



MAYO 1930

C/L.

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de invención por veinte años, por "Mejoras en procedimientos para tratar minerales" a favor de la razón social SULPHIDE CORPORATION, residente en Wilmington, Delaware 7 W. 10 th Street (Estados Unidos de America del Norte).;



- 1 El presente invento se refiere a mejoras en procedimientos para tratar minerales que contengan hierro y de ordinario otros cuerpos como por ejemplo niquel, cobalto, cobre, cinc, plomo, metales preciosos, cromita etc. El invento se refiere principalmente al tratamiento de minerales oxidados y sulfurados y cuando se tra-
- 2 tan los últimos, se recupera azufre como uno de los cuerpos.

En su aspecto más amplio el invento comprende el tratamiento de minerales de los tipos indicados para la recuperación en los mismos del hierro como óxido libre de ganga y bien libre de cualesquiera trazas, sin importancia comercial, de otros metales, o mez-

3 clado con óxidos de ciertos metales seleccionados de los presentes originariamente en el mineral, por ejemplo niquel y/o cobalto.

El invento también se refiere a la recuperación en forma



31 MAYO 1930.

de anhídrido concentrado de los cloruros de metales pesados, como por ejemplo cobre, cinc y plomo, y si se quiere níquel y cobalto, cuando existen, y a la recuperación por separado de estos y también a la recuperación en forma de anhídrido si se quiere, de los cloruros de metaloides como arsénico y antimonio y el cloruro de bismuto. Cuando se tratan minerales que contienen azufre es conveniente en el proceso recuperar azufre en forma elemental y prácticamente libre de cloruros de metales pesados.

El invento se refiere también a la recuperación cíclica y al empleo ulterior de cloro en varias formas activas, y también se caracteriza por el hecho de que la reacción de cloración se controla de manera que convierta el hierro presente en el mineral, en cloruro ferroso, y la temperatura a la que debe efectuarse la cloración del mineral y el grado de dilución de los gases clorantes se controla de manera que esencialmente todos los cloruros de los metales pesados además del hierro que se clora en las condiciones de operación y todo o esencialmente una parte del hierro como cloruro ferroso, se separan de la ganga como vapores. Los vapores de cloruro ferroso y cloruros similares (por ejemplo cloruros de cobre, cinc, plomo, cobalto, níquel etc.) así producidos se llevan entonces al estado sólido y se separan de los vapores de azufre, si existe, y de los gases inertes. El hierro presente como cloruro ferroso en la mezcla de cloruros sólidos así obtenidos se oxida entonces, bien directamente o después de convertirse en cloruro férrico, con formación de un gas clorante y sin la oxidación de otros cloruros, haciéndose volver en ciclo a los ^{gases/}clorantes a la zona de cloración para el tratamiento del mineral adicional.

Una de las principales ventajas del invento es que por su empleo los cloruros formados pueden separarse inmediata o rápidamente de las superficies del mineral que se ha de clorar de manera que las superficies del mineral no se mantengan fuera de contacto con los gases reaccionantes bien por cloruros sólidos o fundidos.



10 Por esto, el estado de subdivisión del mineral tratado es de poca
11 importancia relativamente. También, puesto que el proceso permite
evitar la existencia en la fase de cloración, de cantidades aprecia-
bles de cloruros fundidos, la cloración de minerales puede efectuar-
se por encima de la temperatura de fusión de cloruros mezclados
formados sin que se requiera el empleo de aparatos costosos y engo-
rrosos como los que se requieren de ordinario para el manejo de
cloruros fundidos.

12 Este invento puede practicarse de varias formas que depen-
den del mineral particular a tratar y de los resultados particula-
res entre los posibles, de los que se deseen obtener. A continua-
ción se describen cinco formas de ejecución del invento y en unión
con la descripción se hace referencia a los adjuntos dibujos, en
los que:

13 La fig. 1 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una
forma del proceso aplicado al tratamiento de minerales oxidados;

La fig. 2 es un diagrama que ilustra esquemáticamente otra
forma del proceso aplicado al tratamiento de minerales oxidados;

14 La fig. 3 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una
forma de ejecución del proceso aplicado al tratamiento de minera-
les sulfurados;

La fig. 4 es un cuadro que ilustra esquemáticamente otra
forma del proceso aplicado al tratamiento de minerales sulfurados;

La fig. 5 es otro cuadro que ilustra esquemáticamente otra
forma del proceso aplicado al tratamiento de minerales sulfurados.

15 Proceso aplicado a minerales de óxido de hierro.

El proceso puede aplicarse ventajosamente a minerales de
óxido de hierro, como por ejemplo a los de la costa norte de Cuba,
que en su estado seco perfecto (esto es, esencialmente libres de
agua bien agregada o combinada) pueda contener 50 % de hierro metá-
16 rico presente como Fe_2O_3 , alrededor de 1 % de níquel y cobalto com-
binado como sus óxidos, 1.5 % a 2.5 % de cromo como Cr_2O_3 trazas



de azufre, fósforo etc. y la ganga que contiene mucho óxido de aluminio.

17 Cuando se ha de tratar un mineral de esta clase se lleva primero al estado seco perfecto antes indicado por ejemplo calentando en un secador 7, a 800 a 1000°C y después tratado en un aparato adecuado 8 para reducir el hierro, níquel y cobalto al estado metálico utilizando gases reductores como por ejemplo CO; en otras palabras, el mineral se seca y reduce o metaliza del modo conocido 18 sin reducir sin embargo el cromo o la alúmina. Alternativamente el mineral seco puede mezclarse con carbón en cantidad suficiente para combinarlo con el oxígeno del hierro, níquel o cobalto o un gas reductor como por ejemplo monóxido de carbono libre de hidrógeno (por ejemplo un gas de gasógeno), puede mezclarse con los gases clorantes. Este procedimiento no se recomienda a menos que se 19 desee recuperar el cromo como cloruro.

El mineral se pasa después, con preferencia cuando todavía está caliente, por la línea 9 desde la operación reductora descrita y/o la de secado al horno de cloración A de la fig. 1. Este horno 20 no puede ser de cualquier clase que permita el contacto íntimo de los gases y sólidos encerrados en él, por ejemplo o bien del tipo de horno rotatorio o del tipo de horno de cuba. En el horno A el hierro, níquel y cobalto del mineral metalizado se cloran bajo tales condiciones que conviertan el hierro en cloruro ferroso y el 21 níquel y cobalto en cloruro y a tal temperatura en las condiciones de obtención que todos estos cloruros se vaporicen esencialmente por completo y salgan del horno.

La ganga del mineral que sale del horno A en 10 lleva con ella óxido de cromo (cromita) que puede recuperarse por los métodos de concentración mecánica. Si existe, es pequeña la formación 22 de cloruro de cromo, a menos que estén presentes durante la cloración agentes reductores que efectuen la reducción del óxido de cromo. La cantidad de cromo convertida en cloruros puede mantenerse tan pequeña que no merezca consideración comercialmente.



