

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
21		21	<b>480365</b>		
22		22	FECHA DE PRESENTACION		
			<b>8 MAYO 1979</b>		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	78 1493		11.5.1978		FINLANDIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 22 B 1/08		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA EL TOSTADO Y CLORINACION DE MINERALES DE HIERRO PULVERIZADO Y/O CONCENTRADOS QUE CONTENGAN METALES NO FERROSOS"

71	SOLICITANTE (S)
	OUTOKUMPU OY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Töölönkatu 4, SF-00100 HELSINKI 10 (Finlandia)

72	INVENTOR (ES)
	D. Olavi August AALTONEN D. Juho Kaarlo MÄKINEN, ambos de nacionalidad finesa

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. MANUEL DE RAFAEL GARCIA

La presente invención trata de un procedimiento para el tostado de minerales de hierro pulverizados y concentrados que contengan metales no ferrosos como el zinc, plomo, cobre, oro, y plata, especialmente concentrados y minerales de pirita y pirrotita, preferiblemente en un horno de fundición instantánea, y para su clorinación en una etapa aparte para vaporizar en forma de compuestos de cloruro metálico los metales no ferrosos.

Diversos minerales de metal no ferroso sulfúricos contienen frecuentemente no solo los minerales de metal en cuestión sino también sulfuros de hierro, pirita o pirrotita, que pueden ser recuperados separadamente en forma más o menos pura por técnicas de concentración. Los métodos conocidos en la actualidad para procesar estos sulfuros de hierro se basan en el tostado muerto clásico y la producción de gas  $SO_2$ , o su descomposición térmica y la producción de azufre elemental. Si los concentrados sulfúricos son suficientemente puros, el residuo de tostado obtenido es adecuado para la producción de hierro. Esta proporción de mineral de hierro es usualmente importante con respecto a la economía de los procesos. Si estos sulfuros de hierro no son obtenidos en forma suficientemente desprovista de minerales no ferrosos, como a menudo ocurre, el calcinado obtenido no es "per se" adecuado para ser utilizado como mineral de hierro, sino que debe ser tratado ulteriormente para la eliminación de

los metales, que a menudo son valiosos por sí mismos. Se han estudiado y desarrollado diversos métodos de clorinación para este propósito.

En cuanto a métodos utilizados a escala industrial sólo se encuentra el llamado proceso Kowa Seiko, en el que se mezcla cloruro de calcio con el calcinado y la mezcla se pelletiza y calienta en un horno tubular rotatorio por calefacción a contracorriente hasta unos 1250<sup>o</sup>C, por lo que los metales no ferrosos se subliman en forma de cloruros y son entonces recuperados a partir de los gases. Los gránulos de hematita así purificados son materia prima adecuada para una planta de fundición siderúrgica. Este proceso es solamente aplicable a un calcinado que haya sido tostado hasta la obtención de un bajo contenido en azufre y los contenidos en metal a vaporizar no deben ser muy altos (2,5% en total). Otra desventaja es la del alto requerimiento de calor de la clorinación y el sintetizado.

Otros procesos en la etapa de planta piloto, incluyen los Montedison, LDK, y Outokumpu.

El Montedison es un proceso de tres etapas, en el que la calefacción y oxidación final del calcinado son llevados a cabo en la primera etapa, la hematita es reducida a magnetita en la segunda etapa, y la tercera etapa comprende la clorinación con un gas de cloro con contenido en aire a una temperatura de unos 950<sup>o</sup>C, aportando el calor necesario la magnetita oxidizante. Los reactores lo son de lecho fluidificado y actúan en serie. Los gases de la cloración son dirigidos a un lavado para la recuperación de los cloruros. El producto de calibrado fino obtenido

es pelletizado y sinterizado separadamente. Debe utilizarse aceite para el precalentado, reducción y sinterizado de los gránulos.

Los procesos LDK y Outokumpu se basan en la clorinación del calcinado con cloro gaseoso en un horno de cubilote. El primero utiliza calcinado pregranulado, y el último usa directamente calcinado caliente pulverizado. Ambos procesos presentan un problema en el mantenimiento de las zonas de refrigeración y calefacción bien separadas entre sí, y, a escala industrial, un problema en cuanto a la uniforme distribución del cloro en el horno de cubilote.

Todos estos procesos se caracterizan en cuanto que el tostado se realiza a una temperatura inferior al punto de fusión del producto, y en cuanto que la clorinación se lleva a cabo en estado sólido con  $\text{CaCl}_2$  sólido o gas de cloro, y en cuanto que éstos deben ser utilizados en gran exceso por encima del requisito teórico. El calcinado es o pelletizado o bien sinterizado antes de la clorinación, como en el proceso Kowa Seiko, o después de la clorinación y antes de ser alimentado a la planta de fundición, como en el proceso Montedison. Debe utilizarse combustible externo para este secado, calefacción y sinterizado. Sólo parte del calor de reacción contenido en el concentrado se utiliza en el propio proceso; se utiliza para mantener la temperatura de tostado, y a menudo también se almacena en el vapor durante el tostado y se recupera.

No sólo la clorinación sino también la sulfatización se utiliza en el procesado de ciertos

tipos de concentrados de sulfuro de hierro. Sin embargo, por ejemplo, el plomo y los metales nobles no pueden recuperarse en el proceso de sulfatización, pero permanecen en el residuo de tostado. El calcio y el bario presentes en el concentrado también se sulfatizan con facilidad, y, siendo insolubles, ligan el azufre al calcinado y con ello el grado del mineral de hierro se reduce.

El objeto de la presente invención es el de eliminar las desventajas antes citadas y proporcionar un proceso para el tratamiento de minerales pulverizados y concentrados para producir óxido de hierro adecuado para la producción de hierro y cloruros no ferrosos a partir de los que puedan recuperarse los metales valiosos por métodos en sí mismos conocidos, siendo también ventajoso el proceso en términos de economía de calor y protección al medio ambiente.

Las principales características de la invención se dan en las adjuntas reivindicaciones.

