

323519

P - 311.244

A Nr. 5020



323519

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de R-N CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 111 Broadway, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE TRATAR MINERALES, CONCENTRADOS Y ESCORIAS DE HIERRO PARA PRODUCIR UN CONCENTRADO DE HIERRO METALICO DE ALTA PUREZA"

Este invento concierne a la reducción de minerales de hierro y de otros materiales portadores de hierro, cuyas cantidades de hierro están presentes en formas difíciles de reducir, tales como por ejemplo silicatos de hierro, o en formas altamente contaminadas por la presencia de otros elementos que son difíciles de eliminar durante la reducción tales como alto contenido de azufre o altos contenidos de otros metales tales como titanio, manganeso, cobre, arsénico, etc.

10

El invento proporciona o crea métodos simples

323519

25 FEB



y baratos para tratar todos estos materiales de manera que los convierte cuando se requiere en una forma apropiada para la reducción directa sin fusión, y para tratar y reducir dichos materiales de manera que se eliminen o separen todos dichos contaminantes, de tal modo que por concentración de los productos de reducción por molienda y separación magnética, se obtiene un concentrado de hierro metálico de alta pureza, con recuperaciones de hierro del orden de 90 a 98%, y usualmente por encima de 95%.

Los minerales de silicato de hierro en particular, ha mostrado ser hasta ahora tan difíciles de reducir eficazmente que hasta ahora no se ha desarrollado un método comercialmente factible para recuperar las cantidades de hierro metálico desde los mismos. Los minerales de silicato de hierro, tales como los que contienen los silicatos de hierro fayalita y/o chamosita, tales como por ejemplo el mineral Chichali Pakistan y las "piedras de hierro" que aparecen en grandes cantidades en Inglaterra, pueden ser reducidos en el alto horno, pero dicha reducción produce 3 a 4 toneladas de escoria por tonelada de arrabio, de manera que la obtención de hierro metálico desde estos minerales no es comercialmente competitiva con los derivados de otras fuentes, tales como los minerales de hierro oxidicos. En lo que conocen los solicitantes no se han descubierto hasta ahora ningún procedimiento de reducción directa para reducir eficazmente minerales de silicato de hierro sin fusión. Sin embargo, tales minerales pueden ser convertidos en metal eficazmente por reducción directa sin fusión cuando son tratados de acuerdo con el presente invento.

Lo mismo se verifica con respecto a las esco-



rias de cobre que contienen hierro, obtenidas en grandes cantidades en la refinación del cobre, para las cuales no se ha encontrado hasta hoy día utilización ya que nadie, en lo que se conoce, ha desarrollado una manera de recuperar las cantidades de cobre y de hierro al menos so
5 bre una base comercialmente económica. Estas escorias que contienen aproximadamente 35-55% de óxido de hierro en forma de FeO son reducibles, sin embargo, por reducción directa de acuerdo con este invento para proporcionar un pro
10 ducto de mineral reducido transformado en metal a partir del cual se pueden separar y recuperar las cantidades de hierro y cobre metálicos por molienda y separación magnética.

Similarmente, de acuerdo con las técnicas de este invento, minerales, escorias y concentrados de hierro
15 que contienen otros compuestos metálicos, tales como los arseniatos, titanatos, etc., pueden ser reducidos directamente en lo que respecta a las cantidades de hierro y a los compuestos metálicos recuperados, sometiendo el produc
20 to de mineral reducido a molienda y separación magnética.

Considerando primeramente la aplicación de es
te invento a la reducción de minerales de silicato de hierro, el problema que aparece al intentar reducirlos consis
te en que forman escorias similares al vidrio de FeSiO_3 y/o
25 Fe_2SiO_4 que no pueden ser reducidas directamente con gases reductores tales como CO o H_2 y que no pueden ser reducidas sin fusión por agentes reductores carbonosos sólidos tales como coque, coque menudo o similares.

Se ha descubierto ahora de acuerdo con un con
30 cepto básico de este invento que si los minerales de sili-

25 FEB



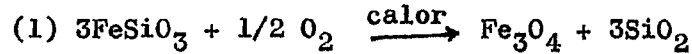
323519

5 cato de hierro o las escorias similares al vidrio que con
tienen FeSiO_3 y/o Fe_2SiO_4 , son tostados a temperaturas
justo por debajo de la fusión incipiente o ecorificación,
es decir por ejemplo a aproximadamente a 871°C - 1010°C , y
preferiblemente a aproximadamente 982°C , y en una atmósfe
ra apropiadamente seleccionada o controlada durante la tos
tación tal como se describe más abajo, y proporciona para
convertir los silicatos de hierro presentes en sílice,
 SiO_2 , más el óxido de hierro magnético Fe_3O_4 , como un pro
ducto intermedio o como fase final del tratamiento, de for
ma que la sílice así formada se segrega o se separa del
10 óxido de hierro magnético de manera tal que por reducción
directa subsiguiente seguida de concentración por molienda
y separación magnética, los silicatos son separados fácil
mente de las cantidades de hierro metálico. Es decir, el
15 óxido magnético Fe_3O_4 no forma una escoria similar al vidrio
con la sílice y a este respecto es único en su género com
parado con los óxidos de hierro de órdenes superiores o in
feriores tales como FeO y Fe_2O_3 que forman escorias simila
res al vidrio con la sílice al calentar, a saber FeSiO_3 y
20 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

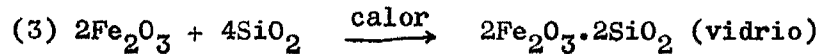
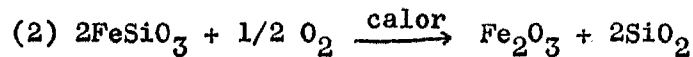
Se ha encontrado que la atmósfera a emplear
durante la tostación o en etapas sucesivas de ésta, depen
de del tipo de silicatos de hierro presentes en el material
de partida, ya sean ferrosos o férricos o ambos. Si el hie
rro está presente solamente en la forma ferrosa, la tosta
ción debe ser conducida en una atmósfera oxidante durante
25 el tiempo requerido, usualmente cosa de 2 ó 3 horas, para
oxidar el hierro hasta el nivel del óxido magnético Fe_3O_4 ,
pero no de manera que oxide el hierro a un nivel superior
30

323519

tal como el de la hematita Fe_2O_3 . Cuando la oxidación se lleva a cabo así apropiadamente, tal como se ilustra más abajo, tiene lugar la siguiente reacción.

