

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 484.122	(10) AT
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION 12-9-79	

PATENTE DE INVENCIÓN

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria a junta.

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 942.835	(32) FECHA 15-9-78	(33) PAIS EE.UU.
---	-----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL CO1C 1/28; CO1G 39/00	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA SOLUCION DE MOLIBDATO DE AMONIO".
--

(71) SOLICITANTE (S) AMAX INC.	(244890 Case Disc. 912)
-----------------------------------	-------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Amax Center, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América.
--

(72) INVENTOR (ES) Harry Hotze Koene Nauta, Jan Willem Kok y Jan Harte

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 72.848)
--

4010

El molibdeno se encuentra principalmente en la corteza terrestre en la forma de molibdenita (MoS_2) distribuido como vetas muy finas en cuarzo que está presente en un cuerpo de mineral que consiste predominantemente de granito alterado y altamente silicificado. La concentración de la molibdenita en estos cuerpos de mineral es relativamente baja, es decir en cantidades de entre aproximadamente 0.1 por ciento y aproximadamente 0.6 por ciento en peso. La molibdenita está presente en la forma de cristales escamosos negros, hexagonales relativamente suaves que se extraen del cuerpo de mineral y se concentran mediante un procedimiento de una variedad de procedimientos de beneficio conocidos a fin de aumentar el contenido de disulfuro de molibdeno hasta un nivel que es usualmente mayor de aproximadamente 80 por ciento en peso del concentrado. El concentrado resultante se somete a un paso de oxidación que usualmente se lleva a cabo mediante una operación tostación en presencia de aire mediante lo cual el disulfuro de molibdeno se convierte en óxido de molibdeno que es de una calidad comercial o técnica que contiene varias impurezas incluyendo conta-

minantes metálicos presentes en el cuerpo de mineral original.

Es deseable o necesario proporcionar en algunos casos un producto de molibdeno para los compuestos de molibdato que están relativamente exentos de estos contaminantes metálicos proporcionando un material de pureza superior para usarse en la preparación de compuestos de molibdeno, catalizadores, reactivos químicos o materiales semejantes en donde la presencia de potasio es perjudicial. La producción de molibdato de amonio y óxido de molibdeno de gran pureza hasta ahora se ha logrado mediante varias técnicas de refinación químicas y físicas de las cuales la sublimación del óxido de calidad técnica a temperaturas elevadas v. gr. de aproximadamente 1000°C. o superiores y la recuperación del trióxido de molibdeno sublimado de una pureza por lo general de más o menos 99 por ciento o mayor, es posiblemente el método más común. Desgraciadamente, el procedimiento de sublimación es ineficiente produciendo un trióxido de molibdeno purificado en rendimientos relativamente bajos, necesitando una recirculación y tratamiento adicional del residuo para recuperar los valores de molibdeno residual en el mismo lo cual todavía desmerece adicionalmente de la economía del procedimiento de purificación.

Se ha prestado atención específica en los años recientes al contenido del potasio del trióxido de molibdeno y generalmente al trióxido de molibdeno que tiene menos de aproximadamente 100 partes por millón (ppm) v. gr. entre aproximadamente

40 partes por millón y aproximadamente 80 partes por millón de potasio. El óxido purificado de esta calidad se especifica para la fabricación de polvo de molibdeno que se usa en la producción de alambre, varilla, lámina, piezas de calcinación y otros productos de fábrica, aleaciones especiales y sales de molibdeno químicamente puras tales como las que pueden usarse en los catalizadores.

Los procedimientos típicos para tratar el disulfuro de molibdeno o el trióxido de molibdeno para producir trióxido de molibdeno de calidad química se dan a conocer en las Patentes Norteamericanas Números 1,888,978; 1,923,652; 3,139,326; 3,351,423; 3,393,971; 3,848,049; 3,932,580 y 3.957,946.

De conformidad con la invención se proporciona un procedimiento para producir una solución de molibdato de amonio purificada a partir de trióxido de molibdeno de calidad técnica que consiste en calentar el trióxido de molibdeno de calidad técnica hasta una temperatura lo suficientemente elevada y durante un período de tiempo lo suficientemente prolongado para hacer que el potasio sea soluble en agua caliente, enfriar el trióxido de molibdeno calentado hasta una temperatura menor de 400°C. a un régimen de enfriamiento de por lo menos 30°C. por minuto, lixiviar el trióxido de molibdeno enfriado con agua caliente para lixiviar el potasio del mismo, separar el trióxido de molibdeno del agua de lixiviación, digerir el trióxido de molibdeno separado en una solución de amonio para formar una

solución purificada de molibdato de amonio y separar la solución purificada de molibdato de amonio de los sólidos no digeridos.

