

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION  
-----

CASE AM. - 51  
-----

187846



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 184,832, concedida en 25 de Noviembre de 1948, por: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA OBTENCION DE CINC POR REDUCCION DE COMPUESTOS PULVERIZADOS DE ESTE METAL, EN CONDICIONES DE FLUIDIFICACION".

---

Solicitantes: THE AMERICAN METAL COMPANY (LIMITED), residentes en: 61, Broadway, NEW YORK, N.Y. - Estados Unidos de América.

---

Este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de cinc por reducción de compuestos de este metal, y es una mejora o modificación del procedimiento a que se refiere la Solicitud nº 184.832. (Caso 5. AM-29.).

Un objeto principal de este invento es el realizar la reducción fluidificada de los compuestos de cinc con un contenido mínimo de sólidos en la zona de reacción. Un objeto secundario es el emplear un aparato de tamaño pequeño para llevar a cabo la reducción de los compuestos

10.

187846

- 2 -



de cinc por la técnica de fluidificación.

Otro objeto importante es lograr la buena fluidificación en toda la reducción de los compuestos de cinc, a pesar de todas las tendencias inherentes de estos cuerpos a aglomerarse en el curso de la reducción.

15.

Otro objeto todavía es el aminorar la proporción de anhídrido carbónico en el efluente gaseoso que circula desde la zona fluidificada de reducción a los condensadores empleados para la recuperación del cinc contenido en dicho efluente gaseoso.

20.

Un nuevo objeto es realizar la reducción fluidificada de los compuestos de cinc en condiciones que prolonguen la duración de los aparatos reductores.

De la descripción siguiente resultarán evidentes otros objetos y ventajas de este invento.

25.

Para los fines de este invento, la denominación compuesto de cinc incluye el óxido, el hidrato, el silicato y el carbonato de cinc, dado que estos compuestos de dicho metal se reducen fácilmente a cinc metálico. Se observará que todos los anteriores, son compuestos de cinc inorgánicos, sólidos y que contienen oxígeno. Generalmente, en la zona de reducción se carga el cinc en forma de óxido. El tipo más corriente de mineral o mena, contiene cinc en estado de sulfuro que se tuesta para transformarlo al estado de óxido, antes de la reducción para la recuperación del cinc metálico. Es típica entre los minerales de cinc del tipo sulfuro, la esfalerita, o sulfuro de cinc. Un mineral o mena de grado inferior, es la marmatita, un sulfuro doble de cinc y hierro, que, cuando se encuentra prácticamente libre de mineral más rico en cinc, se considera

30.

35.

40.

187846

- 3 -



- demasiado pobre en este metal para su aprovechamiento económico por los procesos corrientes de reducción. Después de tostarlos, estos minerales contienen no solo los óxidos de cinc y hierro, sino otras impurezas corrientes
45. en su estado natural. El procedimiento de este invento se adapta perfectamente a la reducción de compuestos de cinc que contengan, asociadas con ellos, estas impurezas. Se comprenderá que los minerales o menas que han de tratarse para la recuperación del cinc, se concentran corrientemente por cribado, flotación, etc., pero estos minerales
50. concentrados contienen generalmente, todavía, una apreciable cantidad de impurezas, algunas de las cuales, tal como el hierro, dan lugar a la aglomeración de las partículas en la masa fluidificada, ya que dichas partículas se empobrecen en cinc en el transcurso de la reducción. La
55. aglomeración es perjudicial por oponerse a la buena fluidificación y disminuir la reactividad de las partículas sólidas.

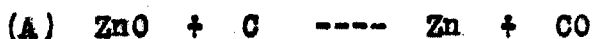
- Resulta ventajoso llevar a cabo la reducción
60. fluidificada de un compuesto de cinc desmenuzado, en un lecho o capa de sección transversal horizontal creciente, siendo la menor sección transversal la que ocupa la parte inferior de la capa. El empleo de una zona o cámara de fluidificación alta y abecinada para contener la capa de
65. sección transversal horizontal creciente, hace posible introducir, como medio de fluidificación, cantidades de gas tan pequeñas que la corriente gaseosa que abandona la cámara es rica en vapor de cinc. Además, una zona de reducción divergente hacia la parte superior, permite conservar
70. una velocidad prácticamente uniforme del gas a su través,

187846



75. a pesar del aumento exponencial del volumen de gas con el desprendimiento de vapor de zinc y óxidos de carbono en la zona de reducción del compuesto de zinc. Los peritos en la materia se darán cuenta de que la recuperación de zinc fundido de una corriente gaseosa rica en vapor de este metal se facilita sensiblemente, ya que existe menos tendencia a formarse "polvo azul".

80. En el proceso a que se refiere la Solicitud nº 184,832, el compuesto desmenuzado de zinc se carga en la zona de reducción junto con un agente reductor molido, seleccionado de la clase de combustibles carbonosos sólidos, tales como carbón, coque, lignito y carbón vegetal. La relación de los pesos de agente reductor y compuesto de zinc introducidos en la zona de reducción, se ajusta  
85. para proporcionar carbón suficiente para la reducción de acuerdo con la reacción:



90. Sin embargo, dado que el compuesto de zinc contiene corrientemente impurezas que favorecen la aglomeración de las partículas sometidas a reducción, la relación ponderal de agente reductor con respecto al compuesto de zinc se establece superior al valor indicado por la reacción hasta que tenga un valor que sostenga satisfactoriamente la fluidificación por la dilución de las partículas de mena pegajosa o aglomerantes, con partículas carbonosas no-aglomerantes. Se  
95. comprenderá pues que la relación ponderal, en muchos casos, se ajusta a un valor elevado para lograr la fluidificación satisfactoria a pesar de la propensión a la aglomeración que presenta el compuesto de zinc sometido a reducción. Por  
100. otra parte, la reducción de los compuestos de zinc, implica

187846



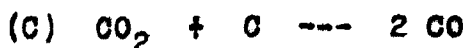
20 APR 1955

la reacción reversible:



y es evidentemente ventajoso suprimir la presencia de anhídrido carbónico en los gases de reacción por medio de

105. la reacción del gas de gasógeno:



por esta razón adicional la relación ponderal de agente reductor carbonoso con respecto al compuesto de cinc se hace generalmente elevada para proporcionar carbono en

110. exceso y reducir así al mínimo la presencia de anhídrido carbónico en el efluente gaseoso que abandona la zona de reducción. Una elevada relación ponderal, significa que

115. la cantidad de sólidos en la zona de reducción es mayor que la estequiométricamente necesaria. A su vez, una gran cantidad de sólidos significa un aparato voluminoso y elevadas pérdidas caloríficas. Se ha encontrado ya un medio

para disminuir la cantidad de sólidos sin tropezar con ninguna de las dificultades que se evitan recurriendo a una relación ponderal más elevada entre el agente reductor carbonoso y el compuesto de cinc, superior a la impuesta por

120. la estequiometría.

