

406718

PATENTE DE INVENCION

DK 204.



406718

Int. Cl. <sup>2</sup> : C22B

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA CALCINACION SULFATANTE DE MINERALES  
DE HIERRO.

*Solicitante:* DUISBURGER KUPFERHUTTE, entidad alemana, residente en  
Duisburg, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la calcinación sulfatante de minerales de hierro, residuos de pirritas tostadas, productos intermedios metalúrgicos, polvo volátil y residuos de lixiviación, sulfurados y/o oxidados, con contenido de metales no férreos, por medio de un

5.



agente sulfatante gaseoso y con obtención del contenido de azufre no utilizado para la sulfatación.

- Es conocido transformar el contenido de metales no férricos (cobre, cinc, etc.) de los minerales sulfurados mediante calcinación oxidante a elevada temperatura, por ejemplo en un lecho fluidizado, en óxidos o bien sulfatos solubles en ácido o bien en agua. La calcinación puramente oxidante es solo empleable en minerales metálicos no férricos pobres en hierro, ya que con los minerales ricos en hierro se forman, durante el proceso de calcinación, grandes cantidades de ferritas no férricas que no pueden disgregarse mediante los ácidos débiles, por ejemplo electrolitos usados, utilizados por regla general para la extracción del producto de calcinación. Tienen lugar entonces pérdidas relativamente altas de metales no férricos sobre los residuos de solución sedimentados.
- (Ullmann, tomo 19, edición 1969, página 55 ff).
- Para minerales ricos en hierro y relativamente pobres en metales no férricos, por ejemplo pirita, pirrotita o los restos de combustión obtenidos a partir de ellas en la calcinación primaria en instalaciones de ácido sulfúrico, tiene que pretenderse por tanto la sulfatación del contenido metálico no férreo sin que se formen simultáneamente cantidades notables de sulfatos de hierro. Para esto tienen que cumplirse determinadas condiciones de la composición del gas y de la temperatura, no debiendo variar independientemente una de otra las magnitudes de la presión del trióxido de azufre y de la temperatura. Con temperaturas de reacción altas se necesitan presiones altas del trióxido de azufre para satisfacer las condiciones de estabilidad de los sulfatos cuyas presiones de disociación crecen al ascender las tempe-



raturas. (OS 1946 558, EP 394 650, EP 438 451).

- En los conocidos procedimientos de calcinación sulfatante se calcinan con altos excesos de aire los minerales sulfurados o residuos de grava tostada, los últimos con adición en caso dado de portadores de azufre como sulfuro, por ejemplo pirita, para posibilitar la formación de trióxido de azufre y con ello la sulfatación de los metales no férreos. En este procedimiento es perjudicial que en el gas de calcinación solo pueden ponerse pequeñas concentraciones, por regla general por debajo del 10 % de volúmen, de trióxido de azufre, que permiten solo temperaturas de reacción relativamente bajas ( 700°C). En estas circunstancias se logran velocidades de reacción (sulfatación) tan bajas que son necesarios tiempos de reacción de varias horas e instalaciones correspondientemente grandes y con ello caras en construcción y funcionamiento. (J. of Met. 23 (1971) 2, 34-38). Además de esto se producen grandes cantidades de gas perdido con concentraciones relativamente bajas de dióxido de azufre, cuya elaboración requiere amplias instalaciones de contacto.
- El procedimiento según la invención para la calcinación sulfatante de minerales de hierro, residuos de pirritas quemadas, productos intermedios metalúrgicos, polvo volátil y residuos de lixiviación, sulfurados y/u oxidados con contenido de metales no férreos, por medio de un agente de sulfatación gaseoso y con obtención del contenido de azufre no utilizado para la sulfatación, evita estos inconvenientes. El procedimiento está caracterizado porque el proceso de calcinación se realiza con un gas en circulación que contiene  $SO_3/SO_2/O_2$  y presenta una relación de volúmen  $SO_2/O_2$  aproximadamente de 2:1, y se ajusta la temperatura de reacción de



forma que la presión del  $\text{SO}_3$  reinante en el gas en circulación a esta temperatura es menor que la presión de disgregación del sulfato de hierro y mayor que la del sulfato de metal no férreo más disgregable del material.