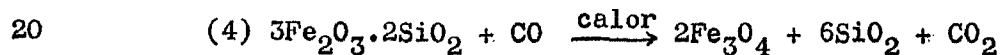


5 Si la atmósfera es demasiado oxidante o el periodo de tostación es demasiado largo, tienen lugar las siguientes reacciones indeseables:

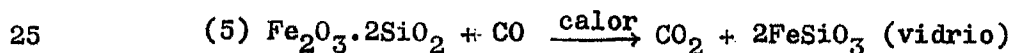


10 Así el producto final de las reacciones (2) y (3) es una escoria similar al vidrio que no es reducida a hierro metálico por reducción directa subsiguiente. Por otra parte, si la atmósfera no es suficientemente oxidante o es en realidad reductora, no tienen lugar cambios al calentar.

15 Si el hierro está presente inicialmente solo en la forma férrica tal como por ejemplo como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, la atmósfera de tostación debe ser reductora pero no excesivamente, con el fin de producir la reacción deseada como sigue:



Si la atmósfera no es suficientemente reductora, es decir, es demasiado oxidante, no tiene lugar la reacción, y si es demasiado reductora se forma otra escoria similar al vidrio, es decir



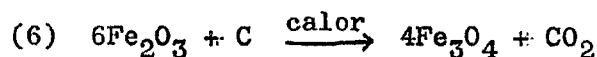
Este producto de reacción similar al vidrio no es suscep-

323519



tible de reducción directa.

Generalmente, los minerales de silicato de hierro contienen a la vez silicatos ferrosos y férricos y por ello deben ser tostados inicialmente en una atmósfera oxidante para oxidar el contenido en silicato ferroso hasta el nivel de Fe_3O_4 y deben ser después nuevamente tostados en una atmósfera reductora para reducir el contenido en silicato férrico hasta el nivel de oxidación de Fe_3O_4 . La tostación inicial puede ser conducida en aire durante aproximadamente 2 ó 3 horas a aproximadamente $982^{\circ}C$. Después de ésto se añade carbón prosiguiendo la tostación, y aproximadamente en la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar de acuerdo con la siguiente ecuación (6) con todo el Fe_2O_3 presente en el mineral como tal o en forma de silicatos de hierro



Para lechos poco profundos de mineral de hasta aproximadamente 0,30 metros de profundidad, la adición de carbón no es decisiva dentro de límites de aproximadamente 2 a 3% del peso del mineral. Para lechos más profundos de aproximadamente 0,30 m, o más, la adición de carbón debe ser controlada más cuidadosamente de acuerdo con la anterior ecuación (6), especialmente cuando la atmósfera por encima del lecho contiene oxígeno libre. La adición de carbón está generalmente dentro del margen general de aproximadamente 0,1-4%. Como resultado de estos tratamientos sucesivos, la escoria inicial similar al vidrio consistente esencialmente en los silicatos ferrosos y férricos, es convertida en un producto de reacción consistente esencialmente en sílice y en el



óxido de hierro magnético. Ya que, tal como se ha explicado anteriormente, el óxido magnético no forma una escoria similar al vidrio con la sílice, este producto de reacción puede ser sometido a la reducción directa sin fusión y el
5 producto de reducción puede ser sometido a la recuperación de las cantidades de hierro metálico por molienda y separación magnética.

El producto de este tratamiento de tostación puede ser reducido a hierro metálico por medio de agentes
10 reductores gaseosos, por ejemplo por caldeo en una atmósfera de gases reductores tales como CO y/o H₂, o por medio de agentes reductores carbonosos sólidos, por ejemplo por caldeo en mezcla con coque o similares. El método de reducción preferido es el descrito en la patente USA 2.829.042
15 de O.Moklebust. De acuerdo con este procedimiento, el producto final del tratamiento de tostación es alimentado en mezcla con un exceso de un agente reductor carbonoso sólido tal como coque, a través de un horno rotatorio atravesado por una contracorriente de gases combustibles calientes
20 que son quemados controlablemente introduciendo oxígeno o gases que contienen oxígeno libre en puntos separados a lo largo del horno, para proporcionar el calor requerido y el perfil de temperaturas requerido a lo largo de la longitud del horno para reducir lo más eficazmente el mineral. Así,
25 la temperatura del horno es mantenida justo por debajo de la temperatura de fusión o de sinterización usualmente a aproximadamente 1093°C-1065°C a lo largo de la zona de reducción del horno, que se extiende desde el extremo de descarga a una suficiente distancia hacia el extremo de alimentación
30 para la máxima conversión en metal.



323519

Ya que la pequeña cantidad de carbón añadido durante el tratamiento de tostación es consumida en su mayor parte durante esta etapa, se debe añadir carbón adicional para la etapa de reducción y en exceso por encima de la cantidad teóricamente requerida para reducir el mineral, es decir preferiblemente desde un mínimo de aproximadamente 10% por encima de la cantidad teórica hasta varias veces esta cantidad o más, ya que la eficacia de reducción aumenta progresivamente a una velocidad sustancial con la cantidad de carbón en exceso dentro de este margen.

El invento es aplicable también a la reducción de minerales titaníferos, en los que (tal como en el caso de la recristalización de la magnetita antes descrito con referencia a la tostación de los minerales de silicato de hierro) la recristalización, el crecimiento de los granos y el entrelazamiento disminuido de las fases de mineral tienen lugar al tostar, con lo que las cantidades de óxido de hierro se segregan de las cantidades de titanio, facilitando de esta manera la separación por molienda y separación magnética después de la reducción directa del mineral.

