

338663

P-34.823
Ex. G/64/AD



3386633

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 30 de Marzo de 1.967, con el núm. 338.663

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COMPAÑIA ESPAÑOLA DE MINAS DE RIO TINTO, S.A.
entidad española, establecida en Alcalá 95, Madrid, por:
"PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MINERALES O RESIDUOS DE OXIDO
DE HIERRO MAGNETICOS".

5 La presente invención se refiere a un procedimien-
to para tratar minerales o residuos de óxido de hierro mag-
néticos, con el fin de obtener un producto enriquecido en
óxidos férricos, para mejorar las posibilidades técnicas y
económicas de sus tratamientos posteriores según procedimien-
tos de tratamiento clorurante y/o sulfatante y su lixivía-
ción para la recuperación y/o eliminación de los elementos
metálicos y no metálicos en ellos contenidos y son invento-
res del mismo:

10-4-67



D. Carlos Mingarro Lasasa

D. Aurelio de la Villa Ortiz

y

D. Antonino de Diego Sánchez

5 Es bien conocida la importancia de las piritas
y minerales sulfurados afines como materias primas de base
para la fabricación de ácido sulfúrico. Durante los últi-
mos años viene constituyendo general preocupación para los
tostadores y productores de estas materias primas, la ne-
cesidad de realizar la tostación de estos minerales de la
10 forma más económica posible y técnicamente más sencilla.
También es conocido que la economía de la tostación de es-
tos minerales está íntimamente relacionada con el aprovecha-
miento siderúrgico de las cenizas de pirita, obtenidas como
15 subproducto de esta operación industrial, y con la recupera-
ción de ciertos elementos valiosos presentes en los residuos
de tostación.

 Como se sabe, el aprovechamiento industrial de
los residuos de tostación de los minerales sulfurados ha
20 estado siempre influido, de modo especial, por la presencia
en las materias primas de partida de arsénico, plomo, anti-
monio, cobre, cinc y otros. Diversos elementos pueden in-
fluir también, en menor escala y en determinadas circunstan-
cias, en los resultados finales obtenidos.

25 Se conocen numerosos procedimientos de tostación
para tratar las piritas y minerales afines con objeto de ob-
tener, por una parte, anhídrido sulfuroso como materia prima
de base para la síntesis de ácido sulfúrico, y por otra,

338663



un residuo de la tostación rico en óxidos de hierro. Sin embargo, hasta ahora, ningun procedimiento conocido consigue el aprovechamiento integral y airecto por la única via de tostación de las piritas y minerales sulfurados cuando estos minerales contienen determinados elementos, tales como arsénico, plomo, antimonio, cobre, cinc, etc. El aprovechamiento integral de este tipo de minerales requiere pues, en la practica la realización de varios procesos industriales posteriores a la tostación.

10 Como se sabe, los hornos mecánicos de pisos, los de tipo rotativo y similares, producen como residuo de la tostación un material de características adecuadas al posterior tratamiento de tostación clorurante seguida de lixiviación para recuperar los elementos valiosos que en mayor ó en menor proporción se encuentran presentes en estos residuos. Sin embargo, estos procedimientos de tostación tienen el o inconveniente de requerir un gran coste de primera instalación y unos costes de mantenimiento y operación elevados.

20 Ultimamente los hornos de turbulencia, o de lecho fluidizado, han sido objeto de estudios continuos por los tostadores e investigadores. Los primeros tipos de estos hornos, aunque eran más atractivos desde el punto de vista de costes de primera instalación, mantenimiento y operación, cuando los minerales empleados contenían determinados proporciones de arsénico, plomo y antimonio fundamentalmente, tenían el inconveniente de que no permitían obtener cenizas igualmente aptas, para el tratamiento posterior indicado, como las procedentes de los hornos de pisos, rotativos y similares. Esto era debido a que estos elementos

338663



se retenían casi íntegramente en las cenizas, como consecuencia de las condiciones en que se lleva a cabo la operación de tostación. Su amplia utilización ha estado pues limitada para minerales cuya tostación produce un residuo directamente aprovechable para la siderurgia sin ningún tratamiento posterior.

Se conocen las investigaciones realizadas posteriormente con objeto de extender la técnica de tostación en lecho fluidizado a otros minerales sulfurados más complejos en su composición. Los resultados obtenidos en estas investigaciones, sobre el mecanismo de la fijación del arsénico y de la retención del plomo y antimonio en las cenizas de hornos de lecho fluidizado, se encuentran explicados suficientemente en varios trabajos de carácter científico y en numerosas patentes españolas y extranjeras.