De acuerdo con este invento, la reducción fluidificada de un compuesto de cinc se lleva a cabo en dos fases por lo menos preparadas para la circulación concurrente

125. de sólidos y de los gases de reacción y fluidificación, desde la primera fase a la última. Una característica distintiva del procedimiento de este invento, es la introducción

de un sólido no-aglomerante finamente dividido, que puede ser inerte, como la dolomita tostada o la arena, o reactivo

130. como el coque, en la masa fluidificada, más allá de la

187846

- 6 -



135. primera fase, en una fase reductora en la que la tendencia aglomerante del compuesto de cinc sometido a reducción se haga apreciable, o en la que se precise un agente reductor carbonoso sólido para completar la reducción de compuesto de cinc. Si ha de corregirse la tendencia aglomerante y a la vez ha de colmarse la necesidad de agente reductor sólido adicional en una fase de reducción posterior a la primera, puede usarse, con el doble objeto un combustible carbonoso finamente dividido, tal como el
140. coque. Además, un agente carbonoso añadido a la masa fluidificada en una fase de reducción posterior a la primera, sirve para disminuir la presencia de anhídrido carbónico en el efluente gaseoso que se dirige a los condensadores de cinc.
145. Para permitir la extracción de un efluente gaseoso, rico en vapor de cinc, de la última fase de reducción, la primera de éstas se hace que sea la menor en sección transversal horizontal, con objeto de que una cantidad relativamente pequeña de medio fluidificador, por ejemplo,
150. óxido de carbono, inyectado en su interior, pueda sostener la fluidificación; con preferencia, la primera fase es de sección transversal horizontal creciente con la dirección de la corriente gaseosa a su través. Aunque las fases ulteriores de reducción son de sección transversal horizontal tan grande o mayor que la sección transversal horizontal superior de la primera fase, en general necesitan una divergencia ascendente relativamente pequeña de la masa fluidificada que contienen y, a menudo, son de sección transversal horizontal prácticamente uniforme. Por ejemplo,
160. un reductor de dos fases puede tener una primera fase

187846 - 7 -



- en la que la sección transversal horizontal aumente 16 veces desde el fondo a la parte superior, y la segunda fase tiene una sección transversal horizontal invariable, igual a la sección superior de la primera fase. En otro
165. caso, una operación de reducción de tres fases, puede implicar una primera fase con un aumento de 14 veces en la sección transversal horizontal en dirección ascendente, una segunda fase de divergencia ascendente relativamente pequeña, tal que el aumento total en sección transversal
170. horizontal desde la parte inferior de la primera fase a la parte superior de la segunda, sea de unas 17 veces, y una tercera fase de la misma sección transversal que la parte superior de la segunda fase.
- Es conveniente realizar la reducción y vaporización del 60% por lo menos del cinc. existente en el compuesto cargado, en la primera fase de reducción, y llevar a cabo un porcentaje decreciente de la reducción total en cada fase ulterior. Se obtienen los mejores resultados proporcionando y regulando las varias fases de la reducción;
175. en muchos casos, bastan dos o tres fases de tal modo que la conversión o porcentaje de reacción llevada a cabo con los sólidos que penetran en cada fase de reducción es aproximadamente constante para todas las fases. Por ejemplo, si se desea recuperar alrededor del 98,5% del cinc disponible
180. -en una mena tostada del tipo de sulfuro de cinc, en una reducción de tres fases, se obtiene el escalonamiento óptimo cuando se realiza una conversión del 75% aproximadamente en cada fase, ésto es, la primera fase reduce alrededor del 75% del contenido de cinc del material cargado; a continuación
185. la segunda fase reduce alrededor del 75% del contenido
- 190.



residual del cinc (25%) del primitivamente disponible) y la tercera fase reduce aproximadamente el 75% del cinc disponible en los sólidos que pasan de la segunda fase a la tercera. Así, del cinc disponible en la mena tostada, 195. el 75% se reduce en la primera fase, el 19% en la segunda y el 4,5% en la tercera, obteniéndose una recuperación total de 98,5% para el procedimiento de tres fases.

Las ventajas de la operación escalonada se consiguen también, en grado algo menor, cuando las conversiones para las diferentes fases difieren entre sí dentro de 200. límites razonables. La experiencia ha demostrado que es conveniente limitar las desviaciones o diferencias de conversión en las diferentes fases, al 10% del valor constante que, como acaba de indicarse, proporciona los resultados óptimos. Así, para el mejor funcionamiento de un reductor de dos fases con objeto de recuperar el 99% del contenido de cinc de la mena cargada, se lleva a cabo una conversión del 90% en cada una de las dos fases, obteniéndose 205. sin embargo buenos resultados todavía si, por ejemplo, la conversión en la primera fase es del 85% (desviación de 210. 5,6%) y la conversión en la segunda fase es de 93,3% (desviación de 3,7%). Como ocurre frecuentemente en el funcionamiento con dos fases, cuando la tendencia a la aglomeración de la mena es tan grande que impida la aplicación del reactor de tamaño mínimo para ajustarse al criterio de conversiones iguales en las fases, y al mismo tiempo el empleo de una relación reducida de carbón-mena, la mejor solución es en el sentido de separarse de las conversiones iguales en las distintas fases, indicadas en el ejemplo inmediatamente anterior de un procedimiento de dos fases. 220.

187846

- 9 -



Tal como se emplea en esta Memoria y en las reivindicaciones adjuntas, la denominación fase o etapa, significa una división de la operación de reducción o del aparato en el que ésta se realiza, existiendo dos o más de estas divisiones en serie, preparadas para el progreso o movimiento concurrente de los sólidos de reacción y de los gases que los atraviesan. Se comprenderá que cualquier fase de reducción puede realizarse en una parte del reductor, en un reductor separado o en varias vasijas interconectadas para funcionar en realidad como un reductor único. Varias vasijas, funcionarán como una zona o vasija únicas, cuando estén dispuestas en paralelo y tengan tiempos iguales de permanencia o retención.

De acuerdo con la práctica preferida en la aplicación de este invento, el compuesto de cinc se introduce en la primera fase de reducción con sólo alrededor de una mitad de la proporción de carbón esencialmente necesaria en la última fase de reducción. De este modo, el volumen de sólidos en la primera fase de reducción resulta relativamente pequeño, ya que el carbón en exceso preciso para llevar la reacción de reducción al grado deseado de ejecución, y los sólidos de dilución (que pueden ser también carbón) requeridos para reducir al mínimo la aglomeración, no atraviesan la primera etapa de reducción, sino que se introducen en una etapa posterior. Como antes se indicó para satisfacer ambas exigencias puede cargarse en una fase subsiguiente, por ejemplo, la segunda y/o tercera fase, un combustible carbonoso sólido en estado desmenuzado.

