

226723

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 18.103.



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Procedimiento para la obtención de gases di-oxisulfurosos
"por tostación escalonada de materiales que contengan azufre
"tostable y arsenio en capas arremolinadas, obteniéndose
"residuos de tostación prácticamente exentos de arsenio".

=====

SOLICITANTE: BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK, Aktiengesellschaft,
entidad alemana, domiciliada en LUDWIGSHAFEN A. RHEIN,
Alemania.

=====

- Para producir los gases de tostación necesarios para la obtención de ácido sulfúrico o para la fabricación de lejía de bisulfito, mediante la combustión de materiales sulfídicos, especialmente de minerales que contengan azufre tostable, como piritas, se impone cada vez más el procedimiento de capa arremolinada que, con respecto a la tostación hasta ahora usual en hornos de tubo giratorio, hornos de pisos y similares, ofrece ventajas técnicas con un coste más reducido.
- 5.
10. Aquí se ha demostrado que la elaboración de los



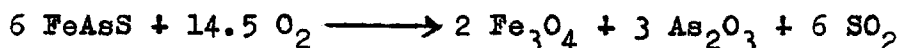
- calcinados de minerales cupriferos, por ejemplo, piritas y sílices cupríferas, que se obtienen con el procedimiento de capa arremolinada, con objeto de obtener los metales cuprosos, en caso dado después de una tostación clorizadora o sulfatadora de los calcinados, dan el mismo buen rendimiento que el que se obtiene elaborando los calcinados de los sistemas de tostación más antiguos. Por el contrario, al tostar minerales sulfurosos, conteniendo arsenio, según el procedimiento de capa arremolinada se queda una gran parte del arsenio ligado al calcinado que no se puede retirar, en la medida deseada, del así llamado mineral de púrpura, que se forma durante este proceso, aunque a continuación se someta a la tostación clorizadora o sulfatadora y lixiviación, ya que el arsenio está allí contenido en una valencia de 5. Durante la fusión del mineral de púrpura, prácticamente exento de metales cuprosos, pero conteniendo arsenio o antimonio, se deben agregar a este mineral de púrpura minerales de hierro exentos de arsenio o antimonio. Por esta razón, es de especial interés económico, mediante medidas adecuadas, formar el procedimiento de capa arremolinada para la tostación de minerales sulfurosos con contenido de arsénico o antimonio, de tal manera que se obtengan calcinados prácticamente exentos de arsenio y antimonio.
15. sulfatadora de los calcinados, dan el mismo buen rendimiento que el que se obtiene elaborando los calcinados de los sistemas de tostación más antiguos. Por el contrario, al tostar minerales sulfurosos, conteniendo arsenio, según el procedimiento de capa arremolinada se queda una gran parte del arsenio ligado al calcinado que no se puede retirar, en la medida deseada, del así llamado mineral de púrpura, que se forma durante este proceso, aunque a continuación se someta a la tostación clorizadora o sulfatadora y lixiviación, ya que el arsenio está allí contenido en una valencia de 5. Durante la fusión del mineral de púrpura, prácticamente exento de metales cuprosos, pero conteniendo arsenio o antimonio, se deben agregar a este mineral de púrpura minerales de hierro exentos de arsenio o antimonio. Por esta razón, es de especial interés económico, mediante medidas adecuadas, formar el procedimiento de capa arremolinada para la tostación de minerales sulfurosos con contenido de arsénico o antimonio, de tal manera que se obtengan calcinados prácticamente exentos de arsenio y antimonio.
20. sulfatadora y lixiviación, ya que el arsenio está allí contenido en una valencia de 5. Durante la fusión del mineral de púrpura, prácticamente exento de metales cuprosos, pero conteniendo arsenio o antimonio, se deben agregar a este mineral de púrpura minerales de hierro exentos de arsenio o antimonio. Por esta razón, es de especial interés económico, mediante medidas adecuadas, formar el procedimiento de capa arremolinada para la tostación de minerales sulfurosos con contenido de arsénico o antimonio, de tal manera que se obtengan calcinados prácticamente exentos de arsenio y antimonio.
25. sulfatadora y lixiviación, ya que el arsenio está allí contenido en una valencia de 5. Durante la fusión del mineral de púrpura, prácticamente exento de metales cuprosos, pero conteniendo arsenio o antimonio, se deben agregar a este mineral de púrpura minerales de hierro exentos de arsenio o antimonio. Por esta razón, es de especial interés económico, mediante medidas adecuadas, formar el procedimiento de capa arremolinada para la tostación de minerales sulfurosos con contenido de arsénico o antimonio, de tal manera que se obtengan calcinados prácticamente exentos de arsenio y antimonio.
30. sulfatadora y lixiviación, ya que el arsenio está allí contenido en una valencia de 5. Durante la fusión del mineral de púrpura, prácticamente exento de metales cuprosos, pero conteniendo arsenio o antimonio, se deben agregar a este mineral de púrpura minerales de hierro exentos de arsenio o antimonio. Por esta razón, es de especial interés económico, mediante medidas adecuadas, formar el procedimiento de capa arremolinada para la tostación de minerales sulfurosos con contenido de arsénico o antimonio, de tal manera que se obtengan calcinados prácticamente exentos de arsenio y antimonio.
35. Ya se sabe que, al calcinar piritas arsénicas por el procedimiento de capa arremolinada, se puede obtener un calcinado, que es adecuado para la lixiviación con cianuros al objeto de obtener el oro, cuando la tostación se efectúa en una sola capa arremolinada de tal manera, que el contenido de oxígeno del gas introducido en la capa arremolinada
40. sulfatadora y lixiviación, ya que el arsenio está allí contenido en una valencia de 5. Durante la fusión del mineral de púrpura, prácticamente exento de metales cuprosos, pero conteniendo arsenio o antimonio, se deben agregar a este mineral de púrpura minerales de hierro exentos de arsenio o antimonio. Por esta razón, es de especial interés económico, mediante medidas adecuadas, formar el procedimiento de capa arremolinada para la tostación de minerales sulfurosos con contenido de arsénico o antimonio, de tal manera que se obtengan calcinados prácticamente exentos de arsenio y antimonio.

