



401888



- 2 -

judicar a la calidad de la fundición y de los aceros producidos a partir de minerales de hierro, el contenido en arsenio de estos minerales no debe sobrepasar el 0,03 %  
5 Hay sin embargo ciertos yacimientos de minerales que contienen de 3 a 10 veces mas arsenio que el que permite este límite, lo que hace que estos yacimientos no sean utilizados sino en parte y que la calidad de los productos metálicos obtenidos sea inferior.

10 Se conocen igualmente procedimientos de eliminación del arsenio, pero presentan diversos inconvenientes que impiden su aplicacion a gran escala.

15 En efecto, los procedimientos de tostado oxidante por debajo de 1000°C de los minerales colíticos, permiten solamente la eliminación del 50 % del arsenio existente en las colitas y no separan el arsénico del cemento que liga las colitas.

20 Los procedimientos de tostado reductor del tipo magnetizante permiten, como resultado de las concentraciones magnéticas, el enriquecimiento parcial del contenido en hierro del mineral, pero no consiguen separar el arsénico de manera notable, a causa de la acción recíproca entre los constituyentes del arsénico y los óxidos de hierro o el hierro metálico elaborado durante el tostado.

25 Se conocen también procedimientos de tostado reductor en presencia de adiciones de hierro metálico, que permiten captar el arsénico, pero estos procedimientos no presentan ningún interés económico y no tienen por consiguiente mas que una aplicabilidad muy limitada.

Se conocen, además, procedimientos de tosta-



do reductor de los minerales, que comportan la adición de sustancias que contienen calcio y que absorben el arsénio que se separa después del tostado reductor, Se obtiene así una reducción parcial del contenido en arsénio, pero sin poder disponer de un producto conforme para la utilización en la siderurgia.

Se conocen también procedimientos de obtención del aglomerado ferroso, sobre una banda de aglomeración, a partir de minerales arséniosos, según los cuales, el proceso es dirigido de tal manera que, por el hecho de la adición de combustible suplementario en la carga y de la disminución del caudal de aire aspirado, se aseguran las condiciones para la volatilización y la eliminación de los constituyentes del arsénio, por medio de los gases que atraviesan la capa de material. La puesta en práctica de este procedimiento no aporta sino una débil eliminación del arsénio, y el aglomerado fabricado tiene propiedades que no corresponden a las condiciones exigidas para la utilización en el alto horno.

El procedimiento conforme a la invención elimina estos inconvenientes por el hecho de que, con objeto de la eliminación forzada del arsénio, por debajo del límite de 0,03% y de la obtención de un producto granulado, directamente utilizable en el alto horno, asegura la reducción de la carga constituida de mineral finamente triturado, mezclándola con un combustible carbonoso, como por ejemplo coque, coque de fluidización o carbón de granos por debajo de un milímetro, adicionado en la proporción de 2...3%, y eventualmente granulado, haciéndola pasar una sola vez por

401888



- 4 -

un horno rotativo, calentada al gas natural, quemado en presencia de aire a una proporción aire/gas comprendida entre 10 y 14; recorriendo la carga el horno en contra-corriente con los humos cuya temperatura es llevada desde 200..300°C, en la zona de carga, a 1150...1250°C en la zona de descarga del horno, calentada así desde la temperatura inicial hasta 1100...1150°C dentro de la atmósfera del horno, exenta de oxígeno en las zonas de carga y media y ligeramente oxidante en la zona de descarga del horno, estando regulada la velocidad de rotación y la inclinación del horno de manera que asegure una duración de mantenimiento de la carga dentro del horno de 1,5..2 horas y la presencia permanente de una capa de 100 mm de espesor como mínimo, en el interior de la cual se mantienen condiciones ligeramente reductoras, suficientes para la eliminación del As bajo la forma de  $As_2O_3$  por volatilización, después de que la carga, llevada a la temperatura de descarga, se reblandece y forma, ayudando la rotación del horno, gránulos de aglomerado cuyas dimensiones varían en proporción de 70...80% entre 10...40mm. aglomerado directamente utilizable para al elaboración de las coladas en los altos hornos, así como una cantidad por debajo de 10 mm que se hace reciclar o aglmerar sobre la banda, según los medios corrientes, en tanto que el arsénio, captado de los gases evacuados, puede ser recuperado por métodos adecuados, conocidos.

