

428803

5 NOV 1974
P.- 58.216

P-1439.54

Div. I

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de PATRICK JOHN McGAULEY y ABRAHAM ALBERT DOR

residentes en 7 Plymouth Road, Port Washington, Nueva York y 12700 Lake Avenue, Lakewood, Ohio, respectivamente, ambos en los Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR SOLUCIONES DE SULFATO DE HIERRO DE GRAN PUREZA"
(Clase Internacional 01g)

25.10.74

- 1 -

14 NOV 1974
DIRECCION DE INNOVACIONES
POOR QUALITY



Fundamentos de la invención

5 La presente invención se refiere a la producción de un sulfato de hierro monohidratado, de gran pureza, y un residuo de sulfuro concentrado independiente, que contiene metales valiosos, a partir de menas complejas de sulfuro y concentrados que contienen minerales de sulfuro de hierro y metales no férreos de valor notable.

10 Es particularmente adecuada para el tratamiento de menas de sulfuro de hierro que contienen sulfuros de metal base que debido a su complicada mineralogía o relativamente fina distribución de tamaños de grano no se prestan a ser tratadas económicamente por métodos usuales de separación y beneficio para la recuperación selectiva de los metales valiosos que contienen.

15 Además tiene la importante ventaja de recuperar una parte sustancial del azufre de los sulfuros de hierro, en forma de sulfuro de hidrógeno. Por tanto, se presta a la adopción de diagramas de flujo exentos de contaminación, para la total separación y recuperación de todos los constituyentes valiosos de las menas o concentrados de azufre, incluyendo hierro y metales base, al tiempo que todo el azufre puede ser recuperado como azufre elemental, que es la forma en que
20 puede ser vendido más fácilmente.
25



Los procedimientos de la técnica anterior para la producción de sulfato de hierro han usado generalmente como materiales de alimentación suministros disponibles de desechos industriales, tales como el efluente ácido de la producción de carbón, acero y pigmentos, y por lo general han funcionado primordialmente como procedimientos de eliminación de desechos. La mayoría de estos procedimientos no son capaces de extraer hierro de minerales tipo sulfuro que llevan hierro.

Esencialmente, en todos ellos quedan impurezas no férreas en los productos de hierro recuperados, lo que afecta adversamente a su calidad y reduce su valor para el uso en la producción de acero. Además, estos procedimientos tienden a consumir cantidades excesivas de combustible para deshidratar el sulfato de hierro. Ello produce unos costos prohibitivos para los productos obtenidos, que no pueden ser vendidos con beneficios. Bajo las condiciones actuales, el uso de estos procedimientos produciría pérdidas comerciales, y solo estaría justificado sobre la base de consideraciones de eliminación de desechos.

El procedimiento de la técnica anterior de la patente EE.UU. nº 3.053.651, de McGauley, de fecha 11 de septiembre de 1962, es capaz de extraer y recuperar hierro de tanto minerales de sulfuro que lleven hierro



1974

5 como líquidos de desecho que contengan sulfato de
hierro y ácido sulfúrico. Este procedimiento propor-
ciona también la purificación de la solución, y del sul-
fato de hierro producido. Sin embargo, en los materiales
de alimentación disponibles están presentes frecuente-
mente sulfuros parcialmente solubles de metales como cinc
y/o níquel, y esa patente no expone procedimiento alguno
para eliminar tales metales de la solución de sulfato
de hierro. Cuando están presentes, estas impurezas de
10 metal base de acumularían en los cristales de sulfato
de hierro, si no son eliminadas, y generalmente harían
a los productos de sulfato de hierro inaceptables como
fuente de óxido de hierro para uso en la producción
de acero.

15 El procedimiento anterior, en común con otros pro-
cedimientos anteriores para producir sulfato de hierro,
expone el uso de combustible comercial como fuente de
calor para separar el agua del sulfato de hierro. Ello
requeriría cantidades excesivas de combustible, debido
20 a las grandes cantidades de agua a eliminar, lo que ten-
dría como resultado unos costos de funcionamiento ex-
cesivos.

25 El procedimiento de la presente invención propor-
ciona un método nuevo combinado de lixiviación y cris-
talización que tiene muchas ventajas, incluyendo:

24.10.74



a) La posibilidad de usar una cantidad mínima de agua a lo largo de los procedimientos de lixiviación y cristalización;

5 b) la posibilidad de usar calor residual del procedimiento, para evaporar agua de la solución de lixiviación;

c) la eliminación o reducción sustancial del consumo de combustible en el procedimiento para separar agua del sulfato de hierro;

10 d) ahorros notables en el costo de combustible, y mejoras notables en la economía de funcionamiento y en la viabilidad comercial de la recuperación por separado de sulfato de hierro monohidratado y un residuo que contiene valiosos metales no férreos recuperables; y

15 e) la producción de sustanciales cantidades de sulfuro de hidrógeno que puede ser usado subsiguientemente para la separación selectiva de los metales base presentes en el material de alimentación, y el excedente del cual puede prestarse a la recuperación económica de azufre elemental.

20 La invención comprende además un procedimiento de lixiviación selectiva mejorado, para la producción de sulfato de hierro monohidratado de gran pureza, a
25 partir de materiales de alimentación que contienen sul-



5 furos parcialmente solubles de metales como cinc y/o níquel, y un procedimiento mejorado para concentrar los valiosos componentes de metal no férreo de la alimentación, y para recuperar estos componentes en un residuo de sulfuro de gran valor comercial.

10 La presente invención comprende nuevos métodos de cristalización y deshidratación para separar hierro de la solución, en forma de sulfato de hierro monohidratado, y también comprende una nueva combinación de tales métodos de lixiviación y cristalización, para permitir el uso del calor residual del procedimiento, procedente del sistema de lixiviación, para la cristalización y deshidratación del sulfato de hierro producido, y la recirculación de las aguas madres procedentes del cristallizador, al sistema de lixiviación, con fines de enfriamientos y para disolver cristales de sulfato de hierro.

15 Los métodos auxiliares de la invención proporcionan un procedimiento combinado para recuperar los componentes valiosos de menas de sulfuro complejas que contienen 20 minerales de sulfuro de hierro como componentes principales, y valioso metal no férreo, tal como cinc, níquel, plomo, estaño, cobre, oro, plata, etc, y mezclas de ellos, de valor notable, como otros componentes de las menas. El más importante de estos métodos implica etapas 25 de procedimientos tales como las siguientes:

24.10.74



(a) Tratamiento de las menas crudas por los nuevos métodos combinados de lixiviación y cristalización selectivas de la invención, para extraer selectivamente el hierro de los demás componentes del mineral, para separar y concentrar los minerales residuales, y para recuperar el hierro como cristales de gran pureza de sulfato de hierro monohidratado;

(b) tratamiento del residuo concentrado procedente de la anterior lixiviación, en vez de la mena cruda, por métodos mecánicos usuales tales como flotación por espuma, etc, para separar los materiales de ganga para despreciarlos, y los minerales valiosos para recuperación individual, con notables mejoras en la recuperación de los metales valiosos, y notables ahorros en el costo global del equipo necesario.

En los dibujos adjuntos:

La figura 1 es un diagrama de procesos de un procedimiento selectivo de lixiviación de hierro en corrientes paralelas, según la invención;

La figura 2 es un diagrama de procesos de un procedimiento selectivo de lixiviación de hierro en contracorriente, según la invención;

La figura 3 es un diagrama de procesos de un procedimiento combinado de lixiviación y cristalización, según la presente invención;

24.10.74



La figura 3a es una vista esquemática de un cristizador que puede ser usado según la invención ; y

La figura 4 es un gráfico que muestra la temperatura y las concentraciones a que existen diversas formas de hidratos de sulfato de hierro en equilibrio con sus soluciones saturadas.

Descripción detallada

Los nuevos métodos de lixiviación selectiva de la invención, en combinación con los métodos de tostación "con activación" de la patente EE.UU. nº 3.053.651, de McGauley, de fecha 11 de septiembre de 1962, son capaces de extraer de 70 a 100% del contenido de hierro en mezclas minerales de sulfuro que contienen hierro. Además, los métodos de lixiviación selectiva de la invención son capaces de producir una solución de lixiviación de sulfato de hierro que está esencialmente exenta de sulfatos de metales como cinc y/o níquel, a partir de materiales de alimentación que llevan hierro y que contienen compuestos de estos metales parcialmente solubles.

Los métodos de lixiviación selectiva de la invención son también capaces de extraer de 70 a 100% del hierro, sin esencialmente nada de extracción simultánea del cinc y/o níquel, a partir de ciertas mezclas no tostadas o no "activadas" de minerales de sulfuro



que contienen sulfuro de hierro reactivos con ácido
sulfúrico, tales como pirrotita o troilita, como prin-
cipales componentes. El grado o la medida de extracción
de hierro a partir de cualquier muestra específica de
5 la alimentación de mineral de sulfuro, por los métodos
de lixiviación selectiva de la invención, resultó de-
pende, sin embargo, de las propiedades naturales de los
minerales de la alimentación y/o de los métodos concre-
tos adoptados para los métodos de tratamiento previo del
10 procedimiento de tostación con activación según está des-
crito en la patente EE.UU. nº 3.053.651, de McGauley, de
fecha 11 de septiembre de 1962. En todos los casos debe
estar presente una cantidad suficiente de sulfuro de
hierro reactivo con ácido, para hacer que el procedimien-
15 to sea económicamente atractivo. Puede haber hierro metá-
lico presente en el material de alimentación, sin efec-
tos perjudiciales.

Así, por el procedimiento de la invención se puede
tratar una variedad de mezclas de mineral de sulfuro
20 de hierro, para recuperar ciertas cantidades de sulfato
de hierro monohidratado, azufre y metal no férreo, siem-
pre que sea soluble en ácido una proporción suficiente
del contenido de sulfuro de hierro, ya sea naturalmente
o por activación adecuada, para llevar eventualmente
25 a solución una cantidad económica del sulfuro de hierro.

24.10.74

5 NOV 1974

Entre las mezclas de mineral de sulfuro de hierro que se pueden tratar se incluyen menas de sulfuro crudas, así como menas de sulfuro parcialmente tratadas, tales como calcinados y concentrados que contengan natural o inherentemente cantidades económicas de sulfuro de hierro reactivo con ácido, o menas, calcinados o concentrados que hayan sido "activados" para hacer reactiva con ácido a una cantidad económica del contenido de sulfuro de hierro, según el procedimiento de la patente EE.UU. 3.053.651, de McGauley, de fecha 11 de Septiembre de 1962, o por cualquier otro procedimiento. Así, las mezclas de mineral de sulfuro tratadas según la invención pueden ser las disponibles en depósitos minerales existentes, y comprenderán menas crudas que contienen pirrotita como principal componente del mineral, y minerales tales como esfalerita, calpopirita, galena, pentlandita, etc, como otros componentes. Entre los materiales de alimentación disponibles adicionales se incluyen los concentrados de plomo, cinc, cobre, y/o níquel que tienen alto contenido de minerales de sulfuro de hierro y/o alto contenido de impurezas valiosas que no pueden ser recuperados por procedimientos usuales. Aquellas alimentaciones de mineral de sulfuro que contienen pirrotita como componente principal contienen a veces sulfuro de hierro reactivo con ácido

24.10.74



y pueden ser usadas directamente como alimentación, según la invención, sin la tostación "con activación" antes mencionada.

5 El procedimiento de lixiviación selectiva en múltiples etapas de la invención implica en términos generales poner en contacto una alimentación de mineral de sulfuro de hierro que contiene hierro soluble en ácido, y que generalmente también contiene metales no férricos, en equipo de lixiviación de recipiente cerrado, con ácido sulfúrico en concentraciones y temperaturas suficientes para
10 iniciar y producir una reacción intensa y de gran velocidad entre el ácido y el hierro soluble en ácido presente en los sólidos del mineral, para producir sulfato de hierro, calor de procedimiento y H_2S gaseoso.

15 Para iniciar y producir esta reacción de gran velocidad entre el ácido y el hierro de los sólidos del mineral, se prefiere altas concentraciones de ácido sulfúrico, preferiblemente por encima de 40%, y una temperatura mayor que 80°C, preferiblemente mayor que 95°C.

20 Simultáneamente con el contacto entre la alimentación de mineral de sulfuro de hierro y el ácido sulfúrico concentrado, la suspensión es diluída con agua y/o soluciones acuosas que contengan sulfato de hierro y/o ácido sulfúrico en cantidad suficiente para producir y mantener
25 una suspensión de alta densidad. La viscosidad de esta

5 NOV 1974



suspensión es ventajosamente tal que sea justamente capaz de ser circulada en el equipo, y se ha de evitar la indebida dilución de la suspensión.