Las antes citadas ventajas se obtienen oxidizando un mineral pulverizado o concentrado a un alto grado para formar un fundido de óxido y exponiendo este fundido a la clorinación en una zona aparte. En la presente invención se efectúa, así, el tostado a muy alta temperatura, preferiblemente superior a los 1500°C, y bajo unas condiciones tan altamente oxidizantes que el producto es un fundido de óxidos cuyo punto de solidificación puede ser rebajado ulteriormente por adición de óxido de calcio; y este fundido se clorina en zona aparte. Con ello la energía térmica contenida en el mineral o concentrado

es utilizada efectivamente en el tostado y el contenido de calor del fundido de óxido es utilizado para la clorinación, en cuyo caso, en principio, no se precisa de calor adicional. El reactivo de clorinación puede también ser mezclado efectivamente con el fundido de óxido y la zona de clorinación puede también ser fácilmente aislada de la zona de tostado por un cierre de gas, por ejemplo. La cantidad del reactivo de clorinación es también considerablemente inferior a la precisa anteriormente.

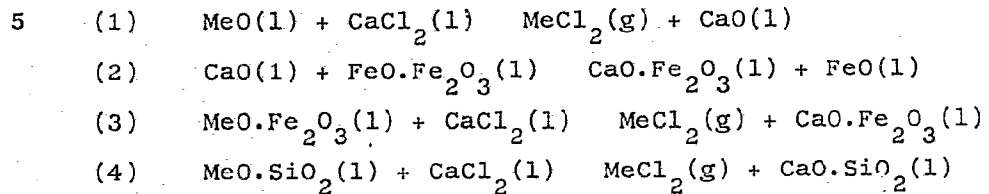
En la presente invención, la energía térmica contenida en los sulfuros de hierro es entonces utilizada con máxima eficiencia en el propio proceso. El tostado es llevado a cabo preferiblemente en una suspensión, aplicando el conocido proceso de fundición instantánea de Outokumpu Oy a una temperatura de más de 1500°C. Así el producto principal es un fundido de óxido de hierro que es una mezcla de óxidos ferrosos y férricos y en el que los componentes de ganga, tales como el  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{MgO}$ , presentes en el mineral o concentrado también se disuelven. En la práctica dichos componentes de ganga reducen el punto de fusión del fundido de óxido producido y, cuando sea necesario, esto puede ser regulado por adición de  $\text{CaO}$ , por ejemplo. Cuando sea necesario, la temperatura puede ser controlada por precalentamiento del aire de combustión, enriquecimiento de oxígeno del aire de combustión y/o quemado de combustible fósil, o refrigeración externa o adiciones fijadoras de calor al producto de concentrado o mineral.

Los gases son dirigidos de acuerdo con el método ordinario de fundición instantánea, a la caldera de calor sobrante y a través de filtros eléctricos al tratamiento  $\text{SO}_2$ , es decir, a la fabricación de ácido sulfúrico, licuefacción de  $\text{SO}_2$ , o la producción de azufre elemental. El proceso es de trabajado continuo y uniforme, y por ello el tratamiento de los gases es simple. Dependiendo de la composición químico-mineralógica del concentrado de pirita, algunos de los metales no ferrosos presentes en el concentrado son concentrados en los gases, a partir de los que se condensan con el resto del polvo muy fino, como por ejemplo algunos de los compuestos de Zn y Pb, o continúan su trayectoria junto con los gases, como los compuestos de As.

Para obtener estos compuestos de metal valiosos, que se condensan en los polvos, en un sólo producto del horno de fundición instantánea, resulta ventajoso hacer volver estos polvos muy finos al horno de fundición instantánea, para lo cual son todos forzados a circular junto con el fundido que está siendo formado. Los compuestos que no se condensan con los polvos, tales como el  $\text{As}_2\text{O}_3$ , son eliminados de los gases lavando los gases con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  antes del tratamiento de gas de  $\text{SO}_2$ .

El fundido de óxido que se acumula en el horno de fundición instantánea es retirado bien continuamente o bien intermitentemente a otra unidad de horno o a una sección separada por un cierre de gas; el cloruro de calcio fundido o algún otro cloruro con una baja presión de vapor y de disociación se añade

a esta unidad o sección al menos en cantidad equivalente, calculada en base a los metales valiosos extraídos. El procedimiento puede ser ilustrado por las siguientes ecuaciones de reacción:



10 Los coeficientes estequiométricos, que son enteros o bien fracciones, han sido excluidos de las anteriores ecuaciones. El CaO liberado del  $\text{CaCl}_2$  reduce el punto de fusión del fundido de óxido hasta tal punto que las pérdidas térmicas que tienen lugar durante la  
15 clorinación y la cantidad de calor requerida para el calentamiento del posible gas de aclarado pueden ser compensadas permitiendo a la temperatura del fundido que se reduzca a un valor cercano el nuevo punto de fusión. Además el CaO aumenta la actividad de ciertos  
20 metales tales como el Zn y el Pb descomponiendo sus ferritas y silicatos.

La constante de equilibrio para la reacción 1, de acuerdo con la ley de acción de masas, es:

25

$$(5) \quad K_1 = \frac{P_{\text{MeCl}_2} \times a_{\text{CaO}}}{a_{\text{MeO}} \times a_{\text{CaCl}_2}}$$

que aumenta drásticamente a medida que lo hace la temperatura. (Tabla 3) y es, por definición, constante

a temperatura constante. En la ecuación (5)  $a_x$  representa la actividad del componente "x", y  $P_{\text{MeCl}_2}$  la presión de vapor del cloruro metálico en cuestión.

5 El CaO producido a partir del  $\text{CaCl}_2$  en las reacciones de clorinación se disuelve en el fundido de óxido, por lo que su actividad decrece rápidamente. Esto representa una considerable ventaja sobre la clorinación realizada en estado sólido, en la que la actividad del CaO producido tiene el valor "uno". Es  
10 cierto que en el fundido la actividad del MeO es también inferior a "uno", pero la situación es la misma que en un calcinado de pirita sólido, en el que los metales no ferrosos son combinados usualmente en ferritas de metal, silicatos de metal, etc.

