



Case F 394

342427

C 22 B 00/00

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACIÓN DE CENIZAS DE PIRITA" a favor de MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en MILAN (Italia), 31, Foro Buonaparte.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- En los últimos años se ha afirmado en escala industrial un procedimiento para la utilización completa de las piritas. Este procedimiento (patente italiana Nº 651.389, de la propia peticionaria) se basa en la tostación de la
5. piritita en lecho fluido con producción de  $H_2SO_4$  y con recuperación de calor en forma de vapor, y se basa también en la elaboración de las cenizas residuales de la tostación hasta obtener un concentrado magnético muy rico en hierro, que se destina a la peletización.
10. El valor, para la metalúrgica, de las pellas de



342427

óxido de hierro es muy grande cuando el contenido de hierro de dichas pellas es elevado y cuando no están presentes en ellas metales no ferrosos, como por ejemplo cobre, zinc y plomo, en cantidades superiores a 100-200 partes por millón.

5. En el caso de que se disponga de piritas o pirotinas que contengan concentraciones demasiado altas de metales no ferrosos, estos metales se vuelven a hallar en la práctica todavía en las cenizas y por lo tanto deben eliminarse para que sea posible utilizar dichas cenizas en la metalúrgia.

10. En el pasado se han establecido métodos basados en la transformación de los metales no ferrosos en cloruros o sulfatos y en la lixiviación de dichas sales con una solución ácida, operación a la que sigue la recuperación de los metales por medio de un tratamiento de tipo hidrometalúrgico.

15. Sin embargo, con relación a dichos procedimientos debe señalarse que solo resultan convenientes cuando existen grandes cantidades de metales valiosos, a causa del elevado coste de las instalaciones y, sobre todo, de los gastos de operación extremadamente elevados, en relación también con el grave problema de la corrosión.

20. En la literatura reciente se da también noticia de trabajos experimentales relativos a la eliminación de los metales no ferrosos por medio de la volatilización de los cloruros de dichos metales a temperaturas elevadas. La transformación de los óxidos metálicos en cloruros puede efectuarse

25.



342427

utilizando a la vez cloro (apropiadamente diluido con aire u oxígeno) y cloruro cálcico o cloruro magnésico.

- Entre los diversos métodos para realizar dicho tipo de purificación de las cenizas de pirita, parece haber dado gran resultado un método que se basa en el tratamiento de los óxidos de hierro, ya aglomerados en pellas, con cloro o cloruro alcalinotérreos, en hornos de cuba. El principal inconveniente de dicho procedimiento reside en el hecho de que, para obtener buenos resultados desde el punto de vista de la purificación de los metales no ferrosos y de la producción de pellas que tengan resistencia mecánica suficiente y que estén además completamente desulfuradas, es necesario proceder a la cocción clorante de las pellas en unidades industriales de poca capacidad.
- 5.
- 10.
15. Asimismo, dado que para la cocción de las pellas se utiliza fuel-oil (por lo general inyectado directamente en el horno de cuba), la eliminación de los metales no ferrosos resulta muy difícil por causa de la hidrólisis de los cloruros, en particular de los cloruros de cobre y de zinc.
20. En este aspecto, los procedimientos de purificación por medio de la volatilización de los cloruros no ferrosos, que se basan en el uso de reactores de lecho flúido, aparecen ciertamente más interesantes.
25. Resulta sin embargo una realidad que es muy difícil purificar satisfactoriamente, según la práctica conocida, las



342427

cenizas de pirita impurificadas con metales no ferrosos si se actua en lechos flúidos con alimentaciones de cargas contínuas. Además, si se quiere mantener la temperatura de la reacción al nivel necesario para obtener condiciones cinéticas satisfactorias, es preciso hacer uso de combustibles que, cuando contienen hidrógeno, dan lugar a los inconvenientes mencionados antes y, cuando están constituidos por coke, originan costes excesivos.

Por estos motivos no se ha producido hasta ahora ninguna afirmación industrial de los procedimientos para purificar las cenizas de piritas a base del empleo de reactores de lecho flúido.

Ahora se ha descubierto que es posible realizar la purificación de las cenizas de pirita eliminando los metales no ferrosos tales como Cu, Zn, Pb, Au, Ag, Ni, Co, Cd y Mn, actuando apropiadamente con una instalación basada en la sucesión de varios lechos flúidos, en la que se desarrollan etapas particulares del procedimiento.

