. La relación entre sulfuro metálico alcalino formado durante la reacción de fusión y la cantidad de sulfuro de molibdeno en el concentrado, es crítica. Si se usa una cantidad insuficiente de sulfuro metálico alcalino, no se forma un tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y el producto de reacción formado no es soluble en agua.
10. La relación molar entre sulfuro metálico alcalino y sulfuro de molibdeno es por lo menos de 1,5:1, preferiblemente de 1,5:1 a 8:1 y más preferiblemente de 2:1 a 4:1.
15. El agente reductor, cuando se usa, se añade en una cantidad excesiva respecto a la cantidad estequiométrica
- 20.
- 25.
- 30.



- requerida para reducir el sulfato metálico alcalino a sulfuro. Esta adición se efectúa normalmente a una relación molar, por ejemplo, entre carbono y sulfato metálico alcalino, de 10:1 a 1,5:1 y preferiblemente de 6:1 a 2:1 y más preferiblemente de 4:1 a 2:1.
- 5.

Sin limitarme a la siguiente descripción de la reacción química que tiene lugar o a la fórmula química del compuesto soluble en agua obtenido, se supone que son como sigue:



10. El sulfuro de molibdeno insoluble en agua es convertido así en un tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua. Las impurezas presentes, como sulfuros de hierro, cobre, plomo y cinc insolubles en agua, no reaccionan y permanecen insolubles.
15. Aunque la reacción de fusión anterior se ha descrito con referencia al tratamiento de concentrados de menas que contienen sulfuro de molibdeno para separar molibdeno de impurezas constituidas por sulfuros de hierro, cobre, plomo y cinc, se comprende naturalmente que pueden tratarse concentrados de menas que contengan molibdeno en forma de un óxido, siempre que el molibdeno sea primariamente convertido en un sulfuro o se añada una cantidad suficiente de compuesto de azufre metálico alcalino antes de la reacción de fusión para proporcionar el azufre necesario para formar el tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y los sulfuros de hierro, cobre, plomo y cinc insolubles en agua. Para este fin, han de añadirse compuestos
- 20.
- 25.



adicionales de azufre y/o de azufre metálicos alcalinos y/o agente reductor en una cantidad superior a la requerida para formar el tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua, es decir, convertir el óxido de molibdeno y óxidos metálicos impuros en sulfuros.

5.

Después de la fusión, la masa de reacción fundida se enfría aproximadamente a temperatura ambiente y se muele a un tamaño adecuado, sometiéndose luego a una operación de lixiviado acuoso.

10.

El material molido que contiene al tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y las impurezas de sulfuros insolubles en agua y sin reaccionar, se lixivia con una solución acuosa para solubilizar los tiomolibdatos metálicos alcalinos, quedando los sulfuros de hierro, cobre, plomo y cinc insolubles en agua como residuos insolubles.

15.

La solución de lixiviado acuosa puede tener, durante la operación de lixiviado, un pH de 9 a 12 y preferiblemente de 10 a 12. La relación en peso entre solución de lixiviado acuosa y sólidos dependerá de la cantidad del tiomolibdato metálico alcalino presente en el producto de reacción fundido, pudiendo ser de 10:1 a 1:1, preferiblemente de 8:1 a 2:1 y más preferiblemente de 4:1 a 2:1.

20.

La concentración de tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua, medida como molibdeno, en la solución de lixiviado, puede ser desde 10 g/l hasta una solución saturada, preferiblemente de 20 a 80 g/l y más preferiblemente de 40 a 60 g/l.

25.

El lixiviado se realiza normalmente a temperaturas ligeramente elevadas para incrementar la solubilidad

30.



del tiomolibdato metálico alcalino. Sin embargo, la temperatura de lixiviado puede ser de 0 a 100°C, preferiblemente de 30 a 90°C y más preferiblemente de 30 a 60°C.

5. La solución de lixiviado acuosa que contiene sustancialmente todo el tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua se separa de las impurezas de sulfuros metálicos insolubles, ganga y carbono sin reaccionar por medios adecuados, tales como centrifugación, filtración o decantación.
10. El lixiviado se efectúa durante un periodo de tiempo suficiente para disolver prácticamente todo el tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua. Dicho lixiviado puede realizarse durante 15 minutos a 3 horas, preferiblemente 30 minutos a 2 horas y más preferiblemente 30 a 60 minutos.
15. De acuerdo con una versión de la presente invención, la solución de lixiviado acuosa se acidifica mediante adición de ácido mineral a un nivel de pH controlado para precipitar selectivamente el molibdato como sulfuro del mismo, ácido e insoluble en agua. Pueden usarse ácidos minerales, tales como el clorhídrico y el sulfúrico. La operación de acidificación puede efectuarse a temperatura ambiente, aproximadamente.
20. El pH de la operación de acidificación es crítico para la precipitación selectiva del sulfuro ácido de molibdeno de la solución de lixiviado.
25. Se añade una cantidad suficiente de ácido mineral para obtener y mantener un pH del orden de 8 a 2 aproximadamente, preferiblemente de 6 a 2 y más preferiblemente
- 30.

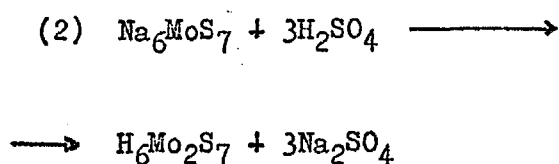


de 5 a 2,5.

