

P.- 15.298.-
V/K. 3633.
Rehecha I

232249

232249



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNTERHARZER BERG-UND HÜTTENWERKE G.m.b.H.,
entidad alemana, establecida en Goslar, Alemania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA DESCOMPOSICION DE OXI-
DOS MIXTOS DE CINC Y PLOMO".

Los óxidos mixtos industriales de cinc y plomo se obtienen en grandes cantidades en los puntos en que se elaboran residuos procedentes de la metalurgia del plomo y del cinc para obtener metales residuales. Si la parte del plomo en el óxido de cinc es sólo pequeña, el óxido pasa al trabajo de la metalurgia del cinc y el plomo se pierde. Si los polvos volantes de plomo poseen un contenido, por ejemplo, mayor de 50% de Pb y también contienen hasta 25% de Zn, se acostumbra a renunciar a la obtención del cinc y los polvos volantes se entregan a la



232249

metalurgia del plomo.

5 Pero por lo común, los óxidos mixtos de cinc y plomo industriales contienen de 8 a 30% de Pb en forma de $PbSO_4$, además de menores cantidades de PbO , PbS y $PnCl_2$ y 50 a 68% de Zn como ZnO . Prescindiendo del hecho de que el trabajo de óxido de cinc que contiene $PbSO_4$ en un proceso térmico de la metalurgia del cinc ofrece dificultades técnicas, existe un estímulo económico para separar el contenido de plomo del óxido de cinc y, con ello, alimentar ambos metales a los procesos apropiados para ellos. La separación del cinc y el plomo puede realizarse tanto por vía térmica como por vía húmeda metalúrgica. En la electrolisis del cinc se emplean preferentemente procedimientos metalúrgico-húmedos. En la 10 metalúrgica térmica del cinc y del plomo se prefieren procedimientos térmicos de separación por razones económicas. La separación térmica de los óxidos mixtos de cinc y plomo se basa en la diferente volatilidad de los compuestos de cinc y de plomo.

20 Los óxidos mixtos se calientan, preferiblemente en hornos tubulares rotativos, a 1100 a 1300°C. Se tiende con ello a vaporizar los compuestos de plomo y conducirlos, con los gases de salida del horno, a aparatos de precipitación adecuados, separando el óxido de cinc 25 desemplomado, pero en forma densificada, desde el horno.

El más volátil es el cloruro de plomo, el cual, no obstante, es en general indeseable en los proce-



232249

5 sos metalúrgicos secos. Por consiguiente, esta posibilidad de separación apenas se utiliza prácticamente para las mezclas de óxidos de cinc y plomo.

5 El sulfuro de plomo es también relativamente muy volátil. Pero las cantidades de PbS presentes en las mezclas de óxidos no acostumbran a rebasar de 1 a 2%. El PbS se puede obtener por reducción desde $PbSO_4$. Esto puede tener lugar - dentro de los métodos de trabajo hoy habituales - por incorporación de pequeñas cantidades de carbono en el material alimentado y/o por regulación de una atmósfera de horno débil o fuertemente reductora. En estos casos es inevitable que la acción reductora a que se tiende sobre los compuestos de plomo se extienda asimismo al óxido de cinc y volátilice a éste conjuntamente en cantidades apreciables. Ya se ha propuesto añadir al material de alimentación ZnS y producir PbS volátil por reacción con compuestos de plomo. Sin embargo, no se ha dado a conocer el que este procedimiento se haya realizado satisfactoriamente en explotación industrial.

10

15

20

25 A menudo se trabaja también con atmósfera de horno neutra o, en mayor o menor medida, oxidante. En este caso hay que contar con que el $PbSO_4$ contenido en el material de alimentación se disocie, al aumentar lentamente la temperatura, en PbO , SO_2 y O_2 y hay que arreglarse con que todo el plomo de primera sangría se obtenga como PbO . Como las presiones de vapor del PbO son considera-



232249

blemente más bajas que las de los otros compuestos de plomo, como, por ejemplo, PbS y $PbCl_2$, se precisa el empleo de temperaturas relativamente altas para la volatilización. Pero entonces entran también en acción las presiones de sublimación del ZnO , es decir, que también en este caso, junto con el plomo, se volatilizan también cantidades considerables de cinc.

Entre estos métodos de trabajo dispares existen transiciones que pueden consistir, por ejemplo, en la adición de pequeñas cantidades de carbón al material alimentado y en un trabajo con atmósfera de horno débilmente oxidante. En ningún caso no se ha podido cambiar nada, es decir, que se volatilicen grandes cantidades de cinc con el plomo o que, en el mejor de los casos, queden en el óxido de cinc "desemplomado" grandes cantidades de plomo. Los mejores resultados publicados en la bibliografía dicen que, a partir de una mezcla de óxidos de $Zn-Pb$ con 51,60% de Zn , 12,47% de Pb , se han obtenido óxidos de cinc con 62,26% de Zn , 3,31% de Pb y polvos volantes de plomo con 17,03% de Zn , 44,89% de Pb . Un cálculo posterior demuestra que en el óxido de cinc estaba contenido 91,7% del cinc, y en el polvo volante de plomo 79% del plomo.