5. La zona de las presiones del trióxido de azufre admisibles en cada caso en dependencia de la temperatura de reacción se produce en la figura 1 adjunta mediante la región limitada por las líneas de equilibrio  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4/\text{CuSO}_4$ . Las presiones del  $\text{SO}_3$  conseguibles a diferentes temperaturas con las mezclas de  $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  de composición óptima ( $\text{SO}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$ ) se describen mediante el haz de curvas que transcurre de arriba izquierda a abajo derecha en la figura 1 (el parámetro del haz es la presión parcial del oxígeno  $P_{\text{O}_2}$  en la mezcla de  $\text{O}_2/\text{N}_2$  antes de la adición de  $\text{SO}_2$ ).
10. Las máximas presiones del  $\text{SO}_3$  se logran naturalmente con ayuda de una mezcla estequiométrica de oxígeno puro y dióxido de azufre; éstas permiten temperaturas de reacción de hasta  $800^\circ\text{C}$ .
15. Para mantener la presión deseada del  $\text{SO}_3$  en el sistema de circulación se deriva del gas de circulación una corriente parcial correspondiente para retirar el azufre excedente no usado para la formación de sulfato de metales no ferrosos, y los gases inertes arrastrados, y se completa el oxígeno consumido mediante alimentación de oxígeno técnicamente puro preferentemente.
20. Una vez retirado el  $\text{SO}_3$ , lo cual puede efectuarse por un lavado de absorción con ácido sulfúrico o por transformación con azufre en forma de sulfuro o elemental, el  $\text{SO}_2$
- 25.



contenido en la corriente de gas evacuada se elabora a ácido sulfúrico en una instalación de contacto o se obtiene como  $\text{SO}_2$  puro según un conocido procedimiento de absorción o de condensación.

5. El proceso de calcinación puede realizarse en un horno de pisos o en un horno rotativo tubular; es especialmente ventajoso el empleo de una instalación de hornos de fluidización de una o varias etapas.
10. La regulación de la temperatura durante el proceso de calcinación puede efectuarse mediante alimentación de pirita u otros portadores de azufre en forma de sulfuro, y dentro de ciertos límites también mediante variación de la admisión de gas. Para mejorar la disgregación puede adicionarse al producto de calcinación sulfato alcalino, preferentemente un porcentaje de sulfato sódico.
15. El procedimiento se describe a modo de ejemplo mediante la figura 2 en una instalación de fluidización de una etapa. El material a calcinar se conduce, en caso necesario junto con adiciones como pirita y sulfato alcalino entre otras, a un horno de fluidización 2, en 1, y abandona a éste en 3 en estado calcinado. El polvo arrastrado por el gas de circulación efluente en 4 se separa en un ciclón 5 y se retorna al horno de fluidización 2 por el conducto 6. El restante polvo transportado por la corriente de gas se separa,
20. después del enfriamiento del gas en una caldera de recuperación o en un refrigerador de gas cualquiera, en éste o en una instalación de depuración electrostática de gases 8. La corriente de gas limpio se divide en 9: La cantidad principal de gas se retorna de nuevo al horno de fluidización por
25. el conducto 11 sobre un soplador de circulación 10. El oxí-
- 30.



- geno consumido se completa por el conducto 12 mediante alimentación de oxígeno técnicamente puro, y en menor proporción mediante aire. La corriente parcial de gas separada de la corriente principal en 9 se libera del  $\text{SO}_3$  en 13, lo cual puede efectuarse, por ejemplo, por absorción del mismo en ácido sulfúrico o por transformación a  $\text{SO}_2$  con sustancias que contengan azufre en forma de sulfuro, por ejemplo pirita, o con azufre elemental. En el primer caso hay que acondicionar 13 como dispositivo de absorción, por ejemplo como torre de lavado, y en el segundo como horno de calcinación o bien quemador de azufre. El gas liberado de  $\text{SO}_3$  puede dividirse de nuevo en 14 de forma que una corriente subdividida retorna de nuevo a la circulación en 15 y por el contrario la otra, eventualmente toda la corriente parcial, sigue fluyendo hacia 16. 16 puede ser o bien una instalación de contacto en la que se elabora a ácido sulfúrico el contenido de  $\text{SO}_2$  del gas, o bien una instalación separadora de gases, por ejemplo una instalación de licuación para la obtención del  $\text{SO}_2$  puro.