Es preferible usar ácido sulfúrico como ácido mineral, pues proporciona un medio para recuperar y reciclar sulfato metálico alcalino para su uso en el proceso de fusión.

5.

La reacción efectuada durante la operación de precipitación, por ejemplo con tiorbato metálico alcalino, se supone que es como sigue:



10.

Se desconoce la fórmula exacta del compuesto ácido de azufre y molibdeno. Cuando se usa un exceso de sulfato metálico alcalino en la reacción de fusión, el precipitado de sulfuro ácido de molibdeno contiene un exceso de sulfuro y se desprende  $\text{H}_2\text{S}$  durante la operación de precipitación.

15.

El sulfuro ácido de molibdeno precipitado se separa de la solución de lixiviado por medios adecuados, tales como centrifugación, filtración o decantación.

20.

Pueden recuperarse sulfuros ácidos de molibdeno con un elevado rendimiento, superior al 99,0 % y una pureza del 98,5 al 99,0 % en peso.

25.

Este producto puede tratarse de manera convencional por medios químicos y/o por un procedimiento conocido de oxidación para convertir el sulfuro ácido de molibdeno en sulfuro de molibdeno de inferior contenido en sulfuro y/u óxido de molibdeno.

En una versión de la presente invención, el sulfu



ro de molibdeno precipitado se oxida para obtener y recuperar óxido de molibdeno.

5. El sulfuro ácido de molibdeno se introduce en un horno adecuado y se tuesta en presencia de aire a una temperatura de 260 a 600°C. El  $\text{SO}_2$  y/o  $\text{SO}_3$  generados pueden recuperarse y alimentarse a una planta convencional de producción de ácido sulfúrico para producir este ácido para su uso en el procedimiento.

10. Cuando se tuesta el sulfuro de molibdeno ácido, se obtiene trióxido de molibdeno, que puede expendirse como  $\text{MoO}_3$  ó tratarse adicionalmente mediante procedimientos comerciales convencionales para reducirlo a molibdeno metálico.

15. El procedimiento de la presente invención puede usarse para recuperar compuestos de molibdeno con un alto grado de pureza y rendimiento a partir de concentrados de grado relativamente inferior, que se producen actualmente en las plantas existentes de beneficio por flotación. El presente procedimiento recupera molibdeno sustancialmente puro a partir de concentrados que contienen cantidades de impurezas superiores, respecto a las que hasta ahora podían tratarse.

20. Los concentrados de sulfuro de molibdeno actualmente tratados contienen un 85 % en peso y ordinariamente del 90 al 97 % en peso de  $\text{MoS}_2$ . Los materiales de tratamiento de este grado de concentración tienen por resultado una pérdida para el proceso del 10 al 60 % en peso aproximadamente de molibdeno, por ejemplo del sulfuro de molibdeno disponible para su recuperación.

30. Una ventaja del procedimiento de la presente inven



ción es la mejora en la cantidad de molibdeno que puede recuperarse, en comparación con la cantidad disponible para su recuperación en la mena objeto de tratamiento y en relación con el grado de concentración por flotación. De menas de molibdeno, el grado de incremento sería del 10 al 30 % en peso y en menas de cobre-molibdeno, del 40 al 60 % en peso.

5.

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, pueden obtenerse rendimientos superiores con grados de pureza superiores usando técnicas de beneficio mucho más sencillas y menos fases de flotación y a un costo menor que el que puede obtenerse en los procedimientos convencionales comercialmente practicados.

10.

La presente invención proporciona una completa y cuantitativa separación de prácticamente la totalidad del molibdeno de todas las impurezas de cobre, hierro, plomo y cinc, empleando un procedimiento sencillo y eficiente.

15.

Este completamiento de la separación permite preparar productos de sulfuro de molibdeno y óxido de molibdeno que tengan una pureza del 99,0 %.

20.

La invención permite también economías en la operación de molido y concentración, puesto que pueden usarse efectiva y eficazmente concentrados que contengan tan sólo un 20 % de sulfuro de molibdeno, en lugar del 85 al 97 % de concentrado de sulfuro de molibdeno normalmente requerido.

25.

Otra ventaja de la presente invención consiste en que la separación de los sulfuros de molibdeno de impurezas de sulfuros metálicos en un concentrado de mena puede

30.



10-001-1971

efectuarse muy rápida y sencillamente con operaciones y gastos mínimos.

La figura del dibujo adjunta ilustra el flujo de los diversos reactivos y productos y las operaciones de tratamiento.

5.

Pueden tratarse de acuerdo con la presente invención concentrados de menas que contienen molibdeno y que también contienen impurezas, tales como hierro, cobre, plomo y cinc.

10.

Los concentrados de menas principales comercialmente tratados y disponibles contienen molibdeno e impurezas de cobre, hierro, plomo y cinc en forma de compuestos de azufre insolubles en agua. El sulfuro de molibdeno no puede concentrarse en el grado deseado de concentración por procedimientos convencionales de molido y flotación.

15.

El mineral molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , es la principal fuente comercial de molibdeno. Este mineral se encuentra normalmente en las menas en unas proporciones del 0,2 al 1 % en peso de la mena. Las impurezas normales asociadas a la molibdenita son cantidades relativamente grandes de  $\text{SiO}_2$ , pirita,  $\text{FeS}$ , y calcopirita,  $\text{CuFeS}$ , y menores cantidades de sulfuros de plomo y cinc.

20.

Otra fuente comercial de molibdeno es el subproducto de un concentrado de mena de cobre-molibdeno tratado para recuperar valores de cobre.