5 Luego se permite que continúe la reacción para producir en esta primera etapa de lixiviación una suspensión de alta densidad que contenga sólidos residuales y una alimentación mineral en solución que esté esencialmente saturada de sulfato de hierro, y preferiblemente que contenga cristales de sulfato de hierro, y un gas que contenga H_2S y vapor de agua.

10 Después se mezcla la suspensión con soluciones que sean capaces de disolver todos los cristales de sulfato de hierro, para disolver los cristales de sulfato de hierro y dar lugar a la reacción del ácido restante y las impurezas en solución con el hierro soluble en ácido procedente de la alimentación mineral y con H_2S gaseoso; respectivamente, para completar la lixiviación en esta segunda etapa de lixiviación.

15 El producto producido en esta segunda etapa de lixiviación es una suspensión producto de baja densidad que contiene un residuo en el que el contenido de hierro soluble en ácido, procedente de la alimentación mineral, excede al contenido de ácido de la solución, según base estequiométrica, y una solución purificada que está esencialmente saturada de sulfato de hierro a temperaturas de

24.10.74



50 a 80°C, y preferiblemente a o cerca de 65°C, y un gas que contiene H₂S y vapor de agua.

5 En el caso del procedimiento de lixiviación en corrientes paralelas descrito más adelante, el ácido sulfúrico será igual o aproximadamente igual al contenido de hierro soluble en ácido de la alimentación mineral, según base estequiométrica, y aunque generalmente no será necesario añadir hierro soluble en ácido procedente de la alimentación mineral, u otro hierro soluble en ácido, tal como hierro metálico, para efectuar la operación de segunda etapa de lixiviación, a veces puede ser ventajoso hacerlo, para favorecer la precipitación de impurezas indeseables que puedan haberse disuelto.

15 En el caso del procedimiento de lixiviación en contracorriente descrito más adelante, el contenido de hierro soluble en ácido, en la alimentación mineral a la primera etapa del circuito de lixiviación neutra, será generalmente mayor que el contenido de ácido sulfúrico en la suspensión de lixiviación, en base estequiométrica, y generalmente no se cargará a la suspensión de baja densidad, en la última etapa de la lixiviación neutra, alimentación mineral adicional que contenga hierro soluble en ácido, sola o junto con otros tipos de hierro soluble en ácido, tal como hierro metálico.

25 El residuo del anterior circuito de lixiviación

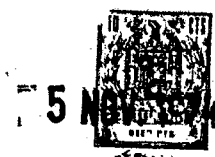
5 NOV 1974

neutra es cargado a un circuito de lixiviación ácida y
puesto en contacto con solución de ácido sulfúrico en
la que el contenido de ácido excede al contenido de hie-
5 rro soluble en ácido en el residuo, en base estequiomé-
trica, y se hace reaccionar la suspensión resultante
hasta que el hierro soluble en ácido es extraído de los
sólidos. Después, los sólidos son separados y recupera-
dos como producto del procedimiento de lixiviación, y
la solución ácida es recirculada a la etapa de alta den-
10 sidad del circuito de lixiviación neutra.

El procedimiento de lixiviación en corrientes pa-
ra-
15 ralelas, de la presente invención, se muestra en la fi-
gura 1. Incorpora dos o más etapas en cada una de las cua-
les se mantienen condiciones óptimas por control de va-
rios factores importantes. El fin de estos controles es
asegurar la máxima disolución del hierro de la alimenta-
ción, conseguir la mínima disolución de metales no fé-
rreos, tales como cinc y níquel, y obtener una solución
de sulfato ferroso esencialmente saturada, cerca de su
20 temperatura de máxima solubilidad.

La primera etapa es una etapa de lixiviación a al-
ta densidad, alta concentración de ácido y alta tempera-
tura, donde se asegura una reacción intensa y rápida en-
tre ácido sulfúrico y los sulfuros de hierro solubles en
25 ácido de la alimentación.

24.10.74



5 La segunda etapa es una etapa de lixiviación a menor densidad, y con menor concentración de ácido, donde se continúa la disolución de hierro al tiempo que se establecen condiciones tales que inhiban la disolución simultánea de metales no férricos, tales como cinc y/o níquel.

10 La tercera etapa es una etapa de disolución y purificación final en la que se precipitan los metales, tales como cinc y/o níquel, que pudieran haber pasado a solución, y en la que la temperatura y la concentración de sulfato ferroso se llevan a su valor óptimo para el fin de recuperar cristales de sulfato ferroso monohidratado, en operaciones subsiguientes.

15 En algunos casos puede ser ventajoso combinar las etapas segunda y tercera en una sola etapa.

Las principales características de estas tres etapas son:

20 (a) Las necesidades totales de ácido sulfúrico para el procedimiento de lixiviación están distribuidas entre las tres etapas en proporciones adecuadas. En algunos casos pueden ser añadidas enteramente en la primera etapa. Preferiblemente, de 70 a 100% de las necesidades totales de ácido es añadido a alta concentración a la primera etapa, para asegurar en esta etapa una reacción
25 lo más intensa y con la mayor velocidad posibles. Prefe-

5 NOV 1974



5 riblemente, se añade a la segunda etapa menos del 30% de las necesidades totales de ácido sulfúrico, donde también pueden ser obtenidas parcial o totalmente, cuando se dispone de ello, del contenido de ácido libre en líquidos subproducto o de decapado. Preferiblemente no se debe añadir ácido sulfúrico nuevo a la tercera etapa, donde es esencial, para el buen control del procedimiento, mantener el pH final preferiblemente entre aproximadamente 1,5 y 2, a presión aproximadamente atmosférica.

10 (b) La alimentación de sulfuro de hierro está distribuida entre las tres etapas en proporciones adecuadas, o en algunos casos puede ser añadida enteramente en la primera etapa. La mayoría de la alimentación, preferiblemente de 70 a 100%, es añadida a la primera etapa con tan poca agua de dilución como sea posible, para mantener en esta etapa una densidad de pasta lo mayor posible, asegurando así una reacción tan intensa y de tan gran velocidad como sea posible. Una pequeña fracción de la alimentación, preferiblemente menos del 20%, puede ser añadida ventajosamente a la segunda etapa, para elevar el pH al final de esta etapa, preferiblemente entre aproximadamente 1,5 y 2, a presión aproximadamente atmosférica, con el fin de inhibir la disolución de sulfuros de metales como cinc y/o níquel. Análogamente, y con el mismo fin, el resto de la pequeña fracción de la alimenta-

15

20

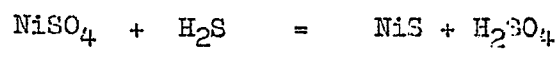
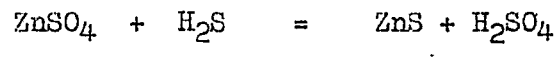
25



ción, preferiblemente menos del 10%, puede ser añadido a la tercera etapa para mantener su pH preferiblemente entre aproximadamente 1,5 y 2. En algunos casos, el nivel de ácido libre al final de la tercera etapa puede ser demasiado bajo para que reaccione con el sulfuro de hierro soluble de la alimentación, y con el fin de mantener un control apropiado del pH se pueden añadir ventajosamente óxidos de hierro o hierro metálico solubles en ácido, para neutralizar el exceso de ácido de la tercera etapa, para asegurar la purificación satisfactoria de la solución final de sulfato ferroso.

(c) Se inyecta vapor de agua en los recipientes de lixiviación cuando sea requerido, para circular la pasta en los recipientes y para aumentar la velocidad de extracción de hierro por dilución del H_2S gaseoso y control de su presión parcial en los recipientes de lixiviación.

(d) el H_2S gaseoso que se produce en las reacciones de lixiviación es recirculado a través de los recipientes de segunda y tercera etapa, para aumentar su presión parcial en estos recipientes y favorecer así la precipitación de sulfuros de metales no férricos, tales como cinc y níquel, por reacciones tales como las siguientes:



5

Los niveles residuales de sulfatos de cinc y níquel que quedan en solución son reducidos hasta valores aceptables por control simultáneo del pH y de la presión parcial de H₂S, según se ha descrito en los párrafos precedentes.

10

(e) Las necesidades de agua de formación de pasta para la primera etapa, y las necesidades de agua de dilución para la segunda etapa, se obtienen principalmente a partir de soluciones de recirculación diluidas, y pueden estar complementadas con agua de nueva aportación y/o soluciones disponibles de subproducto o de sulfato ferroso de desecho, que pueden ser incorporadas entonces en el sistema y ser tratadas de manera que se utilice totalmente su contenido de ácido libre y se recupere completamente su contenido de metal tanto férreo como no férreo. Su contenido de hierro será recuperado en el sulfato de hierro producido, y su contenido de metal no férreo en el residuo de sulfuro insoluble producido.

15

20

25

(f) La tercera etapa es una operación de dilución y purificación en la que la suspensión descargada de la segunda etapa, que contiene sulfatos disueltos así como cristales de sulfato sin disolver, sulfuros de metal base y ganga en suspensión, es mezclada con una corriente



de líquido de retorno enfriado (15-35°C) procedente del cristalizador. En la mezcla resultante, los cristales de sulfato ferroso son totalmente disueltos, mientras que los sulfuros y la ganga permanecen en suspensión, y cualesquiera metales no férricos disueltos, tal como cinc y níquel, son precipitados por los procedimientos descritos en los párrafos precedentes (control de pH y recirculación de H₂S). Para optimizar las operaciones subsiguientes para la recuperación de cristales de sulfato ferroso deshidratado, la solución repleta de sulfato ferroso obtenida en la tercera etapa debe estar casi en la saturación, y preferiblemente a una temperatura ligeramente mayor que la temperatura de solubilidad máxima, de aproximadamente 63°C, del sulfato ferroso.

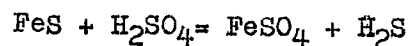
La primera etapa del sistema de lixiviación en corrientes paralelas que se muestra en la figura 1 es una primera etapa a alta temperatura, alta concentración de ácido y gran densidad de sólidos, a la que se alimenta una porción principal, preferiblemente de 70 a 100%, de la alimentación de sulfuro de hierro, a la mayor densidad de pasta que sea compatible con unas condiciones satisfactorias de bombeo y circulación. En esta etapa, la mayoría del ácido estequiométricamente necesario para las reacciones de lixiviación (preferiblemente de 70 a



100% de esta cantidad) es añadida como ácido sulfúrico concentrado, para permitir que se mantenga una alta densidad de pasta. El agua de dilución requerida para llevar la densidad de pasta a su nivel deseado es suministrada ventajosamente, cuando se dispone de ella, en forma de soluciones ácidas de subproducto o de sulfato de hierro de desecho, que así pueden ser tratadas satisfactoriamente para reducir la contaminación, con total recuperación de su contenido de ácido y de metales férreos y no férreos.

Es ventajoso mantener la suspensión en los recipientes de lixiviación de la primera etapa a una temperatura próxima o ligeramente superior a su temperatura de ebullición a presión atmosférica.

La alta temperatura, alta densidad de pasta y altas concentraciones de ácido promueven una lixiviación intensa y rápida de los sulfuros de hierro solubles de la alimentación, según la reacción principal siguiente:



El vapor de agua generado por el calor de reacción ayuda a eliminar el sulfuro de hidrógeno gaseoso desprendido durante estas reacciones, acelerando así la velocidad de reacción del ácido con el hierro de la alimentación mineral. El vapor de agua y el H_2S gaseoso generados son recogidos y retirados para su uso subsiguiente



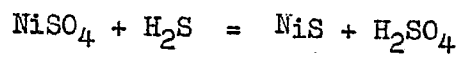
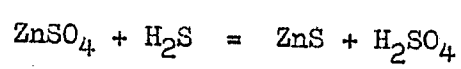
en el procedimiento. El agua evaporada ha de ser reemplazada por inyección de soluciones disponibles, o de agua y vapor de agua de aportación, para evitar la solidificación de la pasta caliente que contiene tanto cristales suspendidos de sulfato de hierro como sólidos sin disolver de la alimentación mineral. Esta pasta es descargada a los recipientes de lixiviación de segunda etapa.