226723

- 3 -



no es suficiente para oxidar el hierro de la pirita arsénica a óxido de hierro, pero por el contrario es suficiente para transformar la totalidad del azufre en dióxido de sulfuro, el arsenio en trióxido de arsenio y el hierro en ferroferri-
 45. óxido, según la ecuación



El mantenimiento de esta condición en el servicio técnico es casi irrealizable, ya que con muy pequeñas variaciones de la cantidad o de la composición de la pirita
 50. arsénica o en las composiciones de la pirita arsénica alimentada, o bien se dispone de muy poco oxígeno para la tostación, con lo que se obtiene un mineral tostado en forma incompleta en el calcinado, o bien existe demasiado oxígeno, con lo que la oxidación continúa hasta el ferróxido y con
 55. ello queda eliminada la volatilización del arsenio.

También se ha dado a conocer un procedimiento de tostación en capa arremolinada donde las piritas arsénicas auríferas con un contenido de 13 a 22% de hierro, 14 a 19 % de azufre y 2 a 15 % de arsenio se tuestan en dos
 60. etapas, de tal manera que los gases de tostación obtenidos en la etapa de tostación ulterior, se pueden utilizar para la tostación de la pirita arsénica en la etapa de tostación previa. Con este objeto se introduce en la etapa de tostación ulterior tanto gas que contenga oxígeno libre,
 65. de manera que en él se oxiden todas las sustancias oxidables y además queden aún 50% de las necesidades de oxígeno teóricas para la etapa de tostación previa. Entre la etapa de calcinación ulterior y la etapa de tostación previa se ha montado, en el lado del gas, un ciclón que tiene por
 70. objeto separar el polvo que se arrastra fuera de la etapa de

