

374445

Memoria descriptiva



REGISTRO DE PATENTES DE INVENCIÓN
CLASE C-22
SUBCLASE B

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de BOLIDEN AKTIEBOLAG

entidad / de nacionalidad sueca

con domicilio en Sturegatan 22, Estocolmo, Suecia

por: "PROCEDIMIENTO PARA CLORAR A BAJAS TEMPERATURAS METALES NO FERROSOS PRESENTES EN PRODUCTOS TOSTADOS"

(Clase Internacional C22b)

4.12.69.



El invento se refiere a un nuevo procedimiento para la cloración a baja temperatura de metales no ferrosos en un producto tostado obtenido por un procedimiento de tostación se sulfuro de hierro, con el que es posible recuperar por lixiviación los metales no ferrosos clorados presentes en los productos citados en estado clorado.

La cloración a baja temperatura o tostación clorante, es un método bien conocido para recuperar metales tales como cobre, oro, plata, zinc, cobalto, níquel y plomo. El procedimiento se usa también para purificar primeras materias férreas destinadas a usarse en la manufactura del acero de los materiales citados. Las demandas impuestas por las siderurgias actuales acerca de la calidad de la materia prima usada en la fabricación del acero con relación al porcentaje de sustancias extrañas contenidas en el material crecen constantemente. Ejemplos de tales sustancias extrañas indeseadas son cobre, arsénico, antimonio, azufre, zinc, cobalto, níquel, bismuto y estaño.

Procedimientos anteriormente conocidos

Cuando se tuesta material sulfuroso de acuerdo con los procedimientos de tostación en lecho fluidificado convencionales, los productos tostados contendrán la mayor parte del arsénico, plomo, estaño, bismuto, y antimonio presentes en el material sulfuroso, y además su cantidad total de cobre, zinc, níquel y cobalto. Han sido propuestos en la técnica varios métodos de liberar tal material de su contenido de componentes no deseables. Han sido sugeridas y experimentadas diversas variaciones de los procesos de cloración. Uno de tales procesos supone

30
4.12.69.



la tostación clorante del producto con la subsiguiente lixivación, pero este procedimiento se aplica solo cuando el producto tostado contiene porcentajes bajos de arsénico y plomo. Otro procedimiento es uno que supone la volatilización clorante, por ejemplo tal como el que se ha descrito en la patente sueca 188454 y en la patente francesa 1570317. El último procedimiento en particular proporciona una solución ventajosa del problema.

A pesar de las ventajas conseguidas por el su sodicho procedimiento, se ha visto que es deseable en ciertas circunstancias clorar a temperaturas que son tan bajas que los cloruros metálicos no son expulsados por volatilización, sino que en vez de ello son recuperados por lixivación.

Los procedimientos de volatilización clorante son apropiados en primer lugar para la separación de bajos contenidos indeseables de metales no ferrosos en materias primas férreas. Si lo que se desea principalmente es recuperar metales no ferrosos, un procedimiento de tostación clorante convencional con la subsiguiente lixivación es a menudo más ventajoso y, especialmente si se desea usar sustancias clorantes sólidas baratas ha de preferirse una cloración a baja temperatura, ya que los residuos de la sustancia clorante permanecen en los productos tostados y contaminan el material ferroso si no pueden ser eliminados por lixivación. Si hay vapor de agua presente en los gases, es favorable una temperatura más baja, con lo que se reduce el riesgo de hidrólisis de los cloruros. Como resultado de la baja temperatura, es incluso posible tratar en el reactor de lecho fluidificado material que

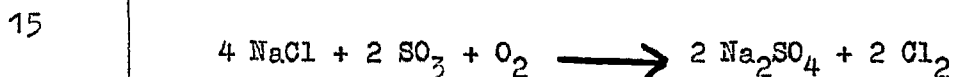
30
4.12.69.

374445



tienda a sinterizar a las altas temperaturas requeridas para el procedimiento de volatilización. A bajas temperaturas, los requisitos impuestos sobre el material del que está hecho el aparato de cloración son también menores.