El procedimiento de conformidad con la presente invención se lleva a cabo de manera ventajosa junto con la tostación de la molibdenita. Un concentrado de molibdenita que contiene potasio se alimenta a un aparato de tostación, el concentrado se calienta a temperatura de entre aproximadamente 550°C. y 1400°C. en una atmósfera que contiene oxígeno libre para oxidar el disulfuro de molibdeno en trióxido de molibdeno que tiene un contenido de azufre menor de aproximadamente 0.5 por ciento (ventajosamente menor de aproximadamente 0.1 por ciento), el trióxido de molibdeno se enfría a temperatura de aproximadamente 400°C. (ventajosamente hasta menos de aproximadamente 200°C.) a un régimen mayor de aproximadamente 30°C. por minuto desde una temperatura lo suficientemente alta de manera que el potasio se hace soluble en agua caliente, el trióxido de molibdeno enfriado se lixivia con agua caliente para lixiviar el potasio del mismo, el trióxido de molibdeno se separa del agua de lixiviación y se digiere en una solución de amonio para formar molibdatos de amonio que pueden recuperarse a partir de la solución y calcinarse en trióxido de molibdeno de calidad química.

La Figura 1 es un diagrama del proceso de fabricación esquemático del procedimiento de conformidad con la presente invención;

La Figura 2 es ilustrativa de una modalidad de un horno de tostación de varias soleras del tipo Nichols-Herreshoff; y

La Figura 3 muestra diagramáticamente la condición de estado constante que puede existir en un horno de varias soleras.

El molibdeno se encuentra en la corteza terrestre predominantemente en la forma de molibdenita (MoS_2) de la cual la fuente más grande conocida queda en Climax, Colorado en donde el cuerpo de mineral consiste de granito altamente silicificado y alterado a través del cual se distribuye la molibdenita en la forma de vetas de tamaño muy fino que varían usualmente en concentración desde aproximadamente 0.1 por ciento hasta aproximadamente 0.6 por ciento tal y como se extras de la mina. La concentración del constituyente de molibdenita se aumenta de preferencia a través de una operación de extracción de flotación de aceite para reducir la ganga hasta un nivel menor de aproximadamente 40 por ciento y de preferencia menor de aproximadamente 10 por ciento. La operación de extracción de flotación requiere que el mineral tal y como se ha extraído de la mina se muele hasta un tamaño de partículas relativamente fino usualmente 35 por ciento de malla más 100 después de lo cual las partículas de la molibdenita se separan de los materiales de ganga silíceos empleando un aceite de hidrocarburo y aceite de pino en combinación con varios agentes humectantes. Las partículas que consisten predominantemente de molibdenita son retenidas en la espuma de flotación mientras que las partículas

de ganga más densas que consisten predominantemente de sílice, permanecen en la porción posterior de la pasta. El procedimiento de beneficio de flotación de aceite normalmente se lleva a cabo en una serie de ciclos sucesivos cada uno de ellos incluyendo un paso de molienda seguido por un paso de flotación en donde el tamaño de las partículas del mineral se reduce progresivamente y en donde la concentración de la molibdenita en el producto extraído se aumenta progresivamente hasta que se obtenga la concentración deseada de molibdenita. Esto puede variar de contenido de molibdenita de aproximadamente 80 por ciento hasta tan elevados así como de aproximadamente 90 por ciento y aún mayores, dependiendo del uso final propuesto al cual vaya a aplicarse el concentrado. El concentrado de molibdenita derivado de la operación de extracción de flotación de aceite se traslada hacia una operación de tostación en donde una cantidad excesiva de un gas que contiene oxígeno libre se introduce para efectuar una conversión del disulfuro de molibdeno en óxidos de molibdeno. El aparato de tostación puede ser cualesquiera de una variedad de aparatos de tostación incluyendo reactores de lecho fluido, aparatos de tostación de evaporación instantánea u hornos de varias soleras tales como por ejemplo Herreshoff, McDougal, Wedge, Nichols, etcétera. El procedimiento de conformidad con la presente invención se describirá junto con un aparato de tostación Herreshoff que generalmente consiste de una pluralidad de soleras de forma anular coloca-

das en relación verticalmente separada hacia las cuales se trasladada el concentrado de molibdenita que se está tostado desde la solera más hacia arriba de manera en cascada hacia abajo hasta la solera más baja mientras que se expone a un flujo en contracorriente de gases de combustión calientes para efectuar una oxidación de tostación de una molibdenita en óxido de molibdeno a temperaturas que varían por lo general de aproximadamente 550°C. a aproximadamente 750°C. El tiempo, la temperatura y la relación del exceso de oxígeno se controla a fin de que esencialmente toda la molibdenita original se oxide en trióxido de molibdeno.

Haciendo ahora referencia a la Figura 1, el mineral que contiene molibdenita se titura y se muele hasta un tamaño de partícula más fino de aproximadamente 35 por ciento de malla más 100 para liberar la molibdenita de los materiales de ganga silíceos. El mineral molido se forma en una suspensión espesa con agua y reactivos de flotación incluyendo un aceite de hidrocarburo y aceite de pino en combinación con varios agentes humectantes y se añade a la suspensión espesa. La suspensión espesa luego se alimenta hacia la celda 2 de flotación a través de la cual se hace pasar aire para formar una espuma que contiene la mayoría de la molibdenita. En la Figura 1, la etapa de flotación se muestra como una sola operación pero aquellas personas expertas en el ramo reconocerán que pueden emplearse una o más operaciones de flotación con molienda intermedia para

