

388710

388710

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 21</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

PATENTE DE INVENCION

CUB 3/040

Que se solicita por 20 años para España

A favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A.
entidad española domiciliada en
Madrid, Plaza de Salamanca, número 8

Por "PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DE PIRITAS IMPREGNADAS
Y COMPLEJAS"

del que son inventores: Prof. Dr. Angel VIAN ORTUÑO
Prof. Dr. Segundo JIMENEZ-GOMEZ
Dr. Federico FERNANDEZ TORNERO
Lcdo. José Manuel QUINCOCES MORALES

Madrid, 27 FEB 1971

POOR
QUALITY



388710

MEMORIA DESCRIPTIVA

de la PATENTE DE INVENCION que se solicita por 20 años para España, a favor de EMPRESA AUXILIAR DE LA INDUSTRIA, S.A. entidad española domiciliada en Madrid, Plaza de Salamanca, 8, por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DE PIRITAS IMPREGNADAS Y COMPLEJAS"

del que son inventores: Prof. Dr. Angel VIAN ORTUÑO
Prof. Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ
Dr. Federico FERNANDEZ TORNERO
Lcdo. José Manuel QUINCOES MORALES

El beneficio de las piritas de hierro, más o menos impregnadas con otros sulfuros se lleva a cabo normalmente por la vía de tostación, y el de las piritas complejas en las que la impregnación alcanza contenidos de Cu+Zn+Pb del orden del 6 % o superiores- viene haciéndose por flotación que concentra los sulfuros metálicos impregnantes y produce una pirita residual de difícil aprovechamiento separadamente.

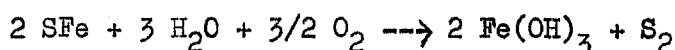
5. A pesar de los avances tecnológicos más recientes para aprovechar íntegramente estos minerales, existen todavía dificultades de importancia, como pueden ser el elevado costo de las instalaciones y, en particular, la obligada transformación del azufre de la mena en dióxido de azufre o ácido sulfúrico, cuya colocación en el mercado puede ser más o menos problemática.

10. Como no es concebible hoy día el beneficio de un mineral, si no es de forma integral, y más aún en el caso que nos ocupa, en el que la repercusión económica derivada del aprovechamiento de los metales no férreos puede ser decisiva,



388710

20. la moderna tecnología busca directrices de tratamiento sustancialmente distintas a las hoy en uso. En este sentido se ha propuesto un sistema de tratamiento en el que, previa liberación del azufre lábil pirrítico, la pirrotita resultante se somete a una hidrólisis oxidante para obtener azufre elemental e hidróxido férrico, según



- de esta forma, el procedimiento queda desligado de la obtención de ácido sulfúrico. Con ser importante la innovación que este método ofrece no está, tampoco, exento de dificultades, entre las que cabe destacar la obtención de rendimientos bajos en azufre elemental, pérdidas notables de azufre en forma de sulfuro y la necesidad de favorecer la transferencia del O_2 hasta la fase de pirrotita. En efecto, se ha comprobado que la presión parcial de oxígeno es uno de los factores de mayor influencia, tanto en el rendimiento en azufre elemental como en la velocidad de reacción, hasta tal punto de que para conseguir rendimientos en azufre elemental superiores al 90 % se hace preciso operar a presiones de 10 at., lo que complica el trabajo de instalaciones que no pueden concebirse más que en grandísima escala.

- Nuestro invento viene a resolver precisamente estas dificultades. Está basado en suprimir el proceso de hidrólisis de los sulfuros metálicos, al mismo tiempo que utiliza agentes oxidantes selectivos, en un medio clorurado. Una vez agotado el oxidante, se le regenera con el Cl_2 procedente de la descomposición térmica del Cl_2Fe formado en la reacción de oxidación de la pirrotita. En esquema las transformaciones experimentadas, en medio acuoso, por la pirrotita y productos subsiguientes son:

50. (1) $\text{SFe} + \text{oxidante} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{S} + \text{reductor} + \text{Cl}_2\text{Fe}$
 (2) $2 \text{Cl}_2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
 (3) $\text{Cl}_2 + \text{reductor} \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{oxidante}$

- Es decir, la descomposición térmica del cloruro ferroso proporciona el Cl_2 necesario, con excepción de las pérdidas estequiométricas derivadas de la recuperación conven-



388710

cional de los metales no férreos, y conduce a un óxido férri-
co de excepcional calidad siderúrgica.

60. Simultáneamente con la reacción (1) anterior se ve-
rifican las análogas de los sulfuros metálicos de forma tal
que pasan a la disolución la totalidad de los metales, mien-
tras que el azufre elemental queda con la fracción silícica
de la pirita de la que es fácilmente separable, dada la rela-
tivamente pequeña cantidad de aquélla.

