

404686 P.- 51.329
"Contained Gas"



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de MOLYBDENUM CORPORATION OF AMERICA

entidad norteamericana

Int. Cl. ² : C22B

con domicilio en Highway N° 85, Louviers, Colorado
80131, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE UNA SUSTAN
CIA OXIDABLE TAL COMO POR EJEMPLO UN SULFURO META
LICO"

(Clase Internacional C22b)

Prioridad Reivindicada: Estados Unidos de América, 9 de
Julio de 1971 N° 161.111 y 20 de Marzo de 1972 N° 236.081

30.6.72
MCM

404686



Este invento se refiere a procedimientos para la oxidación de sulfuros metálicos, por ejemplo sulfuros de renio y molibdeno, y particularmente para la oxidación de minerales de sulfuro.

5 Los procedimientos propuestos hasta ahora para la recuperación de metales a partir de minerales de sulfuro implican usualmente la tostación en aire de un concentrado de mineral o tratar de otro modo el mineral a una temperatura elevada. Por ejemplo, ha sido propuesta una re-
10 cuperación del molibdeno en la cual un concentrado de molibdenita es tostado en aire. Dichos procedimientos dan como resultado la formación de productos gaseosos, tales como óxidos de azufre, que provocan contaminación y son descargados a la atmósfera. En vista de la importancia creciente de los efectos de la contaminación, se han efectuado in-
15 tentos de desarrollar procedimientos para recuperar metales a partir de minerales de sulfuro que puedan evitar o al menos reducir sustancialmente el riesgo de provocar contaminación por óxidos gaseosos de azufre.

20 Además de ello, el óxido molíbdico producido mediante los procedimientos propuestos hasta el momento por medio de la oxidación de concentrados de molibdenita ha requerido una extensa purificación.

25 El renio, cuyo manantial principal es la molibdenita, ha llegado a ser un metal valioso para su utiliza-

24.6.72

**POOR
QUALITY**

404686

-8 JUL



5 ción, por ejemplo, en aplicaciones catalíticas y de otro tipo. Los procedimientos hasta el momento propuestos para la recuperación de molibdeno a partir de molibdenita no han sido proyectados en general para la recuperación simultánea tanto del renio como del molibdeno. La recuperación sustancial del renio con el molibdeno acrecentaría la factibilidad comercial de cualquier procedimiento de recuperación de molibdeno.

10 Anteriormente, se han propuesto procedimientos en húmedo para su posible utilización en la recuperación de metales a partir de minerales de sulfuro. Dado que el hierro es una impureza principal en muchos minerales de sulfuro, cualquier procedimiento en húmedo proporcionaría ventajosamente al menos alguna separación de hierro desde
15 los metales que se están recuperando.

Ha sido propuesta la recuperación de molibdeno en forma de óxido molibídico a partir de concentrados de molibdenita utilizando una lixiviación oxidante con una lejía que contiene ácido nítrico (véase C. Bjorling y G. A.
20 Kolta, "Oxidizing Leach of Sulfide Concentrates and Other Materials Catalyzed by Nitric Acid", página 135, de "Result of Papers Published from the International Mineral Congress, Technical Papers, 7th Meeting, Nueva York, N.Y. 1964, publicado en 1965") (Lixiviación oxidante de concentrados de sulfuro y otros materiales catalizada por ácido nítrico). La
25



aplicación de un método similar a otros metales no ferrosos ha sido propuesta en la patente de los Estados Unidos número 2.805.936.

5 De acuerdo con el procedimiento hasta ahora pro-
puesto para recuperar molibdeno utilizando ácido nítrico,
se requieren concentraciones de ácido nítrico relativamen-
te elevadas. Además, con el fin de recuperar aproximadamen-
te 99% de óxido molibídico, es necesario neutralizar al me-
nos parcialmente el ácido sulfúrico formado en la lixiviaci-
10 ón oxidante. La neutralización del ácido sulfúrico forma-
do en la lixiviación oxidante antes de la recuperación del
molibdeno disuelto es a la vez larga y costosa. La neutra-
lización del ácido sulfúrico elimina además la posibilidad
de reducir los costos mediante la venta del ácido sulfúri-
15 co. Además de ello, la presencia de metales o metaloides
contaminantes complica la recuperación, por ejemplo, de mo-
libdeno, y la producción de un producto con elevada pureza
es también más difícil.

El procedimiento de lixiviación oxidante requie-
20 re también dos etapas. En la primera etapa se forman nitra-
tos y en la segunda etapa se añade más cantidad de sulfuro
y ácido sulfúrico al nitrato, sin la introducción de oxíge-
no, para formar ácido nítrico libre que reacciona con el
sulfuro, según se añade el ácido sulfúrico. El ácido nítri-
25 co utilizado es consumido completamente y cualesquiera óxi-

404686



dos de nitrógeno formados son regenerados, para formar áci
do nítrico, fuera del reactor.

El método propuesto hasta ahora requiere la uti-
lización de una acidez moderada con un pH constante a lo
5 largo de todo el proceso. Se añade ácido sulfúrico al co-
mienzo del proceso y después de ello a lo largo de dicho
proceso con el fin de mantener un pH constante. No se pue
den utilizar en el procedimiento hasta ahora propuesto tem
peraturas por encima de 119°C, que es el punto de fusión
10 del azufre, y se requieren presiones moderadas. La impor-
tancia de una elevada conversión del azufre de sulfuro en
azufre elemental en lugar de en sulfato es resaltada en el
procedimiento hasta ahora propuesto y la conversión del azu-
fre de sulfuro en sulfato a un pH alcalino es descrita como
15 ya conocida. Los minerales de sulfuro de hierro y cobre de-
ben ser tostados previamente antes de la aplicación del pro-
cedimiento hasta ahora propuesto y los tiempos de reacción
requeridos para una completa oxidación son usualmente supe
riores a una hora. Se indica que el consumo de ácido nítri-
20 co es generalmente superior a la cantidad estequiométrica
requerida para la producción de azufre elemental.

Una disminución de la cantidad de ácido nítrico
requerida en el procedimiento propuesto hasta ahora se con-
sidera como importante desde puntos de vista económicos, y
25 dicho ahorro proporcionaría no sólo un beneficio económico,

404686



5 sino que además menores cantidades darían como resultado necesariamente que se formarían cantidades menores de óxidos de nitrógeno requiriéndose menos oxígeno para volver a formar el ácido nítrico, y podría reducirse la pérdida de gases a la atmósfera.

10 Aunque el renio ha sido recuperado de los gases de combustión que resultan de la tostación de molibdenita durante la recuperación de un producto de óxido molibídico calcinado, no se conoce ningún procedimiento en húmedo satisfactorio para la recuperación simultánea de molibdeno y renio a partir de molibdenita en cantidades sustanciales. Por lo que se sabe, no existen procedimientos de lixiviación oxidante que utilicen ácido nítrico para la recuperación, a la vez, de molibdeno y de renio a partir de minerales de sulfuro.

15 De acuerdo con el invento se proporciona un procedimiento para la oxidación de una sustancia oxidable, que comprende hacer reaccionar la sustancia en una zona de reacción con menor cantidad de ácido nítrico que la teóricamente requerida para efectuar la oxidación deseada, siendo los 20 óxidos de nitrógeno formados en la oxidación retenidos dentro de la zona de reacción y hechos reaccionar con oxígeno y agua para regenerar ácido nítrico.