Igualmente como resultado de estas experiencias, se conocen los diversos sistemas propuestos para asegurar una disminución de las cantidades de arsénico, plomo y antimonio fundamentalmente en los residuos obtenidos en la tostación de minerales sulfurados en hornos de lecho fluidizado. En esencia, los numerosos procedimientos en lecho fluidizado descritos en la bibliografía, para realizar la operación de tostación con buenos resultados en cuanto a la no fijación en las cenizas de arsénico, plomo y antimonio fundamentalmente, procuran llevar la reacción de tostación de condiciones tales que la fijación de estos elementos nocivos sea impedida en la mayor extensión posible.

Brevemente se puede decir que un grupo importante de los sistemas antes mencionados resuelve el problema por procedimiento de tostación escalonada, en dos ó mas etapas,

338663



en lecho fluidizado. Siendo específico de cada procedimiento en particular, las condiciones en que se realiza la tostación en cada una de las etapas. Es común a todos ellos el llevar la reacción de tostación en el primer lecho de forma tal que el aire introducido en el horno no agote el contenido total de azufre presente en el mineral de partida, realizando este agotamiento en el segundo ó sucesivos escalones de tostación. Esto conoce también que en el residuo de tostación final obtenido según estos procedimientos, el hierro se encuentra fundamentalmente en forma de óxido férrico Fe_2O_3 (hematites).

Brevemente también, se puede decir que en otros procedimientos existentes para conseguir análogos resultados, la operación de tostación se realiza en un único lecho de reacción, siendo la relación pirita(aire, temperatura y tiempo de residencia los factores fundamentales que permiten la no fijación de los elementos nocivos en la ceniza de tostación. Según estos procedimientos al llevar a cabo la reacción en condiciones de defecto de aire sobre el que se requiere para alcanzar la oxidación total de los elementos presentes en el mineral de partida, en el residuo final obtenido, el hierro se encuentra fundamentalmente, aunque no en su totalidad, en forma de Fe_3O_4 (magnetita).

Se sabe que, para una misma cantidad de pirita a tostar, el coste de primera instalación y los de mantenimiento y operación son sensiblemente menores en los procedimientos basados en un solo lecho fluidizado a magnetita que en los de tostación en lechos escalonados o por etapas. Por otra parte, también es conocido que el tratamiento clorurante, cualquiera que este sea: tostación, volatilización, des-

338663



composición, etc. y la lixiviación de las cenizas obtenidas según estos dos procedimientos no se realizan en las mismas condiciones técnicas y económicas, por la influencia del estado del hierro en las cenizas.

5 De acuerdo con los procedimientos ahora conocidos para el tratamiento posterior de estas cenizas, se ha experimentado que con las cenizas de tipo hematites (o de óxidos férricos) se logra una mejor recuperación total de Cu y Zn en los procesos siguientes tanto de cloruración como de lixivación.

10 La presencia del hierro en forma de óxido férrico (Fe_2O_3) favorece en gran extensión, por razones bien conocidas la formación de sulfatos de Cu y Zn en que son fácilmente lixiviables después de la etapa de cloruración. La acción catalítica del óxido férrico en la reacción de oxidación de anhídrido sulfuroso a anhídrido sulfúrico, es una de las razones para ello.

15 El comportamiento fisico-químico del mineral y sus residuos durante el proceso de tostación, y sus principales variables como son la temperatura, tiempo de residencia, presión parcial de oxígeno, granulometría, superficie específica, etc, son otras causas que justifican el diferente tratamiento debido a estos residuos y por lo tanto, son razones fundamentales del presente invento.

25 Hemos experimentado un procedimiento que permite unir las ventajas económicas derivadas de la operación de un horno de tostación de pirita a magnetita principalmente, con las obtenidas en el tratamiento posterior de las cenizas de hematites en los procesos para su aprovechamiento metalúrgico final.

30

338663



El presente invento tiene por objeto eliminar los inconvenientes, antes mencionados, que se pueden presentar en el tratamiento metalúrgico posterior de los residuos obtenidos en la tostación de pirita a magnetita principalmente. Se basa en el tratamiento de los residuos conteniendo fundamentalmente magnetita, y obtenidos directamente en la tostación de las piritas, minerales magnéticos de hierro u otros minerales afines, en el espacio de un sistema de reacción oxidante.

