

AÑO 1958

Expediente núm.

240509



240509

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

DORR-OLIVER INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana domiciliado en Barry Place, Stamford, ~~CONN.~~ Connecticut, Estados Unidos de América.

por:

UN METODO DE TESTAR PIRITAS CONTAMINADAS POR ARSENICO

Nº 6570

Agente Sr. ELZABURU

25 MAR. 1958

P.- 16.752

Case Sp. 1363



240509

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de DORR-OLIVER INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en Barry Place, Stamford, Connecticut, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE TOSTAR PIRITAS CONTAMINADAS POR ARSENICO"

5 Este invento se refiere en general a la tostación en lecho fluidizado de minerales de sulfuro de hierro que contengan además arsénico, como los minerales de arsenopirita. Más en particular, este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la tostación en lecho fluidizado de dichos minerales en los que el contenido de hierro se convierte en un óxido de hierro, el contenido en azufre se convierte en dióxido de azufre y el contenido en arsénico se elimina esencialmente de dichos productos.

10 Aunque es bien conocida la tostación en lecho fluidizado de minerales de sulfuro de hierro, surgen problemas de eli-

240509

25



minación del arsénico si el mineral contiene arsénico y el producto calcinado ha de utilizarse eventualmente en la producción de hierro y acero. Esto es debido principalmente al hecho de que los fabricantes de hierro y acero precisan que el contenido en arsénico de la alimentación del alto horno sea extraordinariamente bajo; en general la cantidad máxima de arsénico que puede tolerarse para dicho empleo es 0,10% y es conveniente un contenido en arsénico muy inferior. Por tanto, debe alcanzarse una eliminación esencialmente completa del arsénico para hacer que la tostación en lecho fluidizado de dichos sulfuros de hierro que contengan arsénico sea un procedimiento comercial de utilidad en relación con la producción de hierro. Para eliminar el arsénico de los minerales de sulfuro de hierro en un proceso de tostación en lecho fluidizado es necesario volatilizar el arsénico de dichos minerales. Desgraciadamente, esto afecta perjudicialmente a la recuperación del contenido en azufre de estos minerales puesto que los productos volátiles de tostación de arsénico y azufre se arrastran en la corriente de gas fluidizado. Hasta ahora, en este proceso han sido necesarios aparatos especiales de tratamiento costosos para purificar la corriente de gas fluidizante de los productos de arsénico volátiles que la contaminan cuando se desea la recuperación del contenido de azufre del mineral, que se considera como un producto secundario valioso.

Es sabido desde hace tiempo que el arsénico puede eliminarse, por lo menos parcialmente, de los minerales de sulfuro metálico que contengan arsénico utilizando técnicas de tostación en lecho fluidizado mediante la oxidación incompleta de los minerales a temperaturas elevadas. En otras palabras, la atmósfera de tostación es deficiente en oxígeno en el sentido

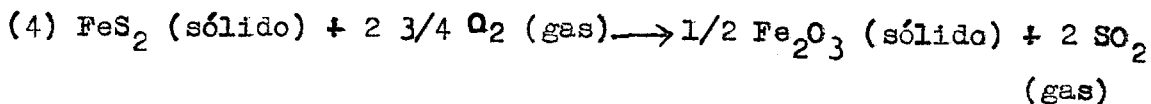
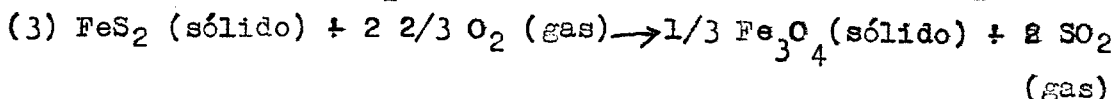
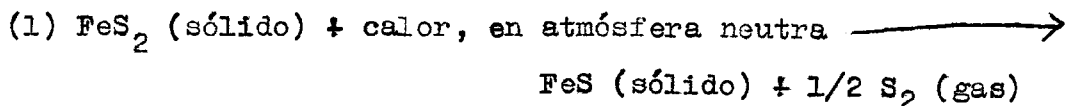
240509

