

AÑO

Expediente núm.



234996

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

234996

PATENTE DE **I N V E N C I O N**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **I N V E N C I O N** por veinte años, en España

a favor de

Instituto Nacional de Industria, de nacionalidad

..... española domiciliado en Madrid

calle de Plaza de Salamanca núm. 8

por:

« **PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO INTEGRAL DE MINAS PIRITICAS
QUE CONTIENEN ARSENICO Y PLOMO** »

Nº 861

Agente Sr. L A C R U Z

234996

234



234996

MEMORIA DESCRIPTIVA

de la PATENTE DE INVENCION que se solicita por 20 años para España y sus Colonias, a favor del INSTITUTO NACIONAL DE INDUSTRIA, entidad española domiciliada en Madrid, Plaza de Salamanca, número 8, por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO INTEGRAL DE MENAS PIRITICAS QUE CONTIENEN ARSENICO Y PLOMO"

de la que son inventores D. Angel VIAN ORTUÑO, D. Conrado IRIARTE FERNANDEZ y D. Angel ROMERO GONZALEZ.

- Como se sabe, el aprovechamiento siderúrgico de las cenizas de piritas es dificultoso por la presencia en ellas de arsénico, plomo, cobre y zinc. No hay procedimiento conocido que permita el aprovechamiento integral y directo por la vía de tostación de las piritas que contienen estos elementos, pues esa calidad de integral implica:
5. a) Obtener dióxido de azufre con buen aprovechamiento del azufre.
 - b) Obtener cenizas que sean aptas siderúrgicamente.
 10. c) Aprovechar el calor de tostación
 - d) Facilitar la recuperación del cobre y zinc, que si no están en proporción apreciable imposibilitan b por



234996

ser ineconómica su lixiviación a fondo.

- Los hornos de pisos y rotatorios, como es sabido,
15. no son satisfactorios, por lo que van tomando gran importancia para la tostación de piritas los de turbulencia o lecho fluidizado. Sin embargo, cuando las piritas contienen arsénico no permiten la condición b porque este elemento se retiene íntegramente en la ceniza. Por ello, han sido registrados métodos muy variados de desarsenicación previa o posterior a la tostación turbulenta propiamente dicha.
- 20.

- Si, además del arsénico, y como es frecuente en muchos minerales, contienen también plomo, el problema tecnológico del aprovechamiento de las cenizas es más difícil,
25. pues se necesita acudir a los métodos especiales de desarsenicación y, además, al desplomizado posterior.

- Hemos investigado detalladamente el mecanismo de la fijación del arsénico en los lechos turbulentos y como resultado sabemos que aunque el desprendimiento de ese elemento se efectúe como As_2S_2 o As_2O_3 , volátiles, de los gránulos recién alimentados, estos compuestos acaban por fijarse a los gránulos del mismo lecho que ya están desarsenicados y oxidados (Fe_2O_3) por llevar mayor tiempo residiendo en el lecho en el que se está insuflando aire u oxígeno continuamente para la tostación. La combinación arsenical fija acaba siendo el arseniato de hierro. Otro tanto ocurre con el plomo que es eliminable como sulfuro pero que se retiene en la forma fija de óxido o de sulfato, según las condiciones. En esencia, pues, la fijación implica oxidación (As_2O_5 ó PbO), pero el agente oxidante no es sólo el oxígeno sino también el óxido de hierro.
- 30.
- 35.
- 40.

Estas dificultades se pueden aliviar sólo en parte

234996



con los dos tipos de soluciones propuestas para la desarsenicación previa:

45. a) Lechos superpuestos, en los que de arriba abajo va circulando la pirita, mientras el comburente y los gases de tostación se desplazan de abajo hacia arriba pasando sucesivamente por todos los lechos de pirita o sus productos de transformación.
50. b) Lechos (dos, generalmente) adyacentes, con alimentación de aire independiente uno de otro y salidas de gases también independientes; el aire en defecto en el primero facilita la eliminación del arsénico, y el sólido relativamente desarsenicado en este primero se tuesta a muerte -con exceso de aire- en el segundo.

