

Int. C 228

1032
- 4 MAR. 1977

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

que se solicita por 20 años para España

A favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A.
entidad española domiciliada en
Madrid, Plaza de Salamanca número 8

Sobre "Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 373.049" concedida en 22 de septiembre de
1971",

Por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENizas DE MINERALES
PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES"

del que son inventores: Prof. Dr. Angel VIAN ORTUÑO
Dr. Conrado IRIARTE FERNANDEZ
Prof. Dr. Angel ROMERO GONZALEZ

Madrid, 19 DIC. 1973

MEMORIA DESCRIPTIVA

de un CERTIFICADO DE ADICION que se solicita para España, a favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A. entidad española domiciliada en Madrid, Plaza de Salamanca, número 8, sobre "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049", concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES"

- El beneficio de los minerales piriticos y materiales afines está hoy condicionado por el aprovechamiento óptimo de sus cenizas y más concretamente por el de los contenidos metálicos no férreos que inicialmente, en forma de sulfuros, se encuentran en las menas. En la actualidad se valora más a los minerales piriticos y materiales afines como fuentes de metales no férreos, cada vez más escasos, y como materias primas siderúrgicas que como menas de azufre para obtener ácido sulfúrico, pues éste se produce cada vez más a partir del "azufre fatal" que obtienen las refinerías de gas y de petróleo ante la baja tasa de azufre que se permite a las gasolinas y otros combustibles.
- 5.
- 10.

- En consecuencia, la recuperación de los metales no férreos contenidos en los minerales piriticos ha dejado de ser una conveniencia para constituirse en un imperativo. Por lo tanto, es obligado llegar en la tostación de esos minerales a unas cenizas de las que sean fácilmente extraíbles
- 15.

por lixiviación de los metales (Cu, Zn, Pb, Ag, Au, etc.), lo que obliga a tener que operar con las instalaciones convencionales en unas condiciones distintas a las nominales, y a tratar en ellas materias primas piríticas cada vez más ricas en metales no férreos.

25. Como resultado de todos estos cambios, y a la vista de las anteriores premisas, creemos que lo más conveniente en la actualidad es poder disponer de cenizas sulfatadas al máximo en sus componentes metálicos no férreos. Ahora bien, esta meta no es alcanzable en una operación ordinaria de tostación, ni siquiera extremando las condiciones más propicias para tal logro, a saber: temperaturas moderadas y recirculación de gases sulfurosos.
30. En el mejor de los casos, se obtienen cenizas sulfatadas con unos contenidos residuales en óxidos y sulfuros metálicos férricos y no férricos que al ser lixiviadas dan rendimientos mediocres incompatibles con las exigencias económicas antes apuntadas. Tanto más agudizado resulta el problema cuanto mayores sean las leyes en metales no férreos de la mena pirítica original pues, en este caso, además del despilfarro de metales no recuperados se obtendría un residuo ferrífero invendible, por superar sus impurezas a las tolerancias mínimas impuestas por los siderúrgicos, cada vez más exigentes.

45. Estamos ante el caso de unas cenizas parcialmente tostadas, pues no están agotadas en sus constituyentes oxidables, cuyo beneficio cabría intentarse, sin necesidad de posterior retostación clorurante, por el procedimiento aparatado por nuestra Patente de Invención registrada en España con el nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971.

Ahora bien, la mencionada patente, si bien contempla y analiza en general las diversas posibilidades "de regular con sencillez la temperatura del lecho y el potencial oxidante-sulfatante del caudal de gases que utiliza, que pueden tener una concentración de amplísima variación, que quedará condicionada a la composición de la materia a beneficiar y a las condiciones térmicas en que se realice el proceso, que en todo caso está regido por el equilibrio

55. $SO_2 + 0,5 O_2 \rightleftharpoons SO_3$ ", limita en la práctica sus extensos recursos implícitos a la dosificación de O_2 y SO_2 "mezclando aire y gases de tostación," y a la regulación de la temperatura "controlando la relación sólido/gases, incorporando eventualmente gases no oxidantes, introduciendo en el lecho
60. pantallas refrigeradoras, inyectando directamente al lecho agua en forma líquida o vapor y/o "ácido de lavado" de los gases finales de tostación".

