

368289

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 25.619

SECRETARIA DE ECONOMIA	
C-21	C-01
B	Ø



## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO  
SULFUROSO GASEOSO

-----

*Solicitante:*

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

-----

- Como ya se conoce, en el procedimiento en  
dos etapas para la tostación de materiales que contie  
nen azufre tostable junto con arsénico y/o antimonio,  
el material a tostar, en una primera etapa, se tues  
5. ta parcialmente con cantidades en defecto de gases



- oxigenados, con lo cual se volatilizan el arsénico y el antimonio, y, en una segunda etapa, se completa la tostación del producto intermedio de tostación de la primera etapa. Para la tostación preliminar
5. en la primera etapa y la completación de la tostación en la segunda etapa, los gases oxigenados se alimentan por separado e independientemente entre sí y los gases de tostación de la primera y de la segunda etapa se evacúan independientemente entre sí. En la tos
10. tación de piritas según este procedimiento, se tuesta en la primera etapa hasta obtener un producto intermedio de tostación que se compone, en su mayor parte, de sulfuro ferroso o de una mezcla de sulfuro ferroso y óxido ferroso-férrico con un 3 % como
15. mínimo de azufre en estado de sulfuro. Una parte del producto intermedio de tostación formado en la primera etapa se extrae del lecho fluidizado presente en esta etapa y se alimenta al lecho fluidizado en la segunda etapa, mientras que el resto del producto
20. intermedio de tostación se extrae con los gases de tostación de la primera etapa, se separa en un ciclón caliente conectado a continuación y seguidamente se alimenta al lecho fluidizado de la segunda etapa. Según la calidad del material a tostar, su granulometría y la velocidad del gas en la etapa de tos
25. tación preliminar, así oscilará la proporción de la cantidad de producto intermedio de tostación extraído del lecho fluidizado y del ciclón. En las piritas de granulometría usual de 0 hasta 6 mm, por ejemplo,
30. la cantidad del producto intermedio de tosta-



ción extraído del lecho fluidizado asciende a un 50 %, y aún más, de su cantidad total y se compone de las partículas más bastas, mientras que en el ciclón se separan principalmente las partes en estado pulverulento del producto intermedio de tostación.

5.

Según una propia proposición, que no pertenece al estado actual de la técnica, el producto intermedio de tostación se alimenta, en forma discontínua, al lecho fluidizado de la segunda etapa. De

10.

esta forma, una alimentación discontínua del producto intermedio de tostación a la segunda etapa de tostación hace posible una retención del producto intermedio de tostación en su recorrido desde el lecho

15.

fluidizado de la primera etapa hacia el de la segunda etapa, evitándose que, al presentarse oscilaciones en la presión, los gases de tostación con contnido en arsénico de la primera etapa pasen a la segunda etapa y, a la inversa, los gases de tostación con contenido en oxígeno de la segunda etapa pasen

20.

a la primera etapa. En el primero de los casos, el arsénico, que está contenido en los gases de la primera etapa, reaccionaría con el óxido férrico existente en el lecho fluidizado de la segunda etapa, bajo formación de arseniato férrico, lo que conduciría

25.

a una elevación del contenido en arsénico en el producto tostado.

30.

En el segundo de los casos, el oxígeno en exceso de los gases de tostación formados en la segunda etapa, provocaría una oxidación adicional indeseada del producto intermedio de tostación en la



- primera etapa o bien en el ciclón conectado a conti  
nuación de esta etapa, lo que puede conducir, espe-  
cialmente en el ciclón, a formaciones de escorias.  
Como, además, los gases de tostación de la segunda
5. etapa contienen siempre polvo de  $Fe_2O_3$  se produci-  
ría, al pasar estos gases a la primera etapa, una  
fijación del arsénico, lo que asimismo aumentaría el  
nivel de arsénico en los productos totalmente tosta-  
dos.
10. La retención, propuesta por las razones a  
riba descritas, del producto intermedio de tosta-  
ción en la introducción discontinua del mismo en el  
lecho fluidizado de la segunda etapa conduce, como  
se ha demostrado en la práctica, a algunos inconve-  
nientes en el funcionamiento del horno de la segunda
15. etapa. En esta etapa se trabaja con un exceso de oxí  
geno o bien de gases oxigenados para oxidar lo más  
totalmente posible el contenido en azufre residual  
del producto a tostar. Este exceso de oxígeno se de  
be mantener, por otra parte, lo más reducido posible
20. para no diluir innecesariamente los gases de tosta-  
ción y de esta manera poder mantener en pequeños ni  
veles el volumen de la purificación ulterior del  
gas. Esto tiene también como consecuencia que, duran  
te la alimentación discontinua del próducto interme
25. dio de tostación en el lecho fluidizado de la segun-  
da etapa, se puede presentar temporalmente un defec-  
to en oxígeno. Esto no afecta casi a las partículas  
bastas, es decir, al producto extraído del lecho flui-
30. dizado de la primera etapa, puesto que aquellas se



