

128733

I. C. I. CASO 1488

Patente Española
de INVENCIÓN

MEMORIA

128733

descriptiva sobre : " Perfeccionamientos en la calcinación de piritas,
o sulfuro de hierro, para la producción de óxido de hierro, azufre y
bióxido de azufre.-"

POR

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.-

DE

Millbank, LONDRES,

Inglaterra.-

128733

PATENTE DE INVENCION.
=====

I.C.I.= Caso 1488.
=====

Memoria descriptiva

sobre



"Perfeccionamientos en la calcinación de piritas,
"o sulfuro de hierro, para la producción de óxido
"de hierro, azufre y bióxido de azufre".

=====

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en: Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

El presente invento se relaciona con la calcinación de piritas o sulfuro de hierro con aire u otro gas que contenga oxígeno, con el fin de producir óxido de hierro y azufre, con o sin bióxido de azufre.

- 5. Sabido es que el átomo de azufre lábil en las piritas puede ser eliminado en forma de azufre libre, mediante simple destilación, como tambien es sabido que se puede obtener azufre libre mediante reacción a una elevada temperatura, por ejemplo de 900° C,
- 10. entre el sulfuro ferroso y el bióxido de azufre.

Al calcinarse piritas en un horno de calcinación con una cantidad de aire inferior a la que corresponde a la ecuación $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$, el material con que primeramente se encuentra el aire se calcina

- 15. hasta quedar reducido a óxido de hierro y bióxido de azufre



- extendiéndose la zona donde tiene lugar esta combustión mientras que queda algo de oxígeno en los gases. Las piritas que se encuentran más allá de la zona de combustión, son sometidas a la acción de los gases caldeados que abandonan
20. aquella y se destila el azufre lábil . La zona de máxima temperatura corresponde a la altura a la cual se ha consumado todo el oxígeno de los gases de combustión, y por encima de esta zona, el átomo de azufre lábil de las piritas se destila principalmente por medio del
25. calor sensible de los gases de combustión. De esta manera hasta una mitad del azufre total como máximo se podrá obtener como azufre libre, y la otra mitad en forma de SO_2 , siempre y cuando que el calor sensible de los gases que pasan a través del horno de calcinación, sea suficiente
30. para destilar la totalidad del azufre lábil . En el caso de intentarse aumentar la proporción de azufre libre limitando en mayor grado la provisión o admisión de aire, resultará de ello una combustión imperfecta o incompleta, y el óxido de hierro que se produzca estará contaminado
35. por grandes cantidades de sulfuro de hierro, el cual no podrá ser eliminado cual sería de esperar por reacción con el bióxido de azufre presente, debido a la baja concentración del mismo.

- Ahora han averiguado los solicitantes que
40. es posible obtener una mayor proporción de azufre libre y de óxido de hierro como producto pobre en azufre, (con la correspondiente restricción en la admisión de aire) siempre y cuando que la concentración de bióxido de azufre en el horno de calcinación se aumente mediante
45. la adición de SO_2 concentrado o puro, y hasta un grado tal que la concentración final de SO_2 por encima, o inmediatamente por encima de la zona de combustión, sea por lo menos un 20% en volumen de los gases, estando el resto constituido por nitrógeno. El gas adicional o
50. supletorio se podrá obtener volviendo a poner en circulación

