

107.472

NUMERO 17.587

Caso B



22M

23 MAY 1928

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

por " Mejoras en la cloruración

" de minerales sulfurados y

" similares".

A nombre de:

Comstock & Wescott, Inc.

establecida en:

80 Federal Street, Boston, Massachusetts,

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

El presente invento se relaciona con los procedimientos para el tratamiento de los minerales de hierro, y comprende un método de ciclo roto

para beneficiar los minerales de hierro, particularmente los minerales sulfurados, con obtención o recuperación de óxido de hierro puro, empleándose cloro con utilización cíclica de ese cloro, en el que los vapores de cloruro férrico que se producen como luego veremos, se queman con aire caliente (mejor en presencia de una pequeñísima cantidad, catalítica si se quiere, de gas de gasógeno) a fin de lograr cloro diluido y óxido férrico, subdividiéndose la corriente de cloro diluido en una corriente mayor y menor, respectivamente de unos $2/3$ y $1/3$. La corriente o circulación mayor se hace que reaccione en un mineral de hierro (saturado con azufre antes del contacto, si se trata de minerales sulfurados), para extraer y fijar el cloro a modo de cloruro ferroso sólido, y permitir que los gases diluentes salgan del sistema, en tanto que el cloruro ferroso se clorura más merced a la corriente menor de cloro diluido, a fin de proporcionar vapores de cloruro férrico, los cuales se queman luego, como hemos dicho, para producir óxido férrico y cloro diluido que vuelve a entrar en la circulación. Asimismo comprende una organización de elementos y aparatos propia para llevar a cabo el método, como más adelante expondremos en detalle.

En nuestra Patente americana (Estados Unidos) N.º. 1,552,788, del 8 de septiembre de 1925, se describe un método para obtener o recuperar óxido de hierro en forma o estado puro, de los minerales de hierro, mediante cloro, empleándose ese cloro de una manera cíclica y sin salir del sistema, que se utiliza y se vuelve a utilizar durante largos periodos de tiempo y en una cantidad de mineral indefinidamente



grande. En ese procedimiento unos vapores de cloruro férrico se queman mediante aire caliente, amodo de una llama, lo que da óxido de hierro sólido y cloro diluido por el nitrógeno del aire. El cloro va acompañado de unas dos veces su volumen de nitrógeno. Ese cloro diluido se pasa por óxido de hierro caliente, en presencia de un agente reductor, y da una mezcla de vapores de cloruro férrico con nitrógeno. El cloruro férrico se condensa para permitir que salga nitrógeno del sistema, y luego se vuelve a vaporizar y se quema con aire a fin de proporcionar cloro diluido.



En otra Patente americana, la N.º. 181.497, del 6 de abril de 1827, describimos un método de beneficiar los minerales de hierro sulfurados (pirita y otros) empleando un ciclo de cloro igual. En ese método se trata la pirita con cloro diluido aproximadamente en la cantidad teórica, a fin de formar cloruro férrico. El azufre se extrae o desplaza y se vaporiza, suministrándose los vapores en mezcla con el nitrógeno que acompaña al cloro. Dicho azufre se condensa y el nitrógeno sale del sistema. El cloruro férrico que queda con la ganga del mineral se vaporiza, y los vapores se queman con aire al objeto de proporcionar cloro diluido, que vuelve a entrar en el ciclo. Los productos del proceso o procedimiento son azufre elemental y óxido de hierro puro. Algunos metales pesados, además del hierro, permanecen con la ganga, como cloruros fijados, y con frecuencia proporcionan un subproducto valioso.

En cada uno de los procedimientos descritos se observará que en una etapa se produce cloruro

férrico sólido, el cual se vaporiza y los vapores se mezclan con aire. Al hacerse eso, los gases del mechero o quemador arrastran teóricamente una tercera parte de cloro y dos terceras partes de nitrógeno, que es aproximadamente la riqueza que se alcanza en la práctica.

El invento que nos ocupa se relaciona con determinadas mejoras introducidas en esos métodos. Para un fin se modifica el ciclo del cloro y se substituye por una especie de ciclo discontinuo. El curso del cloro diluido procedente del mechero o quemador de cloruro férrico, en vez de utilizarse de una vez se subdivide en un subcurso mayor y en un subcurso menor que, en el caso de los minerales que no arrastren más valores metálicos que el hierro, guardan la relación o proporción volumétrica de 2 por 1. El curso mayor se utiliza para convertir el hierro del mineral en cloruro ferroso sólido, que si va acompañado de hidrógeno avanza y sale del sistema, en tanto que el subcurso menor se utiliza para convertir el cloruro ferroso caliente en vapores de cloruro férrico que van directamente al quemador o mechero.

Esos vapores se diluyen merced al nitrógeno que acompaña al cloro. Procediendo de ese modo se evita una vaporización especial del cloruro férrico sólido, pero se produce un cloro algo más diluido. Dos terceras partes del nitrógeno del aire que se utiliza para quemar el cloruro férrico, salen del sistema, y una tercera parte regresa al mechero. El cloro que entra en el oxidador como cloruro férrico es equivalente, en cantidad, en cada momento, a la cantidad de cloro que sale del oxidador como tal cloro, y va



22 M
22

acompañado por una unidad de gas inerte por cada tres unidades de gas inerte que salen del oxidador en el mismo instante. Resulta de ello que en el caso limitador, cuando no existen otros gases, la concentración del cloro procedente del oxidador se encuentra por bajo del 28%. En la práctica, por razones que luego veremos, se emplea generalmente algún gas de gasógeno en el oxidador, y el cloro que sale procedente de dicho oxidador oscila, en volumen, entre un 20 y un 24%.