- Esta concreción de la patente principal hace que no sea aplicable de lleno al tipo de cenizas que antes se ha descrito, ya que la ley en constituyentes oxidables de las mismas es inferior a la de las cenizas convencionales que en la fecha de solicitud de dicha patente se presentaban. Por una parte, el tratamiento oxidante-sulfatante de aquéllas ya no resulta autotérmico y, por otra, no es alcanzable el potencial sulfatante exigido por las condiciones técnico-económicas que ahora imperan, discutidas en los primeros párrafos de la presente Memoria, salvo en el caso de conducir forzosamente la operación a tenor de lo prescrito en la 10ª reivindicación de la patente principal. En efecto, en los estudios experimentales que realizamos con motivo de la puesta a punto de la misma, tuvimos ocasión de observar que la inyección al lecho de disoluciones acuosas de ácido sulfúrico de concentraciones análogas a las del "ácido de lavado" (10 a 25 %) -además de la pretendida acción reguladora de la temperatura- tenía la virtud de elevar considerablemente el potencial oxidante-sulfatante del lecho, sobre todo en el dominio inferior de temperaturas dentro de las previstas en la 5ª reivindicación de la patente principal. Los resultados eran francamente halagüeños pues se conseguían así grados de sulfatación elevados, sobre todo para el cinc, según se desprende de los ensayos sistemáticos de lixiviación realizados con las muestras de cenizas tratadas por nuestro procedimiento (resultados no publicados).

- Al proseguir las investigaciones, hemos descubierto que el invento es aplicable también a cenizas de minerales piriticos y materiales afines, sulfatadas en parte y no ago

- tadas en sus constituyentes oxidables, pero con contenidos en estos constituyentes -sulfuros residuales, óxidos no férricos y, eventualmente, magnetita- inferiores a los que exige el autosostenimiento térmico del proceso. En este caso, la regulación de temperatura se consigue en lugar de por enfriamiento -reivindicaciones 8ª a 10ª de la patente principal- mediante adecuado aporte de calor, bien por precalentamiento de los gases alimentados al lecho, bien mediante calentamiento del mismo por combustión "in situ" de fuel-oil o de otros combustibles similares con quemadores adosados al horno. Ahora bien, mantenido así el margen de temperaturas, que, por lo demás, en esta variante de nuestro invento cae dentro de lo previsto en la 5ª reivindicación de la patente principal, la radical mejora de la presente invención, justificativa de la adición que solicitamos, estriba en que el potencial oxidante-sulfatante de la atmósfera del horno se puede mejorar sin cambios sustanciales, solamente mediante adición, al lecho de cenizas, de sustancias que por disociación térmica generen trióxido de azufre en estado nascente a las temperaturas de régimen del horno. Se reduce así el papel desempeñado por los gases de tostación y el oxígeno del aire, sin que su acción deje de ser sustancial para oxidar los sulfuros y la magnetita eventualmente presentes, y conseguir la atmósfera comburente en la que se agoten los constituyentes oxidables de las cenizas.

- Hemos observado también que el trióxido de azufre nascente, junto con el aire, actúa con tal eficacia cinética sobre los constituyentes oxidables de la ceniza que ésta resulta agotada en los sulfuros metálicos que contuviera, quedando todos los metales no férricos, Cu, Zn, etc. en forma de sulfatos, extraíbles luego por lixiviación con rendimientos superiores al 90-95 %, y esto proveyendo cantidades de trióxido de azufre no mayores en un 10-40 % en peso, preferentemente entre el 20 y el 30 %, a las estequiométricas correspondientes a tales componentes.

