

CONCEDIDA

11	NUMERO	10	A 1
21			
22	FECHA DE PRESENTACION		

27 ENE. 1978



PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	P 26 21 969.2		18-5-76		R.F.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C22B		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO CICLICO PARA LA VOLATILIZACION DE ZINC Y PLOMO DESDE MATERIALES QUE CONTIENEN HIERRO Y QUE CONTIENEN OXIDO, EN UN HORNO TUBULAR ROTATORIO INCLINADO"

71	SOLICITANTE (ES)	(6395)
	METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Keuterweg 14, 6000 Frankfurt am Main, República Federal Alemana

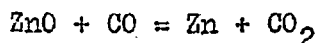
72	INVENTOR (ES)
	Justus Kühn, Horst Steinhöfel y Günter Kossek

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P-65.888)
	DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ	

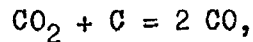
1 La invención se refiere a un procedimiento cíclico
para la volatilización de zinc y plomo desde materiales que
contienen hierro y que contienen óxido, en un horno tubular
rotatorio inclinado, en el cual el material, junto con agente
5 reductor sólido que contiene carbono, se alimenta al horno tu-
bular rotatorio por su extremo superior, la reducción y la vo-
latilización tienen lugar por debajo del punto de reblandeci-
miento de la carga, se extrae material que contiene hierro me-
tálico por el extremo inferior del horno tubular rotatorio, el
oxígeno en forma gaseosa necesario para la combustión se intro-
10 duce por aspiración por el extremo inferior del horno tubular
rotatorio, y los gases de escape se extraen por aspiración
por el extremo superior.

El procedimiento cíclico sirve para el tratamiento
de materias primas que contienen metales o compuestos metáli-
15 cos susceptibles de volatilización. Se emplea especialmente
para la volatilización reductora de zinc y plomo desde materia-
les previos relativamente pobres en metales, tales como, por
ejemplo, correspondientes minerales, productos intermedios,
escorias de horno de cuba para plomo, cenizas de evacuación,
20 etc. El grupo de reacción es el horno tubular rotatorio, ac-
cionado de modo continuo, apoyado en posición inclinada. Como
agente reductor sirve normalmente coque menudo, el cual se ali-
menta junto con la carga. El aire de combustión necesario se
introduce en el horno tubular rotatorio por aspiración por el
25 extremo de salida. Los gases de escape salen del horno por el
extremo de carga. Dentro de la carga se producen dos reaccio-
nes que dependen una de la otra: la reducción de, por ejemplo,
óxido de zinc mediante monóxido de carbono



30 y la reacción del dióxido de carbono formado, según la reac-

1 ción de Boudouard



mediante la cual se forma nuevo CO para la reducción. Una parte del CO formado y del zinc que se obtiene por encima de su punto de ebullición, entran en el espacio libre del horno, que se encuentra por encima de la carga, y son quemados allí. El óxido de zinc en forma de polvo que se forma de esta manera, se recupera mediante desempolvado de los gases de escape.

10

Los óxidos de hierro contenidos en las materias primas se reducen también. El hierro se encuentra ampliamente en forma metálica en el material de descarga del horno. En contraposición con el procedimiento cíclico de Remm (por el método catalán), en el cual en la zona terminal del horno tubular rotatorio se trabaja en el estado pastoso y el hierro metálico se combina para dar las llamadas esponjas de hierro, en el procedimiento cíclico, el hierro metálico se presenta en forma finamente dividida en el material de descarga. Este puede emplearse para la producción de arrabio y de acero, en el caso de contenidos de hierro suficientemente elevados.

20

25

Es sabido que el coque menudo y la antracita son adecuados como agentes reductores para el procedimiento cíclico, mientras que el coque de destilación a baja temperatura o los carbones de madera son inadecuados (Lueger: Lexikon der Technik, volumen 5, Lexikon der Hüttentechnik, Deutsche Verlags-Anstalt Stuttgart, 1963, página 708). Esto se ratifica también en "Neue Hütte", anualidad 16, cuaderno 8, Agosto 1971, página 459, en la Tabla 2, puesto que todas las instalaciones cíclicas indicadas emplean como agente re-

30

1 ductor coque o antracita, en el caso de que en las cenizas
de evacuación empleadas no haya ya presente suficiente car-
bono. También se sabe por la revista "Metall und Erz", anua-
lidad 41, 1944, cuaderno 3/4, página 29, que solamente se
5 considera el coque como material aditivo adecuado, y que el
carbón fino usual, así como el semi-coque de lignito, con-
ducen a un fuerte aumento de la temperatura, así como a un
rendimiento empeorado de zinc. Además, Barth en su obra "Die
Metallverflüchtigungsverfahren mit besonderer Berücksichti-
10 gung der Herstellung von Zinkoxyd", Verlag von Wilhelm Knapp,
Halle (Saale); 1935, página 125, indica que se utiliza coque
o antracita como agente reductor y que las instalaciones que
sólo volatilizan compuestos metálicos, y por lo tanto no
necesitan reducir, tal como en la volatilización de PbS des-
15 de minerales con alto contenido de ácido silícico, pueden
trabajar con residuos de abrasión de briquetas de lignito.