Mientras que el objetivo principal en la primera etapa de lixiviación es asegurar una alta extracción de hierro, la finalidad de la segunda etapa de lixiviación es iniciar la purificación del sulfato de hierro promoviendo la disolución de los cristales y estableciendo condiciones favorables para la precipitación de metales tales como cinc y níquel, que pudieran estar presentes en la solución. En esta etapa se añade preferiblemente el resto de la alimentación y de las necesidades de ácido. También se pueden introducir en esta etapa cantidades adicionales de subproducto disponible de soluciones ácidas de sulfato de hierro de desecho, para llevar a los niveles deseados de densidad de pasta y la temperatura.

A medida que las reacciones de lixiviación avanzan en la segunda etapa de lixiviación, el pH se eleva gradualmente, y las condiciones favorables para la precipi-

5 NOV 1974

tación de sulfatos de metales como cinc y/o níquel son favorecidas adicionalmente por recirculación de H₂S gaseoso de soplado en los recipientes de esta etapa, con el objetivo de aumentar su presión parcial en los recipientes de lixiviación de segunda etapa. Esto inicia la precipitación de sulfatos de cinc y/o níquel, según las reacciones siguientes:



Es ventajoso hacer funcionar la segunda etapa de lixiviación a temperaturas de aproximadamente 75 a 85°C. Para asegurar una precipitación lo más completa posible de los metales no férreos por el H₂S, es importante controlar el pH y mantenerle preferiblemente entre aproximadamente 1,5 y 2, a presión aproximadamente atmosférica. Este requisito determina las cantidades respectivas de alimentación mineral y de ácido sulfúrico que pueden ser introducidas en los recipientes de lixiviación de segunda etapa. En algunos casos ha resultado ventajoso suplementar la alimentación de sulfuros de hierro solubles en ácido con cantidades adecuadas de óxidos de hierro solubles o hierro metálico, que se combinarán más fácilmente

24.10.74

5 NOV 1974

con el ácido libre residual de la suspensión de lixiviación y asegurarán la elevación del pH de la solución hasta los niveles requeridos.

5 El intervalo de pH de aproximadamente 1,5 a 2 para asegurar la óptima precipitación de cinc y/o níquel por H_2S gaseoso, aquí mencionado, es el intervalo de pH preferido cuando se hacen funcionar los recipientes de lixiviación a presión aproximadamente atmosférica. Este intervalo de pH usado será en general de aproximadamente 1,7
10 a 2. Aunque es ventajoso trabajar a presión atmosférica, también se puede obtener una precipitación óptima del cinc y/o níquel a niveles de pH inferiores, tales como 1 o menos, si la presión parcial de H_2S gaseoso en el recipiente y/o el contenido de sólidos en la suspensión son aumentados hasta un nivel adecuado.
15

Según resulta de esta discusión, las condiciones óptimas para la precipitación de sulfuros parcialmente solubles de los metales de impureza no férreos, mediante H_2S , se consiguen por una combinación satisfactoria de altas
20 presiones parciales de H_2S y pH adecuado, asociados con una temperatura adecuada de la suspensión. Pueden ser determinadas fácilmente en operaciones de la práctica, por los versados en la técnica, y ser adaptadas a las propiedades particulares que puedan caracterizar a diferentes
25 menas o concentrados de sulfuro de hierro.



5 El producto transferido de la segunda etapa a la
tercera es una pasta con relativamente muchos sólidos,
mantenida a una temperatura mayor que la temperatura
de máxima solubilidad de sulfato ferroso, que es igual
a 63°C aproximadamente, y que contiene en suspensión
tanto cristales de sulfato sin disolver como sulfuros
de metal base y ganga insolubles. En la tercera etapa,
esta suspensión es mezclada con aguas madres de retorno
enfriadas, procedentes del cristalizador, para formar
10 una solución cuya temperatura es mantenida preferible-
mente a o cerca de 63°C, correspondiente a la máxima
solubilidad del sulfato de hierro. A esta temperatura,
los cristales de sulfato de hierro producidos en la eta-
pa primera o segunda son disueltos completamente, y en
15 consecuencia la suspensión consiste esencialmente en
una solución de sulfato ferroso casi saturada, que man-
tiene en suspensión a sulfuros de metal base y a la gan-
ga insoluble.

20 Esta solución puede contener aún niveles residuales
indeseables de metales no férreos parcialmente solubles,
tales como cinc y níquel. Para completar su precipitación,
se insufla H_2S adicional a través de la solución, y si
es necesario se puede neutralizar parcialmente el ácido
sulfúrico libre residual, para elevar el pH de la solu-
25 ción, preferiblemente entre aproximadamente 1,5 y 2, por

5



adición de pequeñas cantidades adecuadas de alimentación de sulfuro de hierro soluble en ácido o, si es necesario, de óxidos de hierro solubles en ácido o hierro metálico.

5 Así, las operaciones de tercera etapa se establecen para conseguir dos finalidades muy importantes:

(a) conseguir una solución de sulfato ferroso exenta de impurezas de metal base indeseables;

10 (b) asegurar la integración de los sistemas de lixiviación y cristalización en una combinación óptima, consiguiendo así condiciones muy satisfactorias en ambos de estos sistemas, con total reutilización de las soluciones de cristalizador de retorno disponibles, y total utilización de todo el calor residual disponible del sistema de lixiviación.

15 En algunos casos puede ser ventajoso combinar las etapas segunda y tercera en una sola operación de dilución y purificación.

20 Las soluciones de recirculación de sulfato de hierro saturado procedentes del cristalizador de primera o tercera etapa están disponibles, y la temperatura y cantidad de estas soluciones de recirculación pueden ser ajustadas de manera que sean suficientes para disolver sustancialmente todos los cristales de sulfato de hierro contenidos en la suspensión de segunda etapa. Es ventajoso
25 disponer de la solución de sulfato de hierro, en esta



tercera etapa, a ligeramente más que 63°C, a la cual temperatura el sulfato de hierro se encuentra en su máxima solubilidad. Sin embargo, la temperatura de la solución de sulfato de hierro en la tercera etapa puede
5 variar, aunque esto afectará a la economía del procedimiento. Por ejemplo, la temperatura de la solución de sulfato de hierro puede variar entre 50 y 70°C, como lo muestra el área triangular del gráfico de la figura 4, designada A. Cuando la temperatura cae fuera de 50 a
10 75°C, aún puede funcionar el procedimiento, pero la economía del procedimiento se ve significativamente perjudicada.

El residuo sólido contiene:

- 15 (a) Los elementos de ganga insoluble de la alimentación mineral;
- (b) los compuestos de sulfuro parcialmente soluble de metales no férreos, tales como cinc y níquel, de los minerales de alimentación;
- 20 (c) una pequeña cantidad de azufre elemental, que puede ser producida durante las reacciones de lixiviación;
y
- (d) sulfuros de hierro sin disolver.

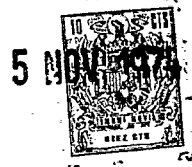
Este residuo está disponible para seguir siendo tratado para la separación y recuperación de sus compo-
25 nentes valiosos. En los casos en que el contenido de

5 NOV 1974

ganga en el residuo es relativamente alto, puede ser beneficiado en un circuito de flotación normal, donde los sulfuros y el azufre son separados ventajosamente de los minerales de ganga, que son rechazados como restos. En algunos casos, estos restos pueden contener metales valiosos, tales como estaño, y pueden ser tratados para la recuperación de estos últimos. Los concentrados de sulfuro también pueden ser tratados para la separación y recuperación de sus constituyentes valiosos, que pueden comprender cobre, plomo, cinc, níquel, cobalto, plata, oro, etc.

La solución saturada de sulfato de hierro recuperado del separador líquido-sólido es un líquido de lixiviación purificado casi saturado de sulfato de hierro a una temperatura que es para mayor ventaja, ligeramente superior a 63°C, y es adecuada ventajosamente como líquido de alimentación al sistema de cristalización.

La figura 2 es un diagrama de procesos que ilustra el circuito de lixiviación en contracorriente de la presente invención. Este circuito comprende, en principio, una lixiviación neutra en dos etapas combinada con una lixiviación ácida en dos etapas. En los circuitos de lixiviación tanto neutra como ácida, las primeras etapas son etapas de mayor concentración de ácido, mayor densidad de sólidos y mayor temperatura, con el fin de asegurar unas reacciones de lixiviación intensas y rápidas. La



5 finalidad de las segundas etapas es llevar a condiciones que correspondan a la máxima solubilidad de la solución de sulfato ferroso, y en consecuencia se efectúan a temperaturas menores y diluciones mayores que las primeras etapas.

Bajo algunas condiciones, dependiendo de la reactividad natural o inducida de las pirrotitas de la alimentación mineral, puede ser posible y ventajoso combinar las dos etapas de lixiviación neutra y las dos etapas de lixiviación ácida en etapas únicas, respectivamente.

Mientras que en el circuito en corrientes paralelas descrito en el texto precedente tanto la solución de sulfato ferroso purificada final como el residuo concentrado de sulfuro de metal no férreo se obtienen en la tercera etapa de lixiviación, en el circuito de lixiviación en contracorriente descrito en el texto siguiente se obtienen en dos etapas diferentes. La solución de sulfato ferroso purificada es obtenida en la segunda etapa de lixiviación neutra, mientras que el residuo de sulfuro se obtiene en la segunda etapa de lixiviación ácida. El residuo de la segunda etapa de lixiviación neutra es tratado adicionalmente en el circuito de lixiviación ácida, mientras que la solución de sulfato ferroso obtenida en la segunda etapa de lixiviación ácida es recirculado al circuito de lixiviación neutra.



Las principales características del circuito de lixiviación en contracorriente son:

(a) Las adiciones de ácido sulfúrico están distribuidas entre las primeras etapas de los circuitos de lixiviación neutra y ácida, en proporciones adecuadas. Aunque la cantidad total de ácido añadido ha de corresponder estequiométricamente con las necesidades totales de la parte soluble en ácido de la pirrotita y ganga de la alimentación mineral, el total de ácido disponible en la primera etapa de la lixiviación neutra (igual a la suma de ácido de nueva aportación añadido y ácido reciclado desde el circuito de lixiviación ácida) será siempre menor que estas necesidades, lo que por tanto da como resultado un bajo nivel de ácido residual libre y un pH relativamente alto, preferiblemente mayor que 1,5 - 2,0, al final de la lixiviación neutra. Por otra parte, el ácido añadido a la primera etapa de la lixiviación ácida estará en exceso respecto a las necesidades de la pirrotita soluble que queda en el residuo de lixiviación neutra, asegurándose así su solubilización. Esto produce un alto nivel de ácido libre en la solución de lixiviación ácida que es recirculada a la primera etapa de lixiviación neutra. En general, sería ventajoso aumentar la fracción del ácido total que es añadida a la primera etapa del circuito de lixiviación neutra, para favorecer y ace-



lerar la disolución de pirrotita en la alimentación a esta etapa. Por otra parte, sería ventajoso aumentar la fracción del ácido total añadida a la primera etapa del circuito de lixiviación ácida, para asegurar que se disuelva lo más posible de la pirrotita residual del residuo de lixiviación neutra. Sin embargo, se ha de observar que demasiado ácido añadido a la primera etapa de lixiviación ácida puede causar dificultades en la sedimentación y filtración final del residuo insoluble de lixiviación ácida. La distribución óptima de las adiciones de ácido a las primeras etapas de la lixiviación neutra y ácida variará para diferentes menas, concentrados o calcinados activados, y puede ser determinada por los expertos en la técnica, sobre la base de simples ensayos de laboratorio o a escala piloto.

(b) La alimentación mineral es añadida preponderantemente a la primera etapa de lixiviación neutra, preferiblemente de 90 a 100%. Dado que el pH de la segunda etapa de lixiviación neutra debe ser mantenido preferiblemente entre aproximadamente 1,5 y 2, a presión atmosférica, para obtener una solución de sulfato ferroso de pureza adecuada, puede ser ventajoso en algunos casos añadir una pequeña fracción de alimentación mineral a esta segunda etapa de lixiviación neutra, para la neutralización final del ácido. En algunos casos puede ser



necesario usar para tal fin, en vez de ella, óxidos de hierro solubles en ácido, o hierro metálico, según se ha descrito anteriormente para el circuito de lixiviación en corrientes paralelas.

5 (c) La presión parcial de H_2S en la primera etapa del circuito de lixiviación ácida es controlada, y la eliminación de fase gaseosa es favorecida, por vapor de agua formado durante las reacciones de lixiviación o inyectado directamente en forma de vapor de agua, para mantener una agitación apropiada.

