

370677

Case F. 444



370677

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 22</u>
SUBCLASE <u>C</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA DEPURAR DE LOS METALES NO FERROSOS;
DEL ARSENICO Y DEL AZUFRE LAS CENIZAS DE PIRITA Y DE PIRROTI
NA" a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A.
residente en MILAN (Italia), 31, Foro Buonaparte.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Como ya se sabe, las cenizas de piritita y las cenizas de pirrotita deben, para ser utilizadas en la industria siderúrgica, tener un contenido muy alto de hierro y estar casi exentas de metales no ferrosos, tales como Cu, Zn y Pb, de As y de S. Los límites máximos admisibles para estas impurezas han ido disminuyendo constantemente y en la actualidad un buen producto comercial no debe contener más de 0,03 a 0,05% de Cu, Zn y Pb y no más de 0,01 a 0,03% de As y S.
- 5.
10. Los metales no ferrosos se eliminan transformán-



dolos en cloruros o sulfatos solubles y separando luego las sales por lixiviación ácida, o bien convirtiendo los metales en cloruros con Cl_2 , HCl , CaCl_2 , etc., y separando de las cenizas dichos cloruros por volatilización a temperatura elevada.

5.

La eliminación del As se realiza o bien en el curso de la tostación de la pirita o bien en el curso de las diversas fases de depuración, como la reducción a magnetita, la lixiviación y la peletización a temperatura elevada.

10.

La separación del azufre contenido en las cenizas se efectua en parte durante las diversas fases de la depuración mencionada antes.

15.

Por lo general, las cenizas tienen, al final de estos procesos, un contenido todavía demasiado alto de azufre, salvo las transformadas en pellas endurecidas a temperatura de más de 1150°C .

20.

Una patente anterior de la misma peticionaria (patente italiana N° 772.287) describe un procedimiento para depurar las cenizas de pirita de los metales no ferrosos (como Cu, Zn, Pb, Au, Ag, Ni, Co, Cd y Mn).

25.

Dicho procedimiento se efectua con las etapas siguientes:

a) Precalentamiento a temperaturas entre 600°C y 850°C y reducción total o parcial (20 a 100%) de la hematita a magnetita.

Esta operación se realiza inyectando un combustible carbonáceo en el reactor de lecho flúido, junto con aire en defecto respecto a la combustión total.



370677

- b) Cloración y oxidación de las cenizas reducidas, a temperaturas entre 650° y 950°C, en un reactor de lecho fluido. La mezcla gaseosa clorante, constituida por aire y por 1 a 20% de cloro, va en contracorriente respecto a las cenizas. La cantidad de cloro alimentada al reactor corresponde a la cantidad estequiométrica para la formación de los cloruros no ferrosos, con un exceso de 5 a 20%.
- 5.
- c) Abatimiento de los vapores de cloruros metálicos, para obtener una solución acuosa de la que se recuperan los metales por procedimientos hidrometalúrgicos conocidos.
- 10.
- Las cenizas exentas de los metales no ferrosos, pero que contienen todavía azufre, se envían directamente a la fase de peletización a temperatura elevada, si su contenido de hierro es suficientemente alto; de lo contrario, se las somete primeramente a concentración magnética después de una reducción magnética previa. El azufre se volatiliza en forma de SO_2 durante el endurecimiento de las pellas a temperatura elevada.
- 15.
- Según una mejora de este procedimiento (objeto de la solicitud de patente nº 18.688 A/68 del 8 de Julio de 1.968, de la misma peticionaria), la reducción se realiza a temperaturas más altas (850-950°C) y con tiempos de contacto suficientemente prolongados (30 a 90 minutos) para descomponer el arseniato ferroso. La cloración sucesiva se efectúa en atmósfera oxidante, manteniendo en los gases de salida una concentración de oxígeno superior al 3% en volumen. De esta manera, el arsénico todavía presente después de la fase de cloración
- 20.
- 25.

370677



se halla en forma de arseniato soluble, separable por lixiviación ácida de las cenizas depuradas. Sin embargo, también en este caso el azufre residual es separado completamente solo durante el endurecimiento de las pellas a temperatura elevada.

5.

La transformación de las cenizas que contienen azufre en pellas requiere temperaturas muy altas (de 1250 a 1350°C), que están cercanas a la temperatura de reblandecimiento incipiente del material. Por este motivo es necesario

10.

adoptar sistemas de peletización, tales como la peletización con rejilla, que aseguren una distribución suficientemente homogénea de la temperatura en todo el lecho, para facilitar la marcha continua de la instalación. Sin embargo, tales

15.

sistemas solo son económicamente convenientes para grandes capacidades (de 1000 t/d a lo menos), a causa del alto coste del equipo y del bajo factor de escala, además de los costes de operación. Esto explica lo poco que se usa la técnica de peletización en el tratamiento de las cenizas de pirita,

20.