15 Los procesos de clorinación llevados a cabo en estado sólido con  $\text{CaCl}_2$  tienen un punto débil en cuanto que en la práctica no pueden ser utilizados para tratar materias primas de sulfuro de hierro con un contenido en metal no ferroso superior a, por ejemplo,  
20 2,5%, pues el CaO producido reduce el punto de fusión de los gránulos de calcinado, lo que resulta en el sinterizado del lote. En el proceso según muestra la invención, la reducción del punto de fusión del lote es una ventaja, y por tanto en la práctica no existe  
25 límite superior para el contenido en metal no ferroso en la materia prima de sulfuro de hierro.

Los cloruros metálicos tales como los de Cu, Zn, Pb, Bi, Sb, Au, Ag, As, etc., se vaporizan, y son condensados y separados de entre sí por métodos conocidos. Los compuestos de azufre que posiblemente quedarán  
30

en el fundido también se dispersan y vaporizan, de modo que, tras el tratamiento con  $\text{CaCl}_2$  el fundido no contiene, en cantidades excesivas, ninguna impureza dañina para la siderurgia. El fundido puede ser ahora  
5 granulado, moldeado en piezas adecuadas o alimentado directamente como fundido a producción de hierro. El proceso es adecuado en grado sumo para producción a gran escala y es aplicable a gran variedad de piritas tanto puras como impuras. Como la energía térmica  
10 generada durante la oxidación de estas piritas es utilizada efectivamente en el procesado y en la fundición, y el valor excesivo es recuperado en forma de vapor, la totalidad del proceso es económico en términos energéticos. El vapor producido puede ser utilizado  
15 para la producción de oxígeno que pudiera ser necesario, para el precalentamiento del aire de proceso, o para el tratamiento de solución de los cloruros.

Los problemas de refrigeración del horno concomitantes al uso de esta alta temperatura de  
20 reacción pueden ser resueltos utilizando, por ejemplo, la estructura de aparatos revelada en la solicitud de patente finesa nº 753.258, en la que se condensa un revestimiento autógeno en las paredes del pozo de reacción refrigerado por agua y horno bajo (también  
25 refrigerado por agua), consistiendo dicho revestimiento en óxidos de hierro de alto punto de fusión, silicatos o aluminatos, dependiendo de la composición de la ganga presente en el concentrado. La recuperación de los metales valiosos a partir de los cloruros puede  
30 ser llevada a efecto, por ejemplo, como en el proceso

Kowa Seiko (Yasutake Okubo: "Kowa Seiko, proceso de clorinación y pelletización - Utilización integral de las piritas de hierro", Journal of Metals, Marzo 1968, pp. 63-67) o posiblemente por algún otro método conocido, dependiendo de las posibilidades para ulterior tratamiento de los metales valiosos. El proceso hace posible el ciclaje del cloro pues se utiliza cal para el control de pH de la solución de cloro, en cuyo caso el  $\text{CaCl}_2$  puede ser extraído de la solución por cristalización.

La invención se describe en adelante con mayor detalle con referencia a los dibujos adjuntos, en los que las figuras 1 y 2 representan el diagrama de flujo y las distribuciones de elementos del proceso según la invención, las figuras 3a y 3b representan en más detalle, como secciones transversales, las vistas lateral y de planta de un aparato previsto para la realización del proceso según la invención, la figura 4 representa, en sección transversal, una vista lateral de otro aparato previsto igualmente para el proceso, y la figura 5 presenta, en sección transversal, una vista lateral de un tercer ejemplo de realización.

En las figuras 3-5, el número 1 indica el pozo de reacción, 2 el horno bajo, 3 el pozo ascendente, 4 el cierre de gas, 5 el horno de clorinación, 6 el cucharón de clorinación, 7 el colector de gas, 8 el reactor de clorinación, y 9 el horno de reducción.

Así, las figuras 3, 4, y 5 representan diversas modalidades de realización del proceso según

la invención. En la figura 3 la clorinación se lleva a cabo como proceso continuo en una sección de clorinación 5 que es una continuación del horno de fundición instantánea; la cámara de gas de esta sección está separada del horno de fundición instantánea por un cierre de gas 4. En la figura 4, la fundición es de régimen continuo, pero la clorinación es un proceso por lotes. Se pueden introducir cloruro de calcio y aire al fondo del cucharón 6 de clorinación, como en la figura 4, o el cloruro de calcio puede ser colocado en el fondo del cucharón antes de que se haga entrar el fundido de óxido proveniente del horno de fundición instantánea, utilizando aire sólo para mezcla y mantenimiento de la presión de oxígeno. En la figura 5 todos los procesos son continuos y la reducción a hierro crudo en un horno de reducción 9 del fundido de óxido de hierro purificado en el reactor de clorinación 8 está conectada con estos procesos.

La invención se describe en adelante con mayor precisión con la ayuda de ejemplos que han sido obtenidos haciendo tiradas de prueba en un horno de fundición instantánea (de escala industrial) y de clorinación, siendo la capacidad de aproximadamente una tonelada/hora de mineral o concentrado. Las materias primas de pirita según los ejemplos difieren entre sí primariamente en su composición química. Las Tablas 1 y 2 muestran las cantidades de material implicadas y las concentraciones de los componentes más importantes tanto en el fundido

instantáneo como en la clorinación, calculadas para una alimentación de concentrado o mineralde 1 tonelada/hora. Las distribuciones cuantitativas de los principales componentes se muestran en los diagramas de bloques, figuras 1 y 2.

#### Ejemplo 1

El ejemplo 1 ilustra la conducta de un concentrado de pirita que contiene grandes cantidades de arsénico y metales nobles en el horno de fundición instantánea (FSF) desarrollado por Outokumpu Oy y en el horno de clorinación que le sigue. El polvo muy fino obtenido a partir de la caldera de calor sobrante y el filtro eléctrico no es ciclado, debido a su alto contenido en arsénico. El equilibrio térmico del pozo de reacción es controlado primariamente por enriquecimiento en oxígeno del aire de combustión, por lo que el volumen total de gas y por lo tanto también el volumen de polvo muy fino pueden ser mantenidos a nivel relativamente bajo a pesar de la gran concentración de componentes volátiles en el concentrado. La clorinación se realiza en una unidad de clorinación aparte por medio de  $\text{CaCl}_2$  fundido. Se sopla aire al fundido a una tasa que el equilibrio térmico permita, para oxidizar el hierro y el azufre ferroso y para promover la vaporización de los cloruros.