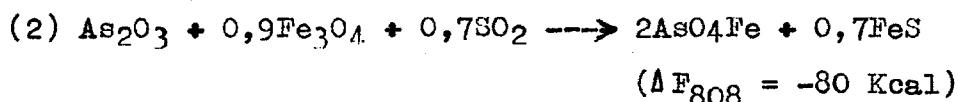
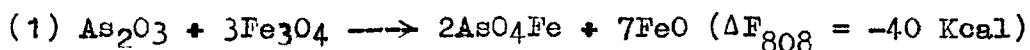
Los métodos a, tienen físicamente el inconveniente de que la pérdida de carga de los gases es grande; y, además, si el contenido inicial en arsénico es elevado necesitarían trabajar en la primera etapa (desarsenicante) a más de 700°, lo que implica desprendimiento de gran parte del azufre lábil. Este desprendimiento tiene todas las características de un equilibrio de cambio de estado, por lo que la temperatura no pasa de ese valor, y así resulta demasiado lenta la eliminación total del arsénico, además de las dificultades de tener que quemar el azufre desprendido en forma independiente de la tostación propiamente dicha.

Los métodos b tratan de quemar en el primer lecho sólo el azufre lábil pirítico. En estas condiciones, tampoco se puede eliminar rápida y completamente el arsénico, porque esta tostación previa con defecto de aire no permite conseguir las temperaturas que son de desear, según



234996

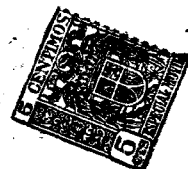
nuestros estudios; se alcanzan difícilmente los 700°, por lo que el método adolece de los inconvenientes de orden químico térmico del tipo a. Y ocurre, además, que si para forzar la temperatura se quema más azufre del inicialmente previsto, resulta imposible que siga el lecho eliminando arsénico, pues éste se fija también, en estas condiciones, como arseniato, por análogo mecanismo que en los lechos turbulentos únicos:



Hemos experimentado que cuando el sulfuro ferroso resultante de la pérdida total o parcial del azufre lábil de la pirita (por destilación, o por combustión con defecto de oxígeno) se calienta a temperaturas superiores a 700° y en atmósfera no oxidante constituida preponderantemente por dióxido de azufre o dióxido de azufre más nitrógeno, se consigue la rápida y completa eliminación del arsénico que no se haya eliminado junto al azufre lábil, y que junto al arsénico se marche también el plomo. Según nuestra experiencia, los procesos de eliminación son de pseudo-primer orden, de manera que la velocidad de agotamiento del arsénico (y del plomo) por este tratamiento depende de las condiciones en que se trabaje al restar a la pirita el azufre lábil, de suerte que con este tratamiento de nuestra invención se puede llegar en todos los casos a eliminar hasta los últimos vestigios de estos elementos en el residuo con tal de disponer de tiempos de residencia suficientes.

También hemos descubierto que la adición de determinados sólidos acelera notablemente las velocidades de

234996



eliminación, necesitándose entonces menores tiempos de residencia, Como tales catalizadores se comportan, según nuestros experimentos, las sales u óxidos de manganeso, bien puros o mezclados con sales de magnesio.

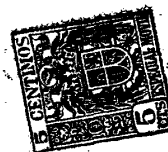
A título de ilustración no limitativa de las maneras de llevar a cabo el invento se dan los dos ejemplos siguientes.

110. Ejemplo 1. (Referencia fig. 1). En un horno como el representado en alzado en la fig. 1, que consta de tres lechos fluidizados -dos superiores (I y II) y el otro inferior (III)- se alimenta pirita arsenical por el punto A, mediante cualquiera de los artificios conocidos al efecto. El tamaño del grano de la pirita se ajustará en función de las dimensiones que se den al lecho, las que a su vez dependerán de la capacidad de tratamiento pretendida, todo ello según cálculos del dominio común de los especialistas. Por la parte inferior del lecho I (B) se inyecta aire, con lo que si el lecho se calentó previamente se inicia una combustión de parte del azufre, que sirve para mantener la temperatura en el lecho a unos 600°. La cantidad de aire inyectada, respecto a la de pirita, es como máximo la necesaria para la combustión estequiométrica del 50% del azufre que contenga el mineral como sulfuro.

Los gases salientes de I van a una canalización adecuada que los conduce a un dispositivo de recuperación de calor, despolvado, etc., como es usual antes de la utilización posterior de los gases sulfurosos para fabricar ácido sulfúrico, bisulfitos, etc.

Los sólidos ya precalentados que salen de I van al lecho inmediato (II) en el que se ponen en contacto fluidiza

234996



do con los gases muy calientes que proceden del lecho III (inferior), con lo que el contacto gas-sólido se efectúa fácilmente a temperaturas del orden de los 800°, produciéndose la eliminación sustantiva del arsénico y del plomo junto con los gases procedentes del lecho III, resultantes de la combustión de gran parte del azufre sulfuro contenido en el mineral. El conjunto de gases va también a la canalización C para ser depurado, recuperado su calor -como vapor de agua, por ej., etc.- Por D se introduce, si se quiera agotar extremadamente el contenido en arsénico de los sólidos, catalizadores de la reacción de desarsenicación, como son el sulfato de manganeso o mezclas de éste con sulfato magnésico.