- tuestan principalmente en el lecho fluidizado de la segunda etapa, en el que el tiempo de residencia asciende a una hora, y aún más, y con ello las citadas partículas bastas disponen de suficiente gas oxigenado para efectuar la tostación completa. Las condiciones son distintas en aquella parte del producto intermedio de tostación que desde el ciclón de la primera etapa se alimenta al lecho fluidizado de la segunda etapa. Este material en forma pulverulenta se retiene solo parcialmente en el lecho fluidizado de esta etapa, mientras que una parte considerable se tuesta principalmente en el recinto libre del horno por encima del lecho fluidizado y es arrastrada con los gases de tostación. El tiempo disponible para la oxidación de esta parte y con ello también la cantidad de oxígeno disponible, son considerablemente inferiores y conducen a una completación imperfecta de la tostación.

- Se ha descubierto que se pueden evitar estos inconvenientes si, sincronizado con la alimentación discontinua de la parte en forma pulverulenta del producto intermedio de tostación desde la primera etapa al lecho fluidizado de la segunda etapa, se alimenta discontinuamente aire al recinto gaseoso situado por encima del lecho fluidizado de esta etapa, en cantidades suficientes para efectuar la tostación del producto intermedio de tostación en forma pulverulenta suspendido en este recinto gaseoso. La duración de la alimentación del aire deberá ser como mínimo igual a la duración de la alimentación del pro-



ducto intermedio de tostación en forma pulverulenta, pero puede también sobrepasar a esta última.

- Por la práctica en la tostación en lecho fluidizado en una sola etapa, ya se conoce el soplar en forma continua en el recinto gaseoso situado por encima del lecho fluidizado, el así llamado aire secundario. En este procedimiento de una sola etapa en el que en el recinto gaseoso situado por encima del lecho fluidizado siempre existe un exceso de oxígeno suficientemente alto, el soplado del aire secundario se efectúa principalmente con la finalidad de producir en el recinto gaseoso una turbulencia que aumenta la velocidad de tostación. Por el contrario, en una alimentación discontinua del producto intermedio de tostación en forma pulverulenta desde el ciclón de la primera etapa, en una tostación de dos etapas, al lecho fluidizado de la segunda etapa, se ha de contar, a pesar de la alimentación continua de aire secundario al recinto gaseoso situado por encima de este lecho fluidizado que, durante el periodo de la alimentación del polvo, no se disponga de suficiente aire para su tostación final ya que el caudal de aire alimentado debe mantenerse limitado con objeto de evitar una dilución indeseada de los gases de tostación.

#### EJEMPLO

- Al horno de tostación preliminar de una instalación de tostación de lecho fluidizado, compuesta de dos etapas, se alimentan por hora 6,25 t de pirita que contiene un 47,9 % de S, un 41,42 % de



Fe, un 1,215 % de Cu, un 0,89 % de Pb, un 2,35% de Zn, un 0,45 % de As y un 5,75 % de residuos.

5. Del horno de tostación preliminar se obtiene un producto intermedio de tostación que se compone de un 27,5 % de S, un 60,6 % de Fe, un 1,63 % de Cu, un 0,6 % de Pb, un 315 % de Zn y un 7,1 % de residuos.

10. Por hora, se alimentan 2,21 t de este producto intermedio de tostación desde el lecho fluidizado en el horno de tostación preliminar, así como 2,21 t desde el ciclón conectado a continuación del horno de tostación preliminar, en forma discontinua, al horno de tostación ulterior. La extracción desde el lecho fluidizado en el horno de tostación preliminar se efectúa 40 veces por hora, ascendiendo el tiempo de abertura de la corredera cada vez a 2,2 segundos. La extracción desde el ciclón se efectúa asimismo 40 veces por hora, manteniéndose la corredera abierta cada vez durante 3 segundos.

15. El horno de tostación ulterior, que tiene una superficie de tostación de 3,8 m<sup>2</sup> y una altura de 10 m sobre la parrilla y que con una altura del lecho fluidizado de 600 mm dispone de un recinto de combustión libre, situado por encima del lecho fluidizado, de unos 32 m<sup>3</sup>, se alimenta con 8500 m<sup>3</sup>N de aire/h. El tiempo de residencia del material en el lecho fluidizado asciende aproximadamente a una hora. Con una introducción de 2,21 t de producto intermedio de tostación/h se necesitan para la tostación final 1069 kg de oxígeno. La alimentación con 8500 m<sup>3</sup>N de aire/h,

20.