- Al acondicionar 13 como instalación de absorción de  $\text{SO}_3$ , una gran parte del azufre excedente del material utilizado se produce como ácido lavado relativamente impuro. Si no se garantiza su aprovechamiento útil ha de elegirse el otro camino, es decir reducción del  $\text{SO}_3$  a  $\text{SO}_2$ , en el que se extrae todo el azufre excedente como ácido sulfúrico puro de alto porcentaje.

#### EJEMPLO 1

- a) Un residuo de piritas tostadas con los siguientes contenidos de azufre y metales no férricos

1,15 % Cu	4,30 % S total
3,35 % Zn	1,30 % $\text{S}_{\text{SO}_4}$

436718

- 7 -



se transformó, a 750°C, en un lecho fluidizado con una mezcla SO<sub>2</sub>-aire o bien una mezcla SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, de composición óptima (SO<sub>2</sub>: O<sub>2</sub> = 2 : 1). Después de diferentes tiempos de tratamiento presentó los siguientes contenidos de cobre y cinc no disgregados:

5.

Tiempo	10 Min.		20 Min.		30 Min.	
	% Cu	% Zn	% Cu	% Zn	% Cu	% Zn
SO <sub>2</sub> /aire	0,21	0,71	0,16	0,63	0,14	0,53
SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	0,10	0,35	0,10	0,33	0,10	0,30

10.

b) El mismo residuo se trató como en a) pero con una adición de 3 % de sulfato sódico:

Tiempo	10 Min.		20 Min.		20 Min.	
	% Cu	% Zn	% Cu	% Zn	% Cu	% Zn
SO <sub>2</sub> /aire	0,26	0,50	0,18	0,45	0,15	0,40
SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	0,09	0,19	0,08	0,17	0,07	0,15

15.

### EJEMPLO 2

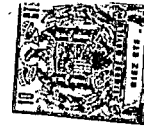
Un residuo de tostación con

0,39 % Cu                      0,83 % Co                      2,50 % S total

0,69 % Zn                      0,45 % Ni                      0,60 % S<sub>SO<sub>4</sub></sub>

20.

se transformó, a 800°C, en un lecho fluidizado, con adición de un 3 % de sulfato sódico, con una mezcla SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de composición óptima. Después de diferentes tiempos de reacción se presentaron los siguientes contenidos de metales no férricos, no disgregados:



Tiempo	5 Min.	15 Min.	30 Min.	60 Min.
% Cu	0,05	0,05	0,048	0,047
% Zn	0,15	0,15	0,15	0,14
% Co	0,09	0,08	0,072	0,06
% Ni	0,16	0,125	0,10	0,085

N O T A

=====

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 el nº P 2 146.334.3 de 16 de septiembre de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA CALCINACION SULFATANTE DE MINERALES DE HIERRO; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
20. 1.- Procedimiento para la calcinación sulfatante de minerales de hierro tales como residuos de pirritas tostadas, productos intermedios metalúrgicos, polvo volátil y residuos de lixiviación, sulfurados y/u oxidados con contenido de metales no férreos, por medio de un agente de sulfatación gaseoso y con obtención del contenido de azufre no utilizado para la sulfatación, caracterizado porque el proceso de calcinación se realiza con un gas en circulación que contiene  $SO_3/SO_2/O_2$  y presenta una relación de volúmen  $SO_2/O_2$
- 25.