El procedimiento que constituye el objeto de este invento permite, por otra parte, obtener cenizas a base de óxido de hierro y carentes prácticamente de impurezas metálicas no ferrosas, que son indeseables en la siderurgia; y, por otra parte, recuperar los cloruros de los metales no ferrosos mencionados antes, que pueden ser transformados en metales o en óxidos o sales de gran valor comercial, lo que



= 5 =

342427

contribuye a la economía general del procedimiento.

Cabe añadir que este procedimiento implica la utilización, como combustible, de gas natural o de productos petrolíferos de poco valor, dado que, como se describe a continuación, la presencia de los productos de combustión y de los gases que contienen cloro no es nunca contemporánea.

El procedimiento conforme a este invento para tratar las cenizas de pirita se ilustra esquemáticamente en la Figura 1 de los dibujos adjuntos.

10. Consta de las operaciones siguientes:
- I = Calentamiento y reducción de las cenizas de pirita A en lecho flúido, con inyección directa de combustible C y de aire B; los gases calientes F se envían a la recuperación de calor;
  - 15. II = Primera etapa de cloración en lecho flúido, en la que se produce también la reoxidación de las cenizas procedentes de I;
  - III = Segunda etapa de cloración en lecho flúido de las cenizas procedentes de II, por medio de cloro D y de aire B;
  - 20. las cenizas purificadas E pasan a los tratamientos ulteriores;
  - IV = Lavado de los gases G con solución acuosa, para eliminar los cloruros de los metales no ferrosos; la solución de los cloruros H pasa a la recuperación de metales;
  - 25. los gases de escape<sup>K</sup> se descargan a la atmósfera,



342427

Las cenizas de pirita que han de purificarse, y que si se quiere pueden tomarse directamente a temperatura elevada de un horno de tostación de pirita, se envían a la etapa I, donde se las calienta y somete a una reducción más o menos intensa a magnetita, por medio de la inyección directa de combustible y de aire en el mismo lecho flúido de reducción. Es evidente que la cantidad de combustible que ha de emplearse será mayor cuando se disponga de cenizas frías y húmedas, dado que la reducción se produce a temperatura no inferior a 600°C.

Las cenizas reducidas en I, que contienen una pequeña cantidad de negro de humo, se transfieren continuamente a la etapa II, donde son fluidificadas por un gas, procedente de III, que contiene una concentración no muy intensa de cloro y un exceso de aire. La reoxidación de las cenizas y la combustión del negro de humo se desarrollan entonces con desprendimiento de una cantidad de calor que, en función del grado de reducción alcanzado en I, eleva más o menos intensamente la temperatura del lecho reaccional. Es posible así alcanzar en esta etapa temperaturas con las que, aún con concentraciones de cloro bajas, se pueden clorar los metales no ferrosos contenidos en las cenizas. Por lo tanto, es ventajoso enviar a la descarga un gas que contenga los valores de cloruro metálico y que presente un contenido muy escaso de cloro libre.

Las cenizas parcialmente purificadas en II se descargan continuamente a la segunda etapa de cloración (etapa



342427

- III). Aquí las cenizas, todavía a temperatura muy elevada, se fluidifican con una mezcla de cloro y aire, en la que el cloro se halla en la concentración máxima. Resulta así posible, a pesar del escaso contenido residual de metales no ferrosos en las cenizas, purificar éstas todavía más de manera satisfactoria. Mientras los gases descargados de III van pasando a II, las cenizas residuales pueden someterse a enfriamiento, para enviarlas luego a la pelotización. Si el contenido de hierro de las cenizas no fuera suficientemente alto para permitir la obtención de pellas o de escoria de alta calidad, pueden someterse dichas cenizas a una reducción magnetizante (si se desea, en un reactor de lecho flúido) y luego a un enriquecimiento magnético precedente a la etapa de la aglomeración final.
5. Si estas cenizas contuvieran excesiva cantidad de arsénico, la eliminación de este elemento puede efectuarse durante la etapa de la reducción magnetizante que sigue al tratamiento de cloración que aquí se ha descrito.
10. La temperatura a que se efectúa la purificación clorante de las cenizas está comprendida entre 650 y 960°C y depende a la vez del contenido de impurezas y del tipo de pirita, así como del grado de distribución de los metales no ferrosos en las cenizas, que determina la cinética de la cloración. En consecuencia, también la temperatura que debe alcanzarse en la etapa I y el grado de reducción a que deben
- 15.
- 20.
- 25.