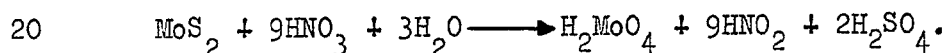
25 El procedimiento de acuerdo con el invento se puede efectuar de modo general utilizando una cantidad inicial

404686



de ácido nítrico que es menor que una décima parte y frecuentemente menor que una dieciseisava parte de la cantidad estequiométrica de ácido nítrico teóricamente requerida para efectuar la oxidación deseada. La cantidad estequiométrica teórica de ácido nítrico requerida para oxidar los sulfuros presentes se calcula sobre la base de los sulfuros de los metales que están siendo recuperados.

El procedimiento de acuerdo con el invento requiere generalmente alrededor de 10 a 25 gramos de ácido nítrico por litro de una suspensión de sulfuro, en contraste con el procedimiento hasta ahora propuesto que requiere alrededor de 100 gramos por litro. La cantidad de ácido nítrico requerida es generalmente alrededor de una dieciseisava parte de la cantidad estequiométrica teórica requerida para la reacción, en la etapa de lixiviación oxidante, normalmente para formar sulfatos u óxidos metálicos. Por ejemplo, con molibdeno, la cantidad estequiométrica se calcula con base a la reacción:



Se ha encontrado que el procedimiento del presente invento se realiza de modo ventajoso en un autoclave para impedir el escape de gases y para hacer posible obtener de modo eficaz un control de la presión y de la temperatura.

404686



ra. El procedimiento se puede realizar dentro de márgenes aceptables de temperatura y presión del oxígeno.

5 Para comprender de modo más completo el presente invento, se hace referencia a los dibujos que se acompañan que ilustran esquemáticamente una sección a través de un recipiente de presión o autoclave que se puede utilizar pa
ra efectuar el procedimiento del invento.

10 Un recipiente de presión o autoclave que tiene una pared 10 está provisto de una camisa envolvente de refrigeración 12. La porción superior del recipiente de presión o autoclave tiene una porción de cuello 14 con un collarín circular 16 que define un orificio para el recipien
te que está cerrado por la parte superior 18 fijada al collarín 16 por medio de pernos y tuercas 20. Una tubería de
15 evacuación 22 en la parte inferior del recipiente está provista de una válvula 24 para vaciar el recipiente. El recipiente está montado sobre patas de soporte 25.

20 Un cuello 28, que tiene un collarín 30 con una parte superior 32 unida a él mediante pernos y tuercas 34, está asentado en la parte superior 18 del recipiente. Una junta de obturación mecánica rotatoria 36 está montada en la parte superior 32 y un refuerzo de turbina 38 se extiende dentro del recipiente desde el lado inferior de la parte superior 32 y es enterizo con él. El refuerzo 38 tiene
25 orificios 40 para entrada de gas en lados opuestos. El ex-

404686



tremo del refuerzo 38 situado más próximo a la parte inferior del recipiente termina en un collarín circular plano 42 que tiene orificios 44 para la entrada de suspensión. Un motor 46 está dispuesto sobre la parte superior 32 para propulsar el árbol de la turbina 48 para hacer girar las paletas de turbina 50.

La parte superior 18 del recipiente tiene una tubería 52 para entrada de alimentación con una válvula 54. Un manómetro 56 está dispuesto sobre la parte superior 18 para medir la presión interna del recipiente. Para eliminar calor desde la sección superior o bóveda del reactor, se disponen serpentines de refrigeración 60 en la sección de bóveda con una entrada 62 y una salida 64 que se extienden a través de la pared superior del recipiente. Serpentes opcionales similares, 60', están mostrados esquemáticamente en la parte inferior del recipiente para eliminar calor de una suspensión situada dentro del recipiente y tienen tuberías de entrada y salida (no mostradas) a través de la pared del recipiente, igual que los serpentines 60. Un receptor de temperatura (por ejemplo una sonda térmica) 68 para percibir la temperatura de un líquido en el recipiente y un termómetro 70 para percibir la temperatura de la fase gaseosa en el recipiente están montados, tal como se muestra, en la pared del recipiente, extendiéndose el primero dentro de la zona para la suspensión y extendiéndose

404686



se el último dentro de la zona para el vapor. Una tubería 72 para alimentación de oxígeno y una válvula 74 están montadas en la parte superior del recipiente.

5 Durante el uso, una suspensión acuosa de concen-
trado de mineral finamente triturado es introducida en la
parte inferior del recipiente hasta un nivel bien por en-
cima del de las paletas de turbina 50. Se introduce ácido
nitríco a través de la entrada para alimentación 52 y se
introduce oxígeno gaseoso a través de la entrada 72. Las
10 paletas de turbina 50 son hechas girar para impulsar sus-
pensión a través de los orificios de entrada 44 con el fin
de crear una presión reducida dentro del refuerzo 38 que
hace que el gas sea impulsado a través de los orificios de
entrada 40 y dentro de la suspensión, en donde puede ser
15 mezclado a fondo con ella.

Durante la realización del proceso, las tempera-
turas de las zonas de reacción de fase líquida y de fase
gaseosa son vigiladas cuidadosamente por medio de los per-
ceptores 68 y 70, respectivamente. La presión es vigilada
20 también por medio del manómetro 56, con el fin de mantener
condiciones favorables para la conversión de óxidos de ni-
trógeno gaseosos en dióxido de nitrógeno, que reacciona con
agua en el recipiente para regenerar o volver a formar áci-
do nítrico. No se permite escapar óxidos de nitrógeno ga-
25 seosos desde el recipiente a presión durante la realización

24.6.72

404686



del proceso.

5 Durante el periodo de reacción, se hace circular un fluido de refrigeración a través de los serpentines 60 y 60', en lo necesario para mantener la temperatura deseada. De modo simultáneo, con, o en lugar de, estos serpentines se pueden utilizar también otros medios de refrigeración para eliminar calor de la zona de reacción. La utilización de serpentines de refrigeración es generalmente un medio eficaz para la eliminación de calor que resulta de la oxidación exotérmica de óxidos de nitrógeno a dióxido de nitrógeno con el fin de controlar la temperatura en el reactor, incluyendo la temperatura de la zona de reacción de fase gaseosa. El refuerzo 38, que tiene orificios 40 para entrada de gas, un collarín 42 y orificios 44 para entrada de suspensión, y la orientación de las paletas de turbina 50 con respecto a ellas, están dispuestos para proporcionar un mezclado uniforme de la fase gaseosa con la suspensión, y una distribución uniforme de la temperatura entre la fase gaseosa y la suspensión cuando son hechas funcionar las paletas de turbina 50.

15
20
25 Generalmente se ha encontrado como necesario eliminar el calor de reacción desde el recipiente de presión con el fin de controlar la temperatura de la mezcla de reacción durante dicha reacción. Por medio de control de la eliminación del calor generado durante la reacción, se puede

404686



de impedir una acumulación excesiva de presión, que obstaculizaría la introducción de oxígeno. El efecto neto de la eliminación de calor es generalmente que se puede dejar disponible más oxígeno para la oxidación de los óxidos de nitrógeno a dióxido de nitrógeno, para la oxidación de ciertos metales a óxidos insolubles, y de otros metales a sulfatos. Unos experimentos han mostrado que sin un apropiado mezclado durante la reacción, pueden aparecer grandes diferencias de temperatura entre los gases en la cúpula (la zona de reacción de fase gaseosa) y la suspensión en la parte inferior del reactor, siendo la temperatura de esta última usualmente mucho menor que la de la fase gaseosa, siendo debida la temperatura generalmente más elevada de los gases de la cúpula a la oxidación exotérmica de los óxidos de nitrógeno gaseosos para formar dióxido de nitrógeno.

