

19



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 144**

21 Número de solicitud: 201700383

51 Int. Cl.:

**C01B 17/64** (2006.01)

**C01B 17/43** (2006.01)

**C05D 9/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE ADICIÓN A LA PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**31.03.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**05.10.2018**

61 Número y fecha presentación solicitud principal:

**P 201131555 27.09.2011**

71 Solicitantes:

**TESSENDERLO KERLEY, INC. (100.0%)**  
**2255 North 44th Street Suite 300**  
**85008-3279 Phoenix US**

72 Inventor/es:

**MASSOUD HOJJATIE, Michael;**  
**LOCKHART, Constance Lynn Frank;**  
**DIMITRIADIS, Alexandros;**  
**VAN CAUWENBERGH, Jeroen y**  
**VAN DAEL, Roeland**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **Proceso continuo para la preparación de una solución líquida de tiosulfato de calcio, mejorado**

57 Resumen:

Adición a la patente de invención número P201131555, por un proceso continuo para la preparación de una solución líquida de tiosulfato de calcio.

Se describe un proceso eficiente para la preparación continua de tiosulfato de calcio ( $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ) a partir de sulfuro de calcio, mediante oxidación. El proceso implica oxidar un intermedio de polisulfuro de calcio en una serie de reactores para producir tiosulfato de calcio como un líquido transparente a alta concentración con subproductos mínimos. El proceso produce la destrucción completa de politionatos, lo que permite que el tiosulfato de calcio producido sea útil en ciertos procesos de lixiviación para metales preciosos. La invención además hace posible reciclar el agua del proceso del proceso de lixiviación para su uso como materia prima reactiva en el proceso para la producción de tiosulfato de calcio.

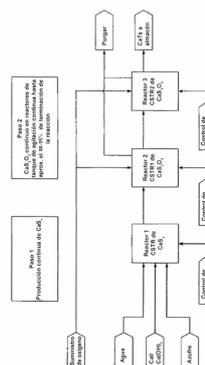


FIGURA 1

**DESCRIPCIÓN**

Proceso continuo para la preparación de una solución líquida de tiosulfato de calcio.

**5 Datos de solicitud relacionada**

Esta solicitud es una adición a la patente de invención número P201131555, continuación en parte de la solicitud de patente en EE UU No. 12/764.843 presentada el 21 de abril de 2010, cuya totalidad se incorpora en el presente documento.

10

**Campo de la invención**

La presente invención se dirige a la producción de una solución de tiosulfato de calcio de gran pureza con alto rendimiento, y mínimos subproductos sólidos y contaminantes solubles, tal como politionatos, usando reactores de tanque con agitación continua. El tiosulfato de calcio resultante es particularmente adecuado en la lixiviación de metales preciosos. También es un nutriente vegetal adecuado.

15

**Antecedentes de la invención**

20

El ión tiosulfato,  $S_2O_3^{2-}$ , es un análogo estructural del ión  $SO_4^{2-}$  en el que un átomo de oxígeno se sustituye por un átomo de S. Sin embargo, los dos átomos de azufre en  $S_2O_3^{2-}$  no son equivalentes. Uno de los átomos de S es un átomo de azufre de tipo sulfuro que da al tiosulfato sus propiedades reductoras y capacidades de formar complejos.

25



30

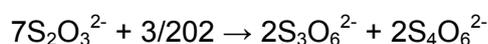
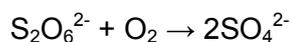
Los tiosulfatos se usan en el curtido de piel, fabricación de papel y textiles, desulfuración de gases de combustión, aditivos de cemento, descloración, extinción de ozono y peróxido de hidrógeno, estabilizadores de recubrimiento, como fertilizante agrícola, como un agente de lixiviación en minería, etcétera.

Debido a estas capacidades de formación de complejos con metales, los compuestos de tiosulfato se han usado en aplicaciones comerciales tales como aplicaciones de fotografía, tratamiento de residuos y tratamiento de agua.

35

Los tiosulfatos se oxidan fácilmente a ditionatos, tritionatos, tetracionatos y por último a sulfatos:

40



45





- Debido a esta transformación, los tiosulfatos se usan como fertilizantes en combinación con cationes tales como amonio, potasio, magnesio y calcio. Los tiosulfatos de amonio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos son solubles en agua. Las solubilidades en agua de los tiosulfatos disminuyen de tiosulfatos de amonio a metales alcalinos a metales alcalinotérreos.
- El calcio es un nutriente vegetal esencial. La disponibilidad de calcio es esencial en la bioquímica de plantas, y recientemente se ha aprendido, en la eficacia del fertilizante de nitrógeno de urea aplicada sobre la superficie. La necesidad de calcio soluble por cosechas de alto valor es diferente que el papel de importantes modificaciones de tierra tales como cal o yeso. Tanto el calcio soluble como estas modificaciones de la tierra son extremadamente importantes en la fertilidad de la tierra y nutrición vegetal y se complementan entre sí.
- En la industria minera, se prefiere la lixiviación de oro con tiosulfato sobre la lixiviación convencional con cianuro debido a la naturaleza peligrosa del cianuro. El tiosulfato de calcio es un recambio alternativo para la suspensión de cal/cianuro en la lixiviación de oro.
- "Sulfuro de calcio" es un término comúnmente usado para una mezcla de tiosulfato de calcio y polisulfuro de calcio resultante de la reacción de cal y azufre. La patente en EE UU No. 1.685.895 describe la formación de una solución de sulfuro de calcio a partir de cal en terrones, azufre en terrones y agua caliente.
- J.W. Swaine, Jr. et al., en la patente en EE UU No. 4.105.754 describen la producción de tiosulfato de calcio mediante una reacción de metátesis de tiosulfato de amonio e hidróxido de calcio u óxido de calcio. Este planteamiento requiere la eliminación constante de amoniaco mediante burbujeo con aire por debajo del punto de ebullición de la mezcla y captura del gas.
- La patente japonesa No. 6.039 concedida en 1973 describe la preparación de tiosulfato de calcio y magnesio tratando azufre y el sulfito correspondiente en una solución alcalina. Solo se obtienen altos rendimientos con tiosulfato de magnesio. Esta patente también describe la formación de tiosulfato de calcio a partir de un proceso de intercambio de sal entre tiosulfato de magnesio e hidróxido de calcio.
- Se usaron tiosulfato de sodio y cloruro de calcio para producir tiosulfato de calcio en la patente española No. 245.171. El subproducto de este planteamiento es una gran cantidad de cloruro de sodio en el producto tiosulfato de calcio.
- Lee et al., en la patente en EE UU No. 4.976.937 describen la formación de una mezcla de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio a partir de una mezcla de sulfuro de calcio a 6-100°C que se va a usar para la eliminación de dióxido de azufre de gases de combustión.
- Vonkennel y Kimming en la patente en EE UU No. 2.198.642 describen la producción de una solución estable de tiosulfato de calcio a partir de cloruro de calcio y tiosulfato de sodio.
- La patente rusa No. RU 216101 C2 describe la preparación de tiosulfato de sodio y tiosulfato de calcio a partir de azufre y una solución de sodio o calcio en cantidades estequiométricas en condiciones de autoclave con un oxidante.
- Hojjatie et al., en la patente en EE UU No. 6.984.368 B2 describen la preparación de solución fertilizante líquida de tiosulfato de calcio a partir de cal, azufre y oxígeno. La patente describe la preparación de tiosulfato de calcio en preparación por lotes.

La lixiviación de oro con tiosulfato se ha demostrado técnicamente viable. Por ejemplo, véanse la patente en EE UU No. 4.070.182, patente en EE UU No. 4.269.662 y la patente en EE UU No. 4.369.061, que describen el uso de tiosulfato de amonio en la lixiviación de oro. La aplicación de tiosulfato de cobre-amonio en el proceso de lixiviación de oro se describe en la patente en EE UU No. 4.654.078. Choi, et al., en la patente en EE UU No. 7.572.317 describen el uso de tiosulfato de amonio, sodio y calcio en la lixiviación de oro.

### Breve compendio de la invención

La presente invención es un proceso continuo para la preparación de tiosulfato de calcio y es una mejora sobre los procesos del estado de la técnica. La invención forma subproductos mínimos, mejora el equipo del proceso para una absorción más rápida de oxígeno, y posteriormente acorta el tiempo de reacción, mientras que produce el producto tiosulfato de calcio de una manera continua empleando una instalación de múltiples reactores de tanques con agitación continua (CSTR, por sus siglas en inglés).

La presente invención se refiere además a un proceso continuo para la preparación de tiosulfato de calcio mediante la oxidación de polisulfuro de calcio (sulfuro de calcio) a presiones particulares, usando ciertas relaciones molares de cal y azufre, y a ciertas temperaturas y duraciones de oxidación, para producir una solución líquida de tiosulfato de calcio a alta concentración en una suspensión que tiene mínimos subproductos sólidos y mínimos o ningún politionato indeseable. Los subproductos sólidos producidos en el proceso de la invención son menos de aproximadamente el 2% en peso de la solución líquida, y consisten en sales de calcio insolubles tales como sulfito, sulfato y carbonato, azufre sin reaccionar y una pequeña cantidad del producto tiosulfato de calcio retenido.

La solución anteriormente mencionada de tiosulfato de calcio y subproductos se puede tratar después con un ácido para alcanzar un cierto pH, para evitar la descomposición del producto. La suspensión se puede tratar luego con un floculante apropiado para separar la suspensión del líquido deseado y proporcionar facilidad de filtración.

Según esto es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para la producción de tiosulfato de calcio de gran pureza mediante una reacción de oxidación del sulfato de calcio, en donde se usan materias primas económicas, tales como óxido de calcio o hidróxido de calcio, azufre, agua y oxígeno.

Es aún otro objetivo de la presente invención producir tiosulfato de calcio mediante oxidación de sulfato de calcio en donde se evitan los pasos de procesamiento y separación difíciles y potencialmente caros.

Es otro objetivo de la presente invención producir tiosulfato de gran pureza en una concentración alta de aproximadamente el 22-29%, sin necesidad adicional de concentración.

Es aún otro objetivo de la presente invención producir tiosulfato de calcio con contaminación residual mínima de subproductos.

Es aún otro objetivo de la presente invención minimizar los subproductos sólidos a su nivel mínimo de hasta aproximadamente el 2% en peso de la solución de tiosulfato de calcio.

Es aún otro objetivo de la presente invención producir tiosulfato de calcio con niveles muy bajos (nivel de ppm) de politionatos, que son subproductos de oxidación solubles. El producto tiosulfato de calcio producido por este método es adecuado para ciertas aplicaciones de lixiviación de metales preciosos.

Es aún otro objetivo de la presente invención producir tiosulfato de calcio en un proceso continuo usando una serie de reactores de tanque con agitación continua (CSTR).

5 Es aún otro objetivo de la presente invención proporcionar un método para la separación fácil del producto tiosulfato de calcio de subproductos sólidos originados de óxido de calcio o hidróxido de calcio.

Es aún otro objetivo de la presente invención proporcionar un método para producir producto tiosulfato de calcio estable a pH cercano a neutro.

10 Es aún otro objetivo de la presente invención eliminar cualquier potencial crecimiento bacteriano en el producto final mediante la adición de un producto químico apropiado tal como sales de metabisulfito de metales alcalinos.

### 15 Breve descripción de las figuras

La presente invención se describirá ahora en más detalle, con referencia a formas de realización preferidas, dadas a modo de ejemplos, e ilustradas en las figuras acompañantes en las que:

20 La **figura 1** es un diagrama de flujo de un proceso, que incluye una ilustración esquemática de un proceso para la producción continua de tiosulfato de calcio según una forma de realización preferida de la presente invención.

25 La **figura 2** es una representación gráfica del potencial de oxidación reducción para la oxidación de polisulfuro de calcio ( $\text{CaS}_x$ ) a tiosulfato de calcio ( $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ).

La **figura 3** es una representación gráfica de la oxidación por lotes de  $\text{CaS}_x$  a  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  como función del tiempo de reacción.

30 La **figura 4** es una representación gráfica del tiempo de residencia de  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  en un sistema que usa dos CSTR en serie.

35 La **figura 5** es una representación gráfica de la distribución del tiempo de residencia en un sistema de dos CSTR en serie, que muestra el impacto de eficacia de mezcla mejorada mediante una orientación y posición preferidas del punto de inyección de alimentación líquida.

La **figura 6** es una representación gráfica que ilustra el efecto de temperatura, presión y agitación en la velocidad de la reacción de oxidación de tiosulfato de calcio.

40 La **figura 7** es una representación gráfica de la eficacia de la reacción de oxidación como función de la temperatura y presión.

La **figura 8** es un cromatograma de HPLC para tiosulfato, tritionato y tetrionato.

45 La **figura 9** es un cromatograma de HPLC de los componentes de "agua del proceso" que se puede usar para la preparación de tiosulfato de calcio.

La **figura 10** es un cromatograma de HPLC de tiosulfato de calcio hecho con agua del proceso que se ha enriquecido o fortificado mediante la adición de tritionato y tetrionato.

50 La **figura 11** es una representación gráfica del efecto del pH en la eficacia del floculante en una suspensión de tiosulfato de calcio producida según la invención.

La **figura 12** es una representación gráfica de la estabilidad con el pH del tiosulfato de calcio durante el tiempo.

5 La **figura 13** es una representación gráfica de la relación entre la gravedad específica de una solución de tiosulfato de calcio y su ensayo de  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  o su correspondiente contenido en calcio.

10 La **figura 14** es una representación gráfica de la relación entre el ensayo de una solución de tiosulfato de calcio y el porcentaje en peso de calcio en la solución de tiosulfato de calcio.

La **figura 15** es una representación gráfica de la gravedad específica de tiosulfato de calcio a temperaturas variables.

### 15 Descripción detallada de la invención

15 La invención implica un proceso continuo para la producción de tiosulfato de calcio ( $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ) a partir de polisulfuro de calcio ( $\text{CaS}_x$ ) que permite grandes volúmenes de producción con mínimo consumo pico de agua de refrigeración, menores flujos de transferencia de producto y menos problemas de formación de espuma en caso de operación a alta presión. La presente invención  
20 es una mejora significativa e inesperada sobre los procesos por lotes del estado de la técnica para la producción de tiosulfato de calcio.

25 El proceso implica el empleo de un serie de reactores de tanque con agitación continua (CSTR) en tales condiciones que se produce de forma continua tiosulfato de calcio de gran pureza con subproductos disueltos mínimos, y poco o ningún politionato. Este producto tiosulfato de calcio es adecuado para la lixiviación de metales preciosos debido a su contenido mínimo en politionatos, así como otros usos.