Para la primera fase de reducción, se prefiere mantener los sólidos fluidificados en forma de una capa o

187846

- 10 -



- lecho profundo, de sección transversal horizontal creciente en dirección superior, ya que en este caso pueden usarse como medio de fluidificación, cantidades de gas tan pequeñas que el vapor de zinc en los gases descargados por
255. el procedimiento se aproxima en alto grado a la concentración que tendría de acuerdo con la teoría, ésto es, el 50% de la concentración volumétrica con respecto al contenido de equivalente de óxido de zinc puro del material cargado en el reductor. Sin embargo, debe recordarse que las me-
260. nas tostadas o calcinadas, y otras formas de compuestos de zinc, contienen frecuentemente compuestos reducibles de hierro y otros metales que, como es natural, disminuyen la concentración de vapor de zinc, en los gases que abandonan la zona de reducción, teóricamente asequible con la
265. reducción del compuesto de zinc puro. En todos los casos, mediante el uso de un reductor alto y abocinado y la inyección en su interior de una cantidad relativamente pequeña de gas para sostener la fluidificación, el efluente gaseoso no contiene menos del 40% en volumen, y con preferencia no menos del 45% en volumen, de vapor de zinc, calculados con respecto, solamente al gas de fluidificación
270. inyectado y a los gases derivados del contenido de equivalente de óxido de zinc puro del material que penetra en la zona de reducción.
275. Calculando la concentración de vapor de zinc en el efluente gaseoso con respecto al contenido de equivalente de óxido de zinc puro del material cargado en la zona de reducción, se dispone de una base o denominador común para evaluar la efectividad del procedimiento de este in-
280. vento con toda clase de materiales adecuados para la re-

187846

- 11 -



ducción. Ante todo, figuran a continuación los compuestos puros de cinc anteriormente mencionados:

	<u>Nombre</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Equivalente en ZnO</u>
	Oxido de cinc	ZnO	ZnO
285.	Hidrato de cinc	Zn(OH) <sub>2</sub>	ZnO.H <sub>2</sub> O
	Carbonato de cinc	ZnCO <sub>3</sub>	ZnO.CO <sub>2</sub>
	Silicato de cinc	ZnSiO <sub>3</sub>	ZnO.SiO <sub>2</sub>

- La Tabla anterior indica que el hidrato, el carbonato y el silicato de cinc tienen una proporción equivalente de óxido de cinc. El hidrato y el carbonato de cinc, durante la reducción, desprenderán vapor de agua y anhídrido carbónico, respectivamente, disminuyendo así, naturalmente, la concentración de vapor de cinc en los gases que abandonan el reductor. Dado que el vapor de agua y el anhídrido carbónico reaccionan con el agente reductor sólido para producir un mayor volumen de gas (hidrógeno y óxido de carbono) que diluye más aún el vapor de cinc, es corrientemente práctico calcinar el hidrato y el carbonato de cinc para eliminar el agua y el anhídrido carbónico, respectivamente, como fase de tratamiento anterior a la reducción. Teniendo en cuenta que la sílice (SiO<sub>2</sub>) del silicato de cinc no se volatiliza como el agua y el anhídrido carbónico del hidrato y del carbonato, no existe razón para calcinar primero el silicato de cinc, a no ser la de eliminar la humedad físicamente asociada. Además, como ya se ha dicho, los compuestos de cinc se encuentran generalmente en la naturaleza asociados con impurezas. Cuando estas impurezas, por ejemplo, los óxidos de hierro y de plomo, se reducen en las condiciones escogidas para la reducción del compuesto de cinc, los gases que abandonan el recipiente de reducción contenen-
- 290.
- 295.
- 300.
- 305.
- 310.

187846

- 12 -



drán óxido de carbono resultante de la reducción de las impurezas, así como el óxido de carbono procedente de la reducción del compuesto de cinc. Así, pues, las impurezas reducibles asociadas con el compuesto de cinc introducido en el reductor, producen una disminución, en los gases efluentes, de la concentración de vapor de cinc teóricamente asequible con la reducción del compuesto de cinc puro.

315. Para la aplicación preferida del proceso de reducción escalonada que implica una primera fase de sección transversal horizontal creciente, es conveniente trabajar en la primera fase con una masa fluidificada de una altura mínima de 1,5 metros; con preferencia, la altura es de 3 a 12 metros.

325. El grado de aumento del volumen de gas y, por tanto, de la sección transversal horizontal del recipiente, con el espesor o altura de la capa, depende de la reactividad del compuesto de cinc y del agente reductor sólido empleados, de la velocidad del gas que se mantenga, de la temperatura de trabajo y de la proporción de recuperación de cinc metálico que se considere como satisfactoria para cada etapa (dado que la masa fluidificada de cada etapa es de composición residual para esta etapa). Este grado de aumento puede expresarse convenientemente como "altura de duplicación del gas", es decir, la altura o espesor de la capa en el interior de la cual se duplica el volumen del gas que la atraviesa. En la práctica, la altura de duplicación del gas puede variar desde 0,30 a 6 metros, pero, con preferencia, es del orden de 0,90 a 3,65 metros.

330. Se comprenderá que la profundidad o altura total de la capa en las distintas etapas de un proceso de reduc-

340.

187846

- 13 -



ción dado, y la altura de duplicación del gas, deben estar en todos los casos relacionadas de modo tal que los gases descargados por el procedimiento contengan el vapor de zinc en la elevada concentración antes indicada.

345. Otra guía útil para correlacionar adecuadamente la altura total de la capa para una operación escalonada, con la altura de duplicación del gas, consiste en disponer una altura total de capa, tal que el efluente gaseoso de la última etapa sea por lo menos ocho veces,

350. y con preferencia doce veces como mínimo, el volumen del medio fluidificador cargado en la base de la primera etapa.

355. El compuesto pulverizado de zinc, especialmente óxido de zinc impuro obtenido por tostación de un mineral de zinc del tipo sulfuro, se introduce generalmente en la zona de reducción en forma de partículas todas las cuales atraviesan un tamiz de 60 mallas y, del 20% al 40% de ellas pasan a través de un tamiz de 325 mallas. El carbón o agente reductor sólido, tal como carbón mineral, carbón vegetal o coque, se suministra corrientemente al reductor en forma

360. de partículas algo más gruesas que las del compuesto de zinc, a causa del menor peso específico del carbón y de la tendencia consiguiente de estas partículas de carbón a fluidificarse a una velocidad del gas que fluidifica las partículas de compuesto de zinc, más finas, pero más densas. La

365. velocidad media del gas a través de la zona de reducción, será corrientemente del orden de 6 cm. a 61 cm. por segundo; con preferencia, alrededor de 12 cm. a 45 cm. por segundo. Sin embargo, todos los factores anteriores pueden tener

370. valores mayores o menores que los órdenes ventajosos antes

187846

- 14 -



indicados, como comprenderán fácilmente los peritos en la materia.

375. Las temperaturas satisfactorias para la reducción de compuestos de cinc por el procedimiento de este invento, están comprendidas entre 870 y 1,260°C., con preferencia entre 955 y 1.065°C.