En el tratamiento de los minerales sulfurados a modo de pirritas, se altera el procedimiento de la ya citada solicitud de Patente no poniendo desde el primer momento el mineral en contacto con el cloro que procede directamente del mechero o quemador. En lugar de ello se satura primeramente con azufre el subcurso de cloro en vez de producir cloruro ferroso, convirtiéndolo en cloruro de azufre que no contenga ningún exceso de cloro, merced al paso por azufre caliente. El azufre arrastrado por el cloro se junta con el azufre liberado del mineral y se lleve al condensador.

En el mechero o quemador se utiliza una pequeña cantidad de gas de gasógeno que no tenga hidrógeno adicionado al aire, aumentando correspondientemente algo la cantidad de aire. Ese gas no se utiliza solamente por su valor calentador, sino también por ejercer una especie de efecto catalítico en el óxido de hierro que se produce. En su presencia se produce el referido óxido de hierro a modo de una materia toscamente cristalina y no formando un polvo impalpable y fino.



En la aplicación del procedimiento a los minerales de hierro sulfurosos, como las piritas, la mayor dilución es conveniente para facilitar el desplazamiento o eliminación del azufre como tal y hacer que avance como vapor, como particularmente sucede cuando el cloruro de azufre se utiliza para el desplazamiento mejor que el cloro mismo. Cuanto menor sea la concentración del vapor de azufre en la mezcla que pasa de vapores y gases, tanto menor será la temperatura con que sea posible el desembarazo en forma de vapor. Dentro de determinados límites, cuanto mayor sea la dilución tanto menor será la temperatura con que se opere en la cloruración de la primer etapa y aún se eliminará por completo azufre a modo de vapores.



Se ha observado que los vapores de cloruro de azufre diluido que se producen merced al empleo de un cloro diluido que contenga aproximadamente un 22% de cloro y un 78% de nitrógeno (y óxidos de carbono) permite operar o trabajar con una temperatura en los gases salientes, de unos 330°, con buena eliminación de azufre a modo de vapor, y con conversión completa del sulfuro de hierro en cloruro ferroso. El exacto límite inferior de temperatura con que se puede operar depende algo de la presión, y con la presión de 10 libras medida en un manómetro, la temperatura mínima viene a ser la de unos 334° C.

Para lograr una operación ó funcionamiento eficiente en la conversión del sulfuro de hierro en cloruro ferroso, por S_2Cl_2 , conviene que el mineral sulfuroso se encuentre triturado de un modo más bien fino, esto es, que pase por una criba del 80 poco

más o menos. Con una materia que pase por una criba entre el 80 y 100, la cloruración de la carga y la eliminación del azufre, se pueden llevar a cabo en unas veinte horas y con una temperatura de 375° C., en el supuesto de que se lleve a cabo un buen contacto entre el sólido y el vapor. En las mismas condiciones, la materia que pase por una criba entre el 120 y el 160, se puede tratar completamente en algo menos de nueve horas. Si la materia se encuentra en movimiento o se somete a un roce durante la cloruración, se reduce correspondientemente el tiempo. La reacción misma es sumamente vigorosa.



Los tiempos mencionados son los que se requieren para lograr o alcanzar la penetración. Generalmente conviene que la acción no sea demasiado rápida en una carga para evitar que se produzca un supercalentamiento local, lo que depende en gran parte del determinado aparato que se emplee. Con una alimentación de mineral regulada puede ser conveniente una acción rápida. Por ejemplo, una materia muy fina o menuda se puede convertir en una especie de aerosol en los gases que pasan, y una substancia o materia fina distribuida se lleva hacia abajo pasando contra una corriente ascendente de vapores calientes de cloruro de azufre diluido.

En el caso de unas cargas que se encuentren en reposo, la finura de la materia dificulta el paso de los gases por una carga, debido a la resistencia friccional. Empleando un triturador, la materia cuyos gránulos más grandes pasan por una criba del 40, siendo el resto más menudo, se ha observado que una carga fija o estacionaria, de cualquier es-

pesor, es demasiado resistente para dar paso al gas y permitir que se lleve a cabo la reacción dentro de un periodo razonable. Su impenetrabilidad se puede evitar mucho recurriéndose a la división de la materia triturada en un número de grados o tamaños. Cada grado separadamente será lo suficientemente permeable o penetrable para permitir un satisfactorio curso o paso de vapores de cloruro de azufre por ese grado, en dirección ascendente o descendente.

Por ejemplo, un mineral sulfuroso se puede desmenuzar en determinados tipos de trituradores, hasta alcanzar el tamaño de unas tres cuartas partes de pulgada, haciéndose una pequeña reducción en cada etapa y sacándose la materia fina o menuda que se produce en cada una de esas etapas. La materia que alcance ese tamaño de tres cuartas partes de pulgada, se puede pasar luego por una serie de rodillos sucesivos, para lograr una pequeña reducción del tamaño en cada serie, con eliminación intermedia de la materia más menuda que la del 80, produciéndose así unas cantidades mínimas de menudos. Procediéndose de ese modo toda la materia puede ser del número 80. Después se divide toscamente en partes entre el 80 y el 100, entre el 100 y el 130, entre el 130 y el 160, y otras materias más menudas que las del 160. Cada una de las tres primeras partes puede dar suficiente paso al gas a fin de que pueda servir para el procedimiento de que nos venimos ocupando.

