

348260

Memoria descriptiva

13 FEB 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNTERHARZER BERG-UND HÜTTENWERKE G.m.b.H

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Goslar, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DE POLVOS VOLATILES
CON CONTENIDO EN AZUFRE"

(Clase Internacional C22b)



El invento se refiere a un procedimiento para el beneficio de polvos volátiles con contenido en azufre así como de óxidos metalúrgicos y óxidos mixtos de zinc y plomo, tal como se presentan como productos intermedios o secundarios en numerosos procedimientos metalúrgicos. Tales polvos volátiles u óxidos mixtos con contenido en azufre, frecuentemente contaminados de mineral volátil, pavesas, carbono y compuestos volátiles de otros elementos, contienen junto al plomo y al zinc también el estaño menos deseado, así como cadmio, y por lo tanto, antes de su posterior empleo han de ser preparados.

Se conocen numerosos procedimientos de preparación pirometalúrgicos y húmedos, pero que en muchos casos son costosos o no conducen al enriquecimiento y la separación deseados, o bien no son adecuados para los polvos volátiles en parte muy finos y fuertemente contaminados. Así se conoce el calentar los óxidos mixtos a aproximadamente 1.200 hasta 1.400°C, con ligera reducción, en un horno tubular giratorio, con lo que son expulsados los componentes volátiles, en especial el plomo, y resulta un óxido de clinquer con contenido en zinc. Pero este procedimiento denominado proceso de clinquerización solo es adecuado para los óxidos mixtos con contenidos menores en plomo y suministra además un polvo volátil con contenido en plomo y en zinc, que no es adecuado como material de circulación a causa de su constitución física y química particular.

A los óxidos mixtos de zinc y plomo no adecuados para el proceso de clinquerización pertenecen los que tengan una proporción de escorias relativamente elevada, que



por lo general son muy finos y tienen que ser sometidos primero a un tostado de sinterización antes de su beneficio, por ejemplo en un horno de cuba para plomo. Pero para el trabajo en horno de cuba sólo son adecuados los polvos cuyo contenido en zinc sea relativamente pequeño, puesto que los contenidos en zinc que sobrepasan de 20% ya no pueden ser ligados económicamente a la escoria. Por otra parte tampoco debe exceder el contenido en plomo de la carga del horno de 50%, ya que contenidos en plomo mayores conducen a una aglutinación de la carga y la hacen impermeable para el gas.

Los polvos volátiles más finos y con mayor contenido en zinc, por el contrario, pueden ser beneficiados añadiendo combustible sólido, en un horno tubular giratorio, con atmósfera reductora del horno, con volatilización de zinc, plomo, cadmio y estaño. Con ello aparece en los gases de escape del horno un óxido de zinc con contenido de plomo, que a continuación tiene que ser transformado en plomo metálico bien directamente bien por extracción de la cantidad principal de zinc por clinquerización. También es conocido el fundir polvo volátil de plomo con reducido contenido en zinc a plomo de obra en un horno giratorio de llamas con adición de hierro metálico y sosa y enriquecer el zinc en una escoria sulfurosa rica en hierro. Los inconvenientes de este procedimiento son los elevados contenidos en plomo, hierro y estaño de la escoria así como el contenido igualmente elevado en plomo del polvo volátil secundario que resulta, que dificultan en alto grado la posterior elaboración de estos productos.

Los óxidos mixtos ricos en estaño igualmente



5 pueden ser beneficiados en el horno giratorio tubular con adición de sosa y carbono reductor, con lo que resultan una escoria rica en zinc y estaño y plomo metálico. La desventaja de este procedimiento consiste, junto al contenido demasiado elevado en estaño de la escoria, también en que los revestimientos usuales de horno son atacados fuertemente por la masa fundida alcalina.

10 El invento se basa en el problema de crear, evitando los inconvenientes antes citados así como emisiones de polvo indeseadas, un procedimiento para el beneficio de polvos volátiles con contenido en azufre, o bien óxidos mixtos de zinc y plomo, que también pueden contener cadmio, estaño, talio, indio y cloro, que haga posible en una sola operación, una separación lo más completa posible de plomo metálico y zinc por una parte, así como de zinc y estaño, por la otra.

15 Para resolver este problema se propone el fundir los polvos volátiles u óxidos mixtos mezclados con sulfato de bario y un exceso de agente reductor a 820 hasta 20 1000°C, oxidar el zinc que se volatiliza durante la fusión y precipitarlo de los gases de escape del horno. Con ello el azufre contenido en la carga permanece en una escoria a considerar como piedra de zinc y bario, que, a causa del carácter anfótero del bario y eventualmente del cinz, está en condiciones de absorber el zinc, entre 25 otros, en especial en sus compuestos con azufre y oxígeno. Además, a causa de sus propiedades de energía superficial sorprendentemente ventajosas, permite la escoria el segregar los metales formados y separarlos en un pozo.

