

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA



ES	11	21	NUMER	44 6705	10	A3
			FECHA DE PRESENTACION			
23				3-4-1976		

P.- 62.723

N/Dossier  
No: 395/76

PATENTE DE INTRODUCCION

A3 446705 770601 C22B 25/060

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL
	C22B

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
"UN METODO DE TRATAR MATERIALES QUE LLEVAN ESTAÑO Y/O BISMUTO"
68 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
Gran Bretaña, 29 de Enero de 1973, Nº 1391572

71 SOLICITANTE (S)
PROEKTNY I NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT "GIPRONIKEL"
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Nevsky prospekt 30, Leningrado, Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas
72 INVENTOR (ES)
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ



1 Este invento se refiere a un método de tra-  
tar materiales que llevan estaño y/o bismuto, y se refie-  
re particularmente a la extracción pirometalúrgica de es-  
taño, bismuto y otros metales no férreos tales como plomo  
5 y zinc, a partir de concentrados de sulfuro pobres, pro-  
ductos semiacabados de procesos de preparación mecánica  
de minerales, escorias, matas y otros materiales fuente  
de dichos productos.

10 Un método conocido de tratar materiales que  
llevan estaño y/o bismuto, tales como escorias, residuos  
de ferrosilicio y cuarzo, consiste en verter en un horno  
fumante una carga de material de partida fundido y previa-  
mente tostado (por ejemplo, escoria que lleva estaño fun-  
dida al fuego) y añadir subsiguientemente hasta 50% del  
15 material de partida en forma de sustancias sólidas, en  
tandas de hasta 10% cada una (los porcentajes calculados  
como porcentajes del peso de la escoria dejada en el horno  
después del ciclo anterior), mientras se da salida a los  
gases. Al fundir el componente sólido y durante el calen-  
20 tamiento de la masa fundida, el estaño y otros metales no  
férreos concomitantes se hacen sublimar inyectando una mez-  
cla de combustible y aire con adición de un agente reduc-  
tor sólido a través de la masa fundida; el agente reductor  
puede ser carbón o coque, con un agente sulfurante, es de-  
25 cir, piritas. El contenido de aire en la mezcla de combus-  
tible y aire durante la fusión es, por lo general 1,7 ve-  
ces el caudal de consumo de aire teórico, mientras que al  
final del ciclo del proceso (durante la fusión final) el  
caudal de consumo de aire se mantiene por debajo de 0,9  
30 veces el caudal teórico.



1 El procedimiento total de fusión, inyección  
y mejora de la escoria hasta que se produce la ceniza re-  
sidual, lleva generalmente de 2 a 3 horas. Al retirar la  
ceniza residual del horno puede volver a comenzar el proce-  
5 so completo.

La desventaja de éste método es que es im-  
practicable para tratar materiales que llevan estaño y  
bismuto y que contienen sulfuros, sin primero tostarse  
previamente y fundirse. Esto es debido, en el método cono-  
10 cido a que la masa fundida es inyectada periódicamente em-  
pleando un soplete de combustible y aire con un caudal de  
consumo de aire mayor de 1,7 veces el caudal teórico (en  
base de un valor de 1 para el caudal teórico), con el re-  
sultado de que el sulfuro en la masa fundida llega a su-  
15 peroxidarse hasta que la cantidad residual de azufre y el  
contenido de magnetita en la escoria aumenta por encima  
de 10% en peso.

Cuando se carga una tanda adicional de los  
materiales sólidos que llevan estaño y bismuto y que con-  
20 tienen sulfuros en tratamiento sobre la masa fundida con  
el contenido de magnetita antes dicho, la masa fundida  
se hace espumosa; el procedimiento se altera por tanto y  
cesa la sublimación de estaño, bismuto y otros metales.  
La inyección a través de la masa fundida a un caudal de  
25 consumo de aire por debajo de 0,9 (durante el período de  
reducción y fusión final), por el método conocido, da co-  
mo resultado una acumulación de sulfuros de metales en  
el horno y la formación de una mata como fase de fondo  
que puede dar como resultado una rotura peligrosa de los  
30 elementos murales enfriados por agua del horno fumante.



1 El mismo resultado podría ocurrir de una  
carga simultánea de una gran cantidad de componente sólido  
del material sulfuro en tratamiento, es decir, cargas  
en exceso del 10% en peso del peso de la masa fundida en-  
5 contrada en el horno.

Por tanto, el método conocido, aparte de las desventajas antes descritas, es bastante largo, caro y deja de conseguir una extracción totalmente completa del componente valioso del material de partida.