30 Así, en un primer aspecto, la invención se relaciona con un proceso para preparar tiosulfato de calcio que comprende los siguientes pasos:

(a) Oxidar parcialmente una solución de polisulfuro de calcio en un primer reactor para producir una solución de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio.

35 (b) Transferir la solución producida en el paso (a) a un segundo reactor y oxidar adicionalmente la solución producida en el paso (a) para producir una solución de tiosulfato de calcio.

40 (c) Recuperar la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b).

El paso de recuperación de la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b) debe entenderse como una recuperación parcial o total de la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b).

45 En una realización particular, la invención se relaciona con un proceso para preparar tiosulfato de calcio que comprende los siguientes pasos:

50 (a) Oxidar parcialmente una solución de polisulfuro de calcio en un primer reactor para producir una solución de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio.

(b) Transferir la solución producida en el paso (a) a un segundo reactor y oxidar adicionalmente la solución producida en el paso (a) para producir una solución de tiosulfato de calcio.

- (c) Recuperar la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b); caracterizado en que no se efectúa un paso intermedio de transferir al menos una parte de la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b) a un tercer reactor y sustancialmente oxidar por completo la solución producida en el paso (b).

5 En otra realización particular, la invención se relaciona con un proceso para preparar tiosulfato de calcio que comprende los siguientes pasos:

- 10 (a) Oxidar parcialmente una solución de polisulfuro de calcio en un primer reactor para producir una solución de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio.
- (b) Transferir la solución producida en el paso (a) a un segundo reactor y oxidar adicionalmente la solución producida en el paso (a) para producir una solución de tiosulfato de calcio.
- 15 (c) Transferir al menos una parte de la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b) a un tercer reactor y sustancialmente oxidar por completo la solución producida en el paso (b).
- 20 (d) Recuperar la solución de tiosulfato de calcio sustancialmente oxidada por completo producida en el paso (c); caracterizado en que no comprende el paso (c) de transferir al menos una parte de la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b) a un tercer reactor y sustancialmente oxidar por completo la solución producida en el paso (b) y en que el paso (d) consiste en recuperar la solución de tiosulfato de calcio
- 25 producida en el paso (b).

En otra realización particular, la invención se relaciona con proceso para preparar tiosulfato de calcio que consiste en los siguientes pasos:

- 30 (a) Oxidar parcialmente una solución de polisulfuro de calcio en un primer reactor para producir una solución de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio.
- (b) Transferir la solución producida en el paso (a) a un segundo reactor y oxidar adicionalmente la solución producida en el paso (a) para producir una solución de tiosulfato de calcio.
- 35 (c) Recuperar la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b).

40 El término CSTR como se usa en el presente documento se pretende que abarque cualquier recipiente o tanque dentro del cual se puede oxidar polisulfuro de calcio a tiosulfato de calcio. Los CSTR preferidos son mezcladores de gran eficacia. Los ejemplos de CSTR incluyen, pero no están limitados a los siguientes: tanques equipados con propulsores u otros agitadores de tipo mezclador y equipos de mezcla en serie con alta cizalla y alto impacto tales como columnas de burbujas, columnas empaquetadas, columnas de bandeja, columnas de espray,

45 bucles de chorro, tuberías/tubos y tanques con tecnología de cavitación.

En una forma de realización preferida de la invención, los CSTR usados para la reacción de oxidación son tanques equipados con propulsores o palas para la agitación de los materiales reactivos en el tanque. En una forma de realización aún más preferida, los tanques están equipados con propulsores que tienen tres palas de agitación organizadas de manera vertical

50 en el propulsor. Mientras se prefieren los tanques con un único propulsor que tiene tres palas de agitación, la invención también abarca tanques que tienen más de un propulsor, así como propulsores que tienen menos de o más de tres palas de agitación cada uno.

Si se usa oxígeno como el agente oxidante, como lo es en una forma de realización preferida de la invención, entonces el CSTR debe poder presurizarse y despresurizarse.

Preferiblemente, los CSTR están equipados con medios de calentamiento y refrigeración, tales como revestimientos de calentamiento y/o refrigeración. A los CSTR usados en la presente invención se les suministra además con medios para transferir materiales, tales como tuberías y/o tubos y bombas, para facilitar la transferencia de materiales (tales como reactivos, materiales de partida, gases, líquidos, productos de reacción, etc.) dentro y fuera del CSTR, incluyendo desde un CSTR a un CSTR posterior en serie.

Preferiblemente, los CSTR usados en esta invención están equipados con dispositivos para controlar la temperatura, pH y presión, así como otras condiciones tales como un dispositivo de medida del potencial de oxidación reducción (ORP) y también para el muestreo de contenido de los CSTR. Controlar la presión y otras condiciones, y el muestreo del contenido, es deseable para determinar el progreso de la oxidación del polisulfuro de calcio a tiosulfato de calcio. El proceso de la invención proporciona un modo de oxidar todo el polisulfuro de calcio a tiosulfato de calcio, al tiempo que se evita sobrecalentamiento del tiosulfato de calcio que produciría que se descompusiera. Una vez que todo o sustancialmente todo el  $\text{CaS}_x$  en el reactor se ha oxidado a tiosulfato de calcio, la solución se transfiere a almacenamiento o a otro equipo para procesamiento adicional, como se discute en el presente documento.

Los siguientes son métodos para evaluar muestras para determinar el progreso de la oxidación.

Control del potencial de oxidación reducción (ORP). El  $\text{CaS}_x$  tiene un cierto valor ORP, y según se oxida a tiosulfato de calcio, el ORP cambia. Una vez que el valor ORP deja de cambiar, la oxidación es completa.

Control de la presión. Durante el proceso, la presión en el reactor disminuirá según se oxida el  $\text{CaS}_x$ . Una vez se ha oxidado todo el  $\text{CaS}_x$ , la presión en el reactor caerá y permanecerá estable, es decir, dejará de disminuir.

Control del cambio de color. El tiosulfato de calcio es una solución incolora, transparente. Si no se ha oxidado todo el  $\text{CaS}_x$  la solución tendrá color. Por ejemplo, el  $\text{CaS}_x$  tiene color rojo, pero según se oxida a tiosulfato de calcio, la solución cambia de rojo a naranja a amarillo, haciéndose más clara de color según aumenta la producción de tiosulfato de calcio.

Papel de acetato de plomo. La presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  indica que la reacción de oxidación no es completa (es decir, no se ha oxidado todo el  $\text{CaS}_x$  a tiosulfato de calcio), porque significa que no todo el sulfuro se ha convertido aún a tiosulfato. Por tanto, un modo rápido y fácil de controlar el progreso y conclusión de la reacción de oxidación y conversión de polisulfuro a tiosulfato es la presencia o ausencia de un cambio de color en papel de acetato de plomo expuesto a la muestra. Si existe polisulfuro, el papel de acetato de plomo se vuelve negro.

Se pueden emplear otros métodos y dispositivos para comprobar la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  además de o en lugar de papel de acetato de plomo.

La invención implica además el uso de condiciones de proceso específicas, que incluyen presiones de operación, temperaturas de operación, velocidades de agitación para la mezcla de los reactivos y relaciones molares de alimentación de las materias primas. Usando estas condiciones especificadas, el proceso de la presente invención proporciona un producto superior al de los procesos por lotes del estado de la técnica, lo que produce un producto tiosulfato de calcio de alta pureza, alta concentración con subproductos insolubles mínimos y pocos subproductos de oxidación solubles, tal como politionatos. El producto resultante no necesita concentrarse adicionalmente mediante evaporación u otros medios, lo que produce ahorros significativos en tiempo para preparar un producto vendible, así como ahorro monetario

debido a que se necesitan menos materiales y procesos de tratamiento para concentrar y/o filtrar el producto antes de que esté en un estado utilizadle y vendible.

5 El proceso implica la oxidación de una suspensión de sulfuro de calcio (también denominado en el presente documento polisulfuro de calcio o  $\text{CaS}_x$ ) con oxígeno a presión, preferiblemente oxígeno puro. En una forma de realización alternativa, se puede usar dióxido de azufre para oxidar la suspensión de sulfuro de calcio, con alteraciones adecuadas al proceso. Por ejemplo, la oxidación usando dióxido de azufre se puede lograr a presión atmosférica.

10 Las materias primas usadas en esta invención son óxido de calcio, azufre y oxígeno económicos, que se usan todos en la formación del producto deseado. No se forma subproducto secundario. Los sólidos residuales se forman de las impurezas en el material de partida óxido de calcio comercial. En el proceso según la invención, los sólidos residuales en el tiosulfato de calcio son mínimos, y típicamente están en la cantidad de menos del 2% en peso  
15 de la cantidad del tiosulfato de calcio en la solución.

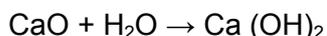
El proceso descrito en el presente documento también evita la oxidación indeseable del producto tiosulfato de calcio a sulfato de calcio. En general, la filtración de suspensiones coloidales de mezclas de sulfato de calcio, sulfito de calcio, carbonato de calcio y azufre es  
20 lenta y difícil. En las condiciones descritas en el presente documento según la presente invención, se forma muy poco de estos subproductos y los subproductos que se forman se separan rápida y fácilmente ajustando el pH y mediante el uso de un cierto floculante.

La **figura 1** ilustra un esquema para una forma de realización ejemplar no limitante del proceso de la invención.  
25

Hay dos pasos principales en el proceso de producción de tiosulfato de calcio según la invención: producción de polisulfuro de calcio ( $\text{CaS}_x$ ) y oxidación de  $\text{CaS}_x$  a tiosulfato de calcio ( $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ).  
30

El proceso de esta invención comprende tres secciones generales: una sección de apagado de cal, una sección de reacción y una sección de filtración.

35 En la sección de apagado, se mezclan una cantidad pesada de cal seca y una cantidad medida de agua para producir una suspensión de cal. La cal seca consiste principalmente en óxido de calcio, también conocido como cal viva, y reacciona con agua para producir hidróxido de calcio, también conocido como cal apagada. La reacción es exotérmica:



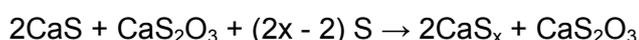
40 La suspensión de cal se transfiere después al reactor 1 mostrado en la **figura 1** para la formación de sulfuro de calcio, y oxidación en los posteriores reactores 2 y 3, según los siguientes pasos:

45 Producción de sulfuro de calcio y tiosulfato.

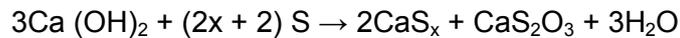


El sulfuro disuelve azufre adicional para formar polisulfuro ( $\text{CaS}_x$ ).

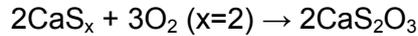
50



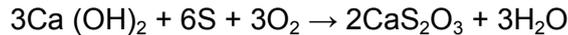
Reacción global de  $\text{CaS}_x$



5 Reacción de oxidación de  $\text{CaS}_x$  a tiosulfato de calcio



10 Reacción global de tiosulfato de calcio



15 La sección de reacción del proceso se realiza a través de la operación en CSTR, lo que produce tiosulfato de calcio de gran pureza y alta concentración a alrededor de pH 11. La acidificación del producto con un ácido apropiado disminuye el pH a un más deseable 7,5-8,5. El producto tiosulfato de calcio resultante tiene una concentración de aproximadamente el 22-29% y es estable durante meses.

## 20 Descripción del proceso continuo de tiosulfato de calcio

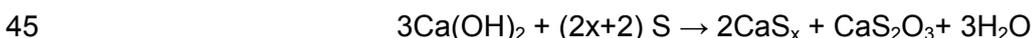
### 25 Paso 1: Producción continua de polisulfuro de calcio ( $\text{CaS}_x$ )

En este proceso continuo, las materias primas (suspensión de cal, azufre y agua para dilución) se alimentan en reactor de  $\text{CaS}_x$  (polisulfuro de calcio) basándose en la carga de producción requerida y las relaciones de consumo de las materias primas como se definen por las reacciones químicas. (Véase la **figura 1**, CSTR - reactor 1). La alimentación de materias primas se equilibra mediante la salida de la solución de  $\text{CaS}_x$  por nivel o control de flujo. Este paso se realiza preferiblemente en un CSTR.

30 El término "agua para dilución" es cualquier agua adecuada para diluir la suspensión de cal y azufre añadida en esta primera fase. Por ejemplo, se puede usar como agua para dilución, agua "del grifo", agua de pozo, agua desionizada (destilada) o incluso agua reciclada del proceso de lixiviación de oro, que tiene niveles aumentados de politionatos. La cinética de la reacción de  $\text{CaS}_x$  es tal que la reacción estará casi completa durante el tiempo de residencia en el reactor. Cualquier materia prima sin reaccionar reaccionará posteriormente en los tanques de almacenamiento de  $\text{CaS}_x$  o en el reactor de tiosulfato de calcio.

40 Respecto a la **figura 1**, se añade azufre a la suspensión de cal en el reactor 1. La mezcla se agita, y tiene lugar una reacción exotérmica entre el azufre y la cal para producir una suspensión de sulfuro de calcio ( $\text{CaS}_x$ ). La siguiente reacción tiene lugar en el reactor de  $\text{CaS}_x$  (reactor 1):

Producción de polisulfuro de calcio:



Aunque la reacción es exotérmica, se debe suministrar calor al reactor para calentar las materias primas y mantener la reacción a la temperatura de operación requerida de aproximadamente 90-98°C o aproximadamente 195-208°F. Es preferible realizar esta reacción tan rápido como sea posible, ya que se formará algo de tiosulfato de calcio en este paso, y el tiosulfato de calcio se descompone a sulfito de calcio ( $\text{CaSO}_3$ ) a aproximadamente 100°C. Cuanto más corto sea el tiempo de esta reacción, menos tiempo se expone el tiosulfato de calcio a temperaturas de descomposición. El tiosulfato de calcio que se descompone a sulfito

de calcio ( $\text{CaSO}_3$ ) no se puede reciclar en el proceso y aumentará de forma indeseable el subproducto sólido.

5 La solución óptima de sulfuro de calcio contendrá suficiente calcio para corresponder a aproximadamente el 25-29,5% de tiosulfato de calcio - esto es aproximadamente el 6,6-7,8% de  $\text{Ca}^{++}$ . Como se indica en la fórmula de reacción anterior, la solución de sulfuro de calcio contendrá algo de tiosulfato de calcio. Sin embargo, el tiosulfato de calcio se descompondrá a temperaturas cercanas a ebullición ( $100^\circ\text{C}$ ), formando subproductos sólidos (insolubles) indeseables. Por tanto, mientras que puede ser deseable tener una concentración aumentada de tiosulfato de calcio en la solución de sulfuro de calcio, esto se debe ponderar contra el riesgo de que el tiosulfato de calcio que está presente durante la reacción de producción de  $\text{CaS}_x$  se descomponga para formar subproductos sólidos indeseables. Los operadores del proceso según la invención llegarán un compromiso entre el nivel de tiosulfato de calcio en el sulfuro de calcio y el potencial para subproductos.

