



277242

277242

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

a favor de:

KLOCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en Köln-Deutz, Deutz-Mülheimer-Strasse 149-155 (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA CALCINACION DE PIRITAS Y/O PRODUCTOS MIXTOS QUE CONTIENEN PIRITAS".

- - - - -

Memoria descriptiva

La presente invención se refiere a un procedimiento para la calcinación de piritas y/o de piritas mixtas, o blendas que contienen pirita, mediante un horno de calcinación de pisos.

5 Durante el funcionamiento corriente de los hornos de calcinación de pisos, la eliminación de los gases de calcinación que contienen oxígeno se verifica desde la parte interior del horno, y en contracorriente con el material, por los pisos superiores del horno. Esto tiene el inconveniente de que el azufre sublimable de las piritas arde en los pisos superiores del horno y crea condiciones  
10 incontrolables de temperatura. Se producen así puntas de temperatura



277242

cuya consecuencia es una incrustación de las soleras superiores, ya que precisamente en esta zona se encuentra el eutéctico  $\text{FeS} - \text{FeS}_2$  de bajo punto de fusión.

15 Para evitar este inconveniente, se realiza muchas veces un cambio de las condiciones de tiro mediante aberturas de aspiración dispuestas en la periferia del horno. La intensificada aspiración de aire exterior en los pisos superiores con fines de enfriamiento que con ello se obtiene tiene el inconveniente de que se reduce de manera indeseable la concentración de los gases de calcinación.

20 La invención se propone resolver el problema de evitar estos inconvenientes y crear un procedimiento para la calcinación de piritas y de materias primas que contienen piritas con el cual no se produzca incrustación alguna de los pisos superiores y se evite toda dilución de los gases de calcinación.

25 Se resuelve este problema conduciendo a los pisos superiores del horno, en los cuales se verifica una disociación de azufre sin oxidación de hierro, una cantidad de oxígeno tan pequeña que se verifica sólo una oxidación parcial del azufre disociado, suficiente para proporcionar el calor necesario para la sublimación del  
30 azufre restante para disociar en estos pisos, así como de los compuestos de arsénico, antimonio y plomo eventualmente presentes. El azufre sublimado es sacado del horno con los gases y puede ser quemado ventajosamente fuera del horno de calcinación de pisos. Esta prolongación del proceso de combustión exotermo fuera del  
35 horno hace que en los pisos superiores pueda mantenerse una temperatura relativamente baja, de modo que no se produce incrustación alguna de dichos pisos. El azufre sublimado eliminado con los gases de los pisos superiores es quemado ventajosamente fuera del horno de calcinación de pisos. Los gases alcanzan a consecuencia  
40 de ello una elevada temperatura, creándose desde el punto de vista térmico condiciones previas favorables para un subsiguiente aprovechamiento del calor sensible, por ejemplo en una caldera de p $\acute{e}$ r

277242



45 dida de calor, para la producción de vapor. Por la combustión ul  
terior fuera del horno del azufre contenido en los gases sacados  
de los pisos superiores se alcanza un aumento de temperatura de  
dichos gases en unos 100% hasta unos 900%. De este modo, aumenta  
el rendimiento de vapor en el subsiguiente aprovechamiento, en una  
caldera de pérdida de calor, del calor contenido en los gases.

50 Para la combustión del azufre, se mezclan convenientemente  
en un colector especial los gases tomados de los pisos superiores,  
quemándose ulteriormente en común en el mismo. La cantidad de oxi  
geno alimentada para la combustión es regulada ventajosamente de  
modo que se alcanza una concentración de gas de más del 15% de  
SO<sub>2</sub> en los gases. El procedimiento según la invención permite por  
55 tanto conseguir una concentración de gas particularmente elevada.

