

O.G. 27.746 / mc.

18



PATENTE DE INVENCION

419451

419451

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE TOSTACION DE PIRITAS ARSENICALES CRUDAS DE GRUESA GRANULOMETRIA EN TRES ETAPAS CON PRODUCCION DE CENIZAS DESARSENIFICADAS HEMATITICAS".

Solicitante: La Sociedad española FOSFORICO ESPAÑOL, S.A. domiciliada en: Villanueva, 24 - MADRID-1.

Inventor: D. Felipe Rodriguez Durán, ingeniero industrial.



Introducción

5. La tostación de pirritas y otros minerales sulfuro--
sos se realiza ventajosamente desde hace muchos años en hor--
nos de lecho fluido con técnicas bien conocidas, estando en -
regresión, en la actualidad, el uso de los hornos de pisos con
vencionales.

10. Las ventajas de la tostación en hornos de lecho flui--
do son, fundamentalmente, económicas. La inversión necesaria -
es menor y los costes de explotación muy inferiores, debido a
la mayor sencillez del equipo mecánico. Sin embargo, es sabido
que la calidad de las cenizas obtenidas en este tipo de hor--
nos es muy inferior a de las obtenidas en los hornos de pisos.

15. Esta diferencia de calidad es especialmente impor--
tante cuando las pirritas a tostar son arsenicales, como sucede
con la mayoría de las pirritas españolas, pues en la operación
normal de los hornos de lecho fluido una gran parte del arsé--
nico presente en la pirrita queda fijado en las cenizas imposi--
bilitando la utilización de estas como materia prima en la ob--
tención directa del hierro.

20. Teóricamente la separación del arsénico solo puede -
conseguirse por destilación de los vapores del arsénico elemen--
tal, del sulfuro de arsénico o del trióxido de arsénico, a al--
tas temperaturas en ausencia de oxígeno y de otros óxidos metá--
licos (como el óxido férrico por ejemplo), con los cuales pue--
de llegar a combinarse formando compuestos estables, tales como
25. el arseniato de hierro. Sin embargo, en la práctica se ha de--
mostrado que la ausencia del oxígeno y de los óxidos metálicos
afines al pentóxido de arsénico no es preciso que sea total, -
existiendo amplios márgenes de operación real para diferentes
30. clases de minerales, que posibilitan un grado satisfactorio --



de desarsenificación de las cenizas con atmósferas más o menos ricas en oxígeno en el interior del horno donde tiene lugar este tipo de tostación, que generalmente se conoce con el nombre de tostación magnetizante.

5. Basados en este hecho comprobado, se han desarrollado diversos procedimientos de tostación de piritas y otros minerales ricos en azufre que, en función de ciertas características del mineral que se pretende tostar, delimitan claramente los márgenes de la concentración del oxígeno en la atmósfera --
10. del interior del horno o de los hornos en los que tiene lugar la tostación, a la vez que definen un modo de operar y unas -- necesidades de equipo industrial de acuerdo con las condiciones particulares de cada caso.

15. Así, por ejemplo, uno de los procesos conocidos y en funcionamiento que utilizan la tostación magnetizante para lograr la desarsenificación de las cenizas resulta especialmente adecuado a las denominadas piritas de flotación, que se obtienen como residuos en el tratamiento de minerales por flotación para la separación de concentrados de cobre, zinc u otros materiales no ferreos y que se caracterizan por el pequeño tamaño de las partículas (inferiores a 1 mm. con un 70% como mínimo --
20. inferiores a 200 micras) que la constituyen.

25. En este proceso la tostación del mineral tiene lugar en una única etapa, es decir, es un único horno, en el que se introduce un caudal de aire tal que produce en el interior del horno una atmósfera gaseosa en la que el contenido de oxígeno libre debe quedar dentro de un estrecho margen de valores claramente delimitados, para las diversas temperaturas a las que puede realizarse la tostación.