15 El número "x" para la parte polisulfuro del sulfuro de calcio (es decir, la "x" en  $\text{CaS}_x$ ) debe estar tan próximo a 2 como sea posible, porque la ecuación para la oxidación del polisulfuro de calcio es:  $\text{CaS}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3 + (x-2) \text{S}$ . Teóricamente, si  $x=2$ , el azufre residual (que forma subproductos indeseables) no existirá. Sin embargo, cuanto mayor sea la concentración de tiosulfato en la solución de sulfuro de calcio, mayor será el número x para los polisulfuros restantes. Por último, cuanto menor sea el número x en los polisulfuros restantes, menor es la solubilidad de la solución. Cada factor contribuyente aquí se debe analizar para determinar cuáles son las prioridades, por ejemplo, concentración aumentada de tiosulfato y/o la solubilidad de los productos de reacción de sulfuro de calcio. La preocupación subyacente es la estabilidad del tiosulfato de calcio a temperaturas cercanas a ebullición.

20 La parte de síntesis de sulfuro de calcio del proceso de la invención se debe realizar en el menor tiempo posible, para aumentar la velocidad de producción, y para disminuir la descomposición del producto que se producirá a elevadas temperaturas a lo largo del tiempo. Para determinar el punto en el que la síntesis de sulfuro de calcio debe cesar y la oxidación debe empezar (y los materiales en el reactor 1 mostrado en la **figura 1** se deben transferir al reactor 2), se debe determinar el punto en que la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  es máxima. El intermedio final de sulfuro de calcio es una suspensión. Después se filtra una muestra de la suspensión de sulfuro de calcio, y la muestra se somete después a titulación con EDTA para controlar rápida y fácilmente la concentración de  $\text{Ca}^{++}$ . Cuando la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  se estabiliza, la suspensión de sulfuro de calcio se debe transferir al siguiente reactor para la oxidación del  $\text{CaS}_x$ .

30 La temperatura óptima fue aproximadamente  $90-92^\circ\text{C}$ . Se determinó que el tiosulfato de calcio, en solución pura, se descomponía a  $97^\circ\text{C}$ . También se advierte la producción elevada de  $\text{H}_2\text{S}$  a temperaturas por encima de  $92-94^\circ\text{C}$ . Además, se produce una formación de espuma problemática durante la síntesis de sulfuro de calcio realizada cerca del punto de ebullición, pero esto no es aparente a temperaturas ligeramente inferiores. El apagado de  $\text{CaO}$  sola aumenta la temperatura de las materias primas iniciales a  $50-60^\circ\text{C}$ . Se tomaron muestras periódicamente de cada suspensión que reacciona para seguir el progreso de la concentración de  $\text{Ca}^{++}$ . La concentración de  $\text{Ca}^{++}$  como  $\text{CaS}_x$  se estabiliza desde 135 a 190 minutos a aproximadamente  $90-92^\circ\text{C}$ .

45 Si se usa cal ( $\text{CaO}$ ) o cal apagada [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] como fuente de calcio, primero se proporciona una suspensión de la cal o la cal apagada en agua y después se añade azufre a la suspensión. Se usa o bien una suspensión preexistente de cal apagada o se forma una suspensión por apagado, que es mezclar la cal con agua para formar cal apagada. En una forma de realización preferida, la cal es desde aproximadamente el 96% hasta aproximadamente el 99% pura. Se puede usar cal de menor pureza, pero al coste de mayores subproductos sólidos al término de

la reacción, así como una cinética de reacción más lenta. También se ha encontrado que estos subproductos e inertes consumen volumen de reactor y disminuyen la capacidad de producción global.

- 5 Preferiblemente, la mezcla de azufre y suspensión de cal se calienta. En una forma de realización preferida, se calienta hasta al menos aproximadamente 70°C (aproximadamente 158°F). Más preferiblemente, se calienta hasta una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 85 hasta aproximadamente 99°C (aproximadamente de 185-210°C). Incluso más preferiblemente, se calienta a una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 90 hasta aproximadamente 92°C (aproximadamente de 195-198°F).

15 El azufre se combina preferiblemente con el hidróxido de calcio a una relación molar de azufre a hidróxido de calcio desde alrededor de 1:1 hasta alrededor de 6:1. Más preferiblemente, la relación molar es alrededor de 3,4:1 hasta alrededor de 3,8:1. Incluso más preferiblemente, la relación es aproximadamente 3,6:1.

En una forma de realización preferida, la relación molar de azufre a hidróxido de calcio a agua es al menos alrededor de 2:6:30.

- 20 En otra forma de realización preferida, la relación molar de azufre a hidróxido de calcio a agua es alrededor de 3,6 hasta alrededor de 4,9:1:25,5.

Si la relación de azufre a hidróxido de calcio a agua usada es alrededor de 3,6:1:25,5, entonces la reacción tarda alrededor de 2-6 horas en completarse.

- 25 En una forma de realización ejemplar, la solución de polisulfuro de calcio se produjo en una relación molar desde alrededor de 3,6 a 4 moles de azufre por mol de hidróxido de calcio, y después la cantidad de hidróxido de calcio requerido para obtener la relación estequiométrica 2:1 se añade antes de o durante el paso de oxidación.

### 30 **Paso 2: Producción continua de tiosulfato de calcio (CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en CSTR**

- 35 Según una forma de realización preferida de la invención representada en la **figura 1**, la oxidación del CaS<sub>x</sub> a tiosulfato de calcio se hace en dos CSTR en serie (reactor 2 y reactor 3). La solución de polisulfuro de calcio se transfiere del reactor 1 al reactor 2. Formas de realización alternativas de la invención pueden utilizar más de dos CSTR en serie para realizar este paso. La reacción que tiene lugar en ambos CSTR es la siguiente reacción de oxidación:



- Los CSTR (reactores 2 y 3 mostrados en la **figura 1**) se usan para agitar las mezclas en los mismos, para facilitar la oxidación de las soluciones de CaS<sub>x</sub> (y CaS<sub>x</sub> y tiosulfato de calcio) maximizando el contacto entre el oxígeno introducido dentro de, y el líquido en el reactor. En una forma de realización preferida, alguno de o ambos reactores 2 y 3 agitan las mezclas en los mismos a una velocidad de aproximadamente 10- 1200 rpm a aproximadamente 70°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de aproximadamente 10-1000 rpm a aproximadamente 70°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de aproximadamente 10-100 rpm a aproximadamente 70°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de aproximadamente 30-100 rpm a aproximadamente 70°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de aproximadamente 100-600 rpm a aproximadamente 70°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de aproximadamente 100-300 rpm a aproximadamente 70°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de aproximadamente 600-1000 rpm a aproximadamente 70°C. En aún otra forma de realización, la

agitación se produce a una velocidad de aproximadamente 600-900 rpm a aproximadamente 70°C. En todavía otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de aproximadamente 600-800 rpm a aproximadamente 70°C.

5 En una forma de realización alternativa de la invención, alguno de o ambos reactores 2 y 3 agitan las mezclas en los mismos a una velocidad de alrededor de 900-1500 rpm a alrededor de 90°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de alrededor de 1200-1500 rpm a alrededor de 90°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de alrededor de 1500 rpm a alrededor de 90°C. En otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de alrededor de 10-100 rpm a alrededor de 90°C. En aún otra forma de realización, la agitación se produce a una velocidad de alrededor de 30-200 rpm a alrededor de 90°C.

15 El primero de los dos CSTR en serie (reactor 2) oxida aproximadamente el 60-90% del  $\text{CaS}_x$  en solución que se produjo en el reactor 1. En una forma de realización preferida, el reactor 2 se presuriza con oxígeno y se mezcla con un mezclador de alta eficacia para maximizar el contacto entre el gas oxígeno y la solución de tiosulfato de calcio.

20 En cada uno de los reactores 2 y 3, la oxidación de polisulfuro de calcio a tiosulfato de calcio se logra con presión. Estos reactores preferiblemente se purgan de modo que el aire en los mismos se sustituye con gas oxígeno, y la presión dentro de los reactores aumenta. Los reactores se presurizan a aproximadamente 15-3000 psig, preferiblemente a aproximadamente 15-500, más preferiblemente a aproximadamente 15-200 más preferiblemente a aproximadamente 40-100 psig y los contenidos se calientan hasta aproximadamente 70-95°C, más preferiblemente hasta aproximadamente 70-75°C. En una realización particular, los reactores se presurizan a aproximadamente 40-500 psig y los contenidos se calientan hasta aproximadamente 70-95°C, más preferiblemente hasta aproximadamente 70-75°C. En una realización particular, los reactores se presurizan a aproximadamente 15-80 psig y los contenidos se calientan hasta aproximadamente 70-95°C, más preferiblemente hasta aproximadamente 70-75°C.

35 La solución de tiosulfato de calcio parcialmente oxidada producida en el reactor 2 se bombea de forma continua del reactor 2 al segundo CSTR en serie (reactor 3), donde se oxida hasta aproximadamente el 70-95% de la oxidación completa durante su tiempo de residencia en este reactor. Un flujo continuo de tiosulfato de calcio casi completamente oxidado se descarga a almacenamiento (no se muestra en la **figura 1**) o hacia la siguiente fase del proceso. Como la reacción es exotérmica, todos los reactores de oxidación CSTR (reactores 2 y 3) se deben mantener a la temperatura de oxidación deseada (aproximadamente 60-80°C). En una forma de realización preferida, la oxidación se produce en un reactor mantenido a aproximadamente 70°C. La temperatura de operación se puede aumentar para acelerar la reacción química y minimizar el tiempo de reacción, pero no debe aumentar más allá de aproximadamente 98°C, o más preferiblemente más allá de aproximadamente 94°C, para evitar producir que el tiosulfato de calcio se degrade, lo que produce la formación indeseable de politionatos.

45 Los inventores determinaron que el uso de cal de mayor pureza produjo una cantidad reducida de subproductos sólidos. Preferiblemente, la cal es desde aproximadamente el 96% hasta aproximadamente el 99% pura. La cantidad de subproductos sólidos disminuyó a menos del 2% en peso del producto total utilizando cal de mayor pureza. El tiempo de reacción también disminuyó usando cal de mayor pureza.

50 Los ejemplos de cal con diferentes niveles de pureza es como sigue: fuente 1: >99% en peso de  $\text{Ca(OH)}_2$ ; fuente 2: 97,40% en peso de  $\text{Ca(OH)}_2$ ; fuente 3: 94,20% en peso de  $\text{Ca(OH)}_2$ ; y fuente 4: 95, 80% en peso de  $\text{Ca(OH)}_2$ . La cal de mayor pureza reacciona con más rapidez y forma menos subproductos sólidos durante la reacción.

El oxígeno usado para el fin de oxidar se puede suministrar por aire atmosférico o por una fuente de suministro de oxígeno enriquecido. Mientras que el aire atmosférico es una opción, se prefiere un suministro de oxígeno enriquecido, porque cuanto mayor sea la concentración de oxígeno, más rápido se producirá la reacción. El oxígeno se distribuye al reactor de oxidación a la presión deseada y al volumen requerido para apoyar la reacción de oxidación. Los factores principales que determinan la velocidad de oxidación y el tiempo para completar la reacción de oxidación son la concentración de oxígeno, el área de contacto de la suspensión de sulfuro de calcio con el oxígeno, y la temperatura de reacción. El objetivo es completar la reacción en una cantidad razonable de tiempo consistente con los requisitos de producción y evitar tiempos de reacción prolongados que pueden producir cantidades aumentadas de productos de descomposición y oxidación para formar sulfato de calcio.

El oxígeno suministrado por el aire a presión atmosférica tiene baja concentración, lo que produce tiempos de reacción más largos que no son preferidos para la producción industrial. La disponibilidad de oxígeno para la reacción se puede aumentar comprimiendo el aire a presiones mayores, lo que maximiza el contacto entre el oxígeno y la solución de  $\text{CaS}_x/\text{CaS}_2\text{O}_3$ . Aumentar la presión del aire a cinco atmósferas o alrededor de 60 psig aumenta el oxígeno disponible para la reacción hasta aproximadamente el mismo nivel que utilizar oxígeno puro en condiciones atmosféricas. Cuando se usa aire, los gases inertes se deben dejar escapar o purgar periódicamente. De forma alternativa, preferiblemente se usa oxígeno puro, en parte porque se puede usar a presiones menores y con requisitos mínimos para purgar los gases inertes.

En los reactores CSTR, las presiones preferidas están en el intervalo de 15-80 psig, y más preferiblemente de 60-80 psig. Incluso más preferiblemente, la presión es 80 psig.

Una alternativa al uso de oxígeno o aire como el oxidante es usar dióxido de azufre, que se puede usar sin presurizar los reactores de oxidación CSTR, es decir, se puede usar a presión atmosférica.

En una forma de realización preferida, los CSTR están cada uno equipados con un propulsor, cada propulsor tiene tres palas de agitación dispuestas en forma vertical unas respecto a otras. La pala de agitación más alta (primera pala) está justo por debajo o en una superficie adyacente a la solución líquida de  $\text{CaS}_x/\text{CaS}_2\text{O}_3$  en el CSTR, y la pala de agitación más baja (la segunda pala) se localiza adyacente al fondo del CSTR. El agente de oxidación, preferiblemente oxígeno, se introduce preferiblemente en la solución de  $\text{CaS}_x/\text{CaS}_2\text{O}_3$  en el CSTR en un punto adyacente a la pala de agitación media (la tercera pala), en un punto entre las palas de agitación más alta y más baja, también denominado en el presente documento punto de inyección de la alimentación.

A los reactores CSTR preferiblemente se suministra uno o más mecanismos para permitir una purga continua de la fase vapor para prevenir la formación de inertes en el espacio del vapor y para reducir la formación de espuma.

La oxidación del intermedio de polisulfuro de calcio ( $\text{CaS}_x$ ) por el oxígeno al producto tiosulfato de calcio se realizó usando el potencial de oxidación reducción (ORP) para determinar el progreso del proceso de oxidación. Esto se hizo para asegurar la máxima conversión para el mayor rendimiento, evitar la oxidación excesiva y evitar la formación de subproductos solubles tales como politionatos y subproductos insolubles tal como sulfato. Las reacciones estequiométricas seguidas fueron:



Los valores del potencial de oxidación reducción (ORP) se midieron usando un electrodo ORP. La verificación de la función del electrodo se confirmó usando un estándar de ORP. Los valores de ORP se midieron en condiciones de reacción similares (T, P y velocidad de agitación) durante cuatro conjuntos de reacciones. Los resultados se muestran en la **figura 2**.