Las diversas fracciones se pueden tratar separadamente, esto es, como cargas separadas o independientes, o en una sola carga una capa de la materia más menuda se puede echar en la cámara de reac-



ción, seguida de una capa de otro tamaño, y así sucesivamente. La carga por capas que así se forma será suficientemente permeable para permitir el tratamiento a modo de una carga fija o estacionaria. La permeabilidad puede aumentar mezclando con la carga una arena de un tamaño mayor. Una arena algo basta en la mezcla conviene con la materia muy fina o menuda, esto es, que pase por una criba del 16 C. Con esa finura se mezcla a veces algunos volúmenes de ganga o arena gruesa. También es conveniente, en ocasiones, una mezcla así, cuando el mineral es muy puro o rico en pirita.

En los tambores u hornos rotatorios, no se aplican esas consideraciones en cuanto a la permeabilidad.

En la práctica, generalmente se calienta una carga de materia granulada, hasta la temperatura de unos 375° C., y se pasan vapores de cloruro de azufre por la carga en tanto que la reacción continúe, esto es, durante algún tiempo después que el cloruro de azufre aparezca en el efluente. Los vapores de azufre puros que se producen al comienzo pasan a un condensador que puede ser, como el que se cita en la mencionada solicitud de patente, del tipo general de una caldera de tubos de agua. Regulando la presión del vapor en esa caldera, el azufre condensado se puede mantener dentro de un campo de temperatura en el que sea libremente líquido. Hacia el final del tratamiento de una carga, cuando el cloruro de azufre comienza a aparecer en el afluente, la mezcla de azufre y de vapores de cloruro de azufre puede pasar por una nueva carga, o esos vapores con-



taminados pueden pasar a un condensador especial establecido a dicho fin. El azufre contaminado que así se produce se utiliza en la preparación de nuevos suministros de cloruro de azufre.

Con las operaciones descritas se ha logrado un cloruro ferroso granulado en el que los gránulos resultan aproximadamente con el tamaño de los gránulos primitivos del mineral. Se hincha algo, pero no mucho. A ese se debe el ser la utilización del cloruro de azufre más ventajosa para el contacto con el mineral bruto de lo que se puede lograr con el cloro mismo. Con una corriente de cloro libre, o con cualquier cloro libre en el cloruro sulfuroso, se observará una producción transitoria de cloruro férrico y una emigración de hierro. Los vapores de cloruro férrico, al obrar en sulfuro de hierro, depositan cloruro ferroso que hace que aumente le diámetro del gránulo.



Para el tratamiento de los minerales de hierro oxidados, es inaplicable el empleo del cloruro de azufre y el mayor curso de cloro entra directamente en contacto con una mezcla caliente de óxido de carbono, o bien gas de gasógeno se puede mezclar con el cloro. En uno u otro caso el óxido de hierro se convierte en cloruro ferroso sólido, regulándose de tal suerte la alimentación de cloro que no aparezcan en el efluente vapores oscuros de cloruro férrico.

El cloruro ferroso granular caliente que se produce obrando en uno u otro tipo de mineral se convierte luego en vapores de cloruro férrico, mediante contacto del citado curso menor con el resto

del cloro procedente del mechero o quemador. El cloro diluido caliente pasa por el cloruro ferroso y arrastra con él, a modo de vapor, el cloruro férrico producido, llevándose esos vapores directamente al oxidador.

Al quemarse vapor de cloruro férrico con aire seco, entre 700 y 800° C., el óxido férrico se produce en una forma muy dividida, lo que unas veces es conveniente y otras no. Utilizando algunos vapores de cloruro férrico diluido, de la manera expuesta, se acentúa algo esa tendencia a la producción de óxido muy menudo o dividido. Si se quiere un óxido más tosco, se puede obtener agregando algún gas de gasógeno seco, como por ejemplo, de un 3 a un 5%, a la mezcla quemadora. En la presencia de esa pequeña cantidad de gas, el óxido de hierro se produce en una forma rudamente cristalina que se separa con facilidad del cloro diluido caliente que le acompaña. El empleo de ese gas de gasógeno contribuye algo a la dilución del cloro, y no ejerce ningún efecto perjudicial en las operaciones descritas.

Los dos sucesivos tratamientos del mineral descritos se pueden llevar a cabo en la misma cámara de reacción, y en ese caso suele haber diversas cámaras pequeñas que funcionen en paralelo pero no en fase para dar una operación continua, o cada una de ellas se puede hacer en una cámara especial con una disposición de paso intermedio para el cloruro ferroso.

Los adjuntos dibujos ilustran cada uno de los modos de proceder, viéndose en la figura 1 las operaciones sucesivas en la misma cámara, y en la fi-



gura 2 diferentes cámaras para diferentes operaciones.

Como se indica en la figura 1, existen cuatro cámaras de reacción verticales 1-a-1b-2a- y 2b-, que funcionan como dos grupos, destinándose el primero al cloruro ferroso y sirviendo el segundo para la conversión del cloruro ferroso en cloruro férrico. Todas las cámaras contienen mineral sulfuroso granulado, como una carga de gránulos de igual tamaño, o como una carga de capas sucesivas de gránulos igualmente del mismo tamaño. Cloro diluido, que se obtiene en el oxidador 3, se le suministra por el tubo 4 a la cámara de polvos 5, y luego, por un soplador 6, se alimentan o abastecen dos tuberías 7 y 8 de salida del gas, recibiendo la primera una tercera parte del total de cloro obtenido o recuperado, y también, si fuese preciso, cloro, en tanto que la segunda recibe dos terceras partes de ese total. El mayor curso o paso de cloro, o sea dos terceras partes, pasa al generador 9 de cloruro de azufre, donde se junta con la tubería 10 para el azufre caliente, y se convierte en vapores de cloruro de azufre que pasan por la tubería 11 a la cámara de reacción -1a-, que obra en mineral bruto, y después de pasar por ella va a la cámara -1b-. En ambas cámaras el cloruro de azufre convierte el sulfuro de hierro en cloruro ferroso granulado, con liberación de vapores de azufre.