60 En ulterior desarrollo de la invención, la alimentación de  
oxígeno a los distintos pisos superiores se verifica conveniente  
mente, en forma de gases de calcinación que contienen oxígeno, des  
de la parte inferior del horno, y es regulada ventajosamente modi  
ficando las secciones transversales de las toberas de aspiración  
de gas de los distintos pisos superiores. Convenientemente, se as  
pira en el piso en el cual ha concluido la disociación de azufre  
que se verifica en los pisos superiores una parte de los gases de  
calcinación que llegan a dicho piso desde los pisos inferiores  
65 tan grande que las cantidades de gas de calcinación que contienen  
oxígeno que llegan a los pisos superiores no bastan más que para  
provocar, por una parcial combustión del azufre, la sublimación del  
azufre restante disociable en dichos pisos, así como de los compues  
tos de arsénico, de antimonio y de plomo eventualmente presentes.

70 Los gases de los pisos superiores son eliminados, de manera  
conveniente, separadamente de los gases de calcinación que se as  
piran en los pisos inferiores. Este modo de trabajar repercute de  
manera favorable particularmente cuando se emplean materias primas



277242

que contienen arsénico, antimonio y plomo. Como se ha dicho, los  
75 compuestos de arsénico, de antimonio y de plomo llegan a los gases  
que se extraen por los pisos superiores, siendo sublimados en di-  
chos pisos. Si se deriva una parte de los gases de calcinación de  
80 todos o de una parte de los pisos de calcinación inmediatamente  
debajo de los pisos superiores, y precisamente separadamente de  
los gases aspirados de los pisos superiores para su ulterior elab-  
oración, y se devuelve en forma de gas circulante frío al horno,  
esta parte de los gases de calcinación después del aprovechamiento,  
85 en una caldera de pérdida de calor o similares, del calor sensible  
contenido en los gases, dichos gases circulantes están libres de  
compuestos de arsénico, de antimonio y de plomo. Por tanto, el  
producto de calcinación no puede volver a ser cargado con dichos  
compuestos por los gases circulantes en los pisos inferiores del  
horno. Los gases circulantes revelan una concentración inferior a  
90\$ la de los gases derivados de los pisos superiores. A consecuencia  
de su contenido de oxígeno, los gases circulantes no sólo actúan  
activando el entero proceso de calcinación del horno, sino que  
influyen también ventajosamente en la calidad de los residuos  
producidos, en forma de gruesos gránulos o abiertos en forma capi-  
lar, por lo cual ofrecen las mejores condiciones a los procesos  
95 metalúrgicos sucesivos.

Como se ha dicho, el calor sensible de los gases circulantes  
puede ser aprovechado en una caldera de pérdida de calor o similar.  
También el calor sensible de los gases derivados de los pisos  
superiores puede ser aprovechado de esta manera, ofreciendo la  
100 conducción separada de los gases la ventaja de que es posible eje-  
cutar a modo de caldera de alta presión sólo la caldera para los  
gases derivados de los pisos superiores, evitándose toda incrusta-  
ción de los tubos de caldera por polvo exterior, a consecuencia  
de la elevada temperatura que hace posible la combustión del azufre  
105 en dichos gases. El calor sensible del gas circulante libre de



277242

compuestos de arsénico y similares puede ser aprovechado en una caldera de presión de funcionamiento inferior.

Se explica más detalladamente a continuación el procedimiento según la invención con referencia a un ejemplo de ejecución, representado en el dibujo, de una instalación para la ejecución del procedimiento. Por dicha explicación podrán verse ulteriores características de la invención.

La instalación representada en el dibujo comprende un horno de calcinación de pisos provisto de una pluralidad de soleras intermedias 2, que separan uno de otro los distintos pisos del horno. En el horno se encuentra dispuesto, además un árbol central 3 del mecanismo agitador, provisto, en correspondencia de los distintos pisos, de brazos agitadores para el transporte y la remoción del producto durante la rotación del árbol. En el dibujo, por razones de claridad, no se representan más que los brazos agitadores 41 del piso inferior del horno.

El producto es cargado en el piso de secado 4 mediante un dispositivo no representado, siendo conducido por los brazos agitadores hacia una abertura central 5 de dicho piso, por la que cae al piso inferior 6. Este piso está provisto en su periferia de aberturas de salida 7, por las que el producto cae al piso 8. Así, el producto recorre sucesivamente los otros pisos del horno, saliendo por fin del piso inferior por una abertura no representada, en forma de producto calcinado.

