



335.345

335345

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 7 de Enero de 1.967, con el número 335.345

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT y DUIS
BURGER KUPFERHÜTTE, entidades alemanas, establecidas en
Reuterweg 14, Frankfurt (Main), y Duisburg, respectiva
mente, ambas en la República Federal Alemana, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION SIMULTANEA Y CON
TINUA DE ARSENICO Y DE METALES NO FERREOS "

5 Una propuesta conocida (patente alemana DBP -
1.180.946) concierne a un procedimiento continuo para la
volatización de metales no férreos que forman cloruros -
susceptibles de volatizarse, a partir de materiales oxí
dicos que los contienen, tales como residuos de tostación
de piritas, minerales, escorias que contienen metales no
férreos y productos intermedios y de desecho metalúrgicos,



mediante gases que contienen cloro elemental, en un horno de cuba. Una finalidad especial de este procedimiento - es la volatización de metales no férreos, especialmente cobre, a partir de minerales de hierro, para hacer apropiados a estos minerales para la fundición u obtención de hierro, lo cual hace necesaria, según es conocido, una - eliminación muy amplia de estos metales no férreos desde el mineral. Otra finalidad consiste en asegurar la eliminación de estos metales no férreos perturbadores, de manera económica y en medida suficiente, a partir de los minerales en que el contenido total de metales no férreos es solo muy pequeño, por ejemplo solo de 1 a 2%. El procedimiento se puede realizar en este caso de forma continua y sin perturbaciones. Se evitan con seguridad pérdidas de cloro o contaminación del ambiente circundante - con gases de escape que contienen cloro. Precisamente - para cumplimentar la exigencia últimamente citada es especialmente apropiado el trabajo en hornos de cuba con - introducción en contracorriente del producto a tratar y de los gases de tratamiento. La cloración volatilizadora de metales no férreos, tales como por ejemplo molibdeno, plomo, zinc, cobre y similares, a partir de minerales - que los contienen, por tratamiento con gas cloro en contracorriente a temperaturas apropiadas para la volatización, es de por sí conocida (DRP 340.326). Sin embargo, en esta propuesta más antigua se trata ostensiblemente - de minerales ricos, en los cuales tiene especial importancia la obtención de los metales no férreos y no se propone ninguna medida que haga posible obtener un residuo - que contenga menos de 0,1% de metales no férreos, tal -



como es necesario en minerales de hierro a fundir para obtener hierro.

5 En otro procedimiento (patente francesa - 1.242.939, especialmente en el ejemplo 2), gránulos de minerales de hierro que contienen metales no férreos o
residuos de tostación de piritas son introducidos o car
10 gados en un horno de cuba calentado hasta 900-1250 °C y son conducidos en contracorriente con una mezcla de ga-
ses de combustión calientes con gas cloro, aproximadamen
te en una proporción estequiométrica con el contenido de
metales no férreos del mineral.

15 Este procedimiento dá muy buenos resultados pa
ra minerales relativamente ricos en metales no férreos,
es decir los que tienen un contenido de metales no fé-
rreos de aproximadamente 5% y superior, pero no es apro-
piado para materiales de carga pobres en metales no fé-
rreos, especialmente para las que tienen menos de 1% de
metales no férreos. La dilución del gas de cloro median-
te los gases de caldeo, propuesta en este procedimiento
20 puede ser mantenida dentro de límites que aseguren una -
suficiente acción clorante, al emplear materias primas
pobres, solo cuando se trabaja con un considerable exce-
so de cloro sobre la proporción estequiométrica. La recu-
peración de dicho exceso de cloro no es posible técnica-
mente de forma económica. Si, por el contrario, se mezcla
25 cloro elemental en este caso en proporción estequiométri-
ca, éste resulta diluído de tal forma que la reacción de
cloración ya no transcurre hasta el grado necesario de -
totalidad.