25.

Un concentrado de mena de molibdeno comercialmente obtenible, que contiene aproximadamente el 58 % en peso de molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , y un subproducto de concentrado de mena de cobre-molibdeno comercialmente obtenible, que

30.



tiene aproximadamente un 70 % en peso de sulfuro de molibdeno, presentan las siguientes composiciones:

	Mena de MoS <sub>2</sub> , % en peso	Subproducto de mena de Cu-MoS <sub>2</sub> , % en peso
MoS <sub>2</sub>	58,1	70,0
Fe	5,3	6,0
Pb	0,85	0,20
Cu	0,46	8,0
Materiales insolubles	20,5	6,0

5. Pueden usarse sulfuros, polisulfuros, sulfatos, sulfitos e hidrosulfitos metálicos alcalinos. Compuestos específicos que pueden usarse, son los sulfuros y sulfatos de sodio, potasio y litio. Los compuestos preferidos que pueden usarse son Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S, SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> y SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>; considerando el costo y las disponibilidades, son preferibles el SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> y el SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>.

10. Pueden usarse ventajosamente sales para reducir la temperatura de fusión, siendo las sales preferidas el ClK, SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>, ClNa y SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

15. Puede usarse cualquier agente reductor capaz de reducir sulfatos metálicos alcalinos a los correspondientes sulfuros metálicos alcalinos. Estos agentes incluyen al hidrógeno, metano, etano, hidrocarburos líquidos, coque, carbón y carbonos. Los agentes reductores preferidos son el carbón y el coque.

20. Para acidificar la solución de lixiviado acuosa, puede usarse un ácido mineral adecuado, tal como clorhídrico o sulfúrico. Es preferible el ácido sulfúrico.

El proceso de fusión puede efectuarse en equipo de



horno convencional. Este proceso puede ser continuo o por cargas.

El producto de reacción fundido se enfría normalmente antes del lixiviado.

5. El tanque o aparato de lixiviado puede ser convencional o cualquier equipo adecuado en el que pueda lixivarse el producto de reacción fundido con una solución acuosa.

10. La solución de lixiviado puede tratarse con ácido mineral para precipitar un sulfuro de molibdeno ácido en equipo convencional que no contamine el sulfuro precipitado.

15. Se expondrá seguidamente una versión de la presente invención con referencia a la figura del dibujo, que representa un diagrama de flujo ilustrativo del proceso.

20. Se describirá la recuperación de molibdeno a partir de un concentrado de mena que contiene sulfuro de molibdeno. Se usa como alimentación un concentrado de sulfuro de molibdeno,  $\text{MoS}_2$ , al 70 % en peso, obtenido por un proceso convencional de beneficio por molido y flotación. El  $\text{MoS}_2$  del concentrado es insoluble en agua. El concentrado contiene también cantidades relativamente grandes de materiales impuros, incluyendo sulfuros de hierro, cobre, cinc y plomo insolubles en agua, en cantidades variables.

25. El concentrado se mezcla con sulfato sódico, sulfato potásico y, como agente reductor, coque finamente molido, en una relación molar de  $3 \text{SO}_4\text{Na}_2 : 0,6 \text{SO}_4\text{K}_2 : 8 \text{C} : 1 \text{MoS}_2$ . La mezcla se introduce en un reactor de fusión, se deja enfriar a una temperatura de 20 a 80°C

30.



- aproximadamente y se pasa a la zona de lixiviado acuoso (2). Se añade una solución de lixiviado acuosa al producto de reacción fundido, a una relación en peso de 4:1 a 2:1 aproximadamente. El pH de la solución de lixiviado durante este último es de 10 a 12. El lixiviado se continúa durante unos 30 a 60 segundos, mientras se mantiene una temperatura de 30 a 60°C.
5. Durante el lixiviado, prácticamente la totalidad del tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua se disuelve en la solución de lixiviado. Sustancialmente ninguno de los sulfuros de hierro, cobre, cinc o plomo es soluble en dicha solución y permanecen con los materiales residuales no disueltos.
10. Después del lixiviado, la solución de éste y el residuo no disueltos pasan a la zona de filtración (3), en la que dicha solución se separa de las impurezas residuales sin disolver, coque sin disolver y ganga. La solución de lixiviado, que contiene de 40 a 60 g/l de molibdeno, es decir, prácticamente la totalidad del molibdeno disponible, se pasa a la zona de precipitación de sulfuro de molibdeno (4). Se añade lentamente un ácido mineral, preferiblemente ácido sulfúrico, para disminuir gradualmente el pH de la solución de lixiviado. Al disminuirse el pH desde 8 a 2 aproximadamente, se desprende algún
15. H<sub>2</sub>S y precipita sulfuro de molibdeno ácido. Puede recuperarse el sulfuro de hidrógeno generado. A un pH de 2,5 aproximadamente, precipita prácticamente la totalidad del molibdeno presente en la solución de lixiviado. El sulfuro de molibdeno ácido precipitado se separa de la solución de lixiviado acidificada.
- 20.
- 25.
- 30.



El filtrado, después de la separación del sulfuro de molibdeno ácido precipitado, es sustancialmente saturado con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y  $\text{SO}_4\text{K}_2$ . Estos sulfatos pueden recuperarse fácilmente y reciclarse a la operación de fusión simplemente pasando el filtrado desde la zona (5) a la zona (6) y evaporando la solución, lo cual tiene por resultado la cristalización del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y del  $\text{SO}_4\text{K}_2$  presentes. Los sulfatos cristalizados se secan en la zona (7) y reciclados a la zona de reacción de fusión (1).