5

Los datos indican que, según progresa la oxidación del  $\text{CaS}_x$ , el potencial redox aumenta. En las cuatro reacciones, hay un punto donde el cambio en potencial es significativo y  $\Delta x/\Delta y$  se aproxima a cero. Se advierte un punto de equivalencia en todas las reacciones. La medida del ORP durante la oxidación del  $\text{CaS}_x$  a tiosulfato de calcio determinó exactamente la terminación del proceso de oxidación. Se nota un aumento brusco en el ORP de la suspensión de  $\text{CaS}_x$  cuando la oxidación es completa.

10

### **Oxidación de tiosulfato de calcio: cinética de reacción para un proceso por lotes**

15

Los inventores determinaron que el tiempo total por lote o reacción (hasta la terminación al 100%) para oxidar a tiosulfato de calcio depende de diferentes parámetros, tales como agitación, temperatura de reacción, presión de reacción, etc. El impacto de estos parámetros se explicará adicionalmente en este documento. Sin embargo, independientemente de estos parámetros, la velocidad de oxidación se puede expresar como función del tiempo de reacción relativo (como una fracción del 0-100% de tiempo total de lote).

20

La **figura 3** muestra una relación no lineal, con una velocidad de oxidación alta al principio, que se frena hacia el final del lote. Esto explica el mayor consumo de oxígeno y mayores requisitos de refrigeración (calor de reacción) al principio del lote, comparado con el final del lote.

25

### **Oxidación de tiosulfato de calcio: en un CSTR**

Una consideración importante en el mantenimiento de una buena velocidad de oxidación es proporcionar contacto gas/líquido eficiente, lo que proporciona área de contacto y tiempo de contacto adecuados para que reaccionen el gas que lleva oxígeno y la suspensión líquida de sulfuro de calcio. Poner en contacto es importante porque la reacción tiene lugar principalmente en la interfaz gas oxígeno-suspensión líquida. Si este área de interfaz no es adecuado, la reacción será lenta, lo que produce una gran cantidad de subproductos indeseables.

30

Para proporcionar tiempo de residencia suficiente para la reacción de oxidación, se usan una serie de CSTR en la presente invención. Utilizar una serie de CSTR mantiene el producto más tiempo en el sistema comparado con un reactor.

35

La **figura 4** ilustra gráficamente los resultados de una simulación de dos CSTR en serie. El gráfico muestra la fracción de producto que permanece en el sistema, después de que se cargara en el primer reactor (que corresponde al reactor 2 en la **figura 1**) a tiempo 0 y asumiendo mezcla perfecta. Se muestra que inmediatamente se pierde algo del producto del primer reactor (reactor 2). El reactor 2 pierde el producto exponencialmente. Como consecuencia, el segundo reactor (que corresponde al reactor 3 en la **figura 1**) se alimenta lentamente con el producto cargado a través de inyección en un punto a tiempo 0. Al mismo tiempo, también pierde producto, lo que produce la curva para el segundo reactor. La adición de ambas curvas ("global") muestra la fracción de producto que permanece en el sistema total (es decir, el primer y segundo reactores juntos) en el tiempo.

40

45

Esto explica que parte del producto cargado al sistema apenas tiene tiempo de residencia para ser oxidado, mientras que otra fracción del producto puede estar en el sistema durante un tiempo muy largo. Tanto la oxidación incompleta como la oxidación excesiva podrían tener un efecto perjudicial sobre el producto final.

50

Como se muestra en la **figura 1**, se utilizan una serie de CSTR para la oxidación continua de  $\text{CaS}_x$  a tiosulfato de calcio. Los CSTR usados en la invención operan a presiones y temperaturas particulares, usando oxígeno o aire. Se prefiere oxígeno. En una forma de realización alternativa, en lugar de oxígeno, se puede usar dióxido de azufre como el agente oxidante a presión atmosférica.

Los reactores CSTR de la invención tienen puntos de inyección de alimentación localizados en ciertos puntos que minimizan que el material de alimentación evite pasar a través del sistema sin que se haga reaccionar. Esto maximiza el contacto entre el oxígeno y el líquido en el reactor, lo que aumenta posteriormente el tiempo de residencia en el reactor, usando mezcladores de alta eficiencia que maximizan la dispersión gas-líquido así como la suspensión sólida. En una forma de realización preferida de la invención, el CSTR tiene un agitador o mezclador giratorio, que comprende un eje giratorio central que tiene dos o más palas de agitación o propulsores dispuestos verticalmente unas respecto a otras en el eje. En aún una forma de reacción todavía más preferida, el agitador o mezclador tiene tres o más palas dispuestas verticalmente unas respecto a otras en el eje, y el punto de inyección de la alimentación para el oxígeno se localiza adyacente a la pala media.

La **figura 5** muestra la distribución del tiempo de residencia en un sistema de dos CSTR en serie-mezcla perfecta frente a diseño original del reactor y frente a diseño mejorado del reactor a un flujo de 55 gpm para un volumen de reactor de 8500 galones. "Original" se refiere a un reactor con un punto de inyección de líquido en la parte superior del reactor según una forma de realización de la invención. "Mejorado" se refiere a una forma de realización preferida de la invención, en donde el reactor tiene un agitador con tres palas de agitación (propulsor) espaciadas verticalmente separadas entre sí, y en donde el punto de inyección de líquidos se localiza adyacente a la pala de agitación media. La forma de realización preferida tiene un mayor tiempo de residencia en el reactor, y está más cerca al tiempo de residencia teórico que la forma de realización denominada "original". El término "mezcla perfecta" se refiere al tiempo de residencia teórico.

### **Oxidación de tiosulfato de calcio: eficacia de reacción aumentada a presiones de operación mayores**

Un factor importante en la oxidación de intermedio polisulfuro de calcio a producto tiosulfato de calcio a alta concentración es la presión de la reacción de oxidación. El efecto de la presión sobre la concentración del producto se muestra en la **figura 6**.

La presión de operación se puede aumentar para maximizar el contacto entre el oxígeno y la solución de  $\text{CaS}_x$ /tiosulfato de calcio. En una instalación de un equipo a escala de laboratorio de un proceso y sistema según la invención, aumentar la presión desde 15-20 psig hasta 80 psig disminuyó el tiempo de oxidación global del 70 al 75%. Posteriormente, esto permite que la oxidación tenga lugar a temperaturas más bajas mientras que se mantienen las eficacias de la reacción. Esta mejora es válida para procesos en reactores discontinuos así como para procesos continuos. Los resultados de diferentes pruebas de laboratorio se muestran en la **tabla 1**.

Se debe advertir que la mejora incremental de la eficacia disminuye al aumentar la presión. Se tiene que llegar a un compromiso entre la presión de operación y mayor eficacia de reacción por una parte y coste de equipo por otra parte.

Agitador rpm	Temp. de reacción °C	Presión de O <sub>2</sub> psig	Tiempo de reacción hasta la oxidación completa minutos
750	70	20	243
		45	117
		60	84
		80	64
		80	60

Tabla 1: Tiempos de reacción mejorados a presiones de operación mayores.

### Oxidación de tiosulfato de calcio: simulación de oxidación en CSTR

5

Mediante la combinación de la distribución del tiempo de residencia en la **figura 4** con la velocidad de oxidación por lotes en la **figura 3**, se puede predecir la eficacia de oxidación de la configuración de dos CSTR en serie. Por tanto, la fracción de producto que deja los CSTR después de cierto tiempo de residencia (derivado de la **figura 4**) se tiene que multiplicar con el nivel de oxidación (0-100%) del producto a este tiempo de residencia específico (derivado de la **figura 3**). La acumulación del resultado indicará el nivel de oxidación esperado a la salida del segundo CSTR, dependiendo del tiempo de reacción normal del lote. El resultado se muestra en la **tabla 2**.

10

15

Cuanto más eficiente se pueda hacer el reactor, considerando las condiciones preferidas divulgadas en el presente documento (mezcla, temperatura y presión), mayor será el nivel de oxidación del producto en la descarga del segundo CSTR:

Eficacia del reactor como tiempo de oxidación por lote [min]	% oxidado después de 2 CSTR a 55 gpm
120	82,3
150	91,2
200	86,7
250	82,3

20

Tabla 2: Niveles de oxidación esperados en la descarga del segundo CSTR, como función de la eficacia del reactor (medido como tiempo de reacción por lote en un diseño de reactor similar).

25

Con un diseño de reactor muy eficaz (tiempo de oxidación normal en una reacción por lotes similar de 120 minutos), se espera un nivel de oxidación del 93% en la salida de una serie de dos CSTR. En un diseño menos eficaz (tiempo de oxidación normal en una reacción por lotes similar de 250 minutos), el nivel de oxidación esperado a la salida del segundo CSTR será solo del 82%.

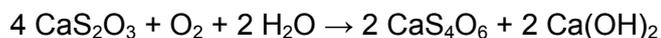
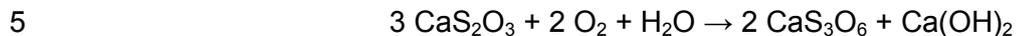
30

### Oxidación de tiosulfato de calcio: temperatura de reacción óptima y politionatos

35

En un reactor discontinuo a escala de laboratorio, se hicieron diferentes pruebas de oxidación a diferentes temperaturas de oxidación. Las temperaturas de oxidación más altas mostraron tiempos de reacción más rápidos (aumentar la temperatura de operación desde 70°C hasta 90°C disminuyó los tiempos de reacción en el equipo de laboratorio hasta menos de un 30% de tiempo de reacción inicial). El efecto de la temperatura sobre el tiempo de reacción se muestra en la **figura 7**.

Sin embargo, las velocidades de oxidación aumentadas también produjeron niveles aumentados de politionatos en el producto final. Esto es debido a una oxidación aumentada de la molécula de tiosulfato.

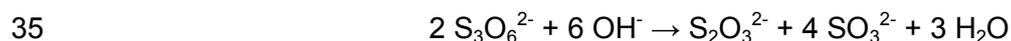


10 En las diferentes pruebas, se confirmó que los niveles de politionatos aumentaron con el aumento de la oxidación. Eso explica por qué se vieron niveles más altos de politionatos cuando se oxida durante tiempos extensos o a temperaturas elevadas.

15 Los politionatos se controlaron usando HPLC. La **figura 8** muestra un cromatograma de HPLC típico para tiosulfato (2), tritionato (3) y tetracionato (4). El tritionato se produjo mediante oxidación del tiosulfato. Sin embargo, no todo el tiosulfato se oxidó, y como resultado el tritionato contenía alguna impureza del tiosulfato de partida (la impureza es el pico 2 en el cromatograma).

20 Para la aplicación específica de lixiviación de oro usando tiosulfato de calcio, se deben evitar niveles altos de politionatos en el tiosulfato de calcio. Esto es debido a que los politionatos se cargan fuertemente en la resina usada en el proceso de lixiviación de oro. Por tanto, reducen la carga de oro y cobre de la resina, como se discute en la patente en EE UU No. 6.632.264 B2 y la patente en EE UU No. 6.344.068 B1. La presente invención evita y/o minimiza la producción de politionatos, manteniendo la temperatura de reacción durante la oxidación de  $\text{CaS}_x$  a aproximadamente  $70^\circ\text{C}$  ( $160^\circ\text{F}$ ). La temperatura de reacción se puede aumentar a niveles más altos (hasta aproximadamente  $90^\circ\text{C}$  o  $195^\circ\text{F}$ ) para acelerar la reacción, pero solo si los niveles de politionatos permanecen dentro de límites aceptables.

30 En una forma de realización de la invención, pueden ser permisibles niveles más altos de politionatos a la salida del reactor, porque los politionatos son inestables y se descompondrán a tiosulfato y sulfito a pH elevado y temperatura elevada (patente en EE UU No. 6.632.264 B2):



40 El mecanismo de la reacción de descomposición de tetracionato se describe en las siguientes ecuaciones, en las que el tetracionato primero se descompone a tiosulfato y tritionato, y el último se descompone adicionalmente a tiosulfato y sulfito:



45 Si pH, temperatura y tiempo de residencia son lo suficientemente altos, los niveles de politionatos descenderán debido a las reacciones de descomposición anteriores. Este es un compromiso que se debe alcanzar durante la operación y/o diseño de la planta de tiosulfato.

### 50 **Destrucción de politionatos en agua del proceso recuperada**

Una ventaja principal del proceso de tiosulfato de calcio según la presente invención es la destrucción completa de politionatos en el proceso de  $\text{CaS}_x$ . Esto es específicamente útil en procesos de lixiviación para metales preciosos, ya que no habrá formación de politionatos, lo que hace posible reciclar el agua del proceso del proceso de lixiviación para su uso en el

proceso de producción de tiosulfato según la invención. El agua del proceso es la solución que queda después de usar una solución de tiosulfato para lixiviar oro de mineral de oro y que el complejo oro-tiosulfato se haya eliminado del mismo. Se realizaron una serie de pruebas para seguir el contenido de politionatos de la producción de tiosulfato de calcio.

5 En el primer experimento, se usó una muestra del agua del proceso anteriormente mencionada para la preparación de tiosulfato de calcio. Se calentaron cal, agua (de agua del proceso) y azufre usando relaciones molares y temperatura apropiadas. El polisulfuro de calcio resultante se oxidó a temperatura y presión apropiadas. Los análisis de HPLC de esta solución mostraron la presencia de 2 mg/l de tritionato y 9 mg/l de tetrionato.

10 En el segundo experimento, la solución de agua del proceso se fortificó con 3,63 g/l de tritionato y 0,62 g/l de tetrionato. En la **figura 9** se muestra un cromatograma de HPLC de esta solución de "agua del proceso" (tiosulfato (2), tritionato (3) y tetrionato (4)). Esta agua del proceso se usó en la producción de una solución de tiosulfato de calcio usando las condiciones descritas en el presente documento para la producción de tiosulfato de calcio. Los análisis de esta solución de tiosulfato de calcio por HPLC mostraron las mismas cantidades de tritionato o tetrionato comparadas con el experimento anterior, que no usó agua del proceso fortificada, lo que indica la destrucción de los politionatos durante el proceso. Esto demuestra que los niveles finales de politionatos en el tiosulfato de calcio producido según esta invención son independientes de los niveles de politionatos de las corrientes de alimentación entrantes. La falta de picos de politionatos en la **figura 10** muestra la destrucción de los politionatos.