El aire necesario para la calcinación de los sulfuros es conducido convenientemente a los pisos por el árbol hueco 3 del agitador y por brazos de remoción ranurados en la parte inferior del horno, subiendo por los distintos pisos y enriqueciéndose así en  $SO_2$ .

En los pisos superiores del horno, que en el ejemplo de realización son los pisos 6 a 9, al emplearse pirita o materias primas que contienen piritas, se verifica en primer lugar la disociación

277242



de un átomo de azufre según la fórmula  $FeS_2 = FeS + S$ , sin que se oxide el hierro. Además, se subliman los compuestos de arsénico, antimonio y plomo eventualmente presentes. El azufre disociado y los compuestos volátiles son eliminados de la manera que se describe más adelante y el resto del producto llega a los pisos inferiores del horno, donde es calcinado por completo con formación de óxido de hierro y dióxido de azufre, eliminándose también los gases de calcinación con el dióxido de azufre que contienen. Los residuos calcinados son enfriados convenientemente en un dispositivo adecuado, con aire frío, después de su salida del horno, conduciéndose a continuación dicho aire al proceso de calcinación.

Como se ha dicho anteriormente, los gases de calcinación que se forman durante el proceso de calcinación de los pisos inferiores, es decir, una mezcla de aire con los menores contenidos de oxígeno correspondientes al proceso de combustión y con dióxido de azufre, suben a través de los distintos pisos. Una parte de estos gases de calcinación es eliminada por las aberturas de salida 13 a 15 previstas en la envoltura del horno en correspondencia de los pisos 10 a 12. Los gases aspirados llegan por las tubuladuras de aspiración a un colector de gas 17. Tanto el colector de gas como las tubuladuras de aspiración están ventajosamente soldados sobre la envoltura del horno y empotrados en obra de albañilería. Ventajosamente, debajo del colector de gas, como se representa esquemáticamente en el dibujo, se encuentra dispuesta una caldera de pérdida de calor 18, u otro elemento similar para el aprovechamiento del calor sensible contenido en los gases aspirados. Para poder cerrar la abertura 19 por la cual los gases son conducidos a la caldera de pérdida de calor, hay, dispuesta en el colector de gas, una campana de cierre 20 que puede subir y bajar y que, en la posición de cierre, se aplica, en correspondencia de la abertura 19, sobre una junta 21 constituida por un canal lleno de arena. Levantando la campana a la posición representada en el dibujo, se abre la abertura 19. Ba

277242



170 jando la campana 20, se cierra el colector de gas, de modo que pue  
den ejecutarse reparaciones ocasionales en la caldera 18 de pérdida  
de calor.

175 Los gases son aspirados de la caldera de vapor mediante un  
ventilador 22 y conducidos, en forma de gases circulantes, al hor  
no y a los distintos pisos del mismo por las tuberías 23 y 24, en  
distribución adecuada para la regulación de la temperatura. Los  
gases circulantes enfriados y devueltos pasan por los distintos pi  
sos del horno de calcinación, provocando de este modo una reducción  
y una uniforme distribución de la temperatura.

180 Como se ha dicho anteriormente, no se extrae por las aberturas  
13 a 15 sino una parte de los gases de calcinación. Una cantidad  
de gases de calcinación correspondiente a la cantidad de aire  
alimentada llega desde el piso 10 a los pisos superiores 6 a 9.  
En correspondencia de dichos pisos, la envoltura del horno esta  
también provista de aberturas 26 a 28 con sus correspondientes tu  
185 buladuras de aspiración 29 a 31. Las secciones transversales de  
las tubuladuras de aspiración 29 a 31 pueden ser reguladas mediante  
adecuados dispositivos 32, de modo que pueden regularse las canti  
dades de gases residuales cada vez extraídas de los distintos pi  
sos 6 a 9. Esta regulación se verifica convenientemente de modo  
190 que desde el piso 9, en el cual concluye la disociación de azufre  
que tiene lugar en los pisos superiores y se continua en la calci  
nación final, se aspira una parte de los gases de calcinación que  
llegan a este piso desde los pisos inferiores tan grande que la  
cantidad de los gases residuales que contienen oxígeno que llega a  
195 los pisos superiores 6 y 8 es sólo suficiente para provocar una  
combustión parcial de azufre, que suministra el calor necesario  
para la sublimación del azufre para disociar en dichos pisos, así  
como de los compuestos de arsénico, antimonio y plomo eventualmen  
te presentes.

