

P.- 42.804

BM Swedish

Appln. 12585/68

37 1601

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C-21  
SUBCLASE B

17 OCT. 1969

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BOLIDEN AKTIEBOLAG

entidad / ~~XXXXXXXXXXXX~~ sueca

con domicilio en Sturegatan 22, Estocolmo, Suecia

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE SULFATACION  
DE MATERIAS PRIMAS FERROSAS"  
(Clase Internacional C21b)

13.10.69



Las menas que contienen sulfuro de hierro poseen frecuentemente ciertas cantidades de materiales no férreos tales como el Cu, Co, Ni, Zn, Mn, Cd y Ag. Han sido sugeridos y se han utilizado, una diversidad de procedimientos para tratar tales menas, con el objeto, en primer lugar, de recuperar los metales, y en segundo lugar, de purificar los productos tostados que contienen hierro, para que dichos productos puedan utilizarse en la fabricación de hierro y acero,

Un procedimiento de recuperación bien conocido, consiste en la conversión de los metales antes citados, en sulfatos, mediante tostación y eliminación, después, de los sulfatos por lixiviación.

Se han empleado muchos tipos diferentes de horno para este último tipo de proceso de tostación sulfatante, pero no ha sido posible, hasta la llegada de los hornos de tostación de lecho fluidizado, el que la tostación sulfatante de materiales de sulfuro de hierro, conteniendo metales, se hiciera económicamente. Grandes instalaciones que emplean este procedimiento se han construido con este motivo, por ejemplo, en Japón.

En el procedimiento de tostación en lecho fluidizado, la sulfatación se lleva a cabo durante la co-tostación simultánea de los sulfuros de hierro presentes en la sustancia, y el dióxido de azufre formado se emplea, habitualmente, en la fabricación de ácido sulfúrico.

Los principales factores que influyen en las reacciones, durante la sulfatación de metales no férreos, son la temperatura y el contenido en  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  del gas tostador. Un ajuste exacto de la temperatura es de especial

371601



5 importancia, como puede apreciarse según la Figura 1, donde se muestra la presión de vapor de equilibrio (P) para diferentes sulfatos a distintas temperaturas. Como indica la Figura, el área comprendida entre la descomposición  
 10 térmica, en primer lugar de los sulfatos de Cu, Co, Zn y Ni, y en segundo lugar, del sulfato de hierro no deseado en el proceso de tostación, es pequeña. Esto es especialmente cierto en cuanto concierne al sulfato de Cu. La tabla siguiente muestra las temperaturas a que se descomponen ciertos sulfatos metálicos, en función de la presión total de óxido de azufre. La Tabla se corresponde con las curvas existentes en la Fig. 1, para el  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CuSO_4$ , y  $CuO.CuSO_4$ .

TABLA

15	Presión de vapor de equilibrio	Temperatura de descomposición para los respectivos sulfatos, a diferentes presiones de vapor de equilibrio		
		$Fe_2(SO_4)_3$	$CuSO_4$	$CuO.CuSO_4$
20	0,05	613	675	722
	0,1	637	702	757
	0,2	664	728	784
	0,3	675	748	802
	0,4	685	760	817
	0,5	692	770	829
	0,6	697	778	839
	0,7	702	786	847
	0,8	706	793	854
	0,9	710	800	859
	1,0	712	805	863



Con objeto de poder sulfatar los metales, sin formar, a la vez, grandes cantidades de sulfato de hierro, es necesario controlar exactamente la temperatura. Esto es posible en un horno de lecho fluidizado. Para obtener un buen rendimiento al lixiviar los metales, así como una formación de sulfato de hierro aceptablemente baja, debe mantenerse la temperatura durante el proceso de tostación entre 600 y 750°C. Tales procesos de tostación se llevan a cabo, habitualmente, a una temperatura comprendida entre 650 y 675°C.

En el gas tostador se requiere una presión parcial de  $SO_3$  suficientemente elevada, con objeto de llevar a cabo las reacciones de sulfatación. Por consiguiente, el proceso de tostación debe llevarse a cabo con un gran exceso de aire, y, habitualmente, se introduce aire en cantidades tales que el gas tostador obtiene un contenido en  $SO_2$  del 7- 8 %

Cuando la tostación de los sulfuros se lleva a cabo concurrentemente con el proceso de sulfatación, la totalidad de los gases para la tostación pueden contener el alto porcentaje de  $SO_3$  necesario, y los productos tostados pueden obtener contenidos elevados de sulfato de hierro. Como resultado de esto las pérdidas de azufre suelen ser altas, lo que constituye una considerable desventaja de los procedimientos de sulfatación conocidos hasta la fecha. Otra desventaja de los procedimientos conocidos es que no es posible tostar sustancias tales como el As, Sb, Bi y Pb, partiendo de materiales que contienen estos compuestos.