5 En los procedimientos más comunes de tostación clorante es usado el cloruro de sodio como la sustancia clorante. En principio, el procedimiento es conducido de modo que los productos tostados que contienen metales no ferrosos son mezclados con 10% aprox. de cloruro de sodio y tosta-
10 dos en un horno de pisos a 550°C aprox. A fin de liberar cloro para el procedimiento de cloración desde el cloruro de sodio, es necesario sulfatar el cloruro de sodio en el horno de pisos durante el procedimiento de tratamiento, esencialmente de acuerdo con la fórmula:



Puede formarse también cloruro de hidrógeno en presencia de vapor de agua.

El procedimiento supone de este modo la tosta-
20 ción sulfatante de los productos. La sulfatación del cloruro de sodio es favorecida por la presencia de Fe_2O_3 , que actúa como catalizador para la formación de SO_3 . A fin de que el cloro y el cloruro de hidrógeno se desprendan en cantidades suficientes, es necesario por esta razón que el
25 material cargado contenga una cantidad específica mínima de azufre. Este azufre puede comprender el azufre que queda en los productos tostados subsiguientemente al proceso de tostación de sulfuros o puede ser originado a partir del sulfuro de hierro incorporado en un material cargado
30 al horno de pisos. El calor requerido para el proceso es

4.12.69.



generado por combustión de los sulfuros residuales o del material sulfuroso cargado al horno.

Además se requiere un caldeo suplementario con gas o petróleo, usándose por ejemplo gas de alto horno para este propósito. Como el arsénico, el plomo y el antimonio permanecen en los productos lixiviados como contaminantes, y además dificultan el proceso de lixiviación, los materiales tostados que tengan un contenido más alto de 0,08% aprox. de arsénico y 0,40% de plomo aprox., no pueden ser tratados por el procedimiento de tostación clorante. Los gases residuales de los procedimientos de tostación clorante son lavados, y el cloruro de hidrógeno y los cloruros de metal que se volatilizan disueltos en la solución de lavado pueden ser hechos pasar a la solución de lixiviación. Después del procedimiento de lixiviación, el sulfato de sodio formado durante el procedimiento de cloración se encuentra en el líquido de lixiviación. El sulfato de sodio es normalmente recuperado como sal de Glauber o sulfato de sodio calcinado, después de la evaporación en vacío y cristalización y eventual calcinación del sulfato de sodio. Es normalmente necesario recuperar el sulfato de sodio de esta manera como resultado de las condiciones ambientales. Se han hecho también propuestas según las cuales el procedimiento de tostación es efectuado con cloro gaseoso, pero por razones económicas se ha preferido el cloruro de sodio.

Descripción general del procedimiento del invento

El presente invento comprende un procedimiento que proporciona considerables ventajas en relación a los procedimientos conocidos en la técnica. De acuerdo

30
4.12.69.



5 con el invento se clora un producto tostado obtenido de
 la tostación de sulfuro de hierro, apropiadamente en un
 horno de lecho fluidificado. Este procedimiento de tosta-
 ción puede ser efectuado como un procedimiento de tosta-
 ción oxidante usual o como un procedimiento de tostación
 que produce magnetita, como se describe en la patente sue-
 ca 204002 o en la patente canadiense 796672. Se obtienen
 ventajas particulares al tratar material tostado de acuer-
 do con estas memorias de patentes, ya que al hacerlo, se
 10 eliminan prácticamente por completo el arsénico, el anti-
 monio, el bismuto, el estaño y el plomo, que afectan de
 modo perjudicial al proceso de lixiviación y contaminan
 simultáneamente el producto lixiviado. Cuando se efectúa
 un procedimiento de tostación como se recomienda en las
 15 memorias mencionadas se evita también la formación de fe-
 rritas de cobre y de zinc, que son difíciles de clorar.
 De acuerdo con el invento, el producto tostado, cuando se
 transfiere al reactor de cloración, puede estar completa-
 mente tostado, proporcionando la ventaja adicional de que
 20 pueden ser obtenidas condiciones controlables con exacti-
 tud en el reactor de cloración.