En este caso se trabajo con condiciones relativamente aceptables. Es sabido que un desemplomado con hasta un 15% de Pb en el material de alimentación es todavía posible, si bien con dificultades crecientes, pero



232249

que a mayores contenidos de Pb prácticamente ya no es soportable. El propio PbO es fusible y forma con las impurezas, especialmente con el SiO_2 , compuestos fácilmente fusibles, el PbS y el PbSO_4 , funden en la mezcla ya a
5 1000°C. Esto conduce a la formación de aglomerados y a la tan temida de incrustaciones en el horno y, por ello, da fin prematuramente a la volatilización del plomo. Además, la reacción entre PbS y PbSO_4 conduce a plomo metálico que con su baja presión de vapor a las temperatu-
10 ras ordinarias del trabajo de desemplomado en seco ya no puede prácticamente volatilizarse. Por otro lado es sabido que los óxidos mixtos de cinc y plomo con 8% Pb y menos pueden desemplomarse prácticamente por completo. Pero no se ha emitido comunicación alguna acerca del considerable sacrificio en cinc en el polvo volante de plomo de este procedimiento.
15

El procedimiento de acuerdo con el invento para descomponer óxidos mixtos industriales de cinc y plomo sigue un camino diferente, llegando por la división del proceso de volatilización del plomo en dos fases de trabajo claramente separadas entre sí a una separación
20 prácticamente completa de los óxidos mixtos en un óxido de cinc prácticamente exento de plomo y un polvo volante de plomo prácticamente exento de cinc.

25 Según el invento, el óxido mixto se somete en una primera fase a temperaturas relativamente reducidas a la acción reductora de gas de gasógeno con aproxi-



232249

madamente 44% de $\text{CO} + \text{H}_2$. Con ello el PbSO_4 se convierte en PbS . El plomo metálico procedente del PbO presente y de la reacción entre PbS y PbSO_4 se sulfura enseguida por el H_2S existente en el gas de gasógeno. Para ello
5 basta en general el hidrógeno sulfurado existente en el gas de gasógeno ordinario. Eventualmente se le puede llevar al nivel deseado o necesario por empleo de carbón rico en azufre o por adición de yeso, anhidrita o pirita sulfurosa al generador.

10 Ya a 870°C la sulfuración del plomo es completa con este tratamiento, mientras que el ZnO queda todavía invariado. Sin embargo, a esta temperatura una parte considerable del plomo se vaporiza como sulfuro y se deriva del gas residual del horno. Por ejemplo, con
15 un tratamiento de media hora de un óxido mixto que contenga 20% Pb y un calentamiento a 870°C se vaporiza aproximadamente una cuarta parte del plomo cargado.

En la segunda fase del procedimiento la mezcla, consistente ahora en ZnO y PbS , se calienta en una
20 atmósfera de horno sólo débilmente reductora que, por ejemplo, contenga 0,5 a 1% CO a 1050 a 1100°C . En el transcurso de una hora se desprende por completo el PbS y se deriva con el gas residual del horno, mientras que el ZnO incluso a esta temperatura muestra sólo una pequeña tendencia a la volatilización.
25

En conjunto, con el procedimiento de acuerdo con el invento, se obtiene un óxido de cinc denso con



232249

menos de 1% de Pb así como un polvo volante de plomo que consiste en una mezcla de PbS y $PbSO_4$ y menos de 5% de Zn.

5 El procedimiento según el invento, para descomponer óxidos mixtos industriales de cinc y plomo, puede llevarse a cabo ventajosamente en el horno tubular giratorio representado en el dibujo en sección longitudinal y transversal.

10 Un horno tubular giratorio 1 está provisto, visto desde el lado de entrada, aproximadamente en un tercio de su longitud, de muflas 2 dispuestas periféricamente en anillo y que hacia afuera son de arcilla refractaria y hacia el interior del horno de carburo de silicio.
15 Las muflas se cargan con el óxido mixto por esclusas de entrega 3 que abandona de nuevo las muflas por aberturas 4 en sus extremos. Las muflas son calentadas con llama oxidante desde fuera mediante un quemador de gas generador 5 que está dispuesto axialmente en el lado de entrada del horno tubular giratorio y que trabaja por tanto según
20 el principio de corrientes de igual sentido. Una corriente parcial del gas del generador es conducida por las aberturas 6 a las muflas y llevado a reacción con el óxido mixto de plomo y cinc. Luego llega, cargado con vapor de PbS , a través de las aberturas 4 de salida de las muflas,
25 al horno tubular giratorio, donde se reúne con la atmósfera del horno, conducida hasta aquí con exceso de aire, y forma una nueva fuente de calor 7. En la parte



232249

restante libre 8 del horno tubular giratorio transcurre
ahora por sí misma la vaporización del PbS con atmósfe-
ra de horno débilmente reductora. En el extremo 9 del
horno tubular giratorio es retirado hacia arriba el gas
5 residual que contiene polvo de plomo, mientras que el
óxido de cinc densificado cae desde el horno.