30. Para las piritas de flotación, la aplicación de --



- este proceso produce unas cenizas con muy pequeño contenido de arsénico (inferior a 0,07% generalmente) y de azufre (del orden de 0,5%) si bien casi todo el hierro aparece en forma de óxido ferroso-férrico o magnetita, lo que significa un inconveniente notable en el caso de que se traten posteriormente las cenizas por el clásico procedimiento de tostación -- clorurante-lixiviación con objeto de recuperar los metales no ferreos contenidos, previamente a la peletización del mineral de hierro.
- 5.
10. Es característico de este proceso la presencia de vapores de azufre en los gases salientes de la tostación, con secuencia lógica de la falta de oxígeno en los mismos. Este azufre origina una serie de dificultades en el resto del equipo que obliga a quemarlo mediante la adición de aire secundario
15. que se introduce en el sistema una vez separadas las cenizas - desarsenificadas.
- La tostación de pirita granular cruda, con granos de hasta 6 á 7 mm. de dimensiones máximas y con un 70% de su peso en granos de tamaño superior a 1 mm. aproximadamente, según
20. el procedimiento de tostación magnetizante en una única etapa, presenta serios inconvenientes, habiendose comprobado los siguientes fenómenos:
- 1º) El contenido residual de azufre aumenta considerablemente entre 6 y 8 veces sobre los valores obtenidos en las
25. piritas del tipo de flotación.
- 2º) La corriente gaseosa saliente del sistema arrastra gran cantidad de polvo de ceniza de tamaño muy pequeño -- (del orden de 20 micras y menores) junto con el azufre volatilizado en el horno.
30. 3º) Al adicionar el aire secundario a la corriente -



gaseosa, además de quemarse el azufre presente en los gases, el polvo de ceniza se oxida de magnetita a hematites, formándose simultáneamente anhídrido sulfurico y sulfatos de hierro, de plomo y de otros metales no férricos, que dificultan el correcto funcionamiento del sistema, especialmente del equipo de precipitación electrostática de la depuración de los gases impidiendo la continuidad de la operación.

En consecuencia puede decirse que la aplicación a la tostación de piritas gruesas de los margenes y condiciones de trabajo, preconizados por el procedimiento de tostación magnetizante para la pirita de flotación en una única etapa resulta totalmente inadecuado.

Por este motivo se ha desarrollado y llevado a la práctica industrial un segundo procedimiento de tostación de piritas en dos etapas sucesivas, adecuado para piritas crudas o de gruesa granulometría que, basado en los mismos principios de la tostación magnetizante, extrema aún más el defecto de oxígeno en el horno principal, obteniendo una ceniza con muy alto contenido en azufre, que completa su tostación en una segunda etapa (ahora en condiciones oxidantes) que tiene lugar en un horno secundario, produciendo una ceniza rica en hematites y con pequeño contenido de arsénico y azufre. Dicho procedimiento, si bien produce una ceniza de calidad muy superior a la obtenida en el procedimiento de tostación magnetizante en una única etapa, adolece del inconveniente de exigir una inversión muy superior al proceso de tostación convencional, pues requiere, para resultar efectivo, duplicar un equipo tan costoso como lo es la caldera de recuperación de calor y los precipitadores electrostáticos que deben instalarse, tanto en la línea de gases del horno principal (ricos en arsénico)



como en la línea del horno secundario (gases exentos de arsénico).

Fundamentos del nuevo proceso

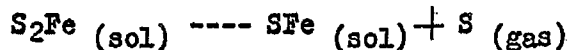
5. A la vista de la situación resumida en los párrafos anteriores y dado el interés económico que presenta el posible aprovechamiento de las cenizas de pirita, que debe compensar, al menos en parte, los elevados costos de explotación y mantenimiento de las plantas industriales de tostación, se han realizado una serie de pruebas y ensayos en plantas industriales

10. de gran y mediana capacidad de producción y muy versátiles en cuanto a posibilidades de funcionamiento, buscando un nuevo proceso de tostación desarsenificante para piritas crudas de gruesa granulometría y características correspondientes a las que se extraen de los yacimientos existentes en Huelva.

15. De los ensayos realizados han podido sacarse una serie de observaciones que han servido de base para desarrollar el nuevo procedimiento de tostación objeto de la presente invención y que a continuación se describen:

20. 1º La decrepitación de los granos gruesos de pirita (tamaño del orden de 5 á 6 mm. de diámetro equivalente) es -- función de la estructura cristalina del mineral y se produce como consecuencia de dos fenómenos simultáneos: la rápida elevación de la temperatura que experimenta el grano al entrar --

25. se produce al destilar el azufre lábil, que contiene la pirita y que puede representarse según la ecuación:



30. De resultas de ambos fenómenos cada grano da origen a unos pocos granos de menor tamaño y a infinidad de partículas de tamaño extraordinariamente pequeño (del orden de 20 a



1 micra o milésima de milímetro). Estas pequeñas partículas son prácticamente inseparable de la corriente gaseosa por -- los medios normalmente empleados de tipo mecánico (ciclones y placas de impacto secas), llegando prácticamente en su totalidad hasta los precipitadores electrostáticos.