Si el producto tostado está compuesto por gra-
 nos muy finos puede ser aglomerado antes del procedimiento
 de cloración, con lo que se obtienen propiedades superio-
 res de lixiviación. El producto puede ser aglomerado por
 25 compresión del mismo de acuerdo con la patente belga 43777
 y la solicitud de patente sueca 13972/68.

Sustancia clorante

Pueden ser usados como sustancias clorantes
 30 cloruros de metales alcalinos y alcalino-térreos, preferi-

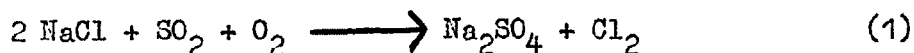
4.12.69.

374445

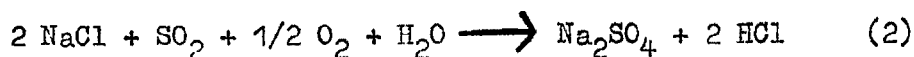


blemente cloruro de sodio. Este se considera generalmente como la sustancia clorante más barata. Como se ha mencionado previamente, cuando se usa cloruro de sodio en el procedimiento de cloración, debe ser sulfatado a fin de permitir al cloro y cloruro de hidrógeno ser liberados de acuerdo con cualquiera de las siguientes reacciones totales:

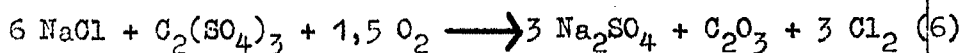
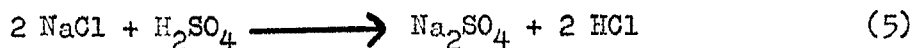
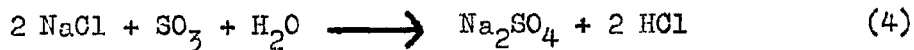
5



10



15



20

La determinación de la más adecuada de las reacciones totales enumeradas depende de la sustancia sulfatante usada y de la posible presencia de agua. Las fórmulas de reacción totales se dan solamente como expresión para una reacción total, y en sí mismas incluyen un número considerable de reacciones parciales, que dependen de las condiciones termodinámicas que prevalecen en cualquier caso particular.

25

El sulfato de sodio se forma en todas las reacciones y se encuentra de nuevo en la solución de lixi-

30
4.12.69.



viación, de donde puede ser recuperado por evaporación en vacío, cristalización y calcinación. Como se ha mencionado, la remoción del sulfato de sodio de las aguas residuales es a menudo necesaria desde el punto de vista del ambiente.

5

El sulfuro de hierro tostado es separado como producto tostado del procedimiento de tostación y es hecho pasar a un reactor clorante, que tiene la forma de un reactor de lecho fluidificado y que puede estar ventajosamente construido de acero. La temperatura es mantenida entre 300 y 600°C preferiblemente en las proximidades de 550°C.

10

La sustancia clorante, preferiblemente cloruro de sodio, es introducida en el reactor de cloración, en forma suspendida en el gas fluidificante o en una corriente separada de gas, que puede comprender adecuadamente aire, gases finales de procedimientos de fabricación del ácido sulfúrico o gases de tostador de un procedimiento de tostación de sulfuros. Alternativamente, la distribución granulométrica del cloruro de sodio cargado en el lecho del horno puede ser tal que sea retenido en el lecho durante un período de tiempo suficiente para permitirle reaccionar con la sustancia sulfatante. Una distribución granulométrica apropiada puede ser obtenida por aglomeración o compresión del cloruro de sodio en grano fino, por ejemplo densificándolo entre rodillos lisos. Es también necesario, cargar en el reactor de cloración una cantidad suficiente de sustancia sulfatante, con cuya ayuda el cloro o el cloruro de hidrógeno puedan ser liberados para la reacción clorante. De acuerdo con las fórmulas

15

20

25

30
4.12.69.