277242



200 Los gases extraídos de los pisos superiores 6 a 9, que contie  
nen azufre elemental, así como los compuestos de arsénico, antimonio  
y plomo, llegan por las tubuladuras de aspiración 29 a 31 a un segun  
do colector de gas, el colector de gas de producción 33. Los gases  
que desde el piso 9 llegan al colector de gas contienen además oxíge  
205 no libre, ya que se aspira en este piso también la mayor parte de  
los gases de calcinación que contienen oxígeno y que suben de los pi  
sos inferiores, de modo que en el colector de gas 33 puede verificar  
se una combustión ulterior del azufre elemental contenido en los  
gases de calcinación. La combustión del azufre disociado en los pi  
210 sos superiores 6 a 9 se verifica, pues, en contraposición a los cono  
cidos procedimientos de calcinación, no ya en estos pisos mismos,  
sino, prevalentemente, fuera del horno y en el colector de gas 33.  
Se consigue de este modo la posibilidad de mantener en los pisos su  
periores una temperatura relativamente baja, de forma que en estos  
215 pisos no pueden producirse incrustaciones,

Como se ha descrito con referencia al colector de gas 17, tam  
bién debajo del colector de gas 33 se encuentra dispuesta una calde  
ra de pérdida de calor 34 para el aprovechamiento del calor sensible  
contenido en los gases de calcinación. Esta caldera de pérdida de  
220 calor está prevista ventajosamente a modo de caldera de alta presión.  
A consecuencia de la elevada temperatura de servicio de esta calde  
ra, no pueden producirse concreciones del arsénico contenido en  
los gases de calcinación.

La disposición de la caldera de pérdida de calor debajo del colec  
225 tor de gas 33 ofrece la ventaja de que las partículas sólidas y grue  
sas arrastradas por los gases de calcinación no se depositan en el co  
lector de gas, sino que son conducidas a la caldera, donde se deposi  
tan en las puntas de extracción de polvo de la caldera, de donde pue  
den ser eliminadas de manera sencilla. Después de salir de la caldera  
230 34 de pérdida de calor, los gases de calcinación son conducidos a una

277242



instalación no representada para la obtención de ácido sulfúrico. Para que los gases de calcinación puedan ser conducidos a dicha instalación también sin pasar por la caldera de pérdida de calor, sale del colector de gas 36 una tubería de desviación 35. La co  
235 rrespondiente abertura de salida 36 se encuentra convenientemente en la pared superior del colector de gas, encima de la abertura 38 de comunicación con la caldera 34 de pérdida de calor. Si los gases de calcinación son conducidos por la caldera de pérdida de calor, la abertura 36 se encuentra cerrada por una campana de  
240 cierre 37, susceptible de ser levantada y bajada, que se aplica sobre la abertura 36 con interposición de una junta de arena pre vista en el lado superior de la campana. Si se quiere abrir la abertura 36 para la salida de los gases de calcinación por la tu bería de desviación 35 y cerrar la abertura 38 que conduce a la  
245 caldera 34 de pérdida de calor, se baja la campana 37, mediante la barra 39, hasta su posición inferior representada en el dibujo, es decir que se aplica sobre la abertura 38. Esta abertura es ce rrada luego también con interposición de una junta de canal de arena 40, prevista encima de la abertura.

250 La invención no está ligada al ejemplo de realización represen tado en el dibujo. Particularmente, puede ser ventajoso emplear un horno de calcinación en el cual esté previsto más de un total de 6 pisos para la salida de los gases. También pueden estar pre vistos cada vez más o menos de tres pisos para la salida de gases  
255 que contienen azufre, para su ulterior elaboración, o de gases de calcinación para su circulación. Además, puede ser conveniente conducir el oxígeno a los pisos superiores 6 a 9 no ya con los ga ses residuales de los pisos inferiores, sino por ejemplo separa damente, desde fuera y en la cantidad deseada.