10

(d) El H_2S gaseoso producido en las reacciones de lixiviación es recirculado a través de los recipientes del circuito de lixiviación neutra, para aumentar su presión parcial en estos recipientes y favorecer la precipitación de metales como cinc y/o níquel, que pudieran estar presentes en la solución, por reacciones tales como:

15



20

Los niveles residuales de cinc y níquel que quedan en solución son reducidos hasta valores aceptables por control simultáneo del pH, de preferencia entre aproximadamente 1,5 y 2, a presión atmosférica. En algunos casos puede ser ventajoso añadir pequeñas cantidades de óxido



5 NOV 1974

de hierro soluble en ácido, o de hierro metálico, para neutralizar el ácido residual en la etapa final de la lixivación neutra.

5 (e) La segunda etapa de lixivación neutra es la operación de dilución y purificación en que la suspensión descargada de la primera etapa de lixivación neutra es mezclada con una corriente de líquido de retorno frío (15 a 35°C) procedente del cristalizador. En la mezcla
10 resultante, los cristales de sulfato ferroso están totalmente disueltos, mientras que los sulfuros y la ganga, sin lixiviar, permanecen en suspensión. Cualesquiera metales no férreos parcialmente solubles, tales como cinc y níquel, son precipitados por los procedimientos descritos en los párrafos precedentes (control de pH y recirculación de H₂S). Para optimizar las operaciones subsiguientes para la recuperación de cristales de sulfato ferroso
15 monohidratado, la solución repleta obtenida en la segunda etapa de lixivación neutra debe estar casi en la saturación, y preferiblemente a una temperatura ligeramente mayor que aproximadamente 63°C, la máxima solubilidad de
20 sulfato ferroso en la solución de lixivación.

Como se muestra en la figura 2, en el sistema de lixivación en contracorriente de la invención toda o la mayor parte de la alimentación mineral es cargada a la
25 primera etapa del circuito de lixivación neutra, donde

24.10.74



es puesta en contacto con ácido sulfúrico en cantidades en defecto respecto al contenido de hierro soluble de los sólidos, en base estequiométrica, de manera que se efectúa una lixiviación llamada "neutra". Se forma pasta con los sólidos, con una solución disponible o con agua, para formar una suspensión de alta densidad de pasta y de una viscosidad que permita la circulación de la pasta en los recipientes de lixiviación, de la misma manera descrita respecto al sistema de lixiviación en corrientes paralelas de la figura 1.

La pasta anterior es puesta en contacto con H_2S gaseoso, cuya presión parcial es controlada para precipitar ventajosamente todo el cinc y/o níquel de la solución. La pasta, que ahora contiene tanto sólidos sin disolver procedentes de la alimentación mineral, como cristales de sulfato de hierro, en una solución purificada que está esencialmente saturada de sulfato de hierro, es descargada a la segunda etapa del sistema de lixiviación neutra.

A la pasta procedente de la primera etapa neutra se añaden soluciones de recirculación de sulfato de hierro, procedentes del cristalizador primero y/o tercero del sistema cristizador, en cantidades suficientes y a temperaturas adecuadas para disolver sustancialmente todos los cristales de sulfato de hierro de los sólidos, y producir en los recipientes de segunda etapa neutra una suspensión

24.10.74



5 NOV 1974

5

de baja densidad que contiene sólidos sin disolver, de la alimentación mineral, en una solución purificada que está esencialmente saturada de sulfato de hierro a una temperatura de 50 a 75°C, y ventajosamente algo mayor que 63°C. Se inyecta H₂S gaseoso en la segunda etapa de lixiviación neutra, para precipitar cualquier cinc y/o níquel que pudiera haber presente en la solución, en una etapa similar a la descrita en páginas precedentes respecto a la tercera etapa del procedimiento de lixiviación en corrientes paralelas.

10

La pasta procedente de la segunda etapa de lixiviación neutra es tratada por medios adecuados, tal como una separación líquido-sólido usual, y la solución clarificada es recuperada como producto principal del nuevo procedimiento de lixiviación selectiva de la invención. Los sólidos son recuperados en forma de suspensión o torta de filtración de alta densidad que pueden ser bombeadas, y son enviados a la primera etapa de lixiviación ácida del presente procedimiento en contracorriente.

15

20

En la primera etapa de lixiviación ácida, los anteriores sólidos, recuperados de la segunda etapa de lixiviación neutra, son puestos en contacto con ácido sulfúrico concentrado, en cantidades que están sustancialmente en exceso respecto a las necesidades estequiométricas del hierro soluble contenido en ellos. La suspensión

25



de alta densidad es mezclada con agua y/o con soluciones diluídas disponibles, según aquí se define, para producir una pasta de alta densidad y de viscosidad adecuada para permitir la circulación de la suspensión en los recipientes de lixiviación. La pasta también es puesta ventajosamente en contacto con vapor de agua, y el suministro de vapor de agua es modulado para diluir el H_2S gaseoso generado por las reacciones de lixiviación, con el fin de favorecer la máxima extracción de hierro de los sólidos, por eliminación de los productos de H_2S con gases procedentes de los recipientes de lixiviación, y para proporcionar agitación de la suspensión para perfeccionar la eficacia.

La pasta de densidad relativamente alta de la primera etapa de lixiviación ácida es introducida en los recipientes de segunda etapa de lixiviación ácida, donde es diluída con agua o soluciones de recirculación diluídas disponibles, tanto para disolver cristales de sulfato de hierro como para facilitar la separación entre los sólidos y el líquido. La dilución puede efectuarse con soluciones de lavado disponibles, o con líquido de desecho disponible. Los sólidos, cuyo contenido de hierro y azufre ha disminuído ahora, y que está concentrado en cuanto al contenido de metales no férreos y/o preciosos, son recuperados como producto valioso del procedimiento.



5 NOV 1974

Los componentes valiosos de este producto pueden ser con-
centrados más por flotación, como se ha descrito en pá-
ginas precedentes conuuntamente con el sistema de lixi-
viación en corrientes paralelas.

5 La solución ácida de la anterior separación, de con-
tenido relativamente alto de ácido y sulfato de hierro,
es recirculada a la primera etapa del circuito de lixivía-
ción neutra, como se indica en el diagrama de flujo de
la figura 2.

10 Todas las condiciones, ajustes y objetivos de las
diversas etapas del circuito de lixiviación, tales como
la introducción de vapor de agua, adición de soluciones
disponibles, recirculación de H_2S gaseoso, recirculación
de soluciones de sulfato de hierro, etc, son iguales que
15 los ya descritos para el sistema de lixiviación en co-
rrientes paralelas. La solución de sulfato de hierro re-
cuperada de la segunda etapa de lixiviación neutra tiene
esencialmente las mismas propiedades y características
(tales como saturación, temperatura, pureza, etc) que la
20 solución recuperada de la tercera etapa de lixiviación
del sistema de lixiviación en corrientes paralelas.

25 Las principales analogías y diferencias entre los
métodos de lixiviación en corrientes paralelas y en con-
tracorriente, de la invención, pueden ser esquematizadas
como sigue:

24.10.74



5 (a) Tanto el método de corrientes paralelas como el de contracorriente proporcionan una intensa primera etapa de lixiviación de la alimentación sólida, a alta temperatura y con gran concentración de ácido, para iniciar la reacción y generar una pasta de alta densidad que contiene cristales de sulfato de hierro.

10 (b) Ambos proporcionan la neutralización del ácido (a pH de 1,5 a 2,0) con una cantidad en exceso de hierro soluble en ácido, y la disolución de los cristales en una o más etapas de lixiviación neutra a baja temperatura (a de 60 a 80°C), que se caracteriza por la presencia esencial de tanto hierro soluble en ácido, en los sólidos, como H₂S gaseoso en contacto con la suspensión, hasta que se separen los sólidos de la solución.

15 (c) Ambos métodos proporcionan también la separación del líquido y los sólidos del anterior párrafo (b), y la acumulación de la solución purificada, como producto principal, en cualquiera de los métodos.

20 (d) El procedimiento de lixiviación en corrientes paralelas proporciona la acumulación del residuo del anterior párrafo (c), como concentrado de los valiosos metales no férricos y preciosos procedentes de la alimentación mineral, y un producto principal del procedimiento.

25 (e) El procedimiento en contracorriente proporciona un tratamiento de lixiviación adicional del residuo del



5 NOV. 1974

5 anterior párrafo (c), con ácido sulfúrico concentrado,
en un método de lixiviación ácida en el que el conteni-
do de ácido en la solución de lixiviación excede del
contenido restante de hierro soluble en ácido en el re-
siduo. Este tratamiento requiere la separación entre la
solución que lleva ácido y los sólidos residuales, y pro-
porciona tanto la recirculación de solución al método de
lixiviación neutra del procedimiento, como la acumula-
ción del residuo final, como concentrado de los valiosos
10 metales no férreos y preciosos procedentes de la alimen-
tación mineral, y un producto principal del procedimien-
to.

15 El procedimiento de lixiviación en contracorrien-
te de la presente invención, tal como ha sido esquemati-
zado antes, conseguirá frecuentemente una extracción del
hierro de los sólidos más completa que la que se puede
obtener por el procedimiento en corrientes paralelas. Sin
embargo, la separación líquido-sólido adicional requeri-
da por estos métodos puede ser difícil o costosa, y fre-
cuentemente se elegirá el procedimiento en corrientes pa-
20 ralelas para evitar problemas de este tipo. Por tanto,
la elección de los métodos de lixiviación se hará gene-
ralmente sobre la base de las propiedades de la alimenta-
ción mineral.

25 El término "soluciones disponibles", tal como se

24.10.74

5 04-1974

5 usa aquí y en las reivindicaciones, incluye cualesquiera soluciones que puedan estar disponibles en la instalación, o que puedan ser obtenidas económicamente de una fuente exterior, que puedan ser introducidas en el sistema de lixiviación para aumentar el contenido de sulfato de hierro en los materiales de alimentación y/o agua de suministro a la pasta de lixiviación, para los fines antes expuestos. En general, pero no necesariamente, las "soluciones disponibles" pueden ser una solución de sulfato de hierro que generalmente sea considerada como material de desecho, tal como agua de mina o líquidos de decapado. Así, el procedimiento de la invención tiene la ventaja adicional de no solo ser capaz de consumir y utilizar materiales o soluciones de desecho, sino de ser capaz de utilizar estas soluciones ventajosamente, efectuando el procedimiento de la invención. Tal control de la contaminación causada por el líquido de decapado y las aguas de mina es una clara ventaja de esta invención, frente a los procedimientos existentes.

15
20 La solución de sulfato de hierro purificada, casi saturada, recuperada de los procedimientos de lixiviación, ya sea en corrientes paralelas o en contracorriente, es cargada luego a una sección de primera etapa (enfriamiento) del sistema cristizador, como se muestra en la figura 3.

5 NOV 1974

En la sección de primera etapa (enfriamiento) del sistema cristizador, la solución de alimentación, ahora esencialmente saturada de sulfato de hierro a de 60 a 70°C, es sometida a enfriamiento súbito hasta una temperatura menor que aproximadamente 50°C, y preferiblemente comprendida entre 25 y 35°C, para precipitar cristales de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Es ventajoso enfriar la solución a de 10 a 30°C, para obtener una precipitación eficaz. Como resultado del enfriamiento, una fracción del sulfato de hierro es precipitada en forma de cristales de gran pureza de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o caparrosa comercial. Los cristales son separados de las aguas madres sobre tamices u otro equipo usual, como producto principal de esta etapa del sistema de cristalización. Las aguas madres, ahora frías y parcialmente agotadas en cuanto a contenido de hierro, son recirculadas al sistema de limpieza de gas y/o a las últimas etapas del sistema de lixiviación en corrientes paralelas, o a las últimas etapas de los circuitos de lixiviación neutra y/o ácida del sistema de lixiviación en contracorriente, como disolvente de cristales de sulfato de hierro, absorbente de calor residual, o refrigerante de pastas o suspensiones de lixiviación, como se ha descrito anteriormente.

Los grandes cristales fríos de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ producidos sobre los tamices de la primera etapa de cristaliza-



5 ción, como se ha discuido antes, son cargados a una so-
lución saturada de sulfato de hierro en los recipientes
de segunda etapa del sistema de cristalización. La solu-
ción es calentada con calor residual procedente de los
10 gases generados en el sistema de lixiviación, como se
ha descrito antes. La temperatura en esta etapa de cris-
talización es mantenida entre aproximadamente 56,5 y
64,8°C, intervalo de temperaturas en el que el hidrato
estable de sulfato de hierro es el $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, como se
indica en la figura 4. El sulfato de hierro es converti-
do en $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en la alimentación en $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en el
producto de este sistema de cristalización.