5. En los ensayos realizados, a que antes se hacía -- mención, se encontró que como término medio el 30% de la masa total de la ceniza producida en la tostación se encuentra disgregada en partículas de pequeñísimo tamaño que escapan de -- los separadores ciclónicos de alto rendimiento de que se disponía, estimándose que la mayoría provienen de la decrepita-- ción de los granos de gran tamaño original, pues tostando piritita de flotación en idénticas condiciones el porcentaje del polvo de ceniza que escapaba de los separadores ciclónicos -- se reduce a un porcentaje inferior al 10% del total de la masa de ceniza producida.

10. 2º El proceso de la tostación continúa según una serie de reacciones químicas, entre las que se pueden entre-- sacar como más significativas las que tienen lugar integramen-- te en fase gas: la oxidación del azufre lábil destilado en fase gaseosa, la oxidación del arsénico (bien sea arsénico elemental o sulfuro de arsénico), a trióxido de arsénico y la -- posterior oxidación de este a pentóxido.

20. La oxidación del sulfuro ferroso a SO_2 y $Fe_3 O_4$, que constituye la mayor proporción de la masa de todas las partículas sólidas, progresa a velocidades tanto menores cuanto mayor es el tamaño de la partícula o grano, pues el oxígeno debe llegar hasta el corazón (o parte interior central) del grano, mediante difusión molecular a través de los poros, o difusión en estado sólido que, a ^{las} altas temperaturas a las que se



encuentran realmente las partículas (del orden de los 1000°C), tiene indudablemente una importancia decisiva. El escape del SO₂ formado y la reestructuración cristalina consiguiente da lugar a un continuo deterioro o disminución de tamaño del grano, que hace aumentar la proporción de finos en el lecho.

5.

Por último queda la reacción de oxidación de la magnetita (Fe₃O₄) a hematites (Fe₂O₃) y la de combinación del pentóxido de arsénico gaseoso con el trióxido de hierro produciendo el arsénico férrico, tan indeseado, reacciones ambas que se producen preferentemente en la superficie de las partículas sólidas, si bien puede admitirse un mecanismo de difusión hacia el interior del grano similar al anunciado en el párrafo anterior.

10.

Debe destacarse que las tres reacciones en las que intervienen sólidos, tienen lugar preferentemente y a muy superior velocidad, en la superficie de los granos o partículas de ceniza que en su interior. Por otro lado, la superficie total de las pequeñas partículas originadas en la decrepitación de los granos representan una gran parte de la superficie real del sólido, pues su superficie específica es muy superior a la de los granos gruesos. Finalmente debe tenerse en cuenta que el tiempo de permanencia de las partículas de gran tamaño en la atmósfera del horno es muy superior a la de las pequeñas partículas que son arrastradas por el gas, prácticamente a la misma velocidad que este abandona el horno.

15.

20.

25.

Estas tres consideraciones, de efectos contradictorios, se resuelven en la práctica, según se ha podido comprobar en los ensayos realizados, de forma que las pequeñas partículas que escapan de los separadores ciclónicos dispuestos a la salida de los hornos, se encuentran más oxidadas y con-

30.



5. -tienen mayor cantidad de arsénico fijado en forma de arseniato de hierro que las partículas gruesas que se extraen de la parte inferior del horno, cualquiera que sea la concentración de oxígeno en la atmósfera interior del horno. Lo que realmente significa una confirmación del hecho muchas veces comprobado en la tostación "a muerte" (es decir, con exceso de oxígeno sobre el teóricamente necesario para completar la tostación -- dejando todo el hierro en forma de $Fe_2 O_3$), en la que siempre se produce una concentración del arsénico en las cenizas de menor tamaño, que escapan a los sistemas de separación de polvos mecánicos.

10. 3ª) Cuanto menor es la temperatura del lecho, tanto menor resulta la concentración de vapores de azufre en los gases salientes del horno principal.

15. 4ª) Trabajando a temperaturas inferiores a $850^{\circ}C$, y con concentraciones de oxígeno en el interior del horno del orden de 1,1 al 1,6 % en volumen, la ceniza total obtenida tenía un contenido en arsénico inferior al 0,03% en la fracción de cenizas de gruesa granulometría y de menos del 0,06% en la fracción de pequeña granulometría.

20. No se encontró vapor de azufre en los gases salientes de los ciclones.

25. 5ª) La reacción de oxidación de la magnetita o hematites resulta claramente favorable, a igualdad de otras condiciones, cuando se realiza a una temperatura de $500/600^{\circ}C$, según el tamaño del grano de las partículas.

