

224028

224098

17 SEP 1951



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de REYMERSHOLMS GAMLA INDUSTRI AKTIEBOLAG., entidad sueca, establecida en Helsingborg, Suecia, por:

" UN METODO DE SEPARAR COBRE, ZINC Y OTROS METALES DE MATERIAL DE OXIDO FERRICO DE GRANO FINO "

=====

En la fabricación de ciertos tipos de acero es importante que las cantidades de cobre y cinc en los minerales de hierro usados no sean más de aproximadamente 0'01% de Cu y 0'1% de Zn, y, generalmente en la



224028

fabricación del acero, se buscan porcentajes de cobre por debajo de aproximadamente el 0'04% en el mineral de hierro. El presente invento se refiere a un método de separar de materiales de grano fino, sustancialmente de óxido férrico, ( $Fe_2O_3$ ), particularmente piritas tostadas, que pueden haber sido enriquecidas por flotación, constituyentes indeseables tales como los metales cobre plomo y cinc y otros metales que están presentes sustancialmente como compuestos con azufre.

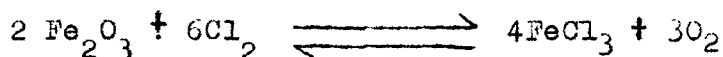
Según el invento, el material se trata a una temperatura de 500° - 1000° C, por ejemplo 600°-800° C, a menudo con preferencia hasta alrededor de 900° C, con cloro en la forma de gas de cloro gaseoso diluido, preferentemente con aire o un gas no reductor a una concentración tan baja, por ejemplo 1-10% por volumen, que los citados metales de cobre, plomo, cinc y otros metales se convierten en cloruros y se separan junto con azufre como sustancias volátiles mientras que los óxidos de hierro presentes en el material permanecen sustancialmente inafectados.

La materia prima de grano fino, que puede, por ejemplo, consistir en piritas tostadas que tengan un contenido de azufre de entre 1 y 2% y que tienen contenidos de cobre y cinc de aproximadamente 0'2% y 0'4%-0'6%, respectivamente, son primeramente sometidas a un tratamiento de cloración con cloro gaseoso diluido. En este procedimiento se usa gas de cloro de baja



224028

concentración (1-10% Cl<sub>2</sub> por volumen) en mezcla con aire u otro gas no reductor (por ejemplo dióxido de carbono o nitrógeno) en tales condiciones, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 700° C, que los metales de cobre, plomo y cinc, que reaccionan fácilmente con cloro y pueden considerarse como que están presentes principalmente en la forma de sulfuros se transforman prácticamente cuantitativamente en cloruros y se separan como sustancias volátiles, mientras que por otra parte el óxido de hierro no es notablemente atacado. Durante el procedimiento el contenido de azufre desciende simultáneamente a valores muy bajos puesto que el Fe<sup>S</sup> también presente reacciona con cloro. Es solamente a temperaturas de 800° -1000° C y bajo la influencia del gas de cloro de concentraciones altas que puede tener lugar la clorinación del óxido de hierro según la reacción reversible.



Cuando se usa gas de cloro concentrado el procedimiento prosigue rápidamente a 900°-1000° C en la dirección de la flecha superior. Por otra parte cuando se usan las concentraciones bajas de cloro según el presente invento no hay riesgo de que tenga lugar esta reacción.

En ensayos llevados a cabo sistemáticamente con gas de cloro diluido el porcentaje de Cl<sub>2</sub> en la mezcla de gas usado ha sido disminuido a un 1% con un buen resultado. En muchos casos porcentajes de cloro de 2%-3% han demostrado ser suficientes para prácticamente



224028

la separación total de cobre y cinc a una temperatura de aproximadamente 700° C.

Como ejemplo puede mencionarse el tratamiento de piritas tostadas de la siguiente composición:

5 Fe 64'35%, Cu 0'16%, Zn 0'37%, S 1'32%

Después del tratamiento con Cl<sub>2</sub> en mezcla con CO<sub>2</sub> a 700°C (sin agitar el material) se obtuvo el siguiente resultado después de dos horas:

10 a/ con 5-10% de Cl<sub>2</sub> en el gas:

0'004% de Cu, 0'01% de Zn e indicios de S;

b/ con 3% de Cl<sub>2</sub> en el gas

0'008% de Cu, 0'02% de Zn, indicios de S.

15 Con agitación intermitente (6-8 veces durante 1-2 horas) en ensayos similares se encontraron los siguientes resultados en el material tratado:

c/ con 1% Cl<sub>2</sub> en el gas:

0'00% Cu

20 d/ con 0'5% Cl<sub>2</sub> en el gas

0'02% Cu

Mediante el contacto íntimo entre el gas de cloro y el material de óxido férrico mantenido



224028

en movimiento, el tiempo de reacción en un procedimiento comercial puede reducirse considerablemente, como se ha demostrado en ensayos con un horno giratorio dotado internamente de entre paños en la dirección longitudinal, por medio de los cuales el material se elevó y dejó caer libremente durante el paso a través del mismo del gas que contenía el cloro.

En comparación con los resultados anteriores, ensayos con adiciones de cloruros metálicos, tales como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$  en lugar de cloro, que fueron tostados juntos con el material de óxido de hierro en una corriente de aire a  $900^\circ - 1100^\circ \text{C}$ , no han dado porcentajes de  $\text{Cu}$  y  $\text{Zn}$  inferiores a aproximadamente  $0.05\%$  y  $0.1\%$  respectivamente.

Para el tratamiento adicional del producto afinado, por ejemplo, sinterización de píldoras, se desea algunas veces que el hierro esté presente, por lo menos en cantidad sustancial, en la forma de magnetita ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ha sido por lo tanto práctica común someter, por ejemplo, concentrados de hematita a un tratamiento de reducción, es decir una tostación denominada magnetizante (reductora). Podría también hacerse esto en el presente caso pero, naturalmente, sería más práctico llevar a cabo la reducción simultáneamente con la cloración. Esto significaría, sin embargo, que tendrían lugar dos reacciones en competición y que podrían esperarse dificultades de principio.

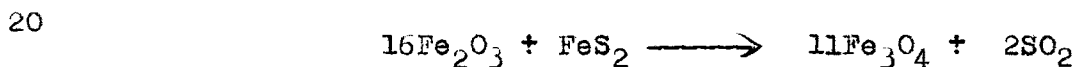


224028

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora, que, dentro de ciertos límites, es posible en relación con la tostación con cloración según el presente invento obtener una reducción a pesar de la presencia de cloro.

5 Según una realización especial del invento el material bajo tratamiento con cloro se somete a una reducción moderada de modo que  $Fe_2O_3$  se reducirá a  $Fe_3O_4$  magnético. Como agente reductor se usa con preferencia sulfuro de hierro, por ejemplo  $FeS_2$ , al menos cuando se afina pirita tostada, pero también pueden usarse gases débilmente reductores, tales como una mezcla débilmente reductora de CO y  $CO_2$ .

10 Cuando una mezcla de  $Fe_2O_3$ -  $FeS_2$ , que contiene alrededor de 2.5% S, calculado sobre la cantidad de  $Fe_2O_3$ , se calienta aproximadamente a 900° C. sin admisión de aire, por ejemplo, en una atmósfera indiferente, que consiste en  $CO_2$ , o  $SO_2$  formados en el procedimiento, la siguiente reacción total avanza rápidamente y en esencia cuantitativamente:



Investigaciones a fondo han demostrado que para obtener una conversión rápida y completa a productos finales con un porcentaje de azufre tan bajo como el que se requiere (por debajo de 0.05% S) es necesario operar a temperaturas de reacción de cerca de 900° C.

25 El porcentaje de azufre (2.5% calculado sobre  $Fe_2O_3$ ) mencionado para una conversión



5           cuantitativa de  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  en una atmósfera indiferente representa el valor mínimo que corresponde a una proporción molar de  $FeS_2/Fe_2O_3 = 1:16$  según la fórmula total de arriba. En el trabajo práctico, porcentajes de azufre de 2'5 - 3'5% ha resultado ser adecuados. Por otra parte, a porcentajes de azufre de 3'5 - 4'5%, el tratamiento con cloro no parece tener efecto material sobre el cobre, mientras que el zinc se convierte en gran parte en cloruro. Estos y otros hechos sobre la cloración y reducción simultáneas se ven por la siguiente tabla que ilustra resultados de ensayos en la reacción entre pirritas tostadas y pirritas en presencia de  $CO_2$  con 0 - 10%  $Cl_2$  a aproximadamente 900° C durante dos horas.