Para facilitar la comprensión de este invento, se hace referencia al dibujo adjunto a esta Memoria y que forma parte de la misma, en el que:

380. La figura 1 es un corte vertical esquemático de una forma de aparato reductor en el que puede realizarse una reducción en dos etapas.

385. La figura 2 es una vista análoga de un reductor de tres etapas, adecuado para el procedimiento de este invento, y

La figura 3 es una representación esquemática de dos recipientes preparados para una operación de dos etapas, realizada de acuerdo con los principios de este invento.

390. Con referencia a la figura 1, un recipiente de reducción 10 está provisto de una sección inferior ensanchada o divergente 11 y de una sección superior recta 12 que comunica con la anterior a través de las aberturas de una rejilla 13. La masa fluidificada 14 dispuesta en las secciones contiguas 11 y 12 tiene un nivel superior pseudo-líquido 15 que define la región en que los gases de reacción se desprenden de la masa fluidificada y circulan a través del espacio 16 en el que la mayoría de las partículas arrastradas tienden a separarse de los gases de reacción.

400. El filtro 17 sirve para eliminar partículas residuales de



los gases que abandonan el reductor 10 por salida 18. En realidad, la rejilla 13 divide la masa fluidificada 14 en una parte inferior A en la que se lleva a cabo la primera etapa de la reducción, y una parte superior B en la que se realiza la segunda etapa de dicha reducción. Una tolva de alimentación 19 con una válvula de cuchara rotativa 20 sirve para introducir una mezcla pulverizada de compuesto de cinc y carbón en la primera sección o etapa de reducción 11, por medio del transportador de hélice 21. En el extremo inferior de la sección 11 se utiliza un tubo de entrada 22, con toberas 23, para introducir una cantidad relativamente pequeña de gases de fluidificación, tal como óxido de carbono, anhídrido carbónico o nitrógeno.

A causa de las aberturas reducidas de la rejilla 13, los sólidos fluidificados se mueven en la sección ensanchada 11 hacia al interior de la sección contigua 12, con una tendencia muy pequeña o nula de los sólidos de ésta a retroceder a la sección 11. Desde la artesa o depósito 24, y a través del tubo vertical 25, se introducen sólidos adicionales reductores y/o inertes en la segunda etapa 12 para llevar la reacción de reducción hacia su terminación y/o asegurar una buena fluidificación a pesar de cualquier tendencia a la aglomeración que presenten los sólidos en reacción en esta etapa. La circulación de sólidos a través del tubo 25, se regula por la válvula de corredera 26 y se facilita inyectando un gas de aireación, por ejemplo óxido de carbono o aire, en el interior del tubo 25 a través de la derivación 27. Los sólidos que ya han reaccionado se extraen de la sección 12, o segunda etapa del reductor, por el tubo de salida 28. Se utiliza una vál-

187846 - 16 -



20 ABR 30

435. vula de corredera 29 para regular esta extracción y el tubo 30 de la parte superior de la válvula 29 se emplea para introducir una pequeña cantidad de gas, tal como óxido de carbono, para conseguir la libre circulación de los sólidos que se descargan por el tubo 28.

440. El reductor 10 tiene varios tubos de caldeo 31 dispuestos oblicuamente a través de la masa fluidificada de las secciones 11 y 12, para suministrar el calor necesario para la reducción del compuesto de cinc. Se introduce un combustible fluido tal como gas o aceite combustible

445. a través de inyectores 32 que cooperan con aberturas del tipo Venturi 33 para la aspiración de aire para favorecer la combustión en el interior de los tubos 31. Los gases de combustión o de escape abandonan estos tubos por sus extremos superiores 34, dirigiéndose a la atmósfera o a una chimenea adecuada.

450. El extremo inferior del recipiente de reducción 10 tiene una válvula de corredera 11a que puede utilizarse para extraer los sólidos del recipiente y permitir la limpieza o reparación del aparato. La válvula 11a puede usarse también durante el funcionamiento del aparato de reducción, para permitir la extracción periódica o continua

455. de las partículas gruesas que penetran accidentalmente en la sección 11 o se forman en ella por aglomeración, y que se depositan por la masa fluidificada y se acumulan en el fondo del recipiente 10. Extrayendo las partículas gruesas que caen en el fondo del recipiente, se evita su acumulación hasta un punto en que imposibilitarían la fluidificación en el interior de la sección 11.

460. En la figura 2, el reductor 35 comprende va-

187846

- 17 -



465. rias secciones cilíndricas 36 a 38 de diámetros crecien-  
tes, conectadas por secciones tronco-cónicas 39 y 40. La  
sección cilíndrica inferior 36 termina en una sección de-  
creciente 41 que se une con un tubo de entrada 42 para la  
470. introducción de una pequeña corriente de gas de fluidifi-  
cación. A la sección decreciente 41 está unido un tubo  
de salida 43 provisto de una válvula 44 para la extracción  
de sólidos, tal como antes se indicó, en relación con la  
válvula lla de la figura 1. La masa fluidificada 45 que  
475. tiene un nivel superior pseudo-líquido 45a, está dividida  
por placas perforadas 46 y 47 en una parte inferior A pa-  
ra servir como primera etapa de reducción, una parte cen-  
tral B para la segunda etapa, y una parte superior C para  
la tercera etapa de la reducción. Las perforaciones de las  
480. placas 46 y 47 permiten la circulación de los gases de reac-  
ción y de los sólidos fluidificados desde la primera fase  
a la tercera fase del reductor 35 e impiden que los sólí-  
dos de la masa fluidificada vuelvan a caer al interior des-  
de una etapa a otra inferior o anterior. Consiguientemente,  
485. los gases de reacción y los sólidos fluidificados pasan si-  
multáneamente desde la primera etapa a la última del reduc-  
tor 35. La tolva 48 se utiliza para cargar una mezcla de  
compuesto de cinc y carbón o agente reductor análogo, fi-  
namente divididos, en la primera etapa del reductor 35.  
490. La tolva 48 descarga en la parte A de la masa fluidificada,  
a través del tubo de alimentación 49 y de la válvula de co-  
rredera 50. Se usa una conexión 51 para introducir una pe-  
queña cantidad de gas, por ejemplo, óxido de carbono o ai-  
re, para mantener los sólidos del tubo 49 en condiciones de  
libre circulación. Se lleva a cabo una ulterior adición de

187846

- 18 -



sólidos pulverizados, tal como arena o coque, desde la tolva 52 a través de la válvula de cuchara rotativa 53 y del transportador de hélice 54 que descarga en el interior de la segunda etapa de reducción. Los sólidos ya reaccionados, se transportan por arrastre en los gases de reacción que abandonan el reductor 35 por el tubo de salida 55. Los gases de reacción y las partículas suspendidas penetran en el separador ciclónico 56 en el que los gases y los sólidos se separan; los gases salen por la tubería 57 y los sólidos escapan por el tubo 58. Los gases de reacción que salen por la tubería 57, pasan a condensadores adecuados o medios equivalentes, para separar el vapor de cinc del resto del efluente gaseoso procedente de la tubería 57. En este caso, el calor necesario para la reducción del compuesto de cinc, lo suministran elementos de calefacción 59 de resistencia eléctrica.

