



ESPAÑA

10 ES 11 NUMERO 10 A1
21
477955
FECHA DE PRESENTACION
22-Febrero-1.979

Concedido el Registro de patentes con los datos que constan en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 28 07 964.3	24-2-78	R. F. A.

54 FECHA DE PUBLICIDAD	55 CLASIFICACION INTERNACIONAL	56 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 22 B	

57 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION CONTINUA DE CONCENTRADOS DE SULFUROS DE METALES NO FERREOS"

71 SOLICITANTE (S)
METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT (6483)

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

72 INVENTOR (ES)
Dr. Werner Schwartz, Dr. Peter Fischer y Dr. Heinrich Traulsen

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.057)

MCS/.

1 La invención se refiere a un procedimiento para
la conversión continua de concentrados de sulfuros de meta-
les no férreos en una fase líquida, rica en metales no fé-
rreos, y una fase de escorias, en un reactor colocado hori-
5 zontalmente alargado, bajo una atmósfera de gas que contie-
ne SO_2 por zonas, cargándose sobre la masa fundida concen-
trados sulfídicos de cobre, níquel, antimonio, cobalto y
plomo, o sus mezclas, y aditivos insuflándose en la masa fun-
10 dida gases oxidantes y reductores, siendo extraídas la fase
rica en metales no férreos y una fase de escorias pobre en
metales no férreos por extremos opuestos del reactor, y
circulando las fases en contracorriente una con respecto a
la otra hacia los extremos de salida en corrientes estrati-
15 ficadas esencialmente continuas, siendo insuflada al menos
una parte del oxígeno desde abajo en la masa fundida a tra-
vés de un número múltiplo de boquillas controladas indepen-
dientemente unas de otras y distribuidas a lo largo de la
zona de oxidación del reactor, cargándose la alimentación
20 sólida en el reactor de modo escalonado a través de un núme-
ro múltiplo de dispositivos de alimentación controlados in-
dependientemente unos de otros y distribuidos por una lon-
gitud considerable del reactor, ajustándose el gradiente de
la actividad de oxígeno en la masa fundida por elección de
25 las adiciones locales y por control de las cantidades del
oxígeno introducido y del material sólido, de tal modo que,
desde un máximo en su extremo de salida, para la producción
de material rico en metales no ferreos y pobre en hierro, dis-
minuye en una sucesión progresiva en la zona de reducción
30 hasta un mínimo para la producción de la fase de escoria po-
bre en metales no férreos en su correspondiente extremo de

1 de salida, insuflándose con el oxígeno en la masa fundida
medios protectores gaseosos y/o líquidos en cantidades con-
troladas para la protección de las boquillas y del revesti-
miento circundante y como ayuda para el control de la tempe-
5 ratura del proceso, y siendo reguladas las cantidades de gas
insufladas en la masa fundida de modo tal que en el baño
resulte una turbulencia suficiente para un buen intercam-
bio de materia, sin que se perturbe en lo esencial la cir-
culación estratificada de las fases ni el gradiente de ac-
10 tividad de oxígeno.

En la DE-AS 24 17 978 está descrito un procedi-
miento conforme a la introducción. En el caso de este pro-
cedimiento, la atmósfera de gas en el reactor es conducida
en isocorriente con la dirección de circulación de la fase
15 de escorias, y el gas de escape es evacuado del reactor en
el extremo de salida de la fase de escorias pobre en metales
no férreos. Además, el procedimiento se lleva a cabo de modo
autógeno.

La invención se basa en la misión de reducir aún
20 más el contenido de metal de la fase de escorias, de mejo-
rar el aprovechamiento de calor en el reactor, y de hacer
posible un calentamiento adicional.