- los gases que salen del calcinador después de eliminar de ellos su porcentaje de azufre, y de quedar enriquecidos en SO_2 . Dicho gas adicional sirve también de medio para regular la temperatura en la zona de combustión a un
55. grado conveniente, por ejemplo a $800-1000^\circ \text{C}$, y para proveer el calor sensible adicional necesario, para la destilación del azufre lábil, dado caso que la cantidad de oxígeno se aproxime a la de la ecuación
- $$4\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{S}.$$
60. Así, pues, con arreglo a este invento, las piritas se calcinan con una cantidad limitada de aire u otro gas que contenga oxígeno, manteniéndose una concentración de bióxido de azufre al 20% por lo menos, en la parte superior, o precisamente por encima de la
65. zona de combustión, introduciendo bióxido de azufre o un gas que contenga bióxido de azufre en el calcinador. Al decir una cantidad limitada o restringida de aire u otro gas que contenga oxígeno, queremos dar a entender una cantidad de aire u otro gas que contenga oxígeno,
70. en menor proporción que la correspondiente a la ecuación $4\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{S} + 4\text{SO}_2$, pero que contenga cuando menos el suficiente oxígeno para que pueda combinarse con la totalidad del hierro.
- Con arreglo a una forma de realización del
75. invento, los gases que salen del calcinador, y que contienen azufre libre, nitrógeno y bióxido de azufre, son sometidos a tratamiento para eliminar de ellos el polvo, siendo luego enfriados y sometidos a ulterior tratamiento, para eliminar el azufre libre, de una
80. manera cualquiera apropiada. El gas residuario frío, compuesto de nitrógeno y bióxido de azufre, es luego enriquecido en bióxido de azufre mediante licuación o absorción en un absorbente apropiado, tal como un gel de sílice u otro disolvente conveniente. El bióxido
85. de azufre concentrado es recuperado en una forma cualquiera

128733



- 4 -

conocida y una parte o la totalidad del mismo es puesta de nuevo en circulación por el calcinador, al paso que el nitrógeno residuario es purgado y expulsado de los aparatos. Una parte del gas puesto en circulación, después

90. de eliminado el azufre libre, se podrá dejar que pase en derivación de la instalación concentradora, de cuya manera se podrá gobernar y regular la purga de nitrógeno hasta equipararla con la cantidad de nitrógeno que se introduce en el calcinador en forma de aire de combustión.

95. El volumen de gas circulado por unidad de tiempo con relación al volumen de aire admitido en el horno calcinador, por unidad de tiempo también, regula la temperatura máxima, en el calcinador, y dado caso que una gran proporción o la totalidad del azufre se

100. obtenga en estado libre el volumen de gas circulatorio que se requiere para mantener la temperatura a un valor inmejorable quedará tan reducido que acaso no llegare a contener el suficiente calor sensible para efectuar la destilación del azufre lábil en la región

105. superior del horno de calcinación.

En su consecuencia, una modificación del presente invento, habrá de consistir en un procedimiento de calcinación de pirritas, a fin de generar en su mayor parte o del todo azufre y óxido de hierro, y en el cual

110. procedimiento, los gases circulatorios son calentados previamente, (debiendo estar los gases previamente calentados a una temperatura sensiblemente más baja que la de la zona de combustión) con anterioridad a su admisión en el calcinador. De este modo se podrá

115. emplear un mayor volumen de gas circulatorio con relación al aire de combustión, pero como quiera que estará a una mayor temperatura de admisión, la temperatura máxima del horno permanecerá inalterada, y en su consecuencia los gases que atraviesen dicha zona aumentarán considera-

120. blemente de volumen, y encerrarán, por lo tanto, el



suficiente calor sensible para llevar a cabo la destilación de las piritas en las zonas o regiones superiores.

El valor del óxido de hierro que se produce con arreglo a este procedimiento depende sobremanera de la eficaz reducción de su porcentaje de azufre.

Otra modificación del invento se relaciona con los medios en virtud de los cuales dicho porcentaje de azufre podrá quedar reducido a un valor más bajo del que suele obtenerse en los aparatos de calcinación de piritas. El horno calcinador funciona en la forma que queda descrita, inyectándose gases ricos en bióxido de azufre por un punto o altura inferior a la zona de máxima temperatura ^{en} que tiene lugar la mayor parte de la combustión, pero un tanto más alto que el en que es inyectado el aire

de combustión. Este aire se deberá calentar de antemano y de esta manera el material que no quede desulfurado por completo en las zonas inferiores del horno quedará sometido a un riguroso régimen de oxidación, quedando así reducido el porcentaje de azufre del óxido de hierro a un minimum. El aire que se utilice para la combustión podrá ser, si se quiere calentado de antemano mediante intercambio térmico, con los gases que son expulsados por la parte superior del horno antes de pasar a los separadores de azufre.