La temperatura general reinante en las cámaras -1a- y -1b- suele ser la de unos 350° C. Ambas cámaras -1a- y -1b-, puesto que van en serie, permiten la utilización completa de cloro con una operación relativamente rápida.

En la etapa de operaciones que se re-



presenta, -1b- contiene una nueva carga de mineral,² en tanto que -1a- contiene una carga tan completamente agotada en cuanto a su azufre que algún cloruro de azufre pasa por dicha carga o va a -1b-.

Después de cierto tiempo se encuentra enteramente la carga de -1a- sin azufre alguno,³ y entonces se hace que por medio de unas válvulas y de unas conexiones adecuadas (que no se representa), pase la corriente de cloruro de azufre directamente de 11 a la cámara -1b-.

Los vapores de azufre de -1b- van por la tubería 12 a un condensador de azufre 13, donde los gases agotados (nitrógeno, dióxido de carbono, y demás), salen por 14. El vapor con una presión útil sale del condensador por 15,⁴ siendo ese condensador del tipo general de una caldera de tubos de agua. Azufre puro sale del condensador por 16,⁵ y alguna parte del mismo vuelve al sistema y entra en el generador 9 del cloruro de azufre.

Las cámaras -2a- y -2b-⁶, en la etapa ilustrada, contienen mineral del que se haya eliminado por completo el azufre, esto es, representan unas cargas completamente terminadas como las de -1a- y -1b-. En ese estado contienen por lo tanto, cloruro ferroso granulado en asociación con ganga y demás. El curso menor de cloro, que lo constituye una tercera parte del mismo, entra en -2a- procedente de la tubería 7 y pasa por -2a- a -2b- en serie. En esa etapa el cloruro ferroso contenido en la carga, en -2a-, se encuentra con tal agotamiento que algún cloro pasa sin experimentar cambio alguno, juntamente con cloruro férrico, a la nueva carga contenida en -2b-. En -2b- el clo-



ro restante convierte el cloruro ferroso sólido en cloruro férrico vaporoso. Los gases salientes y los vapores de -2b-, consistentes en cloruro férrico, nitrógeno y dióxido de carbono, pasan como lo indica la flecha al oxidador 3, donde se juntan con aire seco muy caliente procedente de la tubería 16, y con algún gas de gasógeno seco que llegue por la tubería 17. El óxido de hierro que se produce en el oxidador 3 va, como se indica en 18, a una pila de materia, donde se une con unas pequeñas cantidades de óxido de hierro procedente de la cámara de polvos 5.

Se ilustran cuatro cámaras, pero se pueden utilizar cuantas se quieran. Generalmente queda una cámara fuera de circulación, llena de mineral nuevo y conexiónada con la tubería 16 para limpiar los gases que van al condensador de azufre 13. La interposición de esa cámara conviene cuando la carga de -1b- se acerca a la cloruración completa. El empleo de una cámara adicional, propia para entrar en circulación y ser cortada de ella, es también conveniente para evitar pérdida de tiempo cuando la carga de -2a- se encuentra completamente sin hierro y es necesario sacar la ganga con el contenido de cloruros involátiles, y volver a llenar la cámara con mineral nuevo.

De un modo general, el funcionamiento de las cámaras es tal que se logre una rotación sistemática de modo que tanto el condensador de azufre 13 como el oxidador 3 estén siempre recibiendo gases que hayan pasado por un suficiente espesor de una materia nueva y reactiva con el fin de efectuar una reacción completa en los gases que pasan. Eso es particularmente importante con el condensador de azufre, pues-



to que los vestigios de cloruro de azufre que entren en él, pueden hacer que el azufre no sea de una calidad comercial. No es tan importante con respecto al oxidador, puesto que unos vestigios de cloro que penetren no producen ningún perjuicio. Lográndose que no exista cloruro de azufre en los vapores de azufre que vayan al correspondiente condensador, no es necesario que los gases pasen siempre por las dos cámaras de reacción, siendo sólo necesario que los gases pasen por un suficiente espesor de sulfuros de reactivos nuevos, para que desaparezcan por completo todos los cloruros de azufre.



Como operamos o procedemos generalmente, o de ordinario, una simple cámara producirá azufre exento de cloruro de azufre, durante una mitad del tiempo requerido para completar la carga, y frecuentemente en la proporción de un 80% de ese tiempo. Ajustando o regulando el paso o curso, el periodo durante el cual el azufre contaminado se produce y requiere su limpieza en el segundo horno puede ser tan corto como se desee. Generalmente recurrimos a un método alternativo que requiere un segundo condensador de azufre en substitución del condensador de "azufre puro" tan pronto como el cloruro de azufre comienza a pasar, y el azufre contaminado que así se produce va a la cámara de cloruro de azufre. Procediendo de ese modo se evita la necesidad de que funcionen dos cámaras, como las -1a- y -1b-.