MAYO 1930

24 Con un mineral de la composición descrita puede efectuarse la volatilización completa de los cloruros ferroso, de níquel y cobalto utilizando cloro exclusivamente como agente clorante a temperaturas de unos 800°C con gases que comprendan 7 volúmenes de Cl₂ por 93 volúmenes de gases inertes; a temperaturas de unos 825°C con gases que contengan unos 11 volúmenes de Cl₂ por 89 volúmenes de gases inertes; y a temperaturas de unos 850°C con gases que contengan unos 15 volúmenes de cloro y 85 volúmenes de gases inertes.

25 Una función importante de los gases inertes se apreciará fácilmente cuando las temperaturas de operación arriba indicadas se comparen con aquellas que son necesarias en la ausencia de gas inerte. Con el mineral de hierro cubano antes mencionado y cuando se trabaja con cloro esencialmente puro como por ejemplo cloro electrolítico, se requieren temperaturas considerablemente excesivas de 1000°C para efectuar la volatilización completa del hierro como cloruro ferroso. El empleo de temperaturas tan excesivamente elevadas origina muchas dificultades. Una de ellas es que a temperaturas que excedan de 1000°C la cromita empieza a actuar extensivamente sobre el cloro aún en la ausencia de agentes reductores.

27 Se aumentan las dificultades de construcción y funcionamiento de los aparatos y frecuentemente se hace necesario utilizar combustible que no se necesitaría trabajando a temperaturas más bajas. Los vapores de cloruro formados y los gases inertes introducidos en el horno con el agente clorante salen del horno y se conducen

28 con preferencia por el conducto 11 a una cámara de polvo B que se aísla térmicamente para impedir la condensación de cloruros, en la que se precipita el polvo de mineral y de vez en cuando se hace volver al horno A. El empleo de esta cámara de polvo es sin embargo discrecional y puede disponerse a no ser que los cloruros de

29 níquel y cobalto se traten subsiguientemente por un proceso cuya operación se dificulte por la presencia de pequeñas cantidades de



MAYO 1930

ganga y polvo de mineral.

Los vapores de cloruro y gases que le acompañan salen de la cámara de polvo cuando se han utilizado o directamente del horno A a través del conducto 12 al condensador de cloruro C en el que los gases y vapores se enfrían sistemáticamente pasando hacia abajo por tubos metálicos guarnecidos de raederas internas que funcionan continuamente. De este modo se hace a los cloruros condensarse ampliamente en las superficies frías en vez de hacerlo como humo impalpable como en el caso de que los gases y vapores se enfrían simplemente pasando por grandes cámaras con paredes frías. Empleando dicho condensador la cantidad de humo producida es pequeña y puede recuperarse si se quiere haciendo pasar el flujo gaseoso del condensador de cloruro C por un conducto 13 a un captador de humo D que puede componerse de un saco con bolsas de amianto o puede ser un precipitador eléctrico. Tanto el C como el D se mantienen de ordinario a temperaturas por encima del punto de rocío de otras sustancias condensables presentes en la corriente gaseosa; aunque donde la cantidad de azufre u otros metaloides presentes es pequeña la temperatura puede hacerse que descienda por debajo del grado indicado.

El flujo gaseoso que abandona D puede dividirse en 14 en dos partes, una parte, proporcionada de manera que contenga la cantidad de gas inerte requerida para volverla al ciclo con el agente clorante, se dirige por la línea 15 a un colector E y desde éste por la línea 16 al horno A, dirigiéndose la otra porción por la línea 17 a un colector F. El colector E sirve para separar y condensar los cloruros de metaloides y con preferencia consta de un filtro de carbón adsorbente u otra sustancia adsorbente. Por lo menos deben disponerse dos de estos colectores de manera que uno pueda ponerse fuera de circuito de vez en cuando para la regeneración por caldeo para expulsar los cloruros adsorbidos. Los cloruros así separados del filtro no estando asociados más tiempo con grandes volúmenes de gas inerte pueden recuperarse después por



MAYO 1930

36 condensación. El empleo del colector E se aconseja donde existen cantidades considerables de metaloides en el mineral y especialmente cuando la carga de los gases que van a E es grande comparada con la carga que va a F.

37 El colector F puede ser un absorbedor de la misma naturaleza que E o ser simplemente un lavador de gases en el que los cloruros de metaloides se reúnan utilizando una lluvia de agua u otro líquido. Donde la cantidad de dichos cloruros es pequeña o no es de gran valor puede suprimirse F.

38 Los cloruros sólidos reunidos en C y D se pasan con preferencia calientes pero en todo caso con exclusión cuidadosa de humedad, por la línea 18 al horno G. El horno G puede ser un horno rotatorio con preferencia provisto de una capa de acero al cromo y estará provisto de un aislamiento pesado, del calor. Si el material se suministra a este horno en estado suficientemente precalentado y si se prevé un aislamiento adecuado del calor no se necesita la aplicación de calor adicional. Si no existen estas condiciones se suministrará calor adicional en cantidad suficiente para mantener la temperatura dentro del horno G por encima de la temperatura de vaporización de cloruro férrico en presencia de la cantidad de gases inertes y otros presentes en el horno. Para este fin puede utilizarse un baño de aire u otro fluido o un baño líquido que de por resultado la uniformidad de aplicación y distribución del calor.

41 Según la forma de ejecución del invento representada en la fig. 1, una corriente de cloro, derivada de la última operación que se describirá, en mezcla con gases inertes, nitrógeno y de ordinario pequeñas cantidades de bioxido de carbono se pasa al horno G por la línea 19 y se la hace correr por ésta en contacto con los cloruros sólidos suministrados al horno.

42 Como antes se ha indicado la temperatura mínima de operación que se ha de mantener en el horno G estará en o por encima de la temperatura de vaporización del cloruro férrico en los ga-



MAYO 1930

ses de la composición en cuestión. Por otro lado la temperatura no se permitirá que se eleve hasta el punto en que se vaporicen cualesquiera cantidades esenciales de cloruros de níquel y cobalto y se saquen del sistema con el cloruro férrico. Expresándose en los grados de temperatura parece cierto que la temperatura de G no deberá estar nunca por debajo de 280° y mejor aún no por bajo de 300°C y el límite superior no deberá exceder de 400° y con preferencia no deberá exceder de 350°C. Aunque estas temperaturas son válidas para el ejemplo propuesto se deberán controlar por la observación de los productos del horno. Si la temperatura en el horno es demasiado baja el cloruro férrico sólido se encontrará mezclado con los cloruros de níquel y cobalto existentes en el horno. Si los gases existentes contienen cantidades apreciables comercialmente de vapores de cloruros de níquel o cobalto entonces la temperatura de G es demasiado elevada.

Los gases existentes desde G se llevan, con preferencia sin refrigeración apreciable por 20 al oxidador H en el que el cloruro férrico se quema con el oxígeno del aire y con preferencia con la ayuda de algún monóxido de carbono (un gas de gasógeno libre de hidrógeno) al óxido férrico y cloro como se ha descrito en la patente española núm. 113646.

Si se quiere los gases pueden pasarse por una cámara de polvo en su trayecto al oxidador.

Trabajando de este modo sale del oxidador en 21 óxido férrico en un estado cristalino bruto preparado para utilizarse en altos hornos. El cloro, junto con gases inertes que salen del oxidador se divide en una corriente menor que va por 19 al horno G, y una corriente mayor que va por la línea 22 al horno A. En vez de dirigir todos los vapores de cloruro férrico y gases inertes que salen del horno G al oxidador H, una parte puede conducirse directamente al horno A por la línea 23.