30 En lugar de baritina (sulfato de bario) pura se



5 puede emplear también un mineral de plomo y zinc con un
elevado contenido en sulfato de bario, por ejemplo, mine-
ral gris. La adición de sulfato de bario, respectivamen-
te de baritina o de mineral gris, se ajusta de manera,
que se volatilice aproximadamente un 50% del zinc y se
elimine como óxido de zinc de los gases de escape del
horno. Para ello se ha visto que es conveniente una pro-
porción en peso del zinc al sulfato de bario en la carga
de 1:0,5 hasta 1,7, lo que corresponde a una proporción
10 molar entre el sulfato de bario y el zinc de 1:7 hasta
2,5. Especialmente ventajosa es una adición de sulfato
de bario que se corresponda con una proporción de zinc
a sulfato de bario de 1:0,5 hasta 1,4. El estaño perman-
nece, en la parte predominante, en el plomo de obra,
15 mientras que el cadmio, talio e indio se acumulan en el
polvo volátil secundario capaz de clinquerizar, con ele-
vado contenido en zinc.

Preferiblemente se realiza el procedimiento se-
gún el invento en un horno tubular giratorio, al que se
20 conduce a contracorriente aire comburente precalentado
a aproximadamente 200 hasta 300°C, evitando la entrada de
aire extraño. Con este método de funcionamiento llega
forzosamente de la boca del horno a la campana de gases
de escape una cantidad notable de gas del horno, que está
25 cargada de zinc calcinado a óxido y que se desprende de
la escoria. Para enriquecer los metales secundarios, pre-
feriblemente se separan en el espacio los gases de escape o
se derivan fraccionadamente del horno y se filtran.

El plomo de obra efluente del horno puede ser de-
30 rivado, según el invento, con acceso de aire, permane-



5 ciendo expuesto al plomo de obra durante tanto tiempo a
la atmósfera, que se evapore una parte sustancial del zinc
contenido en el plomo de obra de la superficie del baño y
se oxide. El polvo volátil secundario resultante se separa
de manera usual por filtros de la corriente de gases de
escape; contiene aproximadamente de 4 a 10% de plomo. Otra
parte del zinc disuelto en el plomo de obra se puede se-
parar según el invento de modo que el plomo de obra lí-
quido sea sangrado a una temperatura de 800 hasta 900°C
10 en un antecipiente que contenga plomo sólido y sea en-
friado allí hasta poco encima de la temperatura de fusión,
con fusión simultánea del plomo sólido. Entonces puede
ser sangrado del antecipiente por abajo un plomo de al
menos 95% de pureza, mientras que la espuma de plomo con
15 contenido de zinc es retirada de la superficie del baño
y suministrada de nuevo como material de circulación. La
extracción de plomo en el plomo de obra asciende con el
procedimiento según el invento a un 70 hasta 95% y se ha-
lla generalmente por encima del 85%.

20 El polvo volátil secundario separado de los gases
de escape del horno puede ser llevado al proceso de clin-
querización y del polvo volátil que se presenta con ello
pueden ser beneficiado entre otros, el plomo y el cadmio.
Con el procedimiento según el invento pueden ser benefi-
25 ciados todos los polvos volátiles u óxidos mixtos con con-
tenido en plomo y zinc, independientemente de su tamaño
de grano y la proporción de plomo a zinc. En particular,
en oposición a los procedimientos conocidos que trabajan
a base de adición de sosa, se pueden beneficiar óxidos
30 mixtos con proporciones iguales de plomo y zinc. También



5 polvos volátiles pobres en estaño con elevada proporción de azufre se puede beneficiar con buen resultado, presentándose, al contrario de lo que ocurre con los procedimientos conocidos que trabajan con adición de sosa, una escoria libre de álcali, que después de la separación del zinc puede emplearse sin más, por ejemplo como recebo. Además, a causa de la adición de sulfato de bario, se halla en composición fija más del 90% del azufre de la escoria, de forma que no se presenta el dióxido de azufre
10 extraordinariamente perjudicial y molesto.

La escoria de barita que se presenta con el procedimiento según el invento contiene aproximadamente de 20 a 35% de zinc, pero sólo muy poco plomo y estaño. Con los procedimientos convencionales, por el contrario, pasa
15 una parte notable del estaño a la escoria rica en zinc, de lo que resultan especiales dificultades en la posterior elaboración de la escoria. Por el contrario, la escoria de barita puede ser suministrada sin más al proceso metalúrgico del zinc, ya que su contenido en estaño no
20 asciende a más del 0,1%.

