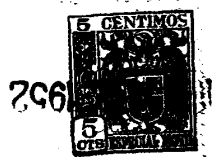


P.- 9915.-

202900

8 ABR 1952



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ORVILLE JOHN PARKER, de casa BRITANICA, establecida en 43 Killarney Street, Kalgoorlie, Australia occidental, Australia, por:

"PERFECCIONAMIENTOS EN EL TRATAMIENTO DE MATERIALES QUE CONTIENEN SULFUROS".

Este invento se refiere a mejoras en el tratamiento de materiales que contienen sulfuros.

Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de minerales y concentrados de sulfuros con objeto de producir azufre elemental y óxidos metálicos o metales.

Una aplicación primordial del proceso consiste

18 AB



202900

en el tratamiento de minerales o concentrados conteniendo sulfuros simples o complejos de hierro para producir azufre elemental y óxido de hierro, que puede ser ulteriormente tratado, bien sea para la producción de hierro metálico, bien sea para la obtención de otras materias metálicas. Así, a modo de ejemplo, el proceso puede ser utilizado para el tratamiento de pirritas de hierro con objeto de obtener azufre elemental y hierro metálico.

Los concentrados piríticos auríferos pueden ser tratados similarmente para la obtención de azufre elemental y la recuperación del oro a partir de los residuos de la calcinación esencialmente libres de azufre, o igualmente, para la recuperación del azufre elemental, del hierro metálico y del oro.

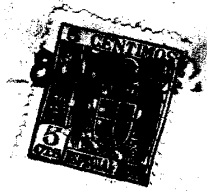
Hasta la fecha, el tratamiento de minerales o concentrados de sulfuros para la producción de azufre elemental a escala industrial ha dado como resultado un rendimiento, en forma elemental, de menos de la mitad del azufre total presente, salvo que fuese empleado un agente reductor tal como el cok. Del mismo modo, cuando se utiliza un agente reductor, el rendimiento de azufre elemental es menos del 55% del azufre total presente, salvo que se lleve a cabo un tratamiento ulterior por catalisis de los gases desprendidos en la reacción. La razón del bajo rendimiento en azufre elemental de los tratamientos existentes que no implican el empleo de agentes reductores - y que usualmente adoptan la forma de una calcinación controlada para moderar la

202900



oxidación del azufre térmicamente dissociado - consiste en que no ha sido posible, mediante las técnicas y medios industriales conocidos evitar el desarrollo de la mayor parte del azufre como su dióxido en lugar de en su deseada forma elemental. Cuando se usa un agente reductor tal como el cok, el tratamiento de los sulfuros adopta la forma de una operación de fusión, en la cual una gran parte de los sulfuros se oxida necesariamente, en su mayor parte por aire y es convertida después rápidamente en escoria a alta temperatura con un fundente conveniente, la porción valiosa de los sulfuros se concentra en unas mata con una parte del azufre; otra parte abundante del azufre resulta oxidada en la zona oxidante para producir tanto dióxido de azufre como sea posible para el beneficio de la fusión y luego es reducido parcialmente a azufre elemental por el cok y el monóxido de carbono, en la zona reductora superpuesta y una gran parte del azufre se destila de los sulfuros como azufre elemental en la zona de reducción donde se evita su oxidación a dióxido de azufre por carencia de oxígeno. No obstante, se producen reacciones entre el vapor de azufre y el carbón para formar disulfuro de carbono, y, en menor medida, entre el vapor de azufre y el monóxido de carbono para formar sulfuros de carbonilo, y por tanto, mientras que la cantidad de dióxido de azufre en los gases emitidos por la reacción, se reduce considerablemente, la proporción del azufre elemental solo resulta levemente aumentada por el empleo del cok como agente reductor en las condiciones obtenidas en la práctica de este tra-

202900



tamiento y resulta por tanto, necesario (si ha de ser obtenido un alto rendimiento de azufre elemental) someter los gases emitidos a un proceso subsiguiente de catalisis para provocar reacciones entre el dióxido de azufre y los compuestos de azufre y carbono y de azufre-oxígeno-carbono con objeto de producir dióxido carbónico y algo más de azufre elemental.

