



24 SE

281021

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

por "UN METODO PARA TRATAR LA ESCORIA PROCEDENTE DE UN ALTO HORNÔ DE ZINC QUE FUNDE MATERIALES OXIDICOS DE COBRE-PLOMO-ZINC", a favor de la firma inglesa THE NATIONAL SMELTING COMPANY LIMITED, domiciliada en Londres (Inglaterra), "9, Basinghall Street, E.C.2", y de la firma METALLURGICAL PROCESSES LIMITED, domiciliada en las Bahamas "Trust Building, Frederick Street", Nassau (Bahamas), haciendo negocios conjuntamente en las Bahamas con el nombre de METALLURGICAL DEVELOPMENT COMPANY, domiciliada en "Trust Building, Frederick Street", Nassau (Bahamas).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la separación de cobre de los materiales oxidicos que contienen zinc, plomo y cobre, por tratamiento en un alto horno de zinc.



281021

El propósito primordial de este procedimiento es recuperar en forma apta para la venta zinc metálico y plomo metálico, pero se sabe que también puede obtenerse cobre en forma apta para ulterior tratamiento mediante métodos bien conocidos para producir cobre metálico.

5.

El componente principal de la carga de un alto horno de zinc, a parte del combustible carbonáceo, es de ordinario un material oxidico aterronado, tal como el que se obtiene por ejemplo mediante tostación, sinterizadora en una máquina Dwight Lloyd, que contiene la mayor parte del zinc que ha de fundirse. Como el alto horno de zinc, y particularmente la unidad condensadora y los circuitos conductores, engendran cantidades considerables de polvo y escorias que son ricas en zinc y plomo, es conveniente recuperar estos metales incorporando tales materiales a la alimentación del

10.

horno: por ejemplo, mezclándolos con la carga que se suministra a la máquina Dwight Lloyd. Así pues, la carga que se suministra al horno contiene siempre, de preferencia, algo de plomo, cuya mayor parte se recupera como metal; de este modo pueden fundirse ventajosamente concentrados mixtos de plomo y zinc. Este plomo, que se sangra junto con la escoria del horno, tiene la deseable propiedad de recoger cualquier pequeña cantidad de plata, oro y cobre que esté presente en la carga. En ausencia de toda caída de plomo al fondo del horno, estos valiosos metales se perderían de modo casi seguro.

15.

20.

25.

Se sabe que pueden lograrse recuperaciones importantes de cobre incorporado al material aterronado y sinterizado que contiene zinc (al que en adelante se llamará "sinter") en forma de una mata, cuando los pesos de plomo y

30.



281021

cobre cargados son casi iguales. En el plomo se contienen también pequeñas cantidades de cobre.

5. Aunque solo exista una pequeña cantidad de cobre, no todo él se sangra con el plomo; el cobre siempre se distribuye entre la fase del plomo y una fase de mata. Esto es comprensible porque, aparte del azufre que pueda estar contenido en el sinter, los combustibles carbonáceos usados corrientemente contienen algo de azufre.

10. Así, los coques metalúrgicos de Gales contienen alrededor de 1% de azufre y esto sería suficiente con el 1 a 2% de cobre en el sinter para formar sulfuro cuproso. Por otra parte, se sabe que el cobre y el plomo son miscibles en todas las proporciones a la temperatura del hogar del horno, es decir, por encima del punto crítico (990°C) de este sistema de aleación, de modo que cabría esperar que  
15. todo el cobre se disolviera en el plomo. No existe información suficiente sobre el sistema Pb-Cu-S para permitir predicciones sobre el curso de los acontecimientos en el horno.

20. La discusión anterior es importante para la esencia de este invento. Pues mientras los metales (el plomo y el cobre) y la escoria difieren en densidad alrededor de 7 gm/mililitro, de modo que con facilidad se separan en dos capas o pueden ser fácilmente separados, la diferencia en  
25. densidad entre una mata y la escoria es mucho menor (alrededor de 1 gm/ml). Así pues, cualquier efecto que tienda a dificultar la depositación de la fase líquida más densa, afectará a la depositación de la mata más que a la del metal. Es bien sabido que en la fusión del cobre el contenido de  
30. cobre de las escorias es mayor que el valor de equilibrio.

24 SEP 

Según los fundidores de cobre, estos grandes contenidos de cobre de las escorias de reverberación son atribuidas a mata suspendida y esta pauta de depositación es en parte, por lo menos, debida a la presencia de cristales de magnetita en la escoria.