1-6, el dióxido de azufre (fórmulas 1 y 2), trióxido de azufre (fórmulas 3 y 4), ácido sulfúrico (fórmula 5) y el sulfato de hierro (fórmulas 6 y 7) se usan como sustancia sulfatante. El dióxido de azufre puede ser adecuadamente cargado en forma de gases de tostación, junto con aire, preferiblemente como gas de fluidificación. El ácido sulfúrico y el trióxido de azufre son cargados adecuadamente en estado vaporizado, ya sea encima o debajo de la parrilla del horno. El sulfato de hierro puede ser cargado en forma granular o suspendido en un gas, que puede comprender también el gas fluidificante.

La temperatura en el reactor de cloración es controlada por ajuste de la temperatura del material tostado entrante y el aire alimentado al reactor de cloración. El material entrante, que puede ser retirado del horno de tostación mientras está caliente, puede ser enfriado en un reactor intermedio, donde el material puede ser además acabado de tostar. El enfriamiento puede efectuarse por pulverización de agua sobre el material o por introducción de un material más frío, o por medios indirectos. Además de depender de la temperatura del material cargado en el reactor, la temperatura del reactor de cloración depende también de las reacciones exotérmicas habidas en él. De este modo, la oxidación de magnetita y de los residuos secundarios de sulfuros puede contribuir a la aportación de calor, lo que en este caso permite cargar un material prácticamente frío en el reactor de cloración. Si es necesario añadir calor suplementario al reactor, por ejemplo cuando se cargan grandes cantidades de material frío a clorar, siendo este material incapaz de suministrar

30
4.12.69.



calor de oxidación suficiente, el calor puede, ventajosamente ser aportado en forma de gases de tostación calientes, que al mismo tiempo pueden ser usados para cargar en el reactor ácido sulfúrico vaporizado y sustancia clorante.

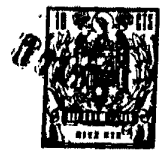
5 Es también posible usar aire caliente o gases de chimenea calientes para vaporizar el ácido sulfúrico y aportar calor al proceso.

Primordialmente se usa el cloruro de sodio como sustancia clorante aunque pueden ser usados también cloruro de potasio o cloruro de magnesio. El cloruro de potasio y el cloruro de magnesio son normalmente demasiado caros, sin embargo para que su uso sea interesante.

10 Puede pensarse también en el cloruro de calcio como sustancia clorante, pero debido a la formación de yeso durante el proceso de lixiviación y a la impurificación del residuo de la lixiviación por sedimentación del yeso, este cloruro es menos apropiado.

15 El invento será ahora descrito con relación a las figuras adjuntas, que muestran un modo de realización preferido del presente invento. Un reactor de tostación 1, en el que es introducido en 2 un medio fluidificante que contiene oxígeno, es cargado con el material a tostar en 3. Este material puede comprender material de sulfuro de hierro, mezclado opcionalmente con material
20 oxídico que es tostado en el reactor de una manera usual o de modo que se obtenga magnetita. Los gases de tostación son retirados del reactor y hechos pasar a través del conducto 4 a un ciclón 5, donde son separados los productos tostados arrastrados, y después de lo cual el gas
25 de tostación es retirado a través del conducto 6. Cuales-

30
4.12.69.



quiera materiales tostados que queden son devueltos desde el ciclón 5 a través del trayecto 7. Los materiales tostados son entonces hechos pasar a través del trayecto 8 desde el reactor y, posiblemente también del ciclón 5 a través del trayecto 9, a un reactor de cloración 10. Los materiales tostados pueden entonces ser enfriados y/o adicionalmente desulfurados y eventualmente comprimidos en los medios designados con 11. El reactor de cloración puede también ser cargado en 12 con otro material a clorar. En el modo de realización del ejemplo, se usa cloruro de sodio como sustancia clorante y se carga a través del trayecto 13 en un medio de suspensión 14 y es suspendido en él en un vehículo gaseoso alimentado a través del trayecto 15, después de lo cual la suspensión es hecha pasar al reactor de cloración a lo largo del trayecto 18, siendo reunida dicha suspensión con posible gas de fluidificación adicional conducido a lo largo del trayecto 17 antes de entrar en el reactor, y a través de la parrilla del horno 19. El ácido sulfúrico o SO_3 es introducido en un vaporizador 21 a lo largo del trayecto 20, siendo aportado calor en 22, después de lo cual el ácido sulfúrico vaporizado o el trióxido de azufre son hechos pasar a lo largo del trayecto 23 al reactor de cloración.