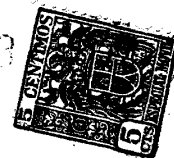
Los sólidos más o menos desulfurados y sustancialmente desarsenicados y desplomizados procedentes de II pasan continuamente por el tubo E al lecho III, donde se quedan en contacto fluidizado con el aire que entra por F en proporción conveniente para mantener la fluidización y agotar el azufre sulfuro más o menos, según convenga a la aplicación posterior (sinterización, retostación clorurante, y otras técnicas conocidas) de la ceniza, la cual sale por G, y a la composición de los gases que han de actuar en el lecho II.

En la figura, P son parrillas distribuidoras de los gases.

Ejemplo 2. (Referencia fig. 2). Es una de las muchas variantes posibles del procedimiento, y para mejor comprensión se ha rotulado igual que la fig. 1.

El sólido entra por A y pasa sucesivamente por

234996



los lechos I, II, III y IV. La significación de los lechos I, II y III es análoga, y los procesos que en ellos se efectúan, son los mismos que en el ejemplo anterior.

165.

La diferencia entre ambos ejemplos es que en el presente se ha introducido un lecho más -el IV- por el cual pasan los gases (que antran por B) antes del contacto con el lecho I. De esta manera se consigue un triple efecto:

170.

a) Se precalientan los gases, con lo que se mejora el resultado del lecho I.

b) Los sólidos residuales del lecho III agotan sus últimos contenidos en azufre al reaccionar con el aire fresco (introducido por B), en IV.

175.

c) Bien porque por H se introduzcan materias solubilizantes del cobre y zinc o porque parte de los gases sulfurosos producidos se recirculan para volverlos a este lecho juntamente con el aire B, se obtiene una solubilización del cobre y del zinc que pueda contener el mineral pirítico, de manera que al salir éste por G está en óptimas condiciones para que sean recuperados estos metales por lixiviación sencilla, sin más tratamientos.

180.

En los casos en que la regulación de gases y su contenido en oxígeno conduzca a la aparición de azufre elemental en los gases producidos por el aparato, cabe la adición de la cantidad de aire "extra", si se prefiere obtener como gas final dióxido de azufre y no recuperar el azufre elemental.

185.

Para mayor claridad de los dibujos, las corrientes de sólidos, catalizadores, etcétera, se representan con flechas de líneas continua, y las de gases con flechas de

190.

234996



trazos.

Descrita suficientemente la naturaleza del inven
to y la manera de ponerlo en práctica, debe hacerse constar
195. que las disposiciones anteriormente indicadas son suscepti-
bles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia
del referido invento, y por lo que se solicita Patente de
Invención por 20 años en España y sus Colonias, las siguien-
200. tes

NOTAS REIVINDICATORIAS :

1ª) "Procedimiento para el beneficio integral de
menas piríticas que contienen arsénico y plomo", caracteri-
zado porque para la eliminación del arsénico y del plomo
205. remanentes en las mismas después de su parcial desulfura-
ción, se las pone, previa calefacción, en contacto fluidi-
zado con una corriente caliente de gases no oxidantes a tem-
peraturas superiores a 700° e inferiores a 1100°.

2ª) "Procedimiento para el beneficio integral de
210. menas piríticas que contienen arsénico y plomo" según la
reivindicación anterior, por el cual los sólidos desarseni-
cados y desplomizados se tuestan posteriormente en lecho
fluidizado, en una o en dos etapas sucesivas.

3ª) "Procedimiento para el beneficio integral de
215. menas piríticas que contienen arsénico y plomo" según las
reivindicaciones 1ª y 2ª, por el cual los gases no oxidan-
tes necesarios pueden ser los resultados de la combustión
del residuo sólido desarsenicado y desplomizado.