Uno de los objetivos capitales del presente invento consiste en obtener un elevado rendimiento de azufre elemental, llevando a cabo una oxidación parcial de los sulfuros, en tales condiciones que una cantidad controlada del dióxido de azufre producido sea reducido a azufre elemental por los sulfuros o subsulfuros en la zona de reacción.

Si de acuerdo con esta invención se emplea un agente conductor tal como una sustancia carbonacea, bien sea para reducir los óxidos metálicos a metal o para suplemento o en el caso de tratar un monosulfuro para sustituir la acción reductora de los sulfuros o subsulfuros sobre el dióxido sulfúrico, las reacciones del vapor de azufre con el carbono en menor medida con el monóxido de carbono que en los procesos conocidos reduce considerablemente el rendimiento en azufre elemental, resultan evitadas o neutralizadas porque, de acuerdo con este invento, la temperatura requerida se controla por encima de la temperatura de disociación del disulfuro de carbono y cualquier tendencia del azufre para combinarse con el carbono formando disulfuro de carbono o de combinarse con el monóxido de carbono formando sulfuro de car-

202900



bonilo, resulta neutralizada por catalisis concurrente por los óxidos metálicos presentes en la zona de reacción, los que en este proceso no han sido fundidos, transformados en escoria, sinterizados ni derretidos y por consiguiente se hallan en condiciones para reaccionar con el dióxido de azufre y cualquier disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo que pudiesen formarse, para producir azufre elemental y dióxido de carbono.

En varias aplicaciones de este invento resulta deseable conducir el proceso en dos fases comprendiendo, por ejemplo, una oxidación controlada de los sulfuros y la producción de azufre elemental y de óxidos metálicos en la primera etapa y la reducción de los óxidos metálicos a metal mediante una sustancia carbonacea dentro de una fase segunda y separada.

En otras aplicaciones, la oxidación ulterior de los productos sólidos de la primera fase, puede ser llevada a cabo en la segunda fase para hacerlos apropiados a un tratamiento subsiguiente, tal como tratamiento con cianuro para la recuperación del oro.

En lo que sigue se describe el proceso, en gracia a la conveniencia, aplicado al tratamiento de pirritas de hierro.

La base del proceso consiste en la oxidación parcial de pirritas con aire sólo suficiente para producir magnetita y azufre elemental, controlando la temperatura dentro de tales límites como para favorecer las reacciones intermedias.

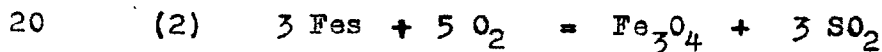
202900



lo que garantiza que una elevada proporción del azufre total, contenido en la materia tratada, se desarrolle en forma elemental

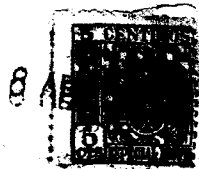
5 El proceso puede ser conducido en aparatos en los que las piritas y los gases se muevan en contracorriente/recíprocamente, por ejemplo, en un horno de cuba vertical o en un horno rotativo o puede también ser realizado aplicando el principio del lecho fluidificado.

10 Cuando el proceso se conduce con las piritas y los gases moviéndose recíprocamente en contracorriente y las condiciones se mantienen adecuadas para que las reacciones alcancen en esencia su término, aproximadamente una mitad del sulfuro se transforma en azufre elemental por disociación térmica de las piritas. El resto del azufre se desarrolla en forma elemental por reacción del SO_2 con parte del Fes resultante de acuerdo con la reacción (I) formándose el SO_2 por oxidación del Fes remanente con el oxígeno del aire, suministrado de conformidad con la reacción:



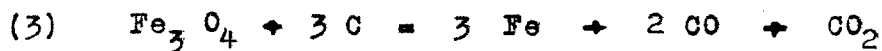
Por causa del rápido movimiento al azar de las partículas sólidas cuando se emplea el principio del lecho fluidificado, algo del azufre elemental resultante de la disociación térmica de las piritas será oxidado a SO_2 en aquellas porciones del lecho que contengan oxígeno suficiente y este SO_2 será reducido otra vez a azufre por el Fes , de acuerdo con la reacción (I).

202900



Por cualquiera de ambos métodos de operar se obtienen por tanto, dos productos: magnetita y azufre elemental, este último en forma de vapor diluido con nitrógeno inerte si se usa aire para la oxidación.