asegurar la recuperación económica de la molibdenita. La espuma que contiene molibdenita se deshidrata y el concentrado deshidratado se envía hacia la unidad 3 de tostación en donde el concentrado se calienta y se hace reaccionar con un exceso de aire para convertir el disulfuro de molibdeno en trióxido de molibdeno y dióxido de azufre que se puede recuperar para la fabricación de ácido sulfúrico. La operación de tostación se lleva a cabo de manera tal que el producto calcinado de trióxido de molibdeno sale del horno de tostación a una temperatura mayor de aproximadamente 525°C., ventajosamente mayor de aproximadamente 600°C. pero menor de aproximadamente 800°C. a cuya temperatura el trióxido de molibdeno exhibe pegajosidad incipiente. El material calcinado caliente de la unidad de tostación se envía hacia una unidad 4 de enfriamiento rápido en donde se enfría hasta una temperatura menor de aproximadamente 400°C. a un régimen mayor de aproximadamente 30°C. por minuto. El material calcinado enfriado luego se lixivia con agua a una temperatura de entre aproximadamente 50°C. y 100°C. en el paso 5 para remover el potasio. Después de la lixiviación, la suspensión espesa del paso 5 de lixiviación con agua caliente se somete a una separación de líquido-sólido en el paso 6 para recuperar el trióxido de molibdeno y una solución acuosa que contiene las impurezas lixiviadas que se envía como desecho después de recuperar cualesquiera de los valores de molibdeno disueltos si es necesario o deseable. El trióxido de molibdeno

de la lixiviación de agua caliente se difiere de una solución de amonio ventajosamente hidróxido de amonio para formar una solución de molibdato de amonio en el paso 7. Los molibdatos de amonio se recuperan de la solución de molibdato de amonio del paso 8 mediante medios bien conocidos tales como por medio de cristalización o de acidificación. El molibdato de amonio puede calcinarse por medios conocidos en el paso 9 a fin de proporcionar trióxido de molibdeno de calidad química.

Los pasos de tostación y enfriamiento del procedimiento de conformidad con la presente invención pueden llevarse a cabo en un horno de Nichols-Herreshoff del tipo de varias soleras convencional que se muestra en la Figura 2. El horno consiste de un casco 11 externo de un material resistente al calor apropiado sostenido sobre las patas 12, teniendo el horno una pluralidad de soleras 13 a niveles múltiples cada una de ellas teniendo una abertura anular colocada centralmente a través de la cual pasa la flecha 14 hueca y se sostiene giratoriamente mediante una base 15. La flecha hueca se proporciona con un engranaje 16 cónico que es impulsado por un engranaje 17 impulsor montado en el motor 18 que se sostiene en la chumacera 19. La flecha hueca se proporciona con una abertura 20 de alimentación de aire a través de la cual se alimenta el aire, teniendo la flecha hueca aberturas de salida de aire en cada nivel de solera a través de las cuales fluye el aire hacia los brazos agitadores en cada nivel de solera mientras que circula

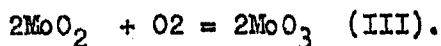
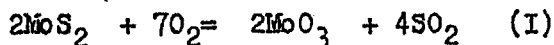
desde la parte inferior hasta la parte superior del horno. El aire se alimenta por medios no ilustrados. El aire circula convencionalmente como se muestra mediante las flechas. Sin embargo ciertas soleras pueden tener humeros de salida para activar el flujo transversal. El flujo del aire sirve para un objeto doble: ayuda a mantener el horno exento de sobrecalentamiento; y en segundo lugar proporciona la atmósfera de oxidación necesaria para la tostación de mineral. Cada solera tiene asociada con la misma brazos 21 agitadores que se proyectan radialmente hacia afuera desde la flecha. Por lo tanto a medida que gira la flecha, el concentrado de sulfuro se alimenta desde la parte superior del horno y cae hacia una solera a otra soleta a medida que se está agitando el concentrado. La agitación es de manera tal que en una solera se agita hacia afuera y se deposita sobre la siguiente solera por debajo, estando los brazos agitadores en la siguiente soleta adaptados para mover el concentrado radialmente hacia adentro hasta que se deposita sobre la siguiente solera sucesiva que queda por debajo y así sucesivamente. A medida que el concentrado se dirige hacia abajo, se convierte en un óxido y se descarga como un producto calcinado en la parte inferior en 22. A medida que se forma el SO_2 sale con el gas de la combustión en la parte superior en 23. Para llevar a la práctica el procedimiento de conformidad con la presente invención, el producto calcinado a una temperatura en exceso de aproximadamente $550^{\circ}C$. desde el aparato de