El procedimiento de la oxidación de la magnetita es ya conocido. La oxidación se produce generalmente a temperatura elevada y es un procedimiento relativamente caro, normalmente sin justificación técnica. Por esto, hasta ahora no ha tenido realización industrial, a causa de la mayor conveniencia que ofrece el tratamiento directo de la magnetita para fines siderúrgicos, pues en este estado se facilitan operaciones previas a este tratamiento, tales como enriquecimiento magnético, peletización, etc.

El presente invento ha descubierto que las cenizas magnéticas, impurificadas con diversos elementos metálicos y no metálicos que quedan después de la tostación de los minerales magnéticos de hierro, piritas y minerales afines, pueden oxidarse a hematites, en una gran proporción, sin ningún gasto de calor para llevar dichas cenizas a la temperatura de oxidación.

Por el procedimiento que constituye el objeto del invento aquí expuesto, es posible tratar cenizas o minerales con un cierto contenido de Fe_3O_4 y obtener cenizas a base de Fe_2O_3 , que posteriormente pueden tratarse más fácilmente, por vía clorurante y/o sulfurante. Con este procedimiento se

338663



mejoran sustancialmente las posibilidades de sus tratamien-
tos posteriores para la recuperación y/o eliminación de los
elementos metálicos y no metálicos en ellas contenidos, per-
mitiendo como consecuencia la obtención final de un mineral
5 de hierro de características adecuadas para su uso en si-
derúrgica. Al mismo tiempo, con este procedimiento se evita
el consumo del calor necesario para llevar las cenizas de
magnetita a la temperatura de la reacción de oxidación, me-
diante la conducción directa de los residuos que salen
10 del horno de tostación al espacio del sistema de reacción
oxidante.

Según la experiencia obtenida al poner en prac-
tica el presente invento, los procesos de oxidación de estos
residuos magnéticos se ven favorecidos por la creación de
15 superficie específica y aumento de reactividad que les con-
fiere el proceso previo a la aplicación de este procedimien-
to. Se ha podido comprobar que el invento resulta interesan-
te también para resolver, al mismo tiempo, los problemas
planteados con el manejo de un material tan caliente como,
20 por ejemplo los residuos que salen de un horno de tostación
a magnetita. Así pues, al poner en práctica el invento si-
multáneamente se puede conseguir reducir la temperatura de
los residuos a unos límites tales que su transporte y mane-
jo posterior no necesite el empleo de sistema basados en el
25 uso de materiales especiales resistentes al calor de gran
complejidad, de coste muy elevado y de mantenimiento muy
delicado. También la introducción en el espacio del sistema
de reacción oxidante de elementos refrigeradores, permite re-
cuperar cuando se desee, parte del calor sensible del sólido
30 en reacción.

338663



En la cámara del sistema de reacción oxidante se puede trabajar según el principio del horno rotativo, según el principio del horno de lecho fluidizado o cualquier otro sistema que permita buenos contactos sólido-gas.

5 La gran superficie específica y estado físico-químico de los residuos de tostación les confiere, en relación con las magnetitas naturales y minerales afines, una reactividad mucho mayor. Por ejemplo, en el sistema del horno de turbulencia la oxidación de las cenizas se desarrolla dentro de
10 tiempos más cortos que en el sistema de tipo rotativo, y además es posible la recuperación de cierta cantidad de calor, en forma de vapor de agua, por intercambio térmico.

El procedimiento que constituye el objeto de este invento ofrece en consecuencia las ventajas siguientes:

- 15 1) Contribuye a permitir tostar la pirita o minerales afines, con eliminación de arsénico, plomo y antimonio entre otros, en hornos de lecho fluidizado que trabajan con cenizas a magnetita principalmente.
- 20 2) Permite resolver los problemas de transporte de cenizas de una forma más sencilla y más económica eliminando numerosos inconvenientes derivados del manejo de residuos de magnetita con alta temperatura.
- 25 3) Permite utilizar la oxidación de la magnetita el calor sensible de los residuos calientes que salen de los hornos de tostación, sin aportación de calor exterior para llevar las cenizas magnéticas a la temperatura de oxidación.
- 30 4) A causa de la gran superficie específica y estado físico químico de las cenizas magnéticas permi-



te efectuar la oxidación en cámaras de lecho fluidizado, en cámaras rotativas y otras, en tiempos relativamente cortos de contacto entre los residuos y los gases oxidantes.

- 5) Permite recuperar también el calor sensible de los productos de la reacción.