Las grandes cantidades de aire y de gases para



la tostación, asociadas al procedimiento de tostación mencionado, llevan consigo una baja capacidad por unidad de superficie de tostación y una instalación de purificación de gas de grandes dimensiones. Además, el rendimiento en la recuperación del calor de tostación, es bajo.

El objeto de la presente Invención es proporcionar un procedimiento de tostación, mediante el que se eliminan las desventajas mencionadas. En el procedimiento de la Invención, el sulfuro se tuesta enteramente, en un horno de lecho fluidizado, a una temperatura de 800 - 1.100°C, después de lo cual los productos tostados se separan del gas tostador a temperatura elevadas. El material tostado, caliente, se trata después en un horno a una temperatura de unos 600 - 750°C, preferiblemente de 625 - 700°C, en condiciones bajo las que los metales no férricos son sulfatados. Este proceso de tratamiento sulfatante puede llevarse a cabo, por ejemplo, en hornos rotatorios, hornos de pisos u hornos de cuba, aunque se ha encontrado que los mas adecuados son los hornos de lecho fluidizado.

El procedimiento de tostación puede efectuarse o bien como tostación oxidante a  $Fe_2O_3$  con un pequeño exceso de aire, o como procedimiento de tostación que produce magnetita, por ejemplo, como el descrito en la Patente Sueca 204.002. La temperatura en el lecho fluidizante puede regularse, o bien inyectando líquido al lecho o por medio de serpentines de refrigeración o mediante una combinación de los dos. Cuando el procedimiento de tostación es el procedimiento que produce magnetita, se encuentra la posibilidad de eliminar, simultáneamente, de los productos tostadas, sustancias tales como arsénico, antimonio, estaño,

371601



bismuto y plomo. Además se obtiene la ventaja, ya que los metales no férricos, en especial Cu y Zn, no están unidos en forma de ferritas, de que estos compuestos son difíciles de sulfatar. Al fabricar ácido sulfúrico, se obtiene un gas prácticamente exento de  $SO_3$ , lo que es de gran importancia para la purificación subsiguiente. Si el procedimiento de tostación es un procedimiento oxidante, por ejemplo lleva a  $Fe_2O_3$ , debe efectuarse a temperaturas más bajas, evitando con ello la formación de ferritas de Cu y de Zn. Un procedimiento de tostación oxidante origina el que se forme una cierta cantidad de  $SO_3$ , lo que crea dificultades para recuperar y utilizar el contenido en azufre del gas tostador. A continuación, para librar al gas de tostación de los productos tostados, arrastrados con él, el azufre presente en éste se hará arder en una zona de combustión posterior, por ejemplo según la Patente Sueca 204.002. El gas de tostación puede enfriarse después, o bien en una caldera de calor residual o mediante inyección de agua. El azufre presente puede hacerse arder, también, en una zona de combustión, situada detras de la caldera de calor residual, por ejemplo, según la Patente Sueca Nº. 227.188.

También es posible efectuar la combustión posterior del azufre de manera tal que esto tiene lugar, en parte antes de la caldera de calor residual y en parte detras de la misma. El gas puede purificarse entonces de manera convencional, por ejemplo, en una torre de lavado o en un electrofiltro.

El material se hace pasar desde la fase de tostación a la fase de sulfatación. El material puede alimentarse



17

directamente desde el lecho y/o desde ciclones calientes en los que los productos tostados arrastrados junto con los gases tostadores, son separados. En la fase de sulfatación, los productos se tratan a una temperatura de unos

5 650 - 675°C, preferentemente. Cuando se lleva a cabo el procedimiento de sulfatación, la fase de tostación puede adaptarse de tal manera que se obtiene en los productos tostados un pequeño contenido de sulfuro, cuyos sulfuros se tuestan con un exceso de aire, formando  $\text{SO}_3$  y sulfatos.