tostación 10 se alimenta a través de la canaleta 22 de descarga a través del triturador 36 de terrones hacia el enfriador 25 de tornillo. El enfriador 25 de tornillo consiste de un cilindro 26 giratorio que tiene aletas 27 helicoidales y huecas que tienen extremo abiertos en el exterior. Tanto el extremo 28 de carga como el extremo 29 de descarga están ahuecados para facilitar la carga y descarga mediante paletas 30 y 31 helicoidales, respectivamente. El enfriador 25 de tornillo se hace girar mediante motores que no se muestran en la Figura 2, equipados con engranajes rectos no ilustrados para impulsar los engranajes 32 de anillo. El enfriador 25 de tornillo se monta en el tanque 33 hacia el cual se alimenta el agua de enfriamiento a través del portillo 34 y desde el cual se descarga el agua caliente a través del portillo 35. Durante la operación, el producto calcinado se alimenta hacia el extremo 28 de carga y a medida que se hace girar el enfriador 25, el producto calcinado avanza hacia el extremo 29 de descarga. A medida que gira el enfriador 25, las aletas 27 actúan como cucharones a medida que salen del agua y recogen el agua fría del tanque 33. A medida que continúa la rotación, el agua fluye a través de las aletas huecas para enfriar el producto calcinado y durante la rotación adicional las aletas 27 descargan agua un poco más caliente. Debido a que el producto calcinado queda continuamente en contacto con las aletas 27 el enfriamiento es excepcionalmente rápido es decir mayor de aproximadamente

30°C. por minuto.

Hablando en términos generales, bajo condiciones de tostación regulares, el perfil de temperatura para las soleras una a diez puede llegar a un estado constante a lo largo de las líneas que se muestran diagramáticamente en la Figura 3 (las temperaturas en las soleras décimo primera y décimo segunda son aquellas para llevar a la práctica la presente invención). Como se observará, la temperatura parece ser más elevada en las soleras números 2 a 4 disminuyendo la temperatura dentro de la escala de aproximadamente 650°C. y 730°C. La temperatura en estas soleras frecuentemente es mayor que las temperaturas de funcionamiento preferidas mientras que la temperatura en las soleras más bajas por lo general es menor que las temperaturas de funcionamiento deseadas.

Las reacciones químicas principales que se consideran en el procedimiento de tostación son las siguientes:



Se han propuesto otras reacciones con una variedad de compuestos intermedios. Estas tres sin embargo parece que representan mejor el procedimiento de conversión.

Para fines de control de tostación, se reconocen cuatro zonas del horno. Las primeras dos soleras y en ciertas ocasiones la tercera solera constituyen la primera zona. El acei-

te de flotación en el concentrado se vaporiza y se quema en esa zona. La mayoría del molibdeno convertido está presente como un dióxido; solamente una pequeña fracción está presente como un trióxido. La temperatura en esta zona se controla restringiendo el flujo del aire. Excepto cuando se trata de precalentamiento, la primera y segunda soleras son enviadas en corriente descendente hacia la tercera solera. Normalmente la tercera solera puede incluirse en la segunda zona con las soleras 4 y 6 inclusive. En esta zona, la molibdenita se convierte rápidamente en el dióxido; la proporción de trióxido permanece relativamente baja. Dentro de la capacidad de conversión de diseño para el aparato de tostación, los flujos de aire hacia la segunda zona pueden siempre aumentarse lo suficientemente para disminuir las temperaturas de la solera. Las salidas en estas soleras permanecen abiertas como un medio para activar el flujo de gas horizontal a través de las soleras.

La solera séptima y octava quedan en la tercera zona; el disulfuro de molibdeno y el dióxido de molibdeno se oxidan en el trióxido. El aumento del flujo de aire hacia esta zona tiene el mismo efecto que en la segunda zona de aumentar inicialmente la temperatura y luego disminuir la temperatura a medida que aumenta el flujo del aire. Normalmente las salidas permanecen abiertas tal como en la segunda zona.

La novena, décima y décimo primera soleras quedan en la cuarta zona. Estas soleras son enviadas en corriente ascenden-

te hacia la séptima u octava solera. En esta zona, el contenido de azufre se reduce desde posiblemente 0.7 por ciento hasta menos de aproximadamente 0.1 por ciento; la oxidación en el trióxido se completa casi totalmente. Con posiblemente el 95 por ciento de la conversión lograda en la octava solera superior, se requiere calor complementario para mantener una temperatura suficiente para completar la reacción de oxidación el punto al cual la oxidación de sulfuro ya no proporciona suficiente calor para la oxidación final se denomina frecuentemente como el punto "de separación". Los quemadores de gas pueden usarse en la novena solera con regímenes de producción que son mucho menores que la capacidad de diseño.

Debido a la volatilidad del óxido molibdicico y los problemas mecánicos asociados con el manejo de varias mezclas de disulfuro de molibdeno, dióxido y trióxido de molibdeno a las temperaturas elevadas, la conversión de molibdenita se logra mejor a una temperatura relativamente baja. Normalmente las temperaturas de solera por encima de la solera inferior quedandentro de la escala de entre aproximadamente 540°C. y aproximadamente 700°C. Las temperaturas de solera preferidas pueden variar dentro del horno y con el operario. En la práctica, cada operario señala un programa de temperaturas de blanco que se consideran ideales para un horno específico. Varias prácticas regulan la selección de las temperaturas de funcionamiento. Cuando las temperaturas se miden mediante pares termoelectrónicos