10 El presente invento puede proporcionar un método de tratar materiales que llevan estaño y/o bismuto que hace posible emplear tanto concentrados de sulfuro pobres como productos semiacabados de procesos de preparación mecánica de minerales como material de partida.

15 El presente invento puede proporcionar también un método de tratar materiales que llevan estaño y/o bismuto que permite hacer más sencillo y menos caro el procedimiento y un método de tratar materiales que llevan estaño y/o bismuto que contribuye a alcanzar un caudal mayor  
20 de extracción del producto final requerido del material de partida.

De acuerdo con el invento, se proporciona un método de tratar materiales que llevan estaño y/o bismuto, llevándose a cabo el procedimiento en un horno fumante,  
25 te, en el que durante cada ciclo, los productos se separan como sublimados y una proporción de la escoria producida en cada ciclo se retiene en el horno; y en el cual porciones del peso de carga total de los materiales que llevan estaño y/o bismuto para cada ciclo se cargan al horno  
30 en forma de sustancias sólidas, a intervalos regulares du-



1 rante un período que es una proporción del tiempo total de  
un ciclo, teniendo lugar de modo simultáneo la fusión e  
inyección de la carga durante todo el ciclo, haciendo uso  
la inyección de una mezcla de combustible y aire.

5 Los objetos y ventajas adicionales del pre-  
sente invento se harán más evidentes a partir de la descri-  
ción detallada siguiente.

10 El método de tratar materiales que llevan  
estaño se lleva a cabo en un horno fumante por fusión si-  
multánea de los materiales sólidos de partida cargados al  
horno e inyección a través de la masa fundida de una mez-  
cla de combustible y aire en la misma instalación del pro-  
cedimiento.

15 Puesto que el material de partida puede car-  
garse en el horno fumante en estado sólido sin ser previa-  
mente tostado ni previamente fundido, el procedimiento se  
hace sustancialmente más sencillo y menos caro.

20 El material de partida sólido se carga en  
el horno encima de la escoria fundida que queda de la car-  
ga anterior, ascendiendo la escoria a 15-35% en peso del  
peso de escoria dejada en el horno después del ciclo ante-  
rior. El material de partida se carga en el horno por tan-  
das a un caudal medio no mayor del 10% en peso por minuto  
del peso de escoria dejada en el horno después del ciclo  
25 anterior, en un período de tiempo que llega a ser del 40  
al 90% del tiempo del ciclo del procedimiento completo.

30 Una mezcla de combustible y aire, en la que se emplea  
fueloil, carbón en polvo o combustible gaseoso como com-  
bustible, se inyecta en la masa fundida, con un caudal  
de consumo de aire, como se ha definido antes en esta me-



1 moria, igual a 1,2-1,7 durante el procedimiento de fusión  
e inyección y a 0,9-1,0 a lo largo del procedimiento de  
mejora de la escoria.

5 El valor particular del caudal de consumo  
de aire se selecciona de acuerdo con el contenido de azu-  
fre de la masa fundida.

10 Así, por ejemplo, cuando se funde una mate-  
ria prima que tiene un contenido porcentual de estaño su-  
ficientemente elevado en la masa fundida (por encima de  
1-1,5), se produce una sublimación satisfactoria a una pe-  
queña relación de S:Sn de 2-4:1 que corresponde a un con-  
tenido de azufre de 3-6% en peso.

15 Con un contenido en azufre de este orden,  
los sulfuros permanecen en la masa fundida en forma de una  
suspensión y no son susceptibles de formar una fase de ma-  
ta de fondo específica. Esto evita que tengan un efecto  
corrosivo sobre los elementos murales del horno.

20 Durante el período del ciclo de fusión el  
caudal de consumo de aire " $\alpha$ " se mantiene a un nivel de  
hasta 1,7, pero en ningún caso es mayor que el valor re-  
querido teóricamente (con respecto al combustible). El au-  
mento adicional del valor " $\alpha$ " conduce a una reducción del  
contenido de azufre, formación de magnetita, viscosidad  
más elevada de la masa fundida e interrupción del proceso  
25 de sublimación del estaño.

La presencia de grandes cantidades de magne-  
tita (por encima del 10%) en la masa fundida da como resul-  
tado también en la masa fundida la formación de espuma du-  
rante la próxima etapa de carga de materia prima.

30 Cuando la masa fundida llega a agotarse en



1 estaño, la cantidad de azufre en la masa fundida se redu-  
ce hasta el 1% que, no obstante coincide con la relación  
de S:Sn de 6:1 (1,3% en peso de azufre a un contenido de  
estaño de 0,5 a 0,2%); con dicho porcentaje de azufre  
5 en la masa fundida el contenido de magnetita en ella no  
es mayor del 10%.

