



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	457.611	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	6-4-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76/04219-1	9-4-76	Suecia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METCDO DE PURIFICACION POR VIA HUMEDA DE GASES"		
71 SOLICITANTE (S)		
BOLIDEN AKTIEBOLAG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Sturegatan 22, Box 5508, 11485 Estocolmo, Suecia		
72 INVENTOR (ES)		
Bo Gustav Valter Hedenäs, Johan Elof Wiklund , Thore Robert Henry Johansson y Karl-Axel Melkersson		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		P.- 65.580 No. 7604219-1

1 La presente invención se refiere a un método de purificación por vía húmeda de gases que contienen dióxido de azufre, halógeno y arsénico o compuestos arsenicales, obtenidos cuando se tratan pirometalúrgicamente  
5 materiales sulfurados, en cuyo método los gases se hacen pasar a través de una etapa de lavado en la que los gases son lavados con un líquido lavador de ácido sulfúrico diluido que circula en circuito cerrado, y después de ello los gases son enfriados. El método se refiere en particular  
10 a la purificación por vía húmeda de gases que, después de ser sometidos a un proceso convencional de purificación de gases calientes por vía seca, han sido substancialmente librados de precipitados sólidos o materiales sólidos acompañantes, en particular cuando el gas, después de dicha  
15 etapa de purificación de gases por vía seca, contiene halógenos y arsénico. El método según la invención permite tratar pirometalúrgicamente materiales sulfurados sin la emisión de sustancias perjudiciales tanto para la atmósfera como para cualquier otro receptor. Los materiales  
20 sulfurados pueden comprender uno o más de los minerales pirita, pirrotita, calcopirita, calcopirrotita, marcasita, calcosina, arsenopirita y otros materiales que contienen arsénico, pentlandita y blenda de zinc cuyos minerales pueden estar contaminados con iones de halógenos. Los materiales sulfurados contienen también arsénico o bien en forma  
25 de mineral arsenical o como una contaminación con otros minerales. El tratamiento pirometalúrgico puede ser cualquier proceso en que se produce un gas de dióxido de azufre que contiene asimismo arsénico y halógeno. Dichos gases de  
30 dióxido de azufre se denominan más adelante "gases de hor

1 no de tostación"

Por ejemplo, cuando se tuestan minerales sulfurados se obtiene un gas de horno de tostación que contiene dióxido de azufre y polvo, por ejemplo productos tostados arrastrados con el gas, y ciertos gases formados de impurezas presentes en dichos minerales. Desde el punto de vista del cuidado y la protección del medio ambiente, los compuestos de arsénico, mercurio y selenio representan los peligros más graves. El dióxido de azufre debe ser recuperado en forma de dióxido de azufre puro, trióxido de azufre, ólcum o ácido sulfúrico, y en todos los casos las impurezas existentes en los gases de hornos de tostación deben ser separadas de éstos antes de recuperar el producto final.

15 Frecuentemente se encuentran presentes en minerales sulfurados halógenos, principalmente halógenos en forma de cloruros y fluoruros, y también cantidades menores de agua, que son introducidos en el sistema de purificación de los gases. Si se permite que estas impurezas se acumulen en el sistema de purificación por vía húmeda de gases de hornos de tostación, el contenido final de halógenos de las soluciones lavadoras en circulación será de tal magnitud que ocasiona corrosión de los componentes metálicos y cerámicos del aparato empleado en el proceso.

20 También es posible que los gases de hornos de tostación, que pueden ser puros en otros aspectos, vayan acompañados por halógenos a través de los sistemas de purificación de gases y seguidamente ocasionan una disminución en la actividad del catalizador de vanadio normalmente usado, así

25 como también dañar el catalizador en otros aspectos, sien-

30

1 do usado dicho catalizador en la oxidación de dióxido de  
azufre, por ejemplo, para la fabricación de ácido sulfú-  
rico. Así pues, los halógenos deben ser separados de di-  
cho sistema de purificación de gases antes de alcanzar las  
5 concentraciones críticas de halógenos.

El gas de horno de tostación puede ser li-  
brado con facilidad de arsénico y otras impurezas, lavando  
el gas en un aparato adecuado. En estos aparatos, las im-  
purezas son transferidas desde el gas a líquidos de lava-  
10 do que comprenden por lo general ácido sulfúrico diluido.  
Los ácidos de lavado contaminados han sido hasta ahora,  
por ejemplo en instalaciones de tostación conocidas, o  
bien hechos pasar a un recipiente o han sido depositados,  
después de posible alcalinización de los ácidos. En ambos  
15 casos se ocasiona daño al medio ambiente y, además, se  
pierde ácido sulfúrico.