#### 25 **Filtración de la solución de tiosulfato de calcio**

Las suspensiones coloidales de sales de calcio, tales como sulfato, sulfito y azufre suspendido, en general son difíciles de filtrar. Se han usado floculantes y coagulantes junto con auxiliares de filtrado para suspensiones difíciles de filtrar. No hay teoría cuantitativa comprensiva para predecir el comportamiento de estos materiales que se pueda usar para su selección. Esto se debe determinar por último de forma experimental. Se usaron diferentes floculantes aniónicos y no aniónicos para la eficacia de filtración de la solución de tiosulfato de calcio resultante sustancialmente oxidada por completo. La solución de tiosulfato de calcio producida según esta invención tiene cantidades mucho menores de las sales de calcio anteriormente mencionadas, pero aún puede tener alguna. Por tanto, el tiosulfato de calcio se puede denominar una suspensión debido a la presencia de sales de sulfato y sulfito y azufre en la solución antes de la aplicación del auxiliar de filtrado y filtración.

40 Los estudios de filtración se llevaron a cabo usando tierra de diatomeas para el recubrimiento previo que se mezcló directamente en la suspensión de tiosulfato de calcio. La cantidad de tierra de diatomeas fue del 0,125% de la suspensión. Puesto que la aplicación de floculantes se estudió en un intervalo de temperaturas, el objetivo era verificar que la temperatura de la suspensión no comprometía la eficacia del floculante. La dosis de floculante se varió a cada temperatura hasta que el aspecto del floculante era consistente. El aumento de temperatura hasta 55°C aumentó la velocidad de filtración.

45 También se investigó la dosis de floculante desde subdosificación hasta sobredosificación. En general, se alcanzó la mejor eficacia cuando se usaron aproximadamente de 50-70 ug/gm de floculante a suspensión. El tamaño del floculante no parecía comprometer la velocidad de filtración. Los floculantes aniónicos cumplieron mucho mejor que los no aniónicos.

50

pH de la suspensión	Velocidad de filtración (gm/min)		% de filtrado (por peso total de la suspensión)		% de torta sólida (por peso total de la suspensión)	
	Control	Floculante	Control	Floculante	Control	Floculante
10,5	4,49	10,41	90,5	91,8	9,0	8,7
10,0	6,14	9,01	90,2	91,8	8,8	8,1
9,0	9,87	15,54	91,8	92,5	8,1	8,6
8,5	16,43	20,22	92,9	94,3	7,1	7,6
8,0	17,71	19,18	93,2	96,1	7,5	7,0
7,5	22,33	14,88	94,7	94,7	7,3	7,3
7,0	15,14	17,70	94,4	97,1	6,0	5,9
6,0	17,81	22,34	96,4	97,3	4,9	5,5

Tabla 3. Efectos del ajuste de pH sobre la filtración de tiosulfato de calcio.

5 También se estudió el efecto del pH sobre la eficacia del floculante y facilidad de filtración de la suspensión. Se observó que los floculantes aniónicos perdían su eficacia a pH>11. La  
 10 evaluación de las suspensiones de tiosulfato de calcio tratadas con un floculante aniónico, AE874, y las suspensiones sin tratar se realizó a valores de pH que variaban desde 6,0 hasta 10,5. Los parámetros de evaluación incluyeron velocidad de filtración, asentamiento relativo después de tiempo consistente y % de torta sólida y % de filtrado en comparación con el peso original de la suspensión. Los datos se evalúan en la **tabla 3** y la **figura 11**.

15 Los datos indican que la velocidad de filtración mejora tanto para las suspensiones sin tratar como para las suspensiones tratadas con floculante según se reduce el pH. Sin embargo, la velocidad de filtración en soluciones tratadas con floculante todavía supera la de las mezclas sin tratar. El pH óptimo se indica entre 8-8,5. (Para la suspensión control a pH = 10,5, velocidad = 4,5 gm/min; el control a pH = 8,5, velocidad = 16,4 gm/min y suspensión tratada con floculante a pH = 8,5, velocidad = 20,2 gm/min). Los datos también indican que según se reduce el pH, la cantidad de filtrado aumenta y la cantidad de sólidos de torta de filtración disminuye, relativo a la cantidad de la suspensión tratada.

20

### Ajuste con ácido del producto tiosulfato de calcio

25 Se probaron diferentes ácidos para el ajuste del pH incluyendo ácidos minerales y ácido acético. El tiosulfato de calcio tiene una capacidad tamponante muy baja y requiere una cantidad muy pequeña de ácido para cambiar su pH. En general, los ácidos minerales fuertes tienden a descomponer el tiosulfato de calcio, lo que hace fácil que excedan el pH. Se recomienda ácido acético; sin embargo, una desventaja es que se requiere una cantidad mayor de ácido acético para ajustar el pH comparado con los ácidos minerales.

30 El tiosulfato de calcio a pH neutro o cercano a neutro 7,5-8,5 es muy estable y tiene una vida útil larga. Se controló la estabilidad del pH de una muestra de tiosulfato de calcio durante varios meses. Como se anota gráficamente en la **figura 12**, las soluciones ajustadas con ácido son estables, mientras que el pH de la solución control sin ajustar cayó. Después de 217 días de almacenamiento, el pH era 10,27. Después de 265 días de almacenamiento, el pH era 8,22,  
 35 mientras que el pH de una muestra ajustada se mantuvo estable. Respecto a la **figura 12**, la curva "control" es tiosulfato de calcio que no se ajustó con ácido, y las otras curvas muestran un ajuste con ácido de tiosulfato de calcio a diferentes concentraciones de ácido. La curva indicada "CaS2O3 viejo" en la solución de tiosulfato de calcio en la que se ajustó el pH con una cantidad de ácido acético 2 N que era insuficiente para llevar la solución al intervalo de pH  
 40 especificado tras el tratamiento.

## Determinación de propiedades físicas y químicas

En lo siguiente se describe que el tiosulfato de calcio producido según la presente invención tiene propiedades físicas y químicas de similares a idénticas al tiosulfato de calcio producido mediante procesos del estado de la técnica. Se estudiaron características del tiosulfato de calcio para desarrollar una determinación de concentración basada en gravedad específica. Además, se determinó la relación entre la concentración de tiosulfato de calcio y el % de calcio en el tiosulfato de calcio. Los resultados se muestran en la **figura 13** y la **figura 14**.

Se investigó la gravedad específica del tiosulfato de calcio al 24% con temperaturas variables. La gravedad específica del tiosulfato de calcio al 24% (23,95%) medida a temperaturas que varían desde 6,0°C a 39,5°C (de 42,8°F a 103,1°F) se muestra en la **figura 15**.

Se abordó la estabilidad a largo plazo del tiosulfato de calcio. Se determinó el punto de ebullición en soluciones desde concentraciones del 10% hasta saturación (34%) . La temperatura del punto de ebullición aumentó al aumentar la concentración de tiosulfato de calcio. La temperatura del punto de ebullición varió desde 97-103°C. El punto de ebullición para el producto al 24% fue ~99,5°C. Cuando las soluciones de tiosulfato de calcio de todas las concentraciones se llevaron a temperaturas de punto de ebullición, se produjo la descomposición. Se realizaron estudios de estabilidad a 40°C durante solo una semana. Todas las concentraciones de sulfato de calcio mantuvieron la estabilidad durante este periodo a 40°C en botellas cerradas.

Como es típico con soluciones, se advirtió que la caída en el punto de congelación aumenta al aumentar la concentración de tiosulfato de calcio. El punto de congelación varía desde 0°C en la solución al 10%, a -8°C en la solución al 34%. El punto de congelación para el tiosulfato al 24% fue ~ -4°C. No precipita a temperatura reducida, se congela. Todas las soluciones se mantuvieron estables después de congelación y descongelación con la excepción de la solución saturada, al 34%. Mantuvo cristales después de la descongelación. La concentración de  $\text{Ca}^{++}$  cayó en el 1%. Se congeló hasta solidificar una solución al 24% durante aproximadamente dos semanas para proporcionar datos que apoyen la afirmación que el tiosulfato de calcio mantiene la estabilidad a pesar de la congelación. Ensayo del producto descongelado: pH = 7,7, sg = 1,250, % de  $\text{Ca}^{++}$  = 6,31%, % de tiosulfato de calcio = 23,65. La solución descongelada contenía una pequeña cantidad de sólidos blancos, asentados finos. El tiosulfato de calcio es sumamente estable cuando se almacena en condiciones interiores. El ensayo de una solución de muestra después de muchos meses no cambió.

## Ejemplos

Los siguientes pasos 1-5 están implicados en una forma de realización ejemplar del proceso de la invención:

### Paso 1: Apagado de cal

Se colocan 308 gramos de agua en un reactor con agitación equipado con un termómetro y se cargan 404 gramos de CaO comercial en el reactor. La mezcla exotérmica se agita durante 30-40 minutos para el apagado completo.

### Paso 2: Preparación de polisulfuro de calcio

Se calienta la cal apagada anterior  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  a 194°F y se añaden 443 gramos de azufre fundido con agitación. El calentamiento y la agitación continúan durante 3-4 horas hasta que todo el azufre se disuelve.

Se prepararon tres muestras experimentales de polisulfuro de calcio como se describe anteriormente, cada una usando una cantidad diferente de cal apagada  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ . Se analizó cada muestra, y los resultados se muestran en la **tabla 4**.

Exp. #	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , g	S, g	$C_{\text{ca}}$ esperada, % en peso*	$C_{\text{ca}}$ en la solución de sulfuro de calcio, % en peso	Cantidad relativa de sólidos, %	Recuperación de Ca, %	$C_{\text{cas}203}$ , % en peso **
1	52,0	81,02	7,11	7,26	1,0	99,0	27,45
2	59,7	93,02	7,76	7,99	1,1	97,2	27,0
3	70,0	109,07	8,56	8,17	8,9	70,8	***

5

*Tabla 4: preparación de la concentración máxima de la solución de  $\text{CaS}_x$*

\* El cálculo se basa en la recuperación del 100% de  $\text{Ca}^{++}$  de la cal en la solución de sulfuro de calcio.

10

\*\*  $C_{\text{Cas}203}$  real en la solución final de tiosulfato de calcio, producido de la correspondiente solución de sulfuro de calcio.

\*\*\* El experimento #3 no se completó debido a la baja recuperación de calcio en este paso.

15

### Paso 3: Preparación de tiosulfato de calcio

20

El producto resultante sulfuro de calcio (polisulfuro de calcio) del paso 2 se transfiere a un reactor con agitación que se puede presurizar a 4-8 atmósferas y equipado con una entrada y salida para aire, un termómetro y un sistema de refrigeración. Se aplica agitación moderada a la mezcla para proporcionar una interfaz uniforme de líquido-gas sin formación de vórtices. Se purga todo el aire fuera del sistema realizando tres purgas que consisten en la presurización del reactor a 10-15 psig, usando oxígeno, seguido por la despresurización del sistema. La mezcla se calienta a 55-70°C. La oxidación se inicia introduciendo oxígeno al sistema y manteniendo la presión del sistema a 4-6 psig. La oxidación continúa hasta que el oxígeno no se absorbe más lo que es aparente por la falta de caída de presión o subida de calor. Se consumen alrededor de 211 gramos de oxígeno.

25

### Paso 4: Filtración

30

El producto resultante del paso 3 se ajusta cuidadosamente a pH 7,5-8,5 en un tanque de filtración equipado con agitación y un electrodo de pH con ácido acético glacial. Se añaden un auxiliar de filtrado y 20-40 ppm de floculante y la mezcla se filtra. El producto tiosulfato de calcio resultante es un líquido incoloro, inodoro. Se puede preparar un producto con una concentración cercana a saturación del 30%.

35

40

El siguiente ejemplo ilustra una forma de realización del proceso continuo según la invención, como se demuestra en un experimento de laboratorio que simula un CSTR en el que se produce tiosulfato de calcio de forma continua sin oxidación por completo del producto. En el experimento, se sintetiza 1 litro de suspensión de  $\text{CaS}_x$ . La mitad de la suspensión de  $\text{CaS}_x$  sintetizada se devuelve al reactor y la oxidación se empieza en esta parte. Cerca del final de la oxidación, se sacan 50 ml del contenido del reactor y se sustituyen con 50 ml de la suspensión de  $\text{CaS}_x$  retenida. Cada muestra recogida -la intención es para muestras intermedias que estén cerca de la finalización, pero no totalmente procesadas- se evalúa para  $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$  por IC y  $\text{S}_3\text{O}_6^{=}$  por HPLC, color visible y pH. Los datos se muestran en la **tabla 5**.

45

Muestra #	Color	pH	% en peso de tiosulfato de calcio	mg/l de S3O6 <sup>=</sup>
1	Amarillo	10,51	23,69	21
2	Amarillo	10,28	23,52	173
3	Amarillo claro	9,80	24,01	115
4	Incoloro	9,51	,2404	45
5	Incoloro	9,35	24,05	7
6	Amarillo	9,79	23,74	758
7	Amarillo	10,11	24,77	3952
8	Amarillo	9,92	23,73	1576
9	Incoloro	9,35	24,18	9

Tabla 5. Evaluación de tiosulfato de calcio casi completo.

Nota: la muestra #9 es el producto finalizado. La significación de los datos es que demuestra que los niveles de S3O6<sup>=</sup> se mantienen bajos, y de forma más importante, que los niveles de politionatos no aumentan durante el proceso de oxidación continua, lo que produce un producto final casi sin contenido en S3O6<sup>=</sup>. Además, el experimento demuestra que cualquier S3O6<sup>=</sup> adicional creado en este proceso se destruye. Este procedimiento también confirma que producto tiosulfato de calcio se mantuvo estable durante todo el proceso.

Lo siguiente es una ilustración de una forma de realización ejemplar de un proceso de producción a gran escala según la invención, en donde se usó solo un CSTR, más que el uso de la forma de realización preferida de al menos dos CSTR para la oxidación para producir tiosulfato de calcio.

#### Paso 1: Reacción de sulfuro de calcio

Se añade la cantidad formulada de agua a través de una boquilla en la parte superior del reactor y comienza la agitación. Se añade la cantidad formulada de óxido de calcio y se deja aproximadamente 30 minutos de tiempo de apagado. La temperatura de la mezcla en suspensión se aumenta en aproximadamente 22°C (40°F). La cal apagada producida de esta manera se transfiere al reactor de CaS<sub>x</sub>. La suspensión se calienta hasta 90°C y se inicia la bomba de circulación.

Se añade la cantidad formulada de azufre y la temperatura de reacción se mantiene a aproximadamente 90°C (194°F). La mezcla de reacción se deja reaccionar a 90°C durante alrededor de 3 horas. Al final de la reacción, todo el azufre debe haber reaccionado por completo y la concentración de calcio en la solución de sulfuro de calcio debe ser máxima. El sulfuro de calcio es una suspensión poco densa en este punto y formará una masa grande de cristales aciculares blandos si se deja enfriar a temperatura ambiente.