en la atmósfera, la temperatura registrada puede variar a través de una amplia escala dependiendo de su posición con respecto a las entradas de aire, las salidas de gas y la trayectoria del flujo de gas. Pueden también haber diferencias entre la temperatura medida de la atmósfera de la solera y la temperatura de la carga de la solera. Los aumentos en agitación, brazos de agitación, columna de flecha central y refractario expuesto tienden a aumentar con la temperatura y favorecen la selección de una temperatura de nivel más bajo como el medio para reducir los requisitos de mano de obra. Dentro de ciertos límites, la temperatura aumentada en la parte superior del horno reduce la pérdida de polvo fino. La distribución típica de la reacción, aumentando temperaturas en las soleras tres a siete puede dar por resultado aglomeraciones cuyo interior no se oxidará. Particularmente alrededor de la séptima soleta es conveniente seleccionar temperaturas de blanco menores que el punto al cual la carga exhibe propiedades semejantes a la nieve húmeda. Siendo todos los otros factores iguales, el contenido de azufre mínimo en un concentrado tostado se obtiene con una temperatura aumentada en las soleras nueve, diez y once.

Por lo general las temperaturas en la parte superior del horno son elevadas hasta el punto de pérdida de polvo fino reducido; las temperaturas de las soleras intermedias están en la escala más baja de temperaturas aceptables como un medio para

reducir las dificultades de funcionamiento; y las temperaturas en el fondo o parte inferior del horno son elevadas en la dirección de un producto aceptable. En la práctica convencional, se experimenta dificultad para descargar el producto si la solera inferior excede de 450°C . Para los fines de la presente invención, el concentrado de molibdenita puede tostarse por técnicas convencionales excepto que la temperatura del producto calcinado en las soleras más bajas se controla a fin de que pueda descargarse desde el aparato de tostación a una temperatura en exceso de aproximadamente 525°C . Alternativamente el aparato de tostación puede hacerse funcionar de manera convencional excepto en lo que se refiere al hecho que los quemadores en las soleras segunda y tercera más bajas se hacen funcionar de manera que el producto calcinado que cae hacia la solera más baja está a una temperatura de por lo menos aproximadamente 525°C . y el producto calcinado luego se enfría rápidamente en la solera más baja. Las temperaturas de descarga más elevadas se pueden lograr proporcionando en las soleras inferiores quemadores ventajosamente quemadores de gas.

La descripción que antecede del funcionamiento y control de los hornos de varias soleras cuando se tostan concentrados de molibdenita se muestra que las reacciones resultantes que ocurren en las soleras más altas generan calor mientras que las reacciones en las soleras más bajas pueden requerir la adición de calor. Los reactivos de flotación en el concentrado de mo-

libdenita se someten a combustión en las soleras más altas que generan calor suficiente para iniciar las reacciones de tostación que inicialmente generan más calor debido a las cantidades grandes de azufre de sulfuro que están presentes. En la solera superior se prefiere remover el exceso de calor para reducir al mínimo la aglomeración del concentrado de molibdenita. La remoción de calor en las soleras superiores se puede lograr aumentando el flujo del aire tal y como se hace convencionalmente o mediante enfriamiento por rociadura para proporcionar un gas de escape que tiene una alta concentración de SO_2 apropiado para la fabricación de ácido sulfúrico. El procedimiento y aparato usados para el enfriamiento por rociadura se describe en la Patente Norteamericana Número 4,034,969 que se incorpora en la presente por referencia. A medida que se tuesta el concentrado de molibdenita cuando se mueve hacia abajo a través del aparato de tostación, las reacciones de tostación generan menos calor y puede tener que agregarse calor adicional para mantener el concentrado parcialmente tostado a temperaturas lo suficientemente elevadas para asegurar la eliminación de azufre esencialmente completa. En la práctica de tostación convencional, el calor se añade en cantidades de manera tal y en las soleras seleccionadas que el concentrado calcinado se descarga desde el aparato de tostación a una temperatura de entre aproximadamente $250^{\circ}C$. y aproximadamente $450^{\circ}C$. Estas temperaturas de descargas bajas se emplean para reducir al

mínimo los problemas de manejo de materiales. El procedimiento de conformidad con la presente invención se desvía de la práctica convencional introduciendo calor suficiente en estos sitios de manera que el concentrado calcinado se descargue a una temperatura mayor de aproximadamente 525°C. ventajosamente entre aproximadamente 600°C. y 650°C.

El potasio en el trióxido de molibdeno se hace soluble en agua calentando el trióxido de molibdeno o reteniendo el producto calcinado desde la tostación a una temperatura lo suficientemente elevada y a través de un período de tiempo lo bastante prolongado de manera que durante el enfriamiento rápido la mayoría del potasio v. gr. por lo menos aproximadamente el 95 por ciento se remueva con una lixiviación con agua caliente seguido por separación de líquido-sólidos y digestión de amonio seguido por separación de líquido-sólidos. El mecanismo mediante el cual se hace soluble el potasio en agua caliente no se conoce y la naturaleza del material que se está tratando altera la temperatura mínima y el tiempo de retención a esa temperatura a la cual debe someterse el material. Para la mayoría de los materiales de trióxido de molibdeno son suficientes temperaturas mínimas de 550°C. y tiempos de retención de una hora. Cuando el trióxido de molibdeno se produce directamente mediante tostación no son tan importantes los tiempos de retención. Las temperaturas mínimas y los tiempos de retención mínimos para materiales específicos pueden determinarse fácilmente calentando

tando el material a diferentes temperaturas durante diferentes períodos de tiempo, enfriando rápidamente el material calentado y lixiviando el mismo. Casi todos los materiales se pueden tratar mediante calentamiento a temperatura de por lo menos aproximadamente 600°C. durante más o menos una tercera parte de una hora.