Es sabido cómo eliminar mercurio y arséni-  
co lavando los gases de hornos de tostación con soluciones  
de ácido sulfúrico de concentraciones variables. La eli-  
20 minación de mercurio lavando el gas de horno de tostación  
con una solución concentrada de ácido sulfúrico se des-  
cribe, por ejemplo, en la Memoria Descriptiva de la Paten-  
te Sueca 339.417 y en la Memoria Descriptiva de la Patente  
Alemana 2.132.231. La eliminación de arsénico de gases de  
25 hornos de tostación con soluciones de ácido sulfúrico que  
contienen trióxido de arsénico sólido se describe, por  
ejemplo, en las Memorias Descriptivas de las Patentes  
Suecas Nos. 306.304 y 338.036. Una desventaja grave con la  
que se tropieza con todos estos métodos conocidos en que  
30 se utiliza ácido sulfúrico para purificar gases de hornos

1 de tostación, reside en el hecho de que a las concentra-  
ciones del ácido sulfúrico en que el gas es purificado  
con la máxima eficacia en lo que respecta a mercurio y  
arsénico, cuyas concentraciones se usan normalmente tam-  
5 bién en operaciones prácticas, es decir, un contenido de  
ácido sulfúrico de más de 20-25% en peso, halogenuros ga-  
seosos, por ejemplo en forma de halogenuros de metales  
pesados y halogenuro de hidrógeno, pueden pasar la etapa  
de lavado y contaminar el producto final o la atmósfera.  
10 Por otra parte, si se usan soluciones más diluidas de áci-  
do sulfúrico, el contenido de halogenuro es absorbido en  
las soluciones, lo que da como resultado problemas graves  
para el medio ambiente cuando las soluciones de lavado se  
depositan, o dan como resultado los problemas de corrosión  
15 antes citados que tienen lugar cuando las soluciones se ha-  
cen circular en el sistema de purificación de gases y se  
acumulan halógenos.

El objeto de la presente invención es pro-  
porcionar un método en que se eliminan las desventajas an-  
20 tes citadas y en el que la emisión de sustancias perjudi-  
ciales se evita completamente, y en el que pueden recupe-  
rarse selectivamente constituyentes valiosos a partir del  
gas en una forma que permite que sean tratados ulterior-  
mente.

25 La invención comprende un método de purifi-  
cación por vía húmeda de gases que contienen dióxido de  
azufre, halógenos y por lo menos una sustancia volatili-  
zada seleccionada entre el grupo de arsénico y compuestos  
arsenicales, procedentes del tratamiento pirometalúrgico  
30 de materiales sulfurados, en cuyo método los gases son la-

1 vados con ácido sulfúrico diluido que circula en un cir-  
cuito cerrado y seguidamente se enfrían, en donde substan-  
cialmente la cantidad total de dicha por lo menos una subs-  
tancia volatilizada, es absorbida y solidificada en dicho  
5 ácido diluido y selectivamente separada de una corriente  
parcial de dicho ácido sulfúrico diluido en dicho circui-  
to cerrado, siendo devuelta la corriente parcial a la eta-  
pa de tratamiento de lavado y/o pirometalúrgica, siendo li-  
brados los gases lavados del ácido sulfúrico líquido arras-  
10 trado y poseyendo un contenido de agua que permite obtener  
una condensación substancial de agua durante el enfriamien-  
to subsiguiente, con lo que los iones de halógenos son ab-  
sorbidos substancialmente en su totalidad en el condensa-  
do formado, el condensado se separa del gas, y por lo me-  
15 nos una parte del condensado formado por dicho enfriamien-  
to de los gases se trata con un agente de precipitación pa-  
ra precipitar las cantidades residuales de compuestos arse-  
nicales, después de lo cual el precipitado se separa del  
condensado restante que se neutraliza y descarga a un reci-  
20 piente. Como podrá comprenderse con facilidad, debe asegu-  
rarse que la cantidad de agua presente en el gas es de tal  
magnitud que, con la capacidad de enfriamiento disponible,  
se condensa suficiente agua para absorber la totalidad, o  
substancialmente la totalidad, de los halógenos presentes.  
25 El método según la invención lleva consigo tratar los ga-  
ses de hornos de tostación en tres etapas de purificación  
por lo menos, bajo condiciones cuidadosamente controladas  
y de un modo tal que ciertas impurezas puedan ser recupera-  
das en una forma utilizable en una etapa de purificación,  
30 mientras que los halógenos son separados en forma de una

1 solución acuosa, que es pura en otros aspectos, en una de las etapas posteriores.

5 El método proporciona productos fundamentales en forma de gases de hornos de tostación purificados, adecuados para preparar dióxido de azufre, trióxido de azufre, óxido o ácido sulfúrico. En la primera etapa de purificación, la etapa de lavado, la temperatura del gas se hace disminuir desde 300-450°C hasta por debajo de 100°C, mediante evaporación adiabática de agua de la solución de ácido sulfúrico. También se separan en esta etapa 10 la mayor parte del contenido de impurezas gaseosas del gas junto con polvo que queda después del procedimiento de purificación del gas por vía seca. Las cantidades menores de trióxido de azufre inevitablemente formadas en asociación con, por ejemplo, el proceso de tostación en hornos de varias soleras y en el proceso de purificación del gas por vía seca, son también separadas. 15

20 Cuando se purifican gases de hornos de tostación que contienen mercurio, la porción principal de mercurio presente en los gases del horno de tostación se absorbe en el líquido de lavado asegurando que el líquido contiene por lo menos 0,5 g/l de iones mercurio (II). Cuando se tratan sulfuros que contienen cantidades relativamente grandes de arsénico, la separación de trióxido de arsénico del gas presenta serios problemas. Cuando el proceso se efectúa bajo condiciones de operación desfavorables, 25 pueden formarse depósitos en diferentes secciones del sistema de lavado. Cuando se tratan piritas y otros materiales que contienen hierro, el gas del horno de tostación puede incluir polvo que contiene hierro, que se disuelve 30

1 total o parcialmente en la solución ácida de lavado y,  
cuando se encuentra presente en cantidades suficientes,  
se precipita en forma de sulfato de hierro juntamente con  
trióxido de arsénico y otras impurezas.