El invento es aplicable también particularmente a la reducción de minerales de hierro completamente oxidados que llevan mineral arsénico en los que el arsénico es convertido por el tratamiento de tostación desde una forma tal como el arseniato As_2O_5 que no se separa por ebullición durante la reducción tal como lo hacen los compuestos de arsénico menos oxidados.

El invento encuentra también particular aplicación en el tratamiento de minerales que contienen mucho azufre para reducir el contenido de éste dentro de las tole



rancias comercialmente aceptables en el concentrado final de hierro metálico.

Habiendo sido descritos de esta manera los aspectos esenciales del invento, los siguientes ejemplos son ilustrativos de los resultados que se pueden lograr con él.

EJEMPLO I

Con el fin de comparar el efecto del tratamiento de tostación previa arriba descrito para facilitar la reducción de un mineral de alto contenido en sílice, cargas de una muestra de mineral conocido como "Tilden T 185" fueron sometidos a reducción directa de acuerdo con el procedimiento descrito en la anterior patente de Moklebust, no habiendo sido sometido la primera carga "A" a un tratamiento de tostación previa y habiendo sido sometida la segunda carga "B", al tratamiento de tostación previa más abajo descrito. El mineral en cuestión tenía el siguiente análisis:

	Proporción Fe:SiO ₂	0,669
20	Total de Fe	33,5
	FeO	5,43
	SiO ₂	50,1
	Al ₂ O ₃	1,13

El resto-cantidades residuales de otros elementos que no sobrepasan del 10% de cantidad total.

323519

25 FEB



La carga "B" fue sometida a un tratamiento de tostación previa consistente en calentar a 982°C en una atmósfera que contiene oxígeno libre pero no combustibles, durante un periodo de 2 horas, del cual se requirió un periodo inicial de media hora para calentar la carga desde la temperatura ambiente hasta 982°C. Al final del anterior periodo, la atmósfera fue cambiada por una que contenía suficiente monóxido de carbono libre para ser reductora a hematita pero no reductora a magnetita, añadiendo 3% de coque menudo en peso sobre la carga al lecho poco profundo de materiales y se continuó el calentamiento a 982°C durante dos horas adicionales, después de lo cual se añadió coque menudo en exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para reducir el mineral y la carga fue reducida directamente de acuerdo con la patente de Moklebust. La carga "A" no fue sometida a tostación previa, sino que fue reducida directamente por adición de carbón en exceso sobre la cantidad teórica.

El producto de mineral reducido de la carga "A" fue entonces concentrado sometiéndolo a 3 etapas de molienda y separación magnética, y se aplicó el mismo tratamiento al producto de mineral reducido de la carga "B", siendo los concentrados obtenidos en la tercera etapa tales como se muestra más abajo:

Concentrado de 3ª etapa	Carga "A" sin tostación previa	Carga "B" con tostación previa
Total de hierro	87,1%	97,5%
Conversión en metal	95,3	98,3
Ganga calculada	11,7	2,0
Recuperación en peso	39,6	44,7
Recuperación de hierro	87,3	94,1



Se observará a partir de los anteriores datos que la recuperación de hierro sin la tostación previa fue de solamente 87,3% comparada con el 94,1% con la tostación previa, proporcionando un aumento de recuperación de aproximadamente 7% como resultado del tratamiento de tostación previa. Hay que hacer observar también que con la carga "B" previamente tostada la conversión en metal fue del 98,3% y el total de hierro del 97,5%, comparados con los valores mucho más bajos de 95,3 y 87,1%, respectivamente, para la carga "A" que no ha sido previamente tostada. Se pone también de relieve el contenido en ganga residual mucho más bajo en el concentrado de la carga "B" previamente tostada, que ascendía a solamente 2% comparado con el 11,7% para la carga "A" no tostada previamente.

15

EJEMPLO 2

Cargas "A" y "B" de Yugoslav Middlings pesados-medios fueron sometidas al mismo tratamiento, respectivamente, que en el Ejemplo 1. El mineral tenía el siguiente análisis:

20

	Proporción Fe:SiO ₂	1,65
	Total de Fe	32,3
	FeO	21,7
	SiO ₂	19,5
25	Al ₂ O ₃	2,7
	CaO	0,86
	MgO	0,60
	MnO	5,24

323519

25 FEB



5 Como en el ejemplo 1, la carga "A" no tostada previamente y la carga "B" tostada previamente fueron sometidas en cada caso a tres etapas de molienda y separación magnética, siendo el análisis de los concentrados de la 3ª etapa el mostrado seguidamente:

	<u>Concentrado de 3ª etapa 3,0 horas de molienda en total</u>	<u>Carga "A" Sin tostación previa</u>	<u>Carga "B" Con tostación previa</u>
	Total de hierro	92,4%	97,7%
10	Conversión en metal	94,6	98,4
	Ganga calculada	6,2	1,8
	Recuperación en peso	41,9	58,3
	Recuperación de hierro	73,8	91,7

15 Aquí también se observará que la tostación previa aumenta grandemente la recuperación de hierro, siendo la recuperación sin la tostación previa de solamente 73,8% comparada con el 91,7% con la tostación previa, un aumento de aproximadamente 18% como resultado del tratamiento de tostación previa. También la conversión en metal, el total de
20 hierro y la recuperación en peso eran mucho más altas y el contenido en ganga era mucho más bajo para la carga "B" tostada previamente, comparados con la carga "A" no tostada previamente.

