

10 una retorta o gasógeno, a temperaturas de reacción comprendidas entre 400° C y 1000° C. aproximadamente, por cuyo medio el vapor y los sulfuros se descomponen mutuamente, con formación de óxidos de los metales, hidrógeno sulfurado (ácido sulfhídrico) e hidrógeno libre; la citada temperatura de reacción, se mantiene solamente por regulación de la temperatura del vapor mencionado y/o por la cantidad o velocidad del vapor indicado que se admite a la temperatura de reacción.

15 Luego se descompone el hidrógeno sulfurado, por medio del calor, en azufre e hidrógeno libre. A las temperaturas mas elevadas, puede formarse algo de bióxido de azufre (anhidrido sulfuroso) pero este, a su vez, reacciona con el hidrógeno sulfurado, de modo conocido, para formar azufre y vapor de agua. Parte del azufre de los sulfuros metálicos, puede también suplirse sin entrar en las reacciones anteriores. El resultado final de todas las operaciones es que el

20 azufre primitivamente combinado en forma de sulfuros metálicos, o de otro modo, se recupera en forma de azufre elemental (puro), desprendiéndose hidrógeno y dejando como residuo óxido metálico. Preferiblemente, la carga de sulfuros o de menas a tratar en el interior de la cámara de reacción, se lleva a la temperatura de reacción necesaria por medio de vapor recalentado solamente. Sin embargo, la cámara de reacción puede llevarse a la temperatura de reacción calentándola exterior o interiormente, después de lo

25 cual, se introduce en la carga el vapor necesario para realizar y sostener la reacción.

30

35



30

Los sulfuros o materiales análogos pueden triturarse, y se trituran preferentemente, en for-

40

me de polvo o harina y en este estado se insufla dentro de la cámara de reacción y se conducen a través de ésta por medio del vapor recalentado. A causa de la íntima mezcla del vapor y del polvo fino y de la exposición relativamente prolongada de las pequeñas partículas de sulfuro al vapor, las reacciones se verifican durante el curso de los materiales a través de la cámara.

45

El vapor y los gases abandonan la cámara de reacción arrastrando el azufre en un fino estado de división o en forma de vapor y se hacen pasar o bien al interior de un condensador, o bien a través de un precipitador (cámara de precipitación) o se tratan por ambos. Si se emplea un precipitador, los gases y vapores se enfriarán primeramente.

50



El azufre en la fase de vapor o en la fase sólida puede ponerse en contacto con un álcali o con una tierra alcalina, tal como cal o sosa o sus sulfuros o con otro agente, con objeto de eliminar las impurezas, tal como el arsénico.

55

El hidrógeno sulfurado (ácido sulfhídrico) que escapa del condensador o precipitador, se devuelve a la cámara de reacción para descomponerlo en azufre e hidrógeno.

60

Por la acción mutua entre el hidrógeno y el azufre se forman proporciones variables de hidrógeno sulfurado que pueden abandonar la cámara de reacción junto con los demás productos (o pueden formarse después que los gases y vapores salen de la cámara y antes de condensarse el azufre); las cantidades relativas de hidrógeno sulfurado dependen de las condiciones de temperatura.

65

70

Cualquiera que sea el modo de formación del hidrógeno sulfurado, es interesante conservar este gas, dado que bajo ciertas condiciones de reacción (ya sea en la cámara de reacción o en una de reposo posterior o en otra cámara) casi la tercera parte del azufre total puede estar presente en los gases desprendidos en forma de hidrógeno sulfurado. Este hidrógeno sulfurado se hace pasar de nuevo, por lo tanto, a la cámara de reacción. Si el agua se ha condensado como antes se indica, el hidrógeno sulfurado se elimina del modo que se describirá. Sin embargo, si se emplea un precipitador electrostático para eliminar el azufre, no hace falta condensar el vapor, sino que puede comprimirse y recalentarse y volverse de nuevo a la cámara de reacción con el hidrógeno sulfurado. De este modo es posible conservar el calor latente del vapor y realizar una economía.

75

80



85

90

A temperaturas tan elevadas como 900°C aproximadamente, en la cámara de reacción, se forma una cierta cantidad de bióxido de azufre (anhidrido sulfuroso) que reacciona con el hidrógeno sulfurado para formar azufre y vapor de agua. También pueden formarse ácidos polithiónicos, pero estos se devuelven directamente a la cámara de reacción o se absorben por agua en el condensador y se descomponen progresivamente por nuevo hidrógeno sulfurado con formación de azufre y agua, de modo que la cantidad de estos ácidos en solución en el agua condensada no llega a sobrepasar a una baja concentración, generalmente menor del uno por ciento.

95

100

En determinadas condiciones de temperatura, el hidrógeno puede reducir el óxido metálico a

105

metal. Esto es más fácil que ocurra cuando el vapor y los gases desprendidos se devuelven sin condensar a la cámara de reacción, toda vez que también se devolverá el hidrógeno.

