

181116

PATENTE DE INVENCION

"1.747/47"



181116

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la preparación directa del anhídrido
"sulfúrico puro partiendo de piritas".

=====

Solicitantes: Madame FASSINA née Laura ATTILLEN y Monsieur
Zrahia (dit Louis) FASSINA , ambos de nacionalidad
francesa, domiciliados en 13 Quai d'Orsay, PARIS,
Francia.

====

En obsequio a la brevedad de esta descripción
se designará por la fórmula $FeS^2 + p$, una pirita en la que p
es el peso en gramos de las impurezas para un peso P de la
pirita que contiene una molécula-gramo de FeS^2 .

5. El mineral sulfurado puede ser una pirita o
una pirrotita o cualquier otro mineral de hierro sulfurado.

El problema de que trata la invención consiste en
la oxidación del azufre de este peso P de pirita para desprender
el azufre en estado de SO^3 puro, obteniendo esto sea cual fuere



81116

10. la naturaleza de las impurezas p, las cuales no deben ser arrastradas por el desprendimiento del SO^3 .

Hasta ahora no ha podido obtenerse directa y prácticamente SO^3 puro mas que por la disociación térmica del sulfato férrico procedente de la oxidación del sulfato

15. ferroso seco SO^4Fe puro que procede de la desecación del sulfato cristalizado $SO^4Fe \cdot 7H^2O$ es decir, de un semi producto industrial de producción limitada en la industria de la

desoxidación. Pero esta desagregación de SO^4Fe es absurda porque obliga a la manutención, al transporte y a la vaporización de las siete moléculas de agua de cristalización del

20. sulfato ferroso que constituyen mas del 46% en peso del semi-producto utilizado.

La reacción de disociación térmica del sulfato férrico se efectúa a unos $570^{\circ} C.$ y puede escribirse:

25. $(SO^3)^3Fe_2O_3 = Fe_2O_3 + 3SO^3$

y es posible que el SO^3 desprendido permanezca estable, debido a su formación en presencia de Fe_2O_3 .

Si fuera posible transformar económicamente por disociación térmica oxidante todo el azufre de la pirita

30. $FeS^2 + p$ en sulfato férrico sin desprendimiento de SO^2 , el problema industrial de la producción de SO^3 a partir del sulfato férrico así formado; estaría resuelto. Pero esto hasta ahora es imposible. Con relación a este proceso que queda descrito la presente invención tiene por objeto susti-

35. tuir la desagregación del sulfato férrico, la desagregación de otro sulfato, el sulfato de manganeso, en condiciones tales que el SO^3 desprendido lo sea en presencia de Fe_2O_3 aportado artificialmente por una reacción elegida, de tal modo que

131116



- 3 -

40. a la temperatura elevada de disociación del sulfato de manganeso el SO^5 desprendido permanece estable gracias a la presencia de Fe^2O^5 artificial.

45. Para la ejecución del procedimiento con arreglo a la invención el mineral ($\text{FeS}^2 + p$) se reduce a polvo fino pasando por un tamiz de 100 mallas por ejemplo si no ha quedado reducido en este estado además, especialmente en el momento de la concentración de las piritas arsenicales procedentes de los mispickels. Por otra parte, se toma como agente oxidante un mineral de manganeso reducido a polvo fino que pasa por un tamiz de unas 100 mallas y se mezcla íntimamente este agente con la pirita.

50.

Por la fórmula $\text{Mn}^2\text{O}^5 + p'$ el mineral de manganeso agente parcial de la oxidación, en la que p' es el peso de las impurezas para un peso Q del mineral que contiene una molécula-gramo de Mn^2O^5 .

55. En el caso de que el agente de oxidación parcial sea una braunita, se precisa, para una parte de $\text{FeS}^2 + p$, una parte de $\text{Mn}^2\text{O}^5 + p'$.

60. Esta mezcla íntima se pone, por ejemplo, en un horno cilíndrico horizontal giratorio en el que se puede efectuar una agitación regular de la mezcla, durante su cocción. La elevación de la temperatura en el horno debe ser graduable. Se empieza por calentar lentamente subiendo hasta unos 400°C . mientras que se hace pasar una corriente de aire en el horno. Cuando en las impurezas p o p' , existe arsénico o antimonio, su oxidación forma anhídrido arsenioso o antimónico al mismo tiempo que Fe^2O^5 artificial. Estos anhídridos son arrastrados por la corriente de aire y recogidos en unos recipientes que

65.