En la fig. 2 se representa otra modificación del proceso que puede aplicarse ventajosamente a los minerales cubanos descri-



1930

tos y a minerales oxidados similares de hierro en particular cuando la separación que se desea efectuar es la del hierro, níquel y cobalto por un lado de la ganga y por otro del cromo. Esta modificación del proceso puede también utilizarse sin embargo para efectuar la separación completa del hierro de los otros cuerpos como en la fig. 1, siendo la única diferencia que el óxido de hierro se obtiene de ordinario en forma de polvo finamente dividido y que el níquel y el cobalto se recuperan disolviendo sus cloruros del óxido de hierro.

51 En esta modificación del proceso A, B, C, D, E y F funcionan de la misma manera que en la fig. 1. Cuando se desea producir óxido de hierro finamente dividido con recuperación de níquel y cobalto como cloruros en disolución el horno G puede ser un horno rotatorio como se indica antes con referencia a la fig. 1. La temperatura en él debe sin embargo, controlarse cuidadosamente. El límite más bajo es el mismo que antes; el límite superior de la temperatura es aquel al que las cantidades de níquel y, o cobalto poco deseables comercialmente aparecen como óxido con el óxido de hierro. El proceso se efectúa de ordinario entre 280 y 325° o 350°C; a

52 400°C existe una oxidación apreciable de cloruro de níquel. Los cloruros condensados desde C y D se pasan a G y los gases que salen de G pasan por la línea 24 al horno A. Se hace pasar aire precalentado a G por 25 y se le hace pasar por él en contracorriente a los cloruros. Se ha descubierto ser conveniente suministrar el

53 cloro producido con este aire puesto que haciéndolo así se permite un grado de temperatura algo más amplio. Esto es conveniente en particular cuando existe cobalto. El aire puede precalentarse indirectamente o quemando en él bien antes o después de entrar en G, un combustible adecuado, con preferencia monóxido de carbono o

54 un gas de gasógeno libre de hidrógeno. Allí sale desde C en 26 óxido férrico dividido finamente junto con cloruros de níquel y cobalto. Estos cloruros son fácilmente solubles y pueden recuperarse en disolución lixiviando el óxido férrico y después refinán-

55



MAYO 1930

dolo de los modos conocidos.

56 Como antes se ha indicado es algunas veces conveniente expulsar el cobalto, o el cobalto y el níquel directamente con el hierro como óxido. Cuando se requiere ésto el cloro producido no se añade al aire que entra en G sino que en vez de esto pasa directamente al horno A como en 27; el horno G también funciona a temperatura más elevada, -suficientemente elevada de manera que los 57 cloruros de cobalto y níquel se oxiden completamente-. Los óxidos producidos estarán libres de cantidades importantes comercialmente de níquel y cobalto solubles en agua; si están libres de níquel soluble en agua, no se necesita ensayar el cobalto. Aunque el control de temperatura se haga depender de análisis, con minerales 58 que contengan 2 a 4 % de níquel son satisfactorias las temperaturas de 450 a 500°C. Operando en contracorriente se utilizarán las temperaturas más bajas que darán la oxidación completa deseada.

Las temperaturas demasiado elevadas son aptas para originar 59 la volatilización de los cloruros, en particular del cloruro de níquel y el escape del último desde el horno a lo largo de los gases de cloración que marchan hacia A dando por resultado por lo tanto una recirculación innecesaria de materiales y la consiguiente reducción de la capacidad efectiva del equipo. Para impedir esto y permitir el empleo de temperaturas más elevadas es conveniente 60 amenudo invertir la corriente de los gases por G, conduciendo el aire precalentado al mismo extremo con los cloruros y expulsando la corriente de cloruro férrico gaseoso en el mismo extremo que el óxido férrico. Cuando se trabaja así con contracorriente 61 de gases y con un control, adecuado del suministro de aire no parece que deba existir un límite superior de la temperatura que deba utilizarse y trabajando así es preferible substituir por el horno rotatorio una cámara estacionaria de ladrillo dentro de la cual puedan inyectarse los cloruros por mecanismos parecidos a los 62 utilizados en los mecheros de carbón pulverizado. Trabajando de esta forma la oxidación se efectúa convenientemente a temperatu-



63 ras alrededor de 150 a 900°C. A estas temperaturas los óxidos de
hierro y níquel se obtienen juntos en un estado cristalino bruto
preparados para utilizarse inmediatamente en un alto horno. A tem-
peraturas más elevadas pueden recuperarse cantidades de cloruro
progresivamente mayores tales que en vez de cloruro férrico pue-
dan recuperarse a unos 800-900°C esencialmente todo el cloro.

Procedimiento aplicado a los minerales sulfurados.

64 La fig. 3 representa esquemáticamente las diversas fases
del proceso modificado para aplicarlo al tratamiento de minerales
que contengan hierro en combinación con azufre.

Según la fig. 3 el mineral, que puede estar bien finamente
dividido^{o/} en trozos se lleva al horno A. El mineral encuentra una
corriente de gas inerte y agente clorante que puede ser cloro,
65 cloruro de azufre o cloruro férrico o cualquier combinación de
estos los cuales se derivan, o pueden derivarse de las últimas fa-
ses del proceso. Los sulfuros de hierro y otros, del mineral se
hacen reaccionar con la formación de azufre libre y cloruros. La
temperatura del horno se controla de manera que ninguna cantidad
66 importante económicamente de cloruro férrico abandone A con la
ganga y la temperatura y cantidad de gas inerte se controlan con
preferencia de manera que no exista ninguna cantidad esencial de
cloruro ferroso en el horno A en un estado de fusión de la masa,
y de manera que todos los cloruros o esencialmente todos los clo-
67 ruros se volatilicen tan pronto como se formen o de otro modo se
separen inmediatamente de las superficies de las partículas de
mineral.

Los gases y vapores que salen del horno A pasan por los
conductos 11 y 12 por B y C y si se quiere por D del mismo modo
68 que en las figs. 1 y 2 pasando sucesivamente los gases salientes
desde D por encima del punto de rocío del azufre por una serie
de condensadores de azufre I₁ a I₄. Es preferible sin embargo
suprimir el captador de humo D puesto que se ha descubierto que
el residuo de humo puede cogerse muy eficazmente en el primero de



MAYO 1930

69 uno o dos condensadores de azufre, sirviendo el condensador de azu-
fre para hacer al humo viscoso de manera que se deposite facilmen-
te en las paredes desde las que se expulsa por una corriente ulte-
rior de azufre condensado. El azufre sucio junto con tanto azufre
limpio como se quiera, si hay alguno, pasa por la línea 28 al ge-
70 nerador de cloruro de azufre J al que también llega por el conduc-
to 29 una corriente de cloro y nitrógeno derivada de una ulterior
fase de operación. Aquí el azufre se convierte en vapores de clo-
ruro de azufre que avanzan al horno A por el conducto 30. El resi-
duo de cloruros sólidos que reaccumulan el humo en J se separa de
71 vez en cuando y se conduce por la línea 31 a G y allí se trata pa-
ra separar todo cloruro de hierro residual.