342427

llevarse las cenizas en esta etapa dependen de las características de la pírita. A título de indicación, puede afirmarse que hasta precalentar a 600-700°C y reducir las cenizas en el 50-80% respecto a la conversión total de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

5. Más generalmente, el calentamiento previo se efectúa llevando las cenizas hasta temperaturas comprendidas entre 600 y 850°C, mientras que la reducción se efectúa en una medida comprendida entre 20 y 100% respecto a la conversión total de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Es evidente que tanto el calentamiento previo como la reducción serán más o menos intensos según las dimensiones de la instalación, a consecuencia de la mayor o menor pérdida de calor.
- 10.

- Una de las características importantes de este procedimiento consiste en que el calor suministrado en II procede de la oxidación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de la combustión del negro de humo. Esto permite conseguir la cloración en condiciones en las que solo el cloruro de hierro vuelve a transformarse en óxido, mientras que los cloruros de los metales no ferrosos se mantienen tal cual son y se volatilizan junto con el gas de descarga.
- 15.
- 20.

- De este modo es posible usar, para la realización práctica de este procedimiento, cantidades de cloro equivalentes a 105-120% de la cantidad estequiométrica respecto a la conversión de los metales no ferrosos en cloruros y, además, utilizar el propio cloro diluido en aire en concentración relativamente baja (inferior al 20%). La cloración en dos
- 25.



342427

- etapas permite asimismo, como se ha dicho, utilizar plenamente el cloro, por una parte, y, por otra parte, descargar de la etapa III cenizas completamente purificadas, aún después de tiempos de reacción no muy prolongados (del orden del  $\frac{1}{2}$  a 2 horas en total). Además, puede precalentarse el aire que se alimenta en la etapa III (si se quiere, por cambio térmico con los gases de descarga de I y con las cenizas calientes purificadas). De este modo, el equilibrio térmico del procedimiento resulta todavía más favorable y la diferencia de temperatura entre II y III es mucho menor, con la consecuencia de condiciones cinéticas más favorables para la cloración final. Las operaciones de las etapas II y III pueden efectuarse en una etapa conjunta si en las cenizas son presentes sólo pequeñas cantidades (concentraciones) de metales no ferrosos de eliminar.
15. La Fig. 2 de los dibujos adjuntos muestra el esquema de una posible realización del procedimiento según este invento.
- La ceniza A, descargada a 500°C de un horno de tostación de pirita, se alimenta por la al reactor de lecho fluido I, donde se producen el calentamiento previo y la reducción.
20. Al lecho de dicho reactor se envía fuel-oil C por lc, mientras que la fluidificación se obtiene enviando por lb aire B en cantidad que sea suficiente para la combustión completa del aceite, convirtiéndolo en H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, y por consiguiente en condiciones tales que se forme un gas reductor a base de CO y H<sub>2</sub>.
25. Después de la separación del polvo en I', los gases



342427

5. F pueden ser introducidos en el horno de tostación de pirita, para utilizar su poder calorífico residual y el calor sensible. Las cenizas reducidas y precalentadas que salen de I y I' alimentan, por 2a, la capa clorante II que forma parte del reactor de lecho flúido en dos etapas.

10. Al fondo de la capa inferior III de dicho reactor se envía aire B (si se quiere, precalentado) por 3b y cloro D por 3d. En la capa II del reactor se produce prevalentemente la oxidación exotérmica a hematita de las cenizas reducidas y se inicia la transformación de los óxidos de metal no ferroso en cloruros, la cual se completa en la etapa III.

15. Los cloruros metálicos salen con los gases G en forma de vapor. Los gases G, después de la separación del polvo en II', se envían a IV, donde los cloruros de metal se eliminan por vía húmeda. La solución acuosa de cloruros H se somete a tratamiento hidrometalúrgico para la recuperación de los metales no ferrosos. Los gases de escape K se descargan a la atmósfera.

20. Las cenizas de pirita E, purificadas del Cu, Zn, Pb y los otros metales no ferrosos, se descargan de II' y de III por 3a y quedan disponibles para los tratamientos consecutivos (reducción magnetizante, eliminación del arsénico, recuperación del calor, etc.).