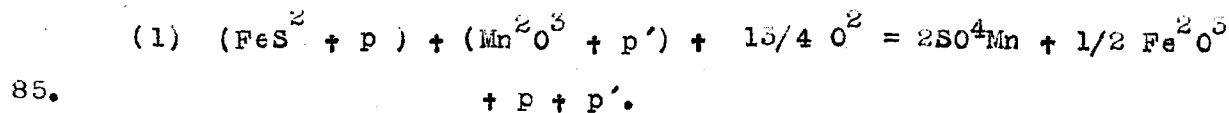
101116



- 4 -

70. se retiran del circuito después de que todo el arsénico y el antimonio hayan sido volatilizados. Llegado este momento, se reemplazan los recipientes retirados por otros recipientes que comuniquen entre sí en serie, sirviendo el primer recipiente a partir del horno, de testigo, siendo de vidrio transparente, vacío de todo producto, comunicando los otros recipientes entre sí y siendo de material inatacable por el ácido sulfúrico concentrado y llenos hasta la mitad por ácido sulfúrico
75. concentrado puro a 66° B.

Al mismo tiempo que se eleva la temperatura del horno de la temperatura ambiente a 400° C. se forma durante la la eliminación del arsénico y del antimonio, por oxidación del azufre, de la pirita, ácido sulfuroso anhídrido que no se desprende pero que se combina con el MnO^2 de la braunita Mn^2O^3 que puede citarse como MnO^2MnO para formar sulfato manganeso según la reacción:



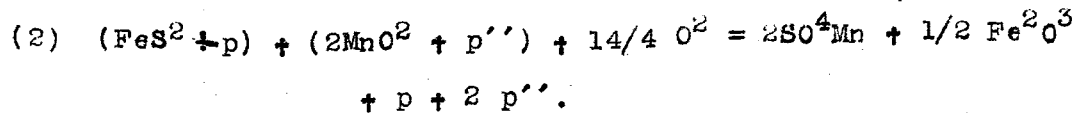
Se pone entonces el horno en relación con los recipientes que contienen el ácido sulfúrico concentrado a 66° B. Se eleva la temperatura del horno hasta unos 700° C., temperatura a la que el sulfato de manganeso de la reacción (1) en presencia del Fe^2O^3 artificial producido por la reacción, se desprende en la corriente de aire que es enviado al horno, teniendo esto lugar sin desagregación alguna. Estos vapores de SO^3 son arrastrados en el ácido sulfúrico de los recipientes puestos en circuito y son absorbidos por este ácido.

95. Si, en lugar de una braunita, se utiliza como

Sulfato de manganeso



agente oxidante, por ejemplo, una polianita ($MnO^2 + p''$) la sulfatación se efectúa según el esquema:



100.

Los esquemas (1) y (2) son teóricos. Cuando en la práctica la pirita está en exceso molecular con relación al mineral de manganeso, el exceso de anhídrido SO^2 no tiene bastante manganeso para sulfatar y sulfata entonces una parte del hierro del residuo en el horno. Entonces se forma una

105.

pequeña cantidad de sulfato ferroso que se hace férrico en el medio oxidante lo que no presenta ningún inconveniente puesto que este último se desagrega a unos $570^{\circ} C.$ en SO^3 puro que se ha indicado al principio de esta descripción. El rendimiento en SO^3 no ha disminuido.

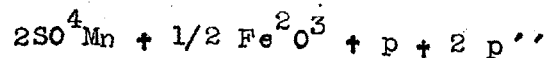
110.

Cuando se ha sobrepasado la temperatura de desagregación del sulfato férrico que pudiera haber presente, hay en el horno un residuo que contiene:

ya sea $2SO^4Mn + 1/2 Fe^2O^3 + p + p'$ correspondiente a la reacción (1), cuando se trate de la braunita, o

115.