Las expresadas cámaras de reacción pueden ser de cualquier forma, tamaño o materia que convenga. Un tipo práctico de cámara de reacción para utilizarse como la -1a-, y demás, es un tubo cilíndri-

co de acero al cromo, con unas camisas para la circulación de los medios reguladores del calor. El plomo es un medio satisfactorio. Así se tiende a que exista un exceso de calor generado de las cámaras en las que se esté sacando azufre, y una deficiencia de calor en las cámaras en las que el cloruro ferroso se esté convirtiendo en cloruro férrico y se haga la volatilización. Se puede evitar esa situación haciendo que circule, sistemáticamente, un fluido igualador de la temperatura de las camisas de las cámaras -1a- y -1b- por las camisas de las cámaras -2a- y -2b-.



21

Cuando cualquier cámara se encuentre llena de una materia nueva, es necesario que toda ella alcance una temperatura superior a la del punto de condensación del azufre, antes de que cualquier cloruro de azufre circule por el horno. Eso se puede lograr calentando previamente el mineral fuera del horno, pero conviene llevar a cabo ese calentamiento previo dejando que el mineral se "acere" en el horno en tanto que circula por sus camisas reguladoras de la temperatura plomo caliente procedente de los hornos -1a- y -1b-.

Esa operación o funcionamiento de la cámara, como se ilustra en la figura 1, conviene si se trata de minerales relativamente grandes, pero en el caso de las materias más menudas, como por ejemplo, los concentrados de flotación y otros, que suelen ser unos minerales muy finos o menudos y sumamente friables, conviene utilizar unas cámaras especiales para las operaciones asimismo especiales. Los concentrados de flotación dan a veces hasta un 90 %, si pasan por unas cribas del 200, y si se trata de mine-

rales muy friables o desmenuzables, al pasar por una criba del 60 o del 80, dan una grandísima proporción de materia que pase por una criba del 160, o menor aún. La disposición que ilustra la figura 2 se adapta mejor a esa clase de menudos. Puede utilizarse para el tratamiento del sulfuro pulverulento seco un mineral que contenga hierro.

De acuerdo con la figura 2, un mineral o un concentrado seco y molido se lleva a la primera cámara de cloruración, que es generalmente un horno rotatorio, en la que los sulfuros se convierten en cloruros con desplazamiento de azufre por la acción del cloruro de azufre. El azufre sale en forma de vapor, juntamente con gases inertes, y entra en la cámara de polvos 22 que va protegida contra el enfriamiento y asimismo entra en el condensador de azufre 23, en el que el azufre se condensa y se separa de los gases. Azufre líquido puro, se descarga por la tubería 24, los gases agotados pasan por la tubería 25, y el vapor con baja presión sale por la tubería 28.

En el horno 21 puede decirse que existen tres zonas sucesivas. En la zona -d- el mineral entrante se calienta por los gases que hayan de salir del horno, eliminándose de ellos los vestigios de cloruro de azufre. La zona -c- es la zona de reacción principal. En esa zona son difíciles de medir las temperaturas locales, pero con frecuencia se excede de las mencionadas. Un exceso de temperatura en ese punto no produce perjuicio alguno. La zona -b- es más fría y en ella el cloruro de azufre entrante, que puede hallarse con unas temperaturas



que se aproximen a 1300° C., se calienta merced al cloruro ferroso saliente, la ganga y demás. Ese cloruro ferroso sólido saliente pasa por la tubería 27, sin entrar en contacto con la atmósfera y con un enfriamiento mínimo, a un segundo horno de cloruración 28 donde se junta con una corriente de cloro caliente que llega por el tubo 28. Ese cloro forma cloruro férrico, que se volatiliza.

La ganga, sin hierro alguno, pero conteniendo cloruros de cobre, níquel y demás, se descarga en 30 a fin de someterse al debido tratamiento para la obtención de productos secundarios, en asociación con cloro. El cloro recuperado, o cualquier otro que se forme y que puede ser necesario, se introduce en la tubería 29. Los vapores de cloruro férrico que se desarrollan en el horno 28 pasan por la cámara de polvos 31, que es protegida en cuanto al enfriamiento, al oxidador 32, en el que los vapores de cloruro férrico se juntan con aire seco y caliente procedente de 33, y gas que proceda de 34, quemándose como óxido férrico y cloro. La mezcla saliente de cloro y de gases inertes del oxidador, pasa por la cámara de polvos 35 y luego se subdivide en dos corrientes, pasando aproximadamente una tercera parte por el tubo 29, y el resto por el tubo 36, al generador 37 de cloruro de azufre. El generador de cloruro de azufre recibe azufre líquido de 24, por el tubo 38. Vapores de cloruro de azufre, juntamente con gases inertes, pasan al primer horno de cloruración 21, por la vía 39.

El óxido de hierro que se produce en el oxidador se deposita a modo de cristales grandes y



se saca por 40. Unas pequeñas cantidades de óxido de hierro más menudo que salen de la cámara de polvos 35 se unen con el mismo. Los hornos de cloruración 21 y 22 pueden ser de cualquier tipo apropiado para que la materia pulverulenta pase en sentido opuesto al de una corriente de gas y que pueda resistir la acción de los gases cloruradores. Deben tener también las debidas características técnicas. Conviene utilizar unos hornos rotatorios de acero al cromo, que tengan unas camisas propias para la circulación de un medio regulador del calor, con preferencia plomo fundido o derretido. Lo tendencioso es a que exista un exceso de calor en el horno 21 y una deficiencia asimismo de calor en el horno 22. Se hace que circule un medio regulador de la temperatura, de la camisa del horno 21, por la camisa del horno 22, de manera que se haga el correspondiente regreso. Es a veces conveniente calentar primero el mineral, o los gases entrantes, o los dos, antes de su paso por el horno 21.