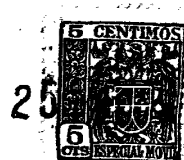
25



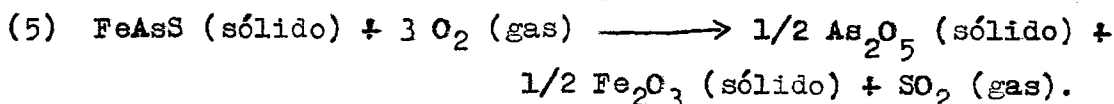
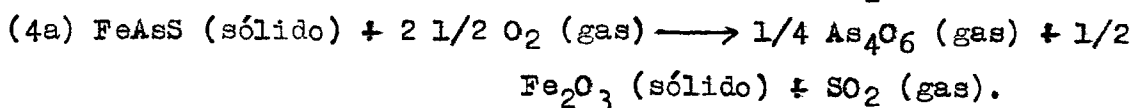
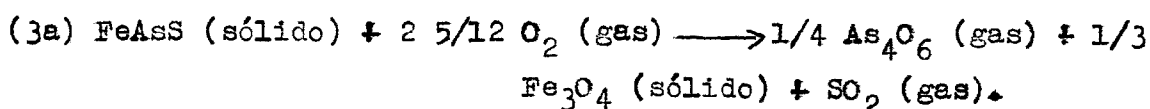
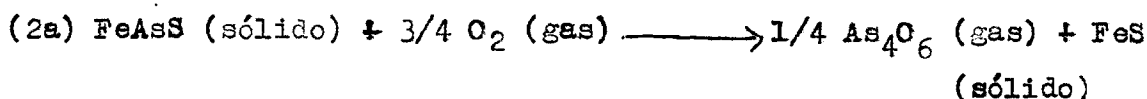
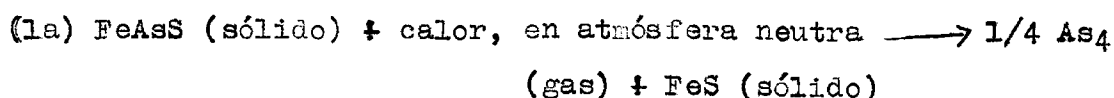
de que la tostación se completa solo parcialmente según se indica a continuación. Estas condiciones favorecen la formación de compuestos volátiles de arsénico como As_4O_6 y As_2S_2 que dejan la zona de tostación con los gases fluidizantes salientes. El oxígeno en exceso no puede tolerarse puesto que provocaría la oxidación de compuestos volátiles de arsénico a compuestos sólidos de arsénicos, como As_2O_5 y/o arseniatos metálicos, que no son volátiles en las condiciones de tostación.

Con objeto de aclarar lo que constituye la deficiencia de oxígeno apropiada en una tostación parcial con objeto de eliminar el arsénico en forma de trióxido volátil, se considerará ahora la tostación de la pirita contaminada con arsénico en diversas condiciones de disponibilidad de oxígeno. Despreciando la posibilidad de formación de SO_3 , las ecuaciones siguientes 1 a 4 indican, en el orden creciente de disponibilidad de oxígeno libre durante la tostación y del correspondiente incremento de valencia del azufre y hierro en los productos de tostación, las diversas combinaciones de compuestos de hierro y azufre que pueden producirse por tostación de FeS_2 . La formación de SO_3 no se ha tenido en consideración a causa de las temperaturas elevadas señaladas aquí en lo que sigue en este invento para estas tostaciones parciales.





Análogamente las diversas combinaciones de compuestos de arsénico, hierro y azufre que pueden producirse por tostación de FeAsS se indican, en el orden creciente de disponibilidad de oxígeno libre durante la tostación y del aumento correspondiente de valencia del arsénico, a zufre y hierro en los productos de tostación, mediante la ecuación 1a-4a y por la ecuación 5.



Las ecuaciones 1a-4a se numeran así para indicar sus relaciones con las ecuaciones 1-4 con referencia a los compuestos de hierro en los productos de tostación.