En el dibujo esquemático que se acompaña vá representada una forma de ejecución del invento. En dicho dibujo el horno de cubilote 1, se carga de terrones de pirita por el punto 2, inyectándose el aire por la base del horno en 3. La admisión o provisión de aire es restringida como hemos dicho antes, y en estas condiciones se establece en la región superior del horno 4 una zona de destilación aparte. Los gases que salen por la parte superior del horno son extraídos conforme se indica en 5, pasando luego primeramente a un separador de polvo 6, seguidamente a un refrigerador 7 y por

128733

25NOV 1951



- 6 -

último a un colector de azufre 8. El refrigerador 7 y
él colector de azufre 8 podrán estar convenientemente
combinados en forma de caldera calentada por calor perdido,
y equipada de un dispositivo de precipitación electrostática
160. como el que se describe en la memoria que acompaña a la
patente nº 354.207, expedida en Inglaterra. Los gases
fríos y limpios de azufre son puestos de nuevo en circulación
por el calcinador de piritas, después de haber sido sometidos
de un modo parcial o completo a la concentración de su
165. porcentaje en bióxido de azufre en una instalación de
concentración 9. Esta instalación podrá llevar una
torre de lavado, (scrubber), alimentada de un disolvente
que absorba el bióxido de azufre, y este bióxido de
azufre es recuperado subsiguientemente en un estado
170. materialmente puro, mediante aplicación de calor con o
sin reducción de presión. Dicha instalación concentradora
9 podrá consistir, como variante en un dispositivo o
sistema de licuefacción en el que el bióxido de azufre
es preparado en un estado materialmente líquido dejándolo
175. luego evaporar. Una proporción del gas bióxido de
azufre diluido es permitida pasar de lado por la instalación
concentradora, con objeto de que los gases que son enviados
de nuevo a circular por el horno, puedan recibir la
necesaria concentración en bióxido de azufre. Estos gases
180. son calentados previamente en un aparato de cambio térmico
10, y admitidos en el horno por un punto situado por
bajo de la zona de mayor combustión, pero por encima
del punto de admisión del aire de combustión primario.
Trabajando en estas condiciones la concentración de
185. bióxido de azufre en el horno será lo suficientemente
elevada para llevar a cabo en grado considerable una
reacción entre el sulfuro ferroso y el bióxido de azufre,
y entonces el porcentaje de azufre que encierran las
piritas se podrá recuperar en su totalidad en forma
190. elemental, o si se quiere, parte en esta forma y parte en

25 NOV 1932



- 7 -

forma de bióxido de azufre. Desde luego habrá de sobrentenderse que la relación o proporción entre el azufre y el bióxido de azufre producido se regula por la cantidad de aire comburente admitida en 3, en relación

195. con la cantidad de piritas que entra durante el mismo periodo de tiempo por 2, y esta cantidad de aire determina a su vez, el grado de concentración a que habrán de ser sometidos los gases de bióxido de azufre, puesto que la cantidad de nitrógeno que se agregue al aire de combustión

200. deberá estar equiparada en un cierto periodo de tiempo con la cantidad de nitrógeno purgada de la instalación concentradora. Así pues, una vez fijada la intensidad de carga de piritas y de aire de combustión, y la cantidad de nitrógeno que se purgue, la temperatura de la zona

205. de mayor combustión en el horno 1, se podrá controlar variando la velocidad a la cual vuelven a ser puestos en circulación los gases. Es potestativo, dado caso que el volumen de aire de combustión admitido sea tal que pudiera dar normalmente lugar a la producción tanto

210. de azufre como de bióxido de azufre aumentar la cantidad de azufre a expensas del bióxido de esta substancia, añadiendo un agente reductor, como cok, por ejemplo, a la región superior del horno. De este modo una proporción de cok podrá ser mezclada con la carga inicial

215. de piritas.