La solución de la misión se realiza, según la in-
vención, mediante el recurso de que la atmósfera de gas en
25 el reactor es conducida en contracorriente con la dirección
de circulación de la fase de escorias y el gas de escape
es evacuado del reactor por el extremo de salida de la fase
rica en metales no férreos. Los gases de escape pueden ser
30 evacuados tanto por el lado frontal del reactor como también

1 cerca del lado frontal, hacia arriba o lateralmente. Res-
pecto al control del gradiente de la actividad de oxígeno
y de la temperatura en la masa fundida, el proceso se con-
trola como está descrito en la DE-AS 24 17 978. Sin embar-
5 go, el potencial de oxígeno en la atmósfera de gas se modi-
fica por la conducción en contracorriente de la fase de es-
corias y de la atmósfera de gas, reduciéndose considerable-
mente el potencial de oxígeno y el contenido de SO_2 , espe-
cialmente sobre la zona de reducción. Las boquillas pueden
10 estar dispuestas unas junto a otras en varias filas, de mo-
do que toda la anchura de la masa fundida sea bien atrave-
sada por el gas, sin que sea necesaria una oscilación en
vaivén del reactor alrededor de su eje longitudinal.

Una forma de realización preferida consiste en
15 que, al menos en la zona de reducción, se insuflan combus-
tibles en la masa fundida, la presión parcial de oxígeno en
la atmósfera gaseosa sobre la zona de reducción se mantiene
inferior a 10^{-3} bares, de preferencia inferior a 10^{-8} bares,
y no se insufla nada de SO_2 como gas protector en la zona de
20 reducción. El combustible puede ser líquido, gaseoso o sólido.
Su combustión se controla de modo que por una parte se
genere el calor necesario, y por otra parte se mantengan
en la masa fundida y en la fase gaseosa las condiciones de
reducción necesarias. Como gas protector para las boquillas
25 pueden servir hidrocarburos, que después de ello son emplea-
dos incluso como combustible, o gases inertes, por ejemplo
nitrógeno. En la zona de oxidación se puede emplear SO_2 co-
mo gas protector, como se describe en la DE-AS 24 17 978.
Por la insuflación del combustible directamente en la masa
30 fundida se logra una buena transmisión de calor a la masa

1 fundida y, por consiguiente, un elevado aprovechamiento del
combustible a temperaturas bajas de la bóveda del reactor.
En el caso del tratamiento de concentrados de plomo se lo-
gran ya buenos resultados con una presión parcial de oxígeno
5 en la atmósfera gaseosa de 10^{-3} bares. Estos resultados
se mejoran con una menor presión parcial de oxígeno. Para
el tratamiento de concentrados de cobre la presión parcial
de oxígeno tiene que ser inferior a 10^{-8} bares. Con este mo-
do de trabajo se logra ajustar dentro de amplios límites
10 las temperaturas y condiciones físico-químicamente más fa-
vorables en cada zona del horno. En el caso de que sea ne-
cesaria la aportación de más calor, en especial en el caso
de concentrados con menor contenido de azufre, se puede dis-
poner un quemador junto al lado frontal de la zona de reduc-
15 ción y/o introducir combustible a través de boquillas o con-
juntamente con la alimentación sólida en la zona de oxida-
ción. El quemador tiene que ser hecho funcionar de modo que
se mantenga el potencial de oxígeno necesario en la fase ga-
seosa.

20 Una forma de realización preferida consiste en que
entre la zona de reducción y la zona de oxidación está aco-
plada una zona de quietamiento, en la que no se insufla
ningún gas en la masa fundida. Con ello se logra una buena
separación de la atmósfera gaseosa en la zona de reducción
25 y en la zona de oxidación, es posible un control individual
de la temperatura en ambas etapas, y en la zona de aquieta-
miento se realiza una separación de la fase metálica rica
en sulfuros respecto de la fase de escoria rica en metal,
con lo que se logra una baja actividad de sulfuros en la zo-
30 na de reducción.

1 Una forma de realización preferida consiste en que
en el caso del tratamiento de concentrados sulfídicos de plomo o de antimonio, el sulfuro de plomo o de antimonio contenido en el polvo en suspensión por mezclado con gases que
5 contienen oxígeno a temperaturas de 950 a 450°C, es oxidado predominantemente a sulfato de plomo o a óxido de antimonio y sulfato de antimonio en la conducción para gas de escape y/o en la refrigeración del gas de escape, y el polvo en suspensión separado es mezclado con el concentrado de plomo
10 o de antimonio en una cantidad de 10 a 30 % en peso, referido a la cantidad empleada, y eventualmente con adición de otras sustancias que contienen sulfatos metálicos. La adición de los polvos en suspensión oxidados da lugar, ya a temperaturas relativamente bajas, a una reacción con los
15 concentrados sulfídicos, sin que para ello tenga que ser aportado oxígeno adicional. La rápida conversión disminuye las pérdidas de metales por evaporación. En este caso es importante un contacto íntimo de los componentes alimentados.