226723



- 4 -

75. tostación ulterior. En la etapa de tostación anterior se extraen, en forma de vapor, a 550°, hasta 94% del arsenio introducido. El tiempo de estancia de la pirita arsenica en ambas capas arremolinadas, necesario hasta la tostación total, es de 18 horas. Aparte de que la conducción del gas acoplada trae consigo una serie de dificultades técnicas, con este procedimiento no se pueden obtener calcinados ampliamente desarseniados, por ejemplo, de piritas con contenidos de azufre superiores al 30% y contenidos de arsenio hasta un 2%.

80. De acuerdo con una proposición similar, para obtener gases de tostación libres de trióxido de sulfuro se tuestan las piritas en una capa arremolinada de tal manera, que , además de un gas que contenga azufre y dióxido de sulfuro se obtiene una calcinación con un 2% en peso como mínimo de azufre sulfuroso, que se acaba de calcinar en una segunda capa arremolinada. Los gases de tostación que se forman se conducen de nuevo a la primera capa arremolinada. Tambien se ha propuesto expulsar de las piritas el azufre polisulfuroso como tal con gases de tostación exentos de oxígeno de aproximadamente 400° de calor y quemarlos entonces en la cámara de gas, mientras que el producto de reacción sólido, compuesto prácticamente de ferrosulfuro, se somete a una tostación ulterior en una segunda etapa. En este procedimiento de trabajo tampoco se efectúa la separación del arsenio.

90. Una variante de este procedimiento, que para la solución del presente problema tampoco resulta adecuado consiste en que en una zona de destilación se extrae el azufre polisulfuroso de la pirita bajo oxidación parcial
- 95.
- 100.



105. del mismo y calcinarle a dióxido de sulfuro fuera de esta zona, a continuación conducir el dióxido de azufre junto con el residuo de destilación, compuesto esencialmente de ferrosulfuro, a una zona de tostación en la que este residuo se oxida, con excepción de una pequeña cantidad, a óxido de hierro.

110. En la conducción prescrita del gas de tostación generado en una etapa hacia la segunda etapa se arrastra por este gas de tostación trióxido de arsenio a esta segunda etapa y se oxida por el oxígeno existente en exceso en esta segunda a pentóxido de arsenio que es ligado por el ferrióxido que se forma en esta etapa.

115. También durante la conducción del gas de tostación de la etapa de calcinación ulterior a la etapa de calcinación previa, a pesar del desempolvado intermedio de los gases por un ciclón, no se puede evitar, que las partículas de polvo compuestas de ferrióxido penetren en la etapa de tostación previa y allí eviten una expulsión prácticamente total del arsenio.

120. La conducción de los gases de tostación formados en una etapa a la siguiente etapa tiene además inconvenientes técnicos ya que, debido a una conducción del gas de esta clase se implica una admisión de gas elevada de la capa arremolinada que trae consigo una desmenuzación adicional e indeseada del material de tostación, una mayor extracción de polvo de la capa, una mayor resistencia del gas y una bajada de la altura de la capa arremolinada.

125. Se ha descubierto que se pueden obtener gases con contenido de dióxido de sulfuro, tostando por etapas materiales que contengan arsenio y azufre tostable, especialmente

130.