5 Una etapa ulterior del proceso consistirá en hacer reaccionar la magnetita con carbono para obtener la reacción siguiente:



10 Alternativamente, la magnetita puede ser ulteriormente oxidada como en la siguiente reacción para obtener un residuo calcinado susceptible de tratamiento por cianuro para la recuperación de metales preciosos.



15 La utilidad del proceso queda manifiesta particularmente en lo que concierne a la recuperación del azufre elemental. Este material se usa enormemente en la producción del ácido sulfúrico y esta fabricación se simplifica mucho cuando el azufre es la materia prima empleada para la producción de los óxidos de azufre.

20 Realmente se ha encontrado que los mencionados procesos resultan muy satisfactoriamente realizados aplicando el principio del lecho fluidificado, ya que la violenta agitación y mezcla con gases de elevada velocidad provocan, por ejemplo, el frecuente contacto de las moléculas de SO_2 y FeS , lo que acelera su reacción.

25 Cuando el proceso se lleva a cabo en dos fases, se emplean dos cámaras en las que existen lechos fluidos.

8 ABR.



202900

Las dos primeras reacciones previamente referidas tienen que efectuarse en el primer lecho y la tercera o la cuarta reacción en el segundo lecho. Más concretamente, la primera cámara es alimentada continuamente con piritas y se introduce
5 aire suficiente bajo la placa de estrechamiento para suministrar el oxígeno equivalente a los requisitos de la segunda de las citadas reacciones. El aire usado posiblemente complementado por un gas inerte es desde luego suficiente para mantener el lecho en un estado de vigorosa acción. Entonces
10 tiene lugar la disociación térmica del átomo desligado de la pirita y parte del Fes formado así, juntamente con algo del azufre térmicamente disociado, se oxida mediante el aire reduciéndose el dióxido sulfúrico, así formado por el Fes remanente, produciendo magnetita y más azufre elemental. La
15 magnetita fluidificada se desborda hasta penetrar en la segunda cámara.

Las condiciones necesarias para llevar a cabo las reacciones mencionadas se mantienen cuidadosamente en la primera cámara, consistiendo tales condiciones en la aportación
20 de aire suficiente (o de otro gas conteniendo oxígeno) para dar la cantidad de oxígeno requerida por la reacción; la aportación de suficiente gas inerte adicional (si ello es necesario) para mantener el lecho fluido y el control de la temperatura de la reacción por debajo de la temperatura de
25 sinterización del lecho, pero lo suficientemente alta para que se realice la reducción efectiva del dióxido de azufre por el sulfuro ferroso en el tiempo disponible y en las con-

4

202900



diciones accesibles dentro de la cámara de reacción.

5 Las investigaciones han mostrado que la reducción del dióxido de azufre por el sulfuro ferroso se inicia por debajo de 700°C y que la reacción resulta rápida y completa a 900°C. El sulfuro ferroso se funde aproximadamente a los 1200°C y la magnetita a los 1500°C, pero impurezas fundentes introducidas con el material a transformar, pueden producir una fusión y sinterización parciales a temperaturas tan bajas como 1000°C. Se ha comprobado que la

10 operación del lecho fluido resulta satisfactoria a temperaturas hasta de 980°C y que a temperaturas del orden de 800°C a 950°C la reacción reductora avanza con suficiente rapidez en las condiciones obtenibles en un lecho fluidificado para dar una reducción substancialmente completa en una cámara

15 de tamaño económico.

Con alimentación pirítica seca, conteniendo 40% de azufre, (esto es: pirita diluida con algun material inerte como es invariablemente el caso en las actuales operaciones industriales) y aire suficiente, pero no más del necesario para las reacciones anteriormente mencionadas, el calor exotérmico de la reacción resulta suficiente para mantener dicha reacción a la temperatura de 900°C y dar adicionalmente aproximadamente 12% del calor de reacción necesario para

20 sustituir el calor que se pierde a través de las paredes de la cámara de reacción.

25

En función de la escala a que se realiza la operación, del calor perdido y de la naturaleza del material que

202900



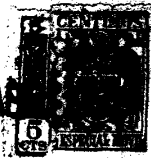
se está tratando, la temperatura puede ser controlada dentro de los límites que se estimen más convenientes bien haciendo variar la proporción del sulfuro en el material, bien haciendo variar la proporción de oxígeno en el gas fluidificante, bien calentando previamente dicho material o dicho gas, bien alterando la adición de sustancia combustible al material o al gas fluidificante, bien por disminución de la cantidad de humedad o por adición de agua al material, bien aplicando o dificultando o evitando el escape de calor, bien por una combinación de algunos o de todos estos medios.