El azufre líquido limpio se arrastra fuera de los condensa-
dores I_3 y I_4 para utilizarlo^{o/} venderlo. Los gases salientes de I_4
pueden dividirse en dos corrientes pasando respectivamente por el
72 colector o adsorbedor E y un colector, adsorbedor o lavador F pa-
ra la remoción de los gases inertes desde E que pasan al horno A.

Los cloruros sólidos condensados en C pasan como antes al
horno G por el que pasan en presencia de, y con preferencia en
contracorriente a una corriente de cloro y gas inerte introducida
73 por la línea 19. En G el cloruro ferroso se convierte en cloruro
férico que sale en forma de vapor y va por la línea 32 al oxida-
dor H donde el cloruro férico se oxida del modo conocido para
producir óxido de hierro y una corriente de cloro y gas inerte, cu-
ya corriente se divide en una corriente menor que va a G y una co-
74 rriente mayor que va por la línea 29 al generador de cloruro de
azufre J. Cualquier parte de la corriente de vapor no necesitada
en el generador de cloruro de azufre puede pasar directamente a A
por la línea 33. Cualquier cloruro requerido para evitar pérdidas
puede añadirse a la corriente menor que entra en G como en 34, o
75 puede añadirse como cloro o cloruro de azufre en J. El control de
temperatura en G es el mismo que en el caso de la fig. 1. Esta
forma del proceso puede modificarse haciendo pasar una cantidad



deseada de cloruro férrico dirigida desde G a A por la línea 35 en tal grado que se conduzca bastante cloruro férrico al oxidador H para suministrar el cloro necesario para la operación en G y para la operación en J.

Según otra forma modificada del proceso representado en la fig. 3 la temperatura en A puede limitarse de manera que se volatilicen, hablando en términos comerciales, todos los metales clorantes además del hierro, mientras que se volatiliza solamente una parte del hierro; de ordinario necesariamente de 20 a 30 %. Cuando se hace esto pueden suprimirse si se quiere C y D, condensándose todos los cloruros metálicos pesados volatilizados con azufre en I_1 y I_2 . Estos cloruros, después de separar de ellos el azufre en J pueden llevarse a G para su ulterior tratamiento.

Quando se trabaja así la ganga que sale de A contiene como cloruro ferroso una gran parte del hierro presente en un principio en el mineral. Estos cloruros ferrosos pueden oxidarse hasta óxido de hierro por métodos y con aparatos conocidos, y los gases de cloración producidos podrán volver al ciclo. Por ejemplo esta ganga y cloruro ferroso pueden pasar directamente a G por la línea 36. Trabajando así es preferible suministrar suficiente cloro al generador de cloruro de azufre J no solamente para desplazar el azufre presente en la mezcla de cloruro de metal-azufre llevada a ella, sino también para convertir el cloruro ferroso contenido en cloruro férrico, llevándose el cloruro de azufre y el cloruro férrico así producidos al horno A, por lo que los cloruros metálicos no ferrosos se llevan al estado de separación y refinamiento por procedimientos conocidos. Cuando el proceso se ha efectuado así los sólidos que salen de G constarán esencialmente de óxido de hierro y ganga.

Se hace notar que la forma del procedimiento esquematizado en la fig. 3 y anteriormente descrito, produce óxido de hierro en forma cristalina bruta y que los cloruros de los metales no ferrosos presentes se producen en forma anhidra. Cuando no es importan-



MAYO 1930

te recuperar el óxido de hierro en la forma cristalina bruta y/o cuando no existen ventajas al obtener los cloruros de cobre etc. en forma anhidra, las modificaciones del proceso esquematizado en las figs. 4 y 5 podrán entonces aplicarse ventajosamente.

83 Los diversos elementos de los aparatos requeridos para efectuar las modificaciones indicadas en las figs. 4 y 5 son los mismos que los antes descritos, exceptuando que según la modificación de la fig. 5 se requiere un segundo horno G.

84 La elección entre las dos modificaciones depende de varios factores económicos requiriendo la modificación representada en la fig. 5 el lixiviado de cantidades relativamente pequeñas de óxido férrico para la recuperación de los cloruros de otros metales.

85 Según el proceso indicado en la fig. 4 la operación de cloración se efectúa en A con completa volatilización del cloruro de hierro y otros cloruros metálicos todos los cuales se pasan a G y allí se oxidan por el oxígeno del aire o un agente oxidante equivalente, a temperaturas controladas de la manera antes explicada por lo que se producen los vapores o gases clorantes que contienen
86 cloruro férrico pero libres de los cloruros de otros metales pesados, pasándose estos vapores o gases por la línea 24 al horno de cloración inicial A. Los sólidos descargados desde G a 26 contienen ganga óxido férrico, y los cloruros de otros metales pesados, cuyos cloruros pueden recuperarse por lixiviado.

87 El proceso de la fig. 5 difiere del de la fig. 4 solamente en que la temperatura en el horno A y la cantidad de gases inertes suministrados a él se controlan de manera que exista prácticamente la volatilización completa de los metales pesados no ferrosos, pero no del hierro; es decir, de manera que la ganga y el cloruro ferroso que salen de A estén libres de cantidades importantes
88 económicamente de otros cloruros metálicos pesados. Para efectuar esto bien la temperatura de A o la cantidad de gas inerte suministrado a A o ambas, serán inferiores con cualquier mineral dado, en



MAYO 1930

el caso de que se trabaje según la modificación de la fig. 4.

89 Cuando se trabaja así la ganga y el cloruro ferroso llevado desde A por la línea 37 se tratan en G con aire para oxidar el cloruro. Los gases de cloración producidos se hacen pasar por 24 a A y la ganga y el óxido férrico resultantes, que contienen solamente trazas de cloruros y que no requieren lixiviado antes de la concreción u otro tratamiento beneficioso, se descargan en 38. Los cloruros condensados se tratan en G_1 estando el óxido férrico sólido producido, libre de ganga y conteniendo en forma soluble, hablando en términos comerciales, todos los demás cloruros metálicos pesados.

91 Es impracticable dar una sola regla fija con relación a la temperatura necesaria y la cantidad de gases inertes que bastará para la volatilización completa del cloruro ferroso y otros, de cualquier mineral, ya que estas cantidades se influyen por cualquier variación en el análisis. En general los efectos de temperatura y de gas inerte son suplementarios entre sí de manera que con las temperaturas más elevadas se necesita menos gas inerte y viceversa.

92 Mientras que en las formas preferidas del proceso se trabaja sin producción de cantidades extensivas de cloruros fundidos, muchos de los beneficios del invento pueden obtenerse cuando se permite la fusión; dicha operación permite también la recuperación de óxido de hierro libre de ganga bien en estado refinado o bruto y bien con o sin óxidos de níquel y cobalto, la recuperación de cloruros de otros metales en forma anhidra, la recuperación de todo el azufre, si existe, libre de cloruros metálicos, y la recuperación de cloruros de metaloides, anhídros.