10 Alternativamente, pueden añadirse también sulfuros de hierro a la fase de sulfatación. Cuando hay magnetita presente en los productos tostados procedentes de la fase de tostación, la magnetita es oxidada a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que cataliza la formación de  $\text{SO}_3$ , lo que favorece la reacción de sulfatación.

15 Puede mencionarse que este efecto catalítico tiene un valor óptimo dentro de la zona de tostación pertinente. Se ha encontrado que el gas de tostación, procedente de la fase de tostación, mezclado con gas que contenga oxígeno, es un agente de sulfatación eficaz. La formación de  $\text{SO}_3$ , naturalmente, es catalizada, asimismo, por el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  existente en este proceso. El  $\text{SO}_3$  puede introducirse también, directamente, en la fase de sulfatación, lo que puede ser un procedimiento conveniente cuando está conectada a los hornos de tostación una instalación de ácido sulfúrico.

20 Pueden utilizarse también, ventajosamente, como agentes de sulfatación, el ácido sulfúrico y sulfatos metálicos, por ejemplo, sulfato de hierro y sulfatos de metales alcalinos, como el sulfato sódico y el hidrosulfato sódico. Desde el punto de vista del rendimiento de azufre, es especialmente adecuado emplear soluciones que contengan sul-

25

30



fato de hierro, tomadas a partir de las subsiguientes operaciones de lixiviación y posible cementación. No afectan al proceso las pequeñas cantidades de cloruro y nitrito, existentes en las materias primas, pasadas a la fase de sulfatación. Los productos tostados, sacados a 800 - 1000 °C de la fase de tostación, deben ser enfriados hasta las temperaturas de sulfatación. Esto puede efectuarse por enfriamiento indirecto con tubos de refrigeración que generan vapor, por introducción de sustancias sólidas enfriadas, o inyectando al sistema líquidos, como, por ejemplo, agua, ácido sulfúrico o soluciones de sulfato de hierro o de otros sulfatos. La tostación completa del sulfuro y la formación de hematites, origina el que se desprende una considerable cantidad de calor, siendo la cantidad de calor particularmente elevada, al tostar hasta magnetita en la etapa de tostación. El calor desprendido en la fase de sulfatación permite cargar cantidades considerables de agentes de sulfatación acuosos, con lo que es posible obtener un alto contenido en  $SO_3$ . A medida que la presión de  $SO_3$  aumenta, es posible elevar la temperatura de la reacción de sulfatación, como resulta evidente de la apreciación de la Fig. 1. Por ejemplo, a una presión de vapor de equilibrio de  $P = 0,3$  debe mantenerse en el reactor de sulfatación una temperatura de 675°C por lo menos, para descomponer del  $Fe_2(SO_4)_3$ , y 750°C, a lo sumo, para evitar la descomposición del  $CuSO_4$ . Si el  $CuSO_4$  se descompone, se forma  $CuO.CuSO_4$ , que a su vez se descompone a unos 800°C, si  $P = 0,3$ . Puede añadirse al reactor de sulfatación, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno, para desplazar el equilibrio  $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$  hacia un mayor contenido de  $SO_3$ .

371601



Los gases residuales, procedentes de la fase de sulfatación, se devuelven a la fase de tostación donde el  $SO_3$  presente en los gases se convierte en  $SO_2$ . La fase de sulfatación puede operar con muy pequeñas cantidades de gas, en relación a las obtenidas al practicar los procedimientos de fase única, conocidos en latécnica. Esto significa el que, al practicar el procedimiento de la presente Invención, es necesario utilizar cantidades de agentes de sulfatación, considerablemente menores. Es posible, ventajosamente, introducir material de tipo óxido, para ser tratado por sulfatación, tanto en la fase de tostación como en la fase de sulfatación, siendo necesario, solamente, asegurarse de que pueda mantenerse la temperatura en la fase de tostación. Puede emplearse material oxidado, frío, como agente de refrigeración en la fase de sulfatación.