En teoría, debe ser posible regular el suministro de oxígeno libre de forma que la tostación pueda transcurrir completamente de acuerdo con las ecuaciones 4 y 4a, sin la formación de pentóxido de arsénico no volátil. Sin embargo, en la práctica esto no es factible normalmente porque ligeras desigualdades en la distribución del oxígeno a través del lecho fluidizado son capaces de provocar la formación de algo de pentóxido de arsénico no volátil. Además, la formación del pentóxido de arsénico no volátil está influenciada favorablemente no solo por cantidades crecientes de oxígeno libre, sino también por tempe-



raturas de tostación aumentadas. Por esta razón, a las elevadas temperaturas indicadas aquí en lo que sigue en este invento para la tostación de estos minerales, no es práctico introducir suficiente oxígeno libre para permitir incluso la tostación completa de acuerdo con las ecuaciones 3 y 3a. Por otra parte además, es conveniente conservar, por su calor exotérmico, una parte del azufre en forma de FeS en el producto calcinado de esta tostación de volatilización del arsénico. Resulta por tanto que la tostación en condiciones deficientes en oxígeno puede definirse, en el caso del presente ejemplo de pirita contaminada con arsénico, como una tostación en la que el suministro de oxígeno libre se regula de forma que la mayor parte del mineral se oxide de acuerdo con las ecuaciones 3 y 3a, pero que simultáneamente el resto del mineral se oxide de acuerdo con las ecuaciones 2 y 2a, de forma que el producto calcinado total producido contenga aproximadamente de un 2% a un 6% de azufre en forma de sulfuro de hierro. Análogamente, para los casos más generales de tostación de minerales de sulfuro de hierro contaminados con minerales de arsénico, la tostación en condiciones deficientes en oxígeno puede definirse como tostación con el suministro de oxígeno libre restringido de tal forma que la mayor parte del hierro del mineral se convierta en Fe_3O_4 , que el resto del hierro en el mineral quede en forma de sulfuro de hierro y que el producto calcinado total producido contenga azufre como sulfuro en la cantidad aproximada de un 2% a un 6% del producto calcinado.

La eliminación del arsénico por tostación con deficiencia de oxígeno se ha empleado con éxito en determinados campos, en especial en la tostación de oro. No es adaptable para su empleo en procesos de tostación en los que tanto el producto cal-



cinado como los gases de tostación deban hallarse esencialmente libres de arsénico.

5 Según se observó anteriormente, el contenido en arsénico del óxido de hierro calcinado para la alimentación de alto horno debe ser extraordinariamente bajo. Asimismo, los gases de tostación deben estar esencialmente libres de impurezas de arsénico si ha de ser utilizado el contenido el azufre de estos gases. Estos problemas no aparecen en los procesos de tostación de oro puesto que pueden tolerarse cantidades mucho mayores de arsénico en el calcinado y los gases de tostación se eliminan en general despreciándolos sin intentar recuperar su contenido en azufre. Un nuevo factor de complicación procede de las características físicas de muchas de las piritas de hierro ya que están expuestas a decrepitación al

10 calentarlas, provocando así una eliminación considerable de productos sólidos finos del reactor arrastrados con los gases de salida. En algunos casos la cantidad de dichas partículas finas arrastradas puede ser tan elevada como el 80% de la alimentación del reactor. Con objeto de recuperar estas partículas finas arrastradas se introducen en general separadores de polvo para apartarlas de los gases de salida. Sin embargo, durante esta separación los compuestos de arsénico tienden a condensarse sobre las partículas finas en cantidades suficientes para impurificarlas y hacerlas inaceptables como producto

15 de alimentación para el alto horno. Además, la recuperación de azufre como dióxido de azufre es escasa puesto que la oxidación completa del azufre contenido en el mineral exige un exceso de oxígeno que da lugar a la formación de los compuestos de arsénico sólidos antes indicados que o bien impurificarán el calcinado en el lecho o bien se recogerán por el separador

20

25

30

240509

25



de polvo junto con las partículas finas de producto.