La tabla 1 muestra que la concentración de azufre en el fundido cae hasta 0,55% y la concentración de arsénico a 0,86% en el FSF. El

fundido clorinado contiene sólo un 0,06% S, 0,09% Zn, 0,03% Pb, y 0,08% As, y es por lo tanto altamente adecuado para la producción de hierro. El polvo de cloro producido, que contiene no sólo los cloruros vaporizados y condensados sino también el polvo muy fino producido mecánicamente y parcialmente sulfatado, es lavado con agua, y los metales valiosos son recuperados por métodos principalmente hidrometalúrgicos a partir de la solución y el precipitado producidos.

Para el esquema de distribución cuantitativa de los componentes principales (figura 1) puede verse que un 99,1% del azufre, un 91,4% del arsénico, un 41,0% del zinc y 53,3% del plomo pueden ser eliminados ya en la etapa de fundición, lo que es un resultado considerablemente superior a los obtenidos en los procesos de tostado convencionales. Los rendimientos de metales valiosos pasados a los polvos de cloruro son Au 86,1% y Ag 81,8%. Los rendimientos totales pasados a los polvos son:

Zn	93.6
Pb	96.6
Cu	72.0
Au	93.3
Ag	91.2

En lo tocante al fundido clorinado, se llama la atención sobre el hecho de que la concentración de azufre en el mismo es sólo de 0,1% y la de arsénico 0,8%. Ello es debido a la eliminación efectiva de dichos elementos no sólo en FSF sino también en la unidad de

clorinación. Los compuestos de azufre y arsénico, y en parte también los cloruros metálicos, sublimados en el extremo caliente (aprox. 1250°C) de un horno de cilindro Kowa Seiko de contracorriente, donde la clorinación se realiza en estado sólido, tienden a condensarse en el extremo frío donde la temperatura del material de alimentación es de sólo unos 500°C. Ello causa una acumulación de dichos compuestos en el reactor y un aumento en su concentración en el calcinado clorado.

Ejemplo 2

El ejemplo 2 ilustra el comportamiento de un mineral de pirita de pequeño calibre que contiene grandes cantidades de zinc, plomo y cobre, tratado por el proceso ilustrado en el ejemplo 1. La tabla 2 indica que el fundido clorado contiene un 0,04% S, 0,1% Zn, 0,04% Pb, 0,1% Cu, y 0,06% As., y así es altamente adecuado para la producción de hierro. El polvo muy fino sulfatado del FSF es adecuado para ser tratado por ejemplo, en una planta de zinc basada en tostado y electrólisis.

La figura 2 indica que los rendimientos totales de los metales valiosos pasados a los polvos son:

Zn	98.0
Pb	97.5
Cu	91.8

Las diferencias comparativas con el ejemplo 1 son debidas a las mayores concentraciones de dichos metales en el producto de alimentación y a la mayor temperatura.

5 Las referencias alfabéticas dispuestas en los dibujos indican:

Para las figuras 1 y 2:

- "C" = Concentrado
- 10 "Ca" = Calcinado
- "H" = Horno de fundido instantáneo
- "G" = Gas
- "P" = Polvo
- "F" = Fundido
- 15 "HG" = Horno de cloración
- "PC" = Polvo de cloruro
- "FC" = Fundido clorado
- "M" = Mena

20 Para las figuras 3, 4 y 5:

- "C" = Concentrado
- "AP" = Aire de procesado
- "G" = Gases
- "A" = Aire
- 25 "GL" = Gases para lavado
- "O" = Oxidos
- "FA" = Fluxión de aire reductante
- "GE" = Gases de emanación
- "E" = Escoria
- 30 "HCr" = Hiedro crudo.

La invención, dentro de su esencialidad,  
puede ser llevada a la práctica en otras formas de  
realización que difieran solo en detalle de la indicada  
únicamente a título de ejemplo, a las cuales alcanzará  
5 igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues,  
realizarse este procedimiento en cualquier forma y  
tamaño, con los medios y materiales más adecuados y  
los accesorios más convenientes, por quedar todo ello  
comprendido en el espíritu de las siguientes reivin-  
10 dicaciones.