Diremos como ejemplo demostrativo de realización del invento que un horno cual el anteriormente descrito es cargado de piritas a razón de 318 toneladas por día, inyectándose a razón de 7450 metros cúbicos por hora,

220. aire de combustión. Los gases de combustión son extraídos a una temperatura de salida de 550°C, ascendiendo a 37200 m³ por hora de gas conteniendo 25% de bióxido de azufre, 6% de vapor de azufre y 69% de nitrógeno. Después de enfriados y de separar el azufre libre 8000 metros cúbicos por

225. hora del referido gas que entonces contendrán 27% de



bióxido de azufre son tratados en la instalación concentra-
 230. dora de la cual son purgados 5.900 metros cúbicos por
 hora de gases de desecho y los gases concentrados son
 combinados con el resto que pasa en derivación de la
 instalación concentradora. El gas mezclado, ascenderá
 en totalidad a 29.000 metros cúbicos que contendrán
 32% de bióxido de azufre, y estos gases se calientan
 235. previamente a una temperatura del orden de 300° C y son
 puestos de nuevo en circulación por el horno. En estas
 condiciones materialmente la totalidad del porcentaje
 de azufre que encierren las piritas será recuperada en
 forma elemental. Todas las cantidades de gas que se
 citan en el presente párrafo, están calculadas para la
 temperatura y presión normales.

240.

N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza
 de este invento, así como la manera de llevarlo a la
 práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
 anteriormente descritas son susceptibles de ligeras
 245. modificaciones de detalle, sin que se altere el principio
 fundamental del invento, y lo que constituye su esencia
 y por lo que se solicita patente de invención por veinte
 años en España es por: "Perfeccionamientos en la calcinación
 de piritas, o sulfuro de hierro, para la producción de
 250. óxido de hierro, azufre y bióxido de azufre"; caracte-
 rizándose por lo siguiente:

1º.= El procedimiento de calcinación de
 piritas con una cantidad limitada de aire u otro gas
 que contenga oxígeno, según queda expresado, el mantener
 255. una concentración de bióxido de azufre a un 20% por lo
 menos por encima, o inmediatamente por encima de la
 zona de combustión inyectando el bióxido de azufre
 o un gas que contenga bióxido de azufre, en el quemador.

2º.= Un procedimiento para la calcinación de
 260. piritas, con una cantidad limitada de aire o de otro gas



que contenga oxígeno, según queda expresado, en el que los gases de escape del calcinador que contienen azufre libre, nitrógeno y bióxido de azufre, son tratados para la eliminación del azufre libre, siendo el gas residuario
265. enriquecido en bióxido de azufre, y parte de él o la totalidad puesto de nuevo en circulación por el horno calcinador a fin de mantener una concentración de bióxido de azufre, a un 20% por lo menos, por encima de la zona de combustión, o inmediatamente por encima de ella.

270. 3º.= Un procedimiento de calcinación de piritas con arreglo a la reivindicación 2ª, en el que una parte del gas circulado y después de eliminar de él el azufre libre, se deja pasar en derivación por la instalación concentradora, de cuya manera el volumen del nitrógeno
275. purgado, se podrá regular y graduar para equipararlo con la cantidad de nitrógeno introducida en el horno de calcinación en forma de aire de combustión.

280. 4º.= Un procedimiento de calcinación de piritas con arreglo a las reivindicaciones 2ª o 3ª, en el que el gas, puesto de nuevo en circulación es calentado de antemano a una temperatura sensiblemente más baja que la reinante en la zona de combustión, antes de ser introducido en el horno en el caso de que los gases que pasan por este último no llegaren a contener el
285. suficiente calor sensible para destilar el azufre lábil que existe en la región superior del horno calcinador.

290. 5º.= Un procedimiento de calcinación de piritas con arreglo a las reivindicaciones 2ª, 3ª o 4ª, en el que el aire es introducido en el horno de calcinación por un punto situado por bajo del punto en que entra el gas circulado.

295. 6º.= Un procedimiento de calcinación de piritas con arreglo a la reivindicación 3ª, en el que el aire es calentado previamente.

7º.= Un procedimiento de calcinación de piritas



con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 6ª, en el que se añade un agente reductor en la región superior del horno, o en su defecto, se mezcla una cantidad de cok con la carga inicial de piritas.