Una forma de realización preferida consiste en
20 que los concentrados, así como eventualmente los aditivos, son consolidados antes de la introducción en el reactor. Con ello se hace especialmente íntimo el contacto de los concentrados con los aditivos, tales como cal, SiO_2 , óxido de hierro, polvo en suspensión devuelto al sistema, y eventualmente
25 otras sustancias que contienen sulfatos metálicos y carbono. La consolidación puede realizarse, por ejemplo, por rodadura, nodulización o moldeo por compresión. Las partículas consolidadas, húmedas, caen rápidamente a través de la atmósfera gaseosa, y la reacción se realiza en la masa
30 fundida. Por la humedad de las partículas la temperatura su-

1 be lentamente, por lo que se mantienen escasas las pérdi-
das por evaporación.

La irvención se ilustra más detalladamente y a título de ejemplo con ayuda de la figura y de ejemplos.

4 La figura muestra esquemáticamente una sección transversal a través de un reactor.

10 El reactor 1 tiene la forma de un horno largo con sección transversal redondeada. En el lado frontal izquierdo está dispuesta la salida 2 para escorias, y en las proximidades del lado frontal derecho está dispuesta la piqueta 3 de sangrado para la fase rica en metales no férreos. En el lado frontal izquierdo está situada una abertura 4, que puede ser utilizada como puerta de trabajo o en la que puede estar dispuesto un quemador. En el lado frontal derecho está dispuesta la abertura 5 para salida de gas, que desemboca en el canal 6 para gas de escape, así como una piqueta de emergencia 7. El reactor 1 está subdividido en la zona de trabajo A, la zona de reducción R, la zona de aquietamiento B, la zona de oxidación O y la zona de reposo M, no estando nítidamente delimitadas las transiciones de una a otra, sino que son difusas. En la zona de oxidación O están dispuestas aberturas de cargas 8 y boquillas 9, de las que sólo están representadas esquemáticamente algunas. En la zona de reducción R están dispuestas asimismo boquillas 10, de las que sólo algunas están representadas esquemáticamente. El reactor 1 está soportado sobre anillos de rodadura 11 y puede ser hecho girar para el entretenimiento y la conservación.

Ejemplos de realización

30 En un reactor de ensayo de 4,8 m de longitud y

1 1,8 m de diámetro (dimensiones exteriores) se trataron con-
centrados de plomo. La longitud, sólo limitada, del reactor
no permite todavía ningún funcionamiento continuo con cir-
5 culación en contracorriente de plomo, escorias y gas de es-
cape. Por consiguiente, las dos etapas más esenciales del
procedimiento: 1) oxidación parcial del concentrado noduli-
zado y mezclado con aditivos y polvo en suspensión, para
formar plomo metálico y una escoria rica en PbO, por insu-
flación de oxígeno en la masa fundida, y 2) reducción del
10 PbO de la escoria por introducción de agentes reductores, se
llevaron a cabo sucesivamente.

1) El reactor se calentó previamente con un quemador de oxí-
geno-propano a una temperatura interior de 1100°C. Acto
seguido, por la puerta del quemador se introdujeron y se
15 fundieron 2,200 toneladas de plomo en tochos o lingotes.
En este baño, con una temperatura de 1100°C, se cargaron
luego continuamente nódulos no secos de concentración,
en una cantidad de 2,04 toneladas/hora, consistentes en
70 % de concentrado de plomo, 20 % de polvo en suspensión
20 devuelto y 10 % de fundentes, y se oxidaron con oxígeno.
Los nódulos tenían, junto a 8 % en peso de humedad, el
siguiente análisis seco en tantos por ciento en peso:
59,1 de Pb; 2,4 de Zn; 0,96 de Cu; 12,45 de S; 6,8 de
FeO; 0,6 de Al₂O₃; 2,4 de CaO; 0,6 de MgO y 11,4 de SiO₂.