#### Paso 2: Reacción de oxidación

La suspensión de sulfuro de calcio producida en el paso 1 se transfiere a un reactor CSTR de tiosulfato de calcio y se enfría hasta aproximadamente 55-75°C.

5 El aire en el espacio del vapor del CSTR se purga mediante presurización del reactor con oxígeno a aproximadamente 12 psig después se disminuye a presión atmosférica. Esto se repite durante varios ciclos de purgado, para llenar el espacio de vapor con oxígeno puro. La oxidación se inicia al ajustar la presión de oxígeno en el reactor a aproximadamente 5 psig y abrir el flujo de líquido a través de la bomba.

10 Se proporciona suficiente flujo de agua de refrigeración para evitar que la temperatura de reacción suba por encima de la temperatura de operación ajustada. La reacción de oxidación continúa hasta que el flujo de oxígeno al reactor cae a cero. La mezcla de reacción no consume más oxígeno y no se genera más calor. En este punto, todo el polisulfuro se convierte a tiosulfato de calcio y la mezcla es gris muy oscuro con tinte azul verdoso. La circulación continúa durante aproximadamente otros 10-15 minutos para asegurar que todo el polisulfuro se ha oxidado, después el producto se enfría a menos de aproximadamente 50°C y el agitador y la bomba se apagan.

15

### Paso 3: Filtración

20 El producto del paso 2 se transfiere después al tanque de alimentación del filtro. Se añade la cantidad calculada de ácido acético para bajar el pH de la mezcla a pH 7,5-8,5. Se añade la cantidad requerida de floculante y se empieza la filtración.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para preparar tiosulfato de calcio que comprende los siguientes pasos:
  - 5 (a) Oxidar parcialmente una solución de polisulfuro de calcio en un primer reactor para producir una solución de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio.
  - (b) Transferir la solución producida en el paso (a) a un segundo reactor y oxidar  
10 adicionalmente la solución producida en el paso (a) para producir una solución de tiosulfato de calcio.
  - (c) Recuperar la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b).
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los pasos (a) o (b) comprende además agitar la solución o soluciones.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde al menos uno del paso (a) y/o el paso (b) comprende además agitar la solución o soluciones en un reactor de tanque con agitación  
20 continua.
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el paso (a) y/o el paso (b) comprende además introducir un agente de oxidación en el primer reactor y/o segundo reactor en un punto  
aproximadamente equidistante del nivel o niveles de superficie de cada solución o  
25 soluciones en el/los reactor(es) y el fondo del/de los reactor(es).
5. El proceso de la reivindicación 3, en donde el primer reactor y/o el segundo reactor tiene un propulsor con palas de agitación sumergido en la solución o soluciones, y el propulsor tiene  
una primera pala de agitación dispuesta en la superficie de la solución o soluciones, una  
segunda pala de agitación dispuesta en el fondo del reactor o reactores y una tercera pala  
30 de agitación dispuesta entre la primera y segunda palas de agitación, y el paso (a) y/o el paso (b) comprende además introducir un agente oxidante en el primer reactor y/o segundo reactor adyacente a la tercera pala de agitación.
6. El proceso de la reivindicación 2, en donde la solución o soluciones se agitan en uno o más  
35 de los siguientes: columnas de burbujas, columnas empaquetadas, columnas de bandejas, columnas de espray, tanques agitados mecánicamente, bucles de chorro, tuberías/tubos, agitadores, equipo en serie de gran cizalla y gran impacto, y reactores de cavitación.
7. El proceso de la reivindicación 3, que comprende además agitar a una velocidad en el  
40 intervalo desde aproximadamente 10 rpm hasta aproximadamente 1200 rpm, preferiblemente en el intervalo desde aproximadamente 100 rpm hasta aproximadamente 1000 rpm.
8. El proceso de la reivindicación 7, que comprende además agitar a una velocidad en el  
45 intervalo desde aproximadamente 10 rpm hasta aproximadamente 100 rpm, preferiblemente en el intervalo desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 100 rpm.
9. El proceso de la reivindicación 7, que comprende además agitar a una velocidad en el  
50 intervalo desde aproximadamente 100 rpm hasta aproximadamente 600 rpm, preferiblemente en el intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 300 rpm.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
10. El proceso de la reivindicación 7, que comprende además agitar a una velocidad en el intervalo desde aproximadamente 600 rpm hasta aproximadamente 1000 rpm, preferiblemente en el intervalo desde aproximadamente 600 hasta aproximadamente 800 rpm.
  11. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (a) comprende además enfriar la solución de polisulfuro de calcio de aproximadamente 55°C hasta aproximadamente 75°C antes de oxidar la solución.
  12. El proceso de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los pasos (a) o (b) comprende además oxidar a una temperatura desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 95°C.
  13. El proceso de la reivindicación 12, en donde al menos uno de los pasos (a) o (b) comprende además oxidar a una temperatura desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 80 °C.
  14. El proceso de la reivindicación 13, en donde al menos uno de los pasos (a) o (b) comprende además oxidar a una temperatura desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 75°C.
  15. El proceso de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los pasos (a) o (b) comprende además oxidar a una presión desde aproximadamente 15 psig hasta aproximadamente 3000, preferiblemente desde aproximadamente 15 psig hasta aproximadamente 200 psig y la solución se oxida con oxígeno.
  16. El proceso de la reivindicación 15, en donde al menos uno de los pasos (a) o (b) comprende además oxidar a una presión desde aproximadamente 40 psig hasta aproximadamente 500, preferiblemente desde aproximadamente 40 psig hasta aproximadamente 100 psig y la solución se oxida con oxígeno.
  17. El proceso de la reivindicación 15, en donde al menos uno de los pasos (a) o (b) comprende además oxidar a una presión desde aproximadamente 15 psig hasta aproximadamente 80 y la solución se oxida con oxígeno.
  18. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (c) comprende además ajustar el pH de la solución de tiosulfato de calcio a un intervalo de pH desde aproximadamente 7,5 hasta aproximadamente 8,5.
  19. El proceso de la reivindicación 18, en donde el paso (c) comprende además ajustar el pH de la solución de tiosulfato de calcio a un intervalo de pH desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 8,5.
  20. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (c) comprende además filtrar la solución de tiosulfato de calcio.
  21. El proceso de la reivindicación 20, en donde el paso (c) comprende además añadir un floculante a la solución de tiosulfato de calcio antes de la filtración.
  22. El proceso de la reivindicación 21, en donde el floculante es un floculante aniónico.
  23. El proceso de la reivindicación 21 en donde el floculante se añade en una cantidad desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 70 ug/gm de solución.

24. El proceso de la reivindicación 20, en donde el paso (c) comprende además aumentar la temperatura de la solución de tiosulfato de calcio antes de la filtración.
- 5 25. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (a) comprende además preparar la solución de polisulfuro de calcio proporcionando una suspensión de hidróxido de calcio, añadiendo azufre a la suspensión y haciendo reaccionar la suspensión.
- 10 26. El proceso de la reivindicación 25, en donde el paso (a) comprende además añadir azufre a la suspensión en una relación molar de azufre a hidróxido de calcio desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 6:1.
- 15 27. El proceso de la reivindicación 26, en donde el paso (a) comprende además añadir azufre a la suspensión en una relación molar de azufre a hidróxido de calcio desde aproximadamente 3,4:1 hasta aproximadamente 6:1.
- 20 28. El proceso de la reivindicación 27, en donde el paso (a) comprende además añadir azufre a la suspensión en una relación molar de azufre a hidróxido de calcio desde aproximadamente 3,4:1 hasta aproximadamente 3,8:1.
- 25 29. El proceso de la reivindicación 28 en donde el paso (a) comprende además añadir azufre a la suspensión en una relación molar de azufre a hidróxido de calcio de aproximadamente 3,6:1.
- 30 30. El proceso de la reivindicación 29, en donde el paso (a) comprende además añadir azufre a la suspensión en una relación molar de azufre a hidróxido de calcio a agua de al menos aproximadamente 2:6:30.
- 35 31. El proceso de la reivindicación 30, en donde el azufre se añade a una relación molar de azufre a hidróxido de calcio a agua desde aproximadamente 3,6 hasta 4,9:1:25,5.
- 40 32. El proceso de la reivindicación 30, en donde el paso (a) comprende además añadir azufre a la suspensión en una relación molar de azufre a hidróxido de calcio a agua de al menos aproximadamente 3,6:1:25,5.
- 45 33. El proceso de la reivindicación 25, en donde el paso (a) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de al menos aproximadamente 70°C para formar la mezcla de reacción de polisulfuro de calcio.
- 50 34. El proceso de la reivindicación 33, en donde el paso (a) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 85°C hasta aproximadamente 99°C para formar la mezcla de reacción de polisulfuro de calcio.
35. El proceso de la reivindicación 34, en donde el paso (a) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 92°C para formar la mezcla de reacción de polisulfuro de calcio.
36. El proceso de la reivindicación 25, que comprende además enfriar la mezcla de reacción de polisulfuro a una temperatura de aproximadamente 55°C hasta aproximadamente 75°C.
37. El proceso de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los pasos (a) o (b) comprende oxidar la solución o soluciones usando dióxido de azufre.
38. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (c) comprende además añadir un inhibidor de crecimiento bacteriano a la solución de tiosulfato de calcio.

39. El proceso de la reivindicación 38, en donde el paso (c) comprende además añadir una sal metabisulfito de metal alcalino como un inhibidor de crecimiento bacteriano a la solución de tiosulfato de calcio.
- 5 40. Un proceso para preparar tiosulfato de calcio que comprende los siguientes pasos:
- (a) Oxidar parcialmente una suspensión de polisulfuro de calcio en un primer reactor de tanque con agitación continua a una temperatura de aproximadamente 70-95°C, a una presión de aproximadamente 15-3000 psig, preferiblemente a una presión de aproximadamente 15-100 psig a una velocidad de agitación de aproximadamente 10-1200 rpm, preferiblemente a una velocidad de agitación de aproximadamente 30-100 rpm para producir una solución de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio.
- 10
- (b) Transferir la solución producida en el paso (a) a un segundo reactor de tanque con agitación continua y oxidar adicionalmente la solución producida en el paso (a) a una temperatura de aproximadamente 70-95°C, a una presión de aproximadamente 15-3000 psig, preferiblemente a una presión de aproximadamente 15-100 psig a una velocidad de agitación de aproximadamente 10-1200 rpm, preferiblemente a una velocidad de agitación de aproximadamente 30-100 rpm para producir una solución de tiosulfato de calcio.
- 15
- 20
- (c) Recuperar la solución de tiosulfato de calcio producida en el paso (b).
41. El proceso de la reivindicación 40, en donde el paso (a) comprende oxidar parcialmente una suspensión de polisulfuro de calcio a una temperatura de aproximadamente 70-75°C, a una presión de aproximadamente 40-3000 psig, preferiblemente a una presión de aproximadamente 40-100 psig a una velocidad de agitación de aproximadamente 10-800 rpm, preferiblemente a una velocidad de agitación de aproximadamente 30-100 rpm para producir una solución de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio; y el paso (b) comprende oxidar adicionalmente la solución producida en el paso (a) a una temperatura de aproximadamente 70-95°C, a una presión de aproximadamente 40-3000 psig, preferiblemente a una presión de aproximadamente 40-100 psig a una velocidad de agitación de aproximadamente 10-800 rpm, preferiblemente a una velocidad de agitación de aproximadamente 30-100 rpm para producir una solución de tiosulfato de calcio.
- 25
- 30
- 35
42. El proceso de la reivindicación 41, que comprende además preparar una suspensión de polisulfuro de calcio en un reactor de tanque con agitación continua suministrando una suspensión de hidróxido de calcio, añadiendo azufre a la suspensión a una relación molar de azufre a hidróxido de calcio a agua de al menos aproximadamente 2:6:30; y haciendo reaccionar la suspensión a aproximadamente 90°C-92°C para formar una solución de polisulfuro de calcio, y transferir la solución de polisulfuro de calcio al primer reactor de tanque con agitación continua del paso (a).
- 40
43. El proceso de la reivindicación 42, que comprende además un paso de formar dicha suspensión de hidróxido de calcio combinando hidróxido de calcio y agua.
- 45
44. El proceso de la reivindicación 43, que comprende además un paso de formar dicha suspensión de hidróxido de calcio combinando hidróxido de calcio y agua, en donde el hidróxido de calcio es desde aproximadamente 96% hasta aproximadamente el 99% puro.
- 50
45. El proceso de la reivindicación 40, que comprende además determinar el punto final oxidativo de la solución de tiosulfato de calcio controlando uno o más de los siguientes:
- Cambio en el potencial de oxidación reducción de la solución.

- Cambio de color sobre papel indicador de acetato de plomo de la solución.
  - Cambio de color de la solución de rojo a incoloro; presencia de sulfuro de hidrógeno en la solución; y cambios de presión en al menos uno de los reactores; y parar la oxidación a aproximadamente el punto final oxidativo para minimizar la oxidación excesiva del tiosulfato de calcio y la formación de politionatos.
- 5
46. Un sistema continuo para preparar tiosulfato de calcio que comprende:
- 10
- (a) Un primer reactor para oxidar parcialmente una solución de polisulfuro de calcio para formar una solución de polisulfuro de calcio/tiosulfato de calcio.
  - (b) Un segundo reactor para oxidar la solución producida en el primer reactor para producir una solución de tiosulfato de calcio.
- 15
- (c) Un medio para transferir la solución formada en el primer reactor al segundo reactor; en donde el primer y el segundo reactor están conectados en serie.
- 20
47. El sistema de la reivindicación 46, en donde el primer y segundo reactores son reactores de agitación continua.
48. El sistema de la reivindicación 47 que comprende además un reactor adicional en serie antes del primer reactor para preparar una solución de polisulfuro de calcio.
- 25
49. El sistema de la reivindicación 47 que comprende un reactor adicional para filtrar la solución de tiosulfato de calcio producida en el segundo reactor.
50. El sistema de la reivindicación 46 en donde al menos el primer o segundo reactor es un reactor semicontinuo o de cavitación.