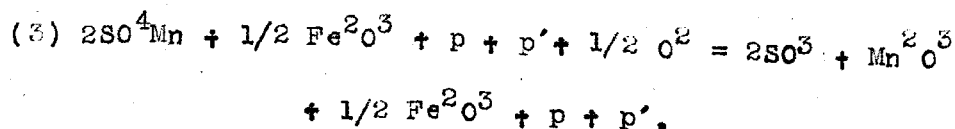
bien se tiene un residuo de



correspondiente a la reacción (2) cuando se trate de una polianita tomada como agente oxidante. Si se continúa elevando la temperatura del horno hasta unos $700^{\circ} C.$, el sulfato de

120.

manganeso de este residuo que está presente en Fe^2O^3 artificial al que se ha mezclado íntimamente se desagrega en una corriente de aire en SO^3 puro y estable, según la reacción





125. Esta reacción caracteriza la preparación de SO^3 puro en el procedimiento de la invención.

Durante todo el tiempo en que se está desprendiendo el SO^3 y es arrastrado por la corriente de aire, la temperatura del horno se mantiene fija a unos 700°C . hasta el momento en que ya no hay más sulfato de manganeso que desagregar en el horno.

El residuo contenido en el horno es pues, en definitiva, un nuevo mineral de braunita artificial cuya composición vá representada molecularmente por: $\text{Mn}^2\text{O}^3 + 1/2 \text{Fe}^2\text{O}^3 + p + 2p''$ y, por ejemplo, $1/2 \text{Fe}^2\text{O}^3 + 2 p'' = p'''$, el mineral artificial puede escribirse $\text{Mn}^2\text{O}^3 + p'''$, es decir, que es una braunita artificial parecida a la que se ha tomado como agente de oxidación al principio del procedimiento.

Este residuo del horno ($\text{Mn}^2\text{O}^3 + p'''$), puede pues a su vez utilizarse como agente oxidante de un nuevo peso P de la pirita de partida ($\text{FeS}^2 + p$) que contiene una molécula-gramo de FeS^2 .

Mediante este procedimiento, la proporción de Mn^2O^3 del peso P del mineral de manganeso al principio de la reacción puede pues emplearse como iniciación o arranque de la preparación de SO^3 .

Con respecto al empleo de una molécula-gramo de FeS^2 en cada fase utilizando un peso \mathbb{A} igual ($\text{FeS}^2 + p$) de pirita se tendrá de tiempo en tiempo un residuo que contiene

150 $\text{Mn}^2\text{O}^3 + 1/2 \text{Fe}^2\text{O}^3 + p + p' \dots$ después de la primera fase;
 $\text{Mn}^2\text{O}^3 + 2(1/2 \text{Fe}^2\text{O}^3 + p) + p' \dots$ después de la segunda fase;
 $\text{Mn}^2\text{O}^3 + n(1/2 \text{Fe}^2\text{O}^3 + p) + p' \dots$ después de la enésima fase,
 es decir, un mineral artificial residuario cada vez más rico

181116



- 7 -

155. en Fe^2O^3 artificial y por consiguiente cada vez más pobre en Mn^2O^3 .

Pueden presentarse dos casos, a saber:

160. O bien la operación de tostado se efectúa en un horno giratorio en el que la mezcla de las materias primas se ha estado agitando constantemente y en este caso, el mineral artificial resultante se presenta en estado de polvo.

Entonces se puede operar en marcha continua sin retirar del horno el residuo, pero después de cada tiempo de formación de toda la cantidad de SO^3 , es preciso dejar que el horno se enfríe antes de añadirle un nuevo peso Q igual ($\text{FeS}^2 + p$) de pirita en polvo fino que, por el movimiento giratorio del horno, se mezclará íntimamente al residuo de la primera fase y así sucesivamente.

170. O bien, se trabaja en un horno cilíndrico fijo que puede estar muy ligeramente inclinado sobre la horizontal.

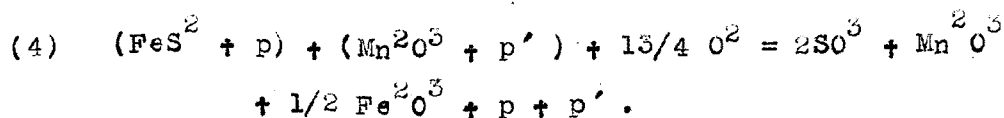
En este caso, se opera en marcha discontinua. Después de cada fase, el residuo del horno $\text{Mn}^2\text{O}^3 + n$ ($1/2 \text{Fe}^2\text{O}^3 + p$) + p' se presenta en bloques aglomerados de densidad que vá en aumento en relación con la del mineral de manganeso, agente de oxidación. For ejemplo si

175. este último era en su origen un polvo natural impalpable de psilomelano, llega a ser, gracias al desarrollo del procedimiento, un aglomerado de densidad muy aumentada que contiene todo el Mn^2O^3 del mineral de partida, es decir, en lugar de un mineral de manganeso no metalúrgico por causa de su finura, un mineral metalúrgico debido al necho de su aglomeración en bloques.