15 La existencia de sulfato de hierro como $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
como hidrato exacto ha sido puesta en duda por algunos
científicos. Este sulfato de hierro hidratado existe pro-
bablemente como composición indefinida de una mezcla de
diversos sulfatos de hierro hidratados, cuyo valor medio
es aproximadamente $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La fórmula $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es
usada aquí en este sentido.

20 La figura 3a muestra en ejemplo de equipo y un
procedimiento para recuperar cristales de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y
para convertirle en $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los cristales de
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ son separados del líquido sobre tamices como
los que se muestra en la figura 3a, haciendo que los
25 cristales sean depositados por gravedad en el recipiente

5 OCT 1974

1, que contiene una solución saturada de sulfato de hierro mantenida ventajosamente a una temperatura entre 56,5 y 64,8°. Son convertidos gradualmente en la forma estable hidratada $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y dado que estos
5 cristales son más pesados que los cristales heptahidratados, caen al fondo del recipiente y pueden ser retirados por la tubería 2 y descargados al cristalizador de tercera etapa, que puede utilizar procedimiento y equipo similares a los antes descritos para el cristalizador de segunda etapa, con excepción del calentador
10 de solución.

La solución saturada de sulfato de hierro es retirada de la parte superior del recipiente 1 por la tubería 3, al calentador 4, que puede ser un calentador de
15 contacto directo pero que ventajosamente es un calentador de superficie, y es cargada al fondo del recipiente 1 por la tubería 5, como se muestra en el dibujo, mediante una bomba adecuada, para mantener la temperatura en el recipiente aproximadamente a de 65,5 a 64,8°C.

20 El agua generada en la anterior conversión de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se acumula en forma de suministro en aumento de solución saturada, en la segunda etapa de este procedimiento de cristalización. Este exceso de solución puede ser recirculado al cristalizador
25 de primera etapa (enfriamiento), o el exceso de agua



puede ser evaporado en la segunda etapa del cristalizador, no produciendo exceso de solución.

5 En el procedimiento combinado de lixiviación y cristalización de la invención, el calor residual disponible del sistema de lixiviación será generalmente suficiente para tanto deshidratar el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como evaporar el exceso de agua del sistema. En consecuencia, la evaporación, antes que la recirculación, será el método preferido para eliminar del sistema el exceso de agua. Sin embargo, el método de recirculación será
10 usado cuando hay defecto de calor residual.

Los cristales producto de la segunda etapa del sistema de cristalización ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) son separados de la solución, en equipo usual tal como tamices, y se vuelve
15 a formar pasta con ellos, en una solución saturada de sulfato de hierro a temperaturas mayores que 65° , de la manera antes descrita para la conversión de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La suspensión resultante es calentada a temperaturas superiores a 65°C , y ventajosamente en el intervalo de 75 a 90°C , en contacto directo con gases calientes que contienen vapor de agua. A
20 temperaturas mayores que 65°C el sulfato de hierro hidratado estable es el $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y el $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de la suspensión de alimentación a esta sección del cristalizador es convertido en $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en el cristalizador
25



de tercera etapa. El $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, por ser más pesado, se-
dimenta al fondo y puede ser recuperado fácilmente como
producto principal de la invención, de la misma manera
que se recupera el $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. El calentador 5 de solu-
5 ción es un calentador de contacto directo en el que la
solución es calentada en contacto directo con gases ca-
lientes. Cuando se calienta la solución de sulfato de
hierro a una temperatura por encima de 65°C , se ha de
usar un calentador de contacto directo, desde los pun-
10 tos de vista práctico y económico. Los cristales mono-
hidratados pueden ser escurridos luego en una centrífuga,
por ejemplo, y ser recuperados.

En el procedimiento combinado de la invención, la
anterior suspensión de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en una solución sa-
15 turada de FeSO_4 es puesta en contacto con gases calientes
generados en el procedimiento, y es calentada hasta
temperaturas por encima de 65°C , con calor residual ge-
nerado en la sección de lixiviación y/o en otras seccio-
nes del procedimiento. Además, el procedimiento combina-
20 do de la invención proporcionará generalmente el calor
residual suficiente para evaporar toda el agua que es
producida en la conversión de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para producir
monohidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como producto principal del pro-
cedimiento combinado.

24.10.74

5 NOV 1974

Ejemplo 1.- Lixiviación en corrientes paralelas

5 Este ejemplo utiliza un método de lixiviación en corrientes paralelas que puede ser efectuado ilustrando tanto la extracción selectiva de hierro como la concentración de metales no férreos, a partir de un calcinado mineral de sulfuro que contiene pirita como componente principal y minerales de sulfuro de cinc, plomo y cobre como componentes secundarios.

10 El concentrado original de minerales de sulfuro es tostado para eliminar una fracción del contenido de azufre, y para hacer al sulfuro de hierro residual reactivo con ácido sulfúrico, para generar H_2S gaseoso y sulfato de hierro. La riqueza y composición de la alimentación de calcinado a esta lixiviación es aproximadamente como sigue:

15

5 NOV 1974

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
Fe	49,40	494,0	8,850
S	27,70	277,0	8,650
Cu	0,68	6,8	0,107
Pb	1,74	17,4	0,057
Zn	3,10	31,0	0,474
Otros	<u>17,38</u>	<u>173,8</u>	<u>---</u>
Total	100,00	1000,0	

10 Se mezclan aproximadamente 850 g del calcinado anterior con aproximadamente 500 g de solución de lavado, para producir una pasta de alta densidad en equipo de lixiviación en recipiente cerrado que simula la primera etapa del procedimiento de lixiviación selectiva en corrientes paralelas de la invención. Se mezcla toda la carga, aproximadamente 760 g, de ácido sulfúrico concentrado y se deja reaccionar con la anterior suspensión, durante un periodo de 1 hora. Durante la totalidad del periodo de las reacciones de lixiviación, se inyectan corrientes de soluciones de lavado adicionales y de H₂S gaseoso, para controlar tanto la densidad como la circulación de la pasta dentro del recipiente de lixiviación.

25 La temperatura de la pasta durante la primera etapa de lixiviación a alta densidad, antes descrita,

24.10.74



5 NOV 1974

puede hacerse variar entre 95 y 105°C y la composición de la suspensión de producto a 95°C es aproximadamente como sigue:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
5	Sólidos sin reaccionar		285	- -
	Cristales ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)		935	5,5
	Total sólidos	35,0	1120	
	FeSO_4 soluble		520	3,4
10	H_2SO_4		110	1,1
	H_2O		1620	90,0
	<u>Total líquidos</u>	<u>65,0</u>	<u>2250</u>	
	<u>Total suspensión</u>	<u>100,0</u>	<u>3470</u>	

15 La anterior suspensión es diluida y enfriada hasta aproximadamente 80°C con solución de lavado adicional, y se mezcla con la suspensión diluida una fracción adicional de 100 g de la alimentación de mineral calcinado, en la segunda etapa del procedimiento de lixiviación en corrientes paralelas de la invención.

20 La nueva suspensión es agitada por una corriente de H_2S gaseoso inyectada en el fondo del recipiente de lixiviación, y se la deja reaccionar durante aproximadamente 1 hora a una temperatura de 80 a 85°C. La composición de la suspensión que ha reaccionado, procedente de la segunda etapa de la lixiviación, es aproxima-

25

5 NOV 1974

damente como sigue:

Componente	% en peso	Gramos	Moles-gramo
Sólidos sin reaccionar		305	--
5 Cristales ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)		750	4,4
Total sólidos	27,2	<u>1055</u>	
FeSO_4 soluble		840	5,5
H_2SO_4		10,0	0,1
H_2S		1980	110,0
10 <u>Total líquido</u>	<u>72,8</u>	<u>2830</u>	
<u>Total suspensión</u>	<u>100,0</u>	<u>3885</u>	

La anterior suspensión producto de la segunda etapa es diluida y enfriada hasta aproximadamente 65°C con una solución de FeSO_4 procedente de la recirculación de la etapa de enfriamiento del procedimiento de cristalización de la invención. La fracción restante, de 50 g, de la alimentación mineral calcinada es mezclada con esta suspensión diluida, en la tercera etapa del procedimiento de lixiviación en corriente paralelas de la invención. Esta nueva suspensión es agitada por una corriente de H_2S gaseoso inyectada por el fondo del recipiente de lixiviación, y se la deja reaccionar durante aproximadamente 1 hora a una temperatura de 60 a 65°C. Al final de esta lixiviación, el pH de la solución es de aproximadamente 1,8, y la composición



3 NOV. 1974

de la suspensión es aproximadamente como sigue:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
	Sólidos sin reaccionar		320	
	Cristales		nada	
5	Total sólidos	3,7	320	
	FeSO ₄ del calcinado		1180	7,78
	FeSO ₄ de recirculaciones		<u>1560</u>	10,22
	Total FeSO ₄		2740	19,00
	Zn en solución	trazas ⁺	trazas ⁺	trazas ⁺
10	<u>H₂O</u>		<u>5660</u>	314,0
	<u>Total solución</u>	<u>96,3</u>	<u>8400</u>	
	<u>Total suspensión</u>	<u>100,0</u>	<u>8720</u>	
	<u>Peso de Fe soluble</u> = <u>+</u>		<u>3600</u>	
	Peso de Zn soluble			

15 La suspensión anterior es filtrada a aproximadamente 60°C, el residuo es lavado con agua, y tanto el residuo como el filtrado son acumulados como productos del procedimiento de lixiviación en corrientes paralelas de la invención. La composición del residuo lavado

20 es aproximadamente como sigue:

24.10.74



	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
	Fe	18,7	60,0	1,070
	S	17,2	55,0	1,708
	Cu	2,1	6,8	0,107
5	Pb	5,4	17,4	0,084
	Zn	9,7	31,0	0,474
	<u>Resto</u>	<u>46,9</u>	<u>149,8</u>	- -
	<u>Total</u>	<u>100,0</u>	<u>320,0</u>	
	<u>Composición mineral supuesta</u>			
10	FeS	29,4	94,2	1,070
	CuS	3,2	10,2	0,107
	PbS	6,3	20,2	0,084
	ZnS	14,5	46,3	0,474
	<u>Insolubles</u>	<u>46,6</u>	<u>149,1</u>	
15	<u>Total</u>	<u>100,0</u>	<u>320,0</u>	

Ejemplo 2 - Concentración de componentes de sulfuro de residuo

20 Con el residuo de sulfuro del ejemplo 1 se vuelve a formar una pasta con agua, y la suspensión resultante es tratada por flotación de espuma para separar los componentes silíceos, para despreciarlos como desecho; y recuperar los componentes valiosos en un concentrado de flotación de sulfuro. La composición de los productos 25 del procedimiento es aproximadamente la siguiente:



5 NOV. 1974

Composición de concentrado:

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
Fe	33,0	56,0	1,0
S	30,6	52,0	1,62
5 Cu	3,7	6,3	0,10
Pb	8,5	14,5	0,07
Zn	17,3	29,4	0,45
<u>Insolubles</u>	<u>6,9</u>	<u>11,8</u>	- -
<u>Total</u>	<u>100,0</u>	<u>170,0</u>	

10

Composición aproximada de los residuos:

<u>Composición</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
Fe	2,5	3,4	0,06
S	1,9	2,6	0,08
15 Cu	0,4	0,6	0,01
Pb	1,4	2,0	0,01
Zn	1,0	1,3	0,02
<u>Insolubles</u>	<u>92,8</u>	<u>127,1</u>	- -
<u>Total</u>	<u>100,0</u>	<u>137,0</u>	

20

Cubierto el $\frac{307,0}{320,0} = 96\%$ en peso

24.10.74


 5 NOV 1974

Ejemplo 3 - Cristalización y deshidratación
de FeSO₄

La solución de lixiviación purificada del ejemplo 1, de la que se dispone a aproximadamente 60°C, es enfriada hasta aproximadamente 30°C por evaporación (súbita) de agua a presión reducida, en la etapa de enfriamiento del procedimiento de cristalización y deshidratación de la invención. Como resultado de tanto la evaporación de agua de la solución como la solubilidad reducida del FeSO₄ a la menor temperatura, precipitan cristales de FeSO₄.7H₂O (caparrosa) y se obtiene una suspensión de la siguiente composición aproximada, a 30°C:

Componente	% en peso	Gramos	Moles-gramo
Cristales (FeSO ₄ .7H ₂ O) ₂	31,2	2500	9,0
15 FeSO ₄ soluble	- -	1360	9,0
H ₂ O	- -	4170	226,0
<u>Total solución</u>	<u>68,8</u>	<u>5530</u>	
<u>Total suspensión</u>	<u>100,0</u>	<u>8030</u>	
Cristales del Calcinado	77,2	1930	7,8
20 <u>Cristales de soluciones</u>			
<u>aportadas</u>	<u>22,8</u>	<u>570</u>	<u>1,22</u>
<u>Total cristales (anterior)</u>	<u>100,0</u>	<u>2500</u>	<u>9,00</u>

La suspensión anterior es tratada sobre tamices a 30°C, para separar los cristales, y la solución es acumulada para recircularla a la tercera etapa del procedimiento

5 NOV 1974



to de lixiviación de la invención, como se describe en el ejemplo 1. Con los cristales fríos de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se vuelve a formar una pasta, en una solución que está esencialmente saturada de FeSO_3 a $\pm 60^\circ\text{C}$, y esta solución es calentada hasta aproximadamente 60°C por transferencia de calor a través de las paredes del equipo en la segunda etapa del procedimiento de cristalización. Como resultado de la mayor temperatura, los cristales de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ son convertidos en cristales de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en una suspensión de la siguiente composición aproximada, a de 60 a 65°C :

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
Cristales ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	25,8	2080	9,0
Soluble (FeSO_4)		2050	13,5
<u>H_2O</u>		<u>3950</u>	
<u>Total solución*</u>	<u>74,2</u>	<u>6000</u>	
<u>Total suspensión</u>	<u>100,0</u>	<u>8080</u>	

* Esta solución es mantenida a volumen constante por evaporación (a presión reducida) de agua en cantidades equivalentes a la producción de agua en la conversión de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por los métodos preferidos del procedimiento de la invención.

5 NOV 1974
DIEZ OTE

La anterior suspensión producto de la segunda etapa del presente procedimiento de cristalización es sometida a un método usual de separación líquido-sólido, a 60°C, y la solución es recirculada al método de nueva formación de pasta de la segunda etapa del procedimiento. Los cristales de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a aproximadamente 60°C, son llevados de nuevo a pasta en una solución recirculada de la tercera etapa del procedimiento y saturada de FeSO_4 a aproximadamente 80°C, y la suspensión resultante es puesta en contacto con gases calientes que contienen vapor de agua en la tercera etapa del procedimiento de cristalización de la invención. Como resultado de la anterior puesta en contacto, la suspensión es calentada hasta aproximadamente 80°C, los cristales de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ son convertidos en cristales de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y se evapora agua de la suspensión, en cantidad equivalente a la producción de agua en la conversión de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La composición de la suspensión producto de la tercera etapa de este procedimiento de cristalización, a la temperatura de aproximadamente 80°C, es aproximadamente como sigue:

24.10.74



5 NOV 1974

Componente	% en peso	Gramos	Moles-gramo
Cristales ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	24,2	1530	9,0
FeSO_4 soluble		1550	10,2
<u>H_2O</u>		<u>3250</u>	
5 Total solución	<u>75,8</u>	<u>4800</u>	
Total suspensión	<u>100,0</u>	<u>6330</u>	

La anterior suspensión producto de la tercera etapa de este procedimiento de cristalización es sometida a un método usual de separación líquido-sólido, y la solución es recirculada al método de nueva formación de pasta de esta etapa del procedimiento.

Los cristales monohidratados ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) producto de esta etapa del procedimiento son acumulados como producto principal del procedimiento de cristalización y deshidratación de la invención.

Ejemplo 4 - Lixiviación en contracorriente

Este ejemplo utiliza los métodos de lixiviación en contracorriente de la invención que pueden ser efectuados para ilustrar tanto la extracción selectiva de hierro como la concentración de metales no férreos, a partir de un concentrado de mineral de sulfuro que contiene pirrotita natural como componente principal, y minerales de sulfuro de níquel, cobalto y como componentes secundarios del peso. El contenido de sulfuro de hierro de es-

10 118
 5 NOV 1974
 BUREAU

ta alimentación era reactivo con ácido sulfúrico, generando H_2S gaseoso y sulfato de hierro. La composición y el contenido de esta alimentación eran aproximadamente como sigue:

5	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
	Fe	48,16	481,6	8,600
	S	28,61	286,1	8,950
	Cu	0,64	6,4	0,100
	Ni	1,38	13,8	0,235
10	Co	0,14	1,4	0,025
	<u>Otros</u>	<u>21,07</u>	<u>210,7</u>	- -
	Total	100,0	1000,0	

La totalidad de la carga (1000 g) del anterior mineral fué mezclada con una solución de recirculación (procedente de la etapa de lixiviación ácida del procedimiento), para producir una pasta de alta densidad en el equipo de lixiviación de recipiente cerrado de la primera etapa del procedimiento de lixiviación selectiva en contracorriente de la presente invención. Aproximadamente 370 g, o aproximadamente la mitad de la carga total de ácido sulfúrico concentrado, son mezclados con la suspensión anterior, y se dejan reaccionar durante un periodo de aproximadamente 1 hora. Durante todo el periodo de las reacciones de lixiviación se inyectan unas corrientes de solu-



ción de lavado diluída y de H₂S gaseoso, para controlar la densidad de la pasta y el grado de agitación dentro del recipiente, respectivamente.

5 La temperatura de la pasta durante la primera etapa (alta densidad) de lixiviación neutra antes descrita es de 80 a 95°C, y la composición de la suspensión producida, a aproximadamente 80°C, es como sigue:

	<u>Composición</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
	Sólidos sin reaccionar		500	- -
10	Cristales (FeSO ₄ .H ₂ O)		940	5,5
	<hr/>		<hr/>	
	Total sólidos	37,0	1440	
	FeSO ₄ soluble		610	4,0
	H ₂ SO ₄		50	0,5
15	H ₂ O		1800	100,0
	<hr/>		<hr/>	
	<u>Total solución</u>	<u>63,0</u>	<u>2460</u>	
	<u>Total suspensión</u>	<u>100,0</u>	<u>3900</u>	

20 La suspensión anterior es diluída y enfriada hasta aproximadamente de 60 a 65°C, por mezcla con una solución fría procedente de la etapa primera (enfriamiento) del sistema de cristalización, en la etapa segunda (baja densidad, neutra) de lixiviación del procedimiento de lixiviación en contracorriente de la presente invención. La pasta sin diluir es puesta en contacto y circulada en el



5 NOV. 1974

recipiente de lixiviación durante aproximadamente 1 hora, por inyección de H_2S gaseoso por el fondo del recipiente. Al final de este periodo de lixiviación, el pH de la solución es aproximadamente 1,9, y la composición de la suspensión a aproximadamente $60^{\circ}C$ es aproximadamente como sigue:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
	Sólidos sin reaccionar		460	--
	<u>Cristales ($FeSO_4 \cdot H_2O$)</u>		<u>nada</u>	
10	Total sólidos	4,1	460	
	$FeSO_4$ soluble		3500	23
	Ni soluble		nada	--
	H_2SO_4		nada	--
	<u>H_2O</u>		<u>7200</u>	<u>400</u>
15	Total solución	<u>95,9</u>	<u>10700</u>	<u>400,</u>
	<u>Total suspensión</u>	<u>100,0</u>	<u>11.160</u>	

La suspensión anterior es sometida a una separación líquido-sólido usual, y la solución purificada es acumulada como líquido de alimentación a la etapa primera (enfriamiento) del cristalizador, y como producto principal del procedimiento de lixiviación en contracorriente de la presente invención.

Con los sólidos de la anterior suspensión se vuelve a formar una pasta en una solución diluída (lavado),

5 NOV 1974

5 se mezcla con la fracción restante del ácido sulfúrico (aproximadamente 360 g) y se deja reaccionar durante aproximadamente 1 hora. Durante todo el periodo de esta lixiviación, se inyectan corrientes de solución diluída (lavado) y de vapor de agua de procedimiento, en el recipiente de lixiviación, y son moduladas para controlar la densidad y la circulación de la bomba dentro del recipiente, respectivamente.

10 La temperatura de la pasta durante la lixiviación ácida antes descrita es de 95 a 105°C, y la composición de la suspensión producida, a 95°C, es aproximadamente como sigue:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>Gramos</u>	<u>Moles-gramo</u>
	Sólidos sin reaccionar		365	--
15	<u>Cristales (FeSO₄.H₂O)</u>		<u>nada</u>	--
	Total sólidos	18,4	365	
	FeSO ₄ soluble		340	2,2
	<u>H₂SO₄</u>		195	2,0
	<u>Total líquido</u>	<u>81,6</u>	<u>1615</u>	<u>60,0</u>
20	<u>Total suspensión</u>	<u>100,0</u>	<u>1980</u>	

25 La suspensión anterior es enfriada y sometida a una separación líquido-sólido usual, y la solución es recirculada a la primera etapa (neutra) de lixiviación del procedimiento. Los sólidos, ahora concentrados en cuanto al contenido de níquel, cobre y cobalto, son lavados con agua

5 NOV 1974



y acumulados como producto principal del procedimiento de lixiviación en contracorriente de la invención.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 13 de Abril de 1971, bajo el número 133.553, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para producir soluciones de sulfato de hierro de gran pureza a partir de suministros disponibles de soluciones de desecho contaminadas que llevan ácido, que contienen sulfato de hierro e impurezas metálicas, el cual comprende: (a) calentar y hacer reaccionar las soluciones, a temperaturas por encima de 65°C, con sulfuro de hierro soluble en ácido, en cantidades que exceden del contenido de ácido en la solución en base



5 NOV 1974

estequiométrica, para neutralizar el ácido, para generar sulfato de hierro y H_2S gaseoso, y para purificar la solución por reacciones del H_2S con las impurezas solubles, para precipitar de la solución los metales indeseables;

5 (b) evaporar agua para producir una solución purificada que está esencialmente saturada de sulfato de hierro, a temperaturas de 50 a 80°C, pero preferiblemente a o cerca de 65°C; (c) separar los sólidos de la solución, y acumular ambos como productos del procedimiento.

10 2a.- Procedimiento para producir soluciones de sulfato de hierro de gran pureza.

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

15 Esta Memoria consta de sesenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 NOV. 1974
P.A.

Alberto de Elzaburu
Per/For



5 NOV 1974

LEYENDAS DE LOS DIBUJOS

Figura 1

- A.- Primera etapa de lixiviación
- B.- Segunda etapa de lixiviación
- C.- Tercera etapa de lixiviación
- D.- Separador sólido-líquido
- 1.- Alimentación de sulfuro de hierro soluble en ácido (activada o natural)
- 2.- Corriente de proceso
- 3.- Agua y/o líquido de lavado diluido
- 4.- Solución de recirculación procedente del cristalizador (enfriador). Solución de sulfato de hierro a baja temperatura.
- 5.- Gas H_2S procedente del ventilador
- 6.- H_2SO_4 concentrado
- 7.- Gas H_2S+H_2O al ventilador
- 8.- Residuo de sulfuro al proceso
- 9.- Solución saturada caliente al cristalizador (enfriador)
- 10.- Suspensión

Figura 2

- E.- Primera lixiviación neutra
- F.- Segunda lixiviación neutra
- G.- Separador sólido líquido
- H.- Primera lixiviación ácida
- I.- Segunda lixiviación ácida
- J.- Separador sólido líquido

24.10.74

- a -

5 NOV



- 11.- Solución ácida de alimentación de sulfuro de hierro (activada o natural)
- 12.- Agua y/o solución (de lavado) diluida
- 13.- Corriente de proceso
- 14.- Solución de recirculación procedente del cristalizador (solución de sulfato de hierro a baja temperatura)
- 15.- Gas H_2S procedente del ventilador
- 16.- Materiales ferrosos ácidos de recirculación
- 17.- Solución de sulfato
- 18.- H_2SO_4 concentrado
- 19.- Gas H_2S+H_2O al ventilador
- 20.- Residuos de sulfuro al proceso
- 21.- Suspensión
- 22.- Residuo de sulfuro