Conforme a la invención, el procedimiento de tostación estará en la forma de un proceso que produce o bien óxido, o magnetita. Si el procedimiento de tostación se lleva en forma de un proceso hasta óxido, es adecuado restringir el suministro de oxígeno, para que el arsénico presente sea incapaz de formar arseniatos de hierro. Las condiciones para esto, se indican en la Fig. 2, donde se ha dibujado un diagrama de las condiciones termodinámicas para la tostación, habiéndose representado en ordenadas, la presión parcial de oxígeno en los gases de tostación resultante, en atmósferas (escala logarítmica decimal) y en abscisas, la temperatura en  $^{\circ}C$ . La condición para que se forme  $FeAsO_4$  está representada por la curva (I) por debajo de la cual el  $FeAsO_4$  no es estable, y que pasa por los siguientes puntos,

371601



	$\log_{10} P_{O_2}$	Temperatura, °C
	- 6,0	700
	- 3,5	800
5	- 1,5	900

Con objeto de poder mantener, en la práctica, la presión de oxígeno por debajo de este nivel, donde puede formarse el arseniato de hierro, las condiciones, que dependen de fluctuaciones ocasionales, deben mantenerse por debajo de la curva (IV) que está representada por los siguientes valores,

	$\log_{10} P_{O_2}$	Temperatura, °C
	- 9,0	700
	- 6,5	800
	-4,5	900
	- 3,0	1000
	- 2,3	1050

20

Si el procedimiento de tostación se efectúa en la forma de un proceso que produce magnetita, debe restringirse la presión de oxígeno, para que caiga por debajo de la curva (II) del diagrama, representada por los siguientes valores correlacionados,

25

371601



	$\log_{10} P_{O_2}$	Temperatura, °C
	- 12,0	700
	- 9,5	800
	- 7,5	900
5	- 5,8	1000
	- 5,0	1050

pero no por debajo de la curva (III), representada por los siguientes valores correlacionados,

	$\log_{10} P_{O_2}$	Temperatura, °C
10	- 15,0	700
	- 13,5	800
	-12,0	900
	- 10,7	1000
15	- 10,0	1050

representando la última de las curvas la mas baja presión parcial de oxígeno a la temperatura en cuestión, a la que el azufre se tuesta enteramente a partir de FeS. Cuando el procedimiento de sulfatación ha de efectuarse con sulfuros remanentes en los productos tostados, el procedimiento puede realizarse de manera que las condiciones estén situadas en las proximidades, o algo por debajo de la curva; obteniendose un material, a partir de la fase de tostación que contiene una cierta cantidad de sulfuros de hierro sin tostar, que puede proporcionar en la fase de sulfatación la cantidad requerida de sustancia que contiene azufre.

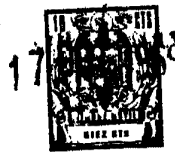
La Fig. 3 es un diagrama de flujo que ilustra, gráficamente, el procedimiento de la Invención. En la figura se muestra un horno de tostación de lecho fluidizado, 1, al que se alimenta un gas que contiene oxígeno, 2, (aire

371601



habitualmente), una materia prima que contiene sulfuro de hierro, 3, y, es posible, mezclas, 4, como sustancias de tipo óxido. El gas tostador se hace pasar, en 5, a un ciclón caliente, 6, en el que son separados los productos tostados. El gas tostador se pasa entonces a una zona de combustión posterior, 8, a la que se introduce un gas, en 9, que contiene oxígeno preferiblemente aire. A continuación de la combustión del azufre libre remanente, se enfría el gas, adecuadamente en una caldera de calor residual, 10, y se hace pasar después a medios de separación de partículas, 11, por ejemplo un electrofiltro, desde el que el dióxido de azufre gaseoso purificado y los productos condensados expelidos, son sacados, por 12 y 13, respectivamente. La fase de combustión posterior puede efectuarse, alternativamente, detrás de la caldera de calor residual, 10, en una zona de combustión posterior, 8', a la cual se hace pasar aire, en 9. Otra alternativa consiste en efectuar la combustión posterior en ambas zonas de combustión posterior 8 y 8'. Los productos tostados, arrastrados con el gas, son eliminados en el ciclón caliente 6, y pasados, por 15, a la fase de sulfatación, que comprende un pequeño reactor fluidizante, 16. Los productos tostados pueden pasarse, también, por 17, directamente desde el lecho existente en el horno de tostación, 1, al reactor de sulfatación, 16. El reactor de sulfatación, 16, se enfría por medio de líquido inyectado o sustancia sólida, fría, 18, y/o por medio de un lazo refrigerante existente en el lecho, 19. El material de sulfatación, 20 puede hacerse pasar, asimismo, a los reactores de sulfatación 16, y si comprende una solución acuosa de sulfatos metálicos, por ejemplo, obtenidos a par-