5 Para evitar tales desventajas, el arsénico  
presente en el gas del horno de tostación se absorbe en  
la etapa de lavado adecuada, asegurando que el líquido  
de lavado contiene trióxido de arsénico sólido. A este  
respecto es particularmente favorable para el líquido de  
10 lavado que contenga más de 50 g/l de trióxido de arsénico  
en forma sólida. Una torre vacía en la que el gas del hor-  
no de tostación y el líquido de lavado se encuentran a  
contracorriente, se ha encontrado particularmente favora-  
ble a este respecto. El líquido de lavado es atomizado en  
15 boquillas de pulverización en la porción superior de la  
torre y se hace circular en la torre en una cantidad de  
la magnitud de 1 m<sup>3</sup> de líquido por 200 - 400 m<sup>3</sup> de gases  
de hornos de tostación. En este caso, materiales precipita-  
dos nuevamente se depositan por si mismos, en gran exten-  
20 sión, sobre cristales de trióxido de arsénico presentes  
en el líquido, mientras que los depósitos sobre las pare-  
des del aparato, que por otra parte presentan un serio  
problema a este respecto, son mínimos. Se ha encontrado  
que el trióxido de arsénico sólido, cuando se encuentra  
25 presente en cantidades de 50 - 100 g/l, proporciona el de-  
seado efecto de núcleo de cristalización.

Además, con una torre tal es posible lim-  
piar continuamente las paredes de la torre y los medios de  
entrada del gas. El líquido de limpieza puede comprender  
30 agua, solución ácida de lavado diluida o condensado, redu-

1       ciendo con ello el riesgo de formación de depósitos toda-  
vía más.

5                Cuando se comienza con un sistema de lavado,  
por ejemplo cuando el sistema de lavado ha estado encerra-  
do durante un periodo de tiempo relativamente largo, es  
de la mayor importancia que las condiciones de operación  
10       dada se alcancen tan pronto como sea posible, ya que de  
otro modo se obtienen soluciones sobresaturadas y las  
substancias en exceso precipitan, ocasionando estos preci-  
pitados depósitos molestos sobre las paredes de la torre,  
tuberías, y otros aparatos componentes. Para asegurar que  
hay suficiente cantidad de cristales de núcleo de trióxido  
de arsénico sólido en el sistema cuando se pone en fun-  
cionamiento el sistema, el sistema se provee adecuadamen-  
15       te de depósitos reguladores de tal tamaño que toda la so-  
lución ácida de lavado presente, cuando el sistema se un-  
cierra, puede almacenarse en los depósitos. Cuando el sis-  
tema de lavado se pone en funcionamiento, la solución  
ácida se devuelve al sistema de lavado, para proteger  
20       eficazmente el sistema contra la posible precipitación de  
recubrimientos procedentes del tiempo de funcionamiento  
del sistema.

              Para asegurar que el sulfato de hierro  
( $\text{FeSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) y el trióxido de arsénico precipitan uni-  
25       formemente, debe verse que la concentración de ácido sul-  
fúrico en la etapa de lavado no varía de contenido elegi-  
do en más de 3 unidades por ciento, y que dicho contenido  
se mantiene preferiblemente dentro del intervalo de 40 -  
70% en peso. El contenido de ácido sulfúrico se regula  
30       adecuadamente suministrando al sistema ácido sulfúrico di-

1 luido, por ejemplo, ácido sulfúrico obtenido de otra eta-  
pa de lavado en la que se use ácido sulfúrico, y preferi-  
blemente en un estado sin purificar. De este modo, las im-  
5 purezas se recogen en un solo líquido de lavado, del que  
pueden recuperarse más fácilmente. También puede cargar-  
se ácido sulfúrico concentrado al sistema de circulación  
de ácido de lavado, manteniendo con ello el contenido de  
ácido sulfúrico requerido en todos los puntos del siste-  
ma. Puede suministrarse ácido sulfúrico diluido y/o con-  
10 centrado procedente de fuentes externas, por ejemplo pro-  
cedente de otras instalaciones y sistemas de lavado, sien-  
do posible con ello recuperar en una forma utilizable cua-  
lesquiera impurezas que puedan encontrarse presentes en  
el ácido suministrado de tales fuentes externas.

15 La substancia sólida, que puede separar-  
se del líquido de lavado por filtración por ejemplo, con-  
tiene frecuentemente cantidades tan grandes de constitu-  
yentes sin valor que hacen imposible la recuperación direc-  
ta de los constituyentes valiosos. Así pues, al tostar pi-  
20 rita que contiene arsénico, la cantidad de sulfato de hie-  
rro formado en el sistema de lavado es, con frecuencia,  
tan grande que el contenido de arsénico del material fil-  
trado es muy bajo. Como resultado del alto contenido de  
ácido sulfúrico del líquido de lavado, se separará junto  
25 con los lodos una cantidad de ácido sulfúrico relativamen-  
te grande, haciendo con ello difícil la manipulación de  
los lodos. Esta cantidad de ácido puede ser tan grande co-  
mo para hacer necesario suministrar continuamente al siste-  
ma ácido concentrado, con objeto de mantener la concentra-  
30 ción deseada de solución ácida de lavado.