Se demuestra así cuan importante es obtener cenizas exentas de azufre para poder adoptar sistemas de peletización baratos aún para instalaciones o plantas de escasa capacidad de producción, por ejemplo los sistemas que actúan a temperatura baja (menos de 600°C).

25.

Ahora se ha descubierto que las condiciones operativas de las fases de reducción y cloración pueden elegirse de tal modo que se obtengan, al final de las dos fases, cenizas depuradas, no solamente de los metales no ferrosos, sino también del arsénico y del azufre, muestran contenidos



370677

está comprendido entre el 10 y el 90% y depende en esencia del equilibrio térmico de la fase consecutiva de cloración. El tiempo de contacto está comprendido entre 15 y 45 minutos.

- Todavía según este invento, la cloración y la reoxidación de las cenizas así reducidas se efectúan en lecho flúido de una o más etapas, con aire que contiene el agente clorante. El aire se utiliza en cantidad tal que se oxide casi por completo la magnetita a hematita; los gases que salen del reactor no deben contener oxígeno libre, el cual debe hallarse por debajo del 0,5% en volumen. Esto puede lograrse analizando los gases que salen del aparato y regulando apropiadamente la admisión de aire y de otros gases.
- 5.
- 10.

- Cuando el punto de rocío de los cloruros metálicos es superior a la temperatura de operación, se vuelve necesario diluir el aire con gas inerte (por ejemplo con un gas clorante de desecho) previamente secado. El gas clorante se utiliza en cantidades de 105 a 135% respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para convertir los metales no ferrosos en cloruros volátiles. Los agentes clorantes son compuestos inorgánicos (como Cl_2 y HCl) o compuestos orgánicos clorados, como cloroalcanos de desecho (hexacloroetano, pentacloroetano, tetracloroetano y cloropropanos). La cloración se efectúa entre 650° y 1000°C (pero, preferentemente, entre 850 y 950°C), con tiempos de contacto de 20 a 150 minutos.
- 15.
- 20.
- 25.

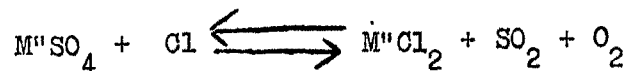
Durante la fase de reducción, a causa de la temperatura elevada, el ambiente reductor clorante y la presencia

370677



de agua se producen las reacciones siguientes:

- conversión parcial de la hematita a magnetita,
- separación del azufre (más del 90%): la pirita residual se descompone a monosulfuro y los sulfatos se reducen en su mayoría a sulfuros y a óxidos (solo quedan en las cenizas pequeñas cantidades de sulfatos alcalinotérreos sin reaccionar), mientras que los sulfuros se hidrolizan;
- 5. - descomposición parcial de las ferritas presentes ($MO.Fe_2O_3$);
- reducción parcial de los óxidos de Cu y Pb a Cu y Pb metálicos; cuando existe HCl en cantidad suficiente, el Pb se volatiliza en forma de cloruro;
- 10. - descomposición de los arseniatos y volatilización del arsénico, ya sea en forma de As_2O_3 ya sea en forma de $AsCl_3$.
- 15. Durante la fase de cloración se producen las reacciones siguientes:
 - cloración y volatilización de los metales no ferrosos;
 - reoxidación casi total de la magnetita a hematita por acción del O_2 contenido en el gas;
 - 20. - ulterior desulfuración a causa de la reacción:



- donde M'' representa un metal alcalinotérreo (calcio o bario); la reacción tiende a trasladarse hacia la derecha porque el O_2 es sustraído del equilibrio por reacción con la hematita presente; también contenidos bajos de O_2 en los gases de cola son plenamente suficien-
- 25.

370677



tes para impedir esta reacción;

- la ulterior desarsenificación por acción de la atmósfera clorante, que está desprovista de O_2 .

La ventaja principal que se obtiene con el proce-

5. dimiento de este invento radica en el gran rendimiento de desarsenificación y desulfuración que se logra durante la purificación de los metales no ferrosos; la ausencia de azufre permite peletizar las cenizas a temperaturas más bajas que las necesarias para la desulfuración y por lo tanto
10. permite adoptar técnicas mucho más baratas. Además, se reduce al mínimo el consumo de agente clorante por el hierro; en la etapa de reducción, el agua procedente de la combustión del aceite y presente en porcentaje elevado en los gases impide la cloración del hierro, mientras que la hidrólisis del
15. FeS durante la reducción elimina la fuente principal de formación de cloruro de hierro en la etapa sucesiva de cloración.