Para la reducción y volatilización de zinc y plomo
según el procedimiento cíclico, se emplea por lo tanto siem-
pre un material que contiene carbono con una reactividad re-
20 lativamente escasa. No obstante, por ello, para conseguir
una velocidad de reacción suficiente, la temperatura mínima
de la zona de reducción debe ser de aproximadamente 1.100°,
mientras que, por otra parte, la temperatura máxima, en ca-
da caso según el punto de fusión de la ganga y de las ceni-
25 zas del agente reductor, no debe sobrepasar en general de
aproximadamente 1130 a 1.200°C. El margen de temperaturas
favorables es también muy estrecho y se presenta con mucha
facilidad el peligro de formación de sedimentos e incrusta-
ciones.

30 La invención se ha establecido la misión de aumen-

1 tar la velocidad de reacción en el procedimiento cíclico en un horno rotatorio tubular, y disminuir el peligro de la formación de incrustaciones.

5 La resolución de esta misión tiene lugar, de acuerdo con la invención, cargando, como agente reductor que contiene carbono, sólido, una mezcla de un material que contiene carbono de reacción rápida, y de un material que contiene carbono, de reacción lenta, por el extremo superior del horno tubular rotatorio, empleándose como material que contiene
10 carbono, de reacción lenta, antracita y/o coque menudo, con una proporción en la mezcla total de agentes reductores, de 20 a 80%, con relación al carbono fijo.

15 La tendencia de diversa intensidad del carbono contenido en los agentes reductores con diferentes contenidos de carbono, a reaccionar por gasificación mediante CO_2 , se designa como reactividad. Por carbones altamente reactivos hay que entender los carbones cuyo carbono reacciona con CO_2 , de acuerdo con la reacción de Boudouard $\text{CO} + \text{C} = 2 \text{CO}$, a 1000°C , en proporciones casi teóricas. La determinación práctica de
20 la reactividad tiene lugar haciendo pasar CO_2 gaseoso a 1.000°C sobre carbón que había desgasificado previamente a 1.000°C . Se mide la descomposición del carbono por la reacción del CO_2 a CO , por unidad de tiempo, y se expresa por la fórmula
$$\frac{\text{cm}^3 \text{ CO}}{\text{Gramos de C} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{seg.}}$$
. Se obtienen, por ejemplo, para la antracita, valores inferiores a 1, para el carbón de llama larga valores entre 1 y 2, y para el coque valores inferiores a 0,5.

25 Los agentes reductores que contienen carbono, de reacción rápida, empleados de acuerdo con la invención, poseen valores superiores a 3 y preferentemente superiores a 5.
30

1 Tales agentes reductores son, por ejemplo, lignito. Los agen-
tes reductores de reacción lenta, empleados de acuerdo con
la invención, poseen valores inferiores a 1,0. Tales agentes
reductores son coque menudo o antracita. En general, como
5 oxígeno en forma gaseosa se introduce por aspiración aire,
por el extremo abierto, inferior, del horno tubular rotato-
rio. La introducción por aspiración tiene lugar mediante el
soplante de gases de escape, detrás de la purificación del
gas de escape. La cantidad de aire necesaria se regula por
10 la depresión parcial establecida.

Una realización preferida consiste en que la por-
ción del material que contiene carbono, de reacción lenta,
en la mezcla total de agentes reductores, asciende a 40-60%,
con relación al carbono fijo. En este margen, se dan condi-
15 ciones especialmente buenas desde los puntos de vista del
caudal, de la volatilización, de la disminución del contenido
de hierro, del consumo de agentes reductores, y de la inhi-
bición de la nueva oxidación del hierro metálico, en unión
de un escaso exceso de carbono en el material de descarga.

20 Una forma de realización preferida consiste en que
el material que contiene carbono, de reacción lenta, se em-
plea con un tamaño de granos con por lo menos un 60% mayor de
1 mm, pero menor de 20 mm. De este modo, las condiciones de
funcionamiento se mantienen en márgenes favorables y, espe-
25 cialmente, se inhibe la nueva oxidación del hierro metálico.

Una forma de realización preferida consiste en que
el material que contiene carbono, de reacción rápida, se em-
plea con un tamaño de granos mayor de 0 hasta 50 mm, prefe-
riblemente entre 5 y 15 mm, manteniéndose lo más pequeña po-
30 sible la proporción de tamaño inferior a 1 mm. De este modo,

1 se favorece el rendimiento de paso y se disminuye el peligro de formación de incrustaciones.

Una forma de realización preferida consiste en que la temperatura máxima en el horno tubular rotatorio se ajusta a un valor comprendido entre 900 y 1.050°C, preferentemente entre 950 y 1.000°C. De este modo, a pesar de un buen rendimiento de paso, se disminuye fuertemente la formación de incrustaciones.