5. Ahora se ha descubierto que en la fusión en alto horno de zinc de materiales oxidicos mixtos de cobre, plomo, y zinc en que parte del cobre se recupera en forma de mata, las pérdidas de cobre en la escoria mayores que las debidas a la solubilidad del cobre o de sus compuestos son ocasionadas en parte por cristales de diversa especie que se hallan en la escoria. Se ha descubierto además que estas pérdidas de cobre pueden reducirse disolviendo dichos cristales por la adición de pequeñas cantidades de fundentes, en especial de sílice, de la manera que se describirá. Por otra parte, estas adiciones no afectan desfavorablemente a la recuperación de zinc.

10. En todos los puntos de la cuba del horno que se hallan vecinos a las toberas, las reacciones, deseables y necesarias, que se producen entre el gas y las partículas o terrones de sinter, a saber, la adición neta de calor al sinter y la pérdida de zinc de este, se desarrollan más rápidamente cuando terrón de sinter es totalmente sólido que cuando está cubierto de una película de escoria, por delgada que sea. Cuando se llega a esta situación desfavorable, las reacciones continúan todavía, pero con mayor lentitud, de modo que eventualmente se funde una parte tal de cada pieza individual de sinter, que esta escoria, que es ganga de sinter fundida más algún óxido de zinc, fluye sobre el coque u otro combustible carbonáceo y cae debajo de la zona de la tobera. Allí no se produce ninguna reacción
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



28.621

ulterior, ya que debajo de las toberas no existe circulación de gas.

- Así pues, cuanto más se retarda el inicio de la fusión por medio del aumento de la temperatura solidus de la ganga sinterizada, tanto más caliente se vuelve eventualmente la escoria y mayor es la volatilización neta del zinc. La escoria que por último se sangra está constituida por la ganga sinterizada más algún óxido de zinc disuelto y más las cenizas del combustible carbonáceo y cualquier fundente que se haya añadido como parte de la carga del horno y que sea soluble en la escoria. Evidentemente, ningún fundente o ceniza de combustible puede afectar al grado de recuperación del zinc, ya que no pueden disolverse en la escoria de la ganga de sinter, de ordinario zincífera, hasta que esta escoria ha empezado a fundirse, a menos que dichos aditivos tengan un punto de fusión inferior al de la ganga de sinter.
5. La ganga sinterizada, tanto más caliente se vuelve eventualmente la escoria y mayor es la volatilización neta del zinc. La escoria que por último se sangra está constituida por la ganga sinterizada más algún óxido de zinc disuelto y más las cenizas del combustible carbonáceo y cualquier fundente que se haya añadido como parte de la carga del horno y que sea soluble en la escoria. Evidentemente, ningún fundente o ceniza de combustible puede afectar al grado de recuperación del zinc, ya que no pueden disolverse en la escoria de la ganga de sinter, de ordinario zincífera, hasta que esta escoria ha empezado a fundirse, a menos que dichos aditivos tengan un punto de fusión inferior al de la ganga de sinter.
10. se haya añadido como parte de la carga del horno y que sea soluble en la escoria. Evidentemente, ningún fundente o ceniza de combustible puede afectar al grado de recuperación del zinc, ya que no pueden disolverse en la escoria de la ganga de sinter, de ordinario zincífera, hasta que esta escoria ha empezado a fundirse, a menos que dichos aditivos tengan un punto de fusión inferior al de la ganga de sinter.
15. escoria ha empezado a fundirse, a menos que dichos aditivos tengan un punto de fusión inferior al de la ganga de sinter.

- El punto de congelación o liquidus de la escoria que se sangra, y que en adelante se llamará la escoria final, no es importante. Todo lo que se requiere de la escoria final es que se escurra del horno con libertad suficiente. Para esto es deseable, pero no esencial, una temperatura de sangrado por encima del punto de congelación o liquidus: la presencia, por ejemplo, de 10% de cristales suspendidos en la escoria final no debe impedirle que se escurra libremente del horno.
20. es que se escurra del horno con libertad suficiente. Para esto es deseable, pero no esencial, una temperatura de sangrado por encima del punto de congelación o liquidus: la presencia, por ejemplo, de 10% de cristales suspendidos en la escoria final no debe impedirle que se escurra libremente del horno.
25. mente del horno.

- Sin embargo, la situación es completamente distinta si se quiere que la escoria salga del horno para entrar en un antehogar o un sedimentador donde se sedimenta y se recogen por separado plomo y mata. En primer término, la escoria debe permanecer flúida mucho más tiempo, es decir, debe ser capaz de resistir una caída de temperatura
30. la escoria debe permanecer flúida mucho más tiempo, es decir, debe ser capaz de resistir una caída de temperatura



28.621

- sin congelarse de inmediato. En segundo término, la escoria no debe ser "fungosa" ni contener sólidos suspendidos que impidan que las pequeñas gotitas de mata se sedimenten o coagulen para formar gotitas mayores. Por consiguiente, la
5. escoria debe hallarse completamente fundida y de preferencia a una temperatura de 50 a 100°C por encima de su punto de congelación o liquidus. Al mismo tiempo, la escoria final y otras composiciones deben elegirse de modo que den buenas recuperaciones de zinc, como se ha señalado en los tres
10. párrafos anteriores; como tienen, según deben, altas temperaturas de solidus, tienen también en general altas temperaturas de liquidus.