10. El procedimiento de la presente invención tiene muchas ventajas sobre los procedimientos del arte anterior y muchas utilidades evidentes.

Se comprenderá más plénamente la invención con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

15. Ejemplo 1

Se usan como alimentación al proceso 1800 kilos de molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , concentrado de mena obtenido de un procedimiento comercial por molido y flotación. El concentrado de molibdenita tiene los siguientes constituyentes principales:

	<u>% en peso</u>
$\text{MoS}_2$	70,0
CuS	6,0
ZnS	2,5
FeS	3,0
PbS	1,5
Materiales insolubles ácidos	15,0

El concentrado de mena se mezcla con 4.500 kilos



- de sulfato sódico anhidro y 1206 kilos de sulfato potásico anhidro, así como 1080 kilos de coque molido. Esto representa una relación molar de los ingredientes de 2,8  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  : 0,7  $\text{SO}_4\text{K}_2$  : 8 C : 1 MoS, aproximadamente. Se
5. pasó esta mezcla a un horno y se calentó a una temperatura de 850 a 950°C, manteniéndose a esta temperatura durante unos 30 minutos. A esta temperatura, la mezcla se funde y mantiene en tal estado. La masa líquida se vacía y se deja enfriar.
10. La masa fría, que pesaba aproximadamente 3780 kilos, evidenciando aproximadamente una pérdida del 50 % en peso de  $\text{CO}_2$  principalmente, se molió a un tamaño de partícula inferior a 10 mallas y se pasó a un tanque de lixiviado. El producto de reacción molido se pone en contacto con una relación 3:1 aproximadamente en peso de solución de lixiviado acuosa y se agita durante 1 hora aproximadamente, a unos 35°C, para extraer prácticamente la totalidad del tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua.
- 15.
20. El licor de lixiviado se separa del residuo insoluble en agua. Este residuo se lava con el líquido de lavado añadido al licor de lixiviado. El licor combinado tiene un pH de 10 a 12 aproximadamente y contiene unos 60 g/l del tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua,
25. medido como molibdeno, y sustancialmente ningún PbS, CuS, ZnS ni FeS, puesto que estos compuestos no son solubles en agua y no forman tio-compuestos metálicos alcalinos solubles en ella.
30. El residuo insoluble en agua contiene prácticamente la totalidad del PbS, CuS, ZnS y FeS, el carbono sin



reaccionar y la ganga restante.

Este residuo puede secarse y tratarse para recuperar valores de cobre, plomo y/o cinc.

5. El licor de lixiviado acuoso que contiene al tiosmolibdato metálico alcalino soluble en agua puede acidificarse luego mediante la adición al mismo de una cantidad suficiente de ácido sulfúrico para disminuir el pH a 2,5 aproximadamente. Al descenderse el pH, empezando con un valor de 5 aproximadamente, se forma un sulfuro
10. de molibdeno ácido insoluble en agua y empieza a precipitar de la solución. A un pH de 2,5, ha precipitado prácticamente la totalidad del  $\text{MoS}_2$ . El precipitado se lava, se seca y se calienta en una atmósfera inerte a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , para separar el exceso de azufre como
15. azufre elemental.

El sólido restante se analiza y resulta contener un 99,5 % en peso de  $\text{MoS}_2$ .

20. El  $\text{MoS}_2$  puede expendirse como tal u oxidarse por tostación para recuperar  $\text{MoO}_3$  y  $\text{SO}_2$  y/o  $\text{SO}_3$  de manera convencional.

#### Ejemplo 2

25. Para ilustrar el aspecto de la separación selectiva de esta invención, se usó un concentrado por flotación de sulfuro de molibdeno originado como subproducto de una instalación de flotación de sulfuro de cobre comercial, que tenía la siguiente composición:



<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
MoS <sub>2</sub>	88,5
CuS	1,3
ZnS	0,21
PbS	0,21
FeS	0,53

5. Se mezcló una muestra de 50 g del concentrado con 200 g de sulfato sódico y 70 g de carbón bituminoso. Se calentó la mezcla a una temperatura de 980°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo de 60 minutos. Se fundieron los materiales y se produjo una masa líquida. Esta fué vaciada, enfriada y pesada, mostrando una pérdida de peso del 50 % aproximadamente del material cargado. La pérdida de peso se debió principalmente a la formación y desprendimiento de CO<sub>2</sub>.

10. Se lixivió una muestra de 155 g del material enfriado, con una solución de lixiviado acuosa durante 60 minutos, a 25-35°C, y se filtró. La pasta del filtro se lavó minuciosamente y, al secarse, pesaba 25 g.

15. Un análisis de la solución de lixiviado mostró que se había lixiviado aproximadamente un 99,4 % del molibdeno disponible en el concentrado, que se hallaba presente en dicha solución como tiomolibdato sódico soluble en agua.

20. Un análisis del residuo del lixiviado mostró que sustancialmente todas las impurezas de Cu, Zn, Pb y Fe permanecen en el residuo como sulfuros insolubles en agua.