Tras completarse la reacción, el contenido del reactor de presión es descargado, y los sólidos y líquidos pueden ser separados mediante métodos conocidos tales como filtración u otros medios.

En la oxidación de molibdenita por medio del procedimiento antes descrito, se disuelve usualmente algo del molibdeno durante la lixiviación oxidante y el resto puede ser recuperado en general en forma de un óxido molibdico hidratado insoluble, que usualmente puede ser calcinado pa

404686



ra formar un óxido de elevada pureza. El grado de conversión del molibdeno para formar el compuesto insoluble, y consiguientemente la cantidad a recuperar desde la solución, pueden ser controlados de modo usual. Una etapa de extracción, o una segunda etapa de lixiviación acompañada por neutralización del ácido sulfúrico, igual que en el procedimiento hasta ahora propuesto, es necesaria usualmente para recuperar el molibdeno desde la solución, y generalmente es necesaria una etapa de extracción para recuperar el renio desde la solución de lixiviación oxidante. El hecho de que el molibdeno en solución puede ser recuperado en una etapa de extracción utilizada para recuperar el renio es una ventaja que puede dar como resultado una disminución de la cantidad de ácido nítrico requerido.

El ácido nítrico utilizado en el procedimiento que se describe de acuerdo con el presente invento puede ser suministrado, por ejemplo, en forma de ácido nítrico acuoso, en forma de un nitrato, o por medio de la adición de óxidos de nitrógeno que son oxidados a ácido nítrico. El oxígeno es introducido generalmente en la zona de reacción bajo presión, según se requiera.

El sulfuro metálico, por ejemplo un concentrado de molibdenita será introducido generalmente en la zona de reacción en forma de una suspensión acuosa. La utilización de una suspensión constituye generalmente una ventaja con

404686



relación a los procedimientos de tostación hasta ahora propuestos que requieren el secado del concentrado antes de la tostación. Después de que la suspensión húmeda ha sido añadida al reactor, se puede añadir, cuando sea necesario, más cantidad de agua. La suspensión puede contener, por ejemplo, una cantidad tan grande como hasta aproximadamente 25% en peso de sólidos. Se ha encontrado conveniente utilizar un contenido de sólidos de desde 25 a 300 g/l.

El tamaño de partículas del sulfuro metálico tratado en procedimientos de acuerdo con el invento es preferiblemente muy pequeño, deseablemente para proporcionar la máxima área superficial de contacto que sea posible.

El ácido nítrico, o un manantial para este, se utiliza generalmente en una cantidad, por ejemplo, de desde 0,037 a 0,37 kg de ácido nítrico por kg de molibdeno en el reactor, dependiendo, por ejemplo, del grado de pureza del concentrado empleado. El ácido nítrico se añade usualmente en cantidades, por ejemplo, hasta de aproximadamente 30 g/litro, a saber de aproximadamente 10 a 25 gramos por litro de la suspensión.

Se puede añadir a la mezcla de reacción, si se desea, una pequeña cantidad de ácido sulfúrico cuando se tratan ciertos sulfuros metálicos, con el fin de ayudar a poner en marcha la reacción, aunque esto es usualmente innecesario.

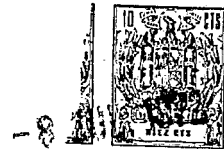
404686



La temperatura de la suspensión que contiene el ácido nítrico es elevada hasta aproximadamente 100°C o hasta aproximadamente 150°C antes de introducir una fuente de oxígeno en la mezcla de reacción. Se puede introducir oxígeno en el reactor a diversas presiones, y una presión de 11,6 kg/cm² por encima de la presión existente en la zona de reacción que se ha encontrado conveniente, se utilizó en un cierto número de los ejemplos seguidamente indicados. También se pueden utilizar como fuente de oxígeno gases que contienen oxígeno. La temperatura es aumentada entonces generalmente hasta aproximadamente 180 a 190°C, a la que se desarrolla la reacción. El procedimiento se puede realizar de modo general a una temperatura, por ejemplo, de desde aproximadamente 150 a 250°C, siendo un margen preferido de temperaturas el superior a aproximadamente 180°C. Dichas temperaturas aceleran generalmente la oxidación de azufre a ácido sulfúrico e impiden la aglomeración del azufre formado con el sulfuro residual, que podría impedir que el sulfuro residual entrase en contacto con los otros reactivos. Después de la puesta en marcha de la reacción la temperatura aumenta, debido al calor de la reacción exotérmica, la temperatura puede ser controlada mediante eliminación de calor, por ejemplo por medio de serpentines de refrigeración.

El pH de la suspensión disminuye según se desa-

404686



5 rrolla la reacción, debido a la formación de ácido sulfúrico, desde un valor producido por la adición, por ejemplo, de 5 g/l de ácido nítrico al comienzo de la reacción, hasta el producido por la formación de ácido sulfúrico que resulta a partir del azufre en el sistema. Este ácido sulfúrico puede eventualmente exceder de un valor tan grande como de 300 g/l o incluso de 600 g/l. El ácido sulfúrico formado en el procedimiento puede ser vendido sin someter a tratamiento la solución de lixiviación, o puede ser purificado con facilidad antes de ponerlo en venta.

10 Se ha encontrado con sorpresa que a las elevadas temperaturas de la reacción en la presencia del ácido sulfúrico que se forma, y en la presencia de las pequeñas cantidades inicialmente añadidas de ácido nítrico, se suprime grandemente la disolución de hierro para formar sulfato férrico. La gran parte del hierro presente en la carga del reactor puede ser recuperada como óxido férrico después de la reacción. Esta aptitud de mantener al hierro fuera de disolución se ha encontrado ventajosa, particularmente cuando el sulfuro cargado en el reactor contiene cantidades importantes de sulfuro de hierro.

15 El procedimiento que se describe es un procedimiento de una única etapa que generalmente se desarrolla hasta completarse, por ejemplo en un recipiente de presión o autoclave. No se permiten escapar óxidos de nitrógeno gaseosos

404686



5 y éstos pueden ser utilizados para ser convertidos de nuevo en ácido nítrico. El hecho de que generalmente se requiera menos de una dieciseisava parte de la cantidad estequiométrica teórica de ácido nítrico para la conversión completa del sulfuro demuestra que el ácido nítrico es regenerado de modo eficaz.

10 La reacción de lixiviación oxidante produce óxidos de nitrógeno en los que el nitrógeno se encuentra en un estado de valencia menor que en el ácido nítrico. Los óxidos son volátiles y están presentes en la parte superior del reactor. El oxígeno presente en el reactor oxida a los óxidos de nitrógeno a dióxido de nitrógeno, que reacciona con agua para formar ácido nítrico, y la reacción se desarrolla igual que al comienzo. La oxidación de los óxidos de nitrógeno se desarrolla de modo simultáneo con la oxidación del sulfuro, y la reacción de oxidación del sulfuro se completa ordinariamente en un periodo no mayor de alrededor de una hora.