25. El invento se ilustra ahora por medio de algunos ejemplos, que tienen sentido indicativo y no limitativo.



# 342427

## EJEMPLO 1

- A un reactor de lecho fluidificado, precalentador y reductor, se alimentan 1000 kg/h de cenizas descargadas a 500°C de un horno de tostación de pirita y que tiene la composición siguiente: Fe total = 66%, S total = 1,5%, Cu = 0,2%, Zn = 0,7%, As = 0,01%, Ag = 18 g/t y Au = 2,3 g/t. Por el fondo de dicho reactor se introducen 80 metros cúbicos normales de aire por hora, en tanto que se inyectan en el lecho fluido 16 kg/h de fuel-oil Bunker C.
- 5.
10.           Precalentando las cenizas a 700°C, se obtiene una transformación del 50% de hematita a magnetita.
- Se alimentan continuamente dichas cenizas a un reactor de lecho fluidificado en dos etapas o fases, de las que la superior está a 830°C y la inferior a 740°C. Por el fondo de dicho reactor se introducen 11,5 kg/hora de cloro (la cantidad estequiométrica respecto a los metales no ferrosos es de 9,8 kg/hora) y 95 metros cúbicos normales de aire por hora. El
- 15.
- 20.
- Cu, el Zn, el Ag y el Au se volatilizan con gran rendimiento y son eliminados de los gases de escape en una torre lavadora de circulación continua, en forma de solución acuosa (molecular o coloidal) de cloruros. Sometiendo dichas soluciones a tratamiento hidrometalúrgico, se recuperan: 1,6 kg/h de Cu, en forma de cemento de Cu; 5,5 kg/h de Zn, en forma de óxido de Zn calcinado; 1,7 g/h de Au, en forma de cemento de Cu;



342427

- 13 g/h de Ag, en forma de esponja de Ag. De la cloración se obtienen 970 kg/h de cenizas de hematita purificadas, que contienen 66,5% de Fe, 0,02% de Cu y 0,02% de Zn y que se envían a las operaciones subsiguientes de refrigeración, con recuperación de 220 kg/h de vapor a 30 atmósferas y 300°C, y a la peletización.
- 5.

#### EJEMPLO 2

- A un reactor precalentador y reductor de dos fases se alimentan 1000 kg/h de cenizas frías de piritita, de la composición siguiente: Fe = 57,2%, Cu = 0,9%, Zn = 2,6%, Pb = 1,5%, As = 0,6%, Ag = 34 g/t y Au = 1,7 g/t. La fase inferior de dicho reactor se alimenta con 180 metros cúbicos normales de aire por hora y 33 kg/h de fuel-oil Bunker C. Se precalientan las cenizas a 700°C, con lo que se logra una transformación del 95% de la hematita en magnetita. Se introducen otros 20 m<sup>3</sup> n/h de aire en la capa superior y los gases salen de ésta a unos 300°C. Las cenizas que salen a 700°C alimentan continuamente un reactor de lecho fluido en dos fases, cuya fase superior está a 930°C mientras que la inferior está a 320°C. En el fondo de dicho reactor se introducen 48 kg/h de cloro (la cantidad estequiométrica es de 43,5 kg/h respecto a los metales no ferrosos) y 100 m<sup>3</sup> n/h de aire. El Cu, el Zn, el Pb, el Ag y el Au se volatilizan con gran rendi-
- 10.
- 15.
- 20.



342427

- miento y se condensan en forma de solución ácidoacuosa de cloruros. Se someten estas soluciones a tratamiento hidrometalúrgico y se recuperan: 8 kg/h de Cu, en forma de cemento; 1 g/h de Au, en forma de cemento de Cu; 23 kg/h de Zn, en
5. forma de ZnO calcinado; 11 kg/h de Pb, en forma de cemento; y 24 g/h de Ag en forma de cemento de Pb. Las cenizas calientes y purificadas se envían a la operación siguiente de reducción magnetizante y eliminación del arsénico, a la refrigeración y al enriquecimiento magnético. Al final, se obtienen
10. 770 kg/h de concentrado magnético, que contiene 67% de Fe, 0,018% de Cu, 0,022% de Zn, 0,031% de Pb y 0,012% de As.