### Ejemplo 3

Se obtuvo una solución de lixiviado acuosa de la manera anteriormente indicada en el ejemplo 2, que conte-



5. nía aproximadamente 25,85 g/l de molibdeno en forma de tiomolibdato sódico soluble en agua y presentaba un pH inicial de 10 a 12, acidificándose mediante la adición a la misma de un 37 % de ClH. Se añadió una cantidad suficiente de ClH para reducir el pH a 1,0. Durante la adición del ClH, precipitó un material pardo oscuro de la solución. El precipitado se separó de la solución de lixiviado, se lavó minuciosamente y se secó.

10. Se analizó el precipitado seco y se observó que era un polisulfuro de molibdeno ácido que tenía la siguiente composición:

	<u>      % en peso</u>
Mo	33,65
S	64,48
Na	0,99

La cantidad del exceso de sulfuro en el precipitado varía con la cantidad de sulfuro en solución en el punto de precipitación.

15. Se calentó el precipitado en una atmósfera inerte a una temperatura inferior a 600°C y se destiló azufre.

20. Luego se incrementó gradualmente la temperatura durante un periodo de 40 minutos desde 315 a 540°C aproximadamente, no volatilizándose ningún azufre adicional. El residuo resultó ser MoS<sub>2</sub> y al analizarse se observó que contenía un 40 % en peso de azufre.

Se calentó el residuo en aire a 650°C, se desprendió SO<sub>2</sub> y se recuperó un residuo sólido, MoO<sub>3</sub>.

Ejemplo 4

25. Se obtuvo una solución de lixiviado acuosa de la



manera indicada en los ejemplos anteriores, que contenía aproximadamente 12,8 g por litro de molibdeno, en forma de tiomolibdato sódico y presentaba un pH inicial de 12,0, acidificándose lentamente mediante la adición a la misma de ácido sulfúrico, para obtener un pH de 1,0.

5. Se añadió el ácido sulfúrico a varias concentraciones de iones hidrógeno, durante cuya adición se agitó la totalidad del sistema. Se extrajeron muestras de la suspensión y se filtraron a las concentraciones indicadas de iones hidrógeno. Se analizó el filtrado para determinar la concentración de molibdeno y se obtuvieron los siguientes resultados:

Efecto del pH sobre la solubilidad del molibdeno en un sistema de tiomolibdato-sódico-sulfuro sódico-sulfato sódico-sulfato potásico.

<u>pH de la suspensión</u>	<u>Análisis del Mo del filtrado g/l</u>
12,0	12,80
4,0	1,63
3,5	0,77
3,0	0,52
2,5	0,0012
2,0	0,0009
1,0	0,0005

Se efectuó también un análisis del precipitado seco y los resultados obtenidos se indican a continuación.

<u>Elemento</u>	<u>%</u>
Mo	33,7
S	64,5
Na	0,1

15. La relación entre molibdeno y azufre indica que se obtuvo un precipitado de polisulfuro de molibdeno ácido.



Ejemplo 5

Se efectuó una serie de operaciones a una temperatura de 700-900°C, usando sulfato sódico para proporcionar sulfuro sódico para la reacción de fusión y carbono como agente reductor.

El concentrado de sulfuro de molibdeno usado para este ejemplo se originó en una operación comercial de flotación de sulfuro de molibdeno y presentaba la siguiente composición aproximada:

Concentrado de sulfuro de molibdeno

	<u>% en peso</u>
MoS <sub>2</sub>	90,0
CuS	0,1
ZnS	0,1
PbS	0,2
FeS	1,4

10. El tiempo de fusión para estas operaciones fué de 60 minutos. El producto fundido fué enfriado y lixiviado con una relación en peso entre agua y producto de reacción fundido de 2:1. Las cantidades de sulfuro de molibdeno, sulfato sódico, carbono y sulfato potásico usadas en cada operación, así como los resultados obtenidos, se muestran a continuación:

<u>Temperatura de fusión</u>	<u>MoS<sub>2</sub>, g</u>	<u>SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, g</u>	<u>Carbón, g</u>	<u>Relación molar SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>: MoS<sub>2</sub></u>	<u>SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>, g</u>	<u>pH de la solución de lixiviado</u>	<u>Mo recuperado en solución</u>
700°C	10	30,0	8	3,4:1	5	-	Sin reacción de fusión
800°C	10	30,0	8	3,4:1	5	11,9	99,7
900°C	10	38,1	10	4,3:1	5	9,9	99,0



REV. 1970

Los datos anteriores muestran cláramente que la temperatura de fusión es crítica y que se requiere una temperatura superior a 700°C para obtener el tioromolibda to metálico alcalino soluble en agua.

5.

Ejemplo 6

Se efectuaron varias operaciones en las que se añadieron cloruro sódico, cloruro potásico y sulfato potásico a la mezcla para reducir la temperatura de fusión. La reacción de fusión se efectuó a temperaturas de 750 y 800°C en una atmósfera inerte, durante 1 hora.

10.

En estas operaciones, no se redujo el sulfato sódico a Na<sub>2</sub>S. Se granuló la masa fundida y se lixivió con una solución acuosa y se analizaron esta solución y los residuos para determinar la cantidad de molibdeno solubilizada. El concentrado de sulfuro de molibdeno usado se originó en una operación comercial de flotación de sulfuro de molibdeno y presentaba la misma composición que en el ejemplo 5.

15.