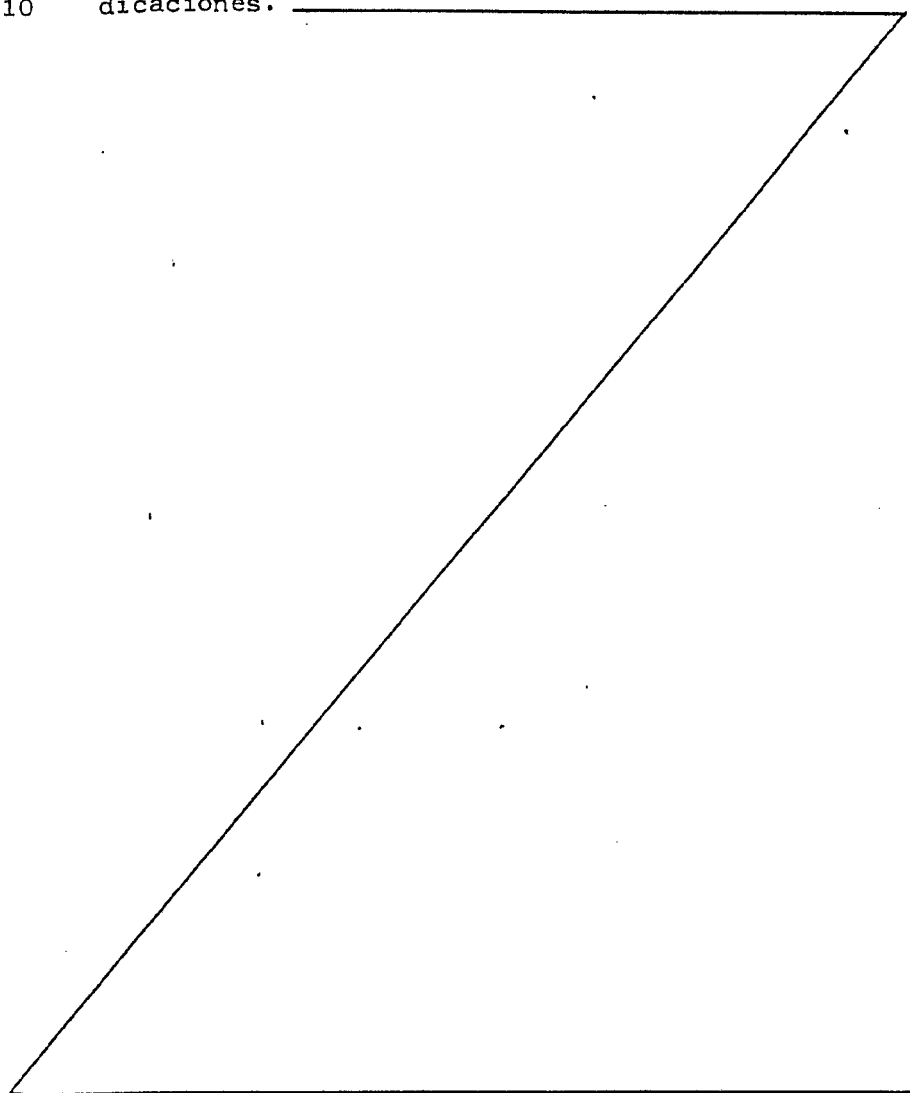


TABLA 1

Cantidad	Fe	S	Zn	Pb..	Cu	AS	SiO <sub>2</sub>	CaO	Au	AG	Cl
kg	%	%	%	%	%	%	%	%	g	g/t	kg %
FSF											
Concentrado	410	43	10	6	1	70	63	10	18	33	33
Cal								100			
Polvo	32	20.9	4.1	3.2	0.1	31.4	2.9	5.1	1.3	31	20
Fundido	378	54.4	0.55	2.8	0.9	6.0	8.65	104.9	15.1	29.9	4.3
Horno de											
Clorinación											
Fundido	694.5	3.8	5.9	2.8	0.9	6.0	104.9	15.1	24	29.9	43
CaCl <sub>2</sub>	48.0										30.7
Polvo de Cloruro	67.4	1.5	2.2	2.6	0.62	5.45	1.0	3.8	230	27.0	400
Fundido clorado	687.5	0.4	0.06	0.21	0.28	0.55	8.6	18.4	1.2	4.2	0.03

TABLA 1

	Cantidad Kg	Fe		S		Zn		Pb..		Cu	
		Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%
<u>FSF</u>											
Concentrado	1000	410	41	430	43	10	1.0	6	0.6	1	0.1
Cal	100										
Polvo	153.4	32	20.9	20.9	13.6	4.1	2.7	3.2	2.1	0.1	0.0
Fundido	694.5	378	54.4	3.8	0.55	5.9	0.85	2.8	0.40	0.9	0.1
Horno de											
<u>Clorinación</u>											
Fundido	694.5	378	54.4	3.8	0.55	5.9	0.85	2.8	0.40	0.9	0.13
CaCl <sub>2</sub>	48.0										
Polvo de Cloruro	67.4	15.9	23.6	1.5	2.2	5.26	7.8	2.6	3.8	0.62	0.92
Fundido clorado	687.5	362	52.7	0.4	0.06	0.64	0.09	0.21	0.03	0.28	0.04

Cu		As		SiO <sub>2</sub>		CaO		Au		Ag		Cl	
Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	g	g/t	g	g/t	Kg	%
1	0.1	70	7.0	63	6.3	10	1.0	18	18	33	33		
						100	100						
0.1	0.06	31.4	20.5	2.9	1.9	5.1	3.3	1.3	8.5	31	20		
0.9	0.13	5.0	0.86	60.1	8.65	104.9	15.1	16.7	24	29.9	4.3		
0.13	6.0	0.86	60.18.65	104.9	15.1	16.7	24	29.9	43				
										30.7	63.9		
2	0.92	5.45	8.1	1.0	1.5	2.6	3.8	15.5	230	27.0	400	29.6	43.9
8	0.04	0.55	0.08	59.1	8.6	126.5	18.4	1.2	1.7	2.9	4.2	0.2	0.03



TABLA 2

	Cantidad	Fe		S		Zn		Pb		
	Kg	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	
<u>FSF</u>										
Concentrado	1000	390	39	450	45	35	3.5	12	1.2	
Cal	120									
Polvo	159.1	29.0	18.2	24.0	15.1	16.7	10.5	6.7	4.2	
Fundido	730.5	361	49.4	3.0	0.41	18.3	2.5	5.3	0.72	
<u>Horno de Clorinación</u>										
Fundido	730.5	361	49.4	3.0	0.41	18.3	2.5	5.3	0.72	
CaCl <sub>2</sub>	54.0									
Polvo de Cloruro	88.1	14.8	16.8	1.8	2.0	17.6	20.0	5.0	5.7	
Fundido clorado	706.0	346	49.0	0.3	0.04	0.7	0.1	0.3	0.04	

%	Cu		As		SiO <sub>2</sub>		CaO		Cl	
	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%
1.2	8.5	0.85	5.0	0.5	57	5.7	6.7	0.67		
							120	100		
4.2	0.8	0.50	2.2	1.4	4.4	2.8	7.6	4.8		
0.72	7.7	1.05	0.8	0.11	52.6	7.2	119.1	16.3		
.72	7.7	1.05	0.8	0.11	52.6	7.2	119.1	16.3		
									34.5	63.9
.7	7.0	7.9	0.4	0.45	1.1	1.2	3.1	3.5	33.2	37.7
.04	0.7	0.1	0.4	0.06	51.5	7.3	135.5	19.2	0.2	0.03