342427

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 19.636 del 30 de Junio de 1966.

5. 1. Un procedimiento para la purificación de cenizas de pirita y de pirotina (pirotita), utilizable en metalurgia, con eliminación de los metales no ferrosos, tales como cobre, zinc, plomo, oro, plata, níquel, cadmio, cobalto y manganeso, y recuperación de dichos metales, caracterizado por la siguiente serie de operaciones:
  10. a) calentamiento y reducción, total o parcial, a magnetita de las cenizas, por medio de un combustible carbonácea y de aire, a temperaturas de 600 a 850° C;
  15. b) cloración con cloro y aire, en ausencia de agua y a 650-950°C, de las cenizas calientes producidas en a) en un reactor de lecho fluido constituido por dos fases



342427

a lo menos, en el que el gas clorante circula en contracorriente respecto a las cenizas;

c) eliminación por vía húmeda de los vapores de cloruro metálico, con obtención de soluciones acuosas aptas para recuperar los metales por procedimientos hidrometalúrgicos convencionales.

5. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la etapa a) el precalentamiento y la reducción se efectúan en un horno de lecho flúido, utilizando aire y un combustible a base de hidrocarburos, el cual se inyecta directamente en el reactor.
10. 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la etapa a) la reducción se efectúa utilizando un gas reductor procedente de una fuente externa.
15. 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la etapa a) las cenizas se reducen hasta un grado de reducción comprendido entre 20 y 100% respecto a la reducción total de hematita o magnetita.
20. 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la etapa b) la cloración se efectúa en un reactor que está constituido por dos, a lo menos, fases consecutivas de lecho fluidificado y en que la fase



342427

inferior se alimenta con una mezcla de cloro y aire (siendo la proporción de cloro de la mezcla de 1 a 20% en volumen), mientras que la fase superior se alimenta con cenizas calientes reducidas.

5. 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la etapa b) el cloro, en el lecho clorante inferior, se genera directamente por descomposición de un cloruro de un metal apropiado (por ejemplo, un cloruro de un metal alcalinotérreo).
10. 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la etapa b) la cantidad total de cloro introducida en el reactor de cloración corresponde a la cantidad estequiométrica necesaria para la formación de los cloruros no ferrosos, con un exceso de 5 a 20%.
15. 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la etapa b) el aire enviado al horno de cloración se precalienta por cambio directo de calor con las cenizas calientes que salen del reactor de cloración.
20. 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la etapa c) los gases descargados del reactor de cloración se envían a una torre para la eliminación de los cloruros con circulación de solución acuosa de dichos cloruros.

= 17 =



342427

10. Un procedimiento para la purificación de cenizas de pirita.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a. 28 de Junio de 1967

p.a.