Una forma de realización preferida consiste en que los materiales ricos en hierro, tales como residuos de pirita calcinada y materiales residuales siderúrgicos, se emplean en una proporción tal que el contenido de hierro de los materiales empleados es superior a 30%. De este modo, se consigue un material de descarga que es muy adecuado para su empleo en altos hornos, y se someten a tratamiento de una manera no contaminante del medio ambiente materiales, que normalmente no se emplean en el procedimiento cíclico.

Las ventajas de la invención consisten principalmente en que mediante el empleo combinado de agentes reductores de reacción rápida y agentes reductores de reacción lenta se puede, por una parte, aumentar el rendimiento de paso, mientras que, por otra parte, se disminuye la formación de incrustaciones y, simultáneamente con un exceso de carbono relativamente escaso en el material de descarga del horno tubular rotatorio, se impide una sinterización de la carga, así como una nueva oxidación del hierro metálico formado. En el ámbito de la zona de reducción, la temperatura de la carga no aumenta, ni siquiera con un suministro de calor reforzado procedente de los gases del horno, hasta tanto no haya concluido ampliamente la descomposición del oxígeno de los com-

1 ponentes oxidicos.

En esta zona prácticamente la totalidad de los gases del horno o del calor suministrado por la pared del horno, es consumido por la reacción de Boudouard fuertemente endotérmica, en el interior de la carga, de tal modo que no queda disponible para la carga nada de calor. La curva de temperaturas de la carga transcurre en esta zona -visto en el sentido longitudinal del horno- en posición prácticamente horizontal y sube sólo después de que haya concluido casi totalmente la descomposición de oxígeno, hacia el extremo de descarga. Mediante la diferente reactividad de los agentes reductores añadidos, se rebaja la meseta o nivel de temperaturas puesto que los agentes reductores de reacción rápida actúan rebajando la temperatura, mientras que el resto de los agentes reductores de reacción lenta evitan un empobrecimiento en carbono en la zona terminal.

20

REIVINDICACIONES

25

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30

1ª.- Procedimiento cíclico para la volatilización de zinc y plomo desde materiales que contienen hierro y que contienen óxido, en un horno tubular rotatorio inclinado, en el

1 | cual el material, junto con agente reductor que contiene
| carbono, sólido, se alimenta al horno tubular rotatorio por
| su extremo superior, la reducción y la volatilización tienen
5 | lugar por debajo del punto de reblandecimiento de la carga,
| el material que contiene hierro metálico se descarga por el
| extremo inferior del horno tubular rotatorio, el oxígeno ga-
| seoso necesario para la combustión se introduce por aspira-
10 | ción por el extremo inferior del horno tubular rotatorio, y
| los gases de escape son extraídos por aspiración por el ex-
| tremo superior, caracterizado porque como agente reductor
| que contiene carbono, sólido, se carga por el extremo supe-
| rior del horno tubular rotatorio, una mezcla de un material
| que contiene carbono, de reacción rápida, y un material que
15 | contiene carbono, de reacción lenta, empleándose como mate-
| rial que contiene carbono, de reacción lenta, antracita y/o
| coque menudo, con una proporción en la mezcla total de agen-
| tes reductores de 20 a 80%, con relación al carbono fijo.

20 | 2ª.- Procedimiento cíclico según la reivindica-
| ción 1ª, caracterizado porque la proporción de material que
| contiene carbono, de reacción lenta, en la mezcla total de
| agentes reductores es de 40 a 60%, con relación al carbono
| fijo.

25 | 3ª.- Procedimiento cíclico según las reivindica-
| ciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el material que contie-
| ne carbono, de reacción lenta, se emplea con un tamaño de
| granos con por lo menos un 60% mayor de 1 mm, pero menor de
| 20 mm.

30 | 4ª.- Procedimiento cíclico según las reivindicacio-
| nes 1ª a 3ª, caracterizado porque el material que contiene
| carbono, de reacción rápida, se emplea con un tamaño de gra-
| no

6

1 nos desde mayor de 0 hasta 50 mm, preferentemente de 5 a 15
mm, manteniéndose lo más pequeña posible la proporción infe-
rior a 1 mm.

5 5ª.- Procedimiento cíclico según las reivindica-
ciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la temperatura máxima
en el horno tubular rotatorio se ajusta a un valor entre 900
y 1050°C, preferentemente entre 950 y 1.000°C.

10 6ª.- Procedimiento cíclico según las reivindica-
ciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se emplean materiales
ricos en hierro, tales como residuos de pirritas calcinadas
y materiales residuales siderúrgicos, en una proporción tal
que el contenido de hierro de los materiales empleados es
superior a 30%.

15 7ª.- Procedimiento cíclico para la volatilización
de zinc y plomo desde materiales que contienen hierro y que
contienen óxido, en un horno tubular rotatorio inclinado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de DIEZ hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu

Por Poder

25

30

VAL.-