

346297

20



Cas F.396

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER EL ARSENICO DE MINERALES DE HIERRO Y DE CENIZAS DE PIRITA", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., domiciliada en MILANO (Italia), Largo G. Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Como se sabe, algunos minerales de hierro contienen As, en general en forma de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), farmacosiderita ($3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$), ferrosimplesita ($3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$), etc. El arsénico es también

5. un componente bastante común de las piritas, en las que generalmente aparece en forma de arsenopirita o mispíquel (FeAsS).

En tiempos recientes, la pirita ha ido asumiendo un papel cada vez más importante como materia prima para la industria del hierro y el acero, además del papel tradicional de materia prima para el ácido sulfúrico. Para el uso

10.

**POOR
QUALITY**

20 OCT



346297

en la metalúrgica del hierro y del acero, las cenizas de pirita deben tener un contenido bajo de impurezas, entre las cuales resulta particularmente indeseable el arsénico.

5. La aplicación de la técnica del lecho fluidificado a la tostación de pirita ha conducido, como consecuencia, a la obtención de cenizas que contienen no menos del 90% del arsénico originalmente presente en la pirita, a causa de las temperaturas de trabajo más altas y el contacto más intenso entre los gases y la materia sólida, respecto a los
10. hornos convencionales de hogares múltiples. El arsénico presente en las cenizas procedentes de la tostación en lecho fluidificado aparece prevalentemente en forma de arseniato de hierro.
15. Se han propuesto hasta ahora muchas soluciones para extraer el arsénico tanto de la pirita como de las cenizas de pirita y, más generalmente, de cualquier mineral ferroso que contenga arsénico.
20. Algunas propuestas atañen a los métodos para tostar las piritas arsenicales y se basan en el principio de limitar la proporción de aire/pirita hasta por debajo de la correspondiente a la oxidación completa de la pirita; en estas condiciones, el arsénico se eliminaría en forma de As_2O_3 o aún de As_2S_3 , ambos volátiles. Dado que con estos procedi-
25. mientos la eficacia de la extracción de arsénico aumenta



346297

a medida que descendiendo la presión parcial de oxígeno en los gases de contacto, esto origina problemas respecto a la desulfurización del mineral, y de ahí la necesidad de efectuar la tostación en múltiples etapas, con inevitables dificultades

5. en la regulación y la conducción.

Otra posibilidad de intervenir durante la tostación de la pirita consiste en agregar aditivos (óxidos, hidróxidos y diversas sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos) capaces de formar los respectivos arseniatos, solubles en agua o en soluciones ácidas diluidas. Sin embargo, la eficacia de dichos aditivos, en la etapa de tostación, está limitada por la formación concomitante de los correspondientes sulfatos, que, además de representar una pérdida de azufre, son casi completamente inactivos desde el

10.

15. punto de vista de la fijación del arsénico.

Según otros procedimientos, se usan los mismos aditivos para las cenizas de pirita. Uno de estos procedimientos se refiere a agregar los aditivos a la ceniza de

20. pirita en medio oxidante, a temperaturas de 500 a 900°C, seguido por lixiviación con soluciones ácidas o salinas que disuelven el arseniato formado. Esta clase de procedimiento, sin embargo, únicamente puede aplicarse a cenizas que tengan gran contenido de Fe, las cuales no necesitan ningún ulterior

25. enriquecimiento de hierro.

346297



En todo caso, las cenizas así purificadas son muy húmedas y deben secarse parcialmente para la peletización, lo cual implica consumo de calor.

5. Otro procedimiento, también basado en el uso de aditivos extractores de arsénico, consiste en efectuar, en un horno giratorio, la reducción de mineral de hierro en presencia de óxido cálcico o carbonato cálcico. El compuesto arsenical formado puede separarse por vía magnética, seca o húmeda.
10. Una mejora de este procedimiento consiste en efectuar el enriquecimiento por vía magnética seca y luego moler superficialmente el concentrado obtenido, a continuación de lo cual se eliminan por ventilación en una corriente de aire las fracciones más finas, que son muy ricas en arsénico; dichas fracciones pueden desecharse, dado que contienen únicamente
15. una pequeña parte de hierro. Este procedimiento, sin embargo, solo puede aplicarse a minerales de grano grosero.