- piritas, con oxígeno o gases que contengan oxígeno en capas arremolinadas, obteniéndose residuos de tostación prácticamente exentos de arsenio, si el oxígeno, necesario para la tostación en cada una de las capas arremolinadas, se introduce como gas fresco por separado e independientemente entre sí y el gas de tostación formado en la primera capa arremolinada se extrae, por separado, del gas de tostación formado en por lo menos una capa arremolinada siguiente.
- 135.
140. Convenientemente se introduce, durante la tostación de piritas de la primera capa arremolinada, tanto aire como sea necesario para obtener un gas de tostación con un contenido de unos 16 a 20% de dióxido de sulfuro y un producto de tostación intermedio sólido, principalmente compuesto de ferrosulfuro y ferroferrióxido, cuyo contenido en azufre sulfúricamente ligado sea por lo menos de 5%, preferentemente como mínimo de 15% y este producto intermedio de tostación se termina de calcinar en por lo menos una siguiente capa arremolinada, en caso dado utilizando un exceso de aire. El producto intermedio de tostación obtenido en la primera etapa arremolinada deberá contener además del ferrosulfuro una ligera participación de ferroferrióxido ya que de esta manera queda garantizado que todo el azufre polisulfúrico de la pirita se transforma en dióxido de sulfuro y en el gas de tostación no se presenta ningún azufre elemental que pudiera perturbar la ulterior limpieza del gas. Además, es ventajoso mantener la parte de ferroferrióxido en el producto intermedio de tostación en proporción inversa a la altura de la primera capa arremolinada. De esta manera se evita con toda seguridad la forma-
- 145.
- 150.
- 155.
- 160.



ción de partículas de ferrióxido ya que en una capa arremolinada/^{más}alta el tiempo de contacto entre el gas y la materia sólida es correspondientemente mayor.

- La temperatura de las diferentes capas arremolinadas se mantiene aproximadamente desde 600 a 850° , preferentemente entre 750 hasta 800°. La regulación de la temperatura en las diferentes capas arremolinadas se puede efectuar por órganos montados en ellas que extraigan el calor en exceso. Este calor se puede aprovechar, igual que el calor sensible de los productos de tostación, especialmente los gases de tostación , en forma conocida, preferentemente para la generación de agua caliente o vapor. Los gases de tostación que salen de la primera capa arremolinada y que prácticamente están exentos de oxígeno se pueden enfriar en un vaporizador de tubos de una caldera de vapor a unos 450 hasta 500° antes de ser conducidos a una instalación purificadora de gases, para ser sometidos p.ej. a una limpieza del gas eléctrica. El polvo separado durante esta limpieza se puede introducir, junto con el producto de tostación intermedio de la primera capa arremolinada, a la capa arremolinada siguiente.
- 165.
- 170.
- 175.
- 180.

- La separación total del polvo de los gases que salen de la primera capa arremolinada se puede facilitar convenientemente aún mediante un ciclón accionado en caliente. La parte del polvo conducida con los gases de tostación desde la primera capa arremolinada, que se precipita en un separador de esos anteconectado a la limpieza eléctrica del gas se puede conducir de nuevo en forma continua o discontinua a la primera capa arremolinada.
- 185.

190. Los gases de tostación de las diferentes capas

226728



- 8 -

arremolinadas se limpian por separado y una vez limpios se reunen entre sí.

190. En el procedimiento de acuerdo con la presente invención se efectúa la volatilización del arsenio en la primera capa arremolinada. Los gases de tostación prácticamente exentos de oxígeno que salen de esta capa se enfrían después de pasar la instalación purificadora de gas, donde se condensa el trióxido de arsenio que contienen. Como esta volatilización del arsenio es perjudicada considerablemente por la presencia de ferrióxido, es de importancia trascendental evitar que en esta primera capa arremolinada se forme ferrióxido o que desde cualquier otra capa arremolinada siguiente pueda llegar allí. Por esta razón se recomienda también mantener reducido el contenido de ferroferrióxido
195. en el producto de tostación intermedio para excluir la posibilidad de una oxidación de granulados individuales en ferrióxido.
- 200.

205. El procedimiento se puede efectuar tanto en hornos de capa arremolinada, separados entre sí, como en un solo horno de capa arremolinada, que, en forma conocida, esté separado en varias cámaras de capas individuales, En caso dado puede ser conveniente volver a subdividir la primera capa arremolinada para evitar que, debido a la repartición estadística del tiempo de estancia un grano individual pasara demasiado deprisa la capa arremolinada y su contenido de arsenio no se pudiera volatilizar totalmente durante este tiempo.
- 210.