1                   Con objeto de poder separar el material  
sólido acumulado del líquido de lavado, y poder recoger  
dicho material sin encontrar las desventajas antes cita-  
das, algo del líquido de lavado en circulación que contie-  
5                   ne, entre otras cosas, trióxido de arsénico sólido, es  
desviado en una corriente parcial que se hace pasar a tra-  
vés de un filtro, devolviéndose el filtrado al líquido de  
lavado en circulación y tratándose el material del filtra-  
do que contiene sulfatos sólidos, trióxido de arsénico e  
10                   impurezas sólidas del mercurio y el selenio presentes en  
dicha corriente parcial, añadiendo agua al mismo, cuya  
agua disuelve los sulfatos solubles. Los sulfatos solubi-  
lizados se devuelven al proceso de tostación para su des-  
composición o incineración y el residuo sólido se separa  
15                   del sistema. Con objeto de evitar someter el filtro a can-  
tidades de líquido excesivamente grandes, puede ser nece-  
sario algunas veces reforzar la corriente parcial de lí-  
quido de lavado en circulación inmediatamente aguas arri-  
ba del filtro, siendo combinado el rebose del reforzador  
20                   con el filtrado y devuelto al sistema de circulación de  
líquido de lavado. Debido a diferencias en el grado de so-  
lubilización y en las condiciones de solubilización de  
sulfatos metálicos y trióxido de arsénico, cuando se en-  
cuentra presente trióxido de arsénico en el material sóli-  
25                   do separado del líquido de lavado, los sulfatos pueden  
ser lixiviados en un grado substancial, con lo que la ma-  
yoría del residuo sin disolver, cuyo residuo puede ser se-  
parado de la solución por ejemplo mediante filtración, se-  
rá trióxido de arsénico y posiblemente compuestos de mer-  
30                   curio insolubles tales como sulfuros y seleniuros. Por me-

1 dio del proceso de purificación descrito, el contenido de  
trióxido de arsénico del lodo formado en el sistema de  
lavado al tostar pirita, puede aumentarse desde 10 a 30%  
5 en peso hasta 70 a 90% en peso o más, lo que significa  
que el producto puede ser trabajado con posterioridad di-  
rectamente, usando métodos conocidos para ello. La solu-  
ción obtenida al purificar lodos conforme a cuanto ante-  
cede contiene una proporción importante de los sulfatos  
10 metálicos precipitados en la etapa de lavado y el ácido  
sulfúrico presente en el material filtrado procedente de  
la primera etapa de filtración. Esta solución no puede ser  
enviada al medio ambiente, debido al efecto perjudicial  
que pudiera ejercer sobre él, conteniendo además dicha so-  
lución metales pesados que contienen una cantidad consi-  
15 derable de azufre en forma de ácido sulfúrico y sulfatos.  
Sin embargo, se ha encontrado posible, como se ha descri-  
to antes, devolver esta solución al horno de tostación,  
en el que los sulfuros se tuestan y en el que los sulfa-  
tos y el ácido sulfúrico son eliminados en una gran parte,  
20 formando óxidos metálicos, en el caso anterior en su ma-  
yor parte óxidos de hierro, y dióxido de azufre, con lo  
que el contenido de azufre de la solución es absorbido en  
el gas del horno de tostación y puede recuperarse de éste  
en una etapa subsiguiente, por ejemplo en forma de ácido  
25 sulfúrico. La solución puede devolverse al horno sin que  
se acumule ácido en el sistema y de un modo tal que los  
metales son absorbidos en los productos tostados, que com-  
prenden principalmente óxidos metálicos y que se separan  
de la etapa de tostación, siendo posible recuperar los me-  
30 tales de dichos productos tostados en una etapa posterior.

1 Después de haber pasado la primera etapa  
de purificación, es decir la etapa de lavado, el gas del  
horno de tostación poseerá un cierto contenido de vapor  
de agua formado mediante enfriamiento del gas por evapo-  
5 ración en la etapa de lavado. La cantidad de vapor de agua  
formado en el gas del horno de tostación en esta etapa,  
sin embargo, puede con frecuencia ser insuficiente con la  
elección dada de la etapa de lavado, para asegurar que  
substancialmente la totalidad de los halógenos que acompa-  
10 ñan al gas se disuelven en el condensado y se unen con  
él. El humedecimiento del gas hasta un contenido de vapor  
de agua de por lo menos  $25 \text{ g/m}^3$ , se consigue en una reali-  
zación preferida de un modo particularmente favorable, hu-  
medeciendo el gas del horno de tostación aguas abajo de  
15 la etapa de lavado, en una etapa de humedecimiento separa-  
da, en la que el gas se pone en contacto con un líquido  
que contiene de 20 a 40% en peso de ácido sulfúrico a una  
temperatura de  $75 - 35^{\circ}\text{C}$ . Las impurezas restantes en el  
gas del horno de tostación se separan en una segunda eta-  
20 pa de lavado, en la que se asegura que el gas obtiene tam-  
bién el alto contenido de agua requerido para la operación  
efectiva de las etapas de enfriamiento siguientes.