TABLA 3

Reacción	1200K	1300K	1400K	1600K	1700K	1800K
1. $3 \text{ Cu}_2\text{O} + 3 \text{ CaCl}_2(\text{l}) = 2 \text{ Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g}) + 3 \text{ CaO}(\text{s})$ Cu <sub>2</sub> O: 1200-1509K (s), 1509-1500K 1	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-3}$	0.0173	0.026	0.036
2. $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$	$4.1 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-3}$	0.05	0.11	0.22
3. $\text{PbO}(\text{l}) + \text{CaCl}_2(\text{l}) = \text{PbCl}_2 + \text{CaO}(\text{s})$ PbCl <sub>2</sub> : 1200-1226K (l), 1226-1800K (g)	0.155	0.302	0.65	2.07	3.22	4.68
4. $\text{PbO}(\text{g}) + \text{CaCl}_2(\text{l}) = \text{PbCl}_2 + \text{CaO}(\text{s})$	197.5	70.7	36.3	11.8	7.3	4.7
5. $\text{As}_2\text{O}_3(\text{l}) + 3 \text{ CaCl}_2(\text{l}) = 2 \text{ AsCl}_3(\text{g}) + 3 \text{ CaO}(\text{s})$	$10^{-14.8}$	$10^{-13}$	$2.5 \times 10^{-12}$	$5.0 \times 10^{-10}$	$4.0 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-8}$

TABLA 3

Reacción	
1. $3 \text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{CaCl}_2(1) = 2 \text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g}) + 3 \text{CaO}(\text{s})$ $\text{Cu}_2\text{O}: 1200-1509\text{K}(\text{s}), 1509-1500\text{K} \quad 1$	1200K $1.5 \times 10^{-5}$
2. $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(1) = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$	$4.1 \times 10^{-4}$
3. $\text{PbO}(1) + \text{CaCl}_2(1) = \text{PbCl}_2 + \text{CaO}(\text{s})$ $\text{PbCl}_2: 1200-1226\text{K}(1), 1226-1800\text{K}(\text{g})$	0.155
4. $\text{PbO}(\text{g}) + \text{CaCl}_2(1) = \text{PbCl}_2 + \text{CaO}(\text{s})$	197.5
5. $\text{As}_2\text{O}_3(\text{f}) + 3 \text{CaCl}_2(1) = 2 \text{AsCl}_3(\text{g}) + 3 \text{CaO}(\text{s})$	$10^{-14.8}$

1200K	1300K	1400K	1600K	1700K	1800K
$5 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-3}$	0.0173	0.026	0.036
$1 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-3}$	0.05	0.11	0.22
0.155	0.302	0.65	2.07	3.22	4.68
97.5	70.7	36.3	11.8	7.3	4.7
$0^{-14.8}$	$10^{-13}$	$2.5 \times 10^{-12}$	$5.0 \times 10^{-10}$	$4.0 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-8}$

REIVINDICACIONES

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención, haciendo constar que a todos los efectos pertinentes se invoca prioridad de 11.5.1978  
5 correspondiente a la Patente finlandesa 78 1493.

1.- Procedimiento para el tostado de minerales de hierro pulverizados y/o concentrados que contienen metales no ferrosos, y para su clorinación, para poder vaporizar los metales no ferrosos como  
10 compuestos de cloruros metálicos, caracterizado porque el mineral o concentrado es oxidizado a una temperatura elevada para producir un fundido de óxido, con el que se mezclan un reactivo de clorinación y aire para vaporizar los cloruros de metal no ferrosos a  
15 partir del fundido de óxido de hierro.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactivo de clorinación utilizado en una cantidad de cloruro de calcio en relación al menos estoiquiométrica con los metales no ferrosos a  
20 eliminar, siendo añadido de preferencia el cloruro de calcio en estado fundido al fundido de óxido.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se añade un material con contenido en cal en una cantidad tal que junto con el óxido de  
25 calcio producido a partir del agente de clorinación, reduce el punto de fusión del fundido clorado a  $1200^{\circ}$ - $1350^{\circ}$ C.

4.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el  
30 mineral en polvo o el concentrado se oxidiza hasta

un punto tal que la concentración de azufre en el fundido de óxido a clorinar es inferior a 0,6%.

5           5.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque un reactivo en polvo y oxígeno y/o aire son alimentados como suspensión a una temperatura mínima de 1500°C desde arriba para causar el choque de la suspensión contra el fundido de óxido a 1300-1500°C situado abajo, para separar las partículas fundidas y las sólidas presentes en la suspensión de los gases y polvo muy fino, que son desviados y luego llevados a una zona de reacción ascendente, y el fundido de oxígeno es dirigido, bien en flujo continuo o bien en lotes, a una zona de clorinación  
10           aparte.  
15

          6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque el polvo muy fino separado de los gases de salida se devuelve a la zona de reacción de suspensión para hacer que los metales  
20           no ferrosos presentes en los polvos muy finos pasen al fundido de óxido a clorinar.

          7.- PROCEDIMIENTO PARA EL TOSTADO Y CLORINACION DE MINERALES DE HIERRO PULVERIZADO Y/O CONCENTRADOS QUE CONTENGAN METALES NO FERROSOS.

Consta la presente memoria descriptiva de veintiseis hojas mecanografiadas y cinco láminas de dibujos.

Ma-

drid, a 8 MAYO 1970

OUTOKUMPU OY

p.a.