215. Esta medida sin embargo solamente es necesaria mientras se trate de capas arremolinadas en las que se traten menos de 10 toneladas de pirita por día, ya que

228728

75



- 9 -

en unidades mayores el efecto de la repartición estadística del tiempo de permanencia deja de aparecer.

220. La extracción por separado de los gases de tostación de las diferentes capas arremolinadas, según la presente invención, en corrientes independientes entre sí dá la posibilidad de conducir estas corrientes por separado tambien a la refrigeración y limpieza húmeda y de ajustar este tratamiento ulterior de los gases de tostación a las propiedades particulares de cada una de las corrientes de gas de tostación , haciéndole de esta manera especialmente ventajoso y económico.

230. La corriente de gas de tostación que contiene el arsénio , no contiene ni oxígeno libre de trióxido de sulfuro. Por esta razón no son de temer en ella ni una condensación de ácido sulfúrico ni una doble unión, por ejemplo, $As_2O_3 \cdot 2 SO_3$. Esta circunstancia repercute muy ventajosamente al poderse bajar la temperatura de salida del gas de tostación que sale de la caldera de vapor sin que origine una corrosión de la caldera y con ello conseguir una mayor generación de vapor. Además el arsenio contenido en el gas de tostación se puede lavar con agua caliente que se introduce en el circuito y cuyo calentamiento se efectúa por el propio gas de tostación. Enfriando el agua, que debido a la ausencia de trióxido de sulfuro en la conducción del circuito no precisa ser renovada, se separa hidrotérmicamente el arsenio en forma muy pura y de fácil manejo. La corriente de gas de tostación, exenta de arsenio, de la tostación final del material sulfuroso puede, sin embargo, contener algo de trióxido de sulfuro. Pero en esta corriente no se pueden formar uniones dobles de trióxido
- 235.
- 240.
- 245.

228728

15 FEB



- 10 -

- de arsenio y trióxido de sulfuro, que como es sabido originan encostramientos muy desagradables y difíciles de eliminar. Por lo tanto, también en esta corriente de gas de tostación se puede, con miras a una obtención aumentada de energía, bajar la temperatura de los órganos de refrigeración en la fase seca, por ejemplo, de una caldera de vapor, más que con los gases que contengan arsenio y además se puede, en el enfriamiento húmedo de la corriente de gas de tostación, evitar los mencionados encostramientos cuyo origen proviene de las dobles uniones de trióxido de arsenio y trióxido de sulfuro.

E J E M P L O

- En un horno de tostación de capa arremolinada de dos etapas se introducen en la primera capa arremolinada por cada m^2 de superficie de parrilla y hora continuamente 1600 kg. de pirita con un tamaño de granulado máximo de unos 6 mm. y un contenido de

45,9% S, 40,5% Fe, 1,1% Cu, 0,55% As.

- Al mismo tiempo se soplan desde abajo, a través del emparrillado, dentro de la capa arremolinada por hora y $1 m^2$ de superficie de parrilla $1500 m^3$ normales de aire, manteniendo la capa arremolinada a una altura de 60 cm. Mediante superficies de refrigeración se mantiene la capa arremolinada a una temperatura de 780° . El producto de tostación intermedio, con un peso de 860 kg. y el polvo extraído con los gases de tostación de la primera capa arremolinada, con un peso de 350 kg. se introducen continuamente juntos en la segunda capa arremolinada. De la primera capa arremolinada salen $1490 m^3$ normales de gas de tostación con 18,9% SO_2 . En este gas de tostación no se puede

226728

15



- 11 -

demostrar más oxígeno libre.