El presente invento supera las desventajas anteriores y al mismo tiempo produce calcinados y gases que se hallan esencialmente libres de arsénico. Esto se consigue, de acuerdo con el invento, en un proceso continuo que utiliza una serie de fases distintas aunque relacionadas que se realizan en una serie particular y en condiciones cuidadosamente controladas.

En resumen, los objetos de este invento se consiguen mediante la tostación parcial de piritas que contengan arsénico en condiciones que hagan que los compuestos de arsénico se volatilicen y abandonen el lecho de tostación con los gases de tostación. Los compuestos de arsénico se oxidan después fuera del contacto con los sólidos tratados formando compuestos de arsénico no volátiles que se separan fácilmente de los gases de tostación. En una segunda fase de tostación las piritas parcialmente tostadas, de las que se han eliminado las impurezas de arsénico, se oxidan completamente. Así, se asegura la producción de gases de dióxido de azufre libres de arsénico y óxidos de hierro libres de arsénico.

Con objeto de que pueda comprenderse claramente y llevarse a cabo fácilmente, el invento se describirá ahora, a modo de ejemplo, haciendo referencia al dibujo adjunto que es un esquema que aclara el proceso de acuerdo con el presente invento.

Existe un conducto de alimentación 1 para introducir partículas finamente divididas en un primer reactor 2, que está definido por una pared lateral generalmente cilíndrica 3, una sección superior 4 y una sección cónica inferior 34. Una placa perforada de estrechamiento 5 divide el reactor 2

240509



en una zona superior de tratamiento 32 y una zona inferior de
caja de viento 6 en la que se introducen gases fluidizantes
por medio del conducto con válvula 7. Un separador de polvo
9 comunica con la zona de reacción 32 por medio de un conduc-
to 8 y está provisto de un tubo de salida 10 y un conducto 24
de descarga de los gases salientes. Un conducto 11 comunica con
las zonas de reacción 32 y 33 y el tubo 10.

Un segundo reactor 13 está definido por una pared late-
ral 15 generalmente cilíndrica, sección de cabeza 14 y sección
cónica inferior 35.

Una placa de reducción perforada 16 divide al reactor 13
en una zona superior de tratamiento 33 y zona inferior de ca-
ja de viento 17 en la que se introducen gases fluidizantes por
medio del conducto 18 con válvula. El separador de polvo 20 co-
munica con la zona de reacción 33 por medio del conducto 19 y
está provisto de un tubo de salida 21 y un conducto de descar-
ga de los gases salientes 26. Está provisto de un conducto con
válvula 22 para descargar los sólidos tratados de la zona de
reacción 33.

Los conductos 24 y 26 comunican con la cámara de combus-
tión 25 que está provista de un conducto de entrada con válvula
27 y de un conducto de salida 28.

En el funcionamiento, minerales de sulfuro de hierro fi-
namente divididos que contienen impurezas de arsénico se intro-
ducen en la zona de reacción 32 por medio del conducto 1. Un gas
fluidizante que contenga oxígeno libre, como por ejemplo aire,
entra en la zona de reacción 32 por medio del conducto con vál-
vula 7, cámara de viento 6 y placa reductora 5 y mantiene los
sólidos finamente divididos en forma de lecho fluidizado 12.

La temperatura en la zona de reacción 32 se controla para que se



5 halle en el intervalo de unos 850° C a unos 900° C y la atmós-
fera en la zona de reacción 32 se controla para conseguir una
deficiencia de oxígeno libre. Según se señaló anteriormente,
el suministro de oxígeno se controla de modo que la formación
de compuestos de arsénico no volátiles se evite, mientras que
10 por lo menos una parte del contenido en azufre del mineral se
oxide a dióxido de azufre. Es conveniente oxidar una cantidad
suficiente del contenido en azufre del mineral en la zona de
reacción 32, de manera que las reacciones deseadas tengan lu-
gar por sí mismas y produzcan las elevadas temperaturas desea-
das sin necesidad de suministro de calor de otras fuentes. Con
objeto de que las reacciones en la zona de reacción 33, tal
como se discute más abajo, tengan lugar también por sí mismas,
y con los otros objetivos aquí mencionados, se oxida solamen-
15 te el contenido en azufre del mineral en la zona de reacción
32 para que deje un 2% a un 6% en peso de azufre como sulfuro
en los productos calcinados que salen de la zona de reacción
32.