180. En definitiva, si se considera solamente desde



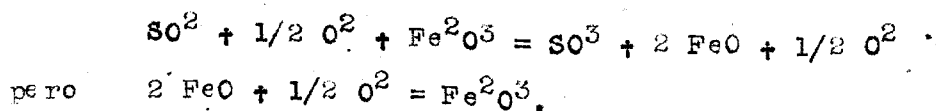
185. el punto de vista objetivo y puramente industrial con relación al estado inicial de las materias primas empleadas y el estado final de las materias obtenidas, el invento puede simbolizarse en el horno por el esquema:



190. Según esto y sin tener en cuenta la explicación anteriormente dada, extraída de la química a base del procedimiento, puede decirse que el peróxido Mn^2O^3 del mineral de manganeso natural ha servido de catalizador en la oxidación del azufre en SO^3 a partir de la pirita y que el sesquióxido Fe^2O^3 artificial nacido de la pirita, ha servido de catalizador de estabilidad de SO^3 a la temperatura de unos 700°C . a la cual se desarrolla la reacción del esquema (4).

195. En efecto, se puede suponer que SO^3 , si ha podido desgregarse en $(\text{SO}^2 + 1/2 \text{O}^2)$ a 700°C ., se reforma espontáneamente en CO^3 gracias a la presencia de Fe^2O^3 artificial.

200. Efectivamente:



205. Por último, debe hacerse observar que este óxido de hierro Fe^2O^3 artificial es un óxido negro que es magnético y que no es probablemente el óxido denominado de Malagutti.

Una aplicación especial del procedimiento según la invención se refiere al tratamiento de los concentrados de piritas arsenicales auríferas. Cuando se aplica a semejantes concentrados el tratamiento que se acaba de describir se observa que después de la oxidación del azufre y de la elimina-

181116

181116



- 9 -

ción del arsénico el residuo del homo contiene todo el oro del mineral arsenical aurífero. Ahora bien este residuo se presenta en un estado de estructura porosa que permite una cianuración o una cloruración fácil del oro y un lavado igualmente fácil del residuo. Por otra parte, el Fe^{2+3} contenido en este residuo se presenta en estado magnético y puede si se desea separarse por la acción de un imán o de un electroimán

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 17 de septiembre de 1945 nº 914.562 acogándose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye su esencia y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: " Procedimiento para la preparación directa del anhídrido sulfúrico puro partiendo de piritas"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la preparación directa del anhídrido sulfúrico, caracterizado porque se quema una mezcla triturada de pirita y de mineral de manganeso en un homo que se vé poniendo lentamente a una temperatura próxima a 700º C. y por el que se hace pasar una corriente de aire; siendo separado este último a su salida del homo, del anhídrido sulfúrico arrastrado, por ejemplo por barboteo en el ácido sulfúrico concentrado.



240. 2^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a, caracterizado porque solamente se hace burbujear aire en el ácido sulfúrico cuando la temperatura ha alcanzado 400° C.
245. 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizándose porque el mineral de manganeso empleado contiene principalmente bióxido de manganeso y porque la mezcla contiene dos moléculas-gramo de este óxido por molécula-gramo de pirita.
250. 4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizándose porque el mineral de manganeso empleado contiene principalmente sesquióxido de manganeso y porque la mezcla es equimolecular.
255. 5^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el residuo contenido en el horno al final de la operación se utiliza como mineral de manganeso en una operación posterior.
- 6^a.- Procedimiento según reivindicación 5^a, caracterizado porque se opera en marcha continua en un horno giratorio y porque se deja refrigerar el residuo después de cada operación.
260. 7^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, aplicado al tratamiento de piritas auríferas, caracterizado porque se separa el oro que pudiera contener el residuo por cianuración o cloruración y lavado.
265. 8^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque se aísla el óxido de hierro del residuo por separación magnética.
- 9^a.- Procedimiento para la preparación directa

181116



- 11 -

del anhídrido sulfúrico puro ,partiendo de piritas"; tal y como
270. queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta
de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid 24 de diciembre de 1947.

Madame FASSINA née Laura ATTELEN y
Monsieur Zrahia (dit Louis) FASSINA.

Por Poder de J. GOMEZ ACEBO