280. En la segunda capa arremolinada se introducen por cada m² de superficie de parrilla y hora 2000 m³ normales de aire y en ella se tuestan continuamente los 1210 kg. de producto intermedio y polvo obtenidos por hora de la primera capa arremolinada que contienen los 26,5% de S así como los 53,1% de Fe, 1,44% de Cu y 0,03% de As. Por enfriamiento indirecto se mantiene la temperatura a 800°. Se forman 1800 m³ normales de gas de tostación con 11,8 % de SO₂ y 1,2% de oxígeno libre. De la segunda capa arremolinada se extraen 460 kg. de polvo con el gas de tostación y directamente de la capa arremolinada 680 kg. de calcinado. El polvo se separa del gas de tostación y se une a los 680 kg. de calcinado. Después de haberse mezclado, el calcinado y el polvo tienen
- 285.
- 290.

56,5% de Fe, 1,53% de Cu, 0,8% de S y 0,03% de As. El tiempo de estancia medio de la piritita en ambas capas arremolinadas es , en total, de aproximadamente 1 hora.

N O T A

295. 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 16 de febrero de 1955, nº B 34.537 , acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
- 300.
- 305, se solicita Patente de Invención, por 20 años en España :



"Procedimiento para la obtención de gases di-oxisulfurosos por tostación escalonada de materiales que contengan azufre tostable y arsenio en capas arremolinadas, obteniéndose residuos de tostación prácticamente exentos de arsenio; caracterizándose por lo siguiente:

310.

1ª.- Procedimiento para la obtención de gases di-oxisulfurosos por tostación escalonada de materiales que contengan azufre tostable y arsenio en capas arremolinadas, obteniéndose residuos de tostación prácticamente exentos de arsenio, especialmente piritas, con oxígeno o gases que contengan oxígeno, caracterizándose porque el oxígeno necesario para la tostación se alimenta, en las diferentes capas arremolinadas como gas fresco, por separado e independientemente entre sí y porque el gas de tostación formado en la primera capa arremolinada se extrae por separado del gas de tostación formado en por lo menos una capa arremolinada siguiente.

315.

320.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque durante la tostación de piritas de la primera capa se introduce tanto aire como sea necesario para obtener un gas de tostación con un contenido de unos 16 hasta 20% de dióxido de sulfuro y un producto de tostación intermedio sólido, principalmente compuesto de ferrosulfuro y ferroferrióxido, cuyo contenido en azufre sulfúricamente ligado sea aún por lo menos de 5%, preferentemente como mínimo 15% y porque este producto intermedio de tostación se termina de calcinar en por lo menos una ^{siguiente} capa arremolinada, en caso dado utilizando un exceso de aire.

325.

330.

3ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizándose porque la temperatura en las diferentes

335.

226723



- 13 -

capas arremolinadas se mantiene a aproximadamente 600 hasta 850^o preferentemente entre 750 hasta 800^o.

340. 4^o.- Procedimiento, según reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizándose porque la parte del polvo conducida con los gases de tostación de la primera capa arremolinada, que se precipita en un separador antepuesto a la instalación depuradora de gas, se conduce de nuevo a la primera capa arremolinada.

345. 5^o.- Procedimiento, según reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizándose porque los gases de tostación de cada una de las capas arremolinadas se limpian separados entre sí y se reúnen una vez limpios.

350. 6^o.- Procedimiento, según reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizándose porque el calor que se genera durante la reacción de tostación y que no se necesita para el mantenimiento de la misma, así como en caso dado, también el calor sensible de los productos de tostación se aprovecha preferentemente para la generación de agua caliente o vapor.

355. 7^o.- Procedimiento para la obtención de gases di-oxisulfurosos por tostación escalonada de materiales que contengan azufre tostable y arsenio en capas arremolinadas, obteniéndose residuos de tostación prácticamente exentos de arsenio; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

360.

Madrid, 15 de febrero de 1956.

BADISCHE ANILIN-& SODA FABRIK, Aktiengesellschaft.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. P.