A título de ilustración, no limitativa de ningún modo sobre las maneras de llevar a cabo el invento, se indica esquemáticamente en el gráfico de circulación que se adjunta la forma de tratar los óxidos de hierro magnéticos para obtener un producto enriquecido en óxido férrico. En el esquema, los números y símbolos tienen los significados siguientes:

- 1.- Sistema de alimentación de pirita.
- 15 2.- Cámara de tratamiento previo en lecho fluidizado, para tostar pirita a magnetita fundamentalmente.
- 3.- Soplante de aire de tostación.
- 4.- Cámaras auxiliares de separación de polvo y residuos finos de tostación magnéticos.
- 20 5.- Controles de temperaturas para los residuos de tostación magnéticos antes de su alimentación a la cámara del sistema de reacción oxidante.
- 6.- Cámara de oxidación complementaria para tratar los residuos magnéticos.
- 7.- Soplante de aire y/o gases oxidantes.
- 25 8.- Cámara auxiliar de separación de polvo.
- 9.- Elementos para recuperación de calor.
- 10.- Controles de temperatura para los residuos postoxidados.
- 30 11.- Sistema de manejo y transporte de los residuos postoxidados.

338663

29 ABR. 

- A. Residuos magnéticos descargados del lecho del horno de tostación a temperatura comprendida entre 600°C. y 1.100°C (preferentemente entre 800°C y 900°C).
- 5 B. Residuos finos de tostación magnéticos separados del gas de tostación a temperatura comprendida entre 550°C y 1.000°C (preferentemente entre 800°C y 900°C).
- C. Fluido para intercambio térmico en la cámara del sistema de reacción oxidante.

10

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:

- 15 1.- Procedimiento para tratar minerales o residuos de óxido de hierro magnéticos, con el fin de obtener un producto enriquecido en óxidos férricos, para mejorar las posibilidades técnicas y económicas de sus tratamientos posteriores según procedimientos de tratamiento clorurante y/o sulfatante y su lixiviación para la recuperación y/o eliminación de los elementos metálicos y no metálicos en ellos
- 20 contenidos, caracterizándose porque los residuos calientes que salen de los hornos de tratamiento previo a este procedimiento se alimentan directamente a la cámara de un sis-

330603



tema de reacción oxidante, sin consumir ningún calor exterior para llevar las cenizas magnéticas a la temperatura de oxidación.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizándose porque durante la oxidación posterior de los residuos magnéticos se introduce tanto aire y/o gases oxidantes como sea necesario para obtener un producto enriquecido en óxidos férricos.

10 3.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª y 2ª caracterizándose porque el calor que no se necesita para el mantenimiento de la reacción de oxidación posterior, así como también, en calor sensible de los productos de la misma, se aprovecha preferentemente para la generación de agua caliente y/o vapor, o para otros procesos que necesiten calor
15 en su realización.

 4.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizándose porque la temperatura de salida de los residuos de la cámara del sistema de reacción oxidante posterior disminuye los problemas derivados del manejo de residuos de alta temperatura y mejora la economía global del
20 proceso.

 5.- Procedimiento para tratar minerales o residuos de óxido de hierro magnéticos.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para
25



los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a
máquina por una sola cara,

29 APR 1967

Madrid,

P.A.