30 En otros procedimientos conocidos (DBP 1.174.996

335345



y 1.160.622) se evitan estas desventajas, dividiendo al
horno de cuba en tres zonas, mediante estrechamientos de
su sección transversal, a saber en una zona de caldeo -
previo, una zona de cloración situada debajo y una zona
5 de refrigeración conectada debajo, cada una con alimenta-
ción de gas y descarga de gas separadas, evitando el paso
de los gases de zona a zona por mantenimiento de una so-
brepresión en las otras zonas con relación a la zona de
cloración. Esta clara separación de las diversas zonas -
10 del horno posibilita por una parte la cloración incluso
de minerales muy pobres con gases de concentración de -
cloro relativamente alta, sin estar obligado a utilizar
cantidades de cloro esencialmente superiores a la propor-
ción estequiométrica. Además se evita de esta manera tam-
15 bién una dilución de los gases de escape que contienen -
cloruros metálicos mediante los gases de combustión, de
manera que los vapores de cloruros metálicos resultan -
en una concentración relativamente alta y pueden ser re-
cuperados de forma económica. En este procedimiento se
20 tomaba como finalidad, en primer lugar, la obtención de
los metales no férreos y por esta causa se proponía la
alimentación separada de los gases de cloración y de los
gases de caldeo previo. La clara separación de los gases
de escape de cloración de los gases de caldeo previo o
25 el alejamiento de los gases de cloración de la zona de
caldeo previo no fué propuesta sin embargo sólo por esta
causa, sinó también porque se temía la descomposición de
los cloruros metálicos en la zona de caldeo previo, su-
poniéndose que estos que necesitaban un consumo elevado -
30 de cloro para la nueva cloración de los óxidos metálicos



o metales que se formaban allí, y que además favorecían la formación de ácido clorhídrico, y de esta manera causarían corrosiones inadmisibles en la zona de caldeo previo y en las conducciones de gas y aparatos conectados a continuación.

En el procedimiento descrito al principio - (DEP 1.180.946) los gases de cloración son separados de los gases calientes necesarios para el caldeo del material de partida por encima de 800 °C, y son introducidos debajo de los mismos en el horno de cuba. En contraposición con las propuestas más antiguas se renuncia aquí - sin embargo a una separación de las diversas zonas de tratamiento por estrechamiento del horno de cuba y a las diferencias de presión en las diversas zonas. Los gases que contienen cloruros metálicos resultantes de la zona de cloración son aspirados directamente en la zona de caldeo previo dentro del horno de cuba y son retirados por la parte superior del horno de cuba juntamente con los gases de caldeo previo consumidos. Generalmente los gases resultan allí con una temperatura de aproximadamente 80 a 150°C y por esta causa pueden ser purificados y tratados o elaborados sin dificultades en las instalaciones usuales. Una nueva ventaja con relación a los procedimientos más antiguos consiste en que se asegura un paso más suave u homogéneo del material sólido a tratar a través del horno, ya que desaparecen los lugares o puntos de estrechamiento y la regulación de las diferencias de presión entre la zona de caldeo previo y la zona de cloración. Esta simplificación es de gran utilidad especialmente en los casos en los que se necesita conceder menor importan-



cia a la obtención de los metales no férreos que a la -
preparación de un material de partida utilizable para su
transformación en hierro.

5 Este procedimiento trabaja tratando los mate-
riales a elaborar o transforman, en forma troceada como
gránulos, briquetas o similares en un horno de cuba, ca-
lentando y clorando por medio de gases que contienen clo-
ro elemental en contracorriente a 800°C. Para ello el ma-
terial es calentado en su zona de caldeo primeramente -
10 por introducción de gases a una temperatura mayor de
800°C. Los gases de caldeo son introducidos separadamente
de los gases de cloración a una altura del horno de cuba
en la que el contenido de cloro elemental de los gases
de cloración arrastrados hacia arriba ha sido consumido
15 esencialmente. Los gases de cloración son introducidos
en el extremo inferior de la zona de cloración situada
debajo de la zona de caldeo y atraviesan el material -
también en contracorriente. Los gases de escape de la -
zona de cloración penetran directamente en la zona de
20 caldeo y son retirados juntamente con los gases de cal-
deo consumidos por la parte superior del horno de cuba.
Generalmente los gases resultan allí con una temperatura
de aproximadamente 80 a 150°C. y por esta causa pueden -
ser purificados y elaborados sin dificultades en las -
25 instalaciones usuales.