Al terminarse el proceso de cloración, los gases de tostación son hechos pasar a lo largo del trayecto 24 a un ciclón 25 en que son separados los productos tostados arrastrados. Los gases de tostación, liberados de los productos arrastrados, son hechos pasar a lo largo del trayecto 26 a unos medios para deshidratar cualesquiera sustancias clorantes remanentes y cloruros posiblemente

30
4.12.69.



arrastrados. La solución ácida de lavado puede entonces ser transferida a la instalación de lixiviación. Los productos tostados arrastrados separados pueden ser retirados ya sea a lo largo del trayecto 27 al reactor de cloración, ya sea a lo largo del trayecto 28 directamente a la instalación de lixiviación. Los productos tostados son también hechos pasar directamente del reactor de cloración 10 a lo largo del trayecto 29 a la instalación de lixiviación.

10 Ventajas

15 1.- Un reactor de lecho fluidificado es superior en todos los aspectos a un horno de pisos como unidad de tratamiento, y consecuentemente se han intentado usar tales reactores para el proceso de cloración. Estos intentos, sin embargo, no han tenido éxito anteriormente. Si, no obstante, el proceso es efectuado de acuerdo con el presente invento, se ha visto sorprendentemente que es posible efectuar el proceso de cloración en un horno de lecho fluidificado.

20 2.- De acuerdo con el modo de realización preferido, se requiere una cantidad considerablemente menor de sustancia clorante y sustancia sulfatante que la que es requerida en los procedimientos conocidos en que es efectuada una tostación de sulfito especialmente si ésta
25 se lleva a cabo en un horno de pisos. El consumo reducido de cloruro de sodio también reduce la medida en que el material tiende a volverse pegajoso. El procedimiento puede ser también llevado a la práctica con consumo considerablemente menor de calor lo que en la mayoría de los casos
30 hace innecesario el calentamiento adicional.

4.12.69.



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suecia, el 31 de Diciembre de 1.968, bajo el número 18069/1968, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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.- Procedimiento para clorar a bajas temperaturas metales no ferrosos presentes en productos tostados, cuyos metales son luego lixiviados y recuperados de una manera conocida, caracterizado porque el material tostado es cargado en un reactor de lecho fluidificado en el que son cargados simultáneamente cloruros sólidos de metales
15 alcalinos o alcalino-térreos suspendidos preferiblemente en una corriente de gas, y porque son puestos en libertad compuestos de cloro gaseoso a partir de los cloruros cuando estos cloruros reaccionan con compuestos de azufre cargados preferiblemente en el horno en forma gaseosa o en
20 forma suspendida, siendo estos compuestos de azufre, dióxido de azufre, trióxido de azufre o sulfatos.

24 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material es tomado de un procedimiento de tostación de un sulfuro de hierro y transferido

4.12.69.



mientras está caliente al reactor.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material caliente es enfriado a una temperatura adecuada para el procedimiento de cloración y es comprimido opcionalmente a la forma de mayores aglomerados antes de ser cargado en el reactor de cloración.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calor es aportado al proceso por medio de gases de chimenea calientes o aire caliente.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material es clorado por medio de cloruro de sodio suspendido cargado en el aire de fluidificación y trióxido de azufre vaporizado o ácido sulfúrico cargados por debajo o por encima de la parrilla del horno.

 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se vaporiza el ácido sulfúrico por medio de gases de chimenea.

20 7.- PROCEDIMIENTO PARA CLORAR A BAJAS TEMPERATURAS METALES NO FERROSOS PRESENTES EN PRODUCTOS TOSTADOS.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

4.12.69.