94 Los minerales sulfurados en general no requieren exactamente tanta dilución de gas inerte como se necesita con los minerales oxidados. La presencia de otros metales como cobre, cinc y plomo, y en particular de metaloides, también ejerce una influencia en la dirección general de decrecimiento de la cantidad de gas

95



MAYO 1930

inerte necesaria.

96 El aparato colector de humo (esto es, D en las figs. 1 - 5 inclusive) es costoso en la adquisición y entretenimiento. Se ha demostrado cómo puede prescindirse de él cuando se tratan minerales que contengan azufre. Cuando no existe azufre en los minerales a tratar puede añadirse en cualquier forma al ciclo, por ejemplo como azufre elemental, como piritas añadidas al mineral a tratar o suministrando el cloro activo en forma de cloruro de azufre. En tal caso el azufre se emplea simplemente como agente colector, vol-
97 viéndose toda la producción total de los condensadores de azufre al ciclo, y añadiéndose solamente suficiente azufre para mantener el suministro necesario al sistema.

98 Otros vapores adecuados libres de agua pueden utilizarse cíclicamente como agentes colectores de humo. Dichos vapores deben ser inertes a las siguientes acciones clorantes y se condensarán fácilmente sin pérdidas considerables en los gases inertes de salida; es decir, cuando se condensan los vapores el líquido resultante poseerá una presión de vapor excesivamente baja a la temperatura del agua refrigerante obtenible. Son adecuados los cloruros de metaloides, y en particular el cloruro de bismuto.
99

Aunque pueden utilizarse cloruro de azufre y cloruro férrico, como agentes para la cloración de los minerales, según el presente procedimiento, es preferible utilizar cloro en forma elemental donde quiera que otros motivos no sobrepasen a las ventajas que puedan derivarse ajustando las condiciones de trabajo de manera que se recupere el cloro para utilizarlo de nuevo en tal forma. Cuando en la operación del proceso, parte del azufre recuperado se contamina con impurezas del cloruro, es económico utilizar dicho azufre formando cloruro de azufre que se ha de utilizar en el pro-
100 ceso como un agente clorante, pero no existe ninguna ventaja particular empleando más cloruro de azufre que el producido necesariamente disponiendo de dicho azufre impuro; por otro lado, el empleo de mayores cantidades no produce un perjuicio especial.
101



MAYO 1930

102 El empleo de cantidades excesivas de cloruro férrico posee inconvenientes que requieren el empleo de mayores cantidades de gases inertes, o temperaturas más elevadas (o ambos), que las de ordinario necesarias.

103 El término "cloruros de metaloides" como se usa anteriormente en la memoria y en la nota correspondiente, no se debe considerar para limitar definitivamente aquella clase de elementos conocidos como metaloides como por ejemplo arsénico y antimonio, sino como incluyendo bismuto y aquellos elementos cuyos cloruros posean una presión de vapor esencial a temperaturas entre 115° y 160° C, dentro de cuya extensión el azufre se condensa como un líquido de 104 mezclas gaseosas producido según el presente invento.

Se comprenderá que pueden efectuarse diversas variaciones en los detalles del procedimiento explicado y en los aparatos empleados para llevar a la práctica el proceso sin separarse del invento que no se limita sino a lo indicado en las siguientes notas.

105 N O T A.-
= = = = =

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

106 1.- Mejoras en procedimientos para tratar minerales, caracterizado porque se tratan en estado seco y a elevadas temperaturas materiales que contengan hierro y otros cuerpos con el empleo en ciclo del cloro, que comprende, el suministro de dicho material a una zona de cloración, la cloración del hierro/ en él en cloruro ^{presente/} ferroso con una mezcla gaseosa de un agente clorante y un gas diluyente inerte, la expulsión de dichos cloruros y otros cuerpos de 107 la relación que impide la reacción con dicho material y la separación de los cloruros metálicos pesados no ferrosos existentes y por lo menos parte de dicho cloruro ferroso de la ganga, por vaporización, el condensado de los cloruros así vaporizados, el trata-



MAYO 1930

108 miento de dicho cloruro ferroso para formar óxido de hierro con
generación simultánea de gases clorantes diluidos y la utiliza-
ción de los gases clorantes diluidos así engendrados para clorar
nuevo material.

2.- Un proceso de cloración en ciclo para tratar en estado
109 seco y a elevadas temperaturas materiales que contengan hierro en
combinación con azufre, y que contengan, si se quiere, otros cuer-
pos, para la recuperación de azufre esencialmente puro y de todo
o esencialmente una parte del hierro como óxido de hierro no mez-
clado con impurezas de ganga, en el que dicho material se trata
110 con una mezcla gaseosa de un agente clorante y un gas diluyente
inerte de manera que el azufre se desplace como tal con la forma-
ción de cloruro ferroso, expulsión de dicho azufre, el cloruro fe-
roso y otros cuerpos, de la relación que impide la reacción con
dicho material y separando dicho azufre, cualquier cloruro metáli-
111 co pesado no ferroso, y por lo menos parte de dicho cloruro ferro-
so, de la ganga, por vaporización, condensando y separando los
cloruros y el azufre así vaporizado, tratando los cloruros para
formar óxido de hierro con o sin oxidación de otros cloruros de
metales pesados mezclados con él y con generación simultánea de
112 gases clorantes diluidos, y utilizando gases clorantes diluidos
así engendrados para clorar nuevo material.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1
o 2, caracterizado porque los materiales que contienen hierro tam-
bién contienen otros metales como níquel, cobalto, cobre, cinc y
113 plomo, cuyas fases comprenden la separación de los cloruros de los
metales antedichos y por lo menos parte del cloruro ferroso, de
la ganga por vaporización, condensación de dichos cloruros, oxidan-
do selectivamente el cloruro ferroso en óxido de hierro y cloruro
férico que más tarde se separa en forma de vapores y separando
114 después los cloruros no ferrosos del óxido de hierro.

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 3,
caracterizado porque el níquel y/o cobalto presentes como cloru-



ros se separan de otros cloruros no ferrosos existentes oxidando a elección dichos cloruros con el cloruro ferroso presente.

115 5.- Un proceso según lo reivindicado en los puntos 1 o 2, en el que los materiales que contiene hierro también contienen otros metales, como por ejemplo níquel, cobalto, cobre, cinc y plomo, caracterizado porque sus fases comprenden la separación por vía seca del hierro y de la ganga de los cloruros de cualquiera de los metales antes mencionados presentes, separando primero dichos cloruros no ferrosos y por lo menos parte de dicho cloruro no ferroso, de la ganga por vaporización, condensación de dichos cloruros y después formación y volatilización del cloruro férrico, dejando a dichos cloruros metálicos no ferrosos esencialmente libres de óxido férrico y/o cloruros de hierro derivados de dicho cloruro ferroso.

118 6.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 2, caracterizado porque la mezcla de vapores de azufre y cloruros metálicos que salen de la zona de cloración se somete a condensación fraccionada para producir una fracción consistente en cloruros ferroso y de otros metales pesados, si existen, en mezcla con una parte de azufre, y otra parte consistente en azufre esencialmente puro seguido del tratamiento de la fracción primero mencionada para separar el azufre como vapores de cloruro de azufre diluido que se emplean para clorar material nuevo, y por tratamiento del cloruro ferroso para producir óxido férrico y cloro diluido, el cual último se usa en la fase de generación de cloruro de azufre.