406718

- de aproximadamente 2 : 1, y la temperatura de reacción se ajusta de forma que la presión del  $\text{SO}_3$  reinante en el gas en circulación a esta temperatura sea menor que la presión de disgregación del sulfato de hierro y mayor que la del sulfato de metal no férreo más disgregable del material.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para eliminar el contenido de azufre excedente no utilizado para la formación de sulfato de metales no férricos, se separa total o parcialmente el  $\text{SO}_3$  de una corriente parcial ( $V_1$ ) del gas de circulación, y el gas restante se retorna a la circulación.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque para evitar un enriquecimiento de gas inerte en la circulación, después de la separación del  $\text{SO}_3$ , se evacua de la corriente parcial ( $V_1$ ) una corriente subdividida ( $V_2$ ).
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la sustitución del oxígeno consumido en el gas de circulación se efectúa preferentemente mediante alimentación de oxígeno técnicamente puro.
20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la retirada del  $\text{SO}_3$  de la corriente de gas parcial ( $V_1$ ) se efectúa mediante un lavado de ácido sulfúrico.
25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque después de la retirada del  $\text{SO}_3$  se evacua toda la corriente parcial ( $V_1$ ) y se conduce a la circulación una cantidad adecuada de aire, en lugar de oxígeno, para mantener un contenido deseado de gas inerte en el gas de circulación.
30. lación.



5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque el contenido de  $SO_3$  se reduce a  $SO_2$  en una corriente parcial ( $V_3$ ) del gas de circulación mediante transformación con un agente reductor suave, preferentemente una mena con contenido de azufre en forma de sulfuro, o azufre elemental.

10. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, 5, 6 y 7, caracterizado porque el volumen de gas evacuado ( $V_2$ ) o bien ( $V_3$ ) se elabora a ácido sulfúrico en una instalación de contacto después de adicionar una cantidad de aire correspondiente.

15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3 y 5 - 7, caracterizado porque del volumen de gas evacuado ( $V_2$ ) o bien ( $V_3$ ) se obtiene el  $SO_2$ , como  $SO_2$  puro.

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso de calcinación se realiza en un horno de fluidización de una o varias etapas.

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento de calcinación se realiza adicionando sulfato alcalino, preferentemente 2 - 8 % de sulfato sódico.

25. 12.- Procedimiento para la calcinación sulfatante de minerales de hierro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria. y dibujos adjuntos.

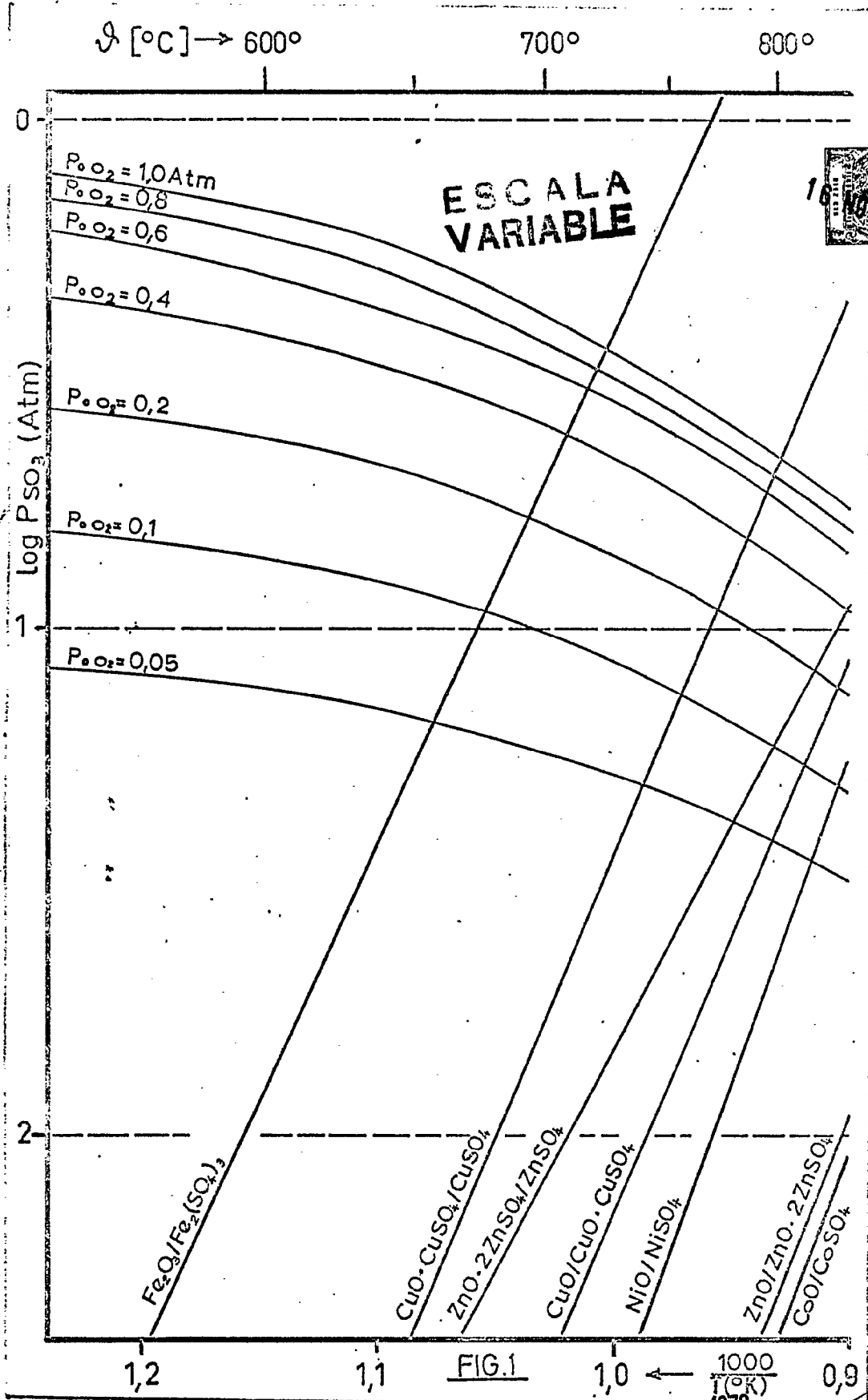
25. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 NOV. 1972