30. A partir de estos hechos comprobados se han sacado las siguientes conclusiones, que para su mejor comprensión se acompaña una hoja de planos en la que se ha representado esquemáticamente el proceso objeto de la presente invención.



1.- Introduciendo en una primera etapa de la tostación (horno principal -1-) junto con la pirita cruda granular -2- suficiente cantidad de aire -3-, como para que en su interior llegue a quemarse todo el azufre lábil destilado de la pirita y los vapores de arsénico que le acompañan, quedando, además, un excedente de un 1% de oxígeno (en volumen), y manteniendo la temperatura del lecho por debajo de los 850°C, resulta posible separar tres calidades diferentes de ceniza.

Una corresponde a ceniza granular relativamente gruesa -4- con relativamente alto contenido de azufre y magnetita y muy poco arsénico, que se obtiene directamente de la purga del horno.

Otra fracción -5- se obtiene en la descarga de los separadores ciclónicos -7- y está formada por partículas finas conteniendo una mezcla de magnetita/hematites, azufre relativamente bajo y contenido de arsénico del orden de 0,06%.

El resto de la ceniza -6-, formada por un polvo de muy pequeño tamaño de las partículas, es arrastrado por la corriente de gas -8- a la salida de los separadores ciclónicos. Dicho polvo se encuentra en avanzado estado de oxidación, conteniendo muy poco azufre y magnetita, a la vez que la mayor parte del arsénico aportado por la pirita.

2.- Tal forma de operar es solo posible cuando se alimenta el horno con pirita cruda granular, encontrándose las condiciones óptimas cuando la pirita tiene una granulometría tal que el 70% de su peso, corresponde a partículas de más de 1 mm. de diámetro equivalente y el 35% a partículas de más de 3,2 mm.

Cuando se alimenta el horno con pirita de inferior granulometría las diferencias en la composición de las tres -



5. salidas de cenizas desaparecen, homogeneizándose, con lo que el contenido de arsénico aumenta en la purga del horno y en la descarga de los ciclones. Si la pirita alimentada al horno es pirita de flotación o de granulometría tal que el 90% de su masa está formada por partículas inferiores a 1 mm., el contenido de arsénico de todas las cenizas aprovechables resulta excesivo e inadmisibles. Unicamente se podrá reducir nuevamente el contenido de arsénico de dichas cenizas reduciendo el contenido de oxígeno en la atmósfera interior del

10. horno, pero, si tal se hace, aparecen inmediatamente vapores de azufre sin combinar en la corriente gaseosa, con todos los inconvenientes que ello supone.

15. 3.- Las dos fracciones 4 y 5 de cenizas obtenidas en la primera etapa de tostación, no tienen la calidad necesaria para su comercialización, por lo que deben completar su tostación en etapas sucesivas, que, dadas sus características tan diferentes, se deben llevar a término en hornos o etapas distintas.

20. Una segunda etapa terminará la tostación de la ceniza de gruesa granulometría en un horno -9- de lecho fluido de pequeña superficie de parrilla en el que el sulfuro ferroso aún presente en el corazón de los granos terminará de oxidarse a la vez que la magnetita se oxidará, en una gran parte, a hematites. En este segundo horno el tiempo de permanencia debe ser suficientemente grande y la temperatura lo suficientemente alta (550-650°C) para que se pueda llevar a cabo la difusión del oxígeno hasta el interior de los granos.

25.

30. En la tercera etapa se completará la tostación de la ceniza extraída de la primera a través de los ciclones de despolvado. Dicha etapa estará constituida fundamentalmente



por un horno -10- de gran superficie de parrilla, y relativamente pequeño volumen útil, ya que el tiempo de permanencia de la ceniza no es necesario que sea demasiado grande. En el se continua la oxidación del azufre presente, todavía, en las 5. partículas intermedias de ceniza en forma de sulfuro y se -- oxida la magnetita a hematites, también en una gran parte. -- La temperatura de esta tercera etapa debe ser del orden de -- los 500-550°C.

Los gases -11 y 12- salientes de la segunda y terce- 10. ra etapa pueden ser enfriados en unas torres de lavado, -13 y 14- después de desempolvados mecánicamente, o bien unidos a la co- rriente principal de gases salientes de la primera etapa, a -- la entrada de la caldera (solución que generalmente resulta -- más económica).