120 7.- Un proceso según lo reivindicado en los puntos 2 o 6 en el que el cloruro ferroso volatilizado y separado después del azufre se clora después hasta vapores de cloruro férrico que se queman con aire para producir óxido férrico y cloro diluido.

121 8.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 2, caracterizado porque los cloruros metálicos volatilizados y separados después del azufre se someten a oxidación selectiva para convertir el cloruro ferroso en óxido férrico y cloruro férrico



MAYO 1930

con o sin oxidación concurrente de cloruros de níquel y/o cobalto, si existen, utilizándose el cloruro férrico así producido como vapores diluidos para clorar material nuevo.

122 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 8, caracterizado porque parte del gas diluyente inerte se recupera y vuelve al ciclo con los gases clorantes regenerados.

123 10.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 9, caracterizado porque la dilución de los gases clorantes es tal que el cloruro ferroso, y los cloruros de metales pesados no ferrosos presentes, por ejemplo uno o más de los cloruros de níquel, cobalto, cobre y plomo, que se volatilizan completamente a una temperatura que no exceda de unos 850° C.

124 11.- Mejoras en procedimientos para tratar minerales.- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los dibujos que a la misma se acompañan.

Consta esta memoria de veinte páginas foliadas y escritas por una sola de sus caras.

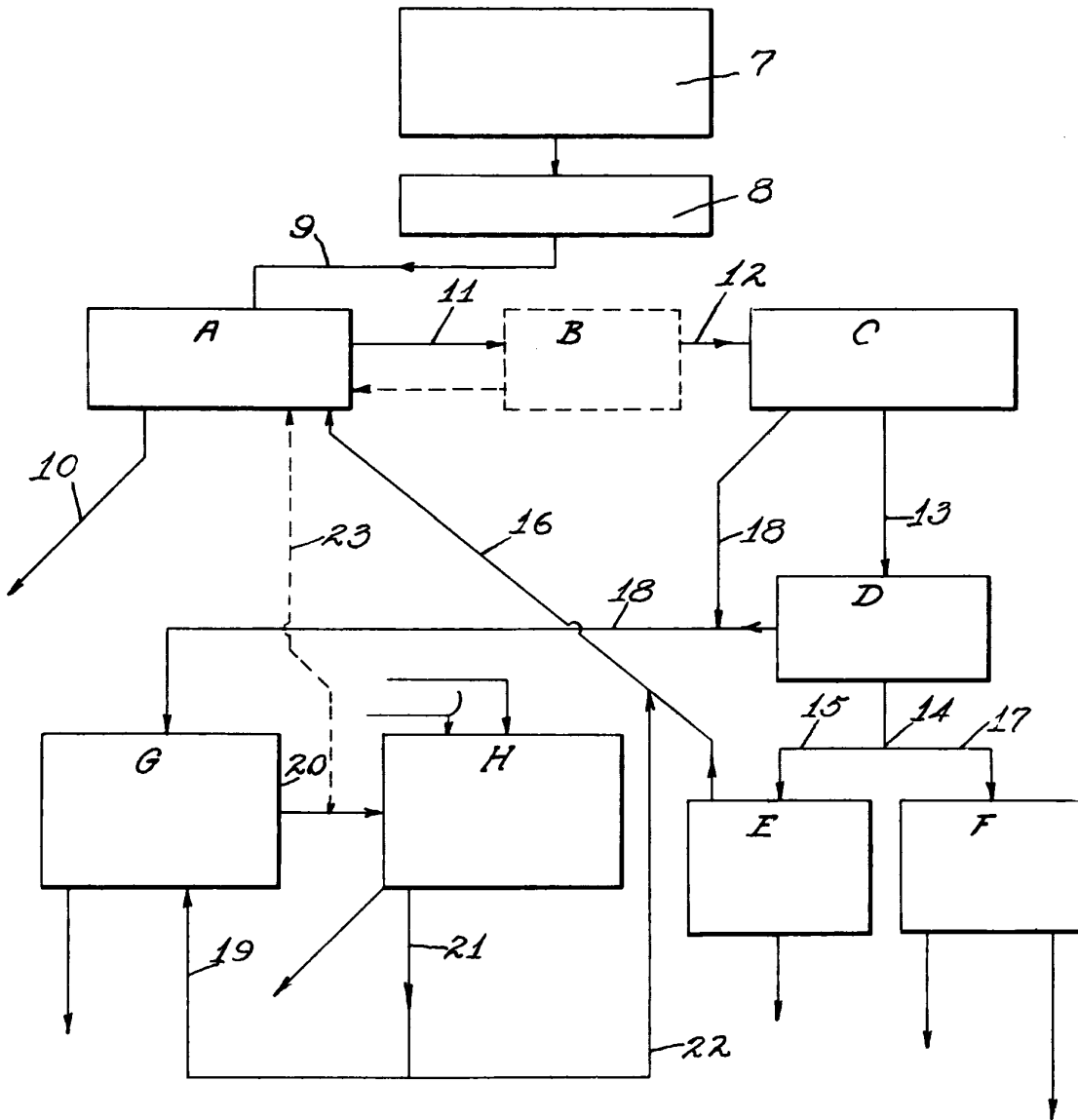
Madrid, á 31 de Mayo de 1930.