En el tratamiento de los minerales, la relación de 2 por 1 para la subdivisión del cloro se aplica solo estrictamente cuando sea hierro el único metal clorurante existente. Si un mineral contuviese metales formadores de cloruros involátiles, como el níquel, el cobre, la plata, y demás, se puede hacer lo propio excediendo algo el curso mayor de la proporción o relación de 2 por 1. Pero por lo que respecta al hierro solo, esa proporción de 2 por 1 es la debida. Si se encuentran esos otros metales y salen del sistema a modo de cloruros, hay que agregar a la circulación una cantidad corres-



pendiente de cloro.

Aun cuando hemos descrito en particular el tratamiento de los minerales sulfurosos, el invento, como ya hemos dicho, se aplica también al tratamiento de los minerales oxidados. Por "minerales de hierro sulfurosos" debe entenderse no solamente las piritas sino también otros minerales valiosos en los que el sulfuro de hierro entre en gran proporción. El procedimiento es asimismo aplicable a los productos sulfurosos artificiales, como la mata, de igual modo que a los minerales naturales. Los minerales piriticos que contengan arsénico, como la arsenopirita o el mispickel se pueden tratar por nuestro procedimiento. Si así fuese, cloruro de arsénico, sale también del condensador del azufre y se puede condensar.



Para el tratamiento de los minerales sulfurosos merced al procedimiento objeto del invento, ese procedimiento, en cuanto a su totalidad, es termalmente autosoportador. Las irregularidades locales en cuanto a la temperatura se pueden evitar mediante el empleo de camisas que contengan unos líquidos circulantes capaces de resistir unas temperaturas altas, como el plomo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 16 de febrero de 1928, bajo el número 254.805, se acoge a los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nue -

va que se presentan para que sean objeto de esta Pa-
tente de VEINTI años, son los siguientes:

1º - En la beneficiación de los mine-
rales sulfurados que contengan hierro, el procedimien-
to que comprende el tratar una carga granular de ese
mineral sulfurado, con vapores diluidos, de cloruro
de azufre, aplicando una temperatura suficiente para
que salga el azufre liberado en la forma de vapor.

2º - En la beneficiación de los mine-
rales sulfurados que contengan hierro, el procedi-
miento que comprende el tratar una carga granular
de ese mineral sulfurado, con vapores diluidos de
cloruro de azufre, a la temperatura de unos 350º C.,
siendo la dilución suficiente para que se produzca
azufre liberado como vapor, con la temperatura de
unos 350º C.

3º - En la beneficiación de los mine-
rales sulfurados que contengan hierro, el procedi-
miento que comprende el tratar una carga granular
de ese mineral sulfurado, con vapores de cloruro de
azufre a una temperatura suficiente para que se pro-
duzca azufre liberado en la forma de vapor, continuán-
dose el tratamiento hasta que el sulfuro de hierro se
convierta en cloruro ferroso, después de lo cual se
hace la cloruración de ese cloruro ferroso en cloru-
ro férrico, mediante cloro, con una temperatura su-
ficiente para la obtención o producción del mencio-
nado cloruro férrico en la forma de vapor.

4º - En la beneficiación de los mine-
rales sulfurados que contengan hierro, el procedi-
miento que comprende el tratar una carga granular de
ese mineral sulfurado, con vapores de cloruro de azu-



fre, a la temperatura suficiente para que se produzca azufre liberado en la forma de vapor, continuando el tratamiento hasta que el sulfuro de hierro se convierte en cloruro ferroso, después de lo cual se procede a la cloruración del cloruro ferroso para su conversión en cloruro férrico, mediante cloro, con una temperatura suficiente para lograr que el cloruro férrico se forme a modo de vapor; el quemar esos vapores de cloruro férrico con aire seco, para obtener cloro diluido; el pasar dos terceras partes de dicho cloro diluido poniéndolo en contacto con azufre caliente a fin de que se forme el cloruro de azufre que se emplea en la primer etapa; y el pasar el tercio restante del cloro diluido en contacto con cloruro ferroso, para que se produzca el mencionado cloruro férrico.



5º - En la beneficiación de los minerales sulfurados que contengan hierro, el procedimiento que comprende la cloruración del mineral con cloruro de azufre a fin de convertir el hierro en cloruro ferroso sin cloruro férrico, y la continuación de la expresada cloruración a fin de convertir el cloruro ferroso en cloruro férrico.

6º - En la cloruración de los minerales sulfurados, el procedimiento de hacer una carga granular permeable o que de paso a esos vapores, que comprende el reducir el mineral sulfurado a una forma granular, y el dividir el producto triturado en diversos grados de gránulos de un tamaño uniforme, utilizándose para la carga los gránulos de un tamaño igual.

7º - En la obtención o recuperación de

azufré de los minerales sulfurados que contengan hierro, el procedimiento que comprende el tratar ese mineral con vapores de cloruro de azufre que contengan un gas diluyente inerte, con una temperatura inferior a la del punto de ebullición del azufre, pero suficiente para clorurar el hierro y producir vapor de azufre esencialmente exento de hierro y de cloruros.