El material calcinado que se descarga del aparato de tostación a una temperatura de por lo menos aproximadamente 525°C. se enfría rápidamente a un régimen lo suficientemente elevado para hacer que el potasio sea soluble en agua. El enfriamiento rápido puede ser directo o indirecto. Por ejemplo, el producto calcinado puede introducirse continuamente en el agua que se mantiene a la temperatura de lixiviación (es decir entre aproximadamente 50°C. y aproximadamente 100°C.) mediante el calor del producto calcinado y mediante la adición de agua para reabastecer las pérdidas de agua debidas a la generación de vapor. Por lo tanto los pasos de enfriamiento rápido y lixiviación se pueden efectuar en una sola operación. Alternativamente, el producto calcinado caliente puede alimentarse hacia dispositivos indirectos convencionales tales como un tornillo de enfriamiento indirecto. Sea cual fueren los medios usados para enfriar rápidamente el producto calcinado caliente, el producto calcinado debe enfriarse a temperatura menor de aproximadamente 400°C. (ventajosamente a menos de aproximadamente 200°C.) a un régimen mayor de aproximadamente 30°C. por minuto de p_referencia a un

régimen de por lo menos aproximadamente 50°C. por minuto y de manera especialmente ventajosa a un régimen de por lo menos aproximadamente 100°C. Es la combinación de las temperaturas de descarga más elevada del producto de calcinación y el régimen más rápido de enfriamiento del producto calcinado caliente el que asegura un contenido de potasio final de menos de aproximadamente 100 partes por millón. Los contenidos más bajos de potasio en el producto final de trióxido de molibdeno se logran enfriando rápidamente el mismo a temperaturas más bajas v. gr. menores de aproximadamente 200°C. y regímenes de enfriamiento más rápidos.

Las impurezas que se solubilizan mediante el enfriamiento rápido desde la temperatura de descarga caliente se lixivian del producto calcinado con agua caliente. La temperatura de lixiviación puede variar en una amplia escala desde entre aproximadamente 50°C. y aproximadamente 100°C. pero a fin de asegurar los mejores resultados desde el punto de vista del grado de lixiviación de potasio mientras que se reduce al mínimo la disolución del molibdeno el agua caliente se mantiene a una temperatura de entre aproximadamente 75°C. y aproximadamente 85°C. La lixiviación puede llevarse a cabo en cualquier aparato de lixiviación convencional que proporcione buen contacto de líquido-sólido y buen mezclado. Después de que el trióxido de molibdeno se separa del líquido de lixiviación caliente, se disuelve en una solución de amonio que contiene entre aproximadamente 10 por

ciento y 20 por ciento de hidróxido de amonio a una temperatura de entre aproximadamente 40°C. y 80°C. El dimolibdato de amonio se puede recuperar de la solución después de la separación de líquido-sólido mediante cristalización y evaporación. La calcinación del dimolibdato de amonio produce trióxido de molibdeno de calidad química que contiene menos de 100 partes por millón de potasio.

El procedimiento de conformidad con la presente invención puede usarse para tratar concentrados de molibdenita que durante la tostación convencional producirían un producto conocido en el mercado como "óxido de molibdeno técnico". Estos concentrados de molibdenita pueden contener más de aproximadamente 100 partes por millón de potasio.

Durante el tratamiento por medio del procedimiento de conformidad con la presente invención puede producirse un producto conocido como "óxido de molibdeno de calidad química" que contiene menos de aproximadamente 100 partes por millón de potasio.

A fin de proporcionar una mejor comprensión de la presente invención, se presentan los siguientes ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO I

Un concentrado de flotación de molibdenita que contiene entre aproximadamente 3000 partes por millón y 4000 partes por mi-

llón de potasio se alimentó hacia un aparato de tostación Nichols-Herreshoff de tamaño comercial de doce soleras que se hace funcionar de manera convencional y de manera que estime la presente invención.

Para probar la presente invención, se usaron quemadores de gas en las soleras 10 y 11 a fin de aumentar la temperatura del producto calcinado de la solera 11 hasta más de 600°C. Se tomó una muestra de la solera 11 y se enfrió rápidamente en agua y después de la lixiviación el producto calcinado contenía aproximadamente 12 partes por millón de potasio mientras que el material filtrado contenía 11500 partes por millón de molibdeno.