Los resultados obtenidos se indican a continuación:

Tempe- ratura de fu- sión	Tiem- po de fu- sión	MoS <sub>2</sub> , g	Na <sub>2</sub> S, g	ClK, g	SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> , g	ClNa, g	% en peso de Mo recuperado en el licor de lixivia do
750°C	1 hr.	8	8	8	8	8	99
750°C	1 hr.	8	8	8	0	8	68
750°C	1 hr.	8	8	0	8	8	48
750°C	1 hr.	8	8	0	0	8	10
800°C	1 hr.	5	5	5	5	5	98
800°C	1 hr.	3	5	5	5	5	98
800°C	1 hr.	3	5	0	5	5	95
800°C	1 hr.	3	5	5	0	5	94
800°C	1 hr.	5	5	0	0	10	28



Los datos anteriores muestran que la adición de una sal, tal como cloruro potásico o un exceso de sulfato sódico reduce la temperatura a la que tiene lugar la fusión, para formar el tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y/o incrementa la cantidad de molibdeno que puede recuperarse a una temperatura de reacción particular.

5.

Para los expertos en el arte resultarán evidentes muchas variaciones del procedimiento anteriormente descrito y los anteriores ejemplos y descripciones tienen una finalidad meramente ilustrativa del procedimiento.

10.

La invención deberá considerarse limitada solamente por las reivindicaciones adjuntas.

- N O T A -

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También

20.

se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 10 de junio de 1969, bajo el número 831.961, acogándose 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 invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION Y RECUPERACION DE COMPUESTOS DE MOLIBDENO; caracterizándose por lo siguiente:

25.

30.

1ª.- Procedimiento para la separación y recuperación de compuestos de molibdeno, a partir de un material



- concentrado que contiene compuestos de molibdeno e impurezas, cuyo procedimiento comprende el mezclado del material que contiene dichos compuestos de molibdeno con un compuesto de azufre metálico alcalino, el calentamiento de dicha mezola a una temperatura suficientemente elevada para fundirla y durante un periodo de tiempo suficiente para formar un producto de reacción tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y un residuo insoluble en agua, y la recuperación de dicho molibdeno del citado producto de reacción de tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua.
- 5.
- 10.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- a) el mezclado del material que contiene a dicho compuesto de molibdeno con un compuesto de azufre metálico alcalino;
  - b) el calentamiento de la citada mezcla a una temperatura suficientemente elevada para fundirla y durante un periodo de tiempo suficiente para formar un producto de reacción tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y un residuo insoluble en agua;
  - c) el enfriamiento de dicho producto de reacción fundido;
  - d) la puesta en contacto de este producto de reacción fundido con una solución de lixiviado acuosa y el lixiviado selectivo de dicho tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua en la referida solución de lixiviado;
  - e) la separación de la citada solución de lixiviado que contiene practicamente la totalidad de dicho tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua del referido residuo que contiene sustancialmente todas las citadas impurezas; y



1970

f) la recuperación de dicho molibdeno de la citada solución de lixiviado separada.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se añade un ácido mineral a dicha solución de lixiviado para obtener un nivel de pH controlado y el referido molibdeno se precipita como sulfuro e insoluble en agua y se separa de la citada solución de lixiviado.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho compuesto de azufre molibdeno se calienta en una atmósfera inerte a una temperatura suficientemente elevada y durante un periodo de tiempo suficiente para volatilizar el exceso de azufre y recuperar sulfuro de molibdeno y azufre.

15. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho sulfuro de molibdeno se calienta a una temperatura suficientemente elevada en una atmósfera que contiene oxígeno y durante un periodo de tiempo suficiente para obtener trióxido de molibdeno y SO<sub>2</sub> gaseoso.

20. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para la separación selectiva y recuperación de molibdeno de un material concentrado que contiene por lo menos un 10 % en peso de dicho molibdeno en forma de un compuesto de azufre e impurezas consistentes por lo menos en uno de los elementos hierro, cobre, cinc y plomo, cuyo procedimiento comprende:

25. a) el mezclado del material concentrado que contiene dicho molibdeno con un compuesto de azufre metálico alcalino;

30.



- b) el calentamiento de dicha mezcla a una temperatura por lo menos superior a  $700^{\circ}\text{C}$ , a cuya temperatura la citada mezcla se funde, y durante un periodo de tiempo suficiente para formar un tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y un residuo insoluble en agua;
5. c) el enfriamiento de dicho producto de reacción fundido;
- d) la puesta en contacto de dicho producto de reacción fundido con una solución de lixiviado acuosa y el lixiviado selectivo del citado tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua en la referida solución de lixiviado;
10. e) la separación de la solución de lixiviado que contiene sustancialmente todo el tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua del referido residuo que contiene sustancialmente todas las citadas impurezas, incluyendo por lo menos uno de los elementos hierro, cobre, plomo y cinc; y
15. f) la recuperación del citado molibdeno de dicha solución de lixiviado separada.
- 20.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se añade un ácido mineral a la solución de lixiviado a un nivel de pH controlado y el referido molibdeno se precipita como compuesto de azufre insoluble en agua y se separa de la solución de lixiviado.

25.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho compuesto de azufre y molibdeno se calienta en una atmósfera inerte a una temperatura suficientemente elevada y durante un periodo de tiempo suficiente para volatilizar el exceso de azufre y recuperar sulfuro de

30.



molibdeno.

5. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el sulfuro de molibdeno se calienta a una temperatura suficientemente elevada, en una atmósfera que contiene oxígeno y durante un periodo de tiempo suficiente para obtener trióxido de molibdeno y  $\text{SO}_2$  gaseoso.

10. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho compuesto de azufre alcalino comprende un sulfuro metálico alcalino y la citada reacción de fusión se efectúa en una atmósfera no oxidante.

15. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho compuesto de azufre metálico alcalino comprende un sulfato metálico alcalino y la citada reacción de fusión se efectúa en presencia de un agente reductor.

20. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho compuesto de azufre metálico alcalino comprende sulfito metálico alcalino y la referida reacción se efectúa en presencia de un agente reductor.

25. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho compuesto de azufre metálico alcalino comprende hidrosulfuro metálico alcalino y la citada reacción se efectúa en presencia de un agente reductor.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho agente reductor comprende un material carbonoso.

30. 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones



- anteriores para la separación selectiva y recuperación de compuestos de azufre y molibdeno y óxidos de materiales concentrados que contienen por lo menos un 10 % en peso de dichos compuestos de azufre y molibdeno y
5. óxidos e impurezas que incluyen por lo menos uno de los elementos hierro, cobre, cinc y plomo, cuyo procedimiento comprende:
- a) el mezclado del material que contiene a los citados compuestos de molibdeno con un compuesto de azufre metálico alcalino seleccionado entre el grupo consistente
10. en sulfuro sódico, sulfato sódico, sulfuro potásico, sulfato potásico, sulfuro lítico, sulfato lítico y sus mezclas;
- b) el calentamiento de dicha mezcla a una temperatura
15. por lo menos superior a 750<sup>o</sup>C para fundirla y durante un periodo de tiempo suficiente para formar un tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y un producto de reacción residual insoluble en agua;
- c) el enfriamiento de dicho producto de reacción fundido;
20. d) la puesta en contacto del citado producto de reacción fundido con una solución de lixiviado acuosa y el lixiviado selectivo de dicho molibdato metálico alcalino soluble en agua en la referida solución de lixiviado;
25. e) la separación de esta solución de lixiviado que contiene sustancialmente todo el citado tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua del referido residuo que contiene prácticamente la totalidad de las mencionadas impurezas, incluyendo por lo menos uno de los elementos
30. hierro, cobre, plomo y cinc como sulfuros; y



f) la recuperación de dicho molibdeno de la citada solución de lixiviado separada.

5. 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se añade un ácido mineral seleccionado entre el grupo consistente en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico a la referida solución de lixiviado a un nivel de pH controlado entre 8 y 1 y el referido molibdeno se precipita como compuesto de azufre y molibdeno insoluble en agua y se separa de dicha solución de lixiviado.

10. 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el citado compuesto de azufre y molibdeno se calienta en una atmósfera inerte a una temperatura suficientemente elevada y durante un periodo de tiempo suficiente para volatilizar el exceso de azufre y recuperar sulfuro de molibdeno.

15. 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el sulfuro de molibdeno se calienta a una temperatura suficientemente elevada en una atmósfera que contiene oxígeno y durante un periodo de tiempo suficiente para obtener trióxido de molibdeno y SO<sub>2</sub> gaseoso.

20. 19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, para la separación selectiva y recuperación de un compuesto de azufre y molibdeno a partir de un material concentrado que contiene por lo menos un 10 % en peso de dicho compuesto de azufre y molibdeno e impurezas que incluyen por lo menos uno de los sulfuros de hierro, cobre, cinc y plomo, caracterizado porque comprende:

25.

30.



- a) el mezclado del material que contiene al citado compuesto de molibdeno con un compuesto de azufre metálico alcalino seleccionado entre el grupo consistente en sulfuro sódico, sulfato sódico, sulfuro potásico, sulfato potásico y sus mezclas;
5. b) el calentamiento de dicha mezcla a una temperatura por lo menos superior a 750°C para fundirla y durante un periodo de tiempo suficiente para formar un compuesto tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y un
10. producto de reacción residual insoluble en agua;
- c) el enfriamiento de dicho producto de reacción fundido;
- d) la puesta en contacto del citado producto de reacción fundido con una solución de lixiviado acuosa y el lixiviado selectivo de dicho tiomolibdato metálico alcalino
15. soluble en agua en la citada solución de lixiviado;
- e) la separación de esta solución de lixiviado que contiene sustancialmente todo el referido tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua del mencionado compuesto
20. residual que contiene sustancialmente todas las citadas impurezas, incluyendo por lo menos uno de los sulfuros de hierro, cobre, plomo y cinc;
- f) la adición de un ácido mineral seleccionado entre un grupo consistente en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico a dicha solución de lixiviado, a un nivel de pH controlado entre 6 y 2 y la precipitación de dicho molibde
25. no como compuesto de sulfuro de molibdeno insoluble en agua, y la separación del referido compuesto de sulfuro precipitado de dicha solución de lixiviado;
30. g) el calentamiento del compuesto de sulfuro de molibdeno



- precipitado en una atmósfera inerte a una temperatura suficientemente elevada y durante un periodo de tiempo suficiente para volatilizar el exceso de azufre y recuperar sulfuro de molibdeno; y
5. h) el calentamiento de dicho sulfuro de molibdeno recuperado en una atmósfera que contiene oxígeno, a una temperatura suficientemente elevada y durante un periodo de tiempo suficiente para obtener trióxido de molibdeno y  $SO_2$  gaseoso.
10. 20ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para la separación selectiva y recuperación de un compuesto de azufre y molibdeno de un material concentrado que contiene aproximadamente del 60 al 80 % en peso del citado compuesto de azufre y molibdeno e impurezas que incluyen por lo menos uno de los sulfuros de hierro, cobre, cinc y plomo, caracterizado porque comprende:
15. a) el mezclado del material que contiene dicho compuesto de molibdeno con un compuesto de azufre metálico alcalino seleccionado entre el grupo consistente en sulfuro sódico, sulfato sódico, sulfuro potásico, sulfato potásico y sus mezclas;
20. b) el calentamiento de dicha mezcla a una temperatura por lo menos superior a  $750^{\circ}C$  para fundirla y durante un periodo de tiempo suficiente para formar un tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua y un producto de reacción residual insoluble en agua;
25. c) el enfriamiento de dicho producto de reacción fundido;
30. d) la puesta en contacto del citado producto de reacción