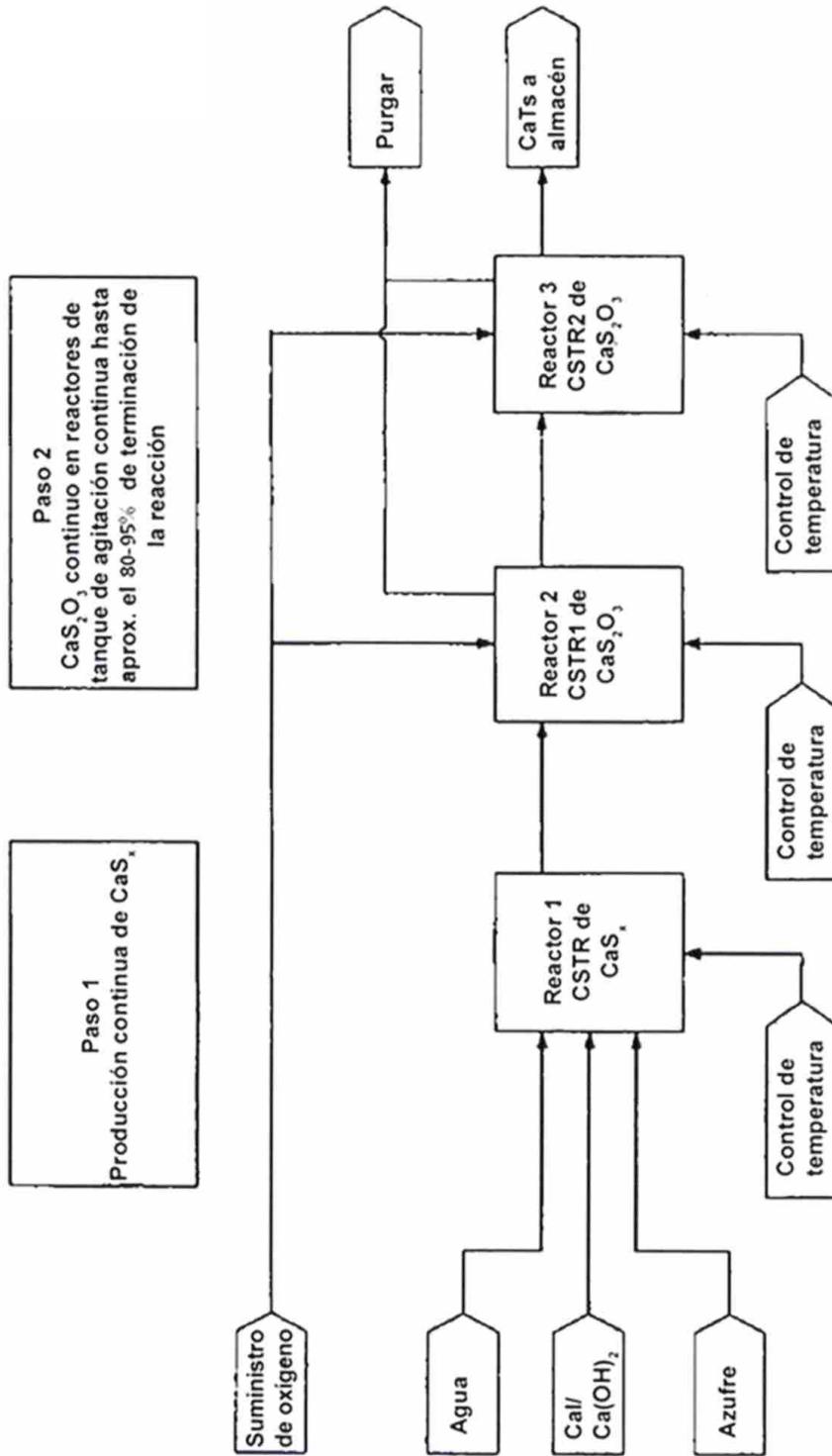


FIGURA 1

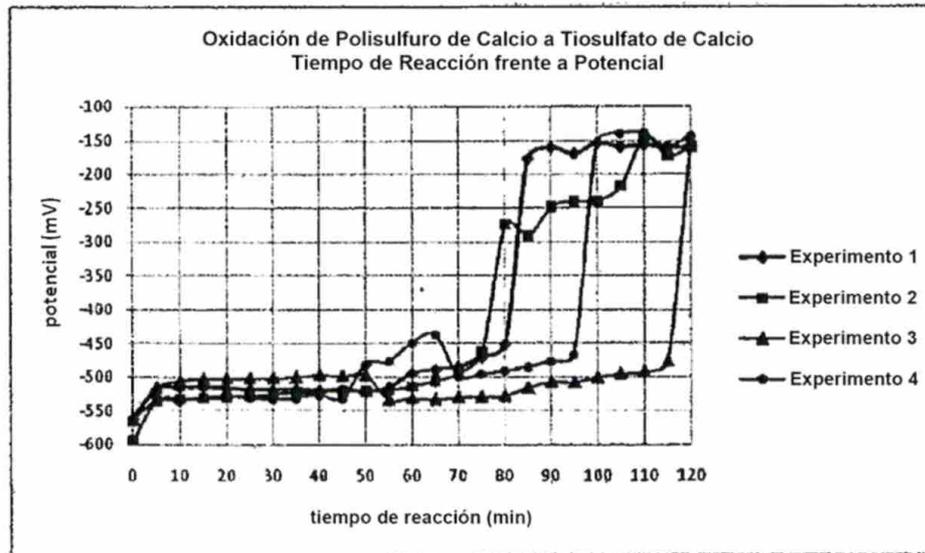


FIGURA 2

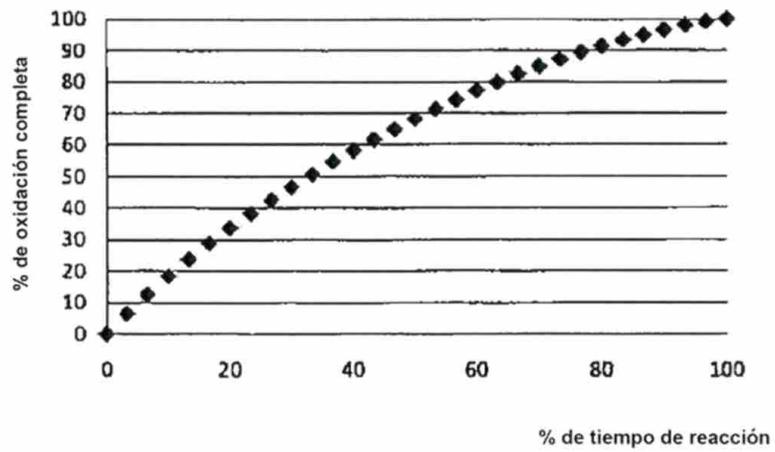


FIGURA 3

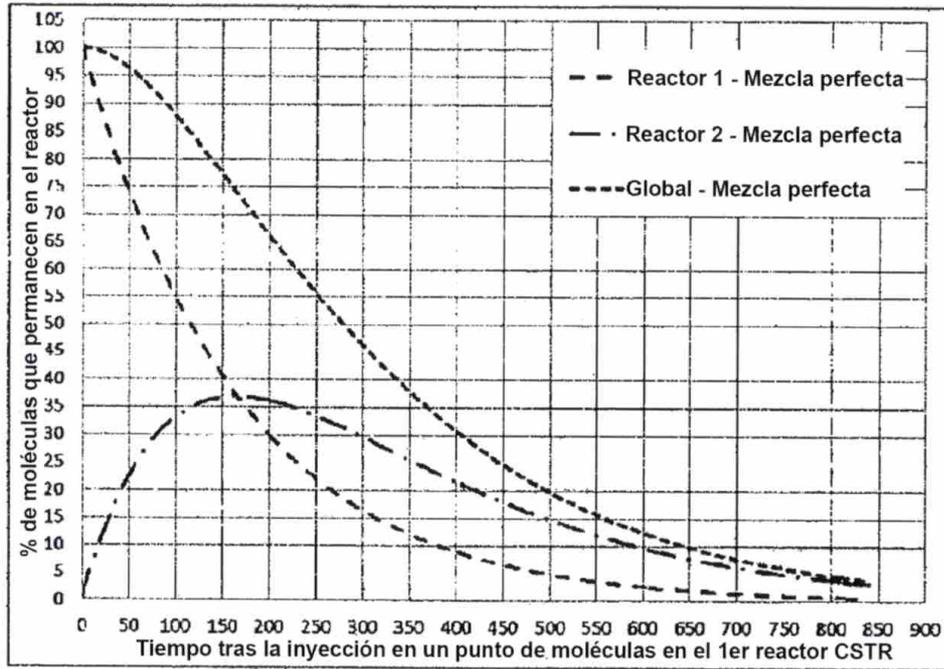


FIGURA 4

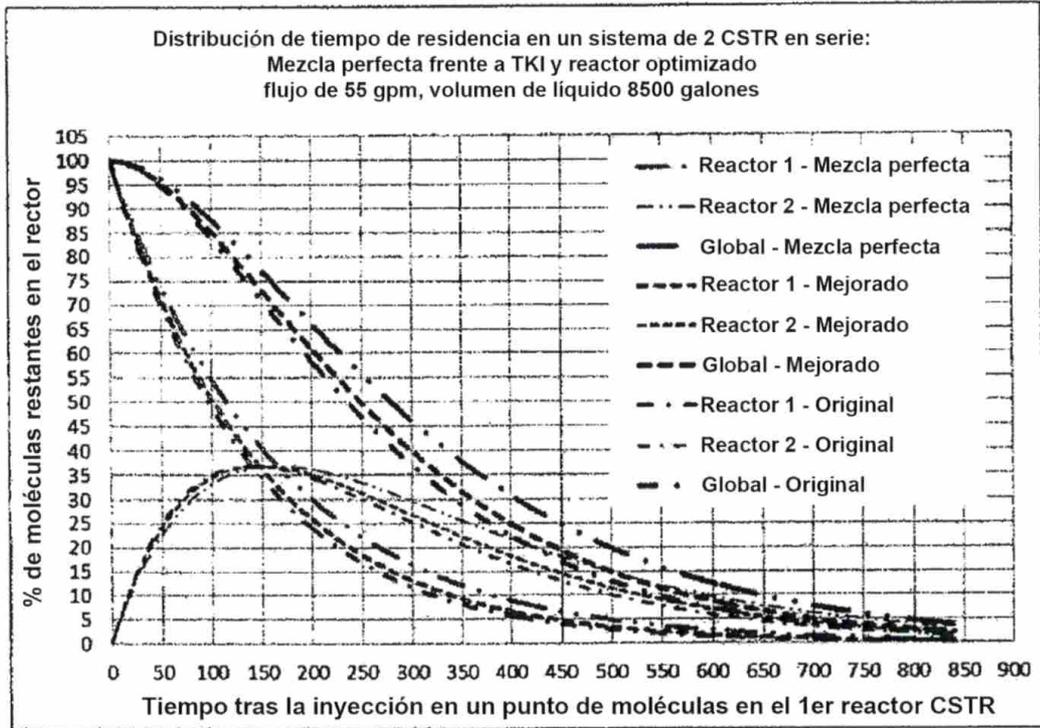


FIGURA 5

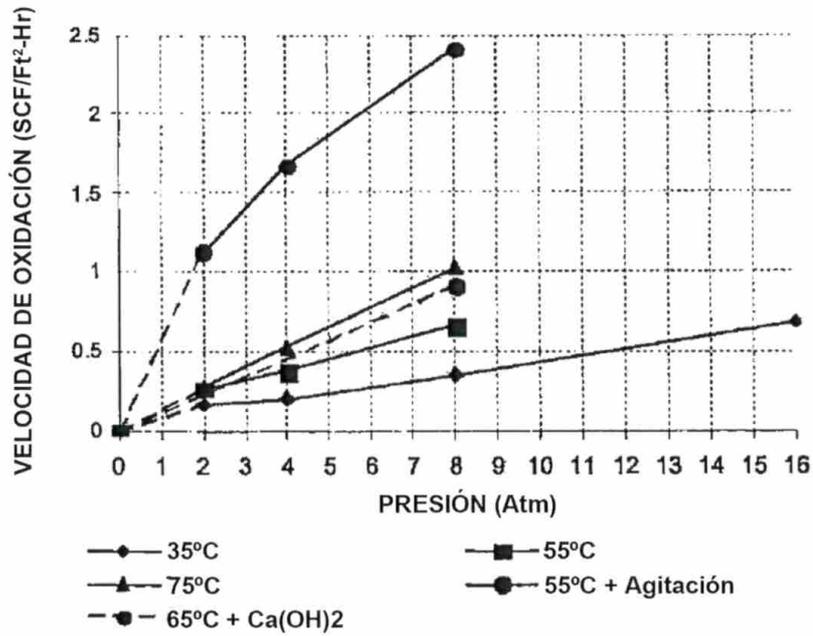


FIGURA 6

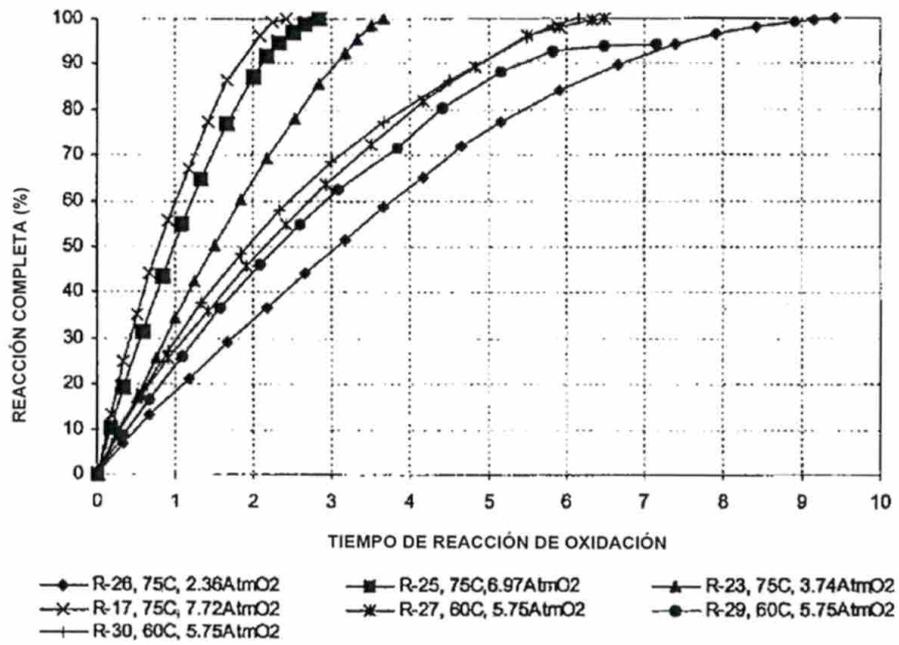
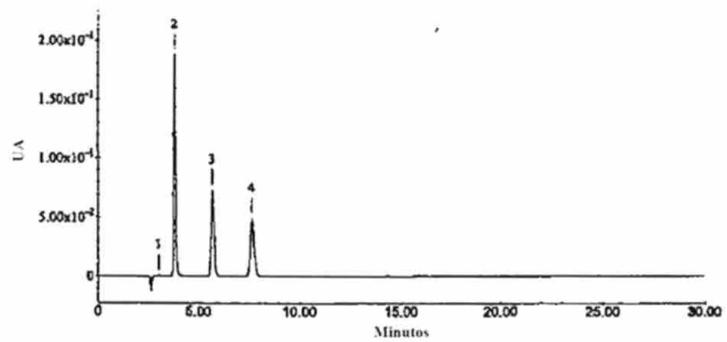
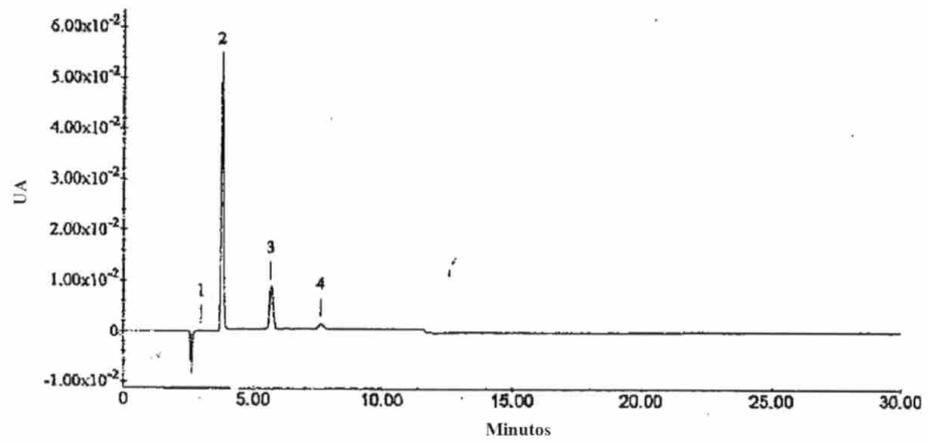