15 20 Presiones hasta de $18,6 \text{ kg/cm}^2$ pueden ser generadas en la zona de reacción y usualmente se deja desarrollarse la reacción a una presión preferida de desde aproximadamente $11,6$ a $18,6 \text{ kg/cm}^2$. La presión de oxígeno necesaria para alimentar oxígeno a la reacción está determinada por la presión interna de vapor de agua generado calentando la suspensión acuosa, pero deberá ser mantenida, por ejemplo,

404686



a alrededor de $1,76 \text{ kg/cm}^2$ por encima de la presión de trabajo en la zona de reacción.

5 Usualmente se produce muy poca cantidad de azufre elemental. La mayor parte de los metales son oxidados a sus sulfatos bajo las condiciones de reacción, pero algunos metales, tales como antimonio y molibdeno, son oxidados generalmente a óxidos insolubles y éstos pueden ser recuperados como tales a partir del residuo después de separar por filtración los sulfatos metálicos solubles. Los sulfuros de
10 plomo son convertidos en sulfato de plomo insoluble, que puede ser recuperado como tal. Esto puede proporcionar un método eficaz para separar plomo y zinc en un concentrado en masa de sulfuro de plomo y zinc. Para los fines del presente invento carece usualmente de importancia que el metal
15 sea recuperado en forma de un sulfato soluble o lo sea en forma de un compuesto insoluble. Los metales pueden ser recuperados a partir de los sulfatos solubles por métodos conocidos tales como electrólisis, precipitación, cementación, e intercambio de iones, por ejemplo.

20 El tiempo de reacción es un factor económico importante a tomar en consideración y se han obtenido de modo consistente recuperaciones de metal superiores a 95% en las condiciones de reacción antedichas en tiempos que se encuentran entre 15 y 60 minutos.

25 Los procedimientos de acuerdo con el presente in-

404686



5 vento se pueden utilizar para la oxidación de una variedad
de sulfuros metálicos. Aunque se prefiere particularmente
la aplicación a la oxidación de sulfuros que contienen mo-
libdeno y renio, el procedimiento se puede utilizar con los
10 sulfuros de otros metales, por ejemplo de los grupos Ib,
IIb, IVb, Va, VIa, VIIa y VIII de la Tabla Periódica (tal
como se define en General and Inorganic Chemistry for Uni-
versity Students, Macmillan and Co. Ltd., Londres, 1.958).
Ejemplos de sulfuros metálicos que pueden ser oxidados por
15 los procedimientos incluyen los sulfuros de cobre, plata,
oro, zinc, cadmio, mercurio, plomo, estaño, arsénico, anti-
monio, bismuto, molibdeno, renio, cobalto y níquel.

Los siguientes Ejemplos se dan sólo a título ilus-
trativo. Los porcentajes de los diversos metales dados en
15 los Ejemplos están basados en la cantidad total del metal
presente. Todos los porcentajes son ponderales a menos que
se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

20

La finalidad de este Ejemplo fue la de ilustrar
la conversión de MoS_2 en MoO_3 utilizando oxidación con áci-
do nítrico de molibdenita en un procedimiento de acuerdo
con el presente invento.

25

Cuatrocientos gramos de concentrado de molibdeni

404686



29 AGO. 1972

ta (que tenía la siguiente composición ponderal aproximada: Mo 53,9 a 56,5%; Re 0,081 a 0,089%; Cu 1,05 a 1,15%; y Fe 1,33 a 1,45%) fueron transferidos a un reactor de autoclave de presión al que se añadieron 25 gramos de ácido nítrico y un litro de agua. El reactor fué cerrado herméticamente y calentado a 125°C, momento en el cual se introdujo oxígeno para mantener una presión de 11,6 kg/cm². La temperatura llegó a un máximo de 170°C. La oxidación de la molibdenita fué sustancialmente completa en un periodo de 1 a 2 horas y fué absolutamente completa en 4 horas. Los resultados se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

Mo en solución	8,8%
Re en solución	96,0%
Concentración de H ₂ SO ₄ del filtrado:	459 g/l
Conversión de MoS ₂ en MoO ₃ :	99 1/2%

Los resultados muestran una conversión casi de 100% de MoS₂ en MoO₃ cuando se utiliza ácido nítrico.

EJEMPLO 2

La finalidad de este Ejemplo fué la de determinar el margen de concentraciones de ácido nítrico neces-

25
23.8.72

404686



rio para disolver cantidades valiosas de renio en la molibdenita utilizada en el Ejemplo 1 y para oxidar el molibdeno tetravalente de la molibdenita a la forma hexavalante de óxido insoluble.

5 Diversas cantidades de ácido nítrico, en ensayos separados, fueron introducidas en un autoclave de presión que contenía 100 gramos de concentrado de molibdenita y un litro de agua. El contenido del autoclave fué hecho reaccionar durante una hora a 125 hasta 170°C y 11,6 kg/cm².

10 Después de la reacción, el contenido del autoclave fue filtrado para separar sólidos y para proporcionar una solución, que fue analizada en cuanto a Mo, Re y Cu. La torta de filtración sólida, que se cree que era un óxido de molibdeno hidratado, fué lixiviada con una solución de amoníaco, y después de esto con ácido clorhídrico diluido para determinar la cantidad restante de material de sulfuro no reaccionado. Los resultados están presentados en la Tabla 2.

15



Tabla 2

Efecto del ácido nítrico

5	HNO ₃ añadido al sistema kg/kg de Mo	Cu en solución %	Mo en solución %	Re en solución %	Concentración de H ₂ SO ₄ (g/l)	Conversión de MoS ₂ en MoO ₃ %
	0	13,3	0,3	3,7	1,39	< 2,0
	0,037	88,6	12,4	81,4	102,0	77,1
10	0,093	85,9	23,7	85,3	107,0	93,2
	0,186	82,9	14,4	95,0	117,0	94,5
	0,278	82,9	14,6	87,9	107,4	97,7
	0,371	87,6	15,3	96,3	121,0	98,0

15

Estos resultados indican que se requirió aproximadamente 0,037% en peso de ácido nítrico, basado en el molibdeno, para iniciar la reacción de oxidación, y que utilizando alrededor de 0,371% en peso de ácido nítrico sustancialmente todo el MoS₂ se convirtió en MoO₃.

20

EJEMPLO 3

La finalidad de este Ejemplo fue determinar el efecto del ácido sulfúrico para llevar a disolución al re-

25

404686



nio, al molibdeno y al cobre durante la oxidación del concentrado de molibdenita utilizado en el Ejemplo 1, y el efecto del ácido sulfúrico sobre la conversión de MoS_2 en MoO_3 .