MANUEL DE RAFAEL

*Manuel de Rafael*

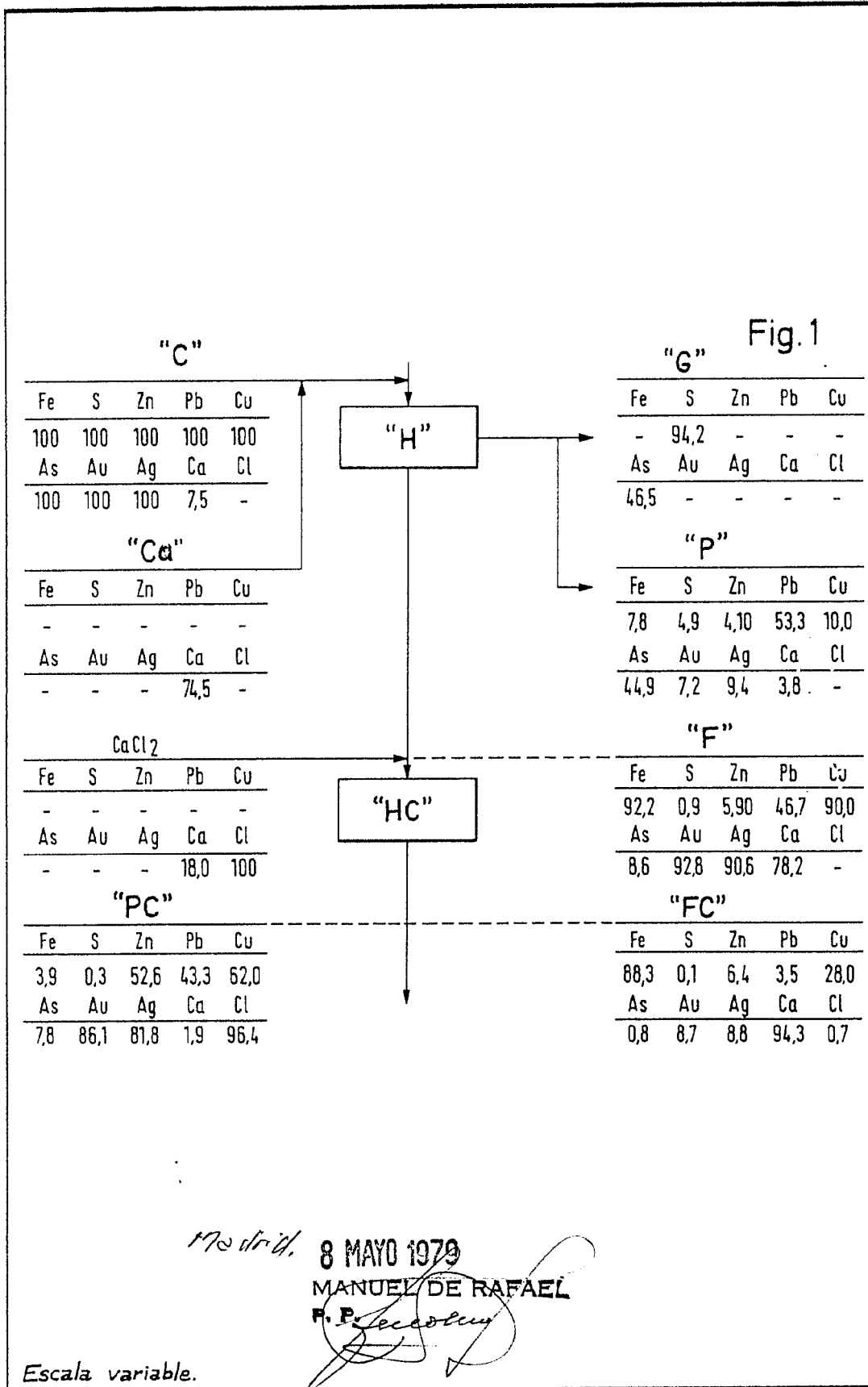
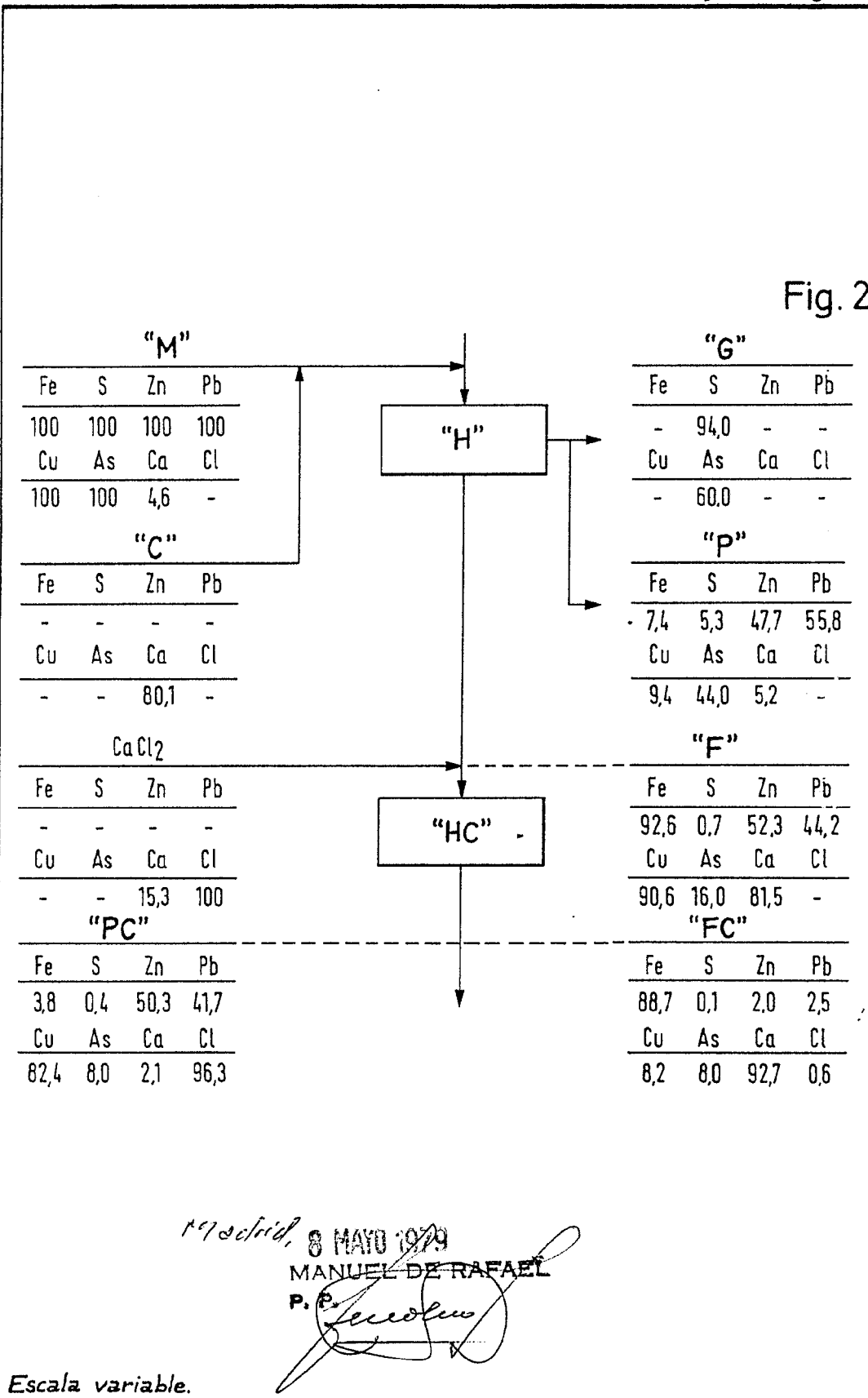