RAIWE ISEB

FRANCISCO J. RODRIGUEZ

342427

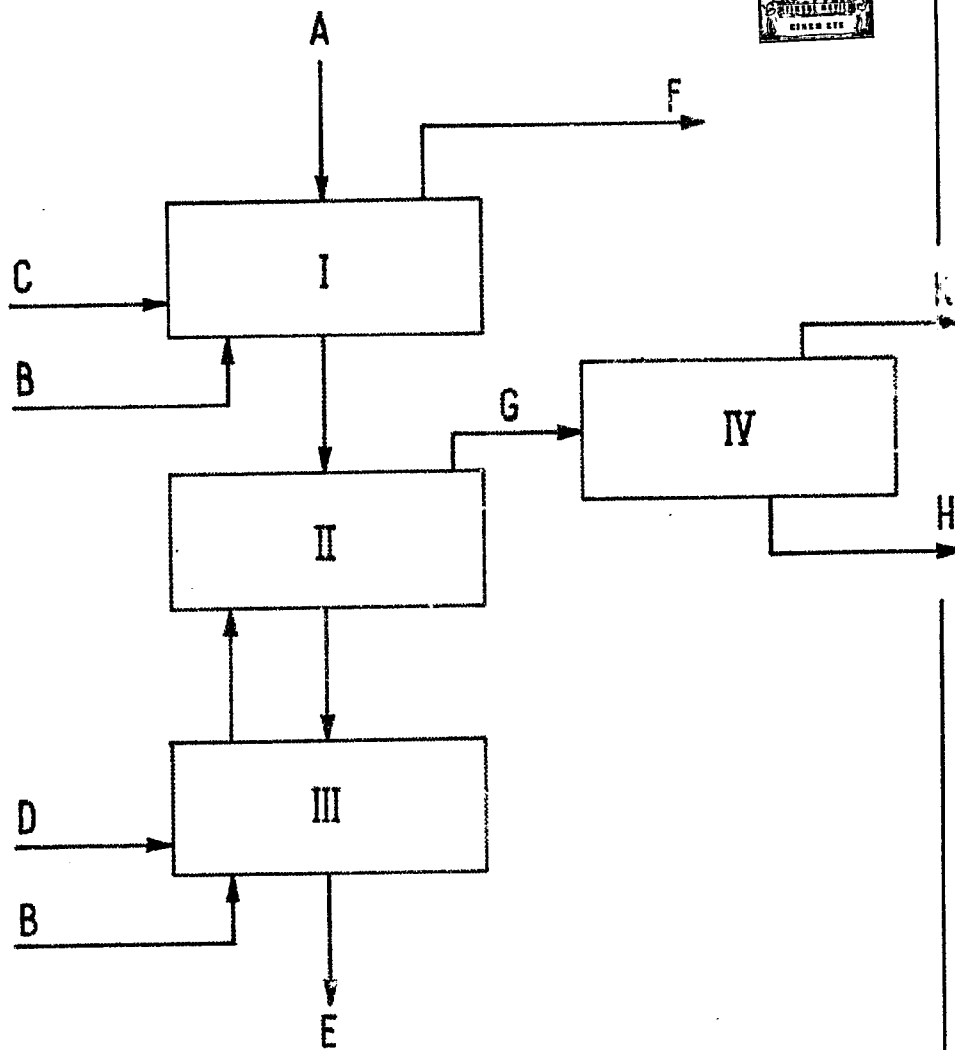


FIG. 1

Madrid, a 28 Junio 1967

Jaime Isern

P.P. *[Signature]*

Excmo. Sr. D. JOSE RODRIGUEZ

342427

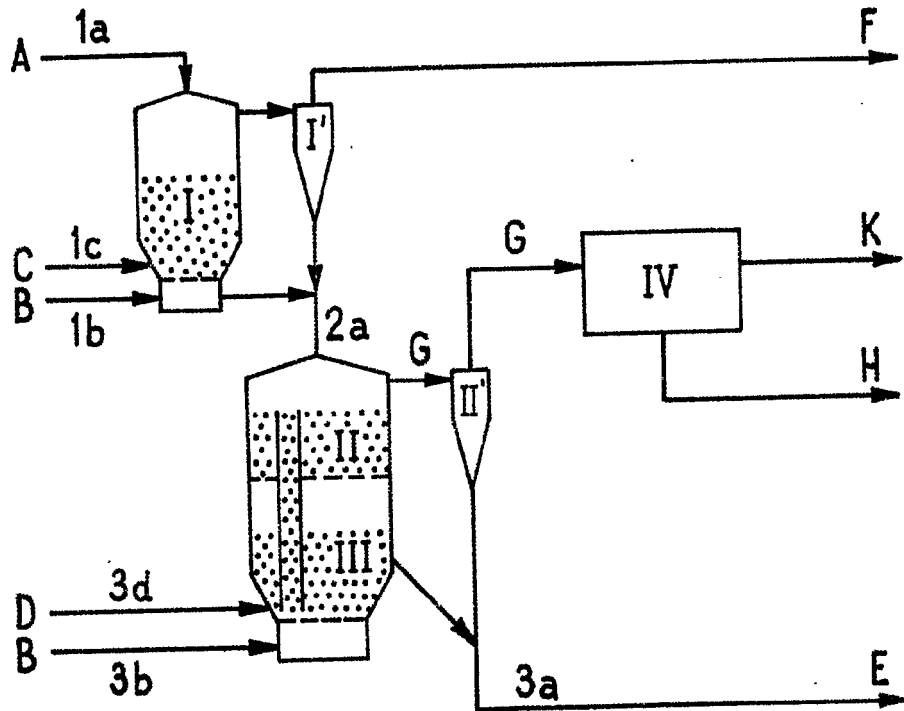


FIG. 2

Madrid, a 28 Junio 1967  
p.p. Jaime Isern