5 Se añadió ácido sulfúrico en cantidades dosificadas al concentrado en lo necesario para controlar la concentración de ácido sulfúrico. Se utilizaron 0,21 kg de ácido nítrico por cada kg de molibdeno. Se efectuó una serie de ensayos bajo condiciones similares a las del Ejemplo 2. Los
10 resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

Efecto de la concentración de ácido sulfúrico

15

H_2SO_4 añadido al sistema (g/l)	Cu en solución (%)	Mo en solución (%)	Re en solución (%)	Concentración de H_2SO_4 (g/l)	Conversión de MoS_2 en MoO_3 (%) ³	
0	75,5	13,7	86,6	112,5	94,7	
20	75	14,0	91,1	176,7	96,8	
	225	81,6	25,1	95,5	306,0	96,5
	300	81,6	29,1	87,6	360,7	97,3
	400	90,5	20,2	97,8	466,1	99,0

25

24.6.72



Los datos de la Tabla 3 indican que la presencia de ácido sulfúrico hasta una concentración de 400 g/l tiene muy poco efecto sobre la conversión del MoS_2 de la molibdenita en MoO_3 . La presencia de ácido sulfúrico tiene poco o ningún efecto para llevar a disolución al renio y sólo un ligero efecto para llevar a disolución al molibdeno.

EJEMPLO 4

La finalidad de este Ejemplo fué la de determinar el efecto de la sobrepresión de oxígeno sobre la oxidación de MoS_2 a MoO_3 a lo largo de un estrecho margen de temperaturas utilizando la molibdenita del Ejemplo 1. Se utilizaron diversas sobrepresiones de oxígeno. La temperatura fue hecha variar entre 100 y 110°C. La cantidad de ácido nítrico utilizado fue de 0,28 kg por kg de molibdeno tetravalente a oxidar, y se dejó desarrollarse la reacción durante una hora. Los resultados están dados en la Tabla 4.

404686



Tabla 4

Efecto de la sobrepresión de oxígeno

	Sobrepresión de oxígeno kg/cm ²	Mo en solución (%)	Re en solución (%)	Conversión de MoS ₂ en MoO ₃ (%)
5	5,2	14,1	37,0	38,0
	8,7	13,2	38,2	36,3
	12,2	11,6	34,8	34,5
10	21,0	14,8	46,2	31,9

Los resultados de la Tabla 4 indican que una sobrepresión de oxígeno a una temperatura de trabajo de 100 a 110°C no tiene un gran efecto sobre la velocidad de oxidación de la molibdenita. Puede observarse una pequeña disminución en la velocidad de conversión al aumentar la sobrepresión de oxígeno.

EJEMPLO 5

Con el fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la oxidación de molibdenita, se realizaron tres experimentos con muestras de 100 g cada una del concentrado de molibdenita utilizado en el Ejemplo 1. El ácido nítrico añadido a cada sistema fue de 0,28 kg por kg de mo-



libdeno tetravalente a oxidar. En cada ensayo se utilizó una presión de alrededor de $11,6 \text{ kg/cm}^2$. El periodo de reacción a una temperatura dada fue de una hora en cada uno de los ensayos. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5

Efecto de la temperatura

Temperatura (°C)	Presión kg/cm^2	Mo en solución (%)	Re en solución (%)	Conversión de MoS_2 en MoO_3 (%)
105	6,0	14,1	37,1	38,0
125	6,0	14,7	90,0	94,0
175	17,9	11,9	94,5	99+

Los resultados mostrados en la Tabla 5 indican que los cambios de la temperatura afectaron a la velocidad de reacción teniendo lugar un gran aumento de la velocidad de reacción a una temperatura entre 105 y 125°C.

EJEMPLO 6

Este experimento se realizó para investigar el efecto de llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con el

404686



invento en una escala de instalación experimental.

Un reactor de autoclave de 454 litros fué cargado con 37,65 kg de concentrado de molibdenita tal como se utilizó en el Ejemplo 1 que contenía de modo efectivo 30,50 kg de MoO_3 , y 227 litros de agua. El contenido de renio fué de 0,06% (22,6 g). La temperatura de la suspensión fué aumentada a 155°C y se añadió 1,0 kg de ácido nítrico. Se añadió suficiente cantidad de oxígeno de modo intermitente para mantener la presión en 10,9 kg/cm^2 . Se añadieron porciones adicionales de 0,5 kg de ácido nítrico al cabo de 20, 40, 60, y 68 minutos de tiempo de reacción. Se alimentó oxígeno al sistema hasta que estuvo completa la reacción, tal como se indica por el consumo de oxígeno, que era despreciable al cabo de 2,0 horas. La temperatura medida en la parte superior del reactor no superó los 193°C. La suspensión fué enfriada a 93°C, temperatura a la cual se descargó el contenido del reactor. El análisis de las fases sólida y líquida indicó que el 99,8% del molibdeno tetravalente había sido oxidado al estado hexavalente.

El análisis de la fase líquida después de oxidación indicó la presencia de 24,5 g/l de Mo y 0,118 g/l de Re. La concentración de H_2SO_4 , determinada por valoración con base frente a fenolftaleína, fué de 247 g/l.

La solución fué alimentada a un circuito de extracción continua con disolvente en que las cantidades v_a

404686



5 liosas de molibdeno y renio fueron separadas de la mayor
 parte del ácido sulfúrico y de cationes metálicos tales co
 mo hierro, cobre y zinc. Se utilizó una solución acuosa de
 amoniaco (5N) para separar las cantidades valiosas de me-
10 tal desde el disolvente para proporcionar una solución que
 contenía 192 g/l de Mo y 0,855 g/l de Re. El disolvente
 empleado para la extracción contenía 5% de Alamine 336 (una
 trialcoholamina que contenía una mezcla de grupos alcoholilo
 C₈ y C₁₀ y que tenía un peso molecular de 392) y 95% de Cy
15 closol 53 (un hidrocarburo aromático que tenía un punto de
 inflamación de 47°C) como diluyente. La solución de separa
 ción purificada fué puesta en contacto adicionalmente con
 un disolvente que contenía 5% de un compuesto de amonio
 cuaternario (Aliquat 336) en 95% de Cyclosol 53 como dilu-
20 yente para separar las cantidades valiosas de renio de las
 cantidades valiosas de molibdeno. La solución refinada que
 contenía las cantidades valiosas de molibdeno fué alimenta
 da a un secador por pulverización para dar 6,9 kg de MoO₃,
 o sea 22,6% del molibdeno introducido en el reactor de auto
25 clave. El disolvente fué separado de sus cantidades valio-
 sas de renio utilizando 1 mol de ácido perclórico para dar
 una solución purificada de renio que contenía 97% de las
 cantidades valiosas de renio, o sea 21,9 g de Re, en la so
 lución en ácido perclórico. La solución de renio fué puri-
 ficada adicionalmente por técnicas convencionales para pro

24.6.72

404686



ducir un producto de per-renato de amonio con una pureza de 99,9%.

5 El óxido de molibdeno hidratado sólido filtrado desde la mezcla de reacción fué lixiviado con una solución de amoníaco para separar por disolución las cantidades va-
10 liosas de molibdeno en forma de molibdato amónico. El mate-
rial insoluble en amoníaco fue filtrado y la solución de molibdato de amonio fué secada por pulverización para pro-
ducir un trióxido de molibdeno de elevada pureza. Se po-
dría producir, si se desease, molibdato de amonio. 23,0 kg de MoO_3 fueron recuperados durante esta etapa del procedi-
miento, constituyendo un total de 29,9 kg de MoO_3 recupera-
do por las etapas de oxidación y extracción con disolven-
te.

15 En los siguientes Ejemplos, se utilizaron proce-
dimientos de acuerdo con el presente invento para tratar otros materiales que contenían sulfuro.