La figura 3 representa una disposición de equipo reductor que comprende un recipiente cónico 60 y un depósito cilíndrico 61. El recipiente 60 contiene la parte A de la masa fluidificada en la que se realiza la primera etapa de reducción, y el depósito 61 aloja la parte B de la masa fluidificada, para la segunda etapa de reducción. Una mezcla de compuesto de cinc y agente reductor sólido, pulverizados, pasa desde la tolva 62, a través de la válvula 63 de tipo rotativo, al tubo de alimentación 64 que descarga por debajo del nivel pseudo-líquido 65 de la parte A de la masa fluidificada. En el fondo del recipiente cónico 60 y por la tubería 66, se introduce una cantidad limitada de gas de fluidificación. Los gases de reacción de la primera etapa de reducción, pasan por la tubería 73, al

187846

- 19 -



interior del depósito 61 en el que se lleva a cabo la segunda etapa de la reducción. Los gases finales de reacción de la primera etapa de reducción pasan por la tubería 73 al depósito 61 en el que se lleva a cabo la segunda etapa de reducción. Los gases finales de reacción, que contienen vapor de cinc, se retiran del depósito 61 por medio del tubo de salida 74 y se dirigen a un condensador para la recuperación del cinc fundido. Los sólidos parcialmente reaccionados circulan desde el recipiente 60 por el tubo de alimentación 67 controlado por una válvula 68, y descargan por debajo del nivel pseudo-líquido 72 de la parte B de la masa fluidificada contenida en el depósito 61. Los sólidos ya reaccionados abandonan la segunda etapa del equipo reductor, por la tubería 75 y la válvula de control 76. La disposición del equipo reductor representado en la figura 3, se utiliza ventajosamente cuando el compuesto de cinc a reducir se encuentra en forma de un material que tenga una gran tendencia a la aglomeración durante la reducción. En tal caso, los aglomerados pasarán fácilmente con la masa fluidificada, desde el recipiente 60 o primera etapa de reducción, al depósito 61 o segunda etapa de la reducción, y el residuo de la operación puede retirarse con facilidad por la tubería 75 del fondo del depósito 61. Como se indica, el aparato de la figura 3 está provisto de arcos eléctricos 77 que suministran calor a la masa fluidificada de reacción de los recipientes 60 y 61.

En la Tabla siguiente figuran ejemplos específicos de un proceso escalonado de reducción de acuerdo con este invento, realizado en un reactor del tipo representado

187846

- 20 -



en la figura 1. Las relaciones coque a mineral indicadas en la Tabla para la primera etapa, se basan en el mineral introducido en la primera etapa y en el coque suministrado a esta primera etapa; las relaciones para la segunda etapa, están basadas en el mineral cargado en la primera etapa y en el coque total introducido en las dos etapas.

T A B L A

	Control Ensayo X	Ejemplo Ensayo 1	Ejemplo Ensayo 2	Control Ensayo Y	Ejemplo Ensayo 1
560. Mineral tostado (análisis ponderal)					
ZnO -%	78.3	78.3	78.3	81.0	81.0
ZnS -%	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3
ZnSO <sub>4</sub> -%	2.4	2.4	2.4	3.6	3.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -%	11.3	11.3	11.3	4.1	4.1
PbO <sub>2</sub> -%	1.9	1.9	1.9	1.5	1.5
Otros componentes -%	6.0	6.0	6.0	9.5	9.5
565. Diámetros del reactor					
En tubo 22 - pies	3.0	3.2	3.0	3.1	3.2
En rejilla 13-pies	9.1	9.7	9.1	9.0	9.7
Altura masa fluidificada					
Parte A - pies	17.0	6.3	17.0	15.7	9.4
Parte B - pies	7.0	9.6	7.0	6.5	6.5
Total - pies	24.0	15.9	24.0	22.2	15.9
570. Volumen masa fluidificada					
Parte A - pies <sup>3</sup>	478	177	478	434	267
Parte B - pies	397	547	397	355	355
Total - pies	875	724	875	789	622
Temperatura de la masa					
Parte A - °C	1010	1010	976	1010	1010
Parte B - °C	1010	1010	1010	1010	1010
Mineral tostado cargado en parte A - Lb/hr.	3140	3140	3140	3030	3030
575. Coque cargado en					
Parte A - Lb/hr.	1570	785	785	1515	758
Parte B - "	0	785	785	0	757
Relación coque/mineral					
Parte A -	1:2	1:4	1:4	1:2	1:4
Parte B	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
580. Gas fluidificación (CO) servido por tubería 22 pies <sup>3</sup> hora	3980	3980	3980	4200	4200

187846



20 MAR 5

Control Ejemplo Ejemplo Control Ejemplo  
Ensayo X Ensayo 1 Ensayo 2 Ensayo Y Ensayo 1

	Sólidos reaccionados retirados de la parte B - Lb/hr.	1262	1262	1262	1124	1124
585.	Vapor de cinc en: Gases totales de reacción volumen %	40.0	40.0	40.0	42.0	42.0
	Gases de reacción de ZnO solo - volumen %	44.5	44.5	44.5	46.7	46.7
	Conversión en cinc					
	En parte A - %	89.8	85.0	89.8	89.8	89.8
	En parte B - %	90.2	93.4	90.2	90.2	90.2
	Total - %	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0

590.

En cada uno de los ensayos tabulados:

1 - Los gases circulan hacia arriba a través del reactor a una velocidad media de 0,45 pies por segundo.

El vapor de cinc se recupera del efluente gaseosos que sale del reactor a razón de 2.000 libras por hora.

595.

3 - El calor se suministra a la masa de reacción endotérmica del interior del reactor, por tubos de caldeo poco separados que la atraviesan.

600.

El ensayo de control X proporciona la base para evaluar los beneficios de este invento en los ensayos u operaciones 1 y 2, mientras que el ensayo de control Y está igualmente relacionado con el ensayo del Ejemplo 3. Los ensayos de control X e Y son ejemplos del invento de la Solicitud antes mencionada; este invento es una mejora de aquélla.

605.

Con referencia a la Tabla, se observará que el mineral de cinc tostado de los ensayos X, 1 y 2 tiene un contenido relativamente elevado de  $Fe_2O_3$  y PbO que comunica a la mena una propensión apreciable a la aglomeración, durante la reducción. Los ensayos 1 y 2 son ejemplos de dos modos de tratamiento de una mena de esta naturaleza de acuerdo con

610.

los principios de este invento.