- Como la cantidad de arsénico que queda en el concentrado magnético es función del contenido de As en el mineral
20. de partida, en ciertos casos no resulta posible llegar, procediendo según los métodos conocidos, a los valores de As que son permisibles en la metalurgia del hierro y del acero; este resultado solo puede lograrse si antes de efectuar las etapas de "reducción y enriquecimiento" se elimina la mayor cantidad
 25. posible del arsénico.

- 5 -
346297



Ahora se ha descubierto que añadiendo cal o caliza al mineral (o la ceniza) arsenical y sometiendo dicha mezcla a calentamiento en una atmósfera oxidante, se produce una sorprendente migración del arsénico hacia las fracciones granulométricas más finas; y que el arsénico que se ha concentrado espontáneamente en las fracciones más finas es soluble de modo rápido y completo en soluciones ácidas diluidas.

En otras palabras, se ha descubierto que, mientras desde el punto de vista cuantitativo el calentamiento en presencia de cal no produce variación ninguna en el contenido total inicial de arsénico, por otra parte causa una distribución diferente del arsénico en las diversas clases granulométricas.

En esta circunstancia se basa el procedimiento que constituye la finalidad de este invento y que consiste en las etapas siguientes, las cuales están representadas diagramáticamente en la única figura del dibujo que se acompaña:

En cuyo dibujo las referencias significan:

1. Combustible
2. Mineral de hierro o cenizas de pirita
3. Aditivo
4. Calcinación (800°-1000°C) y separación
5. Fracción grosera



346297

6. Fracción fina
 7. Reducción magnetizante
 8. Lixiviación con ácido
 9. Enriquecimiento magnético
 5. 10. Filtración
 11. Concentrado magnético
 12. Sólido húmedo
 13. Arsenical estéril
 14. Producto desarsenificado (va a la peletización)
 15. Solución arsenical
10. (1) Se somete el mineral (esta expresión se usa aquí para comprender también las cenizas de pirita) a calentamiento en presencia del aditivo (CaO o CaCO_3). De esta manera, una porción considerable del arsénico se concentra en las fracciones granulométricas más finas. El calentamiento se efectúa por combustión con aire de un combustible (sólido, líquido o gaseoso); la operación, que puede realizarse en un horno giratorio, en un horno de lecho fluidificado, etc., se lleva a cabo a temperaturas de 800 a 1000°C, y de preferencia de 850 a 950°C. Se emplea una cantidad de aditivo igual a 0,5-5% en peso de Ca respecto al mineral.

20 OCT.



346297

- Un modo preferido para efectuar esta operación es calentar la mezcla de mineral (o de ceniza de pirita) y cal o piedra caliza en un lecho fluidificado, mientras se ajusta la rapidez de la corriente gaseosa de modo que solo sean arrastradas por ella las fracciones finas y por consiguiente éstas resulten fácilmente separables por la práctica conocida (separación seca o húmeda).
- 5.
- (2) Al mismo tiempo que la primera etapa (1) o a continuación de ella, se divide el producto en dos fracciones granulométricas, designadas como "fracción grosera" y "fracción fina". Si la primera etapa (1) se efectúa en lecho fluidificado, dichas fracciones corresponden respectivamente, al "producto del lecho" y al "producto del ciclón".
- 10.
- 15.
- (3) Se somete la "fracción grosera" a reducción magnetizante y a continuación a enriquecimiento magnético, que se efectúa totalmente o en parte por la vía seca.
- (4) Se lixivia la "fracción fina" con una solución acuosa de un ácido mineral fuerte que tenga una concentración
- 20.

20 OCT.



346297

de 1 a 5%, por un período de tiempo de 15 a 30 minutos y a la temperatura ambiente. Al final, se filtra la suspensión y se desecha el líquido obtenido.