20 El material que contenía sulfuro metálico utili-
zado en los Ejemplos de la Tabla 6 era un concentrado de cobre que contenía calcopirita (CuFeS_2) dando un análisis de 25,34% de Cu, 25,98% de Fe y 28,4% de S.

25 Los Ejemplos 7 y 8 de la Tabla 6 se llevaron a cabo utilizando procedimientos de acuerdo con el invento, y los Ejemplos 9 y 10 son Ejemplos comparativos llevados a cabo sin utilizar ácido nítrico.

24.6.72

404686



TABLA 6

Ejemplo	CONDICIONES DE REACCION					CARGA PARA EL REACTOR				PRODUCTOS DE REACCION				
	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión total kg/cm ²	Gas oxidante	pH.	Volumen total de suspensión (ml)	Sólidos en suspensión (g)	HNO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Residuo		Filtrado (g/l)		Recuperación
										Peso de residuo	% en Peso de Cu	Cu	Fe	
7	60	180-190	18,6	O ₂	2,1	1000	100 g	15	0,0	52	0,21	25,9	5,02	100,2
8	120	180-190	18,6	O ₂	1,9	1000	200 g	30	0,0	103	0,16	50,9	6,09	100,1
9	60	180-190	18,6	O ₂	-	1000	100 g	0,0	40	-	-	11,9	11,96	47,2
10	60	180-190	18,6	O ₂	-	1000	100 g	0,0	0,0	-	-	2,3	0,1	9,08

404686



5 Los Ejemplos 7 y 8 produjeron una recuperación
cuantitativa de cobre bajo las condiciones del procedi-
miento utilizando solamente ácido nítrico. Las cantida-
des utilizadas de ácido nítrico fueron menores que una
dieciseisava parte de la cantidad estequiométrica teóri-
ca requerida para la reacción. Los Ejemplos 9 y 10, en
los cuales no se utilizó ácido nítrico, proporcionaron
muy malos rendimientos de cobre. El Ejemplo 9 ilustra
que la adición de solamente ácido sulfúrico tiene muy
10 poco efecto sobre el rendimiento de cobre.

15 El mineral de sulfuro metálico utilizado en
los cuatro Ejemplos de la Tabla 7 era un concentrado
de sulfuro de zinc que contenía 56,8 % de zinc y 5,7 %
de hierro. Los procedimientos de acuerdo con el presen-
te invento se utilizaron para los Ejemplos 11 y 12,
mientras que los Ejemplos 13 y 14 se llevaron a cabo
sin utilización de ácido nítrico.

404686

10 10



TABLA 7

Ejemplo	CONDICIONES DE REACCION				CARGA PARA EL REACTOR				PRODUCTO DE REACCION				
	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión total kg/cm ²	Gas oxidante	Volumen total de suspensión (ml)	Sólidos en suspensión (g)	HNO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Residuo peso de residuo	% en peso de Zn	Filtrado (g/l)	Zn	Fe
11	30	190	18,6	O ₂	1000	100 g	10	25	22,6	2,3	55,5	0,41	97,1
12	60	190	18,6	O ₂	1000	100 g	10	25	21,2	1,6	56,2	0,44	99,2
13	60	190	18,6	O ₂	1000	100 g	0,0	0,0	-	-	5,4	0,06	9,5
14	60	190	18,6	O ₂	1000	100 g	0,0	35	-	-	34,0	16,4	61,7

404686



5 Tal como se observa de la Tabla, se obtuvieron rendimientos elevados de zinc en los Ejemplos 11 y 12 utilizando pequeñas cantidades de ácido nítrico. Las cantidades requeridas de ácido nítrico eran menores de una dieciseisava parte de las cantidades estequiométricas teóricamente calculadas. Los Ejemplos 13 y 14, sin ácido nítrico, dieron rendimientos muy malos, indicando el Ejemplo 14 que el ácido sulfúrico tenía poco efecto sobre la reacción.

10 El mineral utilizado para los cinco Ejemplos mostrados en la Tabla 8 siguiente era pentlandita. Tenía un análisis de 10,33 a 10,97% de Ni y 0,40% de Co.

15 Los Ejemplos 15, 16 y 17 de la Tabla 8 utilizaron procedimientos de acuerdo con el presente invento, mientras que los Ejemplos 18 y 19 son Ejemplos comparativos realizados sin utilización de ácido nítrico.

404686

404686

TABLA 8

Ejemplo	CONDICIONES DE REACCION				CARGA PARA-EL REACTOR				PRODUCTOS DE REACCION							
	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión total kg/cm ²	Gas oxidante	pH	Volumen total de suspensión (ml)	Sólidos en suspensión (g)	HNO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Residuo		Filtrado (g/l)			Recuperación (%)	
										Residuo Ni	% en peso de Ni	Ni	Co	Fe	Ni	Co
15	30	185	18,6	O ₂	<1	1000	100	5	0	0,069	0,003	10,58	0,43	3,25	99,60	99,58
16	15	185	18,6	O ₂	<1	1000	100	5	0	0,107	0,0052	10,45	0,42	3,64	99,26	99,58
17	30	185	18,6	O ₂	<1	1000	100	5	0	-	-	41,98	1,59	24,10	98,3	99,4
18	60	150	11,6	O ₂	1,8	1000	100	0	0	-	-	3,91	0,19	2,7	36,8	47,5
19	60	185	18,6	O ₂	<1	1000	100	0	50	-	-	9,62	0,20	23,1	90,2	50

404686

TABLA 8

Ejemplo	CONDICIONES DE REACCION					CARGA PARA-EL REACTOR				PRODUCCION	
	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión total ₂ (kg/cm ²)	Gas oxidante	pH	Volumen total de suspensión (ml)	Sólidos en suspensión (g)	HNO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Residuo	
										Re-si- duo	% e- pes- de Ni
15	30	185	18,6	O ₂	<1	1000	100	5	0	59	0,0
16	15	185	18,6	O ₂	<1	1000	100	5	0	58,5	0,1
17	30	185	18,6	O ₂	<1	1000	100	5	0	-	-
18	60	150	11,6	O ₂	1,8	1000	100	0	0	88	-
19	60	185	18,6	O ₂	<1	1000	100	0	50	-	-

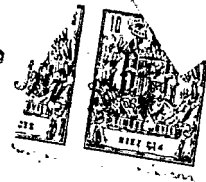


4-4686

TABLA 8

CARGA PARA EL REACTOR				PRODUCTOS DE REACCION							
Volumen total de suspensión (ml)	Sólidos en suspensión (g)	HNO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Residuo			Filtrado (g/l)			Recuperación (%)	
				Residuo	% en peso de Ni	% en peso de Co	Ni	Co	Fe	Ni	Co
1000	100	5	0	59	0,069	0,003	10,68	0,43	3,25	99,60	99,58
1000	100	5	0	58,5	0,107	0,0052	10,45	0,42	3,64	99,26	99,58
1000	100	5	0	-	-	-	41,98	1,59	24,10	98,3	99,4
1000	100	0	0	88	-	-	3,91	0,19	2,7	36,8	47,5
1000	100	0	50	-	-	-	9,62	0,20	23,1	90,2	50

404686



5 Se observará que se obtuvieron elevados rendimientos de níquel y cobalto (superiores al 98%) en los Ejemplos 15, 16 y 17 utilizando sólo pequeñas cantidades de ácido nítrico que fueron mucho menores que una dieciseisava parte de la cantidad estequiométrica teórica calculada. Los rendimientos fueron reducidos significativamente en los Ejemplos 18 y 19 en los cuales no se utilizó ácido nítrico.