4ª) "Procedimiento para el beneficio integral de

234996



220. menas piríticas que contienen arsénico y plomo" según las reivindicaciones 1ª y 3ª, por el cual la calefacción y desulfuración previas del mineral se pueden obtener simultáneamente por combustión de parte de su azufre lábil mediante aportación de gas comburente externo.
225. 5ª) "Procedimiento para el beneficio integral de menas piríticas que contienen arsénico y plomo" según las reivindicaciones 1ª a 3ª, por el que la calefacción y desulfuración previas del mineral se obtienen por parcial combustión con gases comburentes precalentados por contacto fluidizado con las cenizas finales de la tostación del mineral.
230. 6ª) "Procedimiento para el beneficio integral de menas piríticas que contienen arsénico y plomo" según la reivindicación 1ª, por el cual se añaden al lecho principal sustancias catalizadoras de la desplomización y desarsenicación.
235. 7ª) "Procedimiento para el beneficio integral de menas piríticas que contienen arsénico y plomo" según las reivindicaciones 1ª y 6ª, por el que se emplean como catalizadores compuestos de manganeso o mezcla de los mismos en cualquier proporción con otros de magnesio.
240. 8ª) "Procedimiento para el beneficio integral de menas piríticas que contienen arsénico y plomo" según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 5ª, por el cual se incorporan al último lecho de tostación gases de tostación recirculados o materias solubilizantes del cobre y zinc.
245. 9ª) "Procedimiento para el beneficio integral de menas piríticas que contienen arsénico y plomo", tal y co-

234996

mo queda sustancialmente descrito en la presente memoria e
250. ilustrado con los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara y de dos hojas de dibujos.

Madrid, veintitrés de abril, día de S. Jorge, de mil novecientos cincuenta y siete.

INSTITUTO NACIONAL DE INDUSTRIA



L. J. G. G.
P. G.
[Handwritten signature]

234996

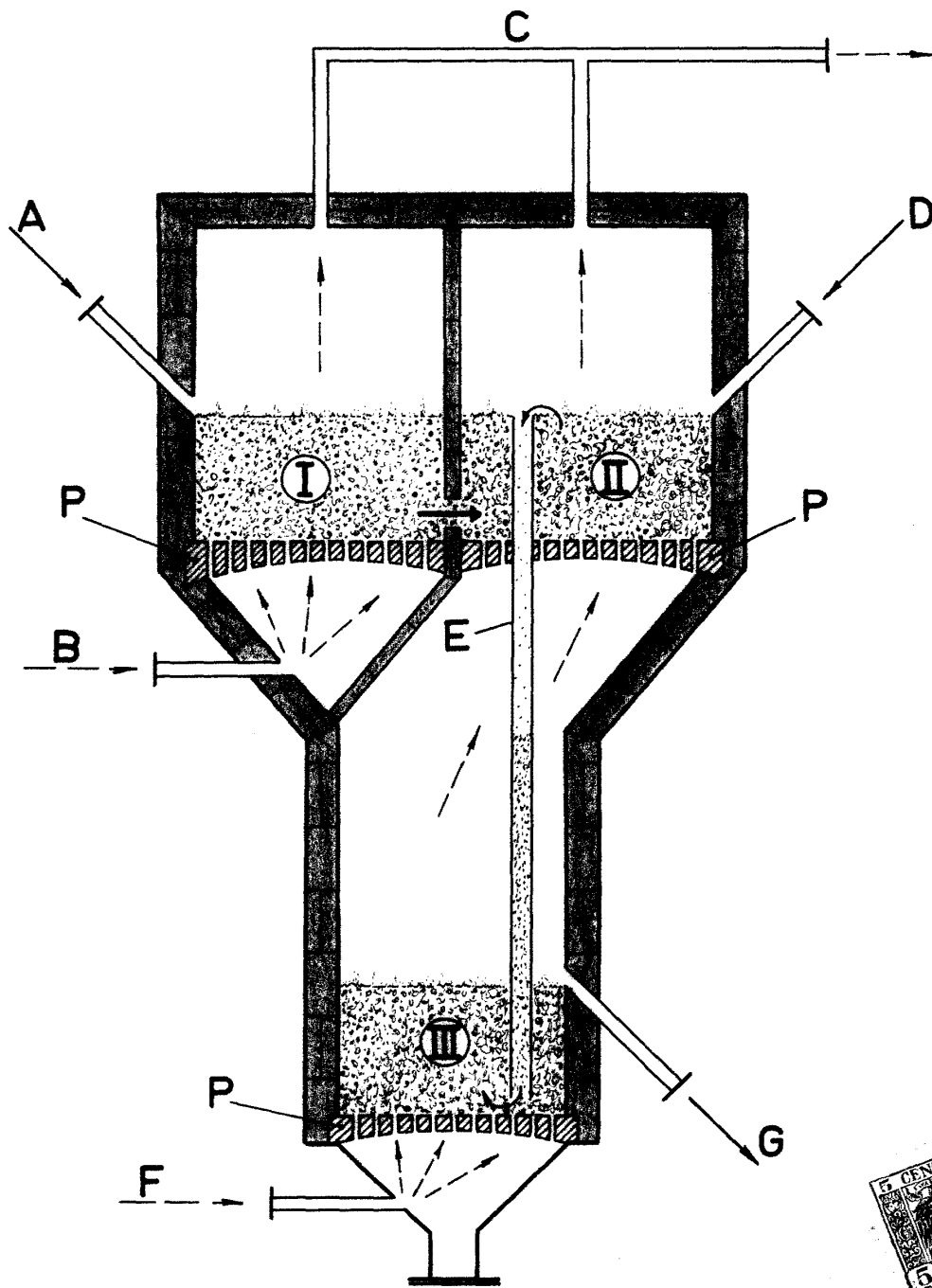


FIGURA 1

[Handwritten signature]