Otra ventaja más del procedimiento según el invento resulta de la baja temperatura de fusión de 820 hasta 1000°C, de manera que la evaporación del plomo metálico sólo es muy pequeña. Finalmente, también ataca el sulfato de bario en grado mucho menor al revestimiento del horno que la sosa más cara.
25

El invento se explica a continuación más detalladamente haciendo referencia a ejemplos de realización:

30



Ejemplo I

5 100 partes en peso de un polvo volátil de plomo con un 35% de zinc, un 41% de plomo y un 3,9% de azufre del proceso de clinquerización se mezclaron con 49 partes en peso de un sulfato de bario triturado que contiene un mineral de plomo y zinc al 80% y 18,5 partes en peso de coque de reducción. La mezcla cruda se fundió en un horno tubular giratorio de llamas a 820 hasta 990°C.

10 Resultarán 75 partes en peso de escoria de barita con 25,7% de zinc, 2% de plomo, 0,09% de estaño y 13,3% de azufre así como 27 partes en peso de polvo volátil secundario con 55% de zinc, 15% de plomo y 0,25% de estaño y 36 partes en peso de plomo de obra con 97% de plomo, 0,24% de zinc y 0,84% de estaño. La escoria de barita pudo ser suministrada sin dificultades al proceso metalúrgico del zinc.

15

Ejemplo II

20 100 partes en peso de una mezcla de óxido mixto de zinc y plomo y concentrado sulfuroso de plomo con 35% de zinc, 41% de plomo y 3,9% de azufre se mezclaron con 49 partes en peso de sulfato de bario al 80% triturado y 18,5 partes en peso de coque de reducción y se fundieron en el horno tubular giratorio de acuerdo con el ejemplo I. La escoria de barita resultante en este ensayo se correspondía en su composición, al igual que el polvo volátil secundario y el plomo de obra, con los valores del ejemplo I.

25

30



EJEMPLO III

100 partes en peso de un polvo volátil de plomo con 33,4% de zinc, 41% de plomo, 4,5% de azufre y 0,8% de estaño se mezclaron con 41 partes en peso de una barita
5 na al 96% triturada y 18,5 partes en peso de coque de reducción y se fundieron en el horno tubular giratorio similarmente al ejemplo I. Con ello resultaron 70 partes en peso de escoria de barita con 26% de zinc, 2,04% de plomo, 0,09% de estaño y 12,7% de azufre así como 25,3 partes en
10 peso de polvo volátil secundario con 55,4% de zinc, 14,4% de plomo, 0,37% de estaño, 3,1% de azufre y 36 partes en peso de plomo de obra con 97,2% de plomo, 1,7% de estaño y 0,09% de zinc.

Los ensayos demuestran que con el procedimiento según el invento se pueden transformar de manera económica polvos volátiles y óxidos mixtos de zinc y plomo con
15 contenido en azufre, en plomo de obra, en una escoria rica en azufre y en zinc, y en un polvo volátil secundario. Con ello se acumula el estaño en el plomo de obra, mientras
20 que los restantes elementos metálicos acompañantes se separan en amplio grado con el polvo volátil secundario.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana con fecha 2 de
25 Febrero de 1967, bajo el N^o U 13.519 VIa/40a se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para el beneficio de polvos volátiles con contenido en azufre, así como óxidos mixtos de proceso metalúrgico y de zinc y plomo a plomo de obra, una escoria rica en zinc y en azufre y un polvo volátil secundario capaz de clinquerizar, caracterizado porque las
10 materias primas mezcladas con sulfato de bario y un exceso de agente reductor son fundidas a 820 hasta 1000°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el zinc que se evapora al fundir, se oxida y se precipita de los gases de escape del horno.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque la proporción en peso entre el zinc y el sulfato de bario en el producto de carga asciende a 1:0,5 hasta 1,7.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por el empleo de un mineral de plomo y zinc con elevado contenido de sulfato de bario.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque se benefician óxidos mixtos de zinc y plomo pobres en plomo junto con minerales o concentrados de mineral con contenido en galena.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por el empleo de coque puro como agen-



te reductor.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque el plomo líquido es expuesto al aire y porque el zinc que se evapora así es oxidado y separado de los gases de escape del horno junto con el polvo volátil secundario.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque el plomo de obra líquido parcialmente descincado es conducido a un anterecipiente que contiene plomo sólido, es enfriado allí a una temperatura poco encima del punto de fusión, una espuma con contenido en zinc es retirada y el plomo es sangrado por abajo del recipiente.

15 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque la espuma con contenido en zinc retirada del ante-recipiente es introducida de nuevo como material de circulación.

20 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque los gases de escape son extraídos del horno separados en el espacio o fraccionadamente y son filtrados.

11.- Procedimiento para el beneficio de polvos volátiles con contenido en azufre.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.



La presente Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 ENE 1968
Madrid,

P.A.

Alberto de Hiza
P. A.

7-1-68

BDG/.