Hemos de aclarar que, con estas previsiones, el exceso de trióxido de azufre, al hallarse dentro del margen de temperaturas reivindicado en la patente principal, se disocia en

130. parte en SO_2 y O_2 , de acuerdo con el equilibrio homogéneo $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ ya aludido, de suerte que en el lecho reinará siempre la "atmósfera comburente que contiene gases sulfurosos" que prescribe la 1ª reivindicación de la susodicha patente.

135. Establecida así explícitamente la dependencia formal de la presente Adición respecto de la patente principal, sólo nos resta en esta Memoria describir el modo práctico de realizar las mejoras que aquélla comporta.

Dada, en primer lugar, la exigua proporción de constituyentes oxidables de las cenizas de minerales piríticos y materiales afines a las que son aplicables preferentemente las mejoras de esta Adición, se puede utilizar una amplia gama de sustancias que aporten trióxido de azufre al lecho de reacción de ceniza a beneficiar, ya que su consumo relativo

145. será pequeño y su costo apenas incidirá sobre los gastos de fabricación. Así, pueden utilizarse, entre otros, el "ácido de lavado" adecuadamente purificado si es preciso, el ácido sulfúrico de cualquier concentración, incluso el ácido sulfúrico fumante u óleum, el propio trióxido de azufre, monó-

150. mero o polímero del tipo "sulfán", los ácidos alquil- y arilsulfónicos, el sulfato amónico y los sulfatos de hierro; las posibilidades de utilización práctica de estas sustancias están determinadas por razones económicas, es decir, por la proporción de metales recuperables de las cenizas a tratar, entre otras.

Las mezclas de algunos de estos posibles aditivos dan un excelente resultado, pues hemos descubierto que se producen reacciones sinérgicas; así las disoluciones acuosas de ácido sulfúrico y sulfato férrico producen grados de sulfatación superiores a las que dan por separado cada uno de estos aditivos. Igualmente, hemos observado que hay cierta selectividad en la acción de los reactivos: el ácido sulfúrico actúa preferentemente sobre el cinc, y el sulfato férrico sobre el cobre, lo que es muy provechoso para el fin per-

160. seguido por la presente Adición y será considerado como procedimiento preferente de la misma.

165.

En cuanto al modo de incorporar el o los aditivos a la ceniza a beneficiar puede ser por inyección directamente al lecho de ceniza caliente, tal como está previsto en la

170. 10ª reivindicación de la principal, o bien en operación pre-
via, con la ceniza a tratar, fría o enfriada, y eventualmen-
te molturada, para lograr una impregnación homogénea y sufi-
ciente, seguida, si es preciso, de una peletización húmeda
por métodos conocidos, si lo requiere así el tipo de horno
175. en el que haya de continuar el tratamiento.

En el primero de los casos que acaban de mencionarse, caben, a su vez, dos posibilidades distintas: que la inyec-
ción de aditivo sea continua y la temperatura de régimen del
horno prácticamente constante, o bien que la inyección sea

180. intermitente con periodicidad adecuada al tipo de ceniza a
tratar, dándose entonces un régimen pulsante de temperaturas,
correspondiendo la más baja a la de inyección del aditivo
(ácido sulfúrico, por ejemplo) y la más alta a la de descom-
posición del mismo, liberación del SO_2 y sulfatación propia-
mente dicha de los componentes no férreos de la ceniza.

185.

Todo lo expuesto, y dada la importancia que tiene para la industria metalúrgica poder disponer de materias primas inmediata y económicamente aprovechables, creemos que son ar-
gumentos suficientes para justificar la Adición que solicita

190. mos que aumenta o amplía el alcance de nuestra patente prin-
cipal al hacerla aplicable a cenizas de minerales piríticos
y materiales afines, sulfatadas en parte y no agotadas en
sus constituyentes oxidables, y con la ventaja, además, de
conseguirse grados de sulfatación superiores, satisfactorios
195. en todo caso para el posterior aprovechamiento siderúrgico
del residuo.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son

200. susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alte-
ren su principio fundamental, siendo lo que constituye la
esencia del referido invento, y por lo que se solicita Certi-
ficado de Adición para España, sobre "Mejoras introducidas
en el objeto de la Patente Principal nº 373.049" concedida

205. en 22 de septiembre de 1971, las siguientes

REIVINDICACIONES

210. 1ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PI-RITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", caracterizado porque la atmósfera en que las cenizas se someten a oxidación contiene trióxido de azufre en estado preferentemente naciente.