25

EJEMPLO 3

Cargas "A" y "B" de un mineral Chichali Pakistan fueron sometidas al mismo tratamiento, respectivamente,

323519

25 F



que en el Ejemplo L. Este mineral tenía el siguiente análisis:

	Proporción Fe:SiO ₂	1,54
	Total de Fe	33,14
5	FeO	10,99
	SiO ₂	21,47
	Al ₂ O ₃	6,39
	CaO	1,02
	MgO	2,79
10	CO ₂	9,94

Después de la reducción, cada carga fue sometida a tres etapas de concentración por molienda y separación magnética con resultados que se muestran más abajo:

15	<u>Concentrado de 3ª etapa 3,0 horas de molienda en total</u>	<u>Carga "A" Sin tostación previa</u>	<u>Carga "B" Con tostación previa</u>
	Total de hierro	92,6%	98,2%
	Conversión en metal	98,1	99,5
	Ganga calculada	6,9	1,6
20	Recuperación en peso	37,4	52,2
	Recuperación de hierro	81,8	95,7

Aquí también es evidente el sustancial aumento de recuperación de hierro resultante de la tostación previa, que sin la tostación previa es de 81,8% comparada con el 95,7% con la tostación previa, un aumento de recuperación de aproximadamente 14%. También en todos los demás aspectos el concentrado de la carga "B" previamente tostada era muy superior al de la carga "A" no tostada previamente.

323519

25

EJEMPLO 4

Una escoria de cobre Clarksdale con el siguiente análisis de sus constituyentes principales, fue tratada tal como se describe más abajo:

5	Proporción Fe:SiO ₂	1,04
	Total de Fe	34,5
	FeO	27,7
	SiO ₂	33,2
	Al ₂ O ₃	5,62
10	CaO	1,83
	MnO	2,50

En este ejemplo la carga "A" fue tostada en aire durante 4 horas a 982°C sin añadir carbón en ninguna etapa de la operación de tostación; mientras que una segunda carga "B" fue tostada en aire durante 2 horas a 982°C después de lo cual se añadió 3% en peso de coque menudo al lecho poco profundo de materiales y se continuó la tostación durante otras 2 horas. Después de la reducción y concentración, los concentrados de la tercera etapa tenían el siguiente análisis:

	Concentrado de 3ª etapa 3,0 horas de molienda en total	Carga "A"	Carga "B"
	Total de hierro	98,8%	96,1%
25	Conversión en metal	97,3	99,0
	Ganga calculada	0,4	3,6
	Recuperación en peso	33,3	31,0
	Recuperación de hierro	78,3	85,6



Se observará a partir de estos datos que la tostación previa de la carga "A" sin adición de coque es mucho menos eficaz que la de la carga "B" con la adición de coque en lo que se refiere a la recuperación de hierro, que fue de 78,3 y de 85,6% respectivamente. Así, la adición de coque hacia el final de la operación de tostación aumentó la recuperación de hierro en aproximadamente 8%.

EJEMPLO 5

Cargas "A" y "B" de un mineral de magnetita MacIntyre fueron sometidas al mismo tratamiento, respectivamente, que en el Ejemplo 1. Este mineral tenía el siguiente análisis en lo que respecta a sus principales constituyentes:

	Proporción Fe:SiO ₂	17,2
15	Total de Fe	56,9
	FeO	30,7
	SiO ₂	3,30
	Al ₂ O ₃	4,68
	CaO	0,25
20	MgO	1,57
	TiO ₂	9,25
	Proporción Fe:TiO ₂	6,15

Después de la reducción, cada carga fue sometida a dos etapas de concentración por molienda y separación magnética, con los resultados que se muestran más abajo:

323519

25 FEB 1963

	<u>Concentración de 2ª etapa 2,0 horas de molienda en total</u>	<u>Carga "A" Sin tostación previa</u>	<u>Carga "B" Con tostación previa</u>
	Total de hierro	86,0%	98,1%
5	Conversión en metal	96,7	98,5
	Ganga calculada	13,2	1,5
	TiO ₂	7,0	1,12
	Recuperación en peso	77,3	75,3
	Recuperación de hierro	97,4	93,3
10	La mejora resultante de la tostación previa resultará inme-		
	diatamente evidente por las altas cantidades de hierro y de		
	conversión en metal en total comparadas con los datos sin		
	tostación previa, y también con respecto a la ganga calcu-		
	lada y a las cantidades de TiO ₂ que son mucho menores que		
15	sin la tostación previa.		

EJEMPLO 6

Cargas "A" y "B" de un mineral Peace River (Clear Hills) fueron sometidas al mismo tratamiento, respectivamente, que en el Ejemplo 1. Este mineral tenía el si-

20 guiente análisis de sus constituyentes principales:

	Proporción Fe:SiO ₂	1,75
	Total de Fe	35,5
	SiO ₂	20,4
	Al ₂ O ₃	4,71
25	CaO	3,15
	MgO	1,04
	MnO	0,21

323519

25



S	0,06
P	0,56
TiO ₂	0,40

5 Después de la reducción cada carga fue sometida a dos etapas de concentración por molienda y separación magnética, con los resultados que se muestran más abajo:

	<u>Concentración de 2ª etapa 2,0 horas de molienda en total</u>	<u>Carga "A" Sin tostación previa</u>	<u>Carga "B" Con tostación previa</u>
10	Total de hierro	86,2%	96,6%
	Conversión en metal	95,7	98,5
	Ganga calculada	12,7	3,0
	Recuperación en peso	54,9	50,0
	Recuperación de hierro	90,9	92,1

15 El total de hierro, la conversión en metal y la recuperación de hierro son muy superiores y la ganga calculada es mucho menor que sin la tostación previa.

EJEMPLO 7

20 Se preparó y redujo seguidamente un mineral manganífero Aroostook tal como en el ejemplo 1, teniendo este mineral el siguiente análisis:

Proporción Fe:SiO ₂	1,18
Total de Fe	25,8
SiO ₂	21,8
Al ₂ O ₃	7,7

323519

25 FEB



CaO	3,4
MnO	13,3
CO ₂	8,2

Después de la tostación previa, de la reducción y concentración como en el Ejemplo 1, el concentrado de 3ª etapa tenía el siguiente análisis:

Concentración de 3ª etapa
3,0 horas de molienda en total

10	Total de hierro	97,3%
	Conversión en metal	98,5
	Ganga calculada	2,3
	SiO ₂	0,62
	Recuperación en peso	28,8
	Recuperación de hierro	73,1

15 Se observará que se obtuvo una excelente conversión total en metal y una excelente recuperación de hierro.

EJEMPLO 8

Una arena ferrífera de Yawata con el siguiente análisis fueron tratadas tal como se describe seguidamente:

20	Proporción Fe:SiO ₂	19,4
	Total de Fe	56,3
	FeO	29,6
	SiO ₂	2,9
	Al ₂ O ₃	2,5

323519

25 FEB



	CaO	1,2
	MgO	3,2
	MnO	1,0
	TiO ₂	11,5
5	Proporción Fe:TiO ₂	4,9

Este material fue tostado durante dos horas en presencia de 3% de finos de coque a 1.093°C. Se añadió entonces coque en exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para reducir el mineral y se llevó a cabo la reducción en el horno rotatorio a 1.093°C. Por subsiguientes molienda y separación magnética en cuatro etapas sucesivas, el concentrado de la cuarta etapa tenía el siguiente análisis:

	Concentrado de 4ª etapa	
	<u>4,0 horas de molienda en total</u>	
15	Total de hierro	97,7%
	Conversión en metal	99,0
	Ganga calculada	2,0
	TiO ₂	1,15
	Recuperación en peso	71,6
20	Recuperación de hierro	95,4

Se observará que se obtiene una recuperación de hierro extremadamente alta de 95,4%, con una alta conversión en metal de 99,0% con retención en el concentrado de solamente 1,15% de TiO₂.

25

EJEMPLO 9

Un mineral titanífero de arenas de hierro de

323519

25 FEB



Nueva Zelanda con el siguiente análisis, fue tratado tal como se describe más abajo:

	Proporción Fe:SiO ₂	87,3
	Total de Fe	61,1
5	FeO	30,6
	SiO ₂	0,70
	Al ₂ O ₃	2,9
	CaO	0,17
	MgO	2,4
10	MnO	0,63
	TiO ₂	9,4
	Proporción Fe:TiO ₂	6,5

El material fue molido hasta un 80% de menos de 105 micras y fue granulado, y los granulados secos fueron colocados dentro de un recipiente junto con 3% de finos de coque y tostados durante dos horas a 1149°C. Se añadió entonces carbón en exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para reducir el mineral y se llevó a cabo la reducción a 1.149°C durante 3 horas. Los gránulos convertidos en metal fueron molidos y concentrados, teniendo el concentrado de 3ª etapa el siguiente análisis:

Concentrado de 3ª etapa		
<u>3,0 horas de molienda en total</u>		
25	Total de hierro	97,7%
	Conversión en metal	99,0
	Ganga calculada	2,0
	TiO ₂	1,34
	Recuperación en peso	73,8
	Recuperación de hierro	97,1

323519

25 FEB



También aquí se puede observar que se obtuvo una extremadamente alta recuperación de hierro junto con una alta conversión en metal y con una retención en el concentrado de solamente 1,34% de TiO_2 .

5

EJEMPLO 10

Un mineral de Grecia que contenía aproximadamente 52% en total de hierro, 5,5% de FeO , 0,12% de S y 0,85% de As, estando posiblemente presentes el azufre y el arsénico en forma de una arseno-pirita oxidada, fue sometido a diversos tratamientos de tostación como sigue: Una simple tostación oxidante del mineral a $1.038^{\circ}C$ dio 0,10% de S pero 1,2% de As, debido a la pérdida de constituyentes volátiles tales como agua y dióxido de carbono, cuya pérdida por ignición fue de 12,35%. Cuando este mineral más 1% de polvo de coque fue tostado durante 90 minutos a $982^{\circ}C$, el contenido en arsénico disminuyó a 0,24%, y después de la reducción en horno rotatorio de acuerdo con el procedimiento indicado en la patente de Moklebust antes citada, el contenido en arsénico disminuyó aún más hasta 0,071%. Ya que esta no era una disminución suficiente para la utilización proyectada del material para la fabricación de acero, se efectuó un segundo ensayo. El mineral más 2% de polvo de coque fue tostado durante 90 minutos a $982^{\circ}C$ y se encontró que el mineral tostado contenía 0,23% de As. Este mineral tostado más 1% de polvo de coque fue nuevamente tostado a $926^{\circ}C$ durante 6 horas, en cuyo momento contenía 0,007% de As, un nivel aceptable de arsénico.

Estos resultados de los ensayos indicaron que



si las tostaciones se llevaron a cabo en una atmósfera que era reductora para el Fe_2O_3 , pero inerte para el Fe_3O_4 , y durante un periodo de tostación suficiente, éstas permitían la estabilización del arsénico como un óxido inferior, por ejemplo como As_2O_3 , y la separación por difusión de dicho óxido volátil desde las partículas de mineral y dentro de los gases por encima del lecho de la cámara de reacción, Con el fin de confirmar ésto, se efectuaron los siguientes nuevos ensayos.

10

EJEMPLO 11

Fue ensayado un mineral de Japón que contenía aproximadamente 6,3% de S en forma de jarosita, sulfato férrico y de potasio. Cuando este mineral fue sometido a una simple tostación oxidante se obtuvieron los siguientes resultados:

15

<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura de Tostación</u>	<u>% de azufre</u>
225 Min.	900°C	3,18
270	1050	2,70
1000	1100	1,42
20 1000	1149	2,25
3840	1204	0,89

El mineral fue tostado entonces con adiciones de polvo de coque con los siguientes resultados:

<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura de tostación</u>	<u>% de azufre</u>	<u>% de polvo de coque</u>
120 Min.	982°	> 2,7	2
165	"	0,18	4
180	"	0,9	3
300	"	2,02	2

323519

25F



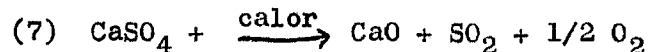
Estos datos muestran la gran mejora en la eliminación de azufre y los tiempos más cortos a temperaturas inferiores requeridos para eliminar el azufre al conducir la tostación en presencia de carbón.

5 Se observará que con la adición de 4% de polvo de coque, el contenido en azufre se redujo a 0,18% lo cual proporcionó un material apropiado para la reducción directa en un horno rotatorio tal como en el procedimiento de la patente de Moklebust.