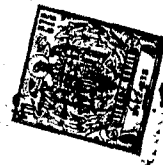
65. Como oxidantes se emplean ácido nítrico, nitratos,
sales férricas, etc. en solución acuosa en concentraciones
que varían según la naturaleza del mismo. Para el caso del
ácido nítrico y nitratos la concentración más aconsejable es
de 5 a 15 %, mientras que cuando se emplean sales férricas
la concentración es de 100 a 200 gr. de ion Fe^{+3} por litro.

70. La presencia de cloruros es necesaria tanto para transformar
el hierro pirítico en Cl_2Fe , como por ejercer una acción
coadyuvante y reguladora del propio proceso de oxidación. La
cantidad de estos iones Cl^- viene determinada por las exigen-
cias estequiométricas del hierro contenido en la pirrotita.

75. Cuando se emplea el ion Fe^{+3} como oxidante éste puede ser
aportado en forma de nitrato, cloruro o sulfato, preferible-
mente los dos primeros, dada la presencia de plomo cuyo sul-
fato es insoluble. En el caso del nitrato porque se aportan
dos iones oxidantes, si bien la adición de Cl^- debe hacerse
80. entonces en forma de ClH , y en el caso del cloruro porque
se aporta simultáneamente el ion Cl^- y el oxidante.

La temperatura a que se realiza el proceso oscila
entre 50° y 100°C, preferiblemente entre 85°C y 98°C, no
siendo necesario utilizar presión para conseguir rendimientos
85. en azufre superiores al 90-95 %. Sin embargo, nada impide
utilizar presión si se quiere acelerar el proceso de ataque
del mineral. En todo caso, conviene operar a reflujo, para
evitar pérdidas de agua que determinarían una concentración
excesiva del oxidante, con el consiguiente riesgo de que par-
90. te del azufre elemental se oxide a sulfato.

La relación sólido/líquido puede variar, entre lími-
tes amplísimos, siendo preferible operar con valores entre
1/3 a 1/7, dependiendo en todo caso de la concentración de
oxidante en la disolución inicial.



388710

95. Operando con especies químicas puras y con pirrotitas procedentes de piritas complejas, hemos podido comprobar que la presencia de determinados iones, como puede ser cobre, plata, cerio y talio, catalizan la reacción de oxidación de los sulfuros de hierro y de cinc, por lo que es de gran interés la presencia por adición, de los mismos en el agente oxidante. Como quiera que alguno de éstos se encuentran en el mineral de partida y aparecerán en la disolución, resulta muy ventajoso no llevar la totalidad de la disolución formada en el tratamiento de oxidación -reacción 1 antes citada- a las etapas posteriores de recuperación de metales, sino que a la salida del reactor de oxidación, y previa separación del azufre e insoluble primero, y del Cl_2Pb después, la solución desplomizada se divide en dos corrientes. Una de ellas se oxida y se devuelve directamente al reactor de oxidación de pirrotita o piritita parcialmente desulfurada, y la otra, que contiene la totalidad de los metales disueltos, se somete a los diferentes procesos de recuperación de los mismos por métodos conocidos -cementación para el cobre, plata, etc. y cambio iónico para cinc, cadmio, restos de plomo, etc.- y, por último, a la descomposición térmica del Cl_2Fe final, en exceso de aire, a temperaturas comprendidas entre 350° y 650°C, preferiblemente entre 500° y 600°C. De este modo se obtiene óxido férrico de calidad siderúrgica y el cloro estequiométrico del mismo que se vuelve a emplear en la oxidación de la corriente de disoluciones que se recircula.

120. A continuación se incluye un ejemplo aclarativo y no limitativo de nuestro procedimiento

Se dispone de una pirrotita procedente de una desulfuración de una piritita compleja cuyo análisis es el siguiente:

125.	Azufre	32,79 %
	Hierro	48,50 "
	Cobre	0,75 "
	Cinc	8,57 "
130.	Plomo	3,30 "
	Insoluble	5,29 "
	Otros (CaO, MgO, etc.)...	0,90 "

Se tratan 100 kg de esta pirrotita durante tres horas a 95°C con 625 l de una disolución que contiene:



388710

135.

Fe ⁺³	183,00	gr/l
Zn ⁺²	30,60	"
Pb ⁺²	0,98	"
Cu ⁺²	2,73	"
Cl ⁻	382,70	"

140. Ultimado el tratamiento se filtra en caliente obteniendo un residuo sólido de unos 38 kg cuya composición es:

Azufre elemental ..	85,00	%
Azufre sulfuro	0,60	"
Cinc	1,12	"
Cobre	0,05	"
Plomo	0,18	"
Insoluble	13,05	"

145.