5. (5) El concentrado magnético obtenido de la tercera etapa (3) y la materia sólida húmeda obtenida de la cuarta etapa (4) se mezclan entre sí y constituyen el producto exento de arsénico (As = menos de 0,03%), que tiene gran contenido de hierro (superior al 60%) y escaso contenido de agua (10 a 15%); del producto pueden obtenerse directamente pellas para ser utilizadas en la industria del hierro y del acero.
- 10.

- La separación del producto en dos fracciones granulométricas se efectúa con un índice granulométrico de 0,15 a 0,04 mm y, más corrientemente, de 0,125 a 0,062 mm. La selección en dicho intervalo del índice granulométrico de separación debe satisfacer dos requisitos, a saber: por una parte, la fracción más fina debe contener la mayor parte del arsénico original en una forma que sea soluble en los ácidos diluidos; y, por otra parte, deben obtenerse cantidades de hierro y de humedad tales que la mezcla de los dos productos según la quinta etapa (5) de un producto global con un contenido medio de Fe superior al 60% y de H_2O inferior al 15%.
- 15.
- 20.

25. Las ventajas de este invento son fundamentalmente las siguientes:



346297

- una parte considerable del mineral tratado no se somete a las operaciones de reducción y enriquecimiento magnético, con las respectivas ventajas económicas;
- 5. - el enriquecimiento magnético se realiza sobre un material ya desprovisto de las fracciones más finas, con la consiguiente simplificación de la tecnología respectiva;
- 10. - el enriquecimiento magnético efectuado sobre un material ya considerablemente empobrecido en As mejora los resultados obtenibles empleando determinada técnica por lo que atañe a la cantidad de As residual retenido por el concentrado;
- 15. - el tratamiento de lixiviación, aunque implica la disolución del 98 al 100% del As, no causa ninguna solubilización apreciable del hierro, y de ahí que la recuperación de Fe alcance en esencia al 100%. Esto permite obtener rendimientos de Fe total superiores a los obtenidos cuando todo el mineral tratado se somete a enriquecimiento magnético;
- 20. - la gran solubilidad del As contenido en las fracciones finas procedentes del tratamiento térmico con cal permite usar una proporción muy baja de sólido/líquido de lixiviación, con una intervención correspondientemente
- 25.



346297

modesta de dispositivos para esta etapa del procedimiento.

5. El invento tal como se ha expuesto en lo que precede se ilustra con los ejemplos de trabajo que siguen, los cuales deben entenderse meramente como demostraciones, sin limitación.

Los porcentajes indicados en los ejemplos se entienden en peso.

10.

E J E M P L O 1

15. Se utilizan 1000 kg de cenizas de piritita que contienen 54,1% de Fe total y 0,71% de As. Aunque este último está distribuido casi uniformemente en las diversas clases granulométricas, el contenido de Fe aumenta con el aumento de la finura y alcanza el máximo en las fracciones más finas, como consecuencia del conocido fenómeno de decrepitación que ha experimentado la piritita de partida en el curso de la tostación. Se tiene, por lo tanto:

20.

Granulometría	mm	+0.21	+0.125	+0.088	+0.062	-0.062
peso	%	14.3	23.1	18.2	24.4	20.0
As	%	1.02	0.71	0.52	0.63	0.77
Fe	%	42.3	44.2	49.7	65.3	64.6

25.

La distribución del arsénico por encima y por



346297 20 OCT.

debajo de la dimensión de 0,088 mm es, respectivamente, de 56,7% y 43,3%; estos valores son muy cercanos a los correspondientes porcentajes granulométricos (55,6% y 44,4%, respectivamente). La ceniza antes mencionada se descarga

5. a unos 500°C de un horno de tostación a un horno de lecho fluidificado al que se alimenta óxido de calcio en proporción de 3% respecto a las cenizas. La mezcla así obtenida se fluidifica y calienta a 900°C, por medio de gases calientes obtenidos por combustión de fuel-oil (10 kg) con aire

10. (100 m³). Mediante este tratamiento, la distribución de As y de Fe en el producto total que sale del horno es la siguiente:

	Granulometría	mm	+0.21	+0.125	+0.088	+0.062	-0.00
15.	peso	%	12.6	20.8	18.4	26.5	21.7
	As	%	0.34	0.205	0.305	0.74	1.62
	Fe	%	43.9	44.8	45.5	61.0	60.8

Las fracciones "finas" arrastradas por los gases de combustión a la salida del horno se recogen en un ciclón, la velocidad de los gases de combustión se regula de modo que se separen en el ciclón las partículas finas menores de 0,088 mm. La fracción gruesa (partículas mayores de 0,088 mm) se descarga por el fondo del horno.