Si se interconectan las tres corrientes gaseosas -- 15. salientes de las tres etapas, debe cuidarse de reducir en lo posible el aire de tostación introducido a la segunda y ter- cera etapa, a fin de evitar que las partículas de polvo de ce- nizas arrastradas por la corriente de gases saliente de la -- 20. primera etapa (que se encuentra en avanzado estado de oxida- ción) puedan llegar a sulfatarse, lo que produciría dificulta- des en los precipitadores electrostáticos.

Descripción del proceso

El procedimiento original de tostación de piritas -- 25. gruesas granulares en tres etapas con producción de cenizas -- desarsenificadas hematíticas, objeto de la presente invención, queda reflejado esquemáticamente en el diagrama anexo.

La pirita granular es alimentada al horno principal 30. en el que tiene lugar la primera etapa de la tostación y al -- que se adiciona aire suficiente para provocar la fluidificación



del mineral, y de forma que, además, quede un exceso de un 1% en volumen de oxígeno libre en la corriente gaseosa a la salida del horno, cuando se mantiene la temperatura en el interior alrededor de los 850°C.

5. Del lecho de este horno se extrae de forma continua o intermitente las cenizas de gruesa granulometría que se pasan a un segundo horno, en el que se realiza la segunda etapa de la tostación (desulfuración y oxidación de la magnetita). La temperatura se mantiene alrededor de los 620°C, y la inyección de aire se reduce en lo posible, asegurando -
10. que la ceniza no pierda en ningún momento su fluidificación, a la vista del contenido en hematites/magnetita de las cenizas salientes de esta segunda etapa (normalmente del orden - del 20 al 25% de magnetita).

15. La corriente gaseosa que abandona el horno de la primera etapa, arrastra consigo todas las partículas de tamaño intermedio y finísimo de ceniza que se separan en uno o - varios ciclones. Las partículas de mayor tamaño son separadas e introducidas en otro horno, que constituye la tercera etapa,
20. donde terminan de tostarse, desulfurándose y desmagnitizándose. La temperatura se mantiene alrededor de los 520°C y el caudal de aire se regula en función del contenido de magnetita en la ceniza saliente de esta tercera etapa (normalmente entre el 10 y el 18% de $Fe_3 O_4$), asegurándose que, en ningún caso se llegue a perder la fluidificación en el lecho.
25.

Las tres corrientes gaseosas salientes de las tres etapas de tostación pueden unirse, si se desea, o tratarse -- por separado, no siendo ni conveniente ni necesario la adición de aire de post-bombustión alguno, que provocaría la sulfatación del óxido férrico.
30.



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza 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 y se solicita Patente de Invención -

- 5. sobre: "PROCEDIMIENTO DE TOSTACION DE PIRITAS ARSENICALES CRUDAS DE GRUESA GRANULOMETRIA EN TRES ETAPAS CON PRODUCCION DE CENIZAS DESARSENIFICADAS HEMATITICAS", por veinte años en España, declarando de novedad y propia invención las siguientes:

R E I V I N D I C A G I O N E S

- 15. 1ª.- Procedimiento de tostación de piritas arsenicales crudas de gruesa granulometría en tres etapas con producción de cenizas desarsenificadas hematíticas, caracterizado porque en todas y cada una de las tres etapas se mantiene el contenido de oxígeno libre en la fase gaseosa por encima del 1% del volumen total de gases, mientras la temperatura de estos se mantiene por debajo de los 850°C, produciendo dos fracciones de cenizas desarsenificadas (contenido de arsénico máximo 0,07% en peso) y hematíticas (contenido máximo de magnetita 25% del peso total de las cenizas).

- 25. 2ª.- Procedimiento de tostación de piritas arsenicales crudas de gruesa granulometría en tres etapas con producción de cenizas desarsenificadas hematíticas, según la reivindicación anterior caracterizado porque la fase gaseosa saliente de la primera etapa no contiene en cantidad apreciable vapores de azufre elemental.

- 30. 3ª.- Procedimiento de tostación de piritas arsenicales crudas de gruesa granulometría en tres etapas con producción de cenizas desarsenificadas hematíticas, según las rei-



vindicaciones anteriores, caracterizado porque la tostación de las cenizas producidas en la primera etapa se termina en otras dos etapas independientes, en las que se regula la concentración del oxígeno presente en la fase gaseosa por separado una de otra, en función de la composición de las cenizas obtenidas en cada una de ellas.

