

AÑO _____

Expediente núm. _____



23 8673

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** Invención por 20 años, en España

a favor de

Dr. Ing. Egon Pauling, de nacionalidad
alemana domiciliado en Erbsdorf, Bez. Köln (República Federal
Alemana)
calle de Kölnerstrasse núm. 173a

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CINC

Nº 4397

Agente Sr. Agudo



238673

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

a favor de:

Dr. Ing. EGON PAULING, de nacionalidad alemana, residente en
Troisdorf, Bez. Köln, (República Federal Alemana) Kölnerstraße
176a, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CINCO"

Memoria descriptiva

El estado actual de la obtención de cinc de materias primas
constituidas por óxidos muestra dos importantes procedimientos:
por una parte el de la reducción directa del ZnO mediante adecua-
dos medios de reducción, principalmente carbón, y por otra el de
5 la disociación electroquímica de compuestos de cinc formados en
precedencia, como sulfato de cinc, cloruro de cinc, etc.

Ambos procedimientos adolecen, incluso en su realización téc-
nica más moderna, de dos graves inconvenientes, y precisamente el
de un consumo de energía extremadamente elevado y el de un coste de
10 instalación muy alto. También para la electrólisis del cinc vale lo
dicho acerca del consumo de energía cuando, como ocurre en la ma-
yoría de los países, la electricidad es obtenida a través del
carbón y se tiene en cuenta el carbón necesario para su obten-
ción, que se traduce directamente en el elevado precio de coste



238673

15 de la energía eléctrica. En muchos sitios, el procedimiento electrotérmico, más favorable en lo que concierne el coste de instalación, no puede tampoco competir con los procedimientos restantes de obtención del cinc debido al coste demasiado elevado de la energía.

20 No son de considerar los procedimientos electrotérmicos y electroquímicos ya que, con los mismos, no pueden conseguirse decisivos cambios sino cuando la energía eléctrica puede ser producida de manera netamente más barata, y si se consideran las razones que imponen las necesidades extremadamente elevadas de energía de los otros
25 procedimientos, es decir de las fundiciones de mufla, resulta sin más que las mismas tienen que buscarse prevalentemente en las instalaciones enormemente grandes. Estas, aparentemente, son impuestas a su vez por el carácter no noble del cinc y por su bajo punto de fusión. Por consiguiente, en todos los procedimientos térmicos se obtiene cinc en forma de vapor. La susceptibilidad de oxidación
30 relativamente fácil del cinc no sólo por el oxígeno sino también a bajas temperaturas, y ya a temperatura de condensación también por vapor de agua, bióxido de carbono y similares, no permite mezclar con el vapor de cinc los gases de combustión ricos en dichos
35 gases. Esta es la razón por la cual el cinc fué producido hasta aquí, por procedimiento térmico, en muflas que mantienen separados los gases de combustión del cinc reducido.

Como la presión de reacción de la reducción del ZnO y la velocidad de reducción adoptan valores técnicamente utilizables sólo
40 netamente encima de los $1000^{\circ} C.$, no siendo sin embargo posible emplear una temperatura de calentamiento demasiado elevada, ante todo, debido a la resistencia del material de la mufla la diferencia de temperatura entre la cámara de calentamiento y la masa de reacción



238673

no es particularmente elevada.

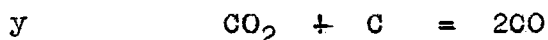
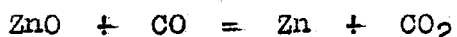
45 Consecuencia directa de ello es que tienen que preverse superficies de mufla relativamente muy grandes para la transmisión del calor necesario para la reacción y la evaporación del cinc. Pero los grandes grupos, de temperatura relativamente elevadas, originan sin embargo forzosamente grandes pérdidas relativas de calor debido a la magnitud de las superficies irradiantes. Por consiguiente, en las instalaciones actuales de mufla, dichas pérdidas siguen siempre equivaliendo a un múltiplo del calor necesario para la reducción y la evaporación del cinc.

50 Desde este punto de vista, no se ha dejado de aumentar los rendimientos de las muflas intensificando la reducción, para mejorar así la relación entre el calor útil y el calor perdido.

Para la reducción de cinc corriente mediante carbón rige, como es sabido, la transformación sumaria según la fórmula siguiente.



60 que, como demuestran distintas investigaciones, se compone de dos reacciones parciales, y precisamente:



65 (La reducción directa del ZnO mediante C es extraordinariamente lenta debido a la reacción mutua de dos cuerpos sólidos). Como la temperatura de reducción corriente es muy superior al punto de ebullición del cinc, por lo que no hay fase condensada, rige la Ley del efecto de masas según, fórmula:

$$K' = \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$$



23 73

70 Una intensificación es posible sólo si se aumenta la temperatura, lo cual sin embargo no es posible por las razones anteriormente expuestas, ya que de otro modo el ácido carbónico que frena la reducción es destruido posiblemente con rapidez. Como no puede elevarse la temperatura, hay que poner superficies de carbón posiblemente grandes a disposición de la reacción, lo cual conducía a la aceptación de un exceso anormalmente elevado de carbón de reducción.

