

P - 11.147.-

5.210/AK/PA - Case IV G.

**20 9928**



7 JUL 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de OSAKEYHTIÖ VUOKSENNISKA AKTIEBOLAG, entidad  
finlandesa, establecida en Imatrankoski, Finlandia, por:

" UN METODO DE CLORURAR Y TOSTAR MINERALES "

-----

Este invento se refiere a un método de clo-  
rurar y tostar minerales tales como mineral de hierro o  
mineral de manganeso para efectuar la separación de cier-  
tos metales como impurezas que están contenidas en el mi-  
neral. De acuerdo con el invento, las impurezas metálicas  
son eliminadas como cloruros volátiles mientras que los



1952

20 9928

otros metales considerados como constituyentes principales del mineral quedan en él.

5 En los procedimientos anteriores de tostación clorurante ha sido costumbre tratar minerales de hierro que contienen plomo, cobre, cinc, cobalto, níquel, etc. en un horno de cuba para efectuar la separación de dichos metales como cloruros que se volatilizan a temperaturas elevadas. El cloro es introducido en el proceso como gas o como sal, por ejemplo, como cloruro de calcio, mientras  
10 que el mineral triturado es cargado en el horno, por ejemplo, en forma granular mezclado con la sustancia que contiene el cloruro.

15 La separación cuantitativa de metales como cloruros desde minerales de hierro requiere la presencia de cierta cantidad de cloro en exceso, en forma de cloro o de cloruro de hidrógeno. La cantidad de cloro en exceso depende de la clase de metal a separar y de la temperatura empleada en el proceso. En general, puede decirse que metales tales como, por ejemplo, Co y Ni requieren una mayor  
20 cantidad de cloro libre en exceso al paso que metales tales como Cu, Zn, Pb son clorurados y pueden separarse con una menor cantidad de cloro en exceso. Además se ha descubierto que se requiere una mayor cantidad de cloro libre a mayor que a menor temperatura. Así pues, especialmente  
25 el cobalto y el níquel presentan dificultades debidas al elevado punto de ebullición de los cloruros de estos metales y sus bajas presiones parciales a temperaturas ordinariamente empleadas.



20 9928

Sin embargo, la antes mencionada cantidad de cloro en exceso necesaria en un horno de cuba para obtener los mejores resultados de cloruración y volatilización, ha causado anteriormente pérdidas de cloro que hacen que el procedimiento sea anti económico.

El presente invento tiene por objeto reducir estas pérdidas devolviendo al ciclo el cloro procedente del horno de cuba en cantidades lo mayores posible al horno de cuba y usar de nuevo los citados gases en el proceso.

Si el mineral de hierro contuviera cantidades francamente grandes de metales distintos del hierro o si el cobalto, o el níquel, o ambos, constituyeran una considerable parte del mismo, la cantidad de cloruro, por ejemplo, de cloruro de calcio, requerida para obtener la necesaria cantidad de cloro en exceso, resultará tan grande que tendrá un efecto perjudicial sobre el proceso del horno de cuba. Efectivamente, las sales cloruradas funden a una temperatura bastante baja, unos 600 - 700° C., y pueden hacer que toda la carga funda conjuntamente. Por esta razón, el cloruro de calcio no debe añadirse al mineral de hierro en cantidades que excedan de aproximadamente 10 - 12% del peso total del mineral. Además de esto, debe considerarse el hecho de que antes de que la mezcla de mineral triturado y sal se caliente a la temperatura de volatilización de los cloruros de cobalto y de níquel, una gran parte del cloro ha sido separada como cloruro de calcio, por lo cual el contenido en cloro de los gases en la zona



20 9928

más caliente del horno a una temperatura entre unos 900 y 1.100° C. es insuficiente para impedir la nueva oxidación de los compuestos de cobalto y de níquel, no siendo volátiles los óxidos de dichos metales.

5 El presente invento se refiere a un método en la tostación clorurante de minerales en un horno de cuba para la separación de metales tales como, por ejemplo, cobre, cinc, níquel, cobalto, etc. de los mismos, que comprende mezclar con ellos una sal que contiene cloro, calentar la mezcla briquetada de mineral y cloruro a una temperatura suficiente para efectuar la cloruración y la volatilización de dichos metales e introducir gas precalentado en el horno de cuba en paso en contra-corriente con dicha mezcla. La nueva característica del método del invento reside en el hecho de que el gas de salida que lleva cloro y cloruro de hidrógeno, procedente del propio proceso, constituye una parte de los gases calientes introducidos en el horno en el paso en contra-corriente.

10

15

Los gases de salida que contienen cloro y cloruro de hidrógeno se hacen pasar ventajosamente a través de un precipitador de Cottrell para la separación de cloruros metálicos volatilizados. En el caso de que los gases de salida contengan As, S, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, los mismos son sometidos a lavado en torres de construcción conocida. La parte de los gases de salida que ha de volver al ciclo al horno de cuba se calienta a una temperatura adecuada para su uso en el proceso. Si el mineral contiene Co, Ni, o ambos, los gases de salida se calientan a una temperatura de 1.100 a

20

25



20 9928

5 1.200° C. El proceso de caldeo puede efectuarse en un recuperador o quemando aceite. Los gases de salida calientes que llevan cloro y cloruro de hidrógeno, a devolver al ciclo al proceso, se introducen luego en la zona más caliente del horno.