Quando una sustancia combustible se añade a la reacción, necesita ser suministrado para la combustión de esta sustancia suficiente aire u oxígeno conteniendo gas adicional al requerido para las reacciones a que previamente se ha hecho referencia. En algunos casos puede resultar más económico o deseable efectuar la combustión de algo del azufre elemental con aire u oxígeno adicionales más bien que añadir una sustancia combustible, pero esto puede realizarse exclusivamente a expensas de un rendimiento más bajo en azufre elemental.

La magnetita fluidificada que rebosa dentro de la segunda cámara puede, bien ser reducida, bien ser ulteriormente oxidada mediante las reacciones que han sido previamente descritas. Por consiguiente el lecho en la segunda cámara puede ser fluidificado con aire o con un gas reductor o con ambos juntamente con carbono sólido o materia carbonacea suficientes para efectuar la reducción de la mag-

202900

8 A



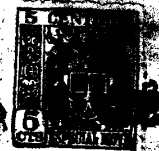
netita a hierro esponjoso y para la combustión adicional de parte de tal carbono con objeto de mantener la temperatura de reacción desde 850°C hasta 1000°C, rebosando el hierro esponjoso fluidificado el lecho fluido para su subsiguiente tratamiento con el fin de obtener metal coherente.

Alternativamente el lecho de la segunda cámara puede ser fluidificado por aire para oxidar la magnetita a hematita para el subsiguiente tratamiento de recuperación de los metales preciosos como previamente ha sido descrito.

Resulta obvio que los gases de salida de la primera cámara requieren tratamiento puesto que contienen el azufre vaporizado y polvo de magnetita. Estos gases se envían a un ciclón y después a un precipitador electrostático en caliente -ambos operando por encima del punto de ebullición del azufre - y después de ello los gases libres ya de partículas sólidas, pasan a un segundo precipitador electrostático operando por debajo del punto de ebullición del azufre, donde el azufre se separa de los gases y es recuperado en forma sólida o líquida.

Se dispone un espacio por encima del lecho fluido, en la primera cámara, espacio suficiente para garantizar que la reacción entre las partículas en suspensión y el gas resulta completa antes de que ambos abandonen la cámara de modo que el polvo separado de los gases en el ciclón y en el primer precipitador electrostático puede pasar a la segunda cámara y reunirse allí con el material que desborda desde el lecho de la primera cámara. De igual modo un espacio previs-

2 2900



sobre el lecho de la segunda cámara será lo suficientemente
amplio para asegurar que las partículas sólidas procedentes
de esta cámara han reaccionado también completamente de suerte
te que cuando sean recogidas en cualquier aparato adecuado, pue-
den remirarse con la materia que rebosa del lecho de esta cá-
5 mara.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada
en AUSTRALIA, el 9 de Abril de 1951, bajo el Número 1873, se
acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto
10 Ley sobre Propiedad Industrial.

---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en
España, son los siguientes:

.15 1º. Perfeccionamientos en el tratamiento de ma-
terial que contiene sulfuros, comprendiendo someter el mate-
rial a una temperatura y a un grado de condiciones oxidantes,

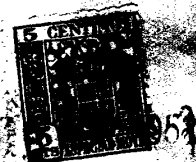
202900

controlados de tal modo, que solamente se realice una oxidación parcial del contenido de sulfuros, mientras que los sulfuros y sub-sulfuros remanentes reaccionen con el dióxido de azufre formado para producir azufre, de modo que junto con el azufre queden los sulfuros directamente por disociación térmica una alta proporción del contenido de azufre se desarrolle en forma elemental.

2º. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros, comprendiendo someter el material, en presencia de una sustancia reductora, a una temperatura y a un grado de condiciones oxidantes controlados de tal modo que solamente se realice una oxidación parcial del contenido de sulfuros mientras que los sulfuros y sub-sulfuros remanentes y/o el agente reductor, reaccionen con el dióxido de azufre formado para producir azufre, de modo que junto con tal azufre queden los sulfuros directamente por disociación térmica una alta proporción del contenido de azufre se desarrolle en forma elemental, caracterizados por el hecho de que ninguno de los productos de reacción es fundido, escorificado, sinterizado, ni derretido.