300. 82.= Un procedimiento de calcinación de piritas según queda descrito.

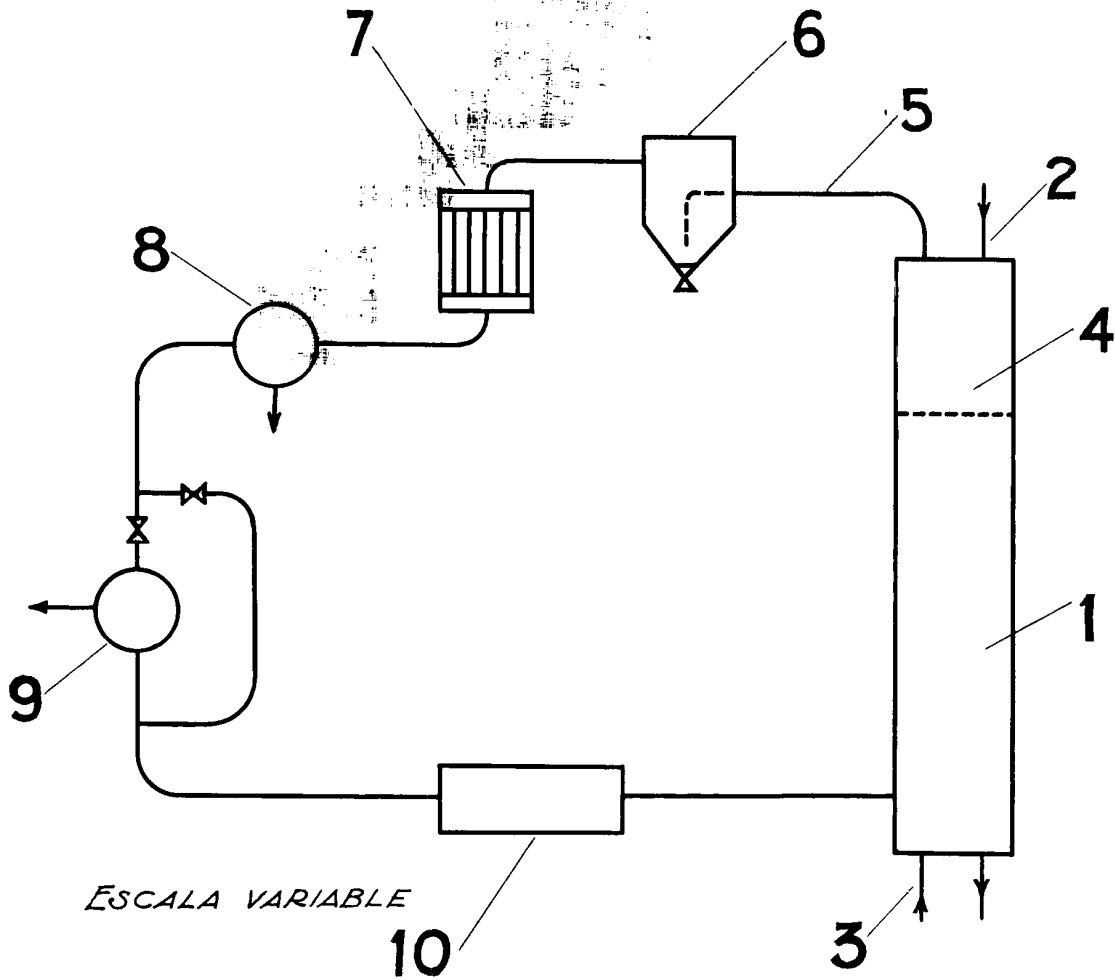
"Perfeccionamientos en la calcinación de piritas, o sulfuro de hierro, para la producción de óxido de hierro, azufre y bióxido de azufre"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el dibujo que se acompañan.

Esta memoria consta de diez hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 25 de Noviembre de 1932.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

P.P.



MADRID 25 NOVIEMBRE 1932
 IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
 P.P.

POSEP
 SANTOS L. DE...
[Handwritten signature]