25. La distribución del As y del Fe resulta ser:

346297

20 OCT



- a) fracción 0,033 mm (533 kg), que contiene 0,27% de As y 44,95% de Fe,
- b) fracción 0,033 mm (497 kg), que contiene 1,14% de As y 60,6% de Fe.

5.

Puede observarse que la fracción más fina contiene ahora 79,4% del As total, contra la cifra inicial de 43,3%. De los 533 kg de la fracción a, se obtienen, por reducción y enriquecimiento por vía magnética seca, 347 kg de producto que contiene 0,022% de As y 66,05% de Fe. La fracción b, sometida a lixiviación en una solución al 1% de ácido sulfúrico, da un producto que contiene 20% de H₂O, igual a 445 kg de producto seco que contiene 0,025% de As y 66,4% de Fe. Este tratamiento se desarrolla con un rendimiento de Fe prácticamente cuantitativo, pues la solubilidad del Fe en dicha solución es despreciable. Por consiguiente, se obtiene un total de 792 kg de producto, con un contenido medio de Fe de 66,1% y 0,023% de As, lo que corresponde a un rendimiento total de Fe de 98,2% y una eliminación de As de 97,4%. Además, el producto global contiene alrededor de 10% de agua.

10.

15.

20.

Si, por el contrario, procediendo según la práctica conocida, ambas fracciones a y b antes mencionadas se hubieran sometido juntas a reducción y a enriquecimiento magnético, se habrían obtenido 780 kg de concentrado con un contenido de 0,1% de As y 66,6% de Fe, con un rendimiento de 89%

25.

20 00



346297

en la eliminación de As y de 96% en la recuperación de Fe. Cuando se procede conforme al invento aquí expuesto, con un tratamiento distinto para cada una de las dos fracciones, las operaciones de reducción y enriquecimiento aparecen limita-

- 5. das a solo 533 kg (en vez de 1030 kg) de cenizas, que además tienen un contenido notablemente más bajo de As (0,27% en vez de 0,71%). En el último caso, además de un consumo más bajo de combustible para la reducción, se logra una eliminación más elevada de arsénico por medio del enriquecimiento magnético efectuado según el mismo método que se ha usado antes.

E J E M P L O 2

- 15. Se utilizan 1000 kg de cenizas de pirita con un contenido de 48,9% de Fe total y 0,575% de As. También en este caso, mientras el contenido de As es casi uniforme en las diferentes clases granulométricas, el contenido de Fe aumenta a medida del aumento de la finura:

20.	Granulometría	mm	+0.25	+0.18	+0.125	-0.125
	peso	%	25.9	22.6	22.1	29.4
	As	%	0.54	0.63	0.65	0.47
	Fe	%	40.7	42.3	47.05	63.0

- 25. 24% del As total aparece en la fracción 0,125 mm.

346297 20 OCT



Después de mezclar con 5% de CaCO₃ y de calentar a 950°C en un horno de lecho fluidificado, se obtienen 1028 kg de un producto de las características siguientes:

5.	Granulometría	mm	+0.25	+0.18	+0.125	-0.125
	peso	%	25.2	22.4	22.4	30.0
	As	%	0.18	0.29	0.345	1.25
	Fe	%	41.5	41.8	45.3	58.5

El arsénico se halla ahora en la fracción

10. 0,125 mm en proporción de 67,0% respecto al contenido total. Se efectúa la separación en 0,125 mm y se obtienen dos fracciones:

- 15. a) fracción 0,125 mm, 719 kg, que contienen 0,26% de As y 42,8% de Fe,
- b) fracción 0,125 mm, 309 kg, que contienen 1,25% de As y 58,5% de Fe.