260 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 13 de Mayo de 1961, bajo el número K 43 711 VIa/40a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie



dad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

=====

265 1). Procedimiento para la calcinación de piritas y/o productos mix  
tos que contienen piritas y blendas mediante un horno de calcina  
ción de pisos, caracterizado por el hecho de que a los pisos supe  
270 riores del horno, en los cuales se verifica una disociación de azu  
fre sin oxidación del hierro, se conduce tan poco oxígeno que se  
produce sólo una oxidación parcial de azufre, disociación suficien  
te para suministrar el calor necesario para la sublimación del azu  
fre restante para disociar en dichos pisos, así como los compuestos  
de arsénico, antimonio y plomo eventualmente presentes.

275 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por  
el hecho de que azufre sublimado es quemado fuera del horno de cal  
cinación de pisos.

3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por  
regularse la cantidad de oxígeno alimentada para la combustión de  
modo que se alcanzan en los gases concentraciones de SO<sub>2</sub> de más  
280 del 15%.

4). Procedimiento según una de las reivindicaciones 1) a 3), carac  
terizado por el hecho de que los gases extraídos de los pisos supe  
riores son mezclados en un colector especial de gas y quemados jun  
tos a continuación.

285 5). Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, ca  
racterizado por el hecho de que las cantidades de oxígeno conduci  
das a los distintos pisos superiores, por ejemplo en forma de gases  
de calcinación que contienen oxígeno procedentes de la parte infe  
rior del horno, son reguladas variando las secciones transversales  
290 de las tubuladuras de aspiración de gas de los distintos pisos supe  
riores.

6). Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, ca

277242



295 racterizado por el hecho de que, en el piso en el cual concluye  
la disociación de azufre que se verifica en los pisos superiores,  
se aspira una parte de los gases de calcinación que llegan a él  
de los pisos inferiores tan grande que las cantidades de gases de  
calcinación que contienen oxígeno y que llegan a los pisos superio  
res con respecto al mismo son suficientes sólo para provocar, por  
combustión parcial del azufre, la sublimación del azufre restante  
300 que debe allí disociarse, así como la de compuestos de arsénico,  
antimonio y plomo eventualmente presentes.

7). Procedimiento según una de las reivindicaciones 1) a 6), carac  
terizado por el hecho de que una parte de los gases de calcinación  
305 procedentes de todos o de una parte de los pisos de calcinación  
inferiores con respecto a los pisos superiores son extraídos sepa  
radamente de los gases aspirados, para su ulterior elaboración, de  
los pisos superiores y, después de aprovechar en una caldera de  
pérdida de calor, u otro elemento similar, el calor sensible en  
ella contenido, es devuelta en forma de gas circulante enfriado al  
310 horno, para compensar las puntas de temperatura en la parte infe  
rior del horno.

8). Instalación para la aplicación del procedimiento según una de  
las anteriores reivindicaciones, caracterizada por el hecho de que  
la caldera o calderas de pérdida de calor están dispuestas cada  
315 vez debajo de los correspondientes colectores de gas, de modo que  
el polvo grueso arrastrado por los gases no queda en el colector  
de gas, sino que llega a las puntas de polvo, fácilmente acces  
bles, de la caldera.

9). Instalación para la aplicación del procedimiento según una de  
320 las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por el hecho de que  
los colectores de gas, y respectivamente las tubuladuras de aspira  
ción para la unión del colector de gas y del horno, están soldadas  
sobre la envoltura del horno, y de que tanto las tubuladuras de  
aspiración de gas como el colector están empotrados en obra de  
325 albañilería.

277242



330

10). Instalación para la aplicación del procedimiento según una de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por el hecho de que en el colector de gas están montadas campanas para cerrar el recorrido del gas hacia la caldera, y de que especialmente la campana del colector de gas de producción está prevista de modo que, cuando cierra la caldera, deja simultáneamente libre la abertura hacia una tubería de desviación que conduce en desviación alrededor de la caldera de vapor.