187846

- 22 -



20 ABR.

- En el ensayo 1, la conversión en cine en la primera etapa de reducción se limita al 85% dado que una conversión más elevada en esta etapa con solamente una relación de 1:4 de coque a mena daría lugar a una alta aglomeración que, a su vez, se opondría a la adecuada fluidificación. A causa de la menor conversión e inferior relación de coque a mena escogidas, la altura de la masa fluidificada en la primera etapa (6,3 pies) del ensayo 1 es el 63% inferior a la altura correspondiente (17,0 pies) del ensayo X.
- 615.
620. Para llevar a cabo una conversión total de 99%, la segunda etapa del ensayo 1 ha de funcionar con una conversión de 93,4% para compensar la conversión relativamente baja, de 85%, de la primera etapa. Esto hace la segunda etapa del ensayo 1 algo mayor que la correspondiente del ensayo X; la altura de la masa fluidificada en la segunda etapa (9,6 pies) del ensayo 1 es pues 37% mayor que la correspondiente (7.0 pies) del ensayo X. A pesar de este aumento, la altura total (15.9 pies) del material fluidificado en ambas etapas del ensayo 1 es el 34% menor que la altura total (24.0 pies) del ensayo X. Análogamente, el volumen de sólidos fluidificados del ensayo 1, es considerablemente menor que en el ensayo X.
- 625.
- 630.

- En el ensayo 2, se aprecia de otro modo el beneficio de introducir parte del coque en la primera etapa y parte en la segunda. Las dimensiones del reactor se conservan iguales a las del ensayo X. Esto permite que la mezcla con deficiencia de coque introducida en la primera etapa del ensayo 2 permanezca mayor tiempo en aquella con respecto a la mezcla alimentada a la primera etapa del ensayo X. Para conseguir una conversión del 89.8% con un tiempo de permanencia
- 635.
- 640.

187846

- 23 -

20 ABR



- mayor, se precisa una temperatura de reacción más baja. Así, las primeras etapas de los ensayos 2 y X se mantienen a temperaturas de 976°C y 1010°C respectivamente. A causa de la inferior temperatura, la tendencia a la aglomeración es menos pronunciada y puede conseguirse una conversión del 89.8% en la primera etapa del ensayo 2, mientras que en el ensayo 1 era solo de 85%. Al disminuir la temperatura de la primera etapa desde 1010°C a 976°C. puede aumentarse desde 550 libras por pulgada cuadrada hasta unas 750 libras por pulgada cuadrada el esfuerzo permisible de los elementos metálicos del reactor. Este aumento de 36% en la resistencia conseguida es considerablemente ventajoso desde los puntos de vista de inversión de capital y de la conservación del reactor.
645. El mineral tostado empleado en el ensayo de control Y y en el ensayo del ejemplo 3, tiene sensiblemente menos  $Fe_2O_3$  y  $PbO$  que la mena de los ensayos X, y 2 y, por tanto, presenta menos tendencia a aglomerarse durante la reducción. Al disminuir la proporción de coque introducido en la primera etapa de acuerdo con este invento, el mineral más aglomerante hizo preciso, en el ensayo 1, limitar la conversión en la primera etapa o, en el ensayo 2, disminuir la temperatura en la primera etapa. Con el mineral menos aglomerante, no es preciso disminuir la conversión en la primera etapa (89,8%) o la temperatura (1010°C). Comparando el ensayo 3 con el ensayo de control Y se observa que la altura de la masa fluidificada en la primera etapa del ensayo 3 es de 9.4 pies o sea, el 40% menor que la dimensión correspondiente (15.7 pies) del ensayo Y. La altura total de la masa fluidificada para el ensayo 3 es de 15.9 pies,
650. El mineral tostado empleado en el ensayo de control Y y en el ensayo del ejemplo 3, tiene sensiblemente menos  $Fe_2O_3$  y  $PbO$  que la mena de los ensayos X, y 2 y, por tanto, presenta menos tendencia a aglomerarse durante la reducción. Al disminuir la proporción de coque introducido en la primera etapa de acuerdo con este invento, el mineral más aglomerante hizo preciso, en el ensayo 1, limitar la conversión en la primera etapa o, en el ensayo 2, disminuir la temperatura en la primera etapa. Con el mineral menos aglomerante, no es preciso disminuir la conversión en la primera etapa (89,8%) o la temperatura (1010°C). Comparando el ensayo 3 con el ensayo de control Y se observa que la altura de la masa fluidificada en la primera etapa del ensayo 3 es de 9.4 pies o sea, el 40% menor que la dimensión correspondiente (15.7 pies) del ensayo Y. La altura total de la masa fluidificada para el ensayo 3 es de 15.9 pies,
655. El mineral tostado empleado en el ensayo de control Y y en el ensayo del ejemplo 3, tiene sensiblemente menos  $Fe_2O_3$  y  $PbO$  que la mena de los ensayos X, y 2 y, por tanto, presenta menos tendencia a aglomerarse durante la reducción. Al disminuir la proporción de coque introducido en la primera etapa de acuerdo con este invento, el mineral más aglomerante hizo preciso, en el ensayo 1, limitar la conversión en la primera etapa o, en el ensayo 2, disminuir la temperatura en la primera etapa. Con el mineral menos aglomerante, no es preciso disminuir la conversión en la primera etapa (89,8%) o la temperatura (1010°C). Comparando el ensayo 3 con el ensayo de control Y se observa que la altura de la masa fluidificada en la primera etapa del ensayo 3 es de 9.4 pies o sea, el 40% menor que la dimensión correspondiente (15.7 pies) del ensayo Y. La altura total de la masa fluidificada para el ensayo 3 es de 15.9 pies,
660. El mineral tostado empleado en el ensayo de control Y y en el ensayo del ejemplo 3, tiene sensiblemente menos  $Fe_2O_3$  y  $PbO$  que la mena de los ensayos X, y 2 y, por tanto, presenta menos tendencia a aglomerarse durante la reducción. Al disminuir la proporción de coque introducido en la primera etapa de acuerdo con este invento, el mineral más aglomerante hizo preciso, en el ensayo 1, limitar la conversión en la primera etapa o, en el ensayo 2, disminuir la temperatura en la primera etapa. Con el mineral menos aglomerante, no es preciso disminuir la conversión en la primera etapa (89,8%) o la temperatura (1010°C). Comparando el ensayo 3 con el ensayo de control Y se observa que la altura de la masa fluidificada en la primera etapa del ensayo 3 es de 9.4 pies o sea, el 40% menor que la dimensión correspondiente (15.7 pies) del ensayo Y. La altura total de la masa fluidificada para el ensayo 3 es de 15.9 pies,
665. El mineral tostado empleado en el ensayo de control Y y en el ensayo del ejemplo 3, tiene sensiblemente menos  $Fe_2O_3$  y  $PbO$  que la mena de los ensayos X, y 2 y, por tanto, presenta menos tendencia a aglomerarse durante la reducción. Al disminuir la proporción de coque introducido en la primera etapa de acuerdo con este invento, el mineral más aglomerante hizo preciso, en el ensayo 1, limitar la conversión en la primera etapa o, en el ensayo 2, disminuir la temperatura en la primera etapa. Con el mineral menos aglomerante, no es preciso disminuir la conversión en la primera etapa (89,8%) o la temperatura (1010°C). Comparando el ensayo 3 con el ensayo de control Y se observa que la altura de la masa fluidificada en la primera etapa del ensayo 3 es de 9.4 pies o sea, el 40% menor que la dimensión correspondiente (15.7 pies) del ensayo Y. La altura total de la masa fluidificada para el ensayo 3 es de 15.9 pies,
670. El mineral tostado empleado en el ensayo de control Y y en el ensayo del ejemplo 3, tiene sensiblemente menos  $Fe_2O_3$  y  $PbO$  que la mena de los ensayos X, y 2 y, por tanto, presenta menos tendencia a aglomerarse durante la reducción. Al disminuir la proporción de coque introducido en la primera etapa de acuerdo con este invento, el mineral más aglomerante hizo preciso, en el ensayo 1, limitar la conversión en la primera etapa o, en el ensayo 2, disminuir la temperatura en la primera etapa. Con el mineral menos aglomerante, no es preciso disminuir la conversión en la primera etapa (89,8%) o la temperatura (1010°C). Comparando el ensayo 3 con el ensayo de control Y se observa que la altura de la masa fluidificada en la primera etapa del ensayo 3 es de 9.4 pies o sea, el 40% menor que la dimensión correspondiente (15.7 pies) del ensayo Y. La altura total de la masa fluidificada para el ensayo 3 es de 15.9 pies,