Como en la zona de cloración el cloro necesita
ser introducido prácticamente sólo en la proporción este-
quiométrica, los gases que pasan a la zona de caldeo pre-
vio procedentes de la zona de cloración ya no contienen
30 prácticamente nada de cloro. Además éstos están diluídos



por los gases de caldeo introducidos en cantidades re-
lativamente grandes en este punto del horno de cuba de
tal manera, que no puede aparecer ningún tipo de daño o
perjuicio por el paso de gas cloro a la zona de caldeo
previo ni tampoco a los aparatos conectados a continua-
ción.

Una nueva ventaja de la introducción de canti-
dades de gas relativamente pequeñas en la zona de clora-
ción del horno de cuba cuando se introducen en contracor-
riente los participantes en la reacción, consiste en
que para el caldeo de los gases de cloración hasta la
temperatura de reacción superior a 800°C, preferiblemen-
te de 1.000°C, es necesario solo un pequeño consumo de
calor y por ello se puede omitir el caldeo separado de
los gases de cloración antes de su introducción en el
horno de cuba. Por lo tanto, son introducidos en el hor-
no mezclados solamente con aire y precisamente de forma
ventajosa con aire frío tomado de la atmósfera exterior.
Mediante la utilización de aire procedente de la atmósfe-
ra como medio de dilución se simplifica considerablemen-
te el procedimiento.

Es conocido utilizar el material de partida en
forma de gránulos para la cloración de minerales. En es-
ta forma los minerales son la mayor parte de las veces
susceptibles de reacción en proporción especial. Se en-
contró que en algunos casos incluso en esta forma se
puede observar una disminución de la capacidad de reac-
ción del material, cuando éste es calentado demasiado
frecuentemente, para evitar calentamientos demasiado
frecuentes del material, es ventajoso por lo tanto rea-



lizar la calcinación de los gránulos crudos o "verdes",
o eventualmente de los gránulos previamente secados, en
la zona de calentamiento del horno de cuba de cloración
de acuerdo con el invento, introduciendo los gránulos
5 en la zona de cloración evitando un nuevo calentamiento
a la temperatura de calcinación. La calcinación de los
gránulos crudos en la zona de caldeo del horno de cuba
de cloración se puede utilizar también ventajosamente
sin embargo con materiales de partida que anteriormente
10 no eran tratados en caliente o eran sometidos solo a po
cos tratamientos térmicos, ya que también entonces esto
trae consigo ventajas de economía térmica, precisa poco
tiempo y hace superfluo un aparato especial para la cal
cinación de los gránulos.

15 De igual manera es también ventajoso evitar un
caldeo múltiple al utilizar un material de partida confi
gurado en briquetas para la cloración. Es especialmente
favorable en este caso briquetear en caliente sin enfria
miento intermedio al producto tostado de manera conocida
20 en capa fluidificada e introducir la briqueta caliente
directamente, es decir también sin enfriamiento interme
dio, en la zona de caldeo del horno de cuba de cloración.
Aquí se puede ajustar su temperatura a la necesaria para
el procedimiento de cloración. Además de obtener la capa
25 cidad de reacción del material de partida sólido, este
procedimiento proporciona considerables ventajas de eco
nomía térmica y de aparatos.

Al utilizar sinterizado de mineral es también
conveniente por las causas antes citadas alimentar o car
30 gar el sinterizado directamente, es decir, sin enfria-



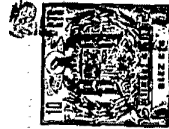
miento intermedio, desde el dispositivo de sinterización, tal como por ejemplo desde la cinta o banda de sinterización, en la zona de caldeo del horno de cuba de cloración.

5 Si se introduce en la zona de caldeo del horno de cloración un material que todavía contiene azufre, es conveniente calentar con gases de acción oxidante correspondiente a este contenido de azufre.