371601



5           tir del proceso de lixiviación y cementación, 21, puede  
sustituir a los medios de refrigeración, 18. El gas de  
reacción se hace pasar desde el reactor de sulfatación,  
16, por 22, a un ciclón, 23, donde los productos arrastra-  
dos son separados y el gas de reacción se devuelve, por  
24, al horno de tostación, 1. Los productos tostados, sul-  
fatados, procedentes de los reactores de sulfatación, 16,  
son sacados desde el lecho y pasados, por 25, junto con  
10           los productos, 26, separados en el ciclón, a los depósitos  
de enfriamiento, 27, desde los que se hacen pasar, por 28,  
a medios de lixiviación, 29, a los que se introduce liqui-  
do de lixiviación en 30, preferentemente agua. Los produc-  
tos lixiviados se sacan, por 32, y la solución acuosa, en  
15           31, se hace pasar a una instalación de recuperación conven-  
cional, 33. Los productos lixiviados son transportados  
por 32 y la solución acuosa, en 31, a una instalación de  
recuperación convencional, 33, en la que el contenido me-  
tálico se cementa y se saca por 34. El líquido de lixivía-  
ción, que contiene sulfato de hierro, puede devolverse des-  
20           pués, por 31, al reactor de sulfatación, 16.

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Suecia, con fecha 18 de Septiembre de 1.968, ba-  
jo el número 12585/68, se acoge a los beneficios del Artícu-  
lo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

371601



## REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para el tratamiento de sulfatación de materias primas ferrosas, que contienen metales que pueden formar sulfatos solubles, tales como cobre, cobalto, níquel, zinc, manganeso, cadmio y plata, caracterizado porque la materia prima es tostada a 800 - 1100°C, en un horno de lecho fluidificado, tras lo cual  
15 el material tostado es transferido a un recipiente de reacción donde el material es sulfatado a una temperatura de 600 - 750°C, con preferencia de 625 - 700°C, y porque el material es tomado del horno en tal condición que la mayor parte de los metales no ferrosos presentes puedan  
20 eliminarse por lixiviación.

25 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la tostación en la fase de tostación se realiza a tal relación entre el material sulfuroso y aire que la presión parcial del oxígeno de los gases de tostador resultantes se encuentre por debajo de la curva formada en una gráfica, donde  $\log_{10} P_{O_2}$  en atmósferas viene dada como la ordenada y la temperatura en grados centígrados como abscisa, pasando dicha curva a través de los puntos determinados

371601



por:  $\log_{10} P_{O_2} = - 6,6$  y  $800^{\circ}C$ ;  $\log_{10} P_{O_2} = - 4,5$  y  $900^{\circ}C$ ;  
 $\log_{10} P_{O_2} = - 3,0$  y  $1000^{\circ}C$ ;  $\log_{10} P_{O_2}$  y  $1050^{\circ}C$ ;

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-  
racterizado porque la presión parcial de oxígeno en el gas  
resultante del tostador se ajusta de manera que la presión  
quede por debajo de una curva en dicha gráfica que pasa  
por los puntos determinados por:  $\log_{10} P_{O_2} = - 9,5$  y  $800^{\circ}C$ ;  
10  $\log_{10} P_{O_2} = - 7,5$  y  $900^{\circ}C$ ;  $\log_{10} P_{O_2} = - 5,8$  y  $1000^{\circ}C$ ;  
 $\log_{10} P_{O_2} = - 5,0$  y  $1050^{\circ}C$ .

15 4.- El procedimiento según la reivindicación 3,  
caracterizado porque la presión parcial de oxígeno del gas  
de tostador resultante se ajusta de modo que la presión  
quede en la proximidad o algo por debajo de la curva de  
dicha gráfica que pasa por los puntos determinados por:  
 $\log_{10} P_{O_2} = - 13,5$  y  $800^{\circ}C$ ;  $\log_{10} P_{O_2} = - 12,0$  y  $900^{\circ}C$ ;  
 $\log_{10} P_{O_2} = - 10,7$  y  $1000^{\circ}C$ ;  $\log_{10} P_{O_2} = - 10,0$  y  $1050^{\circ}C$ ;

20 5.- El procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque la reacción de sulfatación se lleva  
a cabo en un reactor de lecho fluidificado.

25 6.- El procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el material procedente de la fase de  
tostación es enfriado en el reactor de sulfatación por en-  
friamiento indirecto mediante serpentines.enfriadores.