110

La reacción es endotérmica y, por tanto, con objeto de conservar la temperatura de reacción, debe suministrarse, a la cámara de reacción, vapor en gran exceso sobre el que entra en la reacción y/o a temperatura mas elevada que aquella en que debe verificarse la reacción. Sería posible obtener una reacción verdaderamente menos endotérmica o incluso una

115



reacción exotérmica, introduciendo aire en la cámara de reacción; pero no entra en el campo de este invento el emplear aire, ya que se comprueba que el óxigeno del aire puede oxidar los compuestos de azufre con preferencia al sulfuro metálico o al óxido del metal. Así pues, se excluye el aire de la cámara de reacción.

120

Las pequeñas cantidades de aire que puedan admitirse en la alimentación de agua de la caldera, no son, sin embargo, perjudiciales, y por consiguiente no es necesario desaerar el agua de alimentación de la caldera.

125

La naturaleza y dimensiones de la cámara de reacción están determinadas por la naturaleza de la carga de sulfuros metálicos o cuerpos análogos. Por ejemplo, si la temperatura de reacción es de 900°C. se ha comprobado que las piritas preparadas para pasar por un tamiz de 3/8 pulgadas (9.53 mm.)

130

y para ser detenidas por tamices menores, desprenderán todo su azufre en unas doce horas, mientras que las piritas reducidas a polvo fino, de modo que puedan hacerse flotar por medio del aire o del vapor, se con-

135 vierten en pocos segundos. La naturaleza y dimensiones de la cámara de reacción y las velocidades de paso de los cuerpos que reaccionan deben por tanto, ajustarse de modo que proporcionen el tiempo de reacción adecuado al estado físico del sulfuro metálico o cuerpo análogo a tratar. Además, la reacción tardará tanto más en terminarse cuanto mas baja sea la temperatura de reacción y por tanto deben ajustarse adecuadamente las condiciones de reacción de acuerdo con la temperatura a que haya de llevarse a cabo.

145



150

En un método de aplicar este invento a la práctica, con piritas de hierro, estas en forma de partículas machadadas que pasen a través de un tamiz de $3/8$ pulgadas (9.53 mm.) se cargan en la parte superior de la cámara de reacción (que puede ser una retorta) o un gasógeno) y por la parte inferior se introduce dentro de la carga vapor revalentado a unos 900°C . por ejemplo. El vapor se insufla a presión suficiente para que atravesase la carga. A esta temperatura se descomponen el vapor y los sulfuros formándose hidrógeno sulfurado (que se descompone inmediatamente en gran proporción en la cámara, formando azufre e hidrógeno) e hidrógeno libre, junto con óxidos de los metales que pasan al fondo de la cámara. Así pues, este método puede funcionar como procedimiento continuo. El anhídrido sulfuroso que pueda formarse por el vapor a elevada temperatura a su paso ascendente a través de la retorta, reaccionará de modo conocido con el hidrógeno sulfurado y saldrá al exterior para formar azufre.

155

160

165

La mezcla de gases y de azufre finamente dividido o en forma de vapor, se pasa luego a tra-

175

vés de un condensador, que se mantiene a una temperatura tal que se condensa el vapor de agua y se solidifica el azufre, atravesando el condensador el hidrógeno y el hidrógeno sulfurado (formado como antes se indicó). Estos gases se ponen luego en contacto con agua o con otro líquido adecuado, en una torre de lavado, por cuyo medio se absorbe el hidrógeno sulfurado y se desprende el hidrógeno para posterior empleo o tratamiento. El líquido de lavado, que contiene

175



180

hidrógeno sulfurado, se pasa luego a través de una cámara mantenida con un vacío parcial en su interior, por ejemplo por medio de una bomba de vacío. El hidrógeno sulfurado se desprende del líquido de lavado por la presión reducida y se extrae e impulsa por medio de un ventilador u otro dispositivo, nuevamente al interior de la cámara de reacción y a través de la carga calentada, donde se descompone por el calor, probablemente ayudado por la acción catalítica del óxido de hierro al rojo, resultante de la descomposición de las menas sulfuradas, con formación de hidrógeno y de azufre.

185

El líquido de lavado, del cual se ha extraído el hidrógeno sulfurado por la presión reducida, si se desea, puede hacerse circular nuevamente por la torre de lavado, donde absorbe una nueva cantidad de hidrógeno sulfurado.

190

El hidrógeno desprendido del hidrógeno sulfurado como antes se indica, se emplea como combustible para ayudar a calentar y a recalentar el vapor para el procedimiento. Como variante, cuando puede disponerse de un aprovechamiento mejor, se recoge en forma de hidrógeno.