- fundido con una solución de lixiviado acuosa y el lixiviado selectivo de dicho tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua en la referida solución de lixiviado;
- e) la separación de dicha solución de lixiviado que contiene sustancialmente todo el tiomolibdato metálico alcalino soluble en agua del referido residuo que contiene sustancialmente todas las mencionadas impurezas, incluyendo por lo menos uno de los sulfuros de hierro, cobre, plomo y cinc;
5. f) la adición de un ácido mineral seleccionado entre un grupo consistente en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico a dicha solución de lixiviado, a un nivel de pH controlado entre 5,0 y 2,5, y la precipitación del referido molibdeno como compuesto de sulfuro de molibdeno insoluble en agua, y la separación de dicho compuesto de sulfuro precipitado de la citada solución de lixiviado;
10. g) el calentamiento de dicho compuesto precipitado de molibdeno, vanadio y sulfuro de tungsteno en una atmósfera inerte a una temperatura suficientemente elevada y durante un periodo de tiempo suficiente para volatilizar el exceso de azufre y recuperar sulfuro de molibdeno; y
15. h) el calentamiento de dicho sulfuro de molibdeno recuperado en una atmósfera que contiene oxígeno, a una temperatura suficientemente elevada y durante un periodo de tiempo suficiente para obtener un trióxido de molibdeno y gas  $SO_2$ .
- 20.
- 25.



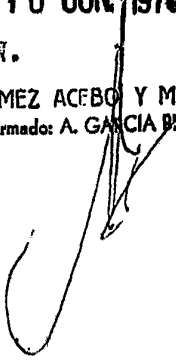
21ª.- Procedimiento para la separación y recuperación de compuestos de molibdeno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

5. Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

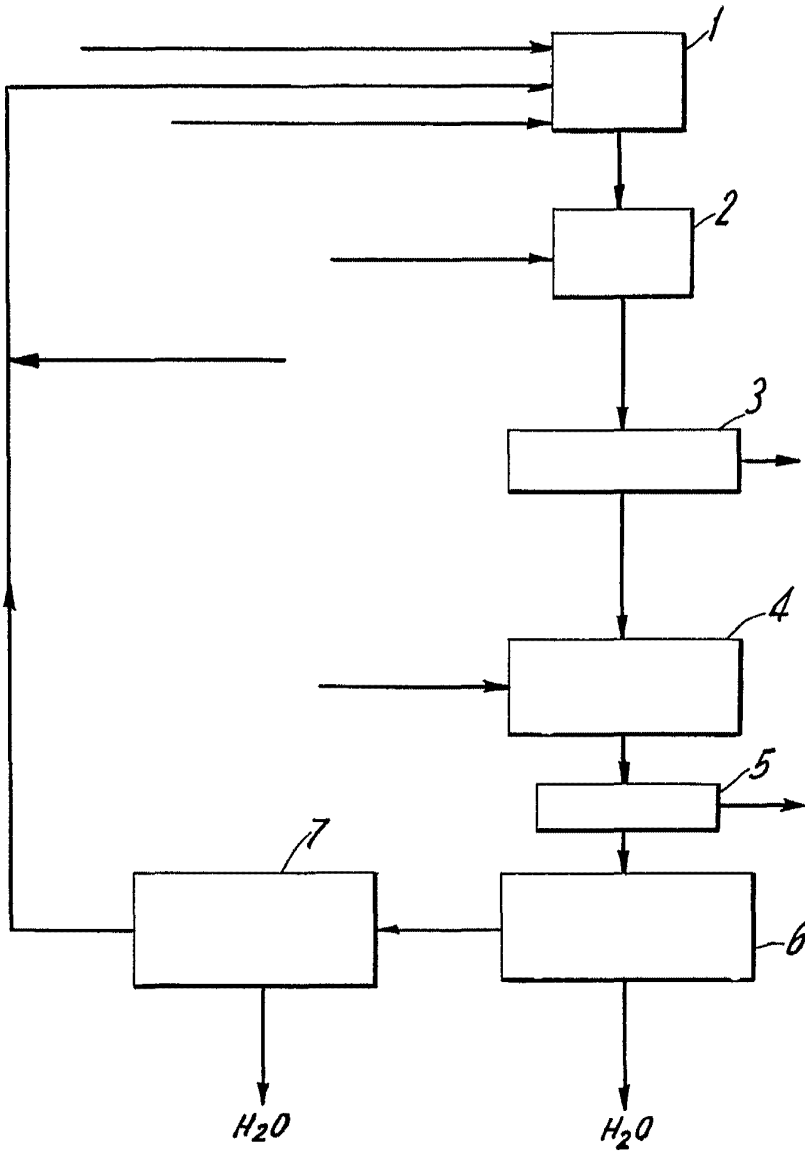
Madrid 10 JUN 1970

PAUL W. VON STEIN.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO



ESCALA  
VARIABLE



10 JUN. 1970

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: GARCIA BRAVO