Con objeto de controlar la concentración  
de ácido sulfúrico en el líquido y la cantidad de material  
25 sólido acumulado en él, se hace pasar adecuadamente líqui-  
do desde la etapa de humedecimiento a la etapa de lavado y  
se hace pasar ácido sulfúrico diluido o agua a la etapa de  
humedecimiento de modo que se mantenga la concentración  
desecada. En todas las etapas en que se hace circular ácido,  
30 la concentración de ácido sulfúrico debe ser de tal magni-

1 tud que el contenido de halógenos del gas del horno de  
tostación sea incapaz de acumularse en las soluciones  
ácidas de lavado hasta niveles críticos. El gas que ha pa  
5 sado las primeras etapas de purificación y por tanto ha  
sido librado de polvo e impurezas gaseosas (con la excep  
ción de halógenos), está libre de gotitas de líquido arras  
tradas, adecuado en ciclones u otros tipos de aparatos  
para capturar gotitas de líquido, y después se enfría o  
bien mediante técnicas de enfriamiento directo o técnicas  
10 de enfriamiento indirecto. La mayor parte del contenido  
de agua del gas se condensa de este modo. Como resultado  
de ser tratado en la etapa de purificación anterior y en  
el separador de gotitas de líquido, el condensado sólo  
contendrá cantidades insignificantes de ácido sulfúrico,  
15 arsénico, etc, mientras que, por otra parte, la totalidad  
del contenido de halógenos se encuentra presente en el  
condensado. El condensado está también saturado con dióxi  
do de azufre. A pesar de su bajo contenido de impurezas  
el condensado no puede ser descargado a un recipiente sin  
20 ser purificado primeramente, debido a su efecto perjudi  
cial en potencia sobre el medio ambiente.

Después de ser lavado y posiblemente hume  
decido, el gas se enfría por consiguiente, adecuadamente  
de modo indirecto, y por lo menos parte del agua condensa  
25 da se purifica por precipitación de iones arsénico y iones  
de metales pesados absorbidos en el condensado en forma  
de halogenuros y otras sales solubles en agua, después de  
lo cual el agua se hace pasar a un recipiente y la canti  
dad restante de agua sin purificar se devuelve a la etapa  
30 de lavado y/o a la etapa de humedecimiento. En este caso

1 es adecuado purificar el agua condensada añadiendo un sul-  
furo de un metal alcalino o alcalino-térreo o se purifi-  
ca en un medio alcalino con una sal de hierro tal como  
5 sulfato de hierro. Aquella parte del condensado que ha  
de purificarse, se libra adecuadamente, en primer lugar,  
de la mayor parte de su contenido de dióxido de azufre,  
mediante desorción con aire, cuyo aire que contiene dióxi-  
do de azufre puede ser introducido después en la corriente  
de gas del horno de tostación. El condensado es purificado  
10 después hasta el grado requerido. Se ha encontrado que la  
precipitación con sulfuros o la alcalinización subsiguien  
te a la adición de sales de hierro proporciona un conteni-  
do residual suficientemente bajo de arsénico y mercurio  
y también de otros metales pesados. El pH de la solución  
15 debe ser llevado a un nivel adecuado, sin embargo, antes  
de enviar la solución a un recipiente. La solución puede  
ser usada también para humedecer los productos tostados.

Los lodos obtenidos cuando se purifica el  
condensado se separan de la solución de un modo conocido,  
20 por ejemplo mediante sedimentación seguida a un proceso  
de filtración final. Las sustancias sólidas separadas se  
devuelven al proceso; es posible devolver las sustancias  
de cierto número de modos. Por ejemplo, la fase de fondo  
del sedimento puede ser introducida en el sistema cícli-  
co de la etapa de lavado sin tratamiento adicional, siendo  
25 absorbidas en el lodo separado de la etapa de lavado las  
impurezas contenidas en dicha fase de fondo. Las substan-  
cias sólidas precipitadas pueden ser cargadas también a  
un horno de tostación o cualquier otro aparato de tratamien-  
30 to pirometalúrgico, en el que arsénico y mercurio, por

1 ejemplo, son vaporizados para aumentar ligeramente el con-  
tenido de estos compuestos en los gases de los hornos de  
tostación, de los que se separan, sin embargo, en las eta-  
pas de purificación de los gases. Una combinación de es-  
5 tas posibilidades puede ser usada también.

La invención será descrita ahora con ma-  
yor detalle con referencia a un ejemplo y con referencia  
al diagrama de flujo que se acompaña.

Se fabricaron 750 toneladas de ácido sul-  
10 fúrico por día en una instalación de ácido sulfúrico en  
que la se tostaba pirita que contenía arsénico. Por tér-  
mino medio la pirita contenía 0,2% de As y además canti-  
dades menores de Hg, Se, etc. La pirita se tostó en una  
atmósfera reductora, de modo que los óxidos de hierro pro-  
15 ducidos estaban principalmente en forma de magnetita.

Después de ser enfriados en una caldera  
de recuperación convencional y sometidos a un proceso de  
purificación de gases en seco en un precipitador eléctri-  
co caliente, los gases fueron cargados a una torre de la-  
vado vacía a una temperatura de aproximadamente 300°C, en  
20 cuya torre los gases fueron puestos en contacto a contra-  
corriente con una solución ácida de lavado en circulación  
que tiene aproximadamente 50 - 55% en peso de ácido sulfú-  
rico, siendo atomizada la solución ácida de lavado en bo-  
25 quillas dispuestas en la porción superior de la torre. Eva-  
porando agua del ácido, la temperatura del gas se hizo  
descender a aproximadamente 80°C. El contenido de arsénico  
del gas fue absorbido por el líquido de lavado precipita-  
do como trióxido de arsénico y la mayor parte del mismo  
30 precipitó sobre cristales formados prontamente, suspendi-

1 dos en la solución ácida, en una cantidad de aproximada-  
mente 100 g/l.

5 Cantidades menores de polvo de óxido de  
hierro que pasan a través del aparato de purificación de  
gases por vía seca, fueron capturadas también por el lí-  
quido de lavado. El polvo se disuelve en gran extensión  
formando sulfato de hierro, que precipita en forma sóli-  
da. También se cargaron al sistema de lavado una solución  
10 ácida de lavado diluida que contenía arsénico y sulfato  
de hierro en forma disuelta y obtenida de otra instale-  
ción. Al evaporarse esta solución ácida en la torre de  
lavado, el arsénico y el sulfato de hierro así suministra  
dos fueron precipitados en forma sólida sobre los crista-  
les de núcleo de cristalización en suspensión.

15 Las paredes y la entrada de gas de la to-  
rre fueron limpiadas con ácido de lavado diluido y conden  
sado, para evitar la formación de recubrimientos sobre  
ellas.

20 Una corriente parcial de líquido de lavado  
con fase sólida en suspensión fue transferida a un dispo-  
sitivo reforzador, del que el ácido es devuelto desde un  
reosadero al sistema de circulación de ácido de lavado  
mientras que la fase de corriente derivada reforzada se  
25 filtró. La torta del filtro, compuesta principalmente por  
sulfato de hierro y trióxido de arsénico, contiene tam-  
bién cantidades significativas de ácido sulfúrico y canti-  
dades menores de mercurio, entre otros, en forma de  $HgSO_4$ .  
La cantidad de sulfato de hierro era tan grande que el  
contenido de trióxido de arsénico de la torta de filtro  
30 (ignorando el contenido de ácido sulfúrico) era de 10 a

1 30% en peso, que es tan bajo que hace imposible recuperar el trióxido de arsénico mediante métodos convencionales.

5 Por consiguiente, la torta del filtro se suspendió en agua, con lo que la mayor parte del sulfato de hierro y el ácido sulfúrico se disolvió mientras que un gran porcentaje del trióxido de arsénico permanecía en forma sólida.

10 Después de filtrar, se obtuvo una torta de filtro que tenía de 70 a 90% en peso de trióxido de arsénico y cantidades menores de sulfato de hierro, ácido sulfúrico y compuestos de mercurio, pudiendo recuperarse directamente trióxido de arsénico, mercurio y selenio de la torta de filtro. El filtrado, que contenía 10 - 15%  
15 en peso de  $H_2SO_4$  y el sulfato de hierro disuelto, se inyectó al horno de tostación en el que el ácido sulfúrico y el sulfato se descomponen en dióxido de azufre mientras que el hierro se convierte en óxido de hierro y se separa como tal del horno. El arsénico disuelto fue expulsado del horno en forma gaseosa. Los gases del horno de  
20 tostación se hicieron pasar desde la primera torre de lavado a una segunda etapa de lavado, a la que se denomina también etapa de humedecimiento, en la que los gases fueron lavados con aproximadamente 30% en peso de ácido sulfúrico en un purificador de Venturi a aproximadamente 65°C.  
25 El resto de las impurezas existentes en los gases fueron separadas en el purificador de Venturi. La solución ácida que contenía estas impurezas en forma disuelta se hizo pasar a la primera etapa de lavado, en la que las impurezas  
30 fueron recuperadas.

1 En ambas de estas etapas de lavado, el con-  
tenido de ácido sulfúrico era de una magnitud tal que el  
contenido de cloro y de flúor (en forma de cloruro o fluo-  
ruro) pudo mantenerse lo suficientemente bajo para evitar  
5 el daño material al aparato. Los valores límite máximos  
de 3 g/l de Cl y de 1,5 g/l de F de solución ácida, pudie-  
ron ser mantenidos sin dificultad.

Después de las dos etapas de lavado, las  
gotitas de ácido sulfúrico existentes en el gas fueron se-  
10 paradas de éste en un separador de gotas, después de lo cual  
el gas fue enfriado indirectamente en dos etapas, con lo  
que se condensó un gran porcentaje del agua contenida en  
el gas. Este condensado contenía cloruros y fluoruros y  
cantidades menores de ácido sulfúrico ( $\approx 0,5\%$  en peso de  
15  $H_2SO_4$ ), arsénico y mercurio.

Para evitar que se acumularan halógenos  
en el sistema, se separaron aproximadamente  $75 m^3$  de con-  
densado cada día a una instalación de purificación. El  
arsénico y el mercurio fueron precipitados en esta insta-  
20 lación de purificación añadiendo solución de sulfuro de  
sodio. El precipitado así formado se hizo flocular aña-  
diendo un agente de floculación, y se dejó sedimentar en  
un aparato de sedimentar de laminillas. La solución clari-  
ficada obtenida por dicha sedimentación se hizo pasar a  
25 través de un filtro en el que se separó todo el precipita-  
do residual, después de lo cual la solución se neutralizó  
con hidróxido de sodio y se descargó a un recipiente o se  
usó para humedecer los óxidos de hierro obtenidos al tos-  
tar la pirita.

30 La fase de fondo del aparato de sedimen-

1 tación de laminillas, se hizo pasar, sin enriquecimiento  
ulterior de la fase de lodo, al sistema de circulación  
de líquido de lavado en la primera etapa de lavado. Las  
impurezas precipitadas fueron incorporadas así a los lo-  
5 dos que contenían arsénico, que se separaron de la solu-  
ción ácida de lavado en esta etapa.

El condensado en exceso procedente de las  
dos etapas de enfriamiento se cargó a los sistemas de cir-  
culación de etapas de lavado respectivas.

10 Así se produjo, mediante el procedimiento,  
un gas de horno de tostación que contenía dióxido de azu-  
fre puro que se usó para la fabricación de ácido sulfúri-  
co, óxido de hierro que poseía un contenido de arsénico  
de 0,05%, un producto arsenical utilizable que contenía  
15 de 70 a 90% en peso de trióxido de arsénico que poseía la  
mayor parte del contenido de mercurio y selenio del con-  
centrado, y un condensado purificado que contenía halóge-  
nos.

20 El método según la invención permite: que el  
sistema de purificación del gas funcione constantemente al  
máximo efecto, separar constituyentes valiosos en una for-  
ma que permite que ellos sean tratados después directamen-  
te, que impurezas sin valor abandonen el sistema en una  
forma que no es perjudicial desde el punto de vista del  
25 cuidado del medio ambiente. Esta combinación de métodos de  
purificación y recuperación depende de la disponibilidad  
de un horno de tostación o fusión en el que puedan ser in-  
cinerados ciertos materiales y que por consiguiente no  
pueden ser empleados con el mismo efecto mínimo sobre el  
30 medio ambiente cuando tales hornos no están disponibles.

1

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Un método de purificación por vía húmeda de gases que contienen dióxido de azufre, halógenos y por lo menos una sustancia volatilizada seleccionada del grupo de arsénico y compuestos arsenicales, procedentes de tratamiento pirometalúrgico de materiales sulfurados, en cuyo método los gases son lavados con ácido sulfúrico diluido que circula en un circuito cerrado y seguidamente se enfrían, caracterizado porque, sustancialmente la cantidad total de dicha por lo menos una sustancia volatilizada es absorbida y solidificada en dicho ácido diluido y separado selectivamente de una corriente parcial de dicho ácido sulfúrico diluido en dicho circuito cerrado, siendo devuelta la corriente parcial a la etapa de lavado y/o de tratamiento pirometalúrgico, son enfriados los gases lavados que quedan libre de ácido sulfúrico líquido arrastrado y poseyendo un contenido de agua que permite obtener una condensación substancial de agua durante el enfriamiento subsiguiente, con lo que los iones halógenos son absorbidos substancialmente en su totalidad en el condensado formado, el condensado se separa del gas y al menos una parte del condensado formado mediante dicho enfriamiento de los gases se trata con un agente de precipitación para precipitar las cantidades re-

1        siduales de compuestos arsenicales, después de lo cual  
el precipitado se separa del condensado restante que se  
neutraliza y descarga a un recipiente.

5                2a.- Un método según la reivindicación 1a,  
en el que el mercurio presente en los gases es absorbido  
substancialmente en la etapa de lavado asegurando que di-  
cho ácido sulfúrico diluido contiene por lo menos 0,5 g/l  
de iones mercurio (II).

10                3a.- Un método según la reivindicación 1a,  
en el que dicho ácido sulfúrico diluido contiene más de  
50 g/l de trióxido de arsénico en forma sólida.

15                4a.- Un método según la reivindicación 1a,  
en el que no se permite que la concentración de ácido sul-  
fúrico de dicho ácido sulfúrico diluido varíe del conteni-  
do seleccionado en más de 3 unidades por ciento, y en el  
que dicho contenido se mantiene preferiblemente dentro  
del intervalo de 40 a 70% en peso.

20                5a.- Un método según la reivindicación 4a,  
en el que dicho contenido de ácido sulfúrico se controla  
suministrando ácido sulfúrico diluido procedente de una  
etapa de lavado de una instalación externa en la que se  
usa ácido sulfúrico, en forma no purificada.

25                6a.- Un método según la reivindicación 1a,  
en el que dichas substancias solidificadas se separan par-  
cialmente de dicho ácido sulfúrico diluido, con lo que di-  
chas substancias se retiran del procedimiento mientras que  
cualquier otro compuesto sólido juntamente con cualquier  
exceso de ácido sulfúrico formado, se devuelven a la etapa  
de tratamiento pirometalúrgico para su descomposición o  
30        incineración, bien tal y como se presentan o después de ser

1 disueltos en agua.