195

300

205

210



215

220

225

230

Es posible, por tanto, y preferible, aplicar este método con sulfuros en forma de polvo o de harina. En este caso, se emplea como cámara de reacción una retorta u horno bien aislado, de altura suficiente para permitir que las reacciones antes indicadas se verifiquen mientras las partículas están en suspensión en la cámara. Antes del tratamiento del sulfuro, la cámara de reacción se calienta, preferiblemente por medio de gases de escape calientes, a la temperatura de reacción, de 900°C. aproximadamente. Cuando las piritas se emplean en forma de polvo o harina de un grado de finura tal que pueden arrastrarse por el vapor, estos materiales se introducen cerca del fondo de la cámara de reacción con el vapor. Preferiblemente solo se emplea para inyectar las piritas, parte del vapor necesario para obtener y conservar la reacción, dado que de este modo es posible llevar a cabo una mejor regulación de las proporciones y velocidades relativas de las piritas y del vapor respectivamente. Cuando han de tratarse partículas algo mayores, el material puede introducirse en forma de una lluvia de polvo desde la parte superior de la retorta, haciendo que el vapor penetre por la parte inferior. Cuando las piritas se emplean en forma de polvo o harina, como antes se indica, el óxido de hierro se arrastra en gran parte con el vapor, azufre y otros productos de la reacción y pasa con ellos al interior de una gran cámara en la que disminuye la velocidad y el óxido de hierro se elimina (cae al fondo). Puede también emplearse convenientemente una cámara análoga de posado, cuando se tratan las partículas algo mayores antes mencionadas. Lue-

235

go los gases y vapores prosiguen su curso y se tratan como ya se ha descrito. Sin embargo, las partículas de óxido de hierro, en un método preferido, pueden eliminarse de los gases y vapores calientes por precipitación electrostática a una temperatura mayor que aquella en que puede precipitarse el azufre por este medio (esto es, por encima del punto de ebullición del azufre) y puede después precipitarse el azufre en un segundo precipitador electrostático a temperatura adecuada o por aglomeración en un condensador, como se ha descrito.

240

245



250

Las reacciones que se verifican en la cámara de reacción y entre la cámara de reacción y el condensador del azufre, son en parte reversibles y probablemente son mas complejas de lo que indican los productos de reacción resultantes o las reacciones descritas, pero el resultado final es esencialmente tal como se ha descrito, esto es, los productos que salen de la retorta son principalmente azufre, hidrógeno, hidrógeno sulfurado y vapor de agua; el hidrógeno sulfurado se devuelve nuevamente a la cámara de reacción y se convierte en nuevo azufre e hidrógeno.

255

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Inglaterra el 1º de diciembre de 1931, bajo el número 33.266, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

260

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Pa-

tente de VEINTE años, son los siguientes:

265 1º - Un procedimiento para la recuperación del azufre de los sulfuros metálicos, óxidos agotados o materiales análogos, que consiste en someter los sulfuros metálicos o materiales análogos, a la acción de vapor recalentado en una cámara de reacción a una temperatura de reacción comprendida entre 440° C y 1000°C. manteniéndose la citada temperatura de reacción solamente por la regulación de la temperatura del vapor citado y/o por la proporción relativa del vapor mencionado a la temperatura de reacción.

270

275 2º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º, en el que el hidrógeno resultante de la reacción se emplea para producir o para recalentar el vapor citado.



280

3º - Un procedimiento, según se reivindica en los puntos 1º o 2º, en el que el azufre desprendido se elimina en un condensador.

4º - Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1º o 2º, en el que el azufre se elimina electrostáticamente de los gases o vapores desprendidos.

285

5º - Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1º y 2º, en el que el residuo metálico o de óxido metálico se separa electrostáticamente de los gases o vapores desprendidos y después se elimina el azufre electrostáticamente, o por condensación.

290

6º - Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que el hidrógeno sulfurado que queda en los gases

refrigerados, después de eliminar el azufre, se devuelve a la cámara de reacción.

295

7º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 6º, en el que el hidrógeno sulfurado se elimina de los gases desprendidos por lavado y luego se elimina del líquido de lavado sometiendo a presión reducida y se pasa, a elevada presión, por medio de una bomba, a la cámara de reacción.

300

8º - Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 4º o 5º, en el que los vapores o gases que contienen hidrógeno sulfurado y que quedan en los gases desprendidos después de haber eliminado el azufre, se recalientan y después se devuelven a la cámara de reacción sin condensación.

305



310

9º - Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que los sulfuros metálicos o cuerpos análogos en estado finamente dividido, se inyectan en el interior de la cámara de reacción por medio de todo el vapor o de parte de él.

315

10º - Un procedimiento, para la recuperación del azufre de los sulfuros metálicos, óxidos agotados, o materiales análogos, que consiste en inyectar los sulfuros metálicos o cuerpos análogos, por medio de vapor, en el interior de una cámara de reacción, en la que se mantiene una temperatura de reacción de unos 900°C., solamente (a) introduciendo una cantidad de vapor a 900°C, aproximadamente, superior a la necesaria para dar lugar al desprendimiento de todo el azufre disponible, en forma de azufre, o (b) introduciendo vapor a una temperatura superior a 900° C. o (c) por una combinación de ambos medios, en eliminar

320

325

el residuo metálico o de óxido metálico por medio de un precipitador electrostático, en eliminar el azufre, en forma sólida o líquida, de los gases o vapores desprendidos, por medio de un precipitador electrostático o de un condensador y en devolver a la cámara de reacción el hidrógeno sulfurado que queda en los gases o vapores desprendidos después de la eliminación del azufre.

330

11º - Un procedimiento para la recuperación del azufre.

335

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 de noviembre de 1932.

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder