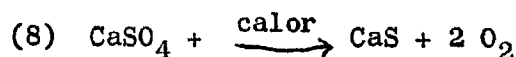
10 A partir de los resultados de los ensayos de los ejemplos 10 y 11 se observará que el control del potencial de oxidación al calentar los materiales tales como minerales de hierro que contienen constituyentes indeseables, tales como por ejemplo arsénico, azufre y similares dará como resultado su retención o rechazo dependiendo del nivel de oxígeno en la atmósfera en la que se lleva a cabo la tostación. Además, las condiciones de tostación se pueden ajustar de esta manera para convertir en magnetita Fe_3O_4 los óxidos de hierro presentes en minerales de baja, media o alta calidad, y el mineral tostado puede ser así sometido a beneficio antes de someterlo a reducción directa, con tal que la recristalización haya avanzado lo suficiente.

25 La teoría básica del tratamiento de tostación controlada aquí indicado según se aplica a la eliminación de contaminantes indeseables, puede ser explicado mejor con referencia a la eliminación del azufre desde la anhidrita, sulfato de calcio, tal como sigue. La sucesión de reacciones comienza con la descomposición del sulfato de calcio anhidrita $CaSO_4$ de acuerdo con la siguiente reacción

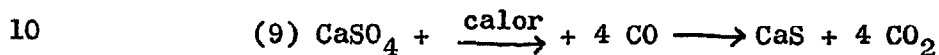
30



5 La disminución de la presión parcial de oxígeno por debajo de la del aire impulsará para la descomposición. Sin embargo, existe un límite inferior en la disminución, impuesto por la siguiente reacción:



La siguiente reacción (9) indica uno de los muchos caminos posibles de proporcionar esta gran disminución en la presión parcial de oxígeno:



15 Bajo condiciones suficientemente reductoras para generar FeO, el sulfuro de calcio CaS está en la fase estable, y los óxidos superiores tenderán a ser reducidos. Así, existe un margen de presiones parciales de oxígeno que favorece la descomposición en vez de la reducción, es decir el CaO en vez del CaS.

20 Similarmente existe dicho margen para otros constituyentes indeseables de los minerales de hierro que tienen una apreciable presión de vapor del óxido de hierro en que el óxido más volátil es un producto intermedio entre los estados más reducidos y la más altamente oxidados. Un ejemplo de esto es el arsénico. Este metal se sublima a 615°C. El óxido inferior As_2O_3 hierve a 415°C. El óxido superior As_2O_5 se descompone antes de que se sublime o
25 hierva en aire, excepto cuando está presente como un arse-

3235 19



niato, en cuyo caso es relativamente estable. Es de esta
manera como fué separado el arsénico tal como se indica
en el ejemplo 10 anterior. Otros elementos contaminantes
que pueden ser eliminados así similarmente de los minera-
5 les de hierro, incluyen: Plomo, antimonio, bismuto, litio,
sodio, potasio, selenio, telurio y zinc.

La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Mar-
zo de 1965, bajo el número 441.839, se acoge a los benefi-
10 cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
15 tente de invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

1.- Un método de tratar minerales, concentra-
dos y escorias de hierro, que contienen una cantidad sustan-
cial de al menos un miembro del grupo que consiste en sili-
20 catos de hierro, compuestos de otros metales y azufre, pa-
ra hacer a dichos materiales susceptibles de reducción di-
recta para producir un concentrado de hierro metálico de
alta pureza por subsiguiente molienda y separación magnéti-
ca, comprendiendo dicho método calentar dicho material a
25 una temperatura ligeramente por debajo de su temperatura

323519



de fusión en una atmósfera oxidante durante al menos 1 hora y después en una atmósfera suavemente reductora durante al menos una hora adicional.

5 2.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro que contienen una cantidad sustancial de al menos un miembro del grupo que consiste en silicatos de hierro, compuestos de otros metales y azufre para hacer a dichos materiales susceptibles de reducción directa para producir un concentrado de hierro metálico de alta pureza por subsiguiente molienda y separación magnética, comprendiendo dicho método calentar dicho material en mezcla con aproximadamente 0,1 a 4% en peso del mismo de un agente reductor carbonoso sólido, a una temperatura ligeramente por debajo de la temperatura de fusión durante un periodo de al menos 1 hora.

10

15

 3.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro que contienen una cantidad sustancial de al menos un miembro del grupo que consiste en silicatos de hierro, compuestos de otros metales y azufre, para hacer a dichos materiales susceptibles de reducción directa para producir un concentrado de hierro metálico de alta pureza por subsiguiente molienda y separación magnética, comprendiendo dicho método calentar dicho material a una temperatura ligeramente por debajo de la temperatura de fusión durante un periodo de al menos 1 hora en una atmósfera oxidante, añadir después de esto a dicho material aproximadamente 0,1 a 4% en peso del mismo, de un agente reductor carbonoso sólido y continuar dicho calentamiento a dicha temperatura durante al menos 1 hora adicional.

20

25

30

323519

31 AGO



4.- Un método de tratar minerales, concen-
trados y escorias de hierro que contienen una cantidad
sustancial de al menos un miembro del grupo que consiste
en silicatos de hierro, compuestos de otros metales y
5 azufre, para recuperar un concentrado de hierro metálico
de alta pureza que comprende: Calentar dicho material en
una atmósfera oxidante a una temperatura ligeramente por
debajo de la temperatura de fusión durante al menos 1
hora y después en una atmósfera suavemente reductora du-
10 rante al menos 1 hora adicional, añadir después de esto
un agente reductor carbonoso sólido en exceso sobre la
cantidad teóricamente requerida para reducir las cantida-
des de hierro de dicho material al estado metálico, y re-
ducir a una temperatura ligeramente por debajo de la tem-
15 peratura de fusión, y concentrar después de esto al mate-
rial reducido por molienda y separación magnética, para
la recuperación de dicho concentrado de hierro metálico.

