

364269



PATENTES DE INVENCIÓN

Ref: O.Z.25 434.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de dióxido de azufre gaseoso".

=====

Solicitante BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

Para la producción de gases de tostación a partir de materiales sulfúricos, que contienen arsénico y/o antimonio, resulta cada vez más interesante la tostación según el procedimiento de lechos fluidizados en dos etapas, que, en comparación con el pro-

5.



- ceso de tostación clásico en hornos de pisos o en horno rotativo, ofrece, además de ventajas técnicas, unos costes de tostación más reducidos. Según este procedimiento, en una primera etapa, se tuesta previamente el material, por ejemplo, pirita conteniendo arsénico y antimonio, con gases oxigenados, a un producto intermedio de tostación compuesto principalmente de sulfuro ferroso o bien de sulfuro ferroso y óxido ferroso-férrico. El contenido en azufre, al estado de sulfuro en el producto intermedio de tostación, que se obtiene en esta primera etapa, deberá ascender, sin embargo, como mínimo a un 3 %.
- 5.
- 10.

- Según este modo de trabajo, en la primera etapa se volatilizan los compuestos de arsénico y antimonio contenidos en el material a tostar, retirándose los gases de tostación, formados en esta etapa, en forma conocida. La terminación de la tostación en las etapas siguientes conduce a un producto de tostación prácticamente exento de arsénico y antimonio que, en caso dado, por ejemplo, al emplearse pirita, aún se ha de someter a una tostación clorante y a una deslixiviación para retirar los metales no férricos aún existentes y que sea adecuado para un ulterior tratamiento siderúrgico para la recuperación del hierro.
- 15.
- 20.

- Los gases oxigenados para la tostación en la primera etapa y para la tostación ulterior en la segunda etapa se alimentan independientemente entre sí. Asimismo, se evacua independientemente entre sí los gases de tostación de la primera etapa y aquellos de la segunda etapa.
- 25.

- Para garantizar la estabilidad del lecho fluidizado correspondiente se trabajaba en la tostación de materiales de granulometría usual, es decir, aquellos con un espectro
- 30.



- de granulometría de hasta 10 mm, preferentemente hasta 6 mm, tanto en la etapa de tostación previa como también en la etapa de tostación ulterior, con aproximadamente la misma carga de aire de 2.000 m³ normales/m² de superficie de tostación/h. Tostando de esta manera, por ejemplo, piritas conteniendo arsénico y antimonio, en la primera etapa, a un producto intermedio de tostación, que corresponde a la fórmula FeS, entonces asciende la carga del horno de tostación previa a 53,7 tm/día/m², de superficie de tostación y la del horno para la tostación ulterior a 30,7 tm/día/m² de superficie de tostación, es decir, que la superficie de tostación de este horno ha de ser 1,75 veces mayor que la del horno de tostación previa para poder tratar en el mismo tiempo toda la producción de material de tostación previa obtenido.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si, por el contrario, en la etapa de tostación previa se tuesta una mezcla de FeS y Fe₃O₄, por ejemplo, un 50 % de FeS₂ a FeS y un 50 % de FeS₂ a Fe₃O₄, entonces la capacidad de carga del horno de tostación previa, con la mencionada carga de aire de 2.000 m³ normales/h/m² de superficie de tostación, asciende solamente a 29,3 tm/día/m² de superficie de tostación, mientras el horno en la segunda etapa es capaz de dar un rendimiento de 58,6 tm/día/m² de superficie de tostación. Esto significa que la superficie de tostación del horno de tostación previa se ha de diseñar dos veces más grande que la del horno en la segunda etapa si se quiere aprovechar el rendimiento total de este horno. En ambos casos se obtiene una capacidad de carga, referido a la superficie de tostación total de ambos hornos, de 19,6 tm de piritas/día.
- 20.
- 25.
- 30.