374445



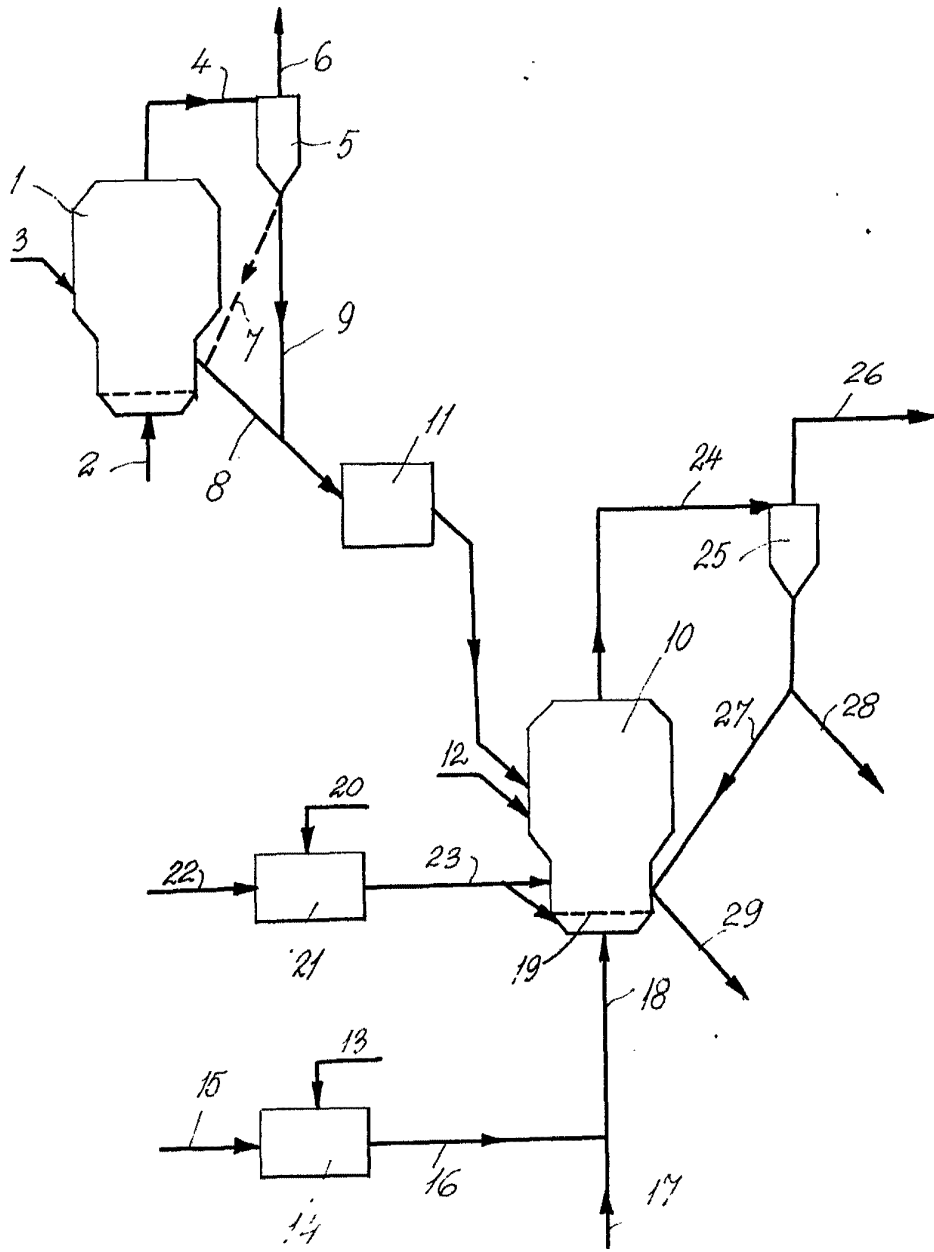
Esta Memoria consta de quince hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 DIC. 1939

P. A.

Alberto de los Rios
Por Feder

374445



P. L. ...