30 7.- El procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el material procedente de la fase de  
tostación es enfriado en la fase de sulfatación introducién-  
do material sólido frío o inyectando un líquido, tal como

371601



agua, ácido sulfúrico o una solución acuosa de sulfato metálico.

5 8.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque después de separar el material sólido los gases de reacción procedentes de la fase de sulfatación son devueltos a la fase de tostación.

10 9.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se introduce en la fase de sulfatación azufre que contiene material que comprende sulfuros de hierro, sulfatos metálicos, ácido sulfúrico y/o  $SO_3$ .

15 10.- El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el material de sulfatación se suministra al reactor de sulfatación junto con los materiales tostados procedentes de la fase de tostación llevando a cabo una tostación incompleta de los sulfuros de hierro en la fase de tostación.

20 11.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de sulfatación se suministra a la fase de sulfatación devolviendo el líquido de lixiviación a la fase de sulfatación después de eliminar de dicho líquido los metales no ferrosos.

12.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se suministra material de óxido de hierro a las fases de tostación y sulfatación.

25 13.- Un procedimiento para el tratamiento de sulfatación de materias primas ferrosas.

371601



Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

17 OCT. 1969

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizabete  
Por Poder.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Arle', written over the printed name and title.

371601

13.10.69

A.A.B.

P42809

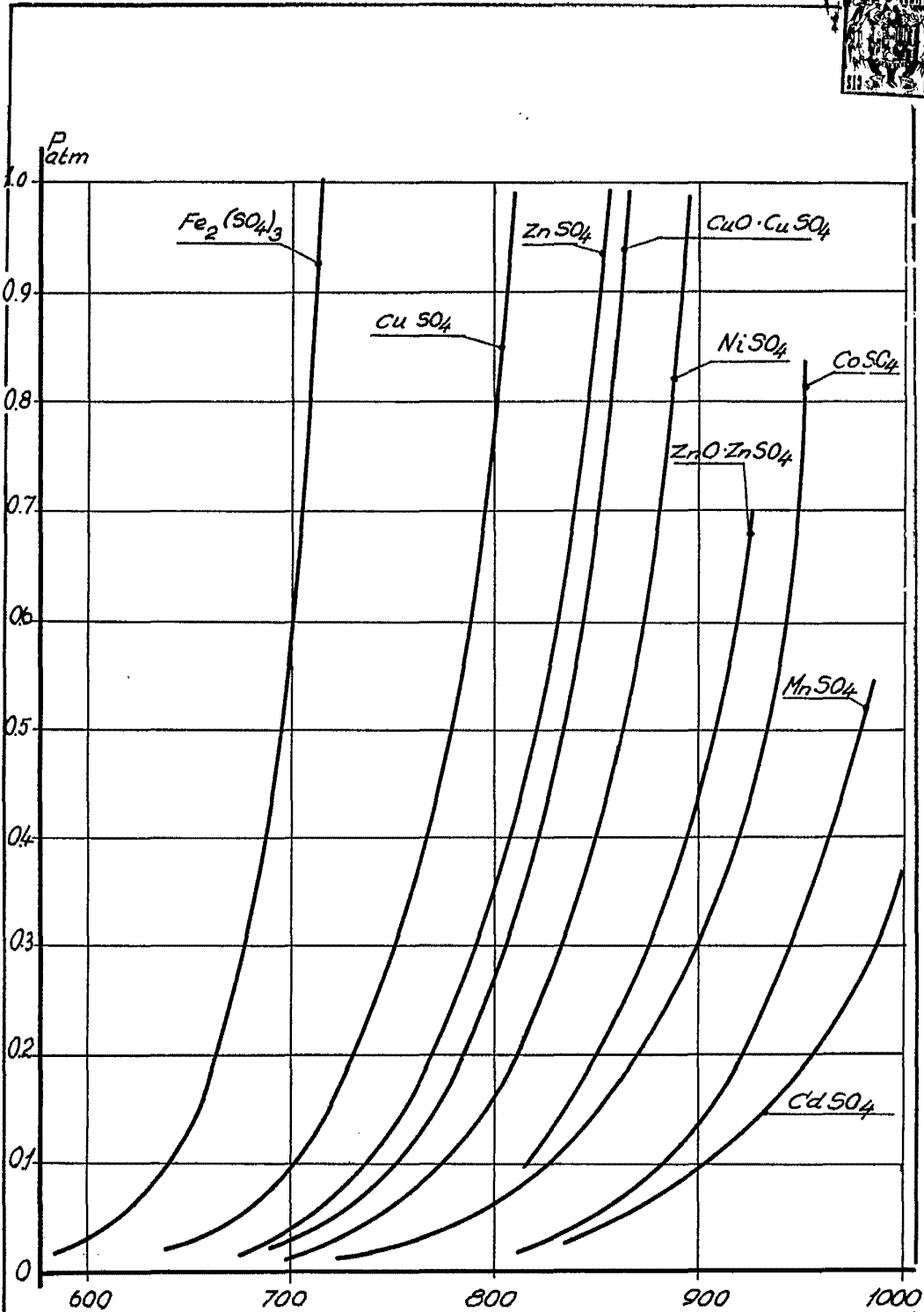


Fig. 1

Alf. G. de Lizaburu  
Director



371001

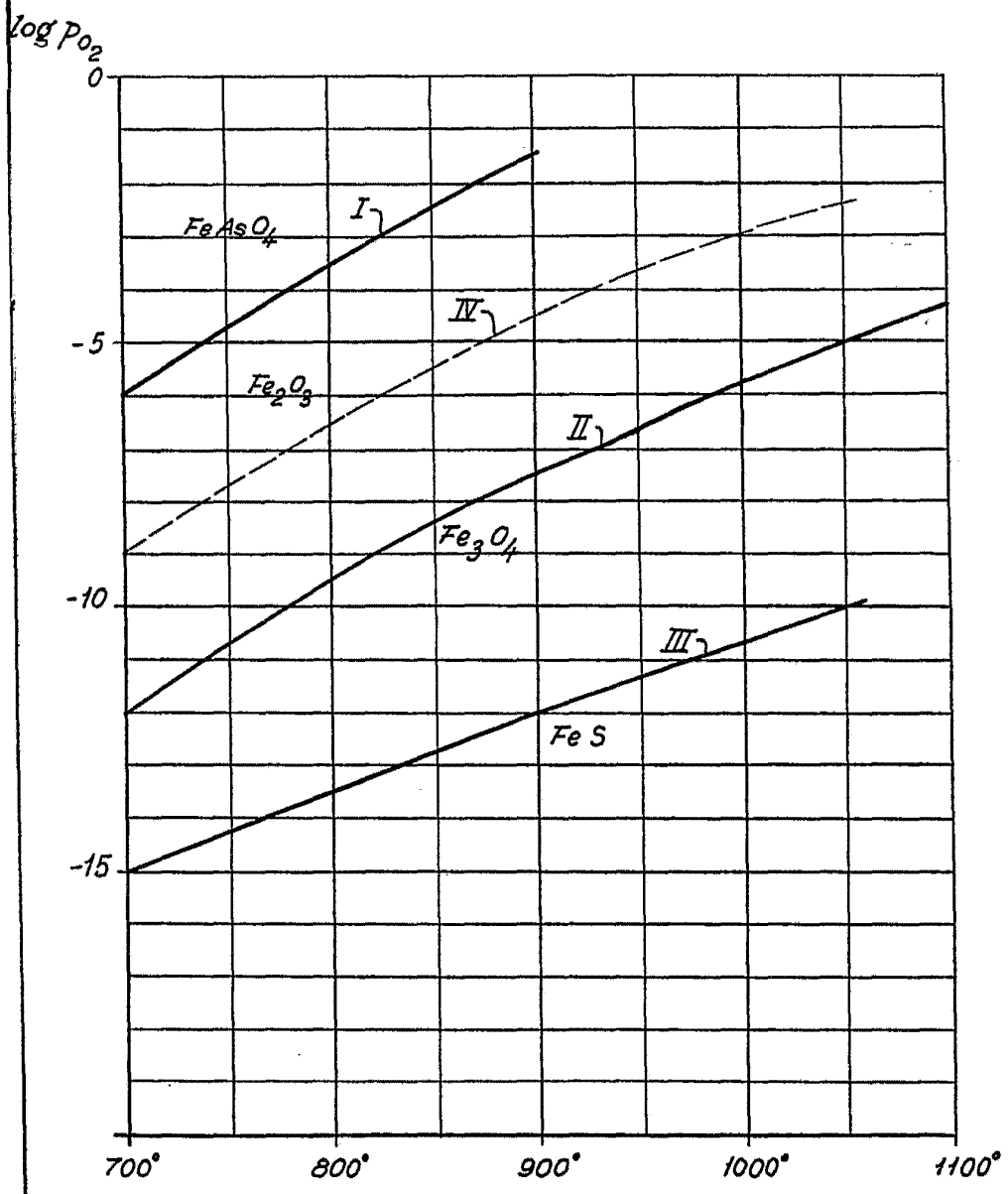


Fig. 2

Albert ...  
Post ...