8º - Un procedimiento cíclico para la conversión del sulfuro de hierro en azufre elemental y óxido de hierro, mediante oxígeno y cloro, que comprende el tratar primero una carga de sulfuro de hierro con cloruro de azufre, a fin de que se forme cloruro ferroso y azufre elemental, convirtiéndose luego ese cloruro ferroso en cloruro férrico, por medio de cloro elemental, después de lo cual se trata el citado cloruro férrico con oxígeno para que se forme óxido de hierro y se libere el cloro elemental, haciendo que circule cíclicamente el expresado cloro elemental liberado, para que se forme el cloruro de azufre y el cloro elemental empleado en la conversión citada de dos etapas del sulfuro de hierro en cloruro férrico.

9º - En un procedimiento cíclico para la cloruración, las etapas que comprenden el dividir una corriente de cloro obtenido o recuperado y que contenga gas inerte, en un curso mayor y otro menor. el fijar el cloro del curso mayor a modo de un cloruro sólido, separándose así el cloro de ese curso mayor del gas inerte que le acompañaba; el combinar el cloro del curso menor con una parte o con la totalidad del mencionado cloruro sólido, a fin de producir un cloro vaporizado mezclado con gas inerte, de



67
21

ese curso menor; y el quemar el expresado cloruro gaseoso para que se forme un compuesto no gaseoso de su metal y cloro gaseoso.

10º - Un procedimiento cíclico para la cloruración, en el que los gases clorurados recuperados u obtenidos y que contienen gases inertes, se dividen en dos cursos o corrientes; separándose el agente clorurador del primer curso o corriente del gas inerte, por conversión en una forma no gaseosa, después de lo cual el agente clorurador en forma no gaseosa vuelve al ciclo.

11º - El método de evitar la acumulación de gas inerte en un procedimiento de cloruración cíclica, que comprende el separar el agente clorurador de una corriente o curso parcial, por conversión del agente clorurador de ese curso parcial, en una forma no gaseosa, tras lo cual la expresada materia no gaseosa vuelve al ciclo.

12º - En la beneficiación de los minerales de hierro para recuperar u obtener de ellos óxido de hierro puro, con ayuda de cloro que circule cíclicamente, el procedimiento que comprende el quemar vapores diluidos de cloruro férrico, con aire, para producir óxido de hierro y un curso o corriente de cloro diluido; el dividir ese curso en unos subcursos mayor y menor. el fijar el cloro del subcurso mayor, en la forma de cloruro ferroso; por la acción del hierro de un mineral de hierro, sacando del sistema gases diluyentes; el continuar la cloruración del cloruro ferroso en vapores de cloruro férrico por el subcurso menor; y el suministrar la mezcla resultante de vapores y nitrógeno, al aparato quemador, a fin de que



se produzca en él el curso o corriente de cloro di-
luido a que ya se ha hecho referencia.

13º - Un procedimiento mejorado, esen-
cialmente como el descrito y para el fin especificado.

14º - Mejoras en la cloruración de mi-
nerales sulfurados y similares.

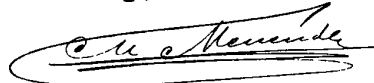
Tal y como se ha descrito en la Me-
moria que antecede, representado en los dibujos que
se acompañan y con los fines que se han especifi-
cado.

Esta Memoria consta de veinticinco
hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 22 de mayo de 1928.

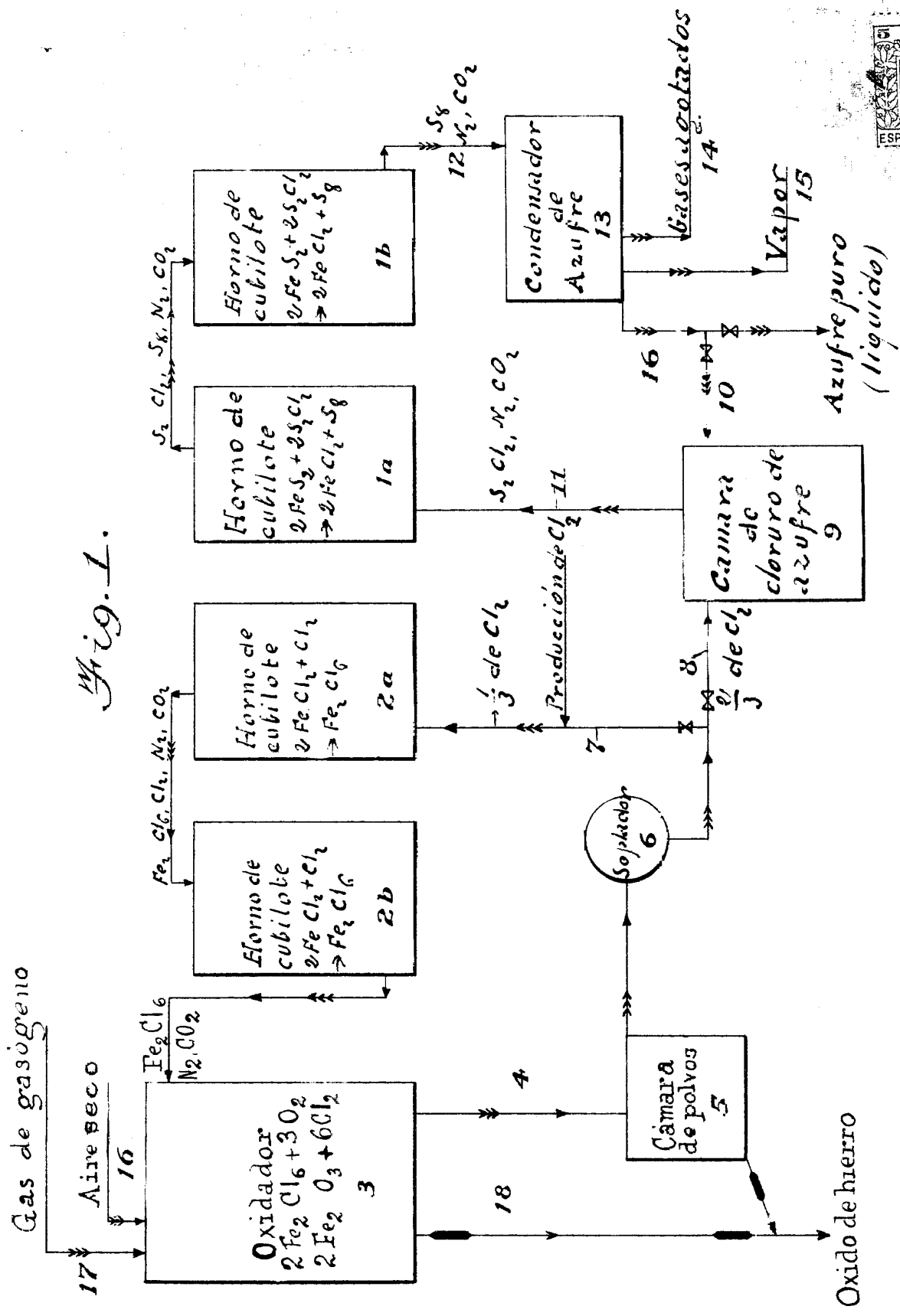
F. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