Leocadio López y López.-

P.P.=

31 MAYO 1930
ESPECIAL MOVIL

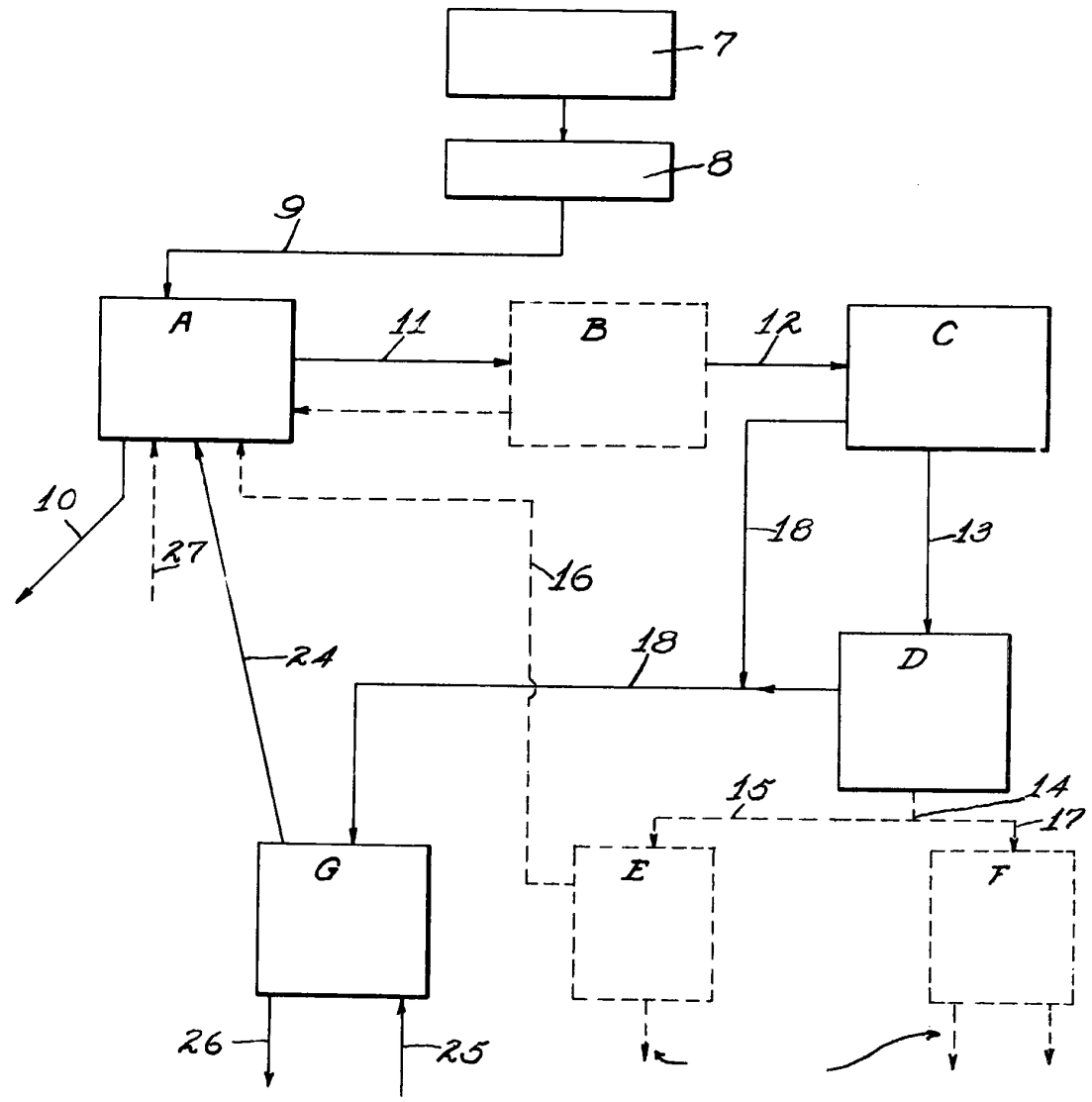
Fig. 1.



ESCALA VARIABLE
LEOPALDIO LOPEZ
[Signature]

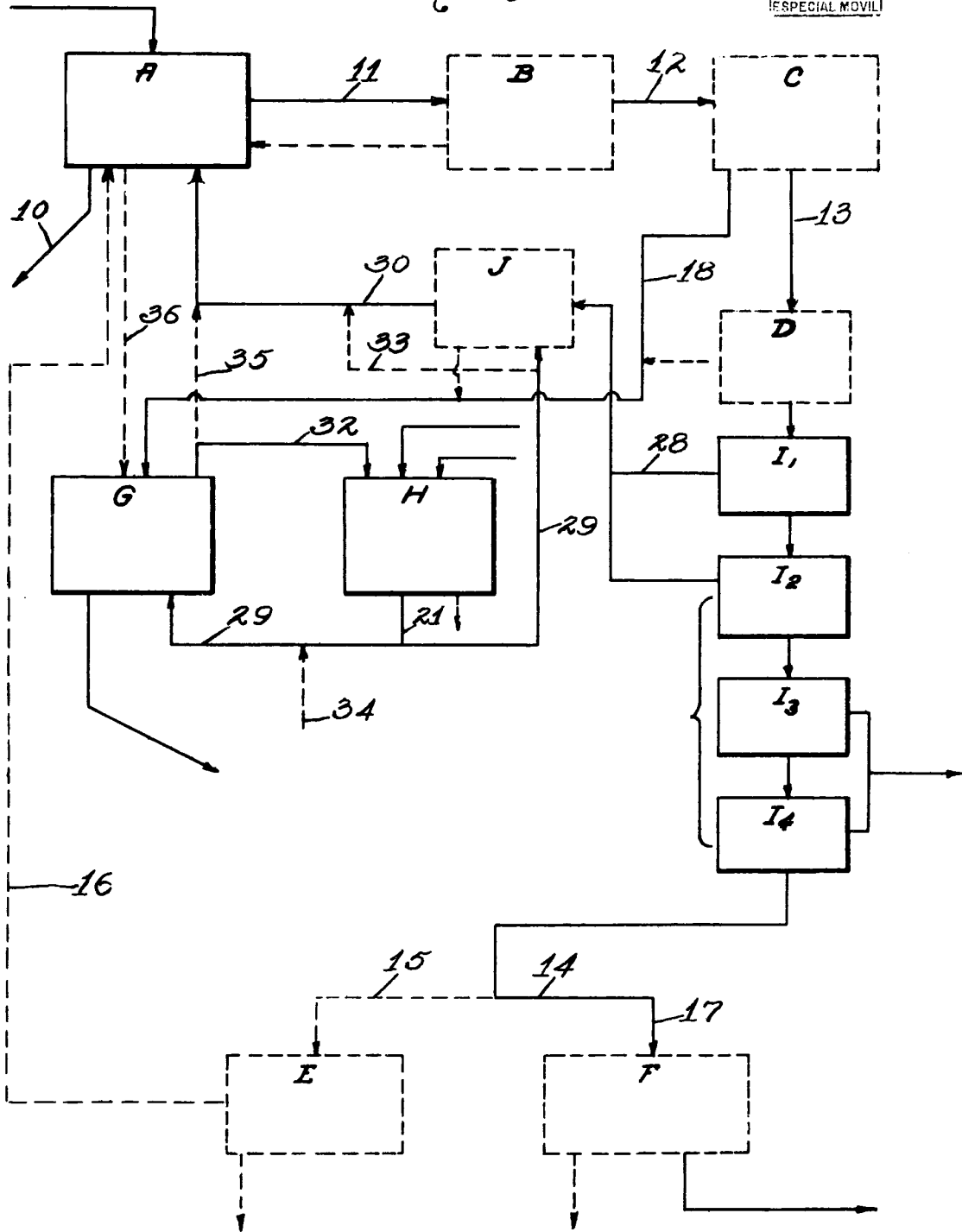
31 MAYO 1930
ESPECIAL MOVIL

Fig. 2.