La variación del contenido de azufre en  
la masa fundida se alcanza alterando el valor de " $\alpha$ "  
desde 1,7 durante la fusión de la materia prima y el pe-  
10 ríodo de sublimación intensa del estaño hasta 0,9 duran-  
te el período antes de recuperar el resto del estaño de  
la masa fundida.

El valor dado " $\alpha$ " permite que se mante-  
ga la cantidad requerida de azufre en la masa fundida  
15 y evita un aumento de la cantidad de magnetita en la ma-  
sa fundida a medida que disminuye el contenido de azufre  
en ella.

También, el contenido de azufre en la masa  
fundida se controla variando la duración de carga del ma-  
20 terial de partida en el horno.

Con el contenido de azufre de la masa fun-  
dida igual a 10-15% en peso, se propone que el período de  
fusión de la materia prima se extienda durante un tiempo  
igual al 40% del tiempo del ciclo del proceso total, mien-  
25 tras que variando el contenido de azufre desde 18 a 25%  
en peso, el período de fusión es aumentado hasta el 90%  
del tiempo del ciclo del proceso total.

En el primer caso anterior, el período de  
fusión corto con  $\alpha \leq 1,7$  permite mantener la productivi-  
30 dad de la unidad total del procedimiento y también la re-



1 tención de una cantidad requerida de azufre para dar un  
período más largo de extracción completa de estaño desde  
la masa fundida rica en estaño con un valor más bajo de  
"α" por temor a un exceso de formación de magnetita.

5 En el segundo caso anterior, un gran ex-  
ceso de azufre permite que se lleve a cabo una sublimación  
de estaño satisfactoria simultáneamente con la inyección  
a  $\alpha < 1,7$  durante la fusión de la carga de modo que se man-  
tenga la escoria con un contenido de estaño muy próximo al  
10 de la escoria de escombrera (por ejemplo 0,1%) justamente  
al final del procedimiento de carga de la materia prima.

Otro modo de controlar el contenido de azu-  
fre en la masa fundida es variar el caudal de carga de la  
materia prima en el horno. Así, con un contenido de azufre  
15 elevado en el material de partida (18-25%), el caudal de  
carga se mantiene a un nivel mínimo, es decir, 1-2% en pe-  
so de la escoria dejada en el horno después del ciclo an-  
terior por minuto.

20 Con el contenido de azufre en el material de  
partida igual a 10-15% en peso, el caudal de carga del ma-  
terial de partida sólido puede aumentarse hasta 3-6% en pe-  
so por minuto de la escoria dejada en el horno después del  
ciclo anterior.

25 Si se unen dichos parámetros, se evita la  
formación de una fase de fondo de mata separada y la forma-  
ción de espuma de la masa fundida. También hasta el 90%  
de contenido de estaño del material de partida puede ex-  
traerse en forma de sublimados que contienen por encima  
del 50% de estaño, acompañado por la obtención de escorias  
30 de escombrera con un contenido de estaño no superior a



1 0,1%. Con tal alto grado de extracción, también se extraen  
como sublimados otros metales no férreos, tales como plo-  
mo y zinc.

5 Cuando se carga una materia prima de com-  
posición constante durante la alimentación de la mezcla  
de combustible y aire en el horno, es posible prescindir  
del procedimiento de acabado de fusión y realizar un pro-  
cedimiento continuo de fusión y sublimación del estaño o  
bismuto, acompañado por la obtención de escorias de escom-  
10 brera.

Como distinción de los métodos conocidos,  
el método aquí propuesto puede llevarse a cabo sin añadir  
un agente reductor sólido.

#### Ejemplo

15 Se emplea como material de partida un concen-  
trado de sulfuro pobre que lleva estaño con la composición  
porcentual siguiente: estaño 3,4%; azufre 22-25%; hierro  
22-24%; arsénico, 0,8%; sílice, 30%; zinc, 0,7%; plomo,  
0,2%. El tratamiento del concentrado tiene lugar en un  
20 horno fumante provisto de muro de mampostería con un cri-  
sol de 4 metros cuadrados calentado con una mezcla de ai-  
re y fueloil. La carga del concentrado en el horno sigue  
a la retirada de la escoria de escombrera del ciclo ante-  
rior al nivel de la boca superior de escoria, dejando apro-  
25 ximadamente un tercio de la cantidad total de la escoria  
del procedimiento de fusión anterior (aproximadamente 3-4  
toneladas). El concentrado se carga en el horno a través  
de la tolva de carga mientras tiene lugar la inyección,  
con empleo de un alimentador de disco y taza de modo que  
30 sobresalga sobre la escoria restante. El procedimiento de