Presentamos a continuación dos ejemplos de aplicación de esta invención:

1.- Se ha tratado en horno de laboratorio un mineral con la constitución química siguiente: Fe = 43,97%;  $SiO_2$  = 14,44%;  $Al_2O_3$  = 4,85%; CaO = 1,51%; MgO = 1,32%; As = 0,10%



P = 1,20%; MnO = 1,61%. La granulometría estaba comprendida entre 0 y 1 mm.

a) En una primera serie de ensayos se ha establecido la influencia de la variación de la naturaleza del porcentaje expresado en peso, de la adición carbonosa, efectuando el calentamiento del mineral a 1000°C, durante 60 minutos.

Los resultados obtenidos durante los experimentos son presentados en la tabla nº 1:

Tabla nº 1

Adición de carbón Designación	Proporción %	Constitución química del producto			
		Fe	Fe <sub>met</sub>	FeO	As
Coque clásico	2	48,58	0,75	32,74	0,019
	3	49,30	0,50	36,65	0,010
	4	51,47	0,55	43,80	0,016
Coque de fluido producto	2	49,82	0,36	30,97	0,004
	3	50,11	0,36	40,20	0,008
	4	50,05	1,08	45,69	0,048
Carbones PAL	2	50,41	0,25	32,41	0,010
	3	50,06	0,45	41,70	0,012
	4	50,45	0,72	47,10	0,012

La eliminación del arsénico por debajo del límite de 0,02% se produce en todos los casos, como resultado de la adición de una materia carbonosa en dimensiones inferiores a 1 mm. y que representa 2...3% del peso de la carga.

En la segunda serie de ensayos se ha establecido la influencia de la variación de la temperatura entre 600 y 1050°C sobre el proceso de desarsenización, utilizando una adición carbonosa representando el 3% del peso de la carga, siendo la duración de mantenimiento de 60 minutos, y la granulometría del material inferior a 1 mm.

Los resultados obtenidos en los experimentos efectuados son presentados en la tabla nº 2:

401888

18 ABR 1951



- 6 -

Tabla nº 2.

Temperatura °C	<u>Constitución química del producto</u>			
	Fe	Fe <sub>mat</sub>	FeO	As
600	45,54	0,43	--	0,100
800	44,99	0,28	--	0,092
900	48,59	0,25	7,08	0,080
1000	52,92	0,36	34,16	0,020
1050	50,11	0,47	49,06	0,020

Se puede comprobar que la temperatura de 1000°C representa el valor mínimo necesario para realizar una desarsenización óptima.

c) En una tercera serie de ensayos se ha determinado la influencia de la duración de mantenimiento del material dentro del horno, manteniendo a valores constantes los parámetros siguientes: la temperatura (1000°C); la adición de coque (3%).

Los resultados de los experimentos efectuados son presentados en la tabla nº 3.

Tabla nº 3.

Duración de mantenimiento en el horno	<u>Constitución química del producto</u>			
	Fe	Fe <sub>mat</sub>	FeO	As
15	51,97	0,56	24,85	0,064
60	54,11	0,75	42,60	0,020

Resulta de ello que la duración mínima de mantenimiento del material dentro del horno, para que el contenido de arsénico sea reducido por debajo de 0,03% es de 60 minutos.

d) En una cuarta serie de experiencias se ha determinado la influencia de la granulometría de la materia primera sobre el proceso de desarsenización, estudiando a este fin tres lotes de minerales que tenían



respectivamente las granulometrías siguientes: 0-1 mm; 0-2 mm; 0-10 mm, manteniendo la temperatura constante y utilizando una adición del 3%.

Los resultados obtenidos en los experimentos efectuados son presentados a continuación en la tabla nº 4, que muestra que el empleo de fracciones finas asegura una desarsenización mas avanzada, que la granulometría óptima es la siguiente:

máximo 2% por encima de 1 mm., 30 - 40% entre 0,1 y 0,2 mm; 30 - 40% entre 0,06 y 0,1 mm. y el resto por debajo de 0,06 mm:

Tabla nº 4.