Figura 3

- J.- Tostación de activación (si es necesaria)
- K.- Lixiviación de hierro
- L.- (Enfriador) cristalizador (primera etapa)
- M.- Cristalizador (segunda etapa)
- N.- Cristalizador (tercera etapa)
- O.- Calentador de contacto directo
- P.- Calentador de superficie
- Q.- Flotación de sulfuros (si es necesaria)
- 23.- Aire de proceso

24.10.74

- b -

5 NOV 1974

- 24.- Sulfuros minerales complejos portadores de hierro
- 25.- H_2SO_4 concentrado
- 26.- Agua y/o soluciones (de lavado) de sulfato ferroso
ácido disponible
- 27.- (Si naturalmente es soluble en ácidos)
- 28.- Coleina activada
- 29.- Solución de sulfato ferroso saturada
- 30.- Solución de recirculación fría
- 31.- Solución de recirculación
- 32.- Solución de recirculación
- 33.- Solución
- 34.- Solución
- 35.- Gas SO_2 a la recuperación de ácido
- 36.- Residuos de sulfuro concentrado a la recuperación de
metales
- 37.- Conducción de colas para residuos (o recuperación
de metales)
- 38.- Gas H_2S enfriado a la recuperación de azufre
- 39.- Cristales de $FeSO_4 \cdot H_2O$ a la recuperación de hierro

24.10.74

- c -



5

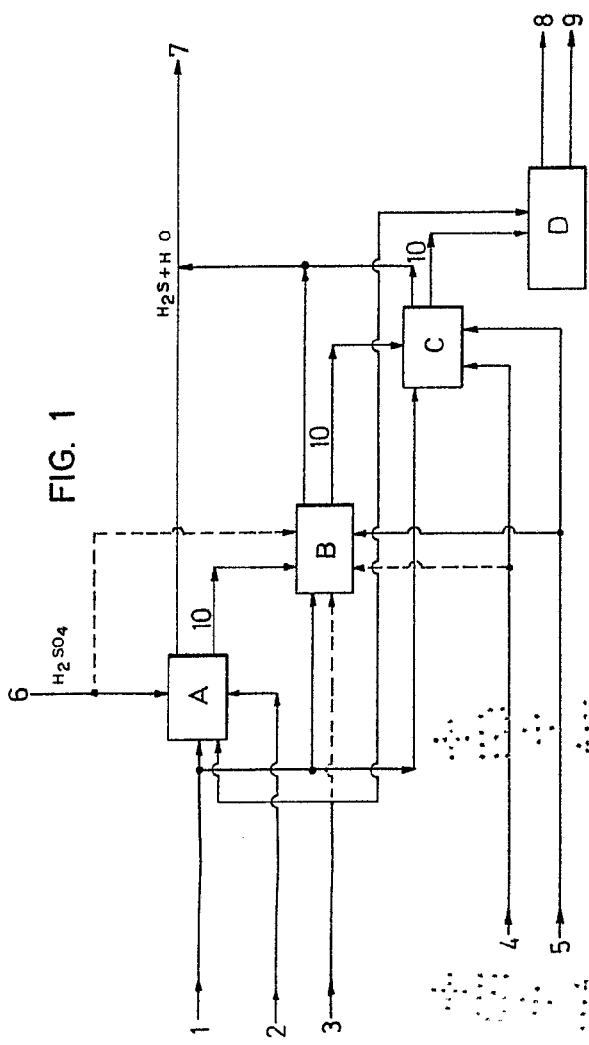


FIG. 1

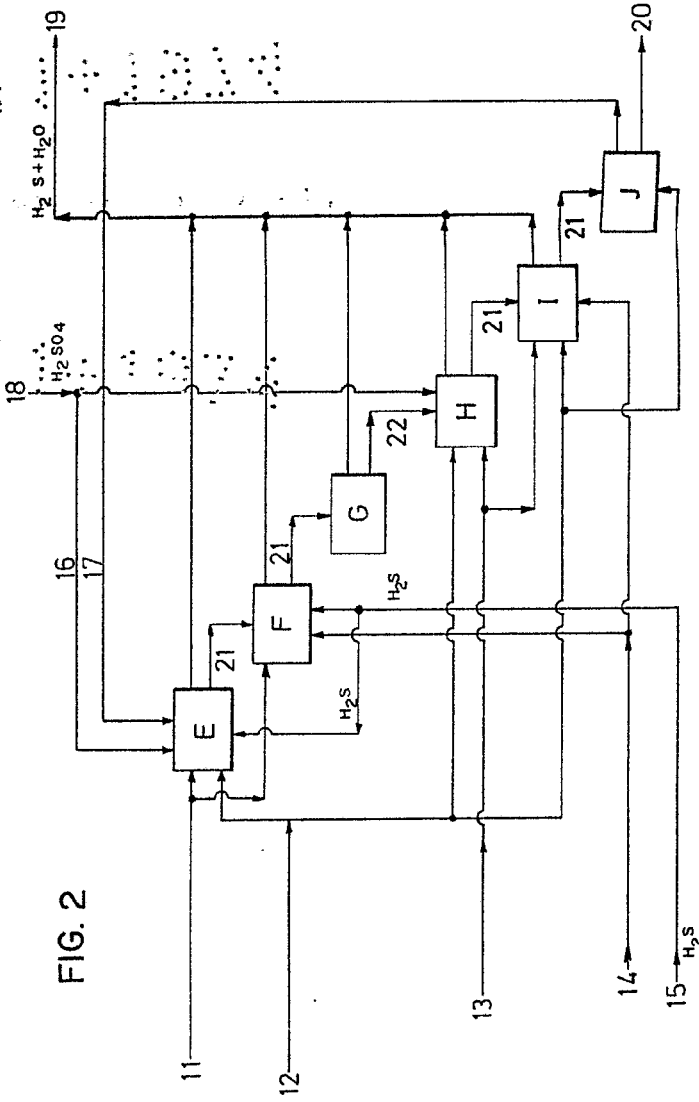
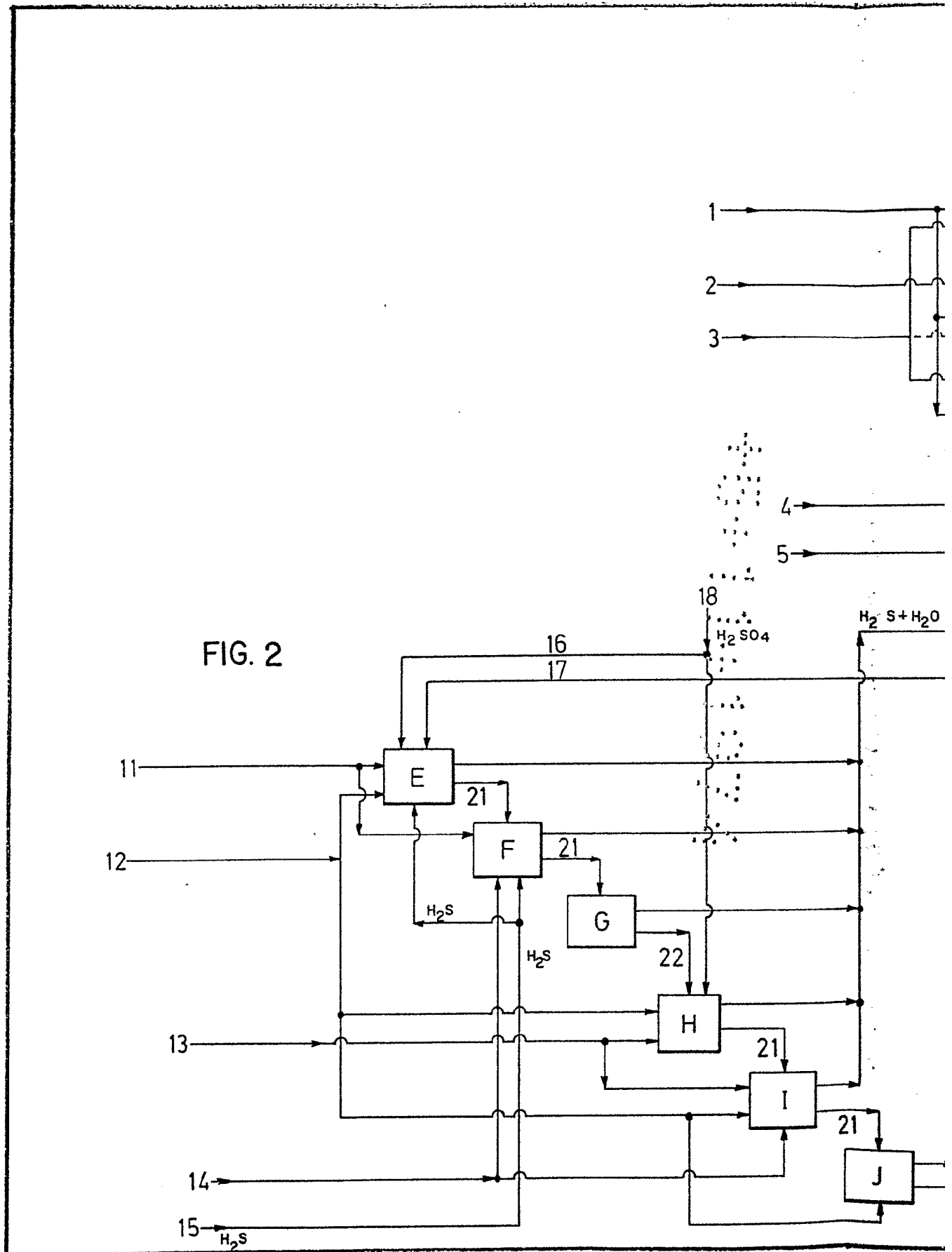


FIG. 2

Alberto de Escobar
Pat. Exp. 1111

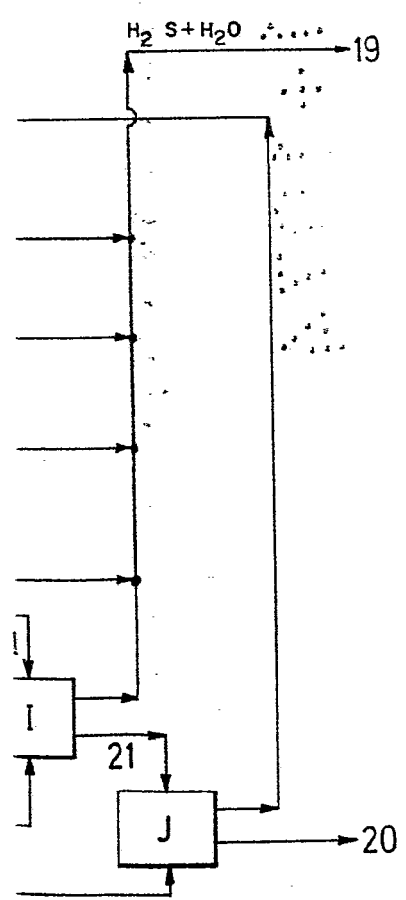
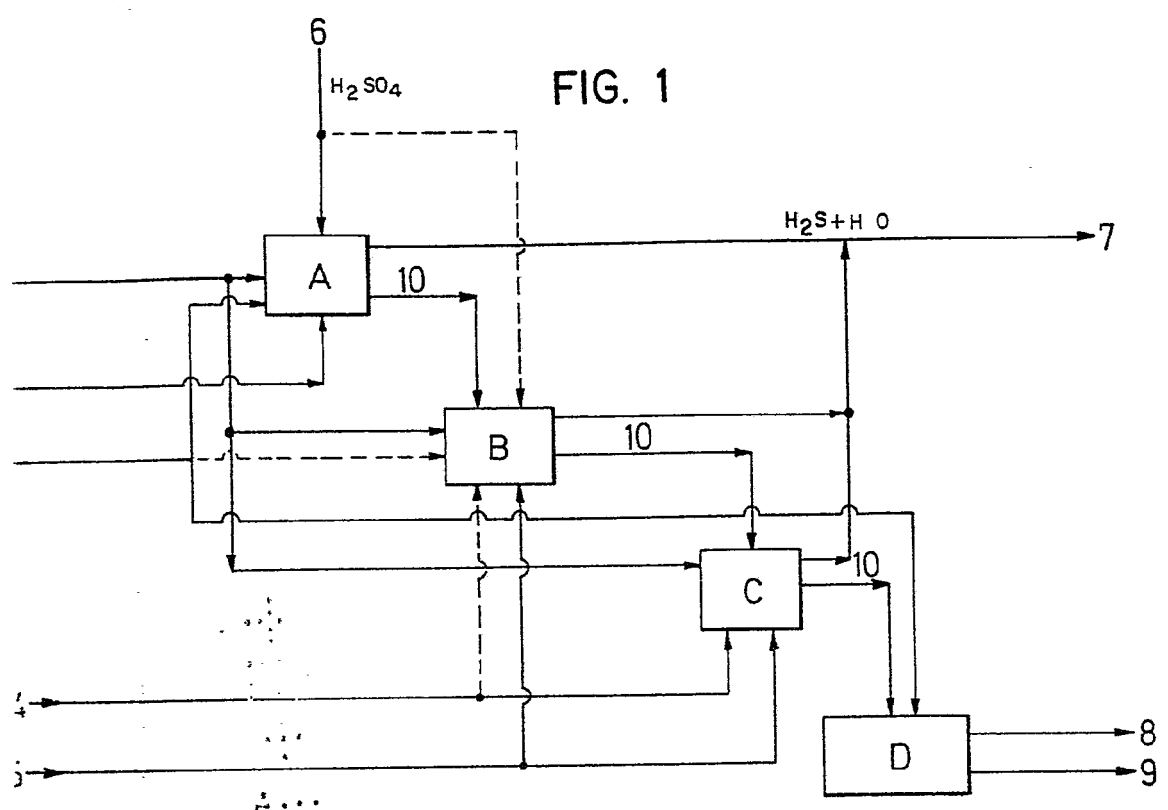
PATRICK JOHN McGAULEY y
ABRAHAM ALBERT DOR