- El invento consiste en un método para tratar la escoria procedente de un alto horno de zinc para la fusión
15. de materiales oxídicos de cobre-plomo-zinc, caracterizado por el hecho de que se añade un fundente no alcalino, en forma aterronada, a la carga del horno; dicho fundente tiene un punto de fusión propio suficientemente elevado para que el fundente pase por el horno sin fundirse fundamentalmente
20. hasta mezclarse con la ganga de sinter en el foso de escoria situado bajo el nivel de las toberas, donde rebaja la temperatura de liquidus de la escoria a fin de facilitar la separación de la mata y la escoria, por ejemplo en un antehogar.

25. Esa adición de fundente no perjudica la recuperación de zinc, como ocurriría si se realizara a la mezcla de sinter, ya que los fundentes que rebajan el liquidus normalmente rebajan también el solidus, con tal de que el fundente tenga punto de fusión elevado. El efecto de esas
30. adiciones en el liquidus de la mezcla de escoria y fundente



281021

depende de la composición de la escoria y de la cantidad utilizada de fundente. Fundentes apropiados son el sílice o la alúmina en forma de terrón, o el óxido de hierro o el hierro, o mezclas de cualquiera de todas estas materias.

5. La forma en que se utiliza el hierro es de preferencia la chatarra, ya que el hierro contribuye a la reducción del óxido de zinc de la escoria; la hematita o la magnetita aumentarían el contenido de anhídrido carbónico del horno: ese aumento podría afectar a la recuperación de zinc.
10. Los fundentes que contienen álcali, o los fundentes que funden por debajo de 1100°C, no son aptos. El fundente debe estar en forma de terrones y no de polvo, para que pase por el horno con relativa rapidez a fin de mezclarse con la ganga de sinter prácticamente tan solo en el foso de escoria, debajo del nivel de las toberas.  
De preferencia, por el mismo motivo, el fundente debe añadirse a parte del sinter, por ejemplo mediante un dispositivo separado.
15. Durante el funcionamiento del horno, la dirección de flujo de la carga del horno es generalmente vertical hacia abajo, sin movimiento lateral o poco movimiento lateral de la carga. Cuando el fundente se carga por la parte superior del horno, si se le deposita a un lado de la masa principal de carga (mezcla de sinter, coke, etc.), existe muy poca tendencia a que los terrones se mezclen con el resto de la carga por el movimiento lateral. Según una modalidad preferida de nuestro invento, por consiguiente, el fundente en terrones debe cargarse al horno por la parte superior, mediante un dispositivo cargador separado situado a un lado del horno, de preferencia directamente encima de la sangría
- 20.
- 25.
- 30.



281021

- de la escoria. Así, el fundente puede trasladarse en esencia en la longitud vertical del horno sin mezclarse con el resto de la carga y por lo tanto sin los consiguientes efectos nocivos sobre el comportamiento del horno, pero
5. habiéndose calentado a temperatura suficientemente elevada para facilitar su disolución en la ganga de sinter fundida. Otro factor que sirve para separar el fundente y la carga dentro del horno es que el fundente se carga solo con intermitencias y en momentos distintos que los de la carga
10. principal.

El invento se describe ahora ulteriormente haciendo referencia al ejemplo que sigue.

EJEMPLO

15. Para ilustrar el invento, se toman en consideración sínteres que contienen 30 a 40% de zinc, 10% de plomo, 1 a 10% de cobre y cantidades variables de constituyentes de la ganga. Estos sínteres se funden con coke, se calcula la composición de la escoria final así obtenida
20. y se deduce la temperatura de liquidus. Luego se realizan los mismos cálculos para el caso en que se añaden fundentes a la carga del horno, al 1 o al 2% del peso de sinter. Para los fines del cálculo, se asume una constante de 37% de zinc en el sinter, una cantidad de coke en la carga tal que
25. la proporción Zn/C (en el combustible) es de 1,30 y que la composición de la ceniza de coke es (en porcentajes de carbón del coke) de 4,10% de  $\text{SiO}_2$ , de 2,90% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 1,00% de  $\text{FeO}$  y de 0,40% de  $\text{CaO}$ .
30. Estos cálculos para una serie al azar de composiciones de sinter y escoria demuestran que las adiciones