187846

- 24 -



675. mientras que en el ensayo Y es de 22, <sup>20 ABR</sup> pies; así pues, la altura total se reduce en un 28%. Análoga disminución se observará comparando los volúmenes de las masa fluidificadas en la primera etapa y en los reactores completos de los ensayos 3 y Y.

680. Los diámetros de los reactores en la proximidad de la tubería 22 de alimentación de gas son ligeramente superiores, en los ensayos 1 y 3, que en los ensayos de control X e Y, respectivamente, dado que en estos ensayos la profundidad de la masa fluidificada es menor, y por tanto, el gas de fluidificación se introduce venciendo una presión estática y de fluido inferior. En estas circunstancias, una cantidad dada de gas ocupa un volumen algo mayor. Los diámetros superiores de los reactores en los ensayos 1 y 3, 685. son también superiores a los de los ensayos X e Y, respectivamente, por la razón de que estos reactores más cortos deben alojar un número superior de tubos de caldeo (de menor longitud) para obtener la superficie necesaria de transmisión de calor en el interior de la masa fluidificada.

690. En la solicitud antes mencionada, se describe una vasija de fluidificación para la reducción de compuestos de cinc, en la que los tubos de caldeo están dispuestos horizontalmente a través de aquella. Esta forma de reactor resulta útil en este invento, especialmente en razón a que puede establecerse en el interior del reactor una superficie relativamente grande de transmisión de calor. 695.

700. Se admite que en ciertas circunstancias, puede ser conveniente mantener diferentes velocidades de gas y/o distintas temperaturas en las etapas sucesivas de la reducción. Así, puede ser interesante emplear una velocidad de

187846

- 25 -



- gas relativamente baja, por ejemplo 0,5 pie por segundo, a través de la primera etapa con objeto de permitir la constitución de la concentración del cinc en la corriente gaseosa obtenida, pero hacer que la velocidad del gas en
705. la etapa inmediata sea más elevada, por ejemplo, 1 pie por segundo, con objeto de obtener la máxima capacidad por unidad de sección transversal horizontal. Cuando el material alimentado que contiene el compuesto de cinc que ha de reducirse es poco reactivo, a menudo resulta beneficioso mantener una temperatura de reducción más elevada en la última etapa que en la primera de la reducción. En las etapas finales de una reducción se hace posible el recurrir a temperaturas más elevadas que generalmente agravan la aglomeración, -introduciendo sólidos de dilución, no aglomerantes, de
715. acuerdo con este invento. Así, los sólidos que se añaden a la masa fluidificada, principalmente para lograr una buena fluidificación, penetran en la masa en la etapa o etapas de la reducción en las que la aglomeración precisa la corrección, y no en la etapa o etapas primitivas de la reducción, en las que las partículas sólidas de dilución no desempeñan ninguna función útil.
- 720.

- Aunque se ha hecho referencia a la circulación concurrente de sólidos y gases de una etapa a la siguiente, es evidente que los sólidos y los gases no progresan a través de las etapas a la misma velocidad, a causa del deslizamiento o "posado demorado" de las partículas sólidas en el interior de la masa fluidificada de cada etapa. En realidad, el tiempo de permanencia de los sólidos en cada una de las etapas será corrientemente muy superior al de retención de los gases en la misma.
- 725.
- 730.

187846 - 26 -



Los peritos en la materia comprenderán la posibilidad de muchas variaciones de este invento sin salirse de su espíritu o alcance. Así, por ejemplo, pueden reducirse simultáneamente los compuestos reducibles de otros metales, tales como el cadmio, que corrientemente acompañan en pequeñas proporciones a los compuestos de cinc, y recuperarse sus vapores metálicos a la vez que el vapor de cinc. Así, pues, la descripción anterior ha de interpretarse como aclaratoria de este invento, pero no como restrictiva del mismo, no sujetándose éste a más limitaciones que las impuestas por las reivindicaciones adjuntas.

- N O T A -

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere su principio fundamental. También se hace constar que este invento corresponde a la patente norteamericana nº 26.484 presentada con fecha 12 de Mayo de 1948, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España: Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 184.832 concedida en 25 de Noviembre de 1948, por "Procedimiento y aparato para la obtención de cinc por reducción de compuestos pulverizados de este metal, en condiciones de fluidificación"; caracterizándose por lo siguiente:

1º - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, por un procedimiento y aparato para la obtención de cinc por reducción de compuestos pulverizados

187846

- 27 -



765. de este metal, en condiciones de fluidificación, en los que el compuesto de cinc se introduce en la primera etapa de reducción y progresa a través de una serie de etapas de reducción, caracterizadas por mezclarse un material sólido, finamente dividido, con dicho compuesto de cinc, en una etapa de reducción subsiguiente a dicha primera etapa.

770. 2<sup>a</sup> - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal por un procedimiento y aparato para la obtención de cinc por reducción de compuestos pulverizados de este metal, en condiciones de fluidificación, que comprende el introducir el compuesto de cinc en forma molida o desmenuzada, junto con un agente reductor carbonoso desmenuzado, en una fase de fluidificación y reducción preparada para alojar un lecho o capa fluidificado de sección transversal horizontal creciente hacia arriba, el inyectar un medio de fluidificación en la base del lecho citado y el hacer pasar gases y sólidos procedentes de dicha etapa de reducción a una o más etapas de reducción subsiguientes, 775. caracterizadas por mezclarse un material sólido, finamente dividido, con los sólidos mencionados al pasar a través de una de dichas etapas subsiguientes. 780.