- Mientras tanto se ha reconocido que en la tostación de las piritas finas normales con un espectro de granulometría de hasta 6 mm, contrario al horno para la tostación ulterior, la carga del aire y con ello la capacidad de carga del horno de tostación previa, se puede aumentar al doble y aún más, sin perjudicar la estabilidad del lecho fluidizado y sin disminuir la calidad del producto intermedio de tostación, especialmente el grado de volatilización del arsénico y del antimonio. Esto tiene naturalmente una gran importancia económica ya que se puede reducir considerablemente el tamaño del horno de tostación previa y con ello el precio de costo de la instalación total no sobrepasa esencialmente de aquél para una instalación de tostación en una sola etapa.
5. Si, por ejemplo, al tostar piritas finas con un espectro de granulometría de hasta 6 mm, se aumenta la carga de aire del horno de tostación previa de 2.000 a 4.000 m³ normales/h/m² de superficie de tostación, manteniendo la carga de aire del horno para la tostación ulterior - como óptimo reconocido - en 2.000 m³ normales/h/m² de superficie de tostación, entonces se pueden tostar en la tostación previa, al tostar a FeS como producto intermedio de tostación, 107,5 tm de pirita/día/m² de superficie de tostación, al tostar a una mezcla de FeS y Fe₃O₄ (por ejemplo, un 50 % de FeS₂ a FeS, un 50 % a Fe₃O₄), 58,6 tm de pirita/día/m² de superficie de tostación. El rendimiento de la instalación, referido a la superficie de tostación total de la tostación previa y tostación final, aumenta por lo tanto de 19,5 a 23,8 o bien 29,4 tm de pirita/día/m² de superficie de tostación.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Este aumento del rendimiento del horno de tostación
prévia no es sin embargo posible cuando se hayan de tostar
materiales con un espectro de granulometría de hasta 100 μ ,
tal y como se disponen, por ejemplo, en forma de piritas de
5. flotación. Para mantener un lecho fluidizado estable, y con
ello también un tiempo de residencia suficiente, como condi-
ción prévia para una suficiente volatilización de los com-
puestos de arsénico y antimonio, se ha de disminuir la car-
ga de aire de la etapa de tostación prévia a 1,200 hasta
10. 1.500 m^3 normales/ m^2 de superficie de tostación/hora.

Cuando por cualquier razón en una instalación para
la tostación en dos etapas de piritas finas se haya de cam-
biar a piritas de flotación, esto significa que el rendi-
miento de la etapa de tostación prévia, con una carga de
15. por ejemplo 1.500 m^3 normales de aire/h/ m^2 de superficie de
tostación, en el caso de tostar a FeS como producto interme-
dio de tostación, se ha de disminuir de 107,5 tm a 40,3 tm/
día/ m^2 de superficie de tostación, y en el caso de tostar a
FeS + Fe₃O₄ en una proporción molar de 1:3, como producto
20. intermedio de tostación, de 58,6 tm a 22 tm/día/ m^2 de super-
ficie de tostación. Referido a la superficie de tostación
total en la etapa de tostación prévia y etapa de tostación
ulterior se reduce, con el empleo de piritas de flotación
y con una carga del horno de tostación prévia de 1.500 m^3
25. normales de aire/h/ m^2 de superficie de tostación, en el
caso de tostar a FeS como producto intermedio de tostación,
el rendimiento de la instalación de 23,8 a 9 tm/día/ m^2 de
superficie de tostación total, y en el caso de tostar a
FeS + Fe₃O₄ en una proporción molar de 1:3, como producto
30. intermedio de tostación, de 29,4 a 11 tm/día/ m^2 de superfi-



cie de tostación total. La superficie de tostación total se puede por lo tanto aprovechar solamente en un 37 hasta un 38 %.

5. Sorprendentemente se ha descubierto que la capacidad de carga del lecho fluidizado en la etapa de tostación ulterior y la calidad del producto final de tostación son ampliamente independientes del espectro de granulometría del producto intermedio de tostación que se obtiene en la etapa de tostación previa. Por lo tanto, también al emplear
10. pirritas de flotación se puede cargar, en la etapa para la tostación ulterior, el lecho fluidizado con un caudal de aire que corresponda a 2.000 m^3 normales/ m^2/h , de superficie de tostación, de manera que por el empleo de pirritas de flotación no se influencia el rendimiento en la segunda
15. etapa.

- Este resultado sorprendente permite mantener, en forma sencilla y sin que se hayan de efectuar modificaciones en las distintas partes de la instalación de tostación, tales como en el horno de tostación previa y ulterior,
20. en el ciclón de polvo, en la caldera de recuperación, en la purificación eléctrica del gas, etc., el rendimiento total de la instalación, también al emplear pirritas de flotación. Para esta finalidad se reduce según la presente invención, manteniendo la carga del horno por m^2 de superficie de tostación y por hora en la etapa de tostación ulterior con material de la etapa de tostación previa, la carga del horno en la etapa de tostación previa, al alimentarse este horno con el material a tostar con la finura de concentrados de flotación, a un 25 hasta 45 %, preferentemente un 30 hasta un 40 % de la carga empleada al alimen-
- 25.
- 30.



- tarse con material a tostar con un espectro de granulometría de hasta 10 mm, preferentemente hasta 6 mm, y esta disminución de la carga se compense con un horno de tostación previa auxiliar. Este horno de tostación previa auxiliar sólo necesita ponerse en servicio cuando se hayan de tostar materiales de finura especial, tales como, por ejemplo, piritas de flotación, que sin este horno auxiliar conducirían a una disminución del rendimiento de la instalación.
- 5.
10. El horno de tostación previa auxiliar se dimensiona ventajosamente de manera que el producto intermedio de tostación formado en él, que junto con el producto intermedio de tostación del horno de tostación previa propiamente dicho se alimenta al horno de tostación ulterior, asegure un aprovechamiento total del rendimiento del horno de tostación ulterior.
- 15.