Granulometría	Constitución química del producto			
	Fe	Fe <sub>mat</sub>	FeO	As
0 - 1,0 mm	49,28	0,45	37,21	0,011
0 - 2,0 mm	50,26	0,33	31,57	0,04
0 - 10,0 mm	50,45	0,28	26,82	0,064

e) En la quinta serie de experimentaciones se ha determinado la influencia de la nodulización del mineral finamente triturado sobre la desarsenización.

El mineral triturado por debajo de 0,5 mm y mezclado al coque (3%) ha sido inicialmente nodulizado, las dimensiones de las bolitas variaban entre 10 y 20 mm, y después desarsenizado, trabajando en las condiciones de desarsenización establecidas para el caso de una materia triturada, no nodulizada, es decir, una temperatura de 1000°C y una duración de mantenimiento de 60 minutos.

Los resultados obtenidos por vía experimental son presentados en la tabla nº 5.

Tabla nº 5.

Mineral nodulizado	Fe <sub>tot</sub> %	Fe <sub>met</sub> %	FeO %	As %
Muestra nº 1	50,48	0,46	37,12	0,013
Muestra nº 2	49,32	0,52	33,17	0,010
Muestra nº 3	50,17	0,72	34,22	0,009

401888



- 8 -

Resulta pués de ello que, también en el caso del empleo del mineral nodulizado, el producto final obtenido después del tratamiento tiene un contenido en arsénico inferior al 0,02%.

5                   2) Los minerales arséniosos, teniendo la misma constitución que en el ejemplo 1, han sido tratados en un horno rotativo de diámetro interior de 0,5 m. longitud de 12 m revestido de ladrillo refractario de arcilla, inclinado 3 grados, girando a una velocidad de rotación de 0,75 vueltas mn y calentado por medio de gases naturales. Los ensayos efectuados han perseguido, además de la eliminación del arsénico, la obtención de una materia aglomerada que pueda ser directamente utilizada en el alto horno. El material ha sido majado en un triturador de martillos hasta que sus dimensiones queden por debajo de 1 mm y homogeneizado seguidamente dentro de un mezclador rotativo, En la tabla nº 6 se encuentra la constitución química media del producto en los diferentes periodos de funcionamiento de la instalación, el producto ha sido tratado mediante un solo pasaje por el

10

15

20

25

horno rotativo, que él recorre en contracorriente con los humos, aumentando la temperatura de los gases en el horno desde 200...300°C en la zona de carga hasta 1150...1250°C en la zona de descarga del horno. La atmósfera dentro del horno exenta de oxígeno en la zona del lado de carga y en la parte media y ligeramente oxidante en la zona del lado de descarga. La temperatura de la carga sube desde la temperatura inicial del mineral hasta 1100...1150°C en la zona del lado de descarga del horno. La temperatura de 1150°C no debe sobrepasarse, para evitar la fusión o la adherencia del



material a las paredes del horno. El caudal de alimentación con materia prima, la velocidad de rotación y la inclinación especificadas arriba, son reguladas de tal manera que se obtenga una duración de mantenimiento de la carga dentro del horno de 1,5...2 horas y que se asegure en

5 permanencia una capa de material de un espesor de al menos 100 mm. en el interior de la cual se crean condiciones ligeramente reductoras, suficientes para la reducción de las combinaciones químicas del As, para formar así  $As_2O_3$

10 y los óxidos de hierro inferiores, pero sin llegar a la constitución del hierro metálico, de manera que el arsénico sea separado bajo la forma de  $As_2O_3$ , volátil, forma bajo la cual es arrastrado fuera del horno por intermedio de los humos. La carga del mineral llega a la temperatura

15 de reblandecimiento en la zona de descarga del horno, donde, por el hecho de la alta temperatura, hasta 1150° C y de la rotación del horno, se forman gránulos de aglomerado. La relación aire/gas óptima en los humos utilizados para la realización de la atmósfera reductora, está comprendida entre 10 y 14, de conformidad con los datos experimentales presentados en la tabla nº 6 que sigue:

20

Tabla nº 6.

Proporción	Temperaturas		constitución química del producto			
	Gas/aire	Hogar	Chimenea	FeO	Fe	As
25 1 : 12,9	1090	220	53,73	22,83	0,004	
1 : 13,1	1040	190	51,34	17,65	0,002	
1 : 13,7	1100	200	49,73	12,32	0,004	
1 : 13,7	1100	230	50,86	18,42	0,003	
1 : 13,7	1070	210	51,04	17,84	0,10	

401888



- 10 -

La composición química del aglomerado resultante es la siguiente: Fe = 51,35%; FeO = 18,76%; SiO<sub>2</sub> = 15,63%; CaO = 0,69%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5,90%; MgO = 1,05%; Mn = 1,33%; P = 1,29%; As = 0,004%.