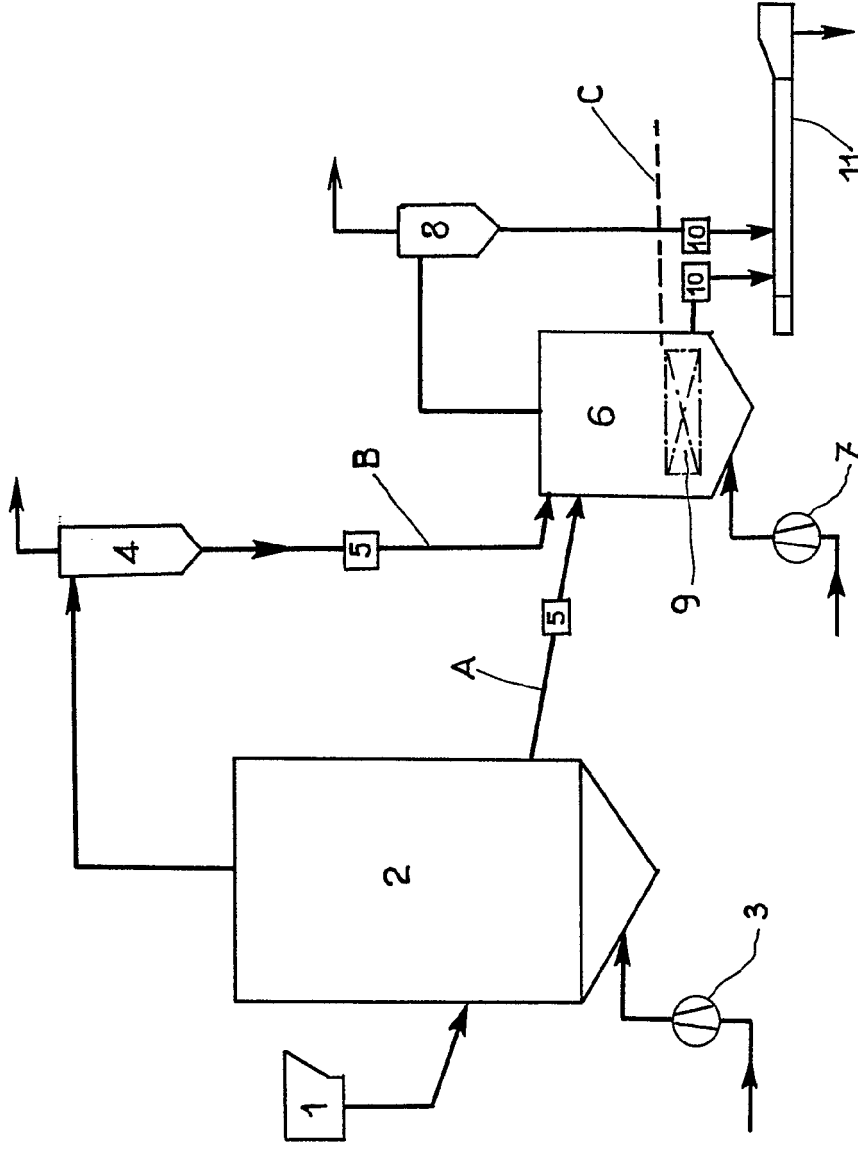
Roberto de Elzabur
Por Fofes

338663

338063

338063

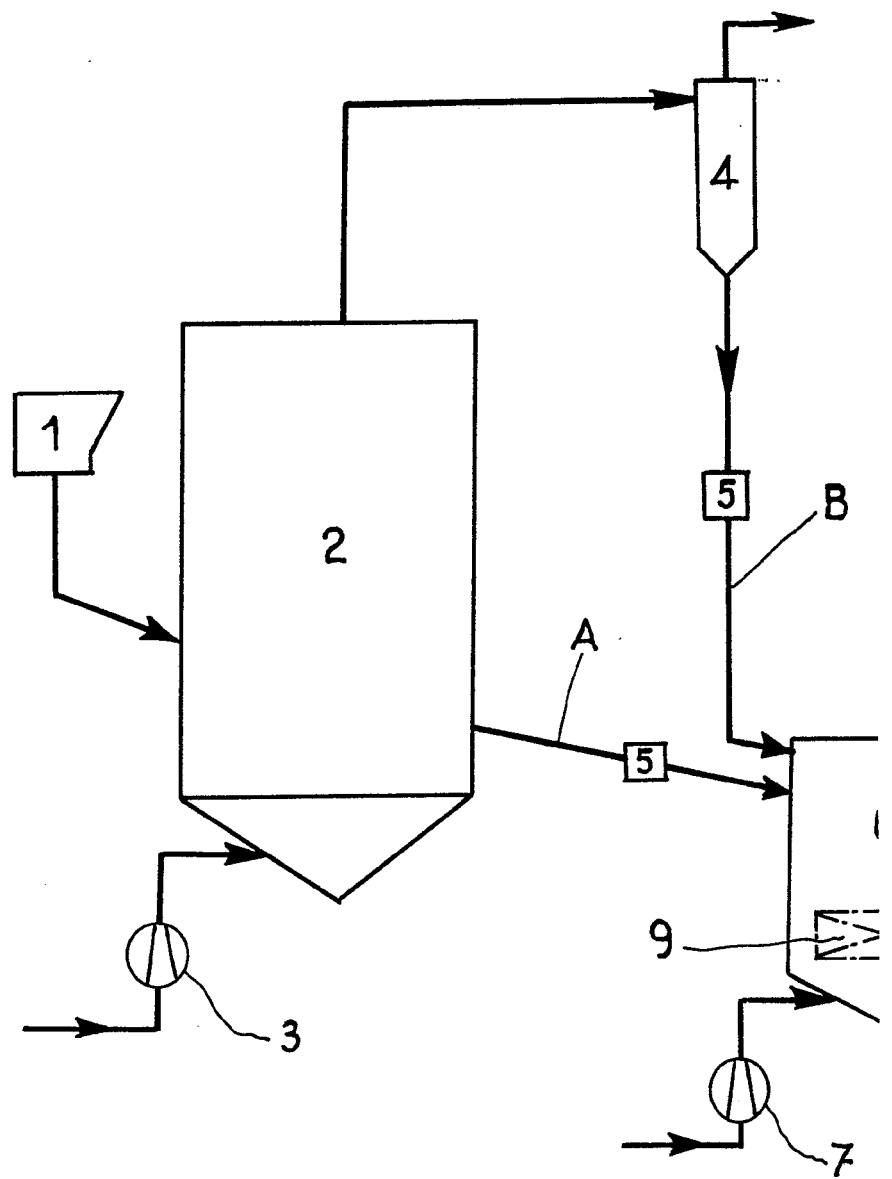
88 ANH.