Ejemplo

- En un horno de lecho fluidizado con una superficie de tostación de $2,05 \text{ m}^2$ se introducen por hora 5 tm de piritas con contenido en arsénico y antimonio y con un contenido en azufre del 48 % y un espectro de granulometría de 0 hasta 6 mm, mientras al horno se le alimentan, a través de la parrilla, simultáneamente 8.200 m^3 normales de aire/h. Se forma un producto intermedio de tostación que se compone principalmente de sulfuro ferroso y óxido ferroso-férrico en una proporción molar de 1:3. El calor de reacción en exceso se evacua mediante refrigeración indirecta de manera que en el lecho fluidizado se mantiene una temperatura de, por ejemplo, 850 hasta 900°C , que se encuentra por debajo del punto de reblandecimiento del pro-
- 20.
- 25.
- 30.



- ducto intermedio de tostación. Los componentes más bastos del producto intermedio de tostación se extraen directamente del lecho fluidizado. La salida se regula de manera que la altura del lecho fluidizado ascienda, por ejemplo, a 1
5. metro aproximadamente. Las partes de finos del producto intermedio de tostación abandonan el horno junto con los gases de tostación formados y se precipitan en un ciclón caliente conectado a continuación. El material extraído del lecho fluidizado y el polvo del ciclón se alimentan a un
10. horno de lecho fluidizado para la tostación ulterior. En este horno, que tiene una superficie de parrilla de $2,05 \text{ m}^2$ y se carga con 4.100 m^3 normales de aire/h, se tuesta el producto intermedio de tostación a óxido férrico. El calor de reacción en exceso se evacua mediante refrigeración indirecta, de manera que en el lecho fluidizado se mantiene una
15. temperatura de, por ejemplo, 750 hasta 800°C . El material más basto se extrae del lecho fluidizado regulándose la salida de manera que la altura del lecho fluidizado ascienda, por ejemplo, a 1 metro. El material fino extraído con los
20. gases de tostación se recupera en la instalación de purificación de gases conectada a continuación.
- Si en lugar de piritas con un 48 % de S y un espectro de granulometría de 0 hasta 6 mm, se ha de tostar pirita de flotación con un 48 % de S y un espectro de granulometría de 0 hasta 100μ , entonces se reduce la alimentación
25. al horno de lecho fluidizado, en la etapa de tostación previa, de 5 a $1,88 \text{ tm/h}$ y simultáneamente se reduce la carga de aire de 8.200 a 3.075 m^3 normales/h. Simultáneamente se pone en servicio un horno de tostación previa auxiliar, calentado anteriormente a una temperatura de unos 700 hasta
- 30.



800°C, cuya carga del lecho se componía inicialmente de un material inerte, por ejemplo, de pirritas tostadas cribadas. A este horno, con una superficie de tostación de 3,42 m², se alimenta por hora 3,13 tm de pirita de flotación y 5,125 m³ normales de aire. La extracción del lecho fluidizado del horno de tostación previa y del horno de tostación previa auxiliar se compone de sulfuro ferroso y óxido ferroso-férrido en una proporción molar de 1:3 y se alimenta al horno de lecho fluidizado para la tostación ulterior. Los gases de tostación de los hornos de tostación previa y de tostación previa auxiliar se alimentan a un ciclón caliente conectado detrás del horno de tostación previa. El polvo allí precipitado, compuesto de sulfuro ferroso y óxido ferroso-férrico en una proporción molar de 1:3, se introduce asimismo en el horno de lecho fluidizado para la tostación ulterior. Allí se termina la tostación a Fe₂O₃. La capacidad total de la instalación no sufre de esta manera variación alguna.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con la fecha 1 de marzo de 1.968, bajo el nº P 16 67 404.7, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en



vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIOXIDO DE AZUFRE GASEOSO"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la obtención de dióxido de azufre gaseoso, mediante tostación escalonada en lechos arremolinados de materiales sulfurados que contienen arsénico y/o antimonio, especialmente pirites, con gases oxigenados en lechos fluidizados, bajo alimentación independiente entre sí de los gases oxigenados para la tostación previa en la primera etapa y para la tostación ulterior en la segunda etapa y bajo evacuación independiente entre sí de los gases de tostación de la etapa de tostación previa y de la etapa de tostación ulterior, caracterizado porque, manteniéndose la carga del horno por metro cuadrado de superficie de parrilla y por hora en la etapa de tostación ulterior con el material de la etapa de tostación previa, la carga del horno en la etapa de tostación previa, al alimentar este horno con material a tostar con una finura de concentrados de flotación, se reduce a un 25 hasta un 40 %, preferentemente a un 30 hasta 40 % de la carga empleada al alimentarse con material a tostar con un espectro de granulometría de hasta 10 mm, preferentemente hasta 6mm, compensándose esta disminución de la carga mediante un horno de tostación previa auxiliar.

10.

15.

20.

25.



2.- Procedimiento para la obtención de dióxido de azufre gaseoso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 MAR. 1869

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACER Y CA
Firmado: E. Gómez Acer