785. 3<sup>a</sup> - Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por el hecho de que el citado material sólido finamente dividido se mezcla con el sólido mencionado después de separarse por reducción el 60% en peso, por lo menos, del contenido de cinc del mismo.

790. 4<sup>a</sup> - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por el hecho de que el mencionado material sólido finamente divi-

187846

- 28 -



dido es un combustible carbonoso.

795. 5<sup>a</sup> - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por el hecho de que el compuesto de cinc mencionado está constituido, predominantemente, por óxido de cinc.

6<sup>a</sup> - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por el hecho de que la reducción se realiza a una temperatura de 955°C a 1065°C.

800. 7<sup>a</sup> - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal N<sup>o</sup> 184.832, concedida en 25 de Noviembre de 1948, por: "Procedimiento y aparato para la obtención de cinc por reducción de compuestos pulverizados de este metal, en condiciones de fluidificación"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en el dibujo que se acompaña.

805.

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

Madrid, 20 de Abril de 1949.

THE AMERICAN METAL COMPANY (LIMITED).

Per Peder de J. GÓMEZ ACEBO

187846 187846

Fig. 3

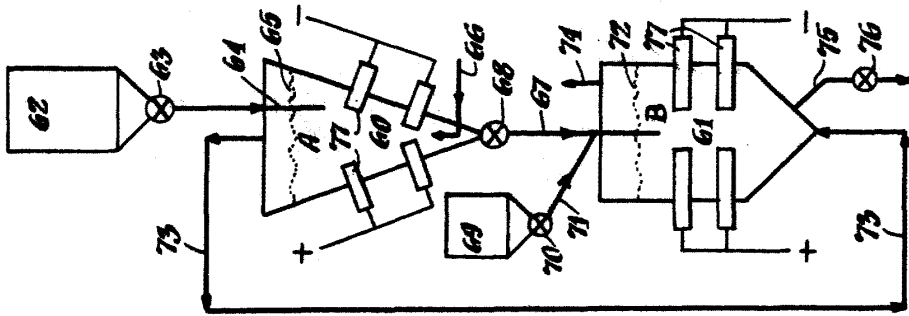


Fig. 2

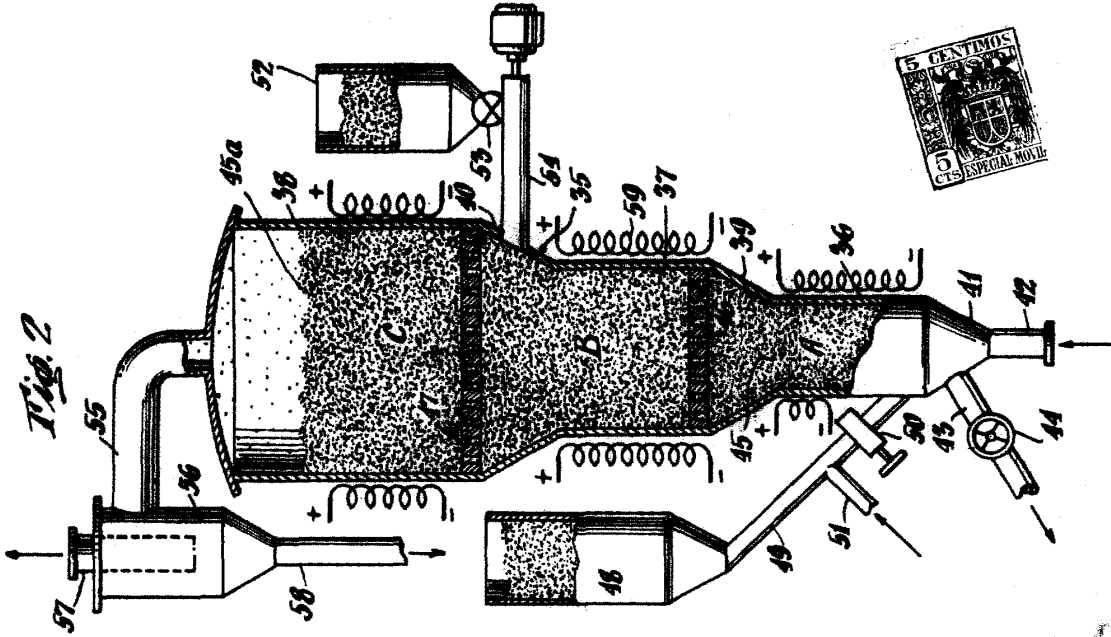
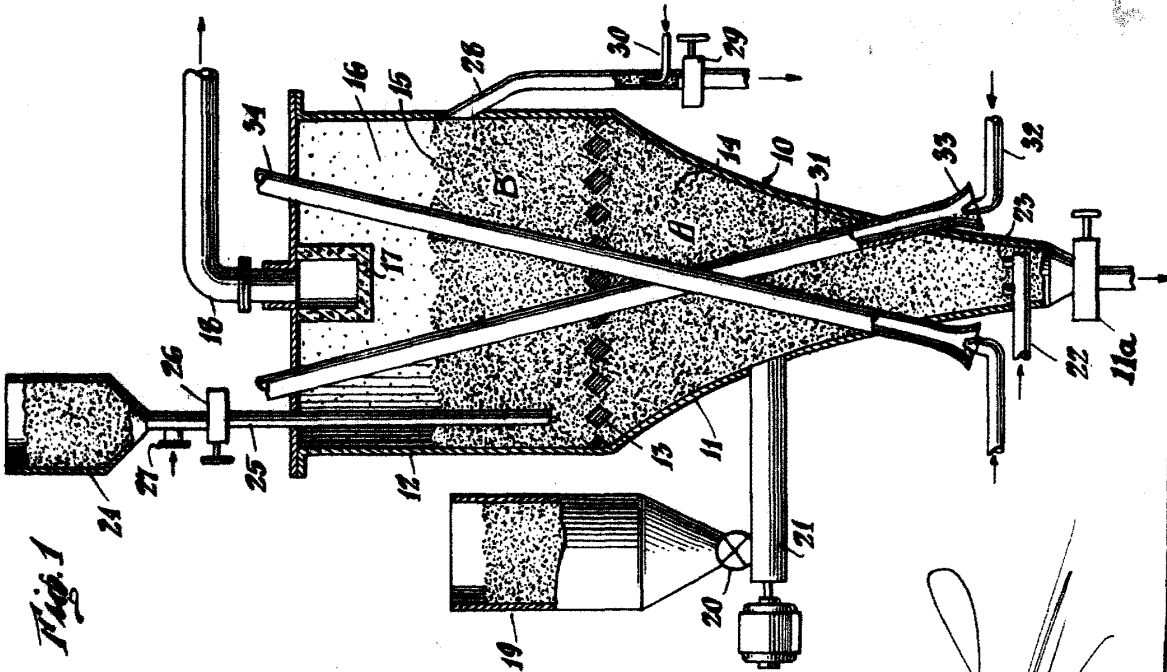


Fig. 1



Madrid, 20 de abril de 1949.

Per Peder de GOMEZ