10 El enfriamiento del mineral que sale de la zona de cloración se efectúa ventajosamente en contracorriente, retirándose los gases de refrigeración poco después de la zona de cloración del horno de cuba. Tampoco al pasar a la zona de refrigeración es preciso un estrechamiento de la sección transversal del horno. Aquí la sección -
15 transversal puede ser incluso ensanchada. La entrada en la zona de cloración de pequeñas cantidades del gas calentado en la zona de enfriamiento puede ser tolerada en este caso, ya que con ello se impide la penetración de -
20 gas de cloración en la zona de enfriamiento. El gas retirado de la zona de enfriamiento es utilizado convenientemente para el secado previo de los gránulos crudos antes de su introducción en el horno de cuba.

25 Si los materiales a tratar contienen arsénico además de los metales no férricos que forman cloruros susceptibles de volatilizarse, es necesaria en muchos casos una amplia volatilización del contenido de arsénico con miras al tratamiento ulterior de los materiales.

30 Es conocido eliminar arsénico desde minerales - añadiendo a una mezcla de sinterizados (DRP 698.859) o - de gránulos (DAS 1.185.378) un agente de cloración sólido,



tal como por ejemplo CaCl_2 y/o MgCl_2 , y volatilizándolo -
el arsénico mediante tostación clorante. La desventaja -
de la utilización de agentes de cloración sólidos consis-
te en que una parte del azufre presente en el material -
5 se combina en forma de sulfato y aumenta la cantidad de
los componentes de escoria en el material.

Es también conocido volatilizar arsénico junto
con todo el contenido de metales pesados a pesar de mine-
rales por sólo una tostación reductora, por tratamiento
10 reductor en unión con agentes de cloración gaseosos en -
un procedimiento de varias etapas a temperaturas de 350
a 600°C , y por tratamiento con gas cloro solo o en unión
con carbono, (DAS 1.039.081, DBP 1.068.020, DBP 1.011.151).

Estos procedimientos tienen la desventaja de -
15 que deben trabajar bajo condiciones reductoras o en caso
contrario también se volatilizan los compuestos de hie-
rro junto con los metales no férreos.

El invento concierne a una nueva forma del pro-
cedimiento según la DBP 1.180.946, manteniéndose su modo
20 de trabajo hasta llegar a las medidas seguidamente des-
critas, y hace posible la eliminación continua de metales
no férreos que forman cloruros susceptibles de volatili-
zarse simultáneamente con una amplia eliminación del ar-
sénico a partir de materiales que los contienen, tales -
25 como residuos de tostación de piritas, minerales de hierro
oxídicos, productos intermedios metalúrgicos y similares
en una única etapa de trabajo, evitándose las desventajas
de los procedimientos conocidos para la eliminación del
arsénico.

30 El procedimiento de acuerdo con el invento fun



ciona llevándose el material, junto con agente de reducción sólido a forma troceada, por ejemplo gránulos o briquetas e introduciéndolo en un horno de cuba. En la zona de caldeo se admite gas de caldeo por el extremo inferior y se regula o ajusta de manera que exista una atmósfera débilmente oxidante. Por el extremo inferior de la zona de cloración se introduce el agente de cloración gaseoso y se establece en esta zona una atmósfera oxidante. Los gases de cloración penetran en la zona de caldeo y son retirados por la parte superior del horno de cuba junto con los gases de caldeo y son tratados ulteriormente de manera conocida. Por debajo de la zona de cloración está dispuesta la zona de enfriamiento.

Como agente de reducción sólido se añade al material carbón en una cantidad que corresponde a un contenido de 0,5 a 2% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1%, de carbono fijo, y/o se establece un contenido de azufre de 3 a 7% en peso, preferiblemente de 4 a 5%. Como gas de caldeo se puede utilizar por ejemplo una mezcla de gas de ciudad y aire. La atmósfera de la zona de caldeo es ajustada a un contenido de oxígeno de 1 a 3% en volumen. La temperatura es de aproximadamente 1000 a 1300°C. Como gas de cloración se utilizan mezclas de gas cloro y aire o mezclas de ácido clorhídrico y aire. Se regula el contenido de cloro de manera que éste está presente prácticamente en la proporción estequiométrica. La atmósfera de la zona de cloración es ajustada a un contenido de oxígeno de 10 a 15% en volumen. La temperatura de la carga es de aproximadamente 800 a 1000°C.