Otra ventaja que ofrece el procedimiento de este invento atañe a la separación del As y, en algunos casos, del Pb durante la etapa de reducción. Las soluciones acuosas

20. de los cloruros metálicos obtenidas por abatimiento de los gases de escape procedentes de la cloración están casi exentas de tales impurezas, que constituirían un trastorno en el proceso hidrometalúrgico para recuperar los metales no ferrosos de mayor valor, como Cu, Zn, Ag, Au, etc.

25. Por la literatura (patente alemana Nº 1.068.020) se conoce ya un procedimiento por el cual se obtendrían cenizas depuradas de los metales no ferrosos y que presentarían contenidos residuales de As de 0,03 a 0,05% y de S y

370677



de 0,05 a 0,07%. La desulfuración, sin embargo, se acompaña de una gran separación de Fe en forma de cloruro; las pérdidas totales de Fe son, en efecto, del orden de 3,5 a 6%; lo que corresponde a consumos de cloro de 22 a 26 kg por tonelada de cenizas. Además, la desulfuración puede ser completa si las cenizas que han de tratarse contienen sulfatos alcalinotérreos, los cuales no se descomponen en las condiciones descritas en dicha patente alemana.

5. Por el contrario, actuando según este invento, gracias a la previa eliminación del S en la etapa de reducción, la pérdida total de Fe es menor de 0,7% y el consumo respectivo de cloro es menor de 5 kg por tonelada de cenizas.

10. Además, según la citada patente alemana, la desarsenificación se produce por completo a costas del agente clorante, mientras que con el procedimiento de este invento, gracias a las temperaturas más altas y a la atmósfera que se halla presente en la etapa de reducción, la separación de arsénico se produce principalmente en forma de As_2O_3 .

15. Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar este invento, pero sin limitarlo. En estos ejemplos (lo mismo que en la descripción que los antecede y en el texto que los sigue) los porcentajes y las partes, en tanto no se indique otra cosa, deben entenderse como porcentajes y partes en peso.

20. 25.

370677



EJEMPLO 1

5. De una planta de tostación con lecho flúido se descargaron a la temperatura media de 500°C 1000 kg/hora de cenizas de pirita española, que tenían la composición química siguiente (% en peso):

	Fe total	61,50
	S total	1,94
	Monosulfuro de S	0,93
10.	As	0,33
	Cu	0,88
	Nz	2,50
	Pb	0,91
	BaO	0,33
15.	CaO	0,13
	MgO	0,09
	Al ₂ O ₃	0,55
	SiO ₂	3,45

20. Estas cenizas se alimentaron a un reactor de lecho flúido en la base del cual se inyectaron 27 kg/hora de aceite combustible Bunker C, 220 metros cúbicos normales por hora de aire y 8 kg/hora de una solución de HCl al 35,6% en peso. El ácido clorhídrico corresponde al 60% de la cantidad estequimétrica para clorar el arsénico.

25. El reactor a 900°C y el tiempo de contacto de los sólidos en el lecho era de 25 minutos. Las cenizas reducidas presentaron la composición siguiente (% en peso):

370677



	Fe	63,4
	Fe ++	15,1
	S total	0,16
	Monosulfuro de S	0,05
5.	As	0,07
	Cu	0,91
	Zn	2,57
	Pb	0,89

10. Estas cenizas se alimentaron continuamente y en caliente a un reactor de lecho flúido de una etapa, mientras la alimentación al fondo del reactor consistía en 43 metros cúbicos normales por hora de aire, 50 metros cúbicos normales por hora de gases de reciclización agotados y secados
15. (tomados curso abajo de la columna de abatimiento de los cloruros) y 50 kg/hora de Cl_2 . La cantidad de aire alimentada era tal que se asegurara la ausencia práctica de O_2 en los gases procedentes del reactor (la cantidad de oxígeno era de 0,3% en volumen). La cantidad de Cl_2 utilizada,
20. menos la cantidad de Cl_2 para el Ca y el Ba, correspondió a 115% de la cantidad teórica necesaria para clorar los metales no ferrosos (Cu, Zn y Pb).

El reactor actuaba a $950^{\circ}C$, con un tiempo de contacto para los sólidos en el lecho flúido de 80 minutos.