La solución filtrada se enfría, con lo que precipitan 3,99 kg. de Cl₂Pb y se obtiene un volumen de ~ 625 l

150. de disolución, cuya composición es:

Fe ⁺²	261,00	gr/l
Zn ⁺²	43,70	"
Cu ⁺²	3,91	"
Pb ⁺²	1,40	"
Cl ⁻	381,10	"

155.

La disolución anterior se divide en dos corrientes: A y B una de ellas (A) con un volumen total de 439 l, constituye la lejía de recirculación, mientras que el volumen restante (B) de 186 l, se destina al beneficio de la totalidad de sus componentes.

160.

Realizada en B la separación de cobre por cementación, y de cinc y plomo por cambio iónico, por ejemplo, se obtiene un volumen de 186 l de disolución, cuya composición es:

165.

Fe ⁺²	264,00	gr/l
Cu ⁺²	0,04	"
Cl ⁻	331,55	"

170.

La disolución anterior se vaporiza y descompone térmicamente con aire en exceso, proporcionando una corriente de vapor que contiene 186 kg de vapor de agua y 62 kg de cloro dejando 70,7 kg de óxido férrico cuya composición es:



388710

	Hierro	69,10 %
	Cobre	0,01 "
	Oxígeno combinado	29,63 "
175.	Otros	1,26 "

La corriente de vapor de agua y cloro, a la que se incorporan 10 kg de Cl₂, se une a la fracción A de lejía, destinada a recirculación, regenerando la lejía de tratamiento.

180. El procedimiento es susceptible de aplicación a pirrotitas parcialmente oxidadas, con la diferencia de que, junto con el azufre elemental y el insoluble, queda un óxido de hierro que después hay que incorporar al óxido férrico obtenido en la descomposición térmica del Cl₂Fe. A continuación se incluye otro ejemplo en el que se considera esta variante.

Se dispone de una pirrotita parcialmente tostada procedente de una pirita compleja, cuya composición es:

	Azufre	17,3 %
	Hierro, como sulfuro	21,9 "
190.	Hierro, como óxido	30,2 "
	Plomo	4,2 "
	Cobre	0,8 "
	Cinc	7,6 "
	Insoluble	4,7 "
195.	Otros (MgO, CaO, etc.)	2,1 "

Se tratan 100 kg de esta pirrotita durante 2,5 hr. a 95°C con 500 l de una disolución cuya composición es:

	Fe ⁺³	121,00 gr/l
	Zn ⁺²	41,30 "
200.	Pb ⁺²	1,02 "
	Cu ⁺²	4,18 "
	Cl ⁻	280,00 "

terminado el tratamiento se filtra en caliente obteniendo un residuo de unos 59 kg cuya composición es:

205.	Azufre elemental	28,90 %
	Azufre sulfuro	0,17 %
	Cinc	0,17 "
	Cobre	0,05 "
	Plomo	0,12 "
210.	Hierro	51,20 "



388710

de este residuo se separa el azufre por filtración, volatilización o extracción, obteniendo unos 43 kg de un óxido de hierro cuya composición es:

215.	Azufre sulfuro	0,23 %
	Cinc	0,23 "
	Cobre	0,07 "
	Plomo	0,16 "
	Hierro	70,20 "

220. Por enfriamiento de la lejía filtrada se separan 5,29 kg de Cl_2Pb y la disolución, de 500 l, queda con la composición siguiente:

225.	Fe^{+2}	164,8 gr/l
	Zn^{+2}	56,3 "
	Cu^{+2}	5,7 "
	Pb^{+2}	1,4 "
	Cl^{-}	277,3 "

230. La disolución anterior se descompone en dos corrientes, una de 367 l, destinada a recirculación y el resto, de 133 l, que se envía al beneficio de metales. Después de separados Pb, Cu y Zn, la composición de esta lejía es:

Fe^{+2} ..1.....	169,80 gr/l
Cu^{+2}	0,04 "
Cl^{-}	215,70 "

235. La descomposición térmica de estos 133 l proporcionan 133 kg de vapor de agua, 28,70 kg de cloro y unos 34 kg de óxido de hierro de composición

Hierro	65,40 %
Cobre	0,02 "
Otros	6,10 "

240. Al mezclar este producto férreo con el residual de la extracción del azufre elemental se obtienen unos 77 kg de óxidos de hierro cuya composición es:

245.	Hierro	68,05 %
	Azufre sulfuro	0,12 "
	Cinc	0,12 "
	Cobre	0,04 "
	Plomo	0,08 "



388710

Oxígeno combinado 28,88 %

Otros (CaO, MgO, etc.) 2,71 "

250. La corriente de Cl_2 y vapor de agua, a la que se añaden 8,2 kg de Cl_2 , se incorpora a los 367 l de lejía de recirculación regenerando la lejía de oxidación inicial.