Fig. 2

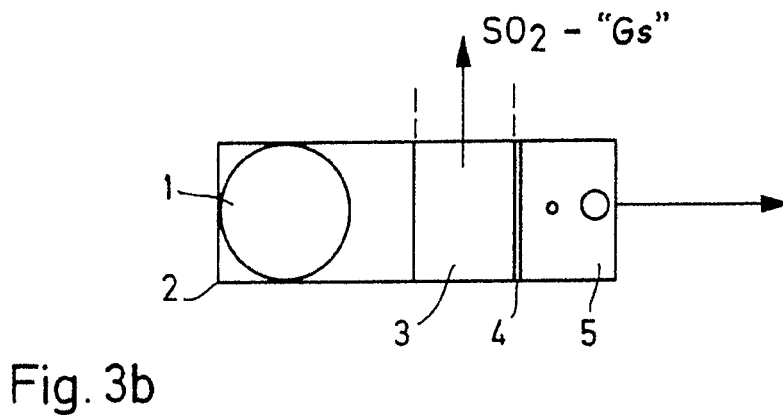
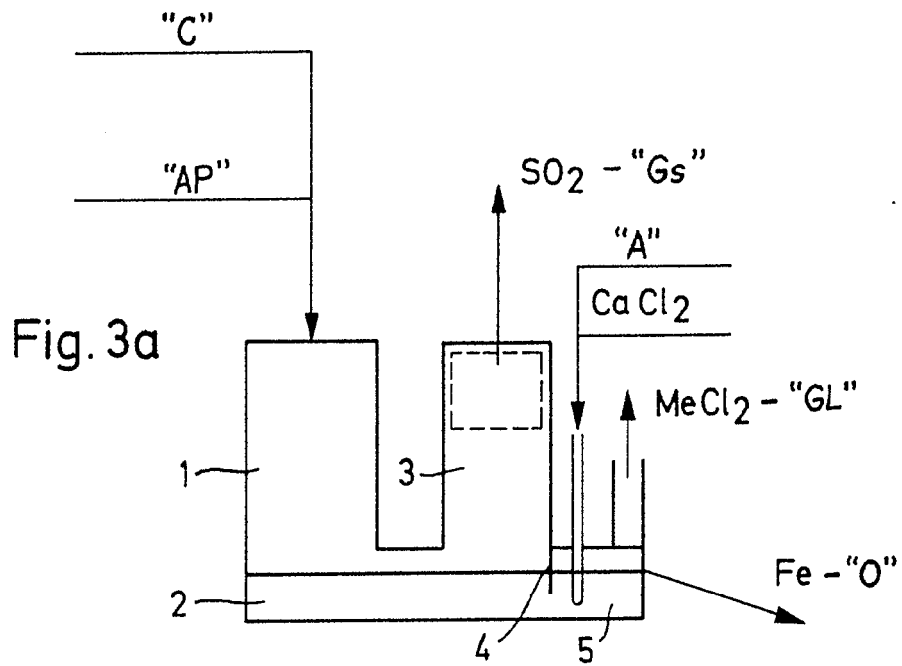


Madrid, 8 MAYO 1979

MANUEL DE RAFAEL

P. P.

Escala variable.



Medrid 8 MAYO 1979  
MANUEL DE RAFAEL  
P. Ferrer

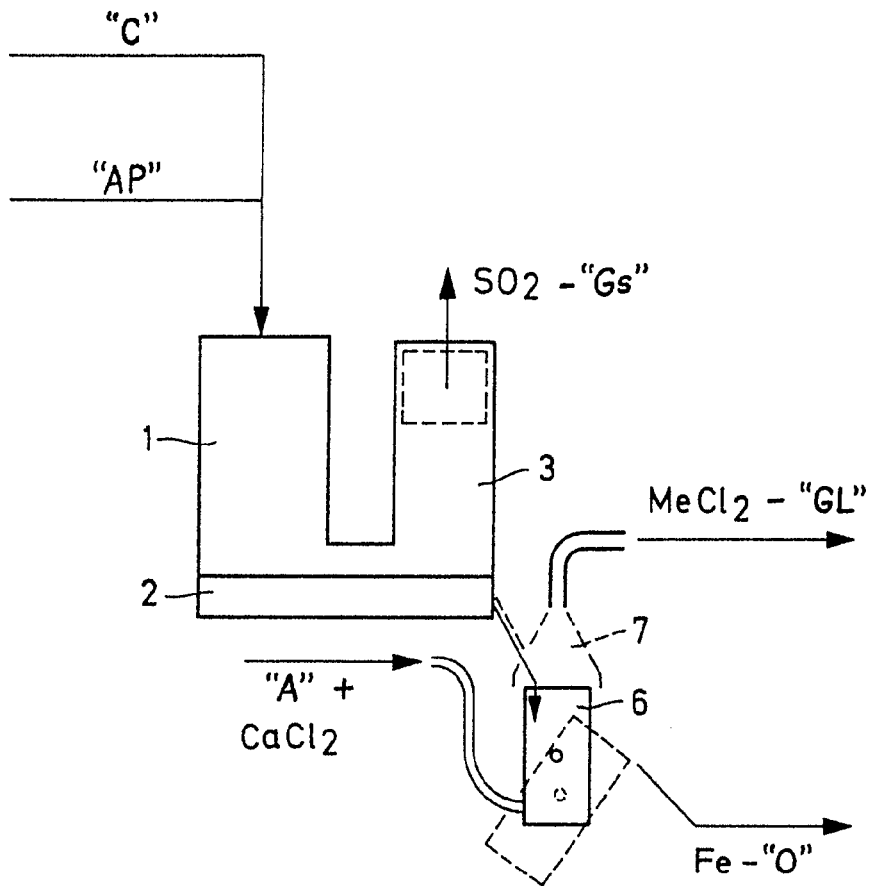


Fig. 4

Madrid, 8 MAY 1970  
MANUEL DE RAFAEL  
P. P.  
*[Signature]*

Escala variable.

