

270986

270986

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a una patente de invención que se solicita por veinte años, para todo el Territorio Nacional y sus Colonias, a favor de Compagnie Belgo-Continentale des Minerais et Métaux S. A. COMPTIMINE, entidad belga, residente en 89, Avenue Louise, Bruxelles, Belgica, declarandose inventor a D. Paul Arsiat, ciudadano belga, residente en 91, Avenue Speeckaert, Woluwé St. Lambert, Bruxelles, por:

PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR EL ARSENICO DE LAS MATERIAS QUE LO CONTIENEN.

Prioridad de la patente belga nº 596.459, solicitada el 27 de Octubre de 1.960.

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite eliminar el arsénico de las materias en cuya composición entra a formar parte, como por ejemplo los minerales, los sub-productos obtenidos durante las operacio-

270986



nes metalúrgicas o químicas, como por ejemplo los speiss tostados, los residuos de pirita y, en general, toda materia que bien por su constitución o bien debido a consecuencia de un procedimiento de fabricación, contiene arsénico, cuya presencia se desea eliminar.

El contenido de arsénico en dosis más o menos grandes en los minerales o en algunos de sus subproductos hace que el tratamiento de los mismos sea particularmente difícil y, a veces, incluso económicamente imposible, tanto que los minerales de plomo, cobre y estaño, por ejemplo, sufren una gran merma y devaluación si contienen arsénico, y los residuos de piritas cuyo contenido en arsénico sobrepasa cierto límite carecen prácticamente de valor.

Han sido realizados numerosos intentos en la industria con el fin de eliminar el arsénico de las materias que lo contienen, sin que hasta la fecha ninguno de los métodos utilizados haya conducido a resultados técnica y económicamente satisfactorios. En la práctica industrial, se ha recurrido en general a una serie de tuestas oxidantes y de reducciones o sulfuraciones sucesivas que resultan muy onerosas y que dan por resultado la obtención de un producto final que no está completamente libre de arsénico. Dichos métodos, además, no resultan desde un punto de vista económico, aplicables en general a materias de pequeño valor intrínseco, o cuyo contenido inicial de arsénico es relativamente pequeño.

Estos procedimientos recurren en general a elevadas temperaturas de 600° C. y más, y presentan especialmente los siguientes inconvenientes.

1.- La eliminación del arsénico es siempre parcial.



2.- La materia resulta grandemente alterada, y

3º- Las pérdidas de valiosos elementos son importantes.

Según la presente invención, se moviliza el arsénico contenido en la materia tratada efectuando una reducción de dicha materia por contacto, a temperaturas poco elevadas, con gases reductores, en presencia de vapor de agua y de ácido clorhídrico gaseoso. Es de notar que el ácido clorhídrico es regenerado durante la operación.

5

El arsénico se transforma primero en cloruro arsenioso, que luego, por hidrólisis, regenera el ácido clorhídrico y se transforma en anhídrido arsenioso. Se emplean gases inertes, como por ejemplo nitrógeno o gases de combustión neutros, con el fin de regular por dilución la actividad de la reducción y para crear una corriente gaseosa que arrastre las partículas de anhídrido arsenioso y asegure así su separación de la materia tratada.

10

15

Al salir de esta operación, la materia tratada está prácticamente libre de arsénico.

Para llevar a la práctica la invención, se puede emplear un horno fijo, o un horno rotatorio o bien un horno de sole- ras múltiples o cualquier otro tipo de aparato que permita poner en contacto, a temperatura poco elevada, materias sólidas en granos con una corriente gaseosa.

20

El horno es caldeado a una temperatura de 150°C a 200°C por cualquier medio adecuado, bien por calentamiento exterior o calentamiento directo. Dicho horno es atravesado por una corriente gaseosa compuesta:

25

1) de gases inertes (nitrógeno, gas de combustión neutro), cuya alimentación es suficiente para arrastrar mecánicamente las partículas de anhídrido arsenioso que se forman

30



durante la operación y para conducir los gases de reacción de que se habla a continuación hacia la dilución que permite la reducción selectiva;

2) de gases reductores (hidrógeno, CO, hidrocarburos) cuyo caudal, concentración y composición dependen del contenido de As de la materia para tratar, de su naturaleza y del grado de reductibilidad a las temperaturas consideradas de los otros componentes de la materia a tratar. La desarsenicación depende de la reducción del arsénico pentavalente en arsénico trivalente, y ello en presencia de las otras sustancias más o menos reductibles que entran en la composición de la materia a tratar. Por tanto es imposible fijar de una vez para siempre la composición de la corriente gaseosa reductora que es necesario usar para hacer selectiva dicha reducción.