20 Los minerales parcialmente tostados se descargan de
la zona de reacción 32 a la segunda zona de reacción 33 por
medio del conducto 11, que está provisto con un sistema apro-
piado de cierre 30 que evite que los gases de reacción comuni-
quen entre las zonas de reacción 32 y 33.

25 Un gas que contenga oxígeno libre, como por ejemplo
aire, se hace entrar en la zona de reacción 33 por medio del
conducto con válvula 18, cámara de viento 17 y placa reductora
16 y mantiene los sólidos finamente divididos en forma de lecho
fluidizado 23. En la zona de reacción 33 se mantiene una tem-
peratura de aproximadamente 850° C. a 900 ° C. Normalmente, el
30 suministro de oxígeno libre a la zona de reacción 33 es sufi-

240509

25



ciente para asegurar la oxidación completa del azufre residual a SO_2 y del hierro a Fe_2O_3 .

5 Debe hacerse notar que pueden presentarse circunstancias en las que sea conveniente recuperar y/o eliminar diversas impurezas metálicas contenidas en el mineral. Esto puede conseguirse estableciendo condiciones de operación en la segunda zona de reacción 33 que conduzcan a la formación de sulfatos metálicos no ferrosos solubles en agua y ácido debil. Si la operación de tostación se conduce de este modo, 10 las impurezas metálicas no ferrosas pueden lixivarse fácilmente del producto tostado que sale de la segunda zona de reacción 33. Estos resultados se obtienen mediante un control adecuado de la temperatura de la segunda zona de reacción 33 así como de la cantidad de oxígeno libre introducida en esta zona. La temperatura de la zona 33 debe mantenerse (en relación con las 15 presiones parciales de dióxido de azufre y oxígeno) por debajo de la temperatura de descomposición de los sulfatos metálicos no ferrosos pero por encima de la temperatura de descomposición del sulfato de hierro. Por ejemplo, temperaturas de 20 unos $650^{\circ}C$ son satisfactorias si el metal no ferroso es cobre. Además, el contenido en oxígeno libre de los gases que entran en el lecho fluidizado 23 debe estar en exceso sobre la cantidad de oxígeno necesaria para convertir todo el hierro de la alimentación de la zona 33 en Fe_2O_3 ; todos los metales no ferrosos de la alimentación a la zona 33 en sus óxidos normales 25 (por ejemplo CuO , ZnO y PbO); y para oxidar todo el azufre de la alimentación a la zona 33.

30 Los productos tostados que salen de la segunda zona de reacción 33 están en condiciones para el tratamiento posterior, como por ejemplo sinterización para la alimentación de



25 MAR 1961

240509

alto horno, lixiviación de impurezas metálicas si se ha realizado una tostación sulfatante en la segunda zona de reacción 33 o, alternativamente, tostación salina para la lixiviación posterior de las diversas impurezas de base metálica.

5 Los gases que abandonan el reactor 2 se llevan por el conducto 8 al separador de polvo 9. Estos gases contienen sólidos arrastrados finamente divididos S_2 , SO_2 , As_2S_2 , As_4 u As_4O_6 , así como gases inertes presentes en los gases fluidizantes. El separador de polvo 9 y el conducto 8 están aislados térmicamente para mantener el separador de polvo 9 a temperaturas superiores a la temperatura de sublimación de los compuestos de arsénico, esto es aproximadamente por encima de 650° C. Esta elevada temperatura asegura el que no se condense ninguno de los compuestos de arsénico sobre los sólidos arrastrados durante la separación. Si la temperatura de reacción en la zona 32 se mantiene a unos 900° C, el separador de polvo 9 puede mantenerse fácilmente a una temperatura por encima de 650° C. Las partículas finas contenidas en los gases que abandonan el reactor 2 se eliminan por medio del separador de polvo 9 y se llevan por el conducto 10 a reunirse con los sólidos que salen de la zona de reacción 32. Los gases en los que se ha eliminado el polvo, que abandonan el separador de polvo 9 se llevan por medio del conducto 24 a una cámara de combustión 25.