25. Las cenizas descargadas mostraron la composición siguiente (% en peso):

	Fe total	66,10
	Fe ++	0,35

370677



5.	S total	0,11
	As	0,015
	Cu	0,020
	Zn	0,030
	Pb	0,040.

10. Las pérdidas de Fe por volatilización ascienden a 0,12% en la fase de reducción y a 0,15% en la fase de cloración. El consumo respecto de HCl y de Cl₂ es de 1,1 y 1,8 kg/tonelada de cenizas tratadas.

EJEMPLO 2

15. A un reactor de lecho flúido se alimentaron 100 kg/hora de cenizas a 500°C, descritas en el Ejemplo anterior, mientras por la base del reactor se introducían 26 kg/hora de aceite combustible Bunker C, 215 metros cúbicos normales/hora de aire y 6,1 kg/hora de HCl gaseoso (lo que corresponde al 80% aproximadamente de la cantidad estequiométrica necesaria para clorar el plomo y el arsénico).

20. El reactor actuaba a 900°C, mientras el tiempo de contacto de los sólidos se mantuvo en 35 minutos. Las cenizas descargadas del lecho flúido y del ciclón mostraron la composición siguiente (% en peso):

25.	Fe total	64,20
	Fe ++	14,00
	S total	0,19
	Monosulfuro de S	0,06

370677



As	0,042
Cu	0,91
Zn	2,60
Pb	0,085.

5.

Estas cenizas alimentaban un reactor de lecho flúido de dos etapas. En la etapa inferior del reactor se introducían: 40 m³ normales/hora de aire, 60 m³ normales/hora de gases de reciclización agotadas (tomados curso

10.

abajo de la columna de abatimiento para los cloruros y luego secados) y 49,8 kg/hora de HCl. La cantidad de aire era que asegurara la ausencia práctica de O₂ en los gases emanentes del reactor (oxígeno, .0,2% en volumen), mientras que el HCl utilizado, menos la cantidad de HCl para el Ca y el Ba, representaba el 120% de la cantidad estequiométrica necesaria para clorar los metales no ferrosos residuales. El reactor actuaba a 930°C, mientras que el tiempo total de contacto fue de 140 minutos. Las cenizas descargadas presentaron la composición porcentual siguiente:

15.

20.

Fe total	66,00
Fe ++	0,12
S total	0,010
As	0,018
Cu	0,038
Zn	0,045
Pb	0,030

25.

Las pérdidas totales de hierro por volatilización fueron del 0,64%, mientras que el consumo respectivo de



HCl fue de 5,15 kg por tonelada de cenizas.

REIVINDICACIONES

5. 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 19.452 A/68 del 26.7.68.
10. 1. Procedimiento para depurar de los metales no ferrosos, del arsénico y del azufre las cenizas de pirita y de pirrotina, caracterizado por efectuarse la reducción de la hematita a magnetita en un lecho fluido, por inyección directa de un combustible hidrocarburo y de aire en defecto, a 850^o-950^oC y con tiempos de contacto de 15 a 45 minutos,
15. hasta un grado de reducción de 10 a 90% y en presencia de pequeñas cantidades de HCl; y por efectuarse la cloración y la reoxidación de las cenizas así producidas, calientes, en un reactor de lecho fluido, con aire y un agente clorante, a temperaturas de 650 a 1000^oC (preferentemente, de 850 a
20. 950^oC), con tiempos de contacto de 20 a 150 minutos y de modo que los gases emanentes del reactor contengan menos de 0,5% en volumen de oxígeno libre.
25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse el ácido clorhídrico en la fase de reducción en cantidad que va de un mínimo de 40% de la cantidad estequiométrica necesaria para clorar el arsénico a un máximo de 90% de la cantidad estequiométrica para clorar el As y el Pb.



3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente clorante en cuestión es el cloro o el ácido clorhídrico.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho agente clorante es un cloroalcano de desecho.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 3 y/o 4, caracterizado por usarse dicho agente clorante en cantidad de 105 a 135% respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para convertir en cloruros volátiles los metales no ferrosos.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por peletizarse a temperaturas inferiores a 1150°C las cenizas depuradas.
15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que las cenizas depuradas, y eventualmente enriquecidas, se envían calientes directamente a la reducción parcial o total, a hierro metálico.
20. Procedimiento para depurar de los metales no ferrosos, del arsénico y del azufre las cenizas de pirita y de pirrotina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Julio de 1969

J. I. IERN

firmado: JOSÉ RODRIGUEZ