3) de vapor de agua, cuya presencia es indispensable, pero cuya proporción puede variar dentro de límites bastante amplios sin influir sobre el resultado de la operación;

4) de ácido clorhídrico que, a la temperatura de la operación, se encuentra en forma de gas, pero que puede ser empleado bien directamente en forma anhidrica, bien en forma de las soluciones acuosas del comercio.

El ácido clorhídrico es consumido y regenerado continuamente a medida que avanza la operación. La pérdida de ácido clorhídrico se reduce a las fugas y eventualmente a las cantidades que pudieran ser fijadas por algunos elementos distintos del arsénico, contenidos en la materia a tratar.

Cada materia tratada exige una dilución y una composición bien determinadas de la mezcla de gases reactivos



(vapor de agua, gases reductores y HCl). En cada caso, se establecerán la dilución y la composición de la mezcla reactiva a utilizar, por los medios corrientemente empleados en el laboratorio para determinar las condiciones del equilibrio de reacción de la reducción del sistema.

Durante la operación, las concentraciones de los distintos gases reactivos podrán ser reguladas midiendo por un método adecuado la intensidad del resplandimiento de arsénico.

La materia a tratar puede ser cargada en el horno de manera continua o discontinua.

La duración del contacto entre la materia a tratar y la corriente gaseosa es relativamente pequeña: se comprueba que, después de un contacto de 6 a 10 minutos a 150°C 200°C con los gases reductores, el arsénico se encuentra movilizado, es decir, llevado a una forma tal que puede ser eliminado fácilmente por distintos procedimientos:

a) Si en este momento se interrumpe la operación y se retira del horno la materia, se comprueba que en muchos casos, y especialmente en presencia de materias insolubles, se puede eliminar el arsénico por medios químicos sencillos como la lixiviación por soluciones débilmente ácidas o débilmente alcalinas, o soluciones orgánicas, mientras que antes del tratamiento en el horno la materia era absolutamente refractaria a todo intento de desarsenicación de esta clase.

b) Si se continua la operación en el horno, el arsénico es arrastrado en la corriente gaseosa en forma de partículas extremadamente pequeñas de anhídrido arsenioso, que se puede considerar como un aerosol, y la operación concluye



5 ye en un tiempo relativamente corto. Si en esta fase se quiere acelerar todavía más la eliminación del arsénico, basta para ello con elevar la temperatura del horno hasta un máximo de 450°C para que el arsénico sea arrastrado por completo en una decena de minutos, Este circunstancia es interesante puesto que permite reducir las dimensiones de los aparatos necesarios para tratar una determinada cantidad de materia.

10 A su salida del horno, la corriente gaseosa se compone de gases permanentes (gases inertes y gases reductores eventualmente en exceso), de vapores (agua y HCl) y de partículas sólidas extremadamente pequeñas. Todo ello puede ser neutralizado y eliminado hacia la atmósfera o las alcantarillas o bien constituir el objeto de tratamientos conocidos para recuperar el anhídrido arsenioso y el ácido clorhídrico para su nuevo empleo en el ciclo de operaciones.

15 Se describe a continuación en detalle la invención con referencia a dos ejemplos de aplicación mostrando en el adjunto dibujo, a título de ejemplo, un modo de ejecución del procedimiento que constituye el objeto de la presente invención.

20 Ejemplo 1.-

La materia tratada es el producto resultante del tueste de una pirita arsenical en un horno de capa turbulenta (fluidización), producto que se indicará a continuación con el vocable residuo. Dicho residuo tiene la composición siguiente:

25

Fe = 57,40 %	SiO ₂ = 5,90 %	Cu = 0,94 %
As = 0,62 %	S = 2,42 %	Sb = 0,02 %
Al = 0,70 %	Pb = 1,13 %	Zn = 2,42 %

30 Es sabido que los contenidos de arsénico de los resi-



duos de piritas salidas del tueste en hornos de capa turbulenta (fluidización, Arbel o Fluo-solid) son a menudo elevados. Por este hecho, tales residuos resultan apreciados tanto para su empleo directo como minerales de hierro como para la valorización de los metales menores que acompañan habitualmente los óxidos de hierro resultantes del tueste de la pirita.

El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención permite la eliminación del arsénico sin actuar sensiblemente sobre los óxidos de hierro y sin provocar la pérdida de los metales menores valorizables.