Handwritten signature or initials.

ESCALA VARIABLE

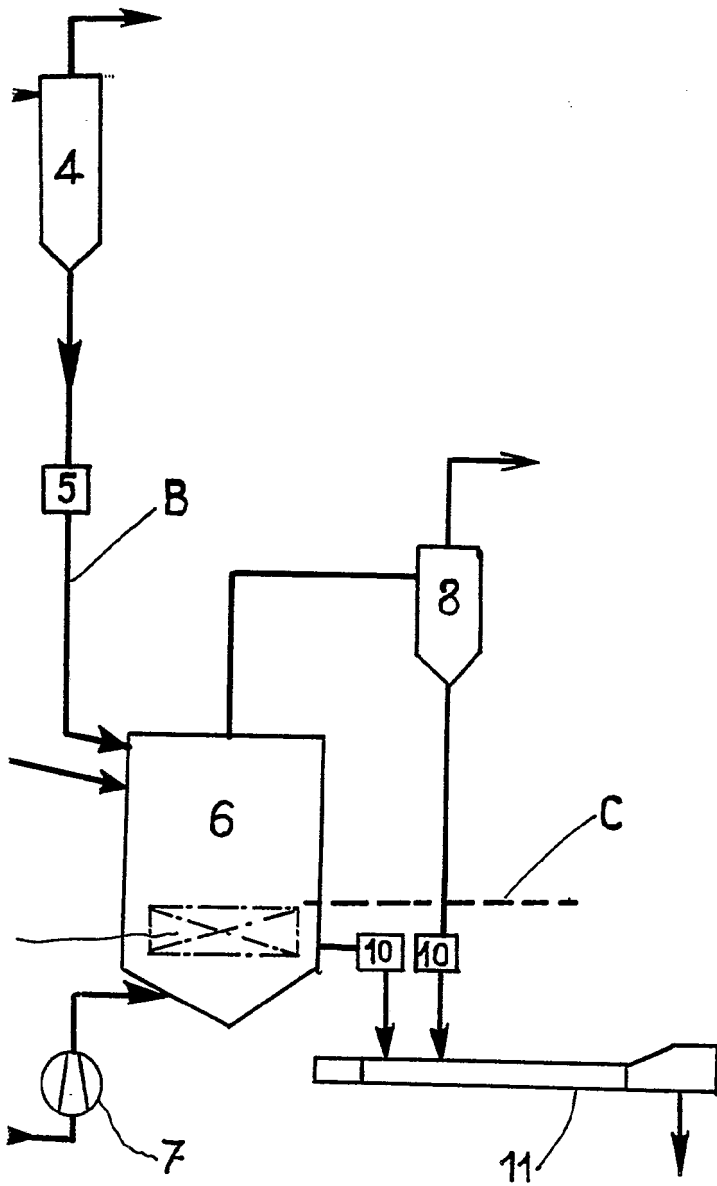
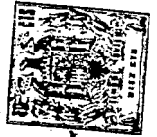
338683



ESCALA VARIABLE

338663

88 ABR.



[Handwritten signature]

Vertical text on the right margin: INSTITUTO NACIONAL DE PATENTES DE OFICINAS DE PATENTES DE LA REPUBLICA ARGENTINA