ESCALA VARIABLE
LEOCADIO LOPEZ
MA *Aranda*

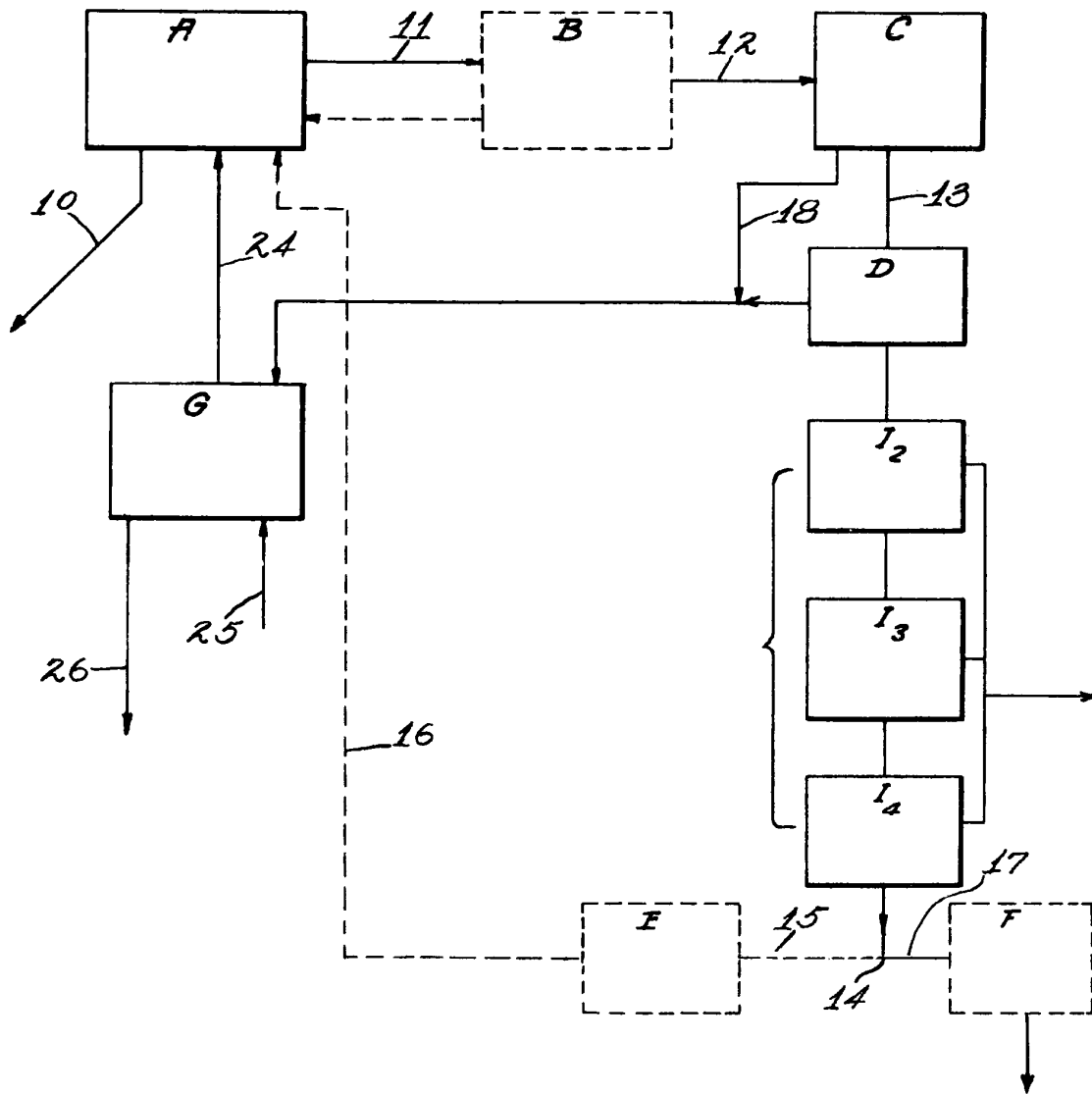
Fig. 3.



ESCALA VARIABLE
LEOCADIO LOPEZ
P. P.

31 MAYO 1930
ESPECIAL MOVIL

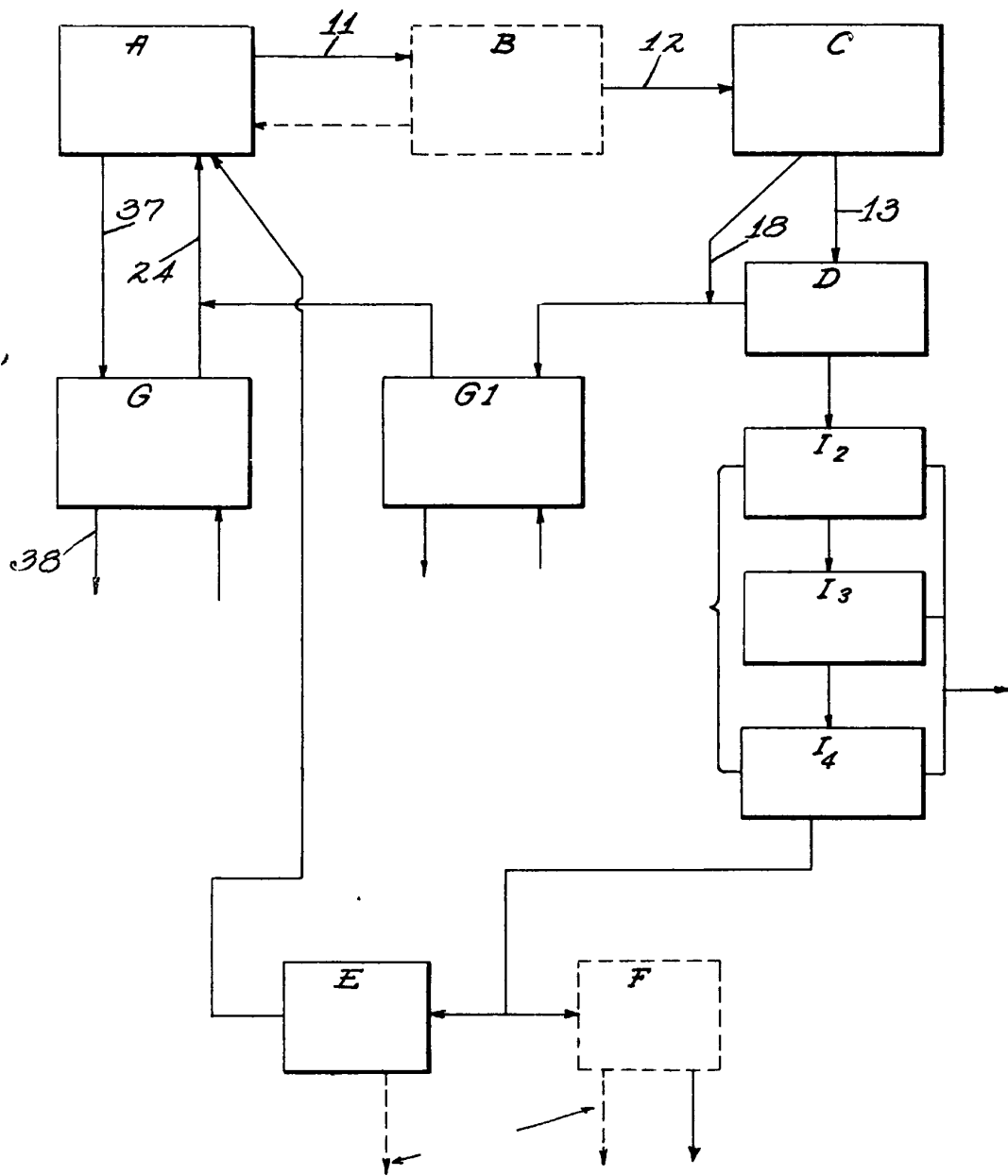
Fig. 4.



ESCALA VARIABLE
LEOCADIO LOPEZ
P.R. *[Signature]*

31 MAYO 1930
ESPECIAL MOVIL

Fig. 5.



ESCALA VARIABLE
LEOCADIO LOPEZ
P. P. *Ermaub*