En el ejemplo elegido, el aparato utilizado es un horno rotatorio de calentamiento directo II. El calentamiento es realizado por la combustión de mazut o de gas en una cámara de combustión I. Se ve en el dibujo, en 3, la llegada regulable del fluido combustible, y en 4 la llegada regulable de aire. El eje del horno tiene una inclinación de $1/8$ con respecto a la horizontal y su velocidad de rotación está prevista de modo que la duración de la permanencia de la materia en el horno es de unos 20 minutos aproximadamente.

El residuo para desarsenicar es cargado de manera continua en la parte superior del horno, mediante la tolva 14 y el distribuidor celular 13 que asegura la homogeneidad y la regulación de la alimentación de la materia para tratar. Después de su paso por el horno, el residuo tratado es descargado por el extremo inferior mediante un dispositivo hermético que impide las entradas de aire; en el ejemplo elegido, se trata de una caja hermética 6 que alimenta, a través de un conalón 7, un plato distribuidor 8 provisto de un respedor 9 que evacua las materias en la cesta 10.

El aislamiento del horno ha sido previsto de modo que en



La mitad superior del horno reúne una temperatura de 180°C cuando la mitad inferior del horno se encuentra a 450°C. Se acelera así la volatilización del arsenico arsenioso formado.

Una corriente gaseosa compuesta, en volumen, es:

5 a) 85 % de gases de combustión (gas inerte y vapor de agua).

b) 8 % de gas de alumbrado (gas reactor) conducido por la tubuladura regulable 1.

10 c) 7 % de HCl gaseoso, conducido por la tubuladura regulable 2 es introducido por la parte inferior del horno y lo recorre en toda su longitud, en contracorriente con el residuo.

15 En su recorrido por el horno, la mezcla gaseosa se encuentra en contacto con la superficie constantemente renovada del residuo y las reacciones progresan rápidamente.

20 Desde su misma introducción en el horno, el residuo de pirita es calentado rápidamente y cuando alcanza la temperatura de 150°C, el arsenico que se encuentra en estado pentavalente en los componentes del residuo, es diluido por la acción combinada de los gases reactivos en un gran volumen de gases inertes, reduciendo al estado de arsenico trivalente sin que prácticamente los óxidos de hierro o de los otros metales presentes resulten afectados. La acción simultánea del ácido clorhídrico y del vapor de agua transforma el 25 arsenico trivalente en cloruro arsenioso, que se hidroliza inmediatamente en anhídrido arsenioso y regenera el ácido clorhídrico. Se ve que en la superficie libre del residuo en el horno se forma una capa de aerosol de color moreno claro, que es arrastrada por la corriente gaseosa.

30



La corriente gaseosa a su salida del horno, atraviesa sucesivamente la cámara fija de evacuación 12 y el condensador 15. Las materias condensadas (HCl, H₂SO₄, As₂O₃), polvos, etc son evacuadas por la tubuladura 16 y los gases permanentes se escapan a la atmosfera por la tubuladura de evacuación 17.

Cuando, durante su avance en el horno, el residuo alcanza la temperatura de 350°-400°C, la salida del arsenico concluye rapidamente.

A su salida del horno, el residuo tiene la composición siguiente:

Fe = 58,60%	SiO ₂ = 6,00%	Cu = 0,95%
As = 0,02%	S = 1,20%	Ca = 0,01%
Al = 0,71%	Pb = 1,12%	Zn = 2,38%

Se observa que la desarsenicación es prácticamente completa. La materia así liberada de su arsénico puede ser tratada sin inconvenientes para la valoración de los metales no ferrosos que contiene y la producción de un óxido de hierro que constituye una materia prima de primera calidad para la siderurgia.

Ejemplo 2.

La materia tratada es un óxido de cobalto tal como se encuentra en el comercio, de un contenido de As. del 0,27%.

En el ejemplo elegido, el aparato que se utiliza consiste en un horno fijo constituido por un tubo horizontal, calentado exteriormente por un enrollamiento que viene a constituir una resistencia eléctrica. En el interior del tubo existe un depósito que contiene el óxido de cobalto para tratar.

Se inicia la operación calentando el horno de tal manera que dentro del tubo existe una temperatura de 200°C.

Una corriente gaseosa compuesta, de volumen, de:



- 78,5 % de gas inerte,
- 16,5 % de vapor de agua,
- 2 % de gas de alumbrado (gas reductor), y
- 3 % de ácido clorhídrico

5 recorre el horno en toda su longitud.

Al cabo de 20 minutos, el óxido de cobalto se encuentra completamente desarsenicado; el arsenico no puede descubrirse ya espectrográficamente.