215. 2ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PI-RITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según reivindicación 1ª, caracterizado porque la atmósfera de trióxido de azufre se obtiene incorporando al lecho de reacción 220. sustancias que lo generan por disociación térmica a la temperatura del mismo, tales como el ácido sulfúrico de cualquier concentración, el ácido de lavado de los gases finales de tostación, previamente purificado si es preciso, los ácidos aril- y alquilsulfónicos, el sulfato amónico y los sulfatos de hierro, ya sea aisladamente ya mezclados algunos 225. de ellos.

230. 3ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PI-RITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la incorpora 235. ción de sustancias que generan el trióxido de azufre se regula de manera que la cantidad del mismo exceda entre el 10 y el 40 % en peso respecto a la estequiométrica correspondiente a los contenidos en metales sulfatados no férricos, de la ceniza introducida en el lecho de reacción, preferentemente entre el 20 y 30 %.

4ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971,

240. por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque la mezcla de sustancias que genera el trióxido de azufre está constituida fundamentalmente por ácido sulfúrico y sulfato férrico dosificados de manera que, cumplido el exceso estequiométrico global, sus cantidades relativas son directa y respectivamente proporcionales a los contenidos en cinc y cobre no sulfatados de la ceniza introducida en el lecho de reacción.
- 245.

- 5ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la incorporación de sustancias que generan el trióxido de azufre se hace directamente por inyección al lecho caliente de cenizas en reacción.
- 250.
- 255.

- 6ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la incorporación de sustancias que generan el trióxido de azufre se hace por impregnación de la ceniza a beneficiar, fría, con eventual premolturación y/o postaglomeración, en proceso previo al de reacción.
- 260.
- 265.

- 7ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la inyección de las sustancias que generan el trióxido de azufre se efectúa en forma cíclica, regulándose la temperatura de manera que durante el período de inyección reinen en el horno temperaturas cuando menos 100°C inferiores a las subsiguientes de sulfatación.
- 270.
- 275.

- 8ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente

- principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según
280. reivindicación 1ª, caracterizado porque el contenido en oxígeno de los gases de la cámara de reacción es como mínimo el estequiométrico necesario para la oxidación a hematites de la magnetita eventualmente contenida en la ceniza a beneficiar.
285. 9ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según
290. reivindicaciones 1ª, 7ª y 8ª, caracterizado porque la regulación de la temperatura reinante en la cámara de reacción se consigue por aporte de calor extrínseco al proceso.
- 10ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según
295. reivindicaciones 1ª, 7ª y 8ª, caracterizado porque el aporte de calor se obtiene por precalentamiento de los gases que penetran en la cámara de reacción.
- 11ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según
300. reivindicaciones 1ª, 7ª y 8ª, caracterizado porque el aporte de calor se obtiene por calentamiento exterior de las paredes de la cámara de reacción.
305. 12ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PIRITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", según
310. reivindicaciones 1ª, 7ª y 8ª, caracterizado porque el aporte de calor se obtiene por calentamiento del interior de la cá-

para de reacción mediante combustión de fuel-oil o combustibles análogos en mecheros introducidos en la cámara y con el aire suficiente para garantizar la adecuada presión parcial de oxígeno en la misma.

215.

13ª) "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 373.049, concedida en 22 de septiembre de 1971, por "PROCEDIMIENTO PARA BENEFICIAR CENIZAS DE MINERALES PI-RITICOS NO AGOTADAS EN SUS CONSTITUYENTES OXIDABLES", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

220.

Esta Memoria consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 18 Dic. 1972

LACRUZ
R.R.