25 Los gases fluidizantes salen del reactor 13 de la segunda fase por medio del conducto 19 al separador de polvo 20. Estos gases contienen sólidos arrastrados finamente divididos, dióxido de azufre y oxígeno libre, así como gases inertes presentes en los gases fluidizantes. Los sólidos separados por medio del separador de polvo 20 se llevan por medio del conducto

240509



21 a un recipiente apropiado 29, en el que se mezclan con los otros productos de reacción sólidos de la zona de reacción 33. Los gases desprovistos de polvo del separador de polvo 20 se llevan por medio del conducto 26 a la cámara de combustión 25 en donde se mezclan con los gases que salen del separador de polvo 9.

Además del oxígeno libre contenido en los gases que salen del separador de polvo 20, pueden introducirse separadamente en la cámara de combustión 25 gases que contengan oxígeno libre, como por ejemplo aire, por medio del conducto con válvula 27, para asegurar que el oxígeno libre disponible en la cámara de combustión 25 es suficiente para oxidar todos los vapores de azufre a SO_2 y todos los compuestos volátiles de arsénico a compuestos no volátiles, como As_2O_5 y/o arseniatos metálicos. Los gases oxidados resultantes salen de la cámara de combustión 25 por medio del conducto 28 y es conveniente tratarlos después en un aparato lavador de gases y/o de precipitación electrostática. Mediante este sistema los compuestos sólidos de arsénico no volátiles se eliminan de la corriente gaseosa y se dispone de un SO_2 gaseoso, libre de impurezas de arsénico, para el tratamiento posterior por ejemplo en la producción de ácido sulfúrico.

Este invento se ha descrito refiriéndose en particular a aparatos que constan de dos reactores separados. Debe entenderse que el invento puede adaptarse a aparatos equivalentes ligeramente diferentes, como por ejemplo, un recipiente de reacción que contenga dos o más zonas de reacción fluidizadas.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el día 14 de Marzo de 1.957, bajo el número 646.064, se acoge a los beneficios establecidos en el

240509



artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10
1.^o.- Método de tostación de piritas impurificadas por arsénico utilizando la tostación en dos fases en lecho fluidizado, en el primero de cuyos lechos se realiza la tostación en una atmósfera deficiente en oxígeno produciendo un calcinado o ceniza sin arsénico que se traspasa al segundo lecho para completar la tostación en una atmósfera de exceso de oxígeno para la oxidación del azufre residual y reducción del calcinado a óxido férrico mientras los compuestos de azufre y arsénico volatilizadas con sólidos finos arrastrados en los gases de combustión que dejan el primer lecho se hacen pasar a un separador de polvo del cual los sólidos finos separados pasan al
15
segundo lecho; caracterizado por mantener en el separador de polvo una temperatura superior a la temperatura de condensación de los compuestos de arsénico, haciendo pasar los sólidos finos libres de arsénico del separador de polvo al segundo lecho y completando la tostación en el segundo lecho produciendo
20
un calcinado esencialmente libre de impurezas de arsénico y del que se ha eliminado el azufre como dióxido de azufre.

25
2.^o.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado además por el hecho de que los productos gaseosos que salen del separador de polvo se llevan a una cámara de com-



bustión en la que se mantiene un exceso de oxígeno y una temperatura suficientemente elevada para asegurar la conversión de todos los productos volátiles de arsénico en compuestos de arsénico no volátiles y/o arseniatos metálicos con lo cual sometido al lavado usual y/o precipitación electrostática, el dióxido de azufre producido en la primera fase de la tostación se libera de los productos de arsénico que lo impurifican.

3^o.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado además por el hecho de que los gases de combustión que salen del segundo lecho se alimentan también a un segundo separador de polvo, del que los sólidos finos separados se descargan como producto final calcinado del que se han eliminado esencialmente las impurezas de arsénico y azufre.

4^o.- Método de acuerdo con la reivindicación 2 y reivindicación 3, caracterizado además por el hecho de que los gases que abandonan el segundo separador de polvo se llevan asimismo a la cámara de combustión.