7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que los gases después del lavado son humedecidos en una etapa separada hasta un contenido de vapor de agua de 25 g/m<sup>3</sup> por lo menos.

8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho condensado se separa después de enfriar el gas y se devuelve parcialmente a la etapa de lavado, y se hace pasar parcialmente a tratamiento con un agente de precipitación para la precipitación de compuestos arsenicales residuales.

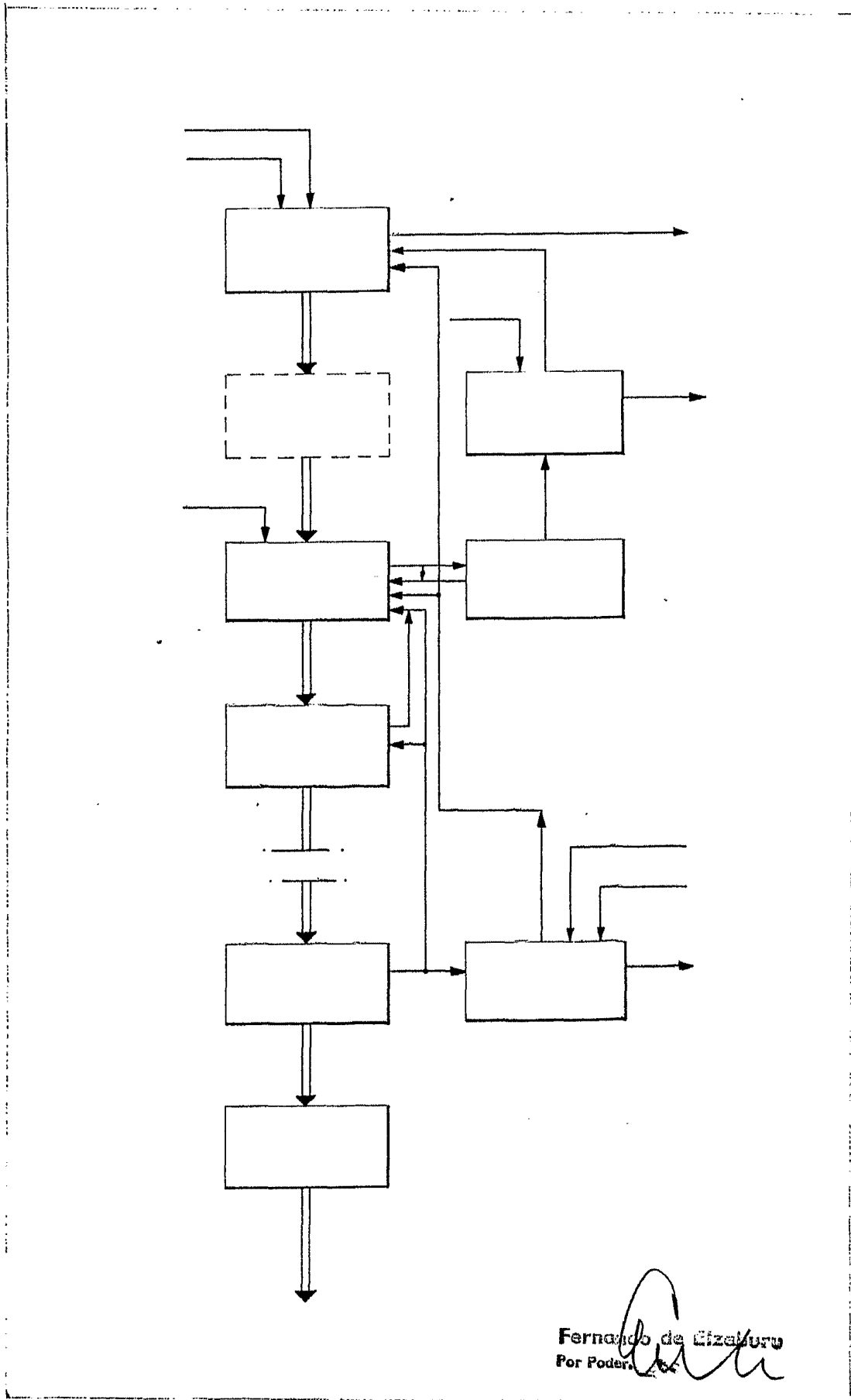
9ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª y 8ª, en el que los gases se enfrían después de ser humedecidos, y en el que por lo menos parte del agua condensada es librada, por precipitación y separación, de compuestos arsenicales residuales, después de lo cual el agua se descarga a un recipiente, y en el que se devuelven cantidades residuales de agua sin purificar como agua de relleno a la etapa de lavado y/o a la etapa de humedecimiento.

10ª.- Un método según la reivindicación 9ª, en el que el agua condensada se purifica añadiendo un sulfuro de metales alcalinos o alcalino-térreos, o se purifica en un medio alcalino con una sal de hierro tal como sulfato de hierro.

11ª.- "UN METODO DE PURIFICACION POR VIA HUMEDA DE GASES"

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.





Fernando de Eizaburu  
Por Poderes de