25 Al término del ensayo se sangró una escoria con
un contenido de Pb de 40,7 % en peso. El plomo técnico san-
grado producido contenía 1,05 % en peso de azufre. Se obtu-
vo la siguiente distribución del plomo que salía previamen-
te en los nódulos (en total 1 546 kg):

30

15029

1	plomo técnico	58,6 ‰
	escoria	24,0 ‰
	polvo en suspensión	17,4 ‰

5 Por consiguiente la cantidad de plomo sangrado en total, incluido el plomo en tochos previamente empleado, fue de 3,098 toneladas.

10 a) 1000 g de la escoria antes mencionada, con un contenido de Pb de 40,7 ‰ en peso, se fundieron en un crisol de grafito en el horno Tammann. Acto seguido, por insuflación sobre la masa de una mezcla gaseosa de 20 ‰ en volumen de SO_2 y 80 ‰ en volumen de N_2 en una cantidad de 2,0 litros/minuto (volumen medido en condiciones normales) = (Vn), sobre la superficie de la masa fundida se ajustó una presión parcial de SO_2 de la atmósfera gaseosa de aproximadamente 0,2 bares, mientras que la escoria se redujo por introducción con agitación de carbón finamente molido en un exceso estequiométrico de 1,5 veces. La temperatura de reducción fué de 1150°C. Al cabo de 1 hora de agitación constante con una barra de grafito se obtuvieron los productos siguientes:

588 g de escoria con 4,2 ‰ en peso de Pb

282 g de plomo con 3,4 ‰ en peso de S.

De este modo se calcula una pérdida de plomo de 110 g, correspondientes a 27,0 ‰ de la fracción previa.

25 b) Un ensayo análogo, en el que únicamente se insuflaron 2 litros/minuto (Vn) de N_2 sobre la superficie de la masa fundida y se mantuvieron constantes todas las demás condiciones, dió

589 g de escoria con 4,05 ‰ en peso de Pb

363 g de plomo con 99,7 ‰ en peso de Pb.

30

15029

1 Por consiguiente se calcula una pérdida de plomo de sólo 21 g, correspondientes a 5,2 % de la fracción previa.

5 Se ve fácilmente que bajo una atmósfera gaseosa exenta de SO_2 los contenidos de plomo de la escoria pueden ser reducidos a los mismos valores que bajo una atmósfera gaseosa con 20 % en volumen de SO_2 , y que la volatilización del plomo es inferior por un factor de 5.

10 2) En el reactor de ensayo antes descrito, en un baño de plomo de 2,351 toneladas, nódulos de concentrado con 53,2 % en peso de plomo en el análisis seco y 7,61 % en peso de humedad, en una cantidad de 2,85 toneladas/hora, se sometieron a soplado con oxígeno a una temperatura de 1080°C, produciéndose una escoria primaria con 65,2 % en peso de Pb. La masa fundida de plomo contenía 0,3 % en peso de S.

15 Después de haberse cargado en total 4,820 toneladas de nódulos con un contenido de Pb de 2,369 toneladas, el horno estaba lleno con escoria y plomo.

20 Entonces se interrumpió la aportación de oxígeno, y a través de 2 lanzas se insufló en la capa de escoria una mezcla de polvo de carbón y nitrógeno, en una cantidad de 1 kg/min de carbón, empleándose una cantidad de carbón de 1,5 veces la estequiométricamente necesaria. La temperatura durante la reducción fué de 1160°C.

25 Después del ensayo se obtuvieron los productos siguientes:

1 448 kg de escoria con 2,2 % en peso de Pb

30 4 198 kg de plomo con 0,2 % en peso de S.

1 De este modo se calcula una pérdida de plomo de 498 kg
o 21,0 % de la fracción previa de nódulos.

5 Se ve que con este modo de trabajo se puede obtener un
plomo pobre en azufre y que la volatilización del plomo,
si en la masa fundida reinan actividades bajas de azufre,
puede ser limitada a un pequeño grado.