REIVINDICACIONES

10 1ª.- Procedimiento para eliminar el arsenico de las materias que lo contienen, caracterizado por movilizarse el arsenico contenido en la materia a tratar en cuya composición participa óxido de hierro y/u óxidos de metales no ferrosos, efectuando una reducción de dicha materia por contacto, a temperaturas poco elevadas, con gases reductores, en presencia de agua y de ácido clorhídrico gaseoso.

15 2ª.- Procedimiento para eliminar el arsenico de las materias que lo contienen, según se reivindica en el punto 1, caracterizado por hacerse pasar por la cámara de reacción una corriente de gases inertes, tales como nitrógeno o gases de combustión neutros, para regular por dilución la actividad de la reducción y para crear una corriente gaseosa que arrastre las partículas de anhídrido arsenioso, asegurando de esta manera su separación de la materia tratada.

25 3ª.- Procedimiento para eliminar el arsenico de las materias que lo contienen, según se reivindica en los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que después de movilizarse el arsenico se interrumpe la operación y se retira la materia tratada del horno, con el fin de eliminar

30



de ella el anéxico por los quílicos concilios.

4^a.— PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR EL ARSENICO DE LAS
SALIENTES QUE LO CONTIENEN.

Todo ello tal como se describe en el cuerpo de la
presente memoria, se reivindica en su nota y representa
a título ilustrativo en la adjunta hoja de planos.

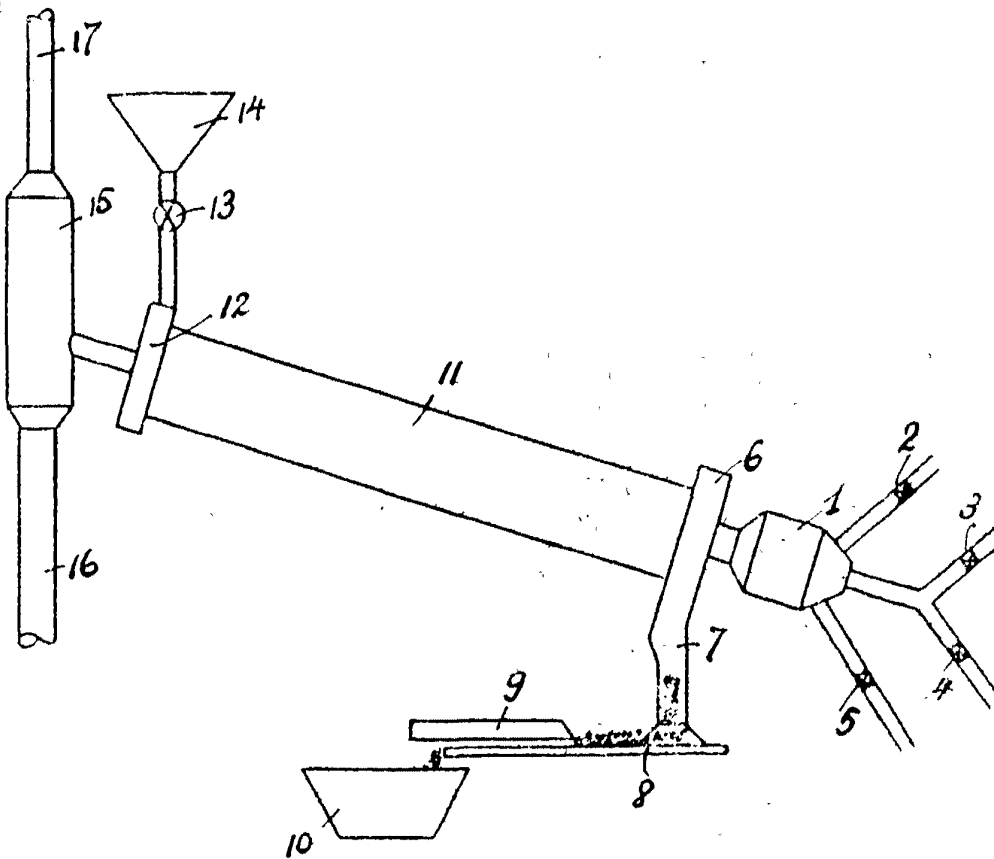
Esta memoria consta de once hojas, foliadas y mecanó-
grafadas a dos espacios por una sola de sus caras.

Madrid, - 6 OCT. 1961

M. Schuck



270986



Madrid, - 6 OCT. 1961

M. Schul

ESCALA VARIABLE.