Mientras que se mantenía el producto calcinado en la solera 11 a temperatura de aproximadamente 600°C., el horno se hizo funcionar de manera tal como para alterar la temperatura del producto calcinado en la solera 12 tal y como se muestra en el Cuadro I. Después de enfriar el producto calcinado, las muestras se lixivieron con agua caliente. Después de la separación de líquido-sólidos los sólidos se digirieron en hidróxido de amonio y los valores de molibdeno se recuperaron mediante cristalización de una manera convencional. El molibdato de amonio cristalizado se calcinó para proporcionar un óxido de molibdeno de calidad química. El análisis de sus contenidos de potasio se muestran en el Cuadro I.

GUADRO I

<u>Temperatura en la solera 12, °C.</u>	<u>Oxido de calidad química de contenido de K, ppm.</u>
485	780
450	710
400	400
365	360
270	200

Estas pruebas demuestran que cuanto mayor sea el régimen de enfriamiento de la solera 11 a la solera 12, menor será el contenido de potasio en el óxido de calidad química que se produce durante un tratamiento adicional.

En otra prueba se tomó una muestra de la solera 9 después de que las reacciones de tostación habían llegado al punto en donde el calor generado por las reacciones era insuficiente para sustentar la temperatura del producto calcinado. El tamaño de la muestra era lo suficientemente pequeño de manera que el enfriamiento de aire proporcionó un régimen de enfriamiento en exceso de 50°C. por minuto. La muestra enfriada se lixivió con agua y se trató adicionalmente para producir óxido de molibdeno de calidad química que tenía un contenido de potasio de 31 partes por millón.

EJEMPLO II

Un concentrado de molibdeno que tiene la misma composición que se usó en el Ejemplo I se alimentó hacia el mismo aparato de tostación que se hizo funcionar de manera tal que ocurrió una separación en las soleras 10 y 11. Las muestras se tomaron después de la separación y se enfriaron en aire que proporcionó un régimen de enfriamiento en exceso de 50°C. por minuto. Después de la lixiviación con agua caliente, el contenido de potasio del óxido de calidad química era de 25 partes por millón. Las muestras tomadas del producto calcinado convencionalmente enfriado también se lixiviaron con agua y el óxido de molibdeno de calidad química subsecuentemente producido tenía contenidos de potasio de entre 250 partes por millón y 610 partes por millón.

Aún cuando la presente invención se ha descrito junto con las modalidades preferidas debe quedar comprendido que puede recurrirse a modificaciones y variaciones sin desviarse del alcance de la invención tal y como lo comprenderán aquellas personas expertas en el ramo. Estas modificaciones y variaciones se consideran como quedando dentro del alcance y esfera de la invención y de las cláusulas anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una solución de molibdato de amonio purificada a partir de trióxido de molibdeno de calidad técnica, caracterizado por calentar el trióxido de molibdeno de calidad técnica a una temperatura lo suficientemente elevada y durante un período de tiempo lo suficientemente prolongado para hacer el potasio soluble en agua caliente, enfriar el trióxido de molibdeno calentado hasta una temperatura menor de aproximadamente 400°C. a un régimen de enfriamiento de por lo menos aproximadamente 30°C. por minuto, lixiviar el trióxido de molibdeno enfriado con agua caliente para lixiviar el potasio del mismo, separar el trióxido de molibdeno del agua de lixiviación, digerir el trióxido de molibdeno separado en una solución de amonio para formar una solución purificada de molibdato de amonio y separar la solución purificada del molibdato de amonio de los sólidos no digeridos.

2. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1, caracterizado por el hecho de que el trióxido de molibdeno calentado se enfría rápidamente a una temperatura menor de aproximadamente 200°C.

3. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 2, caracterizado por el hecho de que el trióxido de molibdeno de calidad técnica se enfría rápidamente a un régimen de enfriamiento de por lo menos aproximadamente 50°C. por minuto.

4. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas que anteceden, caracterizado por el hecho de que el trióxido de molibdeno de calidad técnica se calienta a una temperatura mayor de aproximadamente 525°C.

5. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas que anteceden, caracterizado por el hecho de que el trióxido de molibdeno de calidad técnica se mantiene a esa temperatura durante por lo menos aproximadamente una tercera parte de una hora.

6. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas que anteceden, caracterizado por el hecho de que el agua caliente se mantiene a una temperatura de entre 50°C. y aproximadamente 100°C.

7. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas que anteceden, caracterizado por que el trióxido de molibdeno se obtiene calentando un concentrado de molibdenita que contiene más de 100 partes por millón de potasio a una temperatura de entre aproximadamente 550°C. y aproximadamente 1400°C. en una atmósfera que contiene oxígeno libre a fin de oxidar el disulfuro de molibdeno en trióxido de

molibdeno que tiene un contenido de azufre menor de 0.5 por ciento.

8. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 7, caracterizado por alimentar continuamente el concentrado de molibdenita hacia la solera más hacia arriba de un horno de varias soleras que contiene una atmósfera que contiene oxígeno libre; hacer pasar el concentrado hacia abajo desde una solera a la otra a través de la solera inferior del mismo, por lo menos algunas de las soleras se mantienen a una temperatura de entre aproximadamente 550°C. y aproximadamente 750°C. de manera que el disulfuro de molibdeno se oxida en trióxido de molibdeno que tiene un contenido de azufre menor de aproximadamente 0.5 por ciento; y antes de la lixiviación enfriar el trióxido de molibdeno a un régimen de enfriamiento mayor de aproximadamente 30°C. por minuto hasta una temperatura menor de aproximadamente 400°C. a partir de una temperatura lo suficientemente elevada para hacer que el potasio sea soluble en agua.

9. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 8, caracterizado por el hecho de que el trióxido de molibdeno se enfría rápidamente hasta una temperatura menor de aproximadamente 400°C. en la solera más baja del horno de varias soleras rociando agua sobre el trióxido de molibdeno caliente.

10. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado

en la cláusula 8 o 9, caracterizado por el hecho de que el trióxido de molibdeno en las soleras más hacia abajo se mantiene a una temperatura mayor de aproximadamente 525°C. por medio de quemadores y el trióxido de molibdeno se descarga desde el horno de varias soleras a una temperatura mayor de aproximadamente 525°C.

11.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA SOLUCION DE MOLIBDATO DE ANONIO.

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 veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

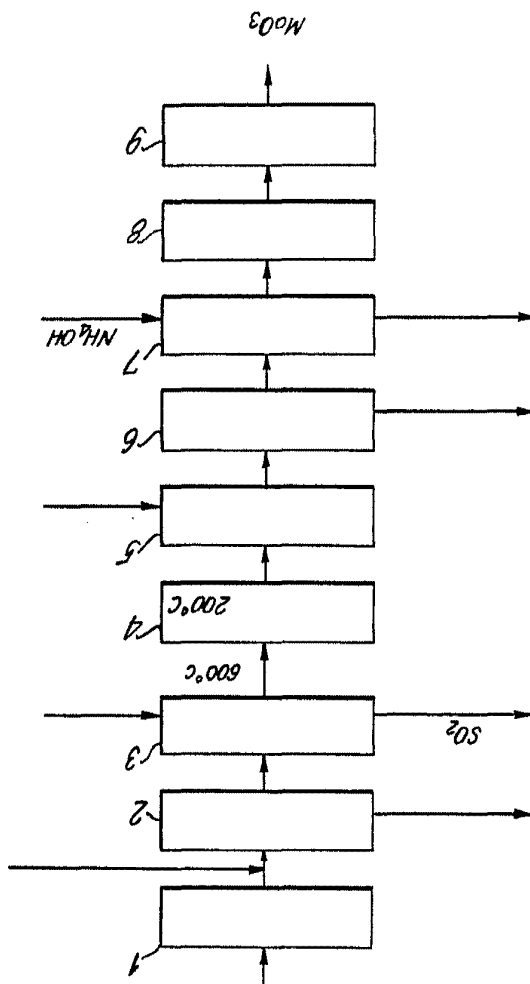
Madrid, 12. SEI. 1979

P.A.

Alberto de Elzabera
Por Poder

Alberto de Ezabura
Porcedam

FIG. 1



P72848

I/II

SPAIN

AMAX INC

P72848

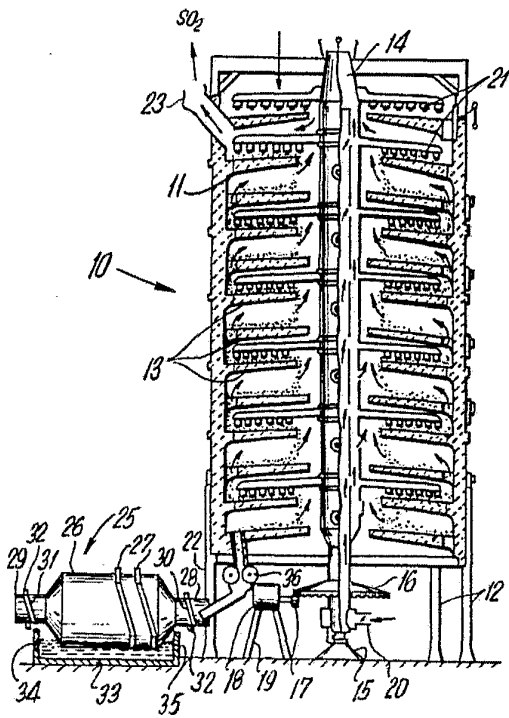


FIG. 2

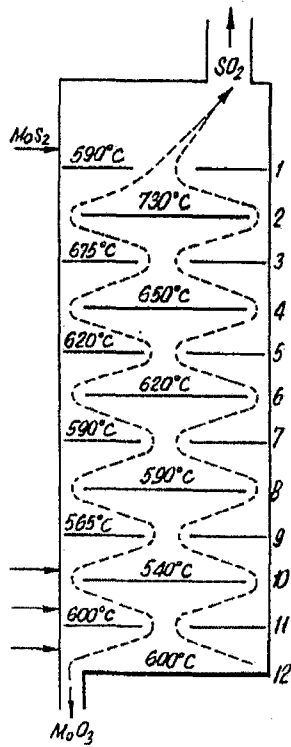


FIG. 3

Alberto de Elzaburu
Por Poder