255. Como es natural, el tratamiento de oxidación de las piritas impregnadas y complejas parcialmente desulfuradas, también podría hacerse con Cl_2Fe fundido, operando para ello a la temperatura de fusión de este último, y al terminar la reacción se separa el azufre por filtración o destilación. El residuo de Cl_2Fe y cloruros metálicos, se disuelve en agua y se somete a las operaciones de recuperación de metales y regeneración del oxidante ya descritas.

260. El procedimiento permite, asimismo, operar con sustanciales economías de calor. En efecto, el calor recuperado en el enfriamiento de la lejía de salida del reactor de oxidación se utiliza en la precalfacción de la disolución oxidante, y, por otra parte, el calor empleado en la vaporización de la disolución de cloruro ferroso y descomposición térmica de éste, se utiliza parcialmente en la precalfacción del aire empleado en la descomposición y el resto, también, en la calefacción de la disolución oxidante.

265. Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las especificaciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España las siguientes

REIVINDICACIONES

280. 1ª) Procedimiento para el beneficio de piritas impregnadas y complejas caracterizado porque el mineral, parcialmente desulfurado, se somete a un tratamiento de oxidación selectiva en un medio clorurado-oxidante, de forma tal que se obtiene azufre elemental y una solución que contiene los metales impregnantes en forma de cloruros, que después se divide en dos corrientes; una de las cuales, previa rege-

hoy



388710

285. neración del oxidante, se recircula al tratamiento de oxidación y de la otra se extraen los metales y óxido férrico así como Cl_2 y vapor de agua, incorporando estos últimos a la corriente destinada a recirculación, junto con la adición complementaria del Cl_2 estequiométrico correspondiente al cinc y
290. al plomo recuperados, con lo que se regenera su capacidad oxidante original.
- 2a) Procedimiento según la reivindicación 1a caracterizado porque como oxidantes se emplean ácido nítrico, nitratos, sales férricas y mezclas de éstos, en disolución acuosa
295. de cloruros o ácido clorhídrico, en la cantidad suficiente para que prácticamente todo el hierro de la piritita queda como cloruro ferroso.
- 3a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, por el que la temperatura a que se realiza la reacción
300. de oxidación oscila entre $50^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$, preferiblemente entre $85^{\circ}C$ y $98^{\circ}C$.
- 4a) Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación entre el peso de piritita parcialmente desulfurada y el volumen de disolución reactiva en
305. el reactor de oxidación varía preferiblemente entre 1:3 y 1:7.
- 5a) Procedimiento según reivindicaciones anteriores, por las que la disolución que sale del reactor, exenta ya de azufre y sustancias insolubles, se desplomiza parcialmente por enfriamiento, y se divide en dos corrientes, de las cuales una se destina a recirculación y la otra al beneficio de
310. la totalidad de sus componentes.
- 6a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el volumen de la corriente destinada al beneficio de sus componentes, debe ser tal que contenga
315. la totalidad de los metales extraídos de la piritita.
- 7a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la disolución destinada a beneficio, previa recuperación de metales no férreos por los métodos convencionales, se vaporiza y descompone térmicamente con aire
320. en exceso a temperaturas comprendidas entre $350^{\circ}C$ y $650^{\circ}C$, preferiblemente entre $500^{\circ}C$ y $600^{\circ}C$, con producción de óxido férrico, cloro y vapor de agua.

ky



388710

325. 8^a) procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 5, 6 y 7 caracterizado porque la corriente de vapor de agua y cloro, obtenida en la descomposición del cloruro ferroso, adicionada con el cloro estequiométrico correspondiente al cinc y al plomo separados, se incorpora a la lejía de recirculación para regenerar la capacidad oxidante de ésta.
330. 9^a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la disolución oxidante de la pirita parcialmente desulfurada, se le añaden sales cúpricas, céricas, y de otros metales de transición, que actúan de catalizadores de oxidación de los sulfuros de los
335. metales no férricos.
340. 10^a) Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5 y 9, caracterizado porque al distribuir en dos corrientes la disolución que sale del reactor de oxidación, se garantiza la presencia del catalizador en la lejía oxidante y se evitan pérdidas del mismo.
345. 11^a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se pueden emplear como oxidante sales férricas fundidas, preferiblemente cloruro férrico, operando a la temperatura de fusión de éstas.
350. 12^a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque de la lejía que sale del reactor de oxidación, se recupera el calor para utilizarlo en la precalificación de la disolución oxidante.
- 13^a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aire empleado en la descomposición térmica del cloruro ferroso se precalienta, con enfriamiento simultáneo del vapor de agua y cloro obtenido en esta descomposición.

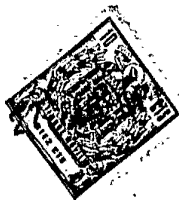
lg

3887 10

14a) Procedimiento para el beneficio de piritas
355. impregnadas y complejas.

Tal y como se reivindica y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria que consta de once ho-
jas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 27 FEB 1971



LACRUZ
P.P.