10 El mineral utilizado para los cuatro Ejemplos de la Tabla 9 tenía el siguiente análisis: 26,4% de Cu, 16,1% de Sb y 5,32% de Ag.

15 Los Ejemplos 20 y 21 de la Tabla 9 se llevaron a cabo utilizando el procedimiento de acuerdo con el presente invento, mientras que los Ejemplos 22 y 23 se efectuaron sin adición de ácido nítrico.

404686

404686

TABLA 9

Ejemplo	CONDICIONES DE REACCION					CARGA PARA EL REACTOR										PRODUCTOS DE REACCION									
	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión total kg/cm ²	GAS	pH	Volumen total de suspensión (ml)	Sólidos en suspensión (g)	HNO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Análisis del residuo		Análisis del filtrado (g/l)					Recuperación (%)								
										Peso en seco (g)	Análisis de metales (%)	Cu	Ag	Sb	Cu	Ag	Fe	Sb	As	Cu	Ag				
20	60	180-190	18,6	O ₂	<1,0	1000	100	10	0	56,4	2,89	1,30	30,1	>23	>2,0	1,4	0,012	0,04	93,6	86,4					
21	60	180-190	18,6	O ₂	<1,0	1000	100	20	10	52,2	1,53	0,26	-	>23	>2	2,6	-	-	96,7	96,7					
22	60	180-190	18,6	O ₂	<1,0	1000	100	0	0	60,2	5,34	9,078	-	18,6	0	12,1	-	-	90,03	1,0					
23	60	180-190	18,6	O ₂	2,6	1000	100	0	15	84,0	15,7	6,3	-	9,4	6,01	8,6	-	-	49,9	1,0					

404686

TABLA 9

Ejemplo	CONDICIONES DE REACCION					CARGA PARA EL REACTOR				PRC	
	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión total ₂ (kg/cm ²)	GAS	pH	Volumen total de suspensión (ml)	Sólidos en suspensión (g)	HPO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Análisis de	
										Peso en seco (g)	Análisis meta Cu
20	60	180-190	18,6	O ₂	<1,0	1000	100	10	0	56,4	2,89
21	60	180-190	18,6	O ₂	<1,0	1000	100	20	10	52,2	1,53
22	60	180-190	18,6	O ₂	<1,0	1000	100	0	0	60,2	5,34
23	60	180-190	18,6	O ₂	2,6	1000	100	0	15	84,0	15,7



44686

TABLA 9

A EL REACTOR			PRODUCTOS DE REACCION										
Lis en pen ón (g)	HNO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Análisis del residuo				Análisis del filtrado (g/l)					Recupera- ción (%)	
			Peso en seco (g)	Análisis de metales (%)			Cu	Ag	Fe	Sb	As	Cu	Ag
				Cu	Ag	Sb							
00	10	0	56,4	2,89	1,30	30,1	>23	>2,0	1,4	0,012	0,04	93,6	86,4
00	20	10	52,2	1,53	0,26	-	>23	>2	2,6	-	-	96,7	96,7
00	0	0	60,2	5,34	9,078	-	18,6	0	12,1	-	-	90,03	1,0
00	0	15	84,0	15,7	6,3	-	9,4	6,01	8,6	-	-	49,9	1,0



Se obtuvieron elevadas recuperaciones tanto de cobre como de plata utilizando pequeñas cantidades de ácido nítrico en los Ejemplos 20 y 21, mientras que resultaron pequeños rendimientos de cobre y prácticamente nada de plata de los Ejemplos 22 y 23 que no utilizaron ácido nítrico. Se recuperaron elevados rendimientos de antimonio en el residuo del Ejemplo 20 en forma de Sb_2O_3 .

Se observará que en los Ejemplos 22 y 23, en los cuales no se utilizó ácido nítrico, la cantidad de hierro soluble en el filtrado era aproximadamente cuatro o más veces mayor que en el filtrado de los Ejemplos 20 y 21 en los cuales no se añadió ácido nítrico. Esto muestra que se suprime la solubilidad del hierro bajo las condiciones de reacción utilizadas en los Ejemplos 20 y 21 en presencia de ácido sulfúrico y de pequeñas cantidades de ácido nítrico.

404686



REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la oxidación de una sustancia oxidable tal como por ejemplo un sulfuro metálico, caracterizado porque la sustancia es hecha reaccionar en una zona de reacción con menor cantidad de ácido nítrico que la que se requiere teóricamente para efectuar la oxidación deseada, siendo los óxidos de nitrógeno formados en la oxidación retenidos dentro de la zona de reacción y hechos reaccionar con oxígeno y agua con el fin de regenerar ácido nítrico.

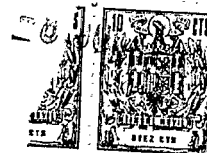
10 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque es controlada la temperatura de la fase gaseosa en la zona de reacción.

15 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido nítrico está presente en una cantidad no mayor de una dieciseisava parte de la teóricamente requerida para efectuar la deseada oxidación.

20 4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el sulfuro metálico comprende un sulfuro de un metal de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIa, VIIa u VIII de la Tabla Periódica, por ejemplo molibdeno, renio, níquel, cobalto, plomo, antimonio, zinc, plata, cobre, oro, cadmio, mercurio, 25 arsénico, bismuto o estaño.

24.6.72

404686



5 5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el sulfuro es utilizado en forma de una suspensión que contiene hasta aproximadamente 25% en peso de sólidos, por ejemplo de 25 a 300 g/l.

6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el ácido nítrico es ácido nítrico acuoso o se deriva de un nitrato o un óxido de nitrógeno.

10 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido nítrico está presente en una cantidad hasta de aproximadamente 30 g/l, por ejemplo de 10 a 25 g/l de una suspensión del sulfuro.

15 8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la reacción se efectúa a una presión de desde 11,6 a 18,6 kg/cm².

20 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el oxígeno es alimentado a la zona de reacción a una presión de alrededor de 1,76 kg/cm² por encima de la presión en la zona de reacción.

25 10.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la

24.6.72

Rey

404686

-8 JUL. 1972



reacción se efectúa a una temperatura de aproximadamente 150 a 250°C, por ejemplo de 180 a 190°C, o a una temperatura de aproximadamente 100 a 200°C.

5 11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la oxidación del sulfuro se efectúa durante un periodo de des de 15 a 60 minutos.

10 12.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por una fa se gaseosa y una fase líquida que son mezcladas de modo con tinuo a lo largo de toda la oxidación del sulfuro.

15 13.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque una suspensión de un concentrado finamente dividido del sulfuro es digerida en un recipiente de presión a una temperatura por encima de aproximadamente 150°C con ácido nítrico al mismo tiempo que se introduce oxígeno en el recipiente, siendo retenidos dentro del recipiente todos los óxidos de nitrógeno gaseosos formados durante la oxidación hasta que
20 se efectúa una reacción completa, siendo hechos reaccionar con oxígeno sustancialmente todos los óxidos de nitrógeno gaseosos para formar dióxido de nitrógeno, que es hecho reac cionar con agua para regenerar ácido nítrico.