5.- Un método de tratar minerales, concen-
trados y escorias de hierro que contienen una cantidad
20 sustancial de al menos un miembro del grupo que consiste
en silicatos de hierro, compuestos de otros metales y azu-
fre, para recuperar un concentrado de hierro metálico de
alta pureza, que comprende: Calentar dicho material a una
temperatura ligeramente por debajo de la temperatura de
25 fusión durante al menos 1 hora en una atmósfera oxidante,
después de éstos añadir a dicho material aproximadamente
0,1 a 4% en peso del mismo de un agente reductor carbono-
so sólido y continuar dicho calentamiento durante al menos
1 hora adicional, añadir después de esto agente reductor
30 carbonoso sólido adicional en exceso sobre la cantidad

323519 31



teóricamente requerida para reducir las cantidades de
hierro de dicho material al estado metálico, y reducir a
una temperatura ligeramente por debajo de la temperatura
de fusión, y concentrar después de ésto el material redu-
5 cido por molienda y separación magnética, para la recu-
peración de dicho concentrado de hierro metálico.

6.- Un método de tratar minerales, concen-
trados y escorias de hierro que contienen una cantidad
sustancial de al menos un miembro del grupo que consiste
10 en silicatos de hierro, compuestos de otros metales y
azufre, para recuperar un concentrado de hierro metálico
de alta pureza, que comprende: Calentar dicho material en
mezcla con aproximadamente 0,1 a 4% en peso del mismo de
un agente reductor carbonoso sólido, a una temperatura
15 ligeramente por debajo de la temperatura de fusión duran-
te un periodo de al menos 2 horas, añadir después de ésto
agente reductor carbonoso sólido adicional en exceso so-
bre la cantidad teóricamente requerida para reducir las
cantidades de hierro de dicho material al estado metáli-
co, y reducir a una temperatura ligeramente por debajo
20 de la temperatura de fusión y concentrar después de ésto
el material reducido por molienda y separación magnética,
para la recuperación de dicho concentrado de hierro metá-
lico.

7.- Un método de tratar minerales, concen-
trados y escorias de hierro que contienen una cantidad sus-
tancial de al menos un miembro del grupo que consiste en
silicatos de hierro, compuestos de otros metales y azufre,
para recuperar un concentrado de hierro metálico de alta
30 pureza, que comprende: Calentar dicho material en mezcla



con aproximadamente 0,1 a 4% en peso del mismo de un agente reductor carbonoso sólido, a una temperatura ligeramente por debajo de la temperatura de fusión durante un periodo de al menos 2 horas, añadir después de esto agente reductor carbonoso sólido adicional en exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para reducir las cantidades de hierro de dicho material al estado metálico, y reducir a una temperatura ligeramente por debajo de la temperatura de fusión en un horno rotatorio atravesado por una contracorriente de gases combustibles calientes, quemados de forma controlable, por introducción de gas que contiene oxígeno libre introducido en puntos separados a lo largo de dicho horno, y concentrar después de esto el material reducido por molienda y separación magnética, para la recuperación de dicho concentrado de hierro metálico.

8.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro que contienen silicatos ferrosos y férricos para convertirlos en el óxido magnético Fe_3O_4 , que comprende: Calentar dicho material en una atmósfera oxidante hasta que dichos silicatos ferrosos hayan sido convertidos en magnetita, y después, de esto calentar dicho material en una atmósfera suavemente reductora hasta que dichos silicatos férricos hayan sido convertidos en magnetita.

9.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro que contienen silicatos ferrosos y férricos y recuperar las cantidades de hierro metálico del mismo, que comprende: Calentar dicho mineral en una atmósfera oxidante hasta que los silicatos ferrosos hayan sido convertidos en magnetita, y después de esto calentar en

323519

31 AGR



una atmósfera suavemente reductora hasta que los silicatos
féricos hayan sido reducidos a magnetita, después de és-
to reducir el mineral así tratado sin fusión, y molar y
concentrar el producto de mineral reducido por separación
5 magnética para recuperar las cantidades de hierro metálico.

10 10.- Un método de tratar minerales, concen-
trados y escorias de hierro, específicamente un mineral de
silicato de hierro, que comprende: Tostar dicho mineral en
una atmósfera oxidante a una temperatura justamente por de-
bajo de la de fusión durante un periodo suficiente para con-
vertir las cantidades de hierro ferroso en magnetita, des-
pués de esto seguir tostando al mismo a dicha temperatura en
mezcla con aproximadamente 0,1 a 4% en peso del mismo de
un agente reductor carbonoso sólido, para convertir las
15 cantidades de hierro férico en magnetita.

20 11.- Un método de tratar minerales, concentrados
y escorias de hierro, específicamente un mineral de silicato
de hierro, recuperando las cantidades de hierro metálico,
que comprende: Tostar dicho mineral en una atmósfera oxi-
dante a una temperatura justamente por debajo de la de fu-
sión para convertir las cantidades de hierro ferroso en mag-
netita, después de esto seguir tostando el mismo a dicha
temperatura en mezcla con aproximadamente 0,1 a 4% en peso
del mismo de un agente reductor carbonoso sólido para la
25 conversión de las cantidades de hierro férico en magnetita,
después de esto añadir al mismo un agente reductor carbonoso
sólido en exceso sobre la cantidad teóricamente requerida
para reducir las cantidades de hierro al estado metálico,
y reducir a una temperatura justante por debajo de la de fu-
30 sión.

323519



5 12.- Un método de tratar minerales, concentra-
dos y escorias de hierro, específicamente un mineral de si-
licato de hierro, que comprende: Tostar dicho mineral a apro-
ximadamente 982°C en aire durante aproximadamente 2 horas
y después de esto seguir tostando el mismo durante apro-
ximadamente 2 horas a dicha temperatura en mezcla con
aproximadamente 0,1 a 4% en peso de un agente reductor
carbonoso sólido hasta que las cantidades de hierro hayan
sido separadas o segregadas de las cantidades de sílice
10 por recristalización y crecimiento de los granos.