371601

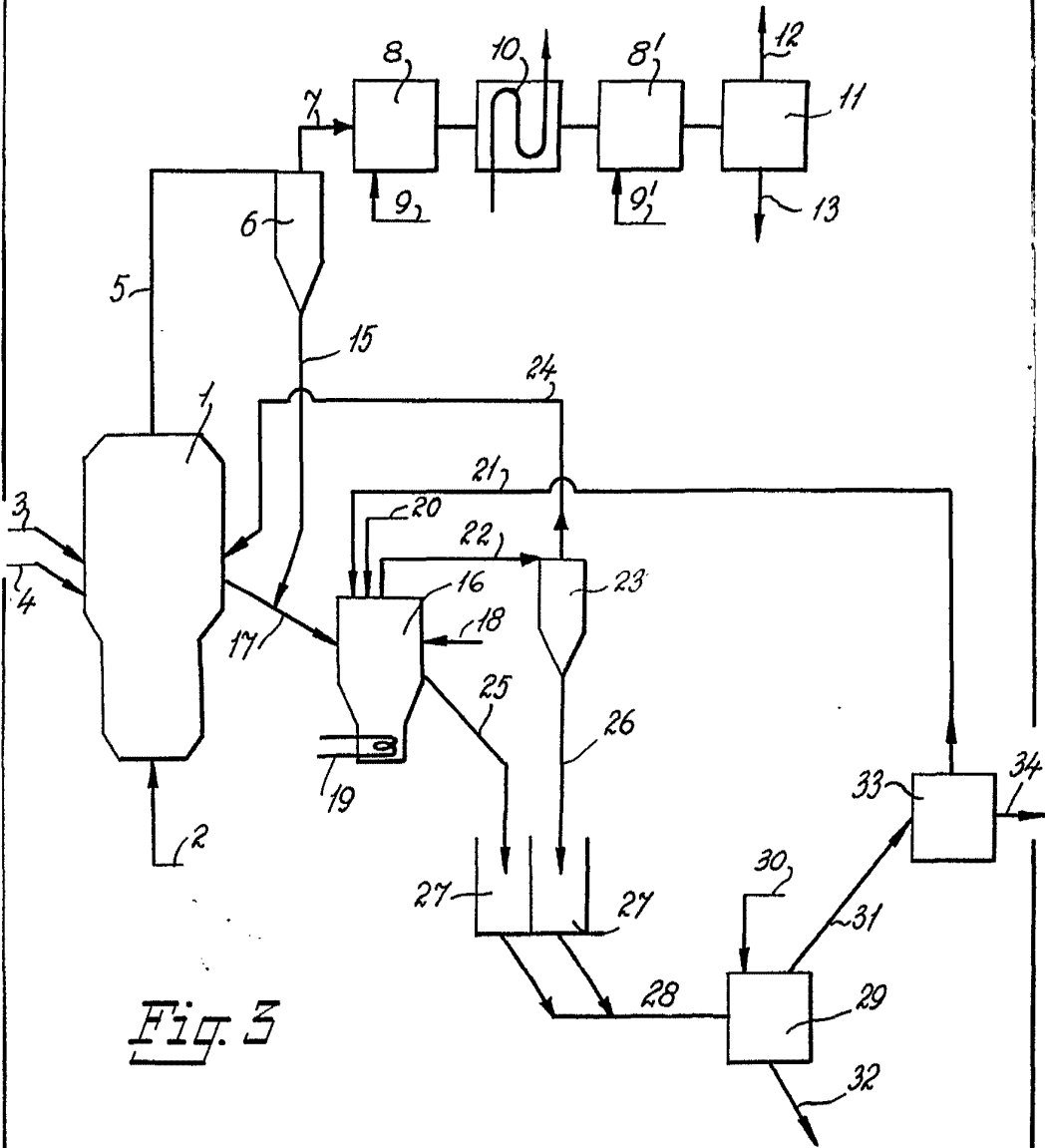


Fig. 3

Albert G. Engdahl  
Per totid.