5^o.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además por el hecho de que se mantiene una temperatura adecuadamente elevada por encima de 650^o C. en el primer separador de polvo, manteniendo una temperatura en el intervalo de aproximadamente 850^o C. a aproximadamente 900^o C. en la primera fase (deficiencia de oxígeno) de tostación.

6^o.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además por el hecho de que la segunda fase (exceso de oxígeno) de tostación se efectúa aproximadamente a 650^o C., lo que favorece la formación de sulfatos de metales no ferrosos, que se lixivian del producto

240509



calcinado.

7º.- Un método de tostar piritas contaminadas por arsénico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en dibujo que se acompaña, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

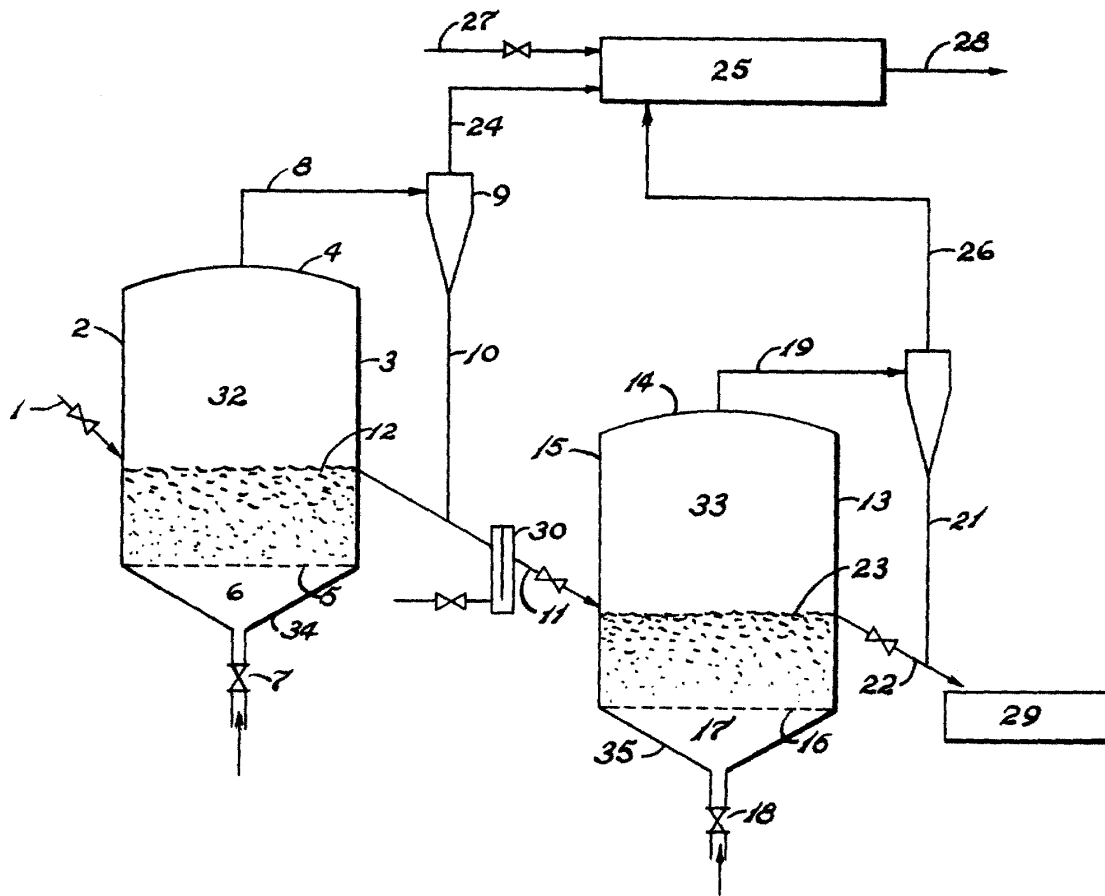
25 MAR. 1958
P.A.

10 Alberto de Elzaburu
Alberto de Elzaburu

240509



25



Handwritten signature or name.