25.

30.

12 JUN.



que es necesaria para mantener un lecho fluidizado estable, correspondé a 2550 Kg de oxígeno, Para la completación de la tostación del producto intermedio de tostación del lecho fluidizado de la etapa preliminar en el lecho fluidizado de la etapa de tostación ulterior se dispone por lo tanto de 2,4 veces la cantidad de oxígeno teóricamente necesario. Bajo estas condiciones y teniendo en consideración la contracción de volumen se obtiene, por cálculo,

10. la formación de 8180 m<sup>3</sup> de gas de tostación con un 5,07 % de SO<sub>2</sub> y un 12,66 % de oxígeno, que está disponible para la combustión de las 2,21 t de producto intermedio de tostación que viene del ciclón. Como, sin embargo, el producto intermedio de tostación

15. del ciclón, en el transcurso de una hora, solamente se introduce 40 veces cada vez a 3 segundos, es decir, durante un total de 2 minutos, no es suficiente ni mucho menos la cantidad de oxígeno disponible durante el periodo de la introducción en el recinto gaseoso del

20. horno de tostación ulterior para terminar de tostar todo el producto. El tiempo exacto de residencia de las partes en forma pulverulenta de la extracción del ciclón en el horno de tostación ulterior es desconocido, de manera que no es posible un cálculo

25. exacto de la cantidad de oxígeno disponible para la completación de la tostación de este producto. En efecto se ha encontrado que el material extraído del lecho fluidizado del horno de tostación ulterior posee contenidos en azufre residuales de solamente un

30. 1,5 % y menos, mientras el producto tostado que se

12 JUN 1963

- extrae de las calderas de recuperación conectadas detrás del horno de tostación ulterior y del EGR seco conectado a continuación muestran contenidos en azufre al estado de sulfuro del 4% y más. La
5. alimentación continua de aire adicional, por ejemplo, en una cantidad de  $1600 \text{ m}^3/\text{h}$  al recinto gaseoso situado por encima del lecho fluidizado en el horno de tostación ulterior no aportó variación alguna. Si la alimentación de este caudal de aire
10. adicional se efectúa, sin embargo, en forma discontinua, aproximadamente al ritmo de los tiempos de abertura de la corredera que deja libre la alimentación del producto intermedio de tostación fuera del ciclón, entonces el contenido en azufre al estado
15. de sulfuro de los productos tostados extraídos de la caldera de recuperación y del dispositivo de purificación electroestática de gas en seco, sufre una considerable disminución y se encuentran contenidos en azufre al estado de sulfuro aún por
20. debajo de aquellos del material que se extrae del lecho fluidizado. Esta alimentación discontinua se puede efectuar, por ejemplo, de manera que la válvula para la alimentación del aire adicional se mantenga, al comenzar el tiempo de abertura
25. de la corredera, abierta durante 12 segundos y el aire se sople a través de varias, por ejemplo seis, toberas de entrada repartidas alrededor de la envolvente del horno.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza

- 10 - 12 JUN. 1968



- 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 Nº P 17 67 753.1. de 12 de junio de 1968 acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
5. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO GASEOSO, caracterizándose por lo siguiente:
10. 1a.- Procedimiento para la obtención de anhídrido sulfuroso gaseoso, mediante tostación por etapas, en lechos fluidizados, de materiales sulfurados que contienen arsénico y/o antimonio, especialmente piritas, con gases oxigenados, bajo alimentación independiente entre sí de los gases oxigenados para la tostación preliminar en la primera etapa y para la tostación ulterior en la segunda etapa y bajo extracción independiente entre sí de los gases de tostación de la etapa de tostación preliminar y
15. 20. de la etapa de tostación ulterior, caracterizado porque, sincronizado con la alimentación discontinua de la parte en forma pulverulenta del producto intermedio de tostación de la primera etapa al lecho fluidizado de la segunda etapa, se alimenta
25. 30. discontinuamente aire al recinto gaseoso situado



por encima del lecho fluidizado de esta etapa, en cantidades suficientes para completar la tostación del producto intermedio de tostación en forma pulverulenta, suspendido en este recinto gaseoso.

5.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la duración de la alimentación del aire es como mínimo igual a la duración de la alimentación del producto intermedio de tostación en forma pulverulenta.

10.

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado porque la alimentación del aire se efectúa a través de varias alimentaciones repartidas alrededor de la envolvente del horno.

15.

4a.- Procedimiento para la obtención de anhídrido sulfuroso gaseoso; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

12 JUN. 1969

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEDO Y MODEY  
P.P. Firmado en presencia de CLAVO