75 La presente invención sigue un camino fundamentalmente distinto de intensificación, realizando la reducción en presencia de una fase fluida o sólida. Para ello rige entonces la ley de efecto de masas según la fórmula:

$$K'' = \frac{CO}{Zn.CO_2}$$

80 Viéndose en seguida que el equilibrio puede ser influido de manera decisiva no sólo por la eliminación del ácido carbónico, sino también por la extracción del cinc gaseoso de la fase gaseosa. Es posible sin dificultades comprobar que, con una suficiente intensidad de la extracción del cinc, es posible un aumento en la rapidez de reacción incluso cuando el contenido de bióxido de carbono es más elevado de lo corriente. Ello permite llegar inmediatamente a dos conclusiones:

- 85
- 1). La reducción puede verificarse a más baja temperatura;
 - 2). La velocidad de reacción puede ser elevada.

90 Sin embargo, la existencia de cinc condensado no es posible, como se ha dicho anteriormente, a las temperaturas necesarias para la reducción. Pero, según la invención, la fase condensada no tiene que componerse de cinc puro o más bien puro, sino que el fin propuesto se alcanza con cualquier materia y respectiva-

95



238675

100 mente cuerpo flúido o incluso sólido siempre que esté en condicio-
nes de disolver (adsorber o absorber) cinc a las temperaturas de
trabajo y siempre que las soluciones, compuestos u otra cosa que
pueda formarse, tengan una presión parcial más baja que la presión
del vapor de cinc de la reacción de reducción a la correspondiente
temperatura de trabajo. Sin embargo, es en general posible, dentro
de amplios límites, modificar a voluntad la presión parcial del
105 cinc a través de las soluciones resultantes cambiando en ellas la
concentración del cinc, ya que dicha presión depende casi siempre
de la concentración.

110 La aceleración de la reducción, el contenido admisible de CO_2
etc. son tanto más elevados cuanto más intensamente el disolvente
puede hacer que baje la presión parcial del cinc. Como también és-
ta depende del contenido de cinc de la solución formada, puede de-
cirse en general que, cuando menos para soluciones flúidas, la in-
tensificación de la reacción es tanto más fuerte cuanto más bajo
es el contenido de cinc de la solución. Unicamente en el caso de
115 disolventes sólidos puede ser más favorable una temperatura más
alta, por cuanto favorece la difusión en el interior de la partí-
cula del cinc disuelto superficialmente; por lo demás, rige en ge-
neral la norma de que una temperatura más baja del disolvente es
más favorable que una temperatura elevada.

120 Según la presente invención, se aprovecha el reconocimiento
de este hecho consiguiendo, mediante la adición de un disolvente
sólido y/o flúido o de varios de tales disolventes de cinc, a la
mezcla de reducción y/o a los productos de reducción durante y
respectivamente después de la reducción, bien una temperatura de
125 reducción más baja o una más grande velocidad de reacción, traba-



238673

130 jando con un más elevado contenido de bióxido de carbono y/o de vapor de agua o regulando una combinación cualquiera comprendida entre dichos límites posibles.

135 Técnicamente, esta invención puede por ejemplo ser aplicada como sigue: Hágase funcionar una mufla vertical de manera que en la cámara de calentamiento reine una temperatura de 1400° C. y en la mufla una temperatura de 1200° C. Mediante adición de un disolvente de cinc, por ejemplo plomo, por ejemplo mediante una corriente continua del mismo que atraviese la mufla puede hacerse bajar a 1000° C. en el interior de la mufla la temperatura de reducción.

140 Con ello se dobla la caída de temperatura entre la cámara de calentamiento y la masa de reacción, lo que surte el efecto de que, por unidad de tiempo y unidad de superficie de la pared de la mufla, puede pasar dos veces más calor que antes. Gracias a esta medida puede así doblarse sin más el rendimiento de una mufla. Pero

145 la presente invención no se para ahí con el objeto de evitar las superficies de transmisión de calor anormalmente grandes y de reducir también las pérdidas de calor anormalmente grandes mediante el empujamiento, entonces posible, de las instalaciones, y por tanto de las superficies que irradian calor.