335

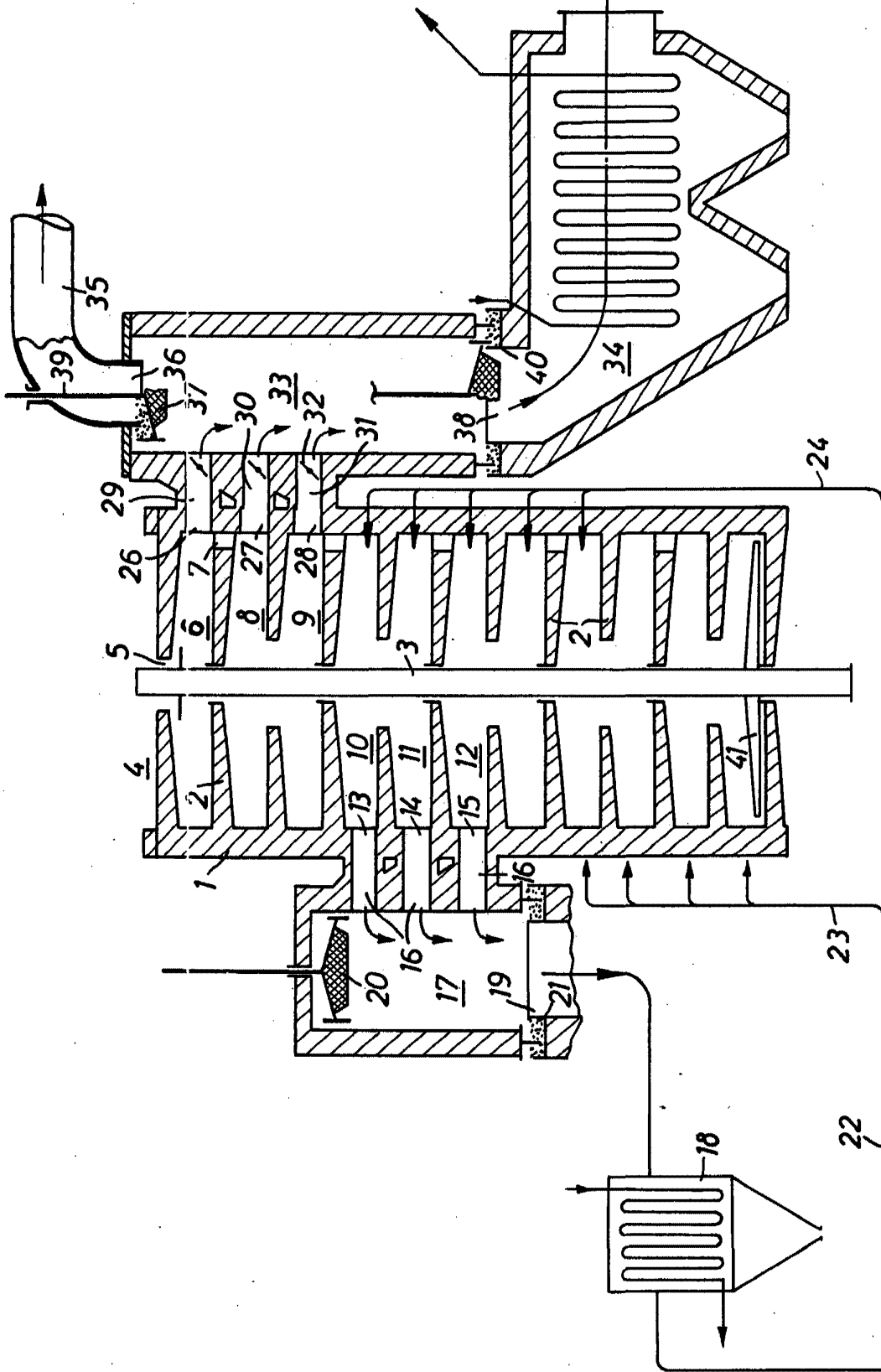
11). PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA CALCINACION DE PIRITAS Y/O PRODUCTOS MIXTOS QUE CONTIENEN PIRITAS.

Esta Memoria consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 11 de Mayo de 1962



217.42



Escala variable

Madrid 11-5-62  
Gaw