10 3) En el reactor de ensayo anteriormente descrito, en un ba-
ño de plomo de 2,420 toneladas, se soplaron continuamen-
te con oxígeno a una temperatura de 1050°C nódulos de
concentrado con 53,2 % en peso de plomo en el análisis
seco y 7,61 % en peso de humedad, con un caudal de 2,65
toneladas/hora. En este caso se produjo una escoria con
un contenido de plomo de 63,2 % en peso, mientras que la
masa fundida de plomo contenía 0,4 % en peso de S. Des-
15 pués de que el horno se hubo llenado de plomo y escoria,
se interrumpió la aportación de oxígeno, y con ayuda de
boquillas, se insufló hidrógeno gaseoso desde abajo en
la masa fundida. En este caso se abrieron las aberturas
de carga, de 2 x 100 x 100 mm², que se encontraban en el
20 lado superior del horno, mientras que el horno estaba
bajo una depresión de sólo 2 x 10⁻³ bares.

A pesar de la insuflación de 150 m³/h (Vh) de hidrógeno
gaseoso y de un exceso de 2 veces sobre la cantidad este-
quiométrica, no se logró reducir el contenido de plomo de
25 la escoria por debajo de 55,7 % en peso, puesto que por
el aire infiltrado por succión en el horno, el plomo ini-
cialmente reducido era inmediatamente oxidado de nuevo y
escorificado.

Las ventajas de la invención consisten en que, por
30 el control de la composición de la fase gaseosa y de la tem

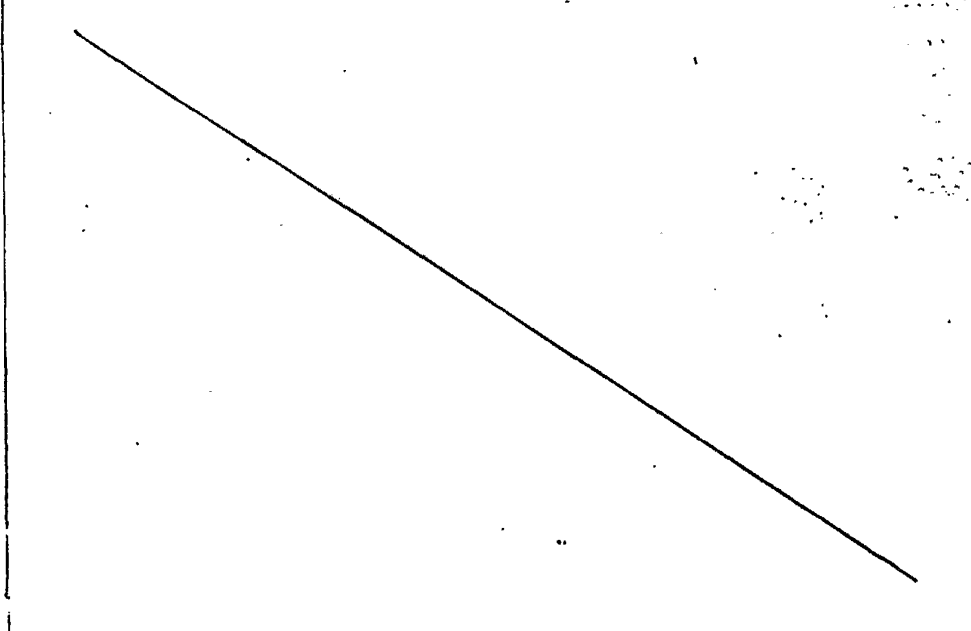
1 temperatura en la zona de reducción, se reduce fundamentalmen-
te el contenido de metales de la fase de escoria, y se im-
pide una sulfuración de los metales resultantes. En el caso
de metales cuyos sulfuros tienen una pequeña volatilidad,
5 ciertamente es asimismo imperativamente necesario mantener
en la zona de reducción un bajo potencial de oxígeno, pero
puede ser ventajoso ajustar una presión parcial de SO_2 tan
elevada que en la reducción se formen sulfuros metálicos,
que tengan una solubilidad en la escoria considerablemente
10 menor que los metales. El aprovechamiento del calor se mejo-
ra esencialmente, puesto que el contenido de calor de los
gases procedentes de la zona de reducción, que por razones
metalúrgicas han de tener una temperatura lo más elevada
posible, y a los que hay que suministrar un exceso de agen-
15 te reductor, puede ser aprovechado ampliamente en la zona
de oxidación. Es posible, en especial en el caso de concen-
trados pobres en azufre y en hierro, introducir el calor
necesario de un modo rentable, sin que se perturbe el bajo
potencial de oxígeno necesario para la reducción.