20. La fracción a da, por reducción y enriquecimiento, 439 kg de concentrado que contiene 0,02% de As y 67,1% de Fe; y la fracción b da, por lixiviación en una solución al 3% de ácido sulfúrico, 281 kg de producto que contiene 0,025% de As y 64,5% de Fe. En total se obtienen 720 kg de producto que contiene 0,022% de As y 66,1% de Fe, con un rendimiento de 97,3% en la eliminación de arsénico y de 97,4% en la recuperación de Fe. Si, por el contrario, procediendo según la

25.

346297 20 OCT. 1957



práctica conocida, se juntan las dos fracciones a y b y se las somete a reducción y enriquecimiento magnético, se obtienen 710 kg de producto que contiene 0,083% de As y 66,3% de Fe, con un rendimiento de 89,8% en la eliminación de arsénico y 96% en la recuperación de Fe.

E J E M P L O 3

Se utilizan 1000 kg de un mineral hematítico que contiene 47,4% de Fe y 0,2% de As. Estos dos elementos aparecen en casi la misma cantidad en cada clase granulométrica. Se añade 10% de $CaCO_3$ y se calienta la mezcla a 870°C en un horno rotatorio, con lo que se obtienen 1056 kg de un producto de las características siguientes:

15.	Granulometría	mm	+0.5	+0.25	+0.125	+0.06	-0.06
	peso	%	15.7	23.3	32.2	10.9	23.5
	As	%	0.13	0.068	0.105	0.11	0.5
	Fe	%	42.3	48.8	44.5	48.5	47.2

La separación se efectúa en 0,06 mm y se obtienen dos fracciones:

- a) fracción 0,06 mm, 821 kg, que contienen 0,1% de As y 44,3% de Fe,
- b) fracción 0,06 mm, 235 kg, que contienen 0,5% de As y 47,2% de Fe.

346297

20 OCT.



- La fracción a da, por reducción y enriquecimiento, 516 kg de concentrado que contiene 0,015% de As y 67,5% de Fe; y la fracción b da, por lixiviación en una solución al 2% de ácido clorhídrico, 179 kg de producto que contiene
5. 0,01% de As y 62,0% de Fe. Se obtiene así un total de 695 kg de producto que contiene 0,014% de As y 66,1% de Fe, con un rendimiento de 95% en la eliminación de arsénico y de 97% en la recuperación de Fe. Si, por el contrario, procediendo según la práctica conocida, se somete a reducción
10. y enriquecimiento magnético todo el producto obtenido, se obtienen 685 kg de concentrado que contiene 0,036% de As y 66,5% de Fe, con un rendimiento de 87,5% en la eliminación de arsénico y de 96% en la recuperación de Fe.
-



346297

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 29.095 A/66 del 21 de Octubre de 1.966.

- 5.
- 1.- Un procedimiento para extraer el arsénico de minerales de hierro y de cenizas de pirita, por tratamiento con cal o con piedra caliza, caracterizado por las operaciones siguientes:
10. - se mezclan el mineral de hierro o las cenizas de pirita con óxido de calcio o con carbonato de calcio, en proporción de 0,5 a 5% de Ca respecto al peso del mineral, y se calienta la mezcla a 300-1000°C, y preferentemente a 850-950°C;
15. - se separa el producto en dos fracciones granulométricas llamadas fracción fina y fracción gruesa;
- se lixivia la fracción fina con una solución acuosa diluida de un ácido mineral fuerte;
20. - se somete la fracción gruesa a reducción magnetizante y a enriquecimiento magnético, efectuado en su mayor

20 OCT



346297

parte por la vía seca;

5. - los productos enriquecidos y desprovistos de arsénico que se obtienen de ambas fracciones se juntan para obtener un producto con contenido de Fe superior al 60%, contenido de As inferior a 0,03% y contenido de humedad de 10 a 15%, el cual puede pelletizarse directamente sin necesidad de secado previo.

10. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la separación de la fracción fina, después del calentamiento con cal, se efectúa en un tamaño de 0,15 a 0,04 mm, y preferentemente de 0,12 a 0,06 mm.