234996

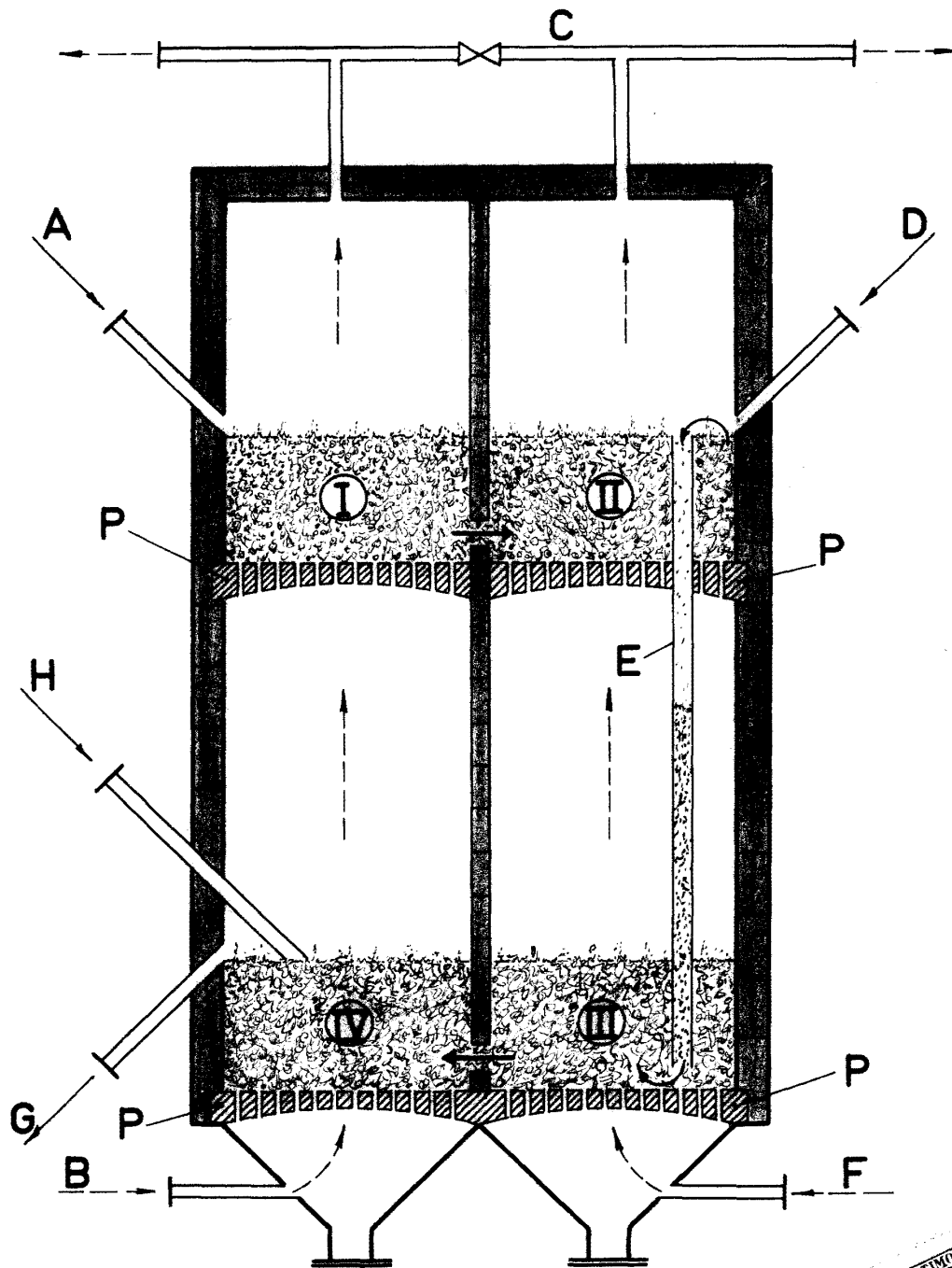


FIGURA 2