20

25

30

15029



1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

15

20

25

30

15029

1ª.- Procedimiento para la conversión continua de concentrados de sulfuros de metales no férreos en una fase líquida, rica en metales no férreos, y una fase de escorias, en un reactor colocado horizontalmente alargado, bajo una atmósfera de gas que contiene SO_2 por zonas, cargándose sobre la masa fundida concentrados sulfídicos de cobre, níquel, antimonio, cobalto y plomo, o sus mezclas, y aditivos, insuflándose en la masa fundida gases oxidantes y reductores, siendo extraída la fase rica en metal no férreo y una fase de escorias pobre en metal no férreo por extremos opuestos del reactor, y circulando las fases en contracorriente una con respecto a la otra hacia los extremos de salida en corrientes estratificadas esencialmente continuas, siendo insuflada al menos una parte del oxígeno desde abajo en la masa fundida a través de un número múltiplo de boquillas controladas independientemente unas de otras y distribuidas a lo largo de la zona de oxidación del reactor, cargándose la alimentación sólida en el reactor de modo escalonado a través de un número múltiplo de dispositivos de alimentación controlados independientemente unos de otros y distribuidos por una longitud considerable del reactor, ajustándose el

1 gradiente de la actividad de oxígeno en la masa fundida por
elección de las adiciones locales y por control de las can-
tidades del oxígeno introducido y del material sólido, de
tal modo que, desde un máximo en su extremo de salida, para
5 la producción de material rico en metales no férreos y po-
bre en hierro, disminuye en una sucesión progresiva en la
zona de reducción hasta un mínimo para la producción de la
fase de escoria pobre en metales no férreos en su corres-
pondiente extremo de salida, insuflándose con el oxígeno en
10 la masa fundida medios protectores gaseosos y/o líquidos en
cantidades controladas para la protección de las boquillas
y del revestimiento circundante y como ayuda para el control
de la temperatura del proceso, y siendo reguladas las canti-
dades de gas insufladas en la masa fundida de modo tal que
15 en el baño resulte una turbulencia suficiente para un buen
intercambio de materia, sin que se perturbe en lo esencial
la circulación estratificada de las fases ni el gradiente de
actividad de oxígeno, caracterizado porque la atmósfera de
gas en el reactor es conducida en contracorriente respecto
20 a la dirección de circulación de la fase de escorias y el
gas de escape es evacuado del reactor por el extremo de sa-
lida de la fase rica en metales no férreos.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
racterizado porque al menos en la zona de reducción, se in-
suflan combustibles en la masa fundida, la presión parcial
de oxígeno en la atmósfera gaseosa sobre la zona de reduc-
ción se mantiene por debajo de 10^{-3} bares, de preferencia
por debajo de 10^{-8} bares, y no se insufla nada de SO_2 como
gas protector en la zona de reducción.

30

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª

1 ó 2ª, caracterizado porque entre la zona de reducción y la zona de oxidación está acoplada una zona de quietamiento, en la que no se insufla ningún gas en la masa fundida.

5 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque en el caso del tratamiento de concentrados sulfídicos de plomo o de antimonio, el sulfuro de plomo o de antimonio contenido en el polvo en suspensión es oxidado predominantemente a sulfato de plomo o a óxido de antimonio y sulfato de antimonio en la conducción para 10 gas de escape y/o en la refrigeración del gas de escape, por adición de gases que contienen oxígeno a temperaturas de 950 hasta 450°C, y el polvo en suspensión separado es mezclado, eventualmente con adición de otras sustancias que 15 contienen sulfatos metálicos, con el concentrado de plomo o de antimonio, en una cantidad de 10 a 30 % en peso, referido a la cantidad empleada.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque los concentrados, así como los eventuales aditivos, son consolidados antes de su empleo 20 en el reactor.

6ª.- Procedimiento para la conversión continua de concentrados de sulfuros de metales no férreos.

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

P-

Hoja n.º 15

1

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

Madrid, 22.FEB.1979

P.A.

5

Alberto de Elzaburu
Por Poder



10

15