FIGURA 7



Tiosulfato (2, de impureza de tritonato), Tritionato (3), Tetrionato (4)

FIGURA 8



Tiosulfato (2, de impureza de tritionato), Tritionato (3), Tetrionato (4)

FIGURA 9

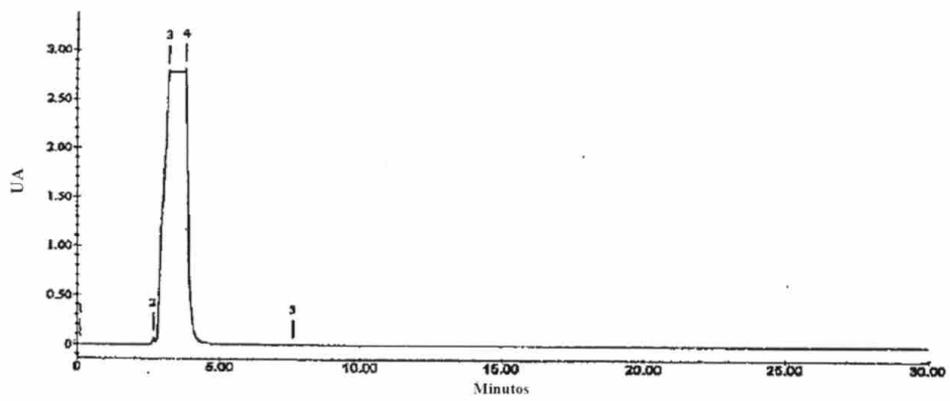


FIGURA 10

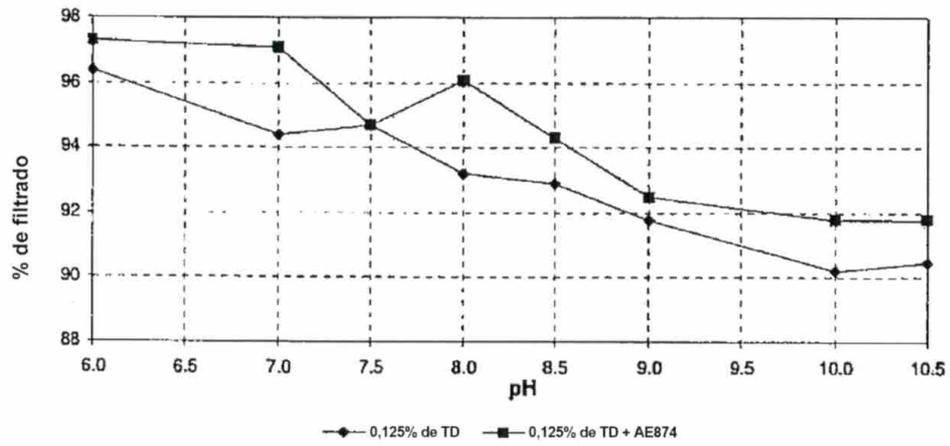


FIGURA 11

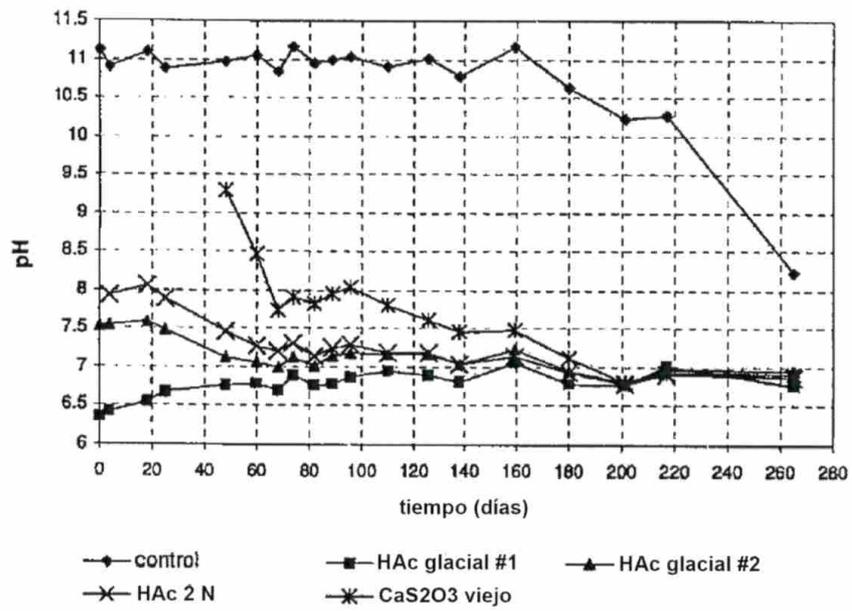


FIGURA 12

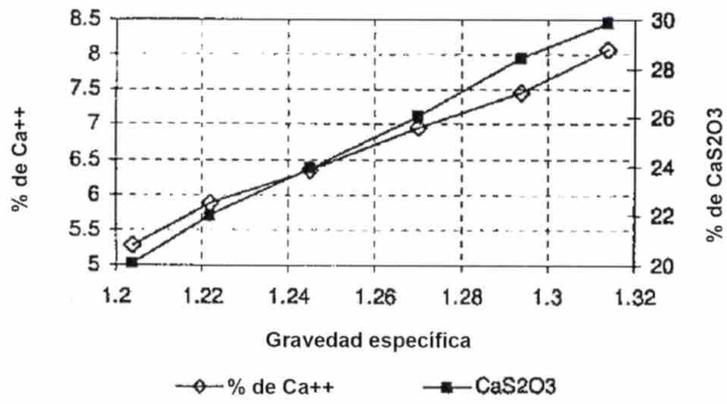


FIGURA 13

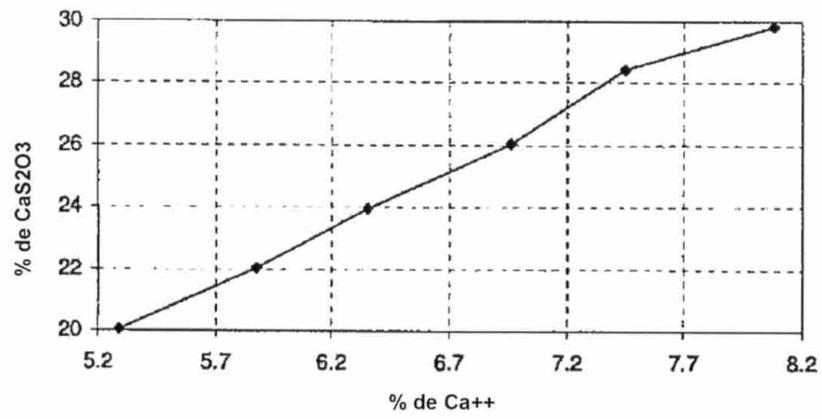


FIGURA 14

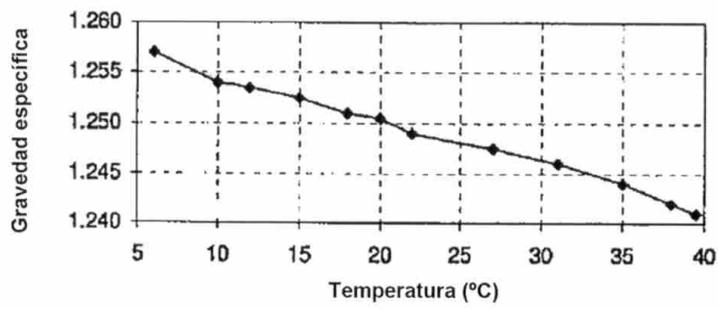


FIGURA 15



- ②① N.º solicitud: 201700383  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2017  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2293171T T3 (TESSENDERLO KERLEY INC) 16/03/2008, página 3, líneas 33-54; página 4, línea 39-página 6, línea 5; página 7, líneas 60-67; página 8, líneas 67-68; página 9, líneas 11-59; reivindicaciones 1-10.	1-50
A	ES 2377388 A1 (TESSENDERLO KERLEY INC) 27/03/2012, reivindicaciones 1-3,5,9-22.	1-50
A	US 3888967 A (ANDERSSON PER-ERIK et al.) 10/06/1975, columna 1, líneas 4-9; columna 2, líneas 1-4, 40-43; columna 3, líneas 22-23, 48-21; columna 4, líneas 4-15.	1-50
A	WO 03002455 A1 (RAY MICHAEL F et al.) 09/01/2003, reivindicaciones 1, 3-5; resumen.	1-50
A	RU 2167101 C2 (IKEL et al.) 20/05/2001, resumen [en línea] recuperado de [EPODOC/EPO].	1-50
A	US 5082526 A (DORRIS GILLES) 21/01/1992, Columna 4, línea 62 - columna 5, línea 24; reivindicaciones 1 y 2; resumen.	1-50

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
13.08.2018

Examinador  
M. González Rodríguez

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B17/64** (2006.01)

**C01B17/43** (2006.01)

**C05D9/02** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, C05D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, COMPENDEX, XPESP, GOOGLE, GOOGLE SCHOLAR, GOOGLE PATENTS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.08.2018

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-50	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-50	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2293171T T3 (TESSENDERLO KERLEY INC)	16.03.2008
D02	ES 2377388 A1 (TESSENDERLO KERLEY INC)	27.03.2012
D03	US 3888967 A (ANDERSSON PER-ERIK et al.)	10.06.1975

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere a un proceso para preparar tiosulfato de calcio mediante la oxidación de una solución de polisulfuro, así como a la instalación para llevar a cabo dicho procedimiento.

El documento D01 divulga un procedimiento y un aparato para preparar una solución de tiosulfato de calcio en semi-continuo que comprende las siguientes etapas: preparar una solución de hidróxido de calcio a partir de óxido de calcio y agua; añadir azufre a la suspensión de hidróxido de calcio en una relación molar de azufre a hidróxido de calcio de 2:1 a 5:1 (preferida 3.6:1 y 4:1) que, en un reactor agitado y a una temperatura de 75-90°C, reaccionan para formar polisulfuro de calcio; enfriar el producto a 55-75°C y hacerlo reaccionar con un agente oxidante (aire, oxígeno enriquecido, SO<sub>2</sub>) en un reactor con agitación, a una temperatura de 55-75°C y una presión de 10-15 psig, donde se obtiene una suspensión de tiosulfato de calcio; filtrar la suspensión de tiosulfato de calcio final añadiendo en dicho paso un floculante aniónico en una dosis de 50 a 70 µg/g de suspensión y regulando el pH a 7.5 -8.5 (Ver página 3, líneas 33-54; página 4, línea 39-página 6, línea 5; página 7, líneas 60-67; página 8, líneas 67-68; página 9, líneas 11-59; reivindicaciones 1-10).

El documento D02 describe un procedimiento similar al recogido en el documento D01, centrándose en la opción de utilizar dióxido de azufre como oxidante en la reacción de oxidación de polisulfuro de calcio a tiosulfato de calcio (Ver reivindicaciones 1-3,5,9-22)

La diferencia principal entre cualquiera de los documentos D01 o D02 y el objeto técnico de la solicitud radica en que la etapa de oxidación de la solución de polisulfuro de calcio a tiosulfato de calcio se realiza según la solicitud en dos reactores en serie, siendo el proceso continuo y generando menos subproductos, mientras que en el procedimiento divulgado en los documentos D01 y D02 se utiliza un único reactor para la realización de esta etapa y el proceso es semi-continuo.

El documento D03 divulga un procedimiento para la oxidación de soluciones que contengan sulfuro de metales alcalinos para producir compuestos de azufre no volátiles, como el tiosulfato, utilizando como oxidante aire o dióxido de azufre, llevándose a cabo esta etapa de oxidación preferentemente en reactores conectados en serie (Ver Columna 1, líneas 4-9; columna 2, líneas 1-4, 40-43; columna 3, líneas 22-23, 48-21; columna 4, líneas 4-15).

En los documentos citados D01-D03, pese a existir características técnicas comunes con las reivindicaciones independientes 1 y 40, de procedimiento, y la reivindicación independiente 46, de instalación, no parece existir ninguna indicación que hubiera podido conducir al experto en la materia a combinarlos para modificar el procedimiento e instalación descritos en cualquiera de los documentos D01 y D02 y así llegar al procedimiento e instalación objeto de las reivindicaciones 1, 40 y 46 respectivamente.

En conclusión, se considera que las reivindicaciones independientes 1, 40 y 46 son nuevas y tienen actividad inventiva de acuerdo con lo establecido en los artículos 6 y 8 de la Ley 11/1986. Las reivindicaciones 2-39, 41-45 y 47-50 son dependientes de las anteriores y como ellas cumplen con los requisitos de la Ley 11/1986 respecto a novedad y actividad inventiva (Art. 6 y 8).