107772

(2)



P.A.

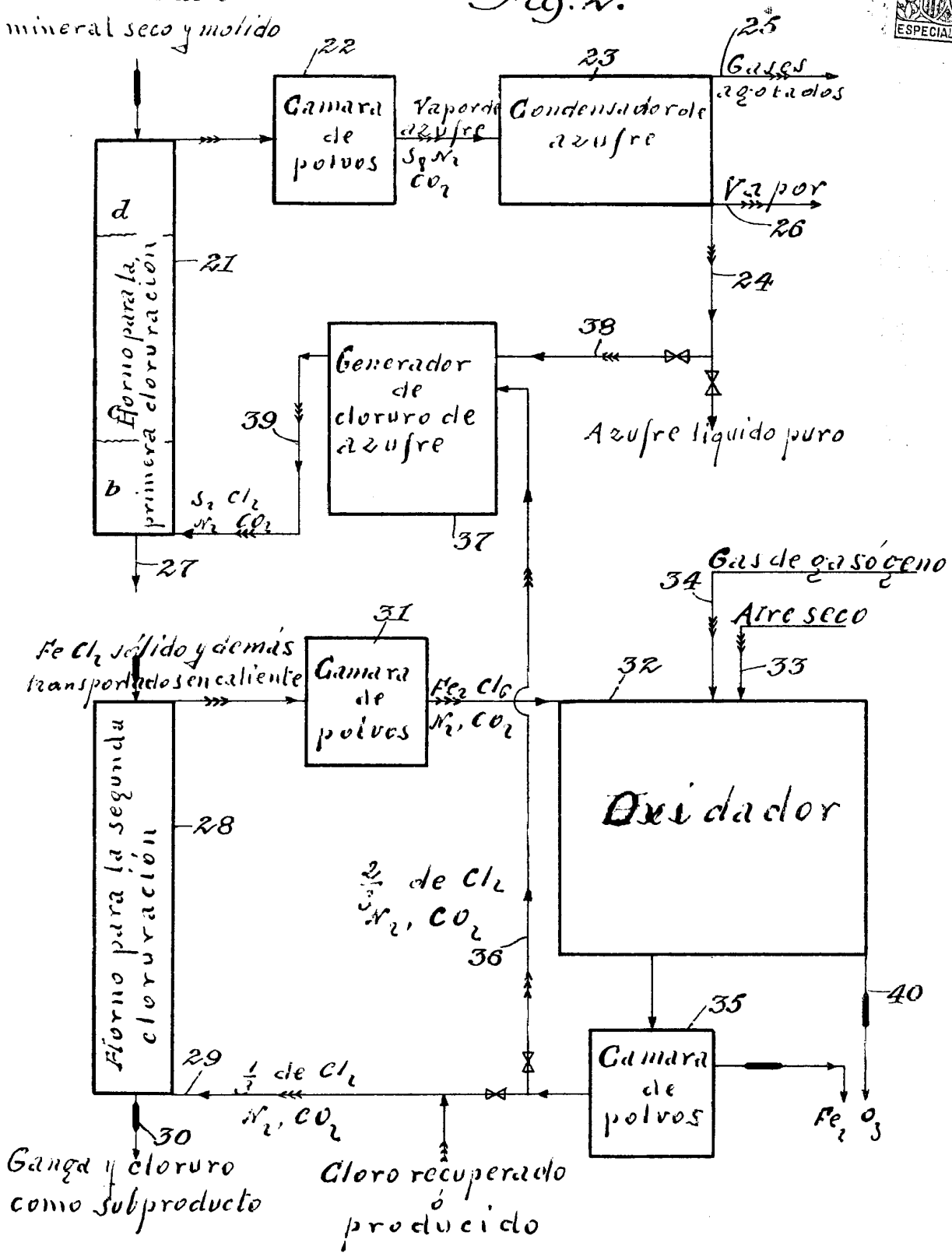
20.5.1935

107772



Concentrado mineral seco y molido

Fig. 2.



P. A.

[Handwritten signature]