El procedimiento de acuerdo con el invento es



explicado más aún y a título de ejemplo, con ayuda de -
los ejemplos de realización.

Para los ejemplos de realización 1 a 5 se uti-
lizaron 200 g de residuo de tostación con el siguiente -
análisis:

5
60,7 % Fe,
0,2 % S,
0,45 % Cu,
1,06 % Pb,
10 3,5 % Zn,
0,3 % As,

Ejemplo de realización número 1.- Se prepararon grán-
ulos y fueron tratados durante una hora a 900, 1000 y -
1100°C con una mezcla de cloro y aire que contenía 9% -
15 de cloro. Los gránulos acabados dieron un análisis de
0,31, ó 0,15 ó 0,11% de arsénico respectivamente. El con-
tenido en cobre pudo ser disminuído hasta 0,07 ó 0,06 ó
0,02%; el de plomo hasta 0,1 ó 0,1 ó 0,06% y el de zinc
hasta 0,8, ó 0,6 ó 0,2%.

20 Ejemplo de realización número 2.- En lugar de mezclas
de cloro y aire, se utilizaron mezclas de gas de ácido
clorhídrico y aire con 9% de HCl. Con unas condiciones
de ensayo por lo demás iguales a las del Ejemplo 1, se
pudo eliminar el arsénico hasta dejar contenidos residua-
25 les de 0,30 ó 0,18 ó 0,10% respectivamente. Los conteni-
dos residuales de metales no férreos también coincidían
con los del Ejemplo 1, con excepción del zinc, que solo
pudo ser eliminado hasta dejar 1,3 ó 1,1 ó 0,6% respecti-
vamente.

30 Ejemplo de realización número 3.- 200 g de residuo de -



tostación con el análisis antes citado, fueron mezclados con la cantidad de carbono necesaria para que resultase una mezcla con 1,5% de carbono fijo, y se calentó en forma de gránulos secos durante 1 hora hasta 900°C. Después del tratamiento resultó un análisis de 0,12% de As.

Ejemplo de realización número 4.- 200 g de residuo de tostación con el análisis antes citado y con 1,5% de carbono fijo en forma de gránulos, fueron tratados durante 1 hora a 1000°C con una mezcla de aire y cloro que contenía 9% de cloro. Los gránulos acabados contenían 0,034% de As. Los metales no férricos pudieron ser eliminados - tal como se indica seguidamente: cobre hasta dejar 0,05%, plomo hasta dejar 0,02% y zinc hasta dejar 0,3%.

Ejemplo de realización número 5.- En lugar de cloro se utilizó gas de ácido clorhídrico, con condiciones por lo demás iguales a las del Ejemplo 4. Los gránulos acabados contenían 0,03% de As. Los metales no férricos pudieron ser eliminados hasta dejar 0,03% de Cu, 0,02% de Pb y 0,7% de Zn.

Ejemplo de realización número 6.- Un residuo de tostación con el siguiente análisis:

	58,6	% Fe
	1,5	% S
	0,2	% Cu
25	1,5	% Pb
	3,5	% Zn
	0,36	% As

fué mezclado con carbón de manera que resultó una mezcla de residuo de tostación y carbón con 1,5% de carbono fijo. La mezcla fué granulada, los gránulos fueron secados y -

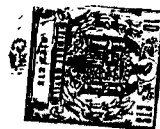


fueron cargados en un horno de cuba de dimensiones semi-técnicas. El tratamiento en el horno de cuba con un caudal de 100 kg/h consistía en caldeo con gases de caldeo a 1250°C en contracorriente, y después una subsiguiente cloración con mezclas de aire y cloro con 30% en volumen de cloro y 14% en volumen de oxígeno en contracorriente a 900-1000°C. Los gases de caldeo fueron preparados por combustión de 12 m³ en condiciones normales por hora de gas de ciudad con un exceso de aire de λ "landa" = 1,5. En la zona de calentamiento del horno se estableció un contenido de oxígeno de aproximadamente 7% en volumen.