25 14.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el ácido sulfúrico está pre

24.6.72

Ag



sente en una cantidad de al menos 300 gramos por litro, por ejemplo hasta de aproximadamente 600 gramos por litro.

5 15.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los sulfuros son sulfuros de metal básicos.

10 16.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se realiza de modo continuo en una operación de una única etapa.

15 17.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque el pH de la suspensión disminuye desde el producido por aproximadamente 1 g/l de ácido nítrico que es añadido al comienzo del procedimiento, hasta el producido por la presencia de 500 g/l de ácido sulfúrico.

20 18.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque los sulfuros metálicos son oxidados a sulfatos metálicos solubles o a óxidos metálicos insolubles.

25 19.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque el producto de la zona de reacción en fase gaseosa es hecho circular de modo continuo a través de la fase líquida según se desarrolla la lixiviación oxidante.

404686



5 20.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la temperatura de la reacción en fase gaseosa es controlada a un valor en el que los óxidos de nitrógeno gaseosos formados durante la lixiviación oxidante son oxidados a dióxido de nitrógeno, y se forma ácido nítrico por reacción del dióxido de nitrógeno con agua para regenerar ácido nítrico y reducir la cantidad de ácido nítrico requerida para la lixiviación.

10 21.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque el sulfuro es molibdenita y en el cual el ácido nítrico está presente en una cantidad de desde 0,037 a 0,37 kg por kg de molibdenita.

15 22.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 21, caracterizado porque la reacción se efectúa hasta que el 80 al 95%, por ejemplo aproximadamente el 85%, del molibdeno es convertido en compuestos de molibdeno insolubles.

20 23.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque el calor de reacción es retirado de la zona de reacción mientras se está desarrollando la reacción con lo cual se evita una acumulación de presión y se facilita la introducción rápida de oxígeno para acelerar la lixiviación oxidante.

25

24.6.72

pe

404686

-7



24ª.- Un procedimiento para la oxidación de una sustancia oxidable tal como por ejemplo un sulfuro metálico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -7 JUN. 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu
por Pedro

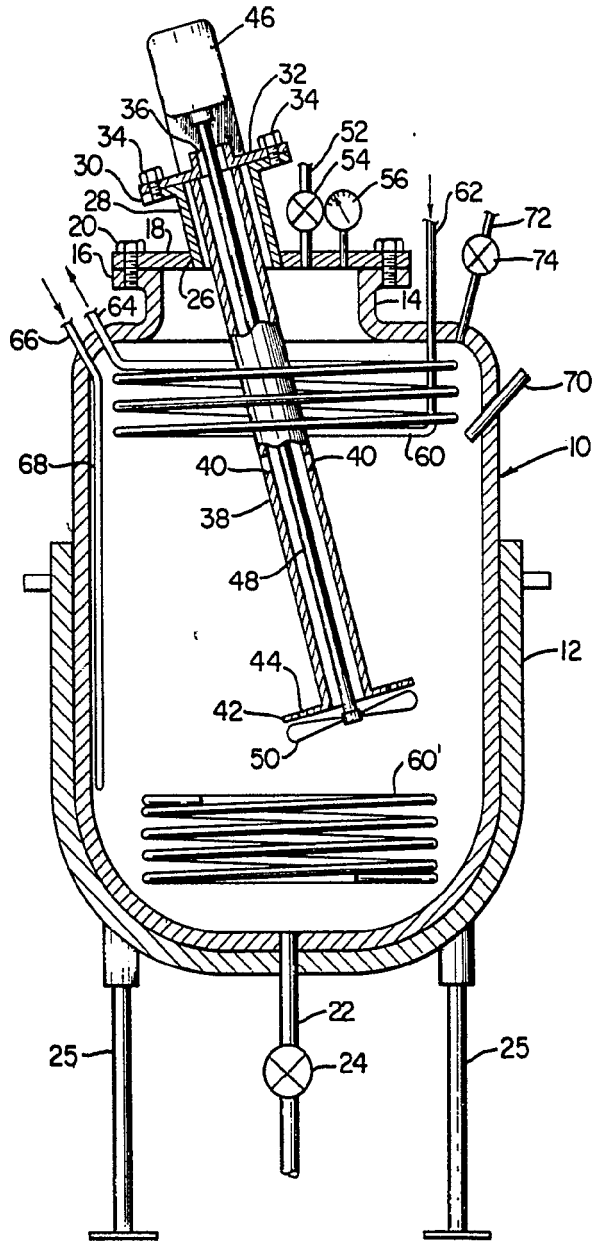
10

24.5.73
MGM

P-51329

404686

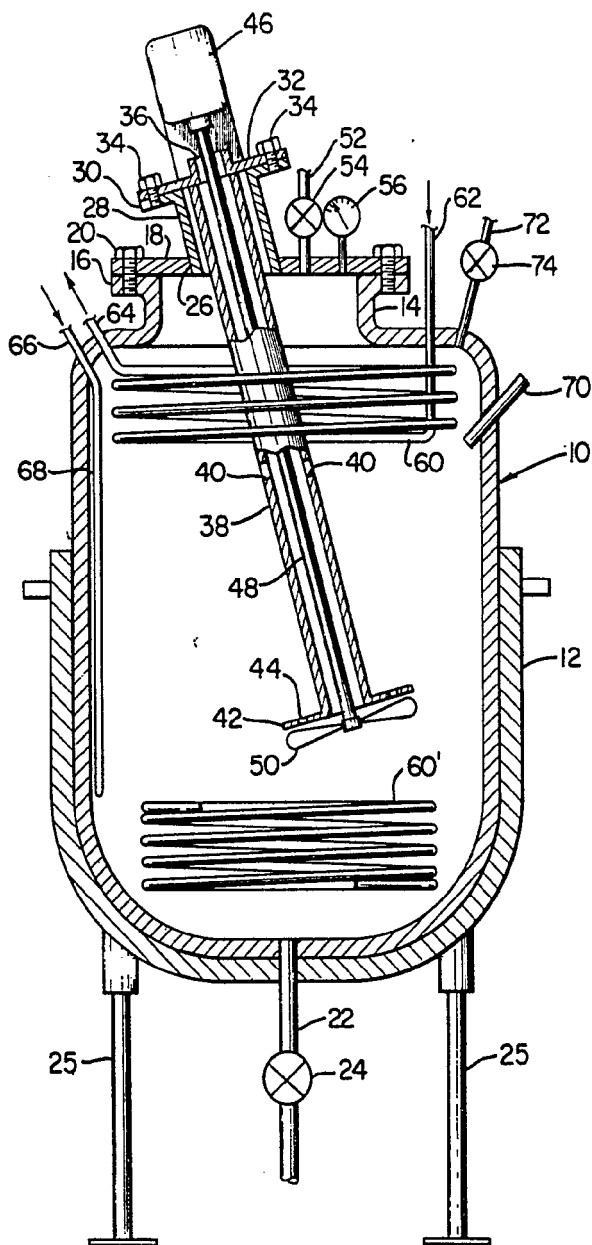
28 JUL



Alberto de *[Signature]*
 Por Poder.

404686

8 JUL



Alberto de
For Peter.