10 La parte de los gases de salida no devuelta el ciclo al horno de cuba se emplea en la regeneración de  $\text{CaCl}_2$  que puede luego devolverse al ciclo sustituyendo dicha parte de los gases de salida con aire nuevo que se introduce en el horno de cuba por su fondo. El cloro de los gases de salida introducido en una torre de cal es convertido en HCl quemándolo en  $\text{H}_2$  o haciéndolo reaccionar con  $\text{H}_2\text{O}$  a una temperatura adecuada y absorbiéndolo luego en agua después de lo cual se le deja reaccionar con  $\text{CaO}$  o  $\text{CaCO}_3$ .

15 El gas que lleva cloro y cloruro de hidrógeno devuelto al ciclo al proceso de acuerdo con el invento aumenta la concentración de cloro y de cloruro de hidrógeno en la zona más caliente del horno de reacción en tal medida que se impide la nueva oxidación de los metales e incluso los cloruros metálicos de más difícil volatilización siguen cuantitativamente con los gases de salida fuera del horno de reacción. El producto tostado obtenido en el proceso está libre de impurezas y los metales separados del mineral se obtienen como compuestos lo cual representa valores económicos considerables.

20 De acuerdo con una modificación especial del invento la cantidad de cloro que se separa en forma



20 9928

de cloruros metálicos del sistema de tostación puede disminuirse o liberarse del nuevo uso en la tostación clorurante añadiendo algo de azufre a la mezcla de mineral y cloruro destinada a cargarse en el horno de cuba o añadiendo  $SO_2$  ó  $SO_3$  a los gases de salida. Los óxidos últimamente mencionados reaccionan con los cloruros metálicos contenidos en los gases de salida formando sulfatos mientras se pone en libertad cloro que puede devolverse al ciclo a la operación de tostación. Alternativamente, si se añade azufre será oxidado en el horno de cuba y aspirado como gas en el sistema del gas de salida, en el cual el gas es puesto en contacto con los cloruros metálicos que escapan los cuales reaccionan luego en la forma arriba descrita después de lo cual se recupera el cloro libertado.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un método de clorurar y tostar minerales para efectuar la separación de las impurezas metálicas



20 9928

de los mismos en forma de cloruros volátiles, mientras que el resto de los constituyentes principales del mineral es retenido en él, que comprende cargar una mezcla briquetada de mineral y una sal clorada en una cantidad que produzca un gas de cloruración en exceso con relación al metal que se está clorurando en un horno de cuba, calentar dicha carga a una temperatura entre unos 700° C. y unos 1.250° C. adecuada para cloruración y volatilización introduciendo gas calentado en contracorriente con la carga de mineral, y devolver al ciclo el gas calentado conducido en contracorriente, cuyo gas contiene los gases de salida portadoras de cloro y de cloruro de hidrógeno procedentes del proceso de tostación para su devolución para clorurar y tostar la siguiente carga de mineral que se está tratando, siendo dichos gases de devolución al ciclo enfriados, libertados de cloruros metálicos volátiles y calentados de nuevo.

22.- Un método según se reivindica en el punto 12, en el cual mineral de hierro o mineral de manganeso se clorura para eliminar los cloruros de cobre, cinc, níquel y similares de los mismos mientras se retienen en ellos, el hierro, el manganeso, el titanio y el material de la ganga.

32.- Un método según se reivindica en el punto 12, en el cual los gases de salida portadores de cloro y de cloruro de hidrógeno se filtran en un filtro eléctrico y luego se lavan, después de lo cual una parte del mismo se devuelve al ciclo al horno de reacción.

42.- Un método según se reivindica en el



20 9928

punto 1º, en el cual los gases de salida calentados que llevan cloro y cloruro de hidrógeno se introducen en la zona más caliente del horno de reacción.

5 5º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, en el cual los gases de salida que llevan cloro y cloruro de hidrógeno a devolver al ciclo del proceso se calientan primero.

10 6º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, en el cual una parte de los gases de salida procedentes de la volatilización se hace pasar a través de una solución que contiene calcio para formar cloruro de calcio usado en el briquetado del mineral, sustituyéndose dicha parte de gases de salida con gas que contiene oxígeno nuevo que se introduce en el horno de cuba cerca del fondo del mismo.

15 7º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, en el cual el cloro de los gases de salida se convierte en ácido clorhídrico, después de lo cual el ácido clorhídrico se hace reaccionar con una base de cal para formar cloruro de calcio que sirve para briquetar mineral de partida adicional.

20 8º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, en el cual se oxida azufre en el horno de cuba después de lo cual los óxidos de azufre que escapan en forma de gas a los gases de salida del horno de cuba son puestos en contacto con los cloruros metálicos para reaccionar con ellos para formar sulfatos y cloruro libre el cual se devuelve al ciclo al horno de cuba.



20 9928

5 9º.- Un método según se reivindica en el punto 8º, en el cual gases de óxido de azufre se introducen directamente en el sistema de gas de salida del horno de cuba para reaccionar con los cloruros metálicos que salen del horno de cuba y libertar cloro.

10º.- Un método de clorurar y tostar minerales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

10 La presente Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

7 JUL 1953

P. A.

Alberto de Elcano

Por Fidei