Los gránulos acabados dieron un análisis de 0,06 a 0,12% de As. El cobre pudo ser eliminado hasta dejar 0,05%, el plomo hasta dejar 0,02% y el zinc hasta dejar 0,1-0,4%.

Ejemplo de realización número 7.- Una parte de los gránulos que se habían utilizado en el Ejemplo 1, fueron tratados en el horno de cuba de la misma manera, pero en la zona de calentamiento del horno de cuba se estableció un contenido de oxígeno de 1 a 2% en volumen. Este ajuste se realizó por mezclado de gas neutro frío. El arsénico pudo ser eliminado en los gránulos acabados hasta dejar 0,02 a 0,04%. Los contenidos residuales de metales no férreos fueron de 0,03% de Cu, 0,02% de Pb y 0,2% de Zn.

Los ejemplos de realización 1 a 3 muestran la volatilización utilizando los procedimientos conocidos. En los ejemplos de realización 4 y 5 se procedió según la forma de trabajo de acuerdo con el invento. A partir de los análisis se puede observar claramente la ventaja



de la forma de trabajo de acuerdo con el invento.

Los ejemplos de realización 6 y 7 se realizaron en una instalación a escala semitécnica o semiindustrial. En el ejemplo de realización 6 se hizo funcionar la zona de calentamiento del horno de cuba de acuerdo con los procedimientos conocidos, mientras que en el Ejemplo 7 se hizo funcionar esta zona de acuerdo con el procedimiento según el invento. También en este caso se puede observar claramente, partiendo de los resultados de los análisis, la ventaja de la forma de trabajo de acuerdo con el invento.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 15 de febrero de 1.966, bajo el número M 68396 VIa/4Ca, se acoge a los beneficios 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 Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la eliminación simultánea y continua de arsénico y de metales no férreos que forman cloruros susceptibles de volatilizarse, a partir de materiales que los contienen, tales como residuos de tostación de piritas, minerales de hierro oxídicos, pro-



ductos intermedios metalúrgicos y similares, en forma -
troceada, en forma de gránulos, briquetas y similares por
calentamiento y cloración por medio de gases que contie-
nen cloro elemental en contracorriente a temperaturas su-
periores a 800°C, así como subsiguiente enfriamiento del
producto tratado con cloro en el horno de cuba, introdu-
ciéndose en el horno de cuba, los gases calientes neces-
arios para el caldeo del producto de reacción separadamen-
te de los gases de cloración y a una altura del horno de
cuba en la que el contenido de cloro elemental de los ga-
ses de cloración arrastrados hacia arriba ha sido consu-
mido esencialmente y los gases y cloruros metálicos re-
sultantes en la cloración dentro del horno de cuba son
aspirados directamente desde la zona de cloración dentro
de la zona de calentamiento previo, y son retirados por
la parte superior del horno de cuba juntamente con los
gases de caldeo, caracterizado, porque en el material -
troceado se combinan carbono y/o azufre, como agentes de
reducción sólidos, se regulan la zona de calentamiento -
del horno de cuba para que sea débilmente oxidante y la
zona de cloración para que sea oxidante.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque como agentes de reducción sólidos se
combinan 0,5 a 2% en peso, preferiblemente 1% de carbono
fijo y/o 3 a 7% en peso, preferiblemente 4 a 5% de azu-
fre.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivin-
dicaciones 1 y 2, caracterizado porque se establece en
la zona de calentamiento un contenido de oxígeno de 1 a
3 % en volumen.

335345



4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la zona de cloración se establece un contenido de oxígeno de 5 a 15% en volumen.

5

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado, porque el gas de cloración consiste en una mezcla de gas cloro con aire.

10

6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el gas de cloración consiste en una mezcla de gas ácido clorhídrico con aire.

7.- Un procedimiento para la eliminación simultánea y continua de arsénico y de metales no férreos.

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

15

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

24 ENE 1967
P. A.

Alberto de Alabart
Por Poderes

335345