15. 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado en que, para lixiviar la fracción fina, se utilizan soluciones acuosas de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o mezclas de estos ácidos, con concentraciones de ácido que varían entre 1 y 5% en peso.

4.- Un procedimiento para extraer el arsenico de minerales de hierro y de cenizas de pirita.

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

Madrid, a. 20 de octubre de 1.967

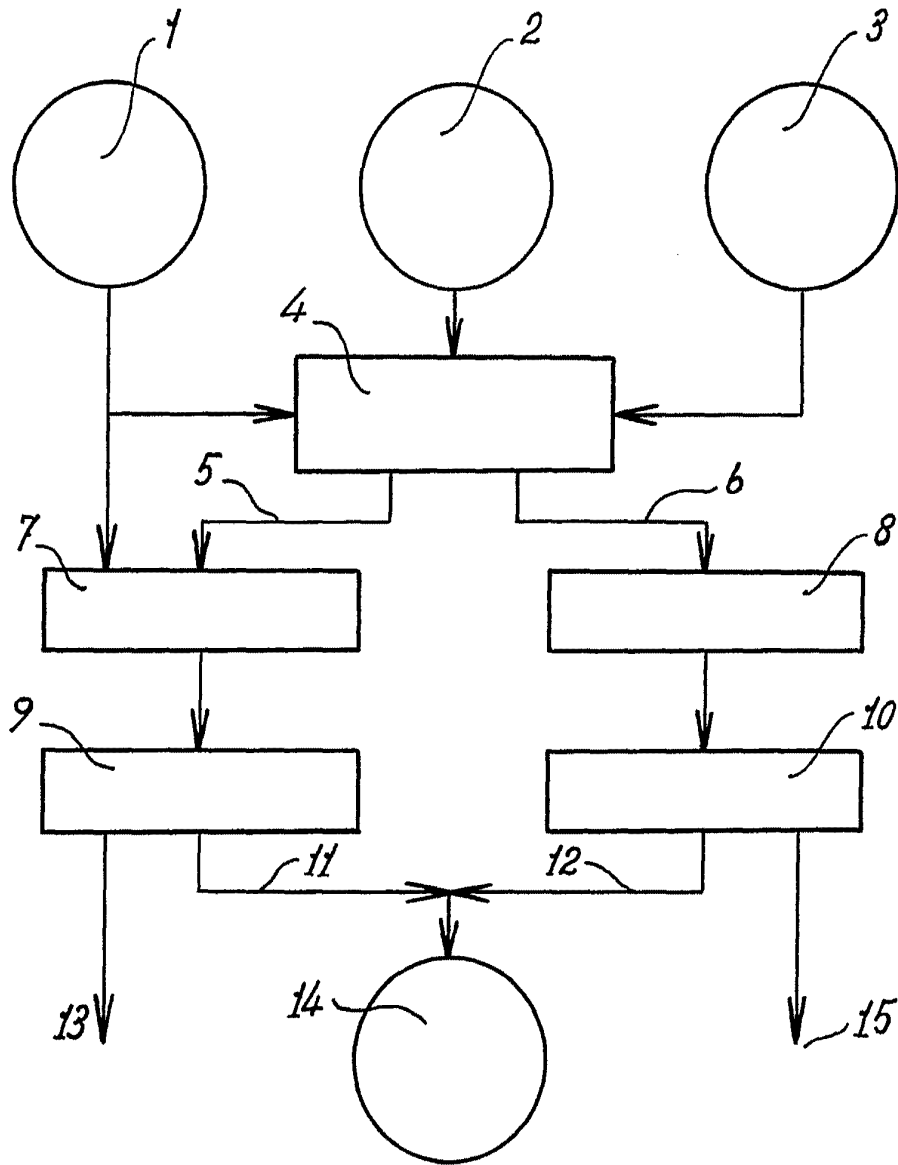
P. a.

JAIME ISERN

Empledo: LUIS REY PADILLA

346.214

346297 20 OCT 1967



20 OCT. 1967
Madrid,
p.p. Jaime Isern

REPUBLICA ESPAÑOLA