5



FIG. 1



Alberto de Eizaburu
Por Poderes

5 NOV 1974

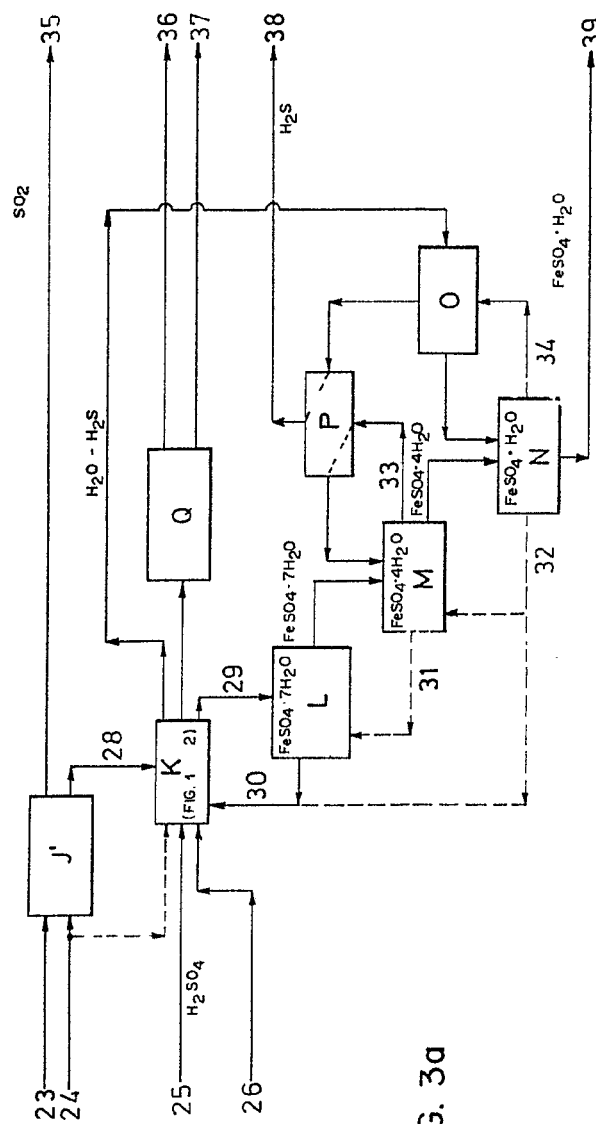


FIG. 3

FIG. 3a

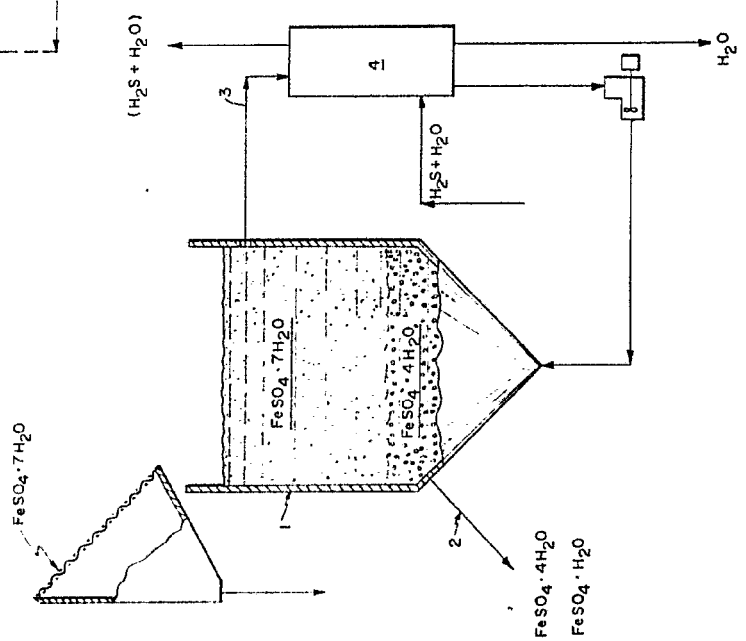


FIG. 4

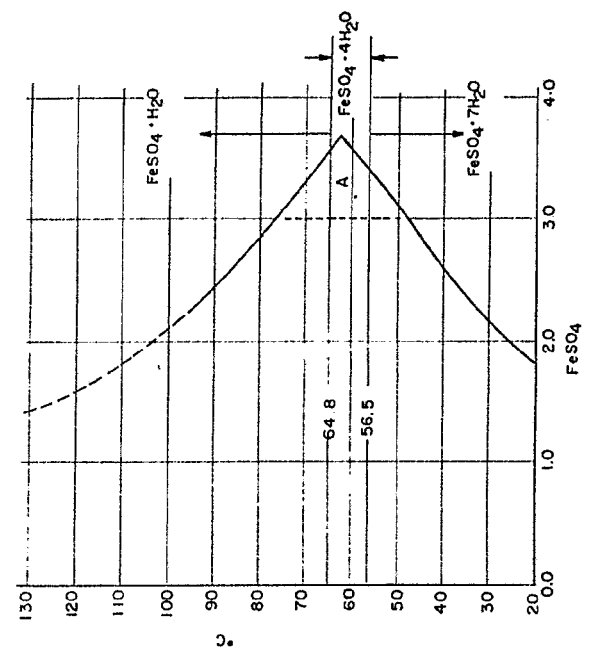
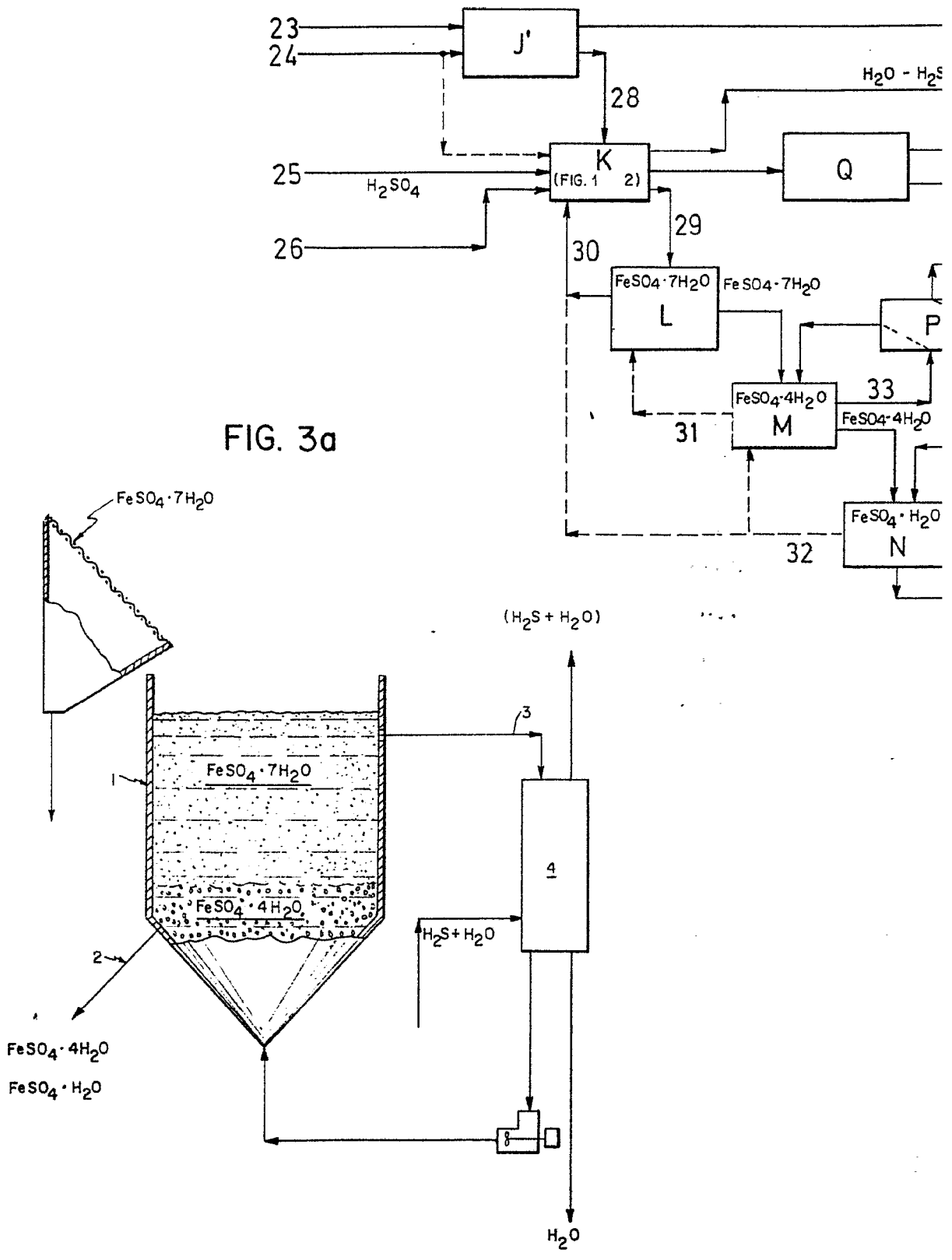


FIG. 3a



5 NOV 1974

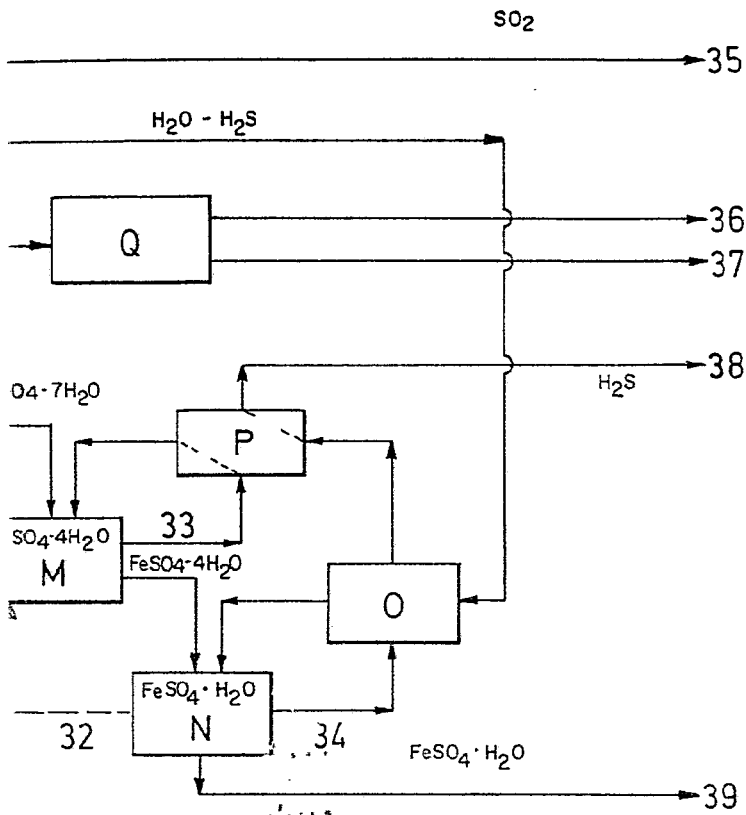


FIG. 3

FIG. 4