15 13.- Un método de tratar minerales, concentra-
dos y escorias de hierro, específicamente escoria de cobre
portadora de hierro, para recuperar las cantidades de hie-
rro metálico, que comprende: Tostar dicha escoria en
una atmósfera oxidante durante al menos 2 horas a una tem-
peratura de aproximadamente 982°C, después de esto conti-
nuar dicha tostación de dicha escoria en mezcla con apro-
ximadamente 0,1 a 4% en peso de un agente reductor carbo-
moso sólido, continuándose dicha tostación adicional a di-
20 cha temperatura durante al menos 2 horas adicionales, des-
pués de esto añadir un agente reductor carbonoso sólido en
exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para re-
ducir las cantidades de hierro en dicha escoria al estado
metálico, y reducir a temperaturas de aproximadamente
25 1.038 a 1.093°C en presencia de cal y someter al producto
reducido a molienda y separación magnética para recuperar
las cantidades de hierro metálico.

30 14.- Un método de tratar minerales, concentra-
dos y escorias de hierro, específicamente un mineral de hie-
rro con alto contenido en azufre, para reducir el contenido

323519

31



5 en azufre, que comprende: Tostar dicho mineral en mezcla con aproximadamente 2 a 4% en peso del mismo de un agente reductor carbonoso sólido y a una temperatura justamente por debajo de la de fusión hasta que el contenido en azufre haya sido reducido a un nivel preseleccionado.

10 15.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro, específicamente un mineral de hierro contaminado por contenidos relativamente altos de azufre y arsénico, para reducir éstos hasta un nivel preseleccionado, que comprende: Tostar dicho mineral en mezcla con aproximadamente 2 a 4% en peso del mismo de un agente reductor carbonoso sólido a aproximadamente 982°C durante aproximadamente 1 a 8 horas.

15 20 16.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro, específicamente un mineral de hierro contaminado con arsénico, para eliminar sustancialmente, este último que comprende: Tostar dicho mineral en mezcla con aproximadamente 2 a 4% en peso de un agente reductor carbonoso sólido a aproximadamente 982°C hasta que el contenido en arsénico haya sido reducido a un nivel preseleccionado.

25 17.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro, específicamente un mineral titanífero, que comprende: Calentar dicho mineral a aproximadamente 982-1.149°C en mezcla con aproximadamente 0,1 a 4% en peso de un agente reductor carbonoso sólido hasta que las cantidades de hierro hayan sido segregadas por recristalización desde las cantidades de titanio.

30 18.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro, específicamente un mineral titanífero



323519

fero, que comprende: Tostar dicho mineral a aproximadamente 982-1.492°C en una atmósfera oxidante durante al menos 1 hora, después de ésto mezclar con el mismo aproximadamente 0,1 a 4% en peso de un agente reductor carbonoso sólido y
5 continuar dicha tostación a dicha temperatura durante al menos 1 hora adicional y hasta que las cantidades de hierro hayan sido segregadas por recristalización y crecimiento de los granos desde las cantidades de titanio.

19.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro, específicamente un mineral de hierro
10 mangánífero, que comprende: Tostar dicho mineral a una temperatura justamente por debajo de la de fusión en mezcla con aproximadamente 0,1 a 4% en peso del mismo de un agente reductor carbonoso sólido hasta que las cantidades de
15 manganeso hayan sido segregadas por recristalización desde las cantidades de hierro.

20.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro, específicamente un mineral de hierro mangánífero, que comprende: Tostar dicho mineral en una
20 atmósfera oxidante a una temperatura justamente por debajo de la de fusión durante al menos 1 hora, después de ésto mezclar con el mismo aproximadamente 0,1 a 4% en peso de un agente reductor carbonoso sólido y continuar dicha tostación durante al menos 1 hora adicional y hasta
25 que las cantidades de hierro hayan sido segregadas por recristalización y crecimiento de los granos desde las cantidades de manganeso.

21.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro, específicamente un mineral tita-
30 nífero, para recuperar un concentrado de hierro metálico de

323519



alta pureza, que comprende: Triturar finamente dicho mineral y mezclarlo con aproximadamente 0,1 a 4% en peso del mismo de un agente reductor carbonoso sólido finamente triturado, tostar dicha mezcla de mineral y agente reductor ligeramente por debajo de la temperatura de fusión hasta que las cantidades de hierro y de titanio hayan sido segregadas por recristalización y crecimiento de los granos, después de éstos añadir al material así tratado agente reductor carbonoso sólido adicional en exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para reducir las cantidades de hierro metálico de dicho mineral, y reducir a temperaturas ligeramente por debajo de la de fusión incipiente, y recuperar y concentrar las cantidades de hierro metálico desde el producto de mineral reducido por molienda y separación magnética.

22.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro, específicamente un mineral mangánífero, para la recuperación de un concentrado de hierro metálico de alta pureza, que comprende: Triturar finamente dicho mineral y mezclarlo con aproximadamente 0,1 a 4% en peso del mismo de un agente reductor carbonoso sólido finamente triturado, tostar dicha mezcla de mineral y agente reductor ligeramente por debajo de la temperatura de fusión hasta que las cantidades de hierro y de manganeso se hayan segregado por recristalización y crecimiento de los granos, después de esto añadir al material así tratado agente reductor carbonoso sólido adicional en exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para reducir las cantidades de hierro metálico de dicho mineral, y reducir a temperaturas ligeramente por debajo de la de fusión in-

31 AGO 1960



323519

ciente, y recuperar y concentrar las cantidades de hierro metálico desde el producto de mineral reducido por molienda y separación magnética.

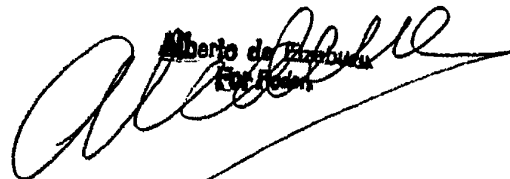
5 23.- Un método de tratar minerales, concentrados y escorias de hierro para producir un concentrado de hierro metálico de alta pureza.

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

10 Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 AGO 1960

P. A.


Alberto de Euzkua
Por Poder

BPD/.