5 El análisis granulométrico del aglomerado se presenta como sigue:

+ 50 mm = 3%  
50 - 30 mm = 15%  
30 - 20 mm = 23%  
10 20 - 10 mm = 26%  
10 - 5 mm = 16%  
- 5 mm = 15%

15 La resistencia determinada en el tambor MICUM es de 25% por debajo de 5mm, la resistencia a la caída está expresada por 9,6% de materia por debajo de 8 mm, y la porosidad es de 18,5%.

20 La fracción granulométrica comprendida entre 10 y 50 mm, que representa en total una proporción de 70 ... 80 % es directamente utilizable en la elaboración de las fundiciones fosforosas, y la fracción inferior a 10 mm puede ser reciclada en el proceso de desarsenización ó aglomerada sobre la banda de aglomeración. Los humos son depurados del polvo arrastrado y del arsénico, en una instalación de captación, pudiendo ser recuperado el arsénico con vistas  
25 a un aprovechamiento por separado.

El procedimiento, según la invención, presenta varias ventajas por el hecho de que realiza una desarsenización forzada, así como una aglomeración de los minerales de hierro para hacerlos utilizables de manera directa en



la siderurgia, en tanto que el arsenio recuperado de los humos puede ser aprovechado separadamente.

NOTA REIVINDICATORIA

En esta Patente de Invención se reivindica:

- 5
- 1.- Procedimiento para la desarsenización de los minerales de hierro, caracterizado por el hecho de que, con el fin de la eliminación forzada del arsenio por debajo del límite de 0,03% al máximo y de la obtención de un producto directamente utilizable en la elaboración de la fundición, efectúa la reducción de la carga, constituida
- 10
- por mineral triturado según una granulometría que comporta un máximo de 2% por encima de 1mm 30...40% entre 0,1 y 0,2 mm. 30...40% entre 0,5 y 0,1 mm y el resto situado por debajo de 0,06 mm. mezclada de manera homogénea con un combustible carbonoso, como por ejemplo coque, coque de fluidización o carbón, con dimensiones por debajo de 1 mm adicionado en proporción de 2..3% y eventualmente nodulizado
- 15
- en un solo pasaje, dentro de un horno rotativo, calentado por medio de gases naturales quemados en presencia de aire, con una proporción aire/gas comprendida entre 10 y 14, recorriendo la carga el horno en contracorriente con los humos, cuya temperatura aumenta desde 200...300°C en la zona de carga a 1150...1250°C en la zona de descarga del horno, y calentándose desde la temperatura inicial a 1100..1150°C
- 20
- 25
- en la atmósfera del horno, estando está exenta de oxígeno en las zonas de carga y media y ligeramente oxidante en la zona de descarga, siendo la velocidad de rotación y la inclinación del horno, reguladas de manera que asegure una duración de mantenimiento de la carga en el horno de 1,5..2 horas y

me

401888



- 12 -

la existencia de una capa de materia de un espesor mínimo de 100 mm en el interior de la cual se mantienen condiciones ligeramente reductoras, suficientes para eliminar el As bajo forma de  $As_2O_3$  por volatilización, después de que la carga se reblandece a la temperatura reinante en la zona de descarga y, por efecto de la rotación del horno, se forman gránulos de aglomerado cuya granulometría varía en una proporción de 70...80% entre 10 y 40 mm lo que los hace directamente utilizables para la elaboración de las fundiciones en los altos hornos, el resto de las fracciones, por debajo de 10 mm, son recicladas o aglomeradas según los medios habituales sobre la banda de aglomeración, en tanto que el arsénico puede ser recuperado por métodos conocidos. Y

2.- " PROCEDIMIENTO PARA LA DESARSENIZACION DE LOS MINERALES DE HIERRO ", de conformidad en un todo en lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva.

Esta memoria consta de DOCE hojas escritas ó mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid,

19 ABR 1972

Por autorización de la interesada.

JOSE LOPEZ GORTES  
P.P.

*MLC*