Madrid,

DUISBURGER KUPFERHÜTTE.

J. GOMEZ ACEBO Y MOVET  
Por el Firmado: L. García Fernández



Madrid 16 NOV. 1972

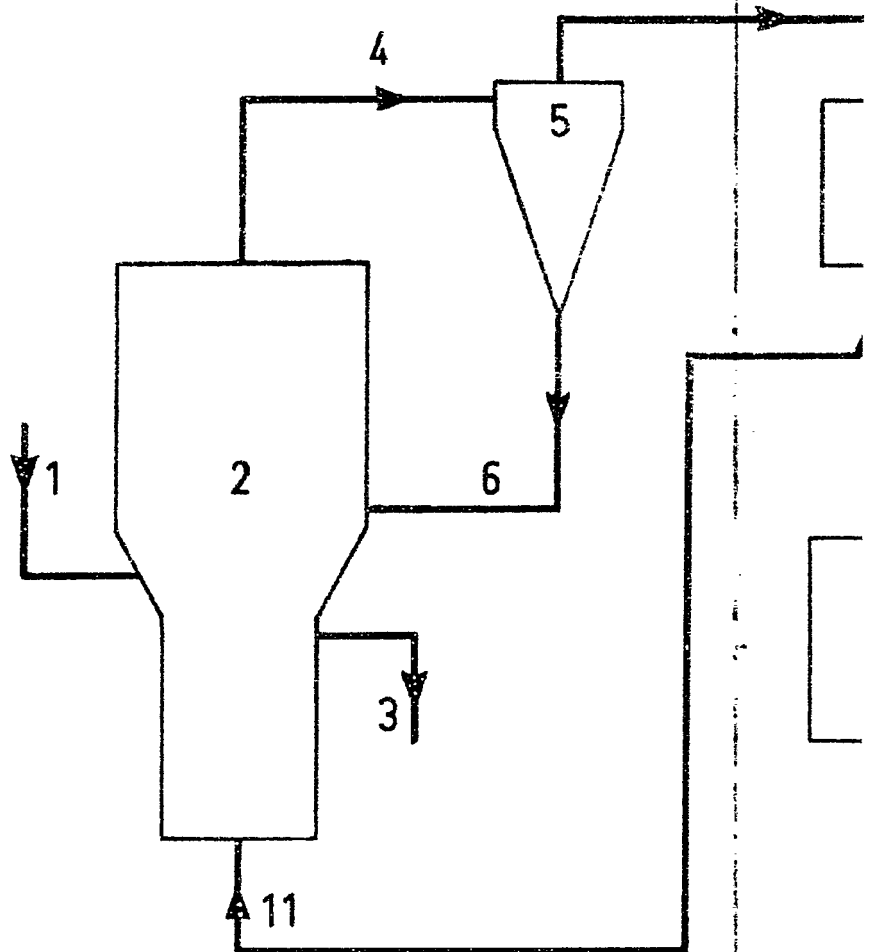
GOMEZ ACEBO Y MODET  
P. B. Firmado: L. Gesta Fernández