150 Hasta aquí se partía de la creencia de que era conveniente mantener posiblemente frío el disolvente debido a la reducción de la presión del vapor de cinc con ello relacionada. Sin embargo, es seguro que ya después de un corto recorrido, tanto a consecuencia de un directo contacto del disolvente con las partes de carga como también del calor de condensación del cinc que entra en el disolvente al precipitarse el cinc, el disolvente adquiere pronto

155 aproximadamente la misma temperatura de la carga. Pero si se ali-



238673

160 menta el disolvente con la misma temperatura de la carga, el mismo, a consecuencia del calor de condensación del cinc al precipitar éste, se calentaría a más de la temperatura de la masa de reacción. Si se supone un suficiente contacto entre el disolvente y la masa de reacción, el calor necesario en primer lugar para la evaporación del cinc pasaría al disolvente, pero volvería a ser devuelto por éste directamente a la mezcla de

165 reacción. Como esta cantidad de calor es aproximadamente la mitad de la que se requiere la sola reducción, es posible por tanto, por el procedimiento descrito, no sólo doblar el rendimiento de una mufla, sino aumentarlo aun más porque la necesidad de calor efectiva por unidad de peso de cinc es más baja que

170 con los procedimientos hasta aquí conocidos. Puede concluirse sin más que por este procedimiento puede triplicarse aproximadamente el rendimiento de la mufla. Aunque hay que tener en cuenta que el disolvente tiene que ser calentado previamente, el calentamiento de plomo, como en el ejemplo, o de cobre, hierro u otras materias, es más fácil que el de cinc, ya que el

175 mismo puede ser puesto directamente en contacto con gases de combustión, de forma que puede emplearse por ejemplo un quemador de inmersión, quedando por tanto suprimido el empleo de muflas para el suministro de dicho calor.

180 Pero la presente invención avanza aun de otro paso decisivo y permite por primera vez no sólo multiplicar el rendimiento de una mufla, sino prescindir por completo de ella y renunciar totalmente a un calentamiento a través de la pared.

185 Se ha explicado que cuando se carga el disolvente a la misma temperatura de la carga, al empezar la absorción de cinc se ve-



238673

rifica un flujo de calor en sentido contrario, desde el disolvente otra vez hacia la carga. Puede deducirse de ello sin más que se verifica un tal flujo de calor desde el disolvente hacia la mezcla de reducción si el disolvente es alimentado a una temperatura superior a la temperatura de reducción. Con ello está ya representada la esencia de este paso de extraordinaria importancia técnica, siendo sólo una cuestión de cantidad de disolvente y de su temperatura la introducción práctica de una cantidad de calor cualquiera en la cámara de reducción; y es sólo una cuestión de intensidad del contacto del disolvente caliente con la mezcla de reducción más fría el obtener el paso de calor necesario desde aquél a ésta. Para ello es ya adecuado, por ejemplo, verter, rociar o similares el disolvente sobre la mezcla de reducción, convenientemente de grano más fino.

190

195

200

Como la alimentación de calor, como se ha descrito, puede superar en un múltiplo, e incluso también en muchos cientos de veces, la que puede ser transmitida a través de una pared de mufla, carece de valor calentar aun adicionalmente la cámara de reducción a través de la pared, es decir prever ésta en forma de mufla. Con ello se indica el camino, buscado desde hace decenios, para prescindir de la mufla en la obtención del cinc por procedimiento térmico.

205

Para separar el cinc del disolvente son adecuados los procedimientos conocidos; preferiblemente es recomendable, ante todo con bajos contenidos de cinc de las soluciones, realizar la separación del cinc mediante una destilación bajo presión reducida. Como

210



238673

215 el disolvente sale muy caliente de esta destilación en el vacío, vuelve convenientemente a ser calentado y a ser alimentado. Para el calentamiento es adecuada una mezcla de combustibles y aire; en su lugar pueden naturalmente emplearse también gases calientes de origen cualquiera, así como otras fuentes de calor, por ejemplo energía eléctrica.

220 En cuanto al comportamiento de los metales más nobles acompañantes, como metales nobles, cobre, plomo y níquel, los mismos son preferiblemente reducidos y absorbidos por el disolvente, siempre que sean susceptibles de disolución en el mismo. Por consiguiente, los metales en cuestión pueden ser separados periódicamente de él y obtenidos de manera conocida, en el caso de cantidades pequeñas por ejemplo por refinación de la entera cantidad de disolvente, durante una parada con fines de limpieza o de reparación de la instalación, o mediante una continuada extracción y refinación de una pequeña corriente parcial del disolvente, etc. Si se devuelve al circuito principal el disolvente que aquí queda, no es naturalmente necesaria una completa separación de los distintos componentes.

230 El cadmio se comporta esencialmente como el cinc y puede ser separado del mismo de manera conocida, preferiblemente mediante una rectificación en el vacío. Lo mismo vale para otros metales evaporables, por ejemplo el plomo que dentro de límites muy amplios puede ser condensado ya por enfriamiento del vapor de cinc en bruto.

235 El éxito técnico de la presente invención es extraordinario sobre todo teniendo en cuenta el alto nivel de la metalurgia



238673

moderna:

240 1. Gastos de instalación.