15

	% S en la mezcla	% $Cl_2$ en el gas	Producto de Reacción				
			% Fe (Total)	% Fe <sup>II</sup>	% Cu	% Zn	% S
2.7	}	0	66,8	18.0	0.17	0.51	0.06
		5	66.8	11.9	0.03	0.03	0.00
		10	67.2	11.5	0.01	0.04	0.00
4.5	))	0	67.0	22.3	0.17	0.53	0.48
		5	67.4	21.6	0.15	0.03	0.56
		10	66.6	19.5	0.14	0.05	0.51

25

Como se verá por la tabla anterior es posible, con la presencia de gas cloro (5-10%  $Cl_2$ ) en estas condiciones, obtener solamente una reducción incompleta (alrededor del 50%) de  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$ , mientras que, por otra parte, el



224028

cobre y el zinc presentes, lo mismo que el azufre, pueden ser prácticamente separados por completo a 900° C en un tratamiento de dos horas,

5 Como se demuestra por experimentos, es posible llevar a cabo con ventaja el tratamiento de cloración en el material en forma de bolas pequeñas o píldoras, preparadas con preferencia con grajeado en un tambor giratorio. Se ha encontrado que el tamaño de las píldoras no tiene influencia esencial sobre los resultados siempre que el tamaño no sea mayor en 15 milímetros. El efecto del tratamiento se reduce algo a un tamaño de unos 20 milímetros. Las píldoras menores de 5 milímetros no son generalmente adecuadas.

15 El siguiente es un ejemplo de cloración de material en forma de bolas. Piritas tostadas que contenían 2'44% Zn, 0'95% Cu, 0'62% Pb, y 5'13% S fueron grajeadas para formar píldoras bolas de 4-7 milímetros de tamaño. Este material fué sometido a cloración con 50 milímetros por minuto de una mezcla de cloro y aire, 20 siendo el porcentaje de cloro de 8-9%. Otras condiciones y los resultados aparecen la siguiente tabla.

<sup>0</sup> C	Min.	% Cu	% Zn	% Pb	% S
700	30	0.85	0.94	0.05	0.76
800	30	0.84	0.54	0.01	0.67
25 900	30	0.81	0.45	0.01	0.55
700	60	0.31	0.01	0.02	0.20
800	60	0.21	0.01	0.01	0.15
900	60	0.07	0.005	0.01	0.07



224028

La tabla muestra que los porcentajes de zinc y, particularmente, plomo se reducen altamente después de 30 minutos y que un tratamiento durante 1 hora a 900° C produce resultados excelentes. Puede esperarse que un mayor tiempo de tratamiento dará resultados aún mejores.

Debe observarse que las pérdidas de hierro en el tratamiento de cloración según el invento son notablemente bajas. Se ha encontrado que las pérdidas han sido de 0'5% en un caso y, por lo general, son en cualquier caso menores del 1%.

- 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:

1ª.- Un método de separar cobre, zinc, y otros metales, presentes substancialmente como sulfuros, de materiales de grano fino substancialmente de óxido férrico, por ejemplo, residuos de piritas tostadas, caracterizado porque se trata el material a una temperatura



224028

de 500° - 1000° C, por ejemplo, 600° - 800° C, a menudo preferentemente hasta aproximadamente 900° C. con cloro en forma de gas de cloro diluido, preferentemente con aire o un gas no reductor, a una concentración tan baja, por ejemplo 1-10% en volúmen, que los citados cobre, zinc y otros metales se conviertan en cloruros y se separen junto con azufre como sustancias volátiles mientras que los óxidos de hierro presentes en el material permanecerán substancialmente inafectados.

10                    2°.- El método según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque el material es sometido durante el tratamiento con cloro a un tratamiento de reducción para que se reduzca el  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  magnético.

15                    3°.- El método según se reivindica en el punto 2, caracterizado porque la reducción de  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  se efectúa por un sulfuro de hierro, por ejemplo  $FeS_2$ , con preferencia a una temperatura de unos 900° C.

20                    4°.- El método según se reivindica en el punto 2, caracterizado porque la conversión de  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  se lleva a cabo con un gas reductor, por ejemplo una mezcla de CO y  $CO_2$ , siendo su concentración en CO insuficiente para reducir el  $Fe_3O_4$ .

25                    5.- El método según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes caracterizado porque el material que va a ser tratado con cloro tiene la forma de pequeñas bolas, preparadas preferentemente por grajeado en un tambor giratorio.



224028

6º.- Un método de separar cobre, zinc y otros metales de material de óxido férrico de grano fino.

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

5 La presente Memoria consta de once hojas escritas por una sóla de sus caras.

Madrid, 07 SEP: 1955

P.A.  
Albano de Elizaburu  
Por Poderes  
*Albano de Elizaburu*