3º. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros de conformidad con la reivindicación 2ª., caracterizado por la presencia de suficiente sustancia reductora para reducir óxidos metálicos a metal.

4º. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la



temperatura es controlada, bien por la variación de la proporción de sulfuros en el material, bien por la variación de la proporción de oxígeno en el gas oxidante empleado, bien por calentamiento previo del material, bien por calentamiento previo del gas oxidante, bien variando la adición de sustancia combustible, bien aumentando o disminuyendo la cantidad de humedad en el material, bien aplicando calor externo, bien sustrayendo calor o bien evitando la pérdida de calor.

10 5º. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros como se indica en la reivindicación 4ª., caracterizados por que dos o más de los referidos factores de control se emplean en combinación con el expresado propósito.

15 6º. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros, de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por que el material, en forma sólida, finamente dividida, se confina dentro de una cámara de reacción, como el lecho o carga que se mueve a través de la cámara, mientras que los gases oxidantes u otros pasan por encima de dicho lecho o carga
20 y/o a través de los intersticios de los mismos.

25 7º. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros, de acuerdo con la reivindicación 6ª., caracterizados por que el material y los gases se mueven en sentido de contracorriente recíproca.

8º. Perfeccionamientos en el tratamiento de

8 APR



202900

material que contiene sulfuros, de acuerdo con las reivindicaciones 1ª. a 5ª., caracterizados por que el estado de subdivisión del material es suficientemente fino para que las partículas sean obligadas a tener un rápido movimiento de mezcla por los gases oxidantes u otros que pasan a través del lecho o carga.

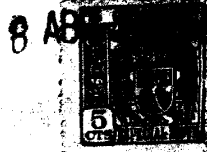
9ª. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizados por que se prevé un espacio en la cámara de reacción, por encima del lecho o carga, tal que la reacción pueda ser realizada completamente por lo que se refiere a las finas partículas del material suspendidas en la atmósfera, por encima del lecho o carga, antes de que estas partículas suspendidas abandonen la cámara.

10ª. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros, de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9m caracterizado por que los componentes de la reacción pasan continuamente dentro de la cámara de reacción y los productos sólidos y gaseosos de la reacción salen continuamente fuera de la cámara de reacción.

11ª. Perfeccionamientos en el tratamiento de material que contiene sulfuros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que el azufre se desarrolla en estado gaseoso y por que se disponen medios para separarle de otras sustancias gaseosas o de las partículas en suspensión o de ambas.

12ª. Perfeccionamientos en el tratamiento de

202900



material que contiene sulfuros, de acuerdo con la reivindi-
cación 11, caracterizados por que las partículas en suspen-
sión son separadas primeramente a una temperatura suficiente
para mantener el azufre en la fase gaseosa y por que el azu-
fre elemental es después separado en forma líquida o sólida
5 de cualesquiera sustancias gaseosas presentes a una tempera-
tura por debajo del punto de ebullición del azufre.

13°. Perfeccionamientos en el tratamiento de
material que contiene sulfuros, de acuerdo con la reivindi-
cación 11 o la 12, caracterizado por que la separación se
10 efectúa por medios electrostáticos.

14°. Perfeccionamientos en el tratamiento de
material que contiene sulfuros, de acuerdo con la reivindi-
cación 1 o la 2, caracterizados por que los productos sólidos
15 de la reacción son sometidos a un tratamiento ulterior
por separado.

15°. Perfeccionamientos en el tratamiento de
material que contienen sulfuros, de acuerdo con la reivin-
dicación 14, caracterizados por que en el ulterior tratamien-
to por separado los óxidos metálicos son reducidos a metal
20 mediante sustancias reductoras.

16°. Perfeccionamientos en el tratamiento de
material que contiene sulfuros, de acuerdo con la reivindi-
cación 14, caracterizados por que en el ulterior tratamien-
to por separado los óxidos metálicos son aun oxidados me-
25 diante una sustancia oxidante.

17°. Perfeccionamientos en el tratamiento de

202900



materiales que contienen sulfuros.

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

5 Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a ABR. 1952

P. A.

Ortiz