245 La elevada intensificación de la formación de cinc, combinada con la posibilidad de alimentar prácticamente una cantidad de calor muchos cientos de veces superior a la carga en los mismos tiempos y cámaras, hace que en igualdad de producciones las poderosas instalaciones de mufla hasta aquí necesarias queden reducidas a muy pequeños grupos. Así, incluso un cálculo sumamente prudente indica que una fundición de cinc, instalada según la invención reivindicada y teniendo en cuenta todas las instalaciones accesorias, siempre que las mismas sean necesarias, viene a costar de un 8 a un 14% aproximadamente de lo que cuesta una fundición moderna de muflas (verticales) o electrolítica, en igualdad de producciones.

250

2. Pérdidas de calor.

255 El extraordinario empequeñecimiento de los grupos, y por tanto de las superficies que irradian calor, y la reducción en 200° C. y más de las temperaturas de trabajo reducen las pérdidas de calor a una fracción de las fundiciones de muflas modernas.

260

3. Mano de obra necesaria.

265 Es sin más evidente que el procedimiento descrito puede ser previsto completamente continuo, y por tanto también completamente automático dentro de amplios límites. Ello suprime todo trabajo corporal especial, no necesitándose esencialmente la intervención humana sino para el mando y el servicio de la instalación.

265



238673

4. Rendimiento.

270

El rendimiento en cinc así como en los otros componentes obtenibles puede ser llevado hasta el extremo límite, porque la muy grande aceleración de la reacción cubre la demora de reacción que de otro modo se verifica hacia el final del proceso de extracción del cinc, de modo que la misma pierde ya su importancia. Como al propio tiempo puede admitirse un más elevado contenido de bióxido de carbono, no es ya necesario un gran exceso de carbón de reducción. El aprovechamiento del carbón de reducción puede así ser aumentado considerablemente.

275

Además, la destilación en el vacío permite impedir la presencia de agentes productores de polvo de cinc, de modo que prácticamente todo el cinc destilado se obtiene en forma líquida.

280

5. Cualidades de la materia prima.

285

Mientras que para los procedimientos actuales de obtención de cinc es necesaria una pureza posiblemente grande de las materias primas, es decir que es ventajoso un contenido de cinc posiblemente elevado, a consecuencia de la obtención de todos los componentes valiosos según la presente invención pueden no sólo utilizarse óxidos puros o más bien puros, sino también todas y cualesquiera materias primas complejas, y ello precisamente (lo que debería ser de gran importancia) en forma finamente granulosa. Así, por ejemplo, pueden también elaborarse directamente óxidos mixtos de Pb-Zn o de Zn-Pb-Sn de composición cualquiera, así como cenizas de latón que contienen Cu, minerales complejos calcinados, calaminas pobres en Zn, blendas ricas en Ag, prescindiendo por completo de las materias primas res-

290



238673

295 tantes, como ricas blendas calcinadas, óxidos de cinc y similares.

6. Gastos de elaboración.

300 Las ventajas descritas en los puntos 1) a 5) se reflejan directamente en los gastos de elaboración. Unos cálculos prudentes demuestran que los mismos bajan nada menos que a la mitad y que en la elaboración de materias primas complejas pueden ser reducidos aun más. Tal progreso no parece a primera vista apenas imaginable, sobre todo en consideración del actual nivel de la metalurgia, aunque resulta de manera irrefutable de las manifestaciones anteriores.

305 REIVINDICACIONES

310 1). Procedimiento para la obtención de cinc de materias primas constituidas por óxidos, mediante reducción, caracterizado por el hecho de que los elementos participantes en la reacción y/o los productos de la misma son tratados, preferiblemente durante la reacción, con uno o varios disolventes del cinc de modo que el cinc que se forma o se ha formado es absorbido total o parcialmente por él, y respectivamente por ellos, y además por el hecho de que el cinc incorporado al disolvente es separado de aquel y obtenido de manera conocida, preferiblemente por destilación a presión reducida.

315 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el disolvente es conducido parcial o totalmente en circuito.

3). Procedimiento según la reivindicación 1) y/o 2), caracterizada

23 86 73

320 do por el hecho de que el calor necesario para la realización del proceso es alimentado parcial o totalmente al disolvente fuera de la fase de reducción, preferiblemente mediante un quemador de inmersión.

325 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que los metales acompañantes del cinc, como por ejemplo metales nobles, Cu, Pb, Ni y otros, son obtenidos del disolvente de manera periódica o continua, preferiblemente mediante tratamiento de una corriente parcial del mismo.

330 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que los componentes extraños que acompañan el vapor de cinc son separados de maneras conocidas, y preferiblemente por condensación parcial, destilación y/o rectificación a presión reducida.

6) "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CINCO"

335 Esta Memoria consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 18 de Noviembre de 1.957