5.
4ª.- Procedimiento de tostación de piritas arsenicales crudas de gruesa granulometría en tres etapas con producción de cenizas desarsenificadas hematíticas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la tostación final de la pirita que tiene lugar en la segunda y tercera etapa se realiza en una atmósfera gaseosa de temperatura controlada mediante la inyección de agua (entre 550°C y 650°C, para la ceniza gruesa procedente de la purga del lecho del horno de la primera etapa y entre 500°C y 550°C para la ceniza procedente de los separadores ciclónicos que separan la ceniza fina de la corriente gaseosa procedente de la primera etapa).

10.
15.
20. 5ª.- "PROCEDIMIENTO DE TOSTACION DE PIRITAS ARSENICALES CRUDAS DE GRUESA GRANULOMETRIA EN TRES ETAPAS CON PRODUCCION DE CENIZAS DESARSENIFICADAS HEMATITICAS".

Según queda sustancialmente descrito en la presen

.../...

25.

- 16 - 419451⁻⁸



te Memoria Descriptiva que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara y acompañada de una hoja de dibujos.

Madrid, 8 de Octubre de 1.973

FOSFORICO ESPAÑOL, S.A.

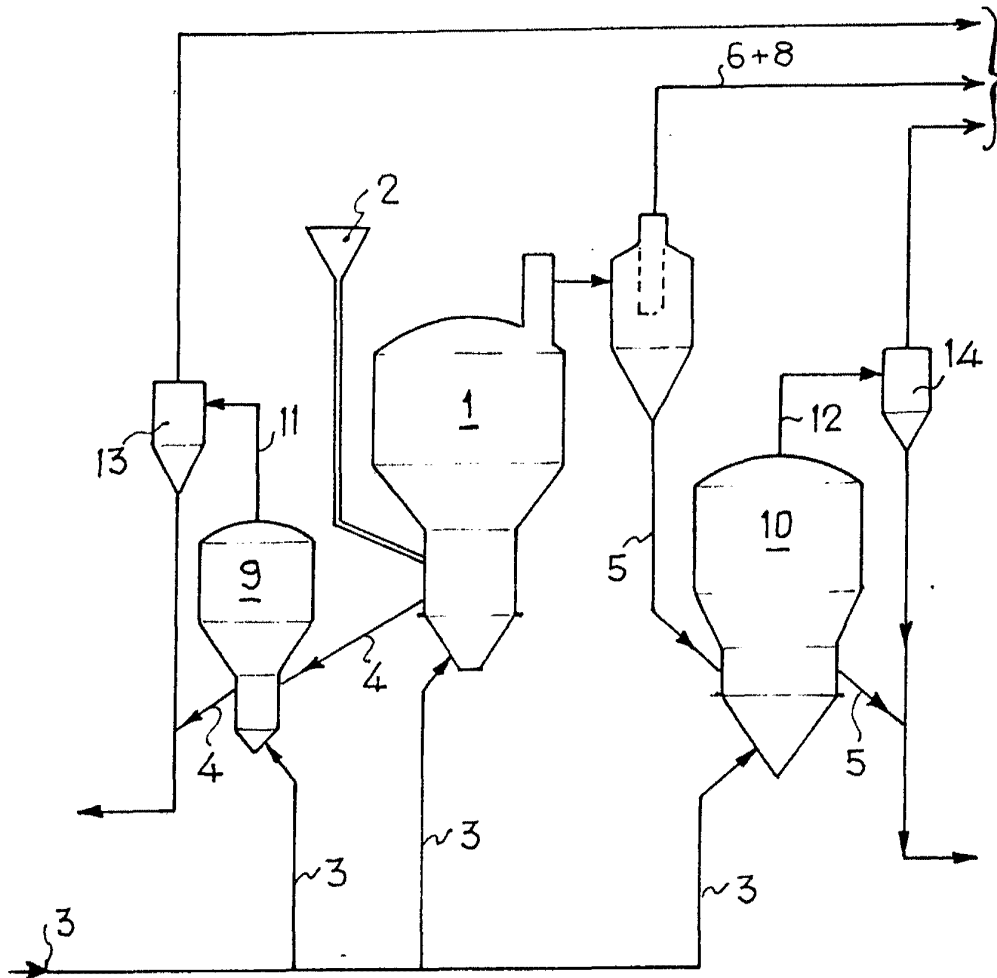
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

Firmado: M.ª Llorca Jarquera

419451

8 OCT.



Madrid, 8 OCT. 1973
FOSFORICO ESPAÑOL, S.A.
P. P.

FRANCISCO GARCIA GABRIZO
P.P.
[Handwritten signature]
Firmado: M.^a Dolores Jaraquera

Escala variable