1 carga lleva aproximadamente 1 hora y se hace uniformemente  
en pequeñas tandas que pesan de 400 kilogramos a 2 tonela-  
das como máximo; en conjunto, 8-10 toneladas del concen-  
trado se cargan en el horno en cada proceso de fusión. Se  
5 carga suficiente cal para obtener un contenido del 10% de  
óxido de calcio en la masa fundida junto con el concentra-  
do para reducir la viscosidad de la masa fundida y mantener  
mejor las toberas, aunque el procedimiento puede realizarse  
se sin adición de cal. En el período de carga y durante  
10 aproximadamente 30 minutos después, tiene lugar la fusión  
y la oxidación gradual de los sulfuros de hierro concentra-  
dos, la formación de escoria de los óxidos de hierro así  
formados y la sublimación del estaño y otros metales tales  
como plomo y zinc, manteniéndose el caudal de consumo de  
15 aire en el nivel máximo (6.500-7.500 m<sup>3</sup> normales/h) y el  
caudal de consumo de fueloil en 500 l/h, de modo que el cau-  
dal de consumo de aire para quemar el fueloil sea igual a  
1,3-1,4 veces el caudal teórico. Una vez que se ha hecho  
fluida la masa fundida y se ha oxidado la mayor parte de  
20 los sulfuros, se lleva a cabo la fusión de la escoria nas-  
ta que se obtiene en ella un contenido de estaño de 0,1%.  
Esto lleva 30 minutos o 25% del tiempo de fusión total. Du-  
rante este período, el caudal de consumo de fueloil aumen-  
ta a 650 l/h (con un caudal de consumo de aire constante  
25 especificado antes) que corresponde a un caudal de consu-  
mo de aire igual a la unidad.

Al completar el procedimiento de fusión de  
la escoria, es decir, con el contenido de estaño en la esco-  
ria reducido a 0,1% y el contenido de azufre a 3-1%, se han  
30 retirado dos tercios de la escoria del horno a través de la



1 boca superior de escoria, con lo cual puede volverse a em-  
pezar otra vez la producción completa. El control de la  
oxidación de los sulfuros y la sublimación del estaño se  
ejerce tomando muestras de la escoria del horno durante el  
5 proceso de fusión y sometiendo las muestras a un análisis  
rápido en cuanto al contenido de estaño y el contenido de  
magnetita y las fracciones de sulfuro.

Como resultado de la inyección a través de  
la masa fundida, se obtienen sublimados que contienen  
10 55-60% de estaño que se recuperan en precipitadores elec-  
trostáticos, siendo dichos sublimados el producto final del  
proceso.

15

#### REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia, no nueva,  
pero no establecida, practicada ni divulgada en España,  
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud  
25 de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se  
recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- un método de tratar materiales que lle-  
van estaño y/o bismuto, llevándose a cabo el procedimiento  
en un horno fumante en el cual, durante cada ciclo los pro-  
ductos se separan en forma de sublimados y una proporción

30



1 de la escoria producida en cada ciclo se retiene en el hor  
no; y en el que porciones de peso de carga total de los  
materiales que llevan estaño y/o bismuto para un ciclo se  
cargan al horno en forma de sustancias sólidas, a interva-  
5 los regulares durante un período que es una proporción del  
tiempo total para un ciclo, teniendo lugar la fusión e  
inyección simultánea de la carga durante el ciclo, emplean-  
do en la inyección una mezcla de combustible y aire.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª,  
10 en el que la cantidad de materiales que llevan estaño y/o  
bismuto cargados al horno por minuto no excede del 10% del  
peso de la escoria dejada en el horno después del ciclo  
de fusión anterior.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª  
15 ó 2ª, en el que el período de tiempo durante el que tie-  
ne lugar la carga es de 40 a 90% del tiempo total de un  
ciclo.

4ª.- Un método según una cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores, en el que el caudal de consu-  
20 mo de aire en la mezcla de combustible y aire empleada pa-  
ra inyectar a través de la carga y para mejorar la escoria  
varía entre 1,7 y 0,9 veces el caudal de consumo teórico.

5ª.- Un método de tratar materiales que lle-  
van estaño y/o bismuto.

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



1

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

Madrid, 21. ABR. 1976

5

Alberto de Elizasu  
P. A. Por Poder. *Alta*

10

15

20

25

*B*  
30