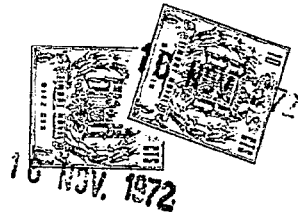
*[Handwritten signature]*



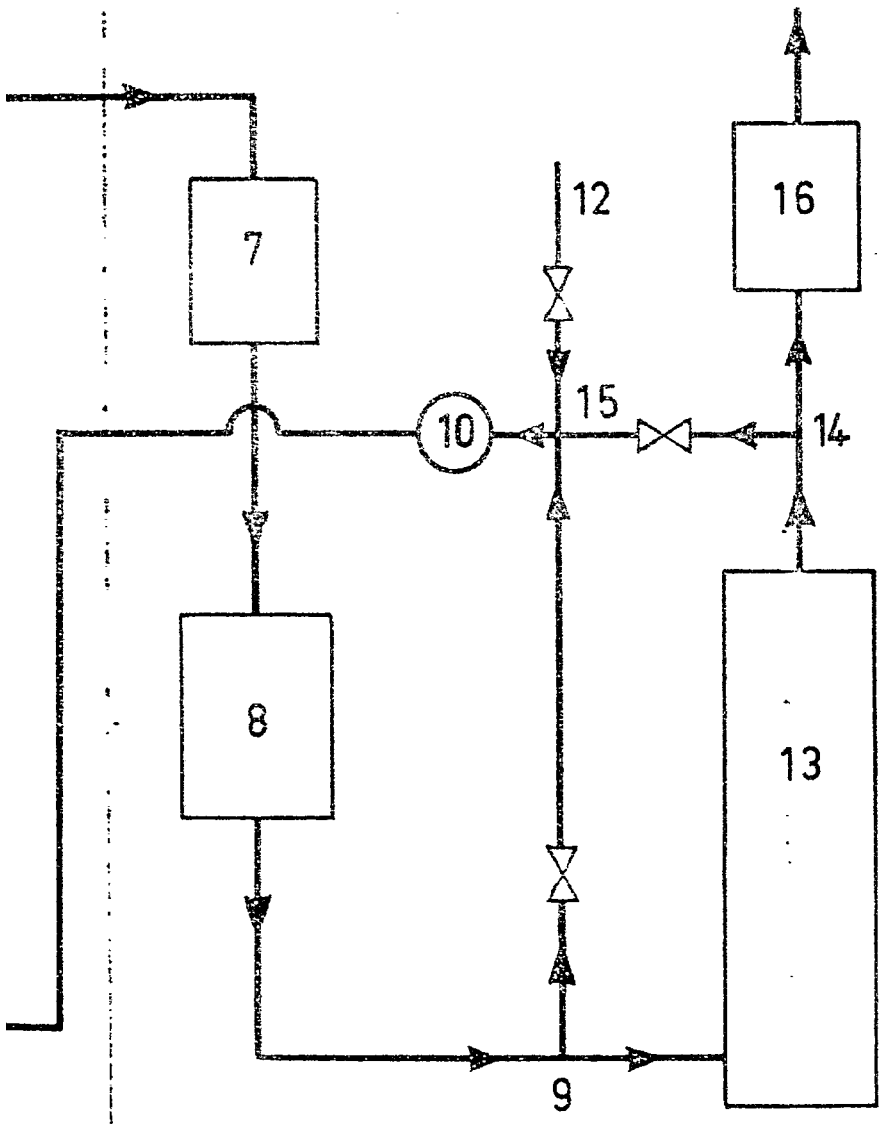
406718

FIG 2





ESCALA VARIABLE



16 NOV. 1972  
Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
P. B. Firmado: L. Gasit Ferrelandia  
*L. Gasit Ferrelandia*