La presente solicitud, que corresponde
a la presentada en Alemania con fecha 2 de Diciembre de
1955, bajo el número U 3633 VI/40 a, se acoge a los be-
10 neficios establecidos por el artículo 51 del vigente
Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención, propia y nueva
que se presentan para que sean objeto de la presente so-
15 licitud de Patente de Invención en España, por VEINTE
años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para la descompo-
sición de óxidos mixtos de cinc y plomo con 8 a 35% de
Pb por vía térmica, caracterizado porque se trabaja en



232249

dos fases, la primera de las cuales determina una conver-
 sión completa del contenido de plomo en sulfuro de plomo
 a temperaturas por debajo de 1000°C mediante la acción
 de gas de gasógeno que contiene hidrógeno sulfurado, al
 5 paso que en la segunda fase el PbS es evaporado en atmós-
 fera de horno débilmente reductora a temperaturas de a
 lo sumo 1100°C, sin que con ello se volatilicen grandes
 cantidades de cinc en cualquier forma.

2º.- Un procedimiento según se reivindi-
 10 ca en el punto 1, caracterizado porque el gas de genera-
 dor enriquecido en hidrógeno sulfurado, necesario para
 la sulfuración completa del plomo se obtiene por adición
 de portadores de azufre a la carga del gasógeno.

3º.- Un procedimiento según los puntos 1 y
 15 2, caracterizado porque se realiza en un horno tubular
 rotativo el cual, en comenzando en el lado de entrada,
 está provisto en aproximadamente 1/3 de su longitud,
 de, mufles dispuestas periféricamente en el anillo, las
 cuales tienen hacia el lado de descarga del horno aber-
 20 turas para el paso del material a tratar así como de una
 fase gaseosa, a cargar por esclusas de carga con el ma-
 terial a tratar y que han de calentarse desde fuera con
 llama oxidante mediante un quemador de gas dispuesto axil-
 mente en el lado de carga del horno y que, por tanto, tra-
 25 baja según el principio de corrientes de igual sentido,
 al paso de una corriente parcial derivada del quemador
 de gas entra por aberturas de su lado frontal en las mu-



232249

flas, recorre en corriente de igual sentido el material de tratamiento, para reunirse, después de abandonar las muflas, con la corriente de gas de caldeo para acción ulterior sobre el material de tratamiento.

5 4º.- Procedimiento para la descomposición de óxidos mixtos de cinc y plomo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado por el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid

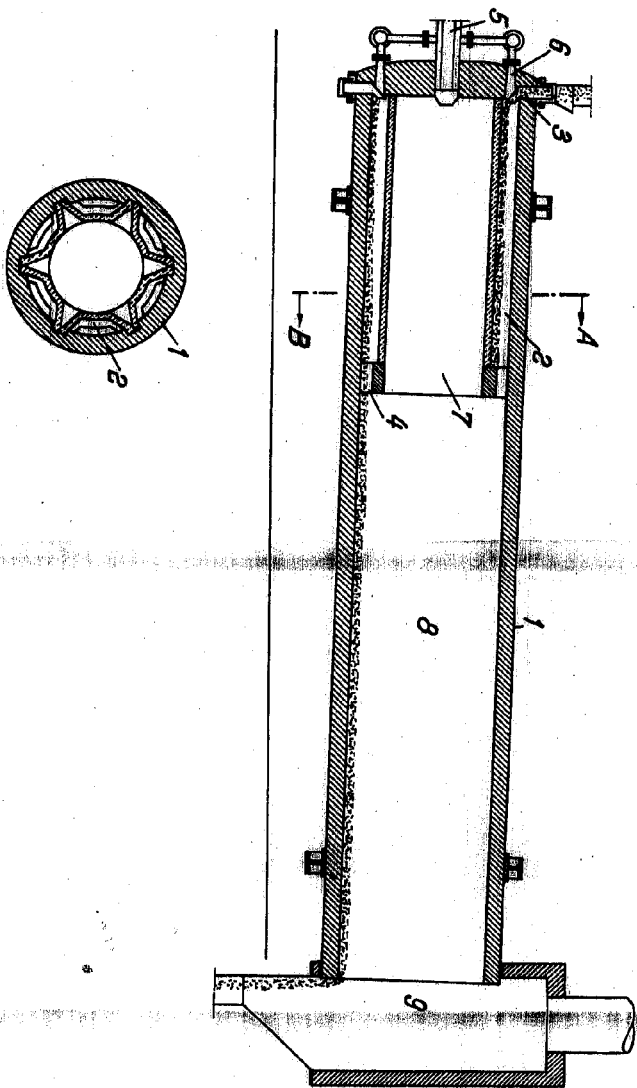
14 MAR. 1957

P. A.

Alberto de Elzaburo
Por Rodas

ESCALA VARIABLE.

UNTERHAFFER BERG-UND HUTTENWERKE G.m.b.H.



232249

Alfred Höpfer
Pat. Anst.