## 281021

- de sílice, y en unos pocos casos, de sílice más hierro, en proporción de 5 a 10% del peso de la escoria, reducen el punto de congelación de la escoria a una temperatura más o menos igual a la temperatura en que empieza a fundirse
5. la ganga de sinter inicial. Así, las escorias de que han de segregarse las matas que contienen cobre y el plomo están totalmente fundidas, y de hecho, se hallan posiblemente 100°C por encima del punto de congelación de la escoria.
10. Otros cálculos efectuados sobre las composiciones mencionadas antes manifiestan que otras adiciones, por ejemplo de óxido de hierro a alúmina, carecen de efecto señalado o bien aumentan la temperatura de líquidus. Sin embargo, existen composiciones de scoria en que las adiciones de óxido de hierro o de alúmina disminuirían el
15. líquidus de la escoria. Tales escorias podrían producirse, por ejemplo, cuando las cenizas del combustible tienen una composición y un volumen muy distintos a los que presentan en este ejemplo.
20. Los resultados de los cálculos en cuestión se exponen en la tabla que sigue.
- Cabe efectuar diversas modificaciones sin por ello salirse del alcance de este invento.

Ejemplo	Composición del sinter					Ganga del sinter	
	Hierro total en forma de FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Solídus	Líquidus
A	13,1	8,0	4,3	7,3	0	1275	1400
B	3,2	8,6	7,5	3,0	0	1300	1340
C	5,8	7,3	5,5	0	0	1223	1500
D	9,8	9,3	6,5	1,6	0	1160	1350
E	8,9	6,6	4,5	0,6	0	1155	1400
F	12,2	10,3	8,0	2,6	0	1210	1270
G	5,7	6,4	4,5	2,2	0	1240	1390
H	12,1	5,3	5,0	1,1	0	1180	1245
I	9,0	7,5	6,0	1,2	0	1150	1270
J	9,8	7,3	5,6	2,7	2,4	1210	1350



281021

Liquidos de la escoria final (no se añaden fundentes)	Fundente añadido			Fundente añadido		
	% de sinter	% de escoria	Liquidos	% de sinter	% de escoria	Liquidos
1350	1% SiO <sub>2</sub>	2,8	1310	2% SiO <sub>2</sub>	5,7	1300
1280	1% SiO <sub>2</sub> 1% FeO	8,1	1250	2% SiO <sub>2</sub> 2% FeO	16,2	1200
1210	1% SiO <sub>2</sub> 1% FeO	9,5	1180	2% SiO <sub>2</sub> 2% FeO	19,0	1170
1230	1% SiO <sub>2</sub> 1% FeO	6,8	1230	2% SiO <sub>2</sub> 2% FeO	12,6	1200
1210	1% SiO <sub>2</sub>	4,5	1170	2% SiO <sub>2</sub>	9,1	1160
1270	1% SiO <sub>2</sub>	2,8	1250	2% SiO <sub>2</sub>	5,6	1210
1270	1% SiO <sub>2</sub>	4,7	1240	2% SiO <sub>2</sub>	9,5	1160
1230	1% SiO <sub>2</sub>	3,9	1170	2% SiO <sub>2</sub>	7,8	1160
1210	1% SiO <sub>2</sub>	3,8	1170	2% SiO <sub>2</sub>	7,7	1120
1420	3% SiO <sub>2</sub>	9,9	1270			

281621

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente británica n° 34.263 del 25 de septiembre de 1.961.

5. 1. Un método para tratar la escoria procedente de un alto horno de zinc que funde materiales oxidicos de cobre-plomo-zinc, caracterizado por el hecho de que consiste en añadir un fundente no alcalino, en forma de terrones, a la carga del horno, teniendo el propio fundente un punto de fusión lo suficientemente elevado para que el fundente pase por el horno sin fundirse en esencia hasta que se mezcla con la ganga de sinter en el foso de escoria situado bajo el nivel de las toberas, donde disminuye la temperatura de liquidus de la escoria para facilitar la separación de la mata y la escoria, por ejemplo en un antehogar.
10. 2. Un método conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el fundente se carga en forma de terrones, por medio de un dispositivo de carga separado, situado a un lado de la parte superior del horno, de preferencia directamente encima del punto de sangría de la escoria.
15. 3. Un método conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el fundente se elige en el grupo constituido por la sílice, la alúmina, el óxido de hierro y el hierro o mezclas de algunas de estas materias o de todas ellas.
- 20.
- 25.



281621

4. Un método para tratar la escoria procedente de un alto horno de zinc que funde materiales oxidicos de cobre-plomo-zinc.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de septiembre de 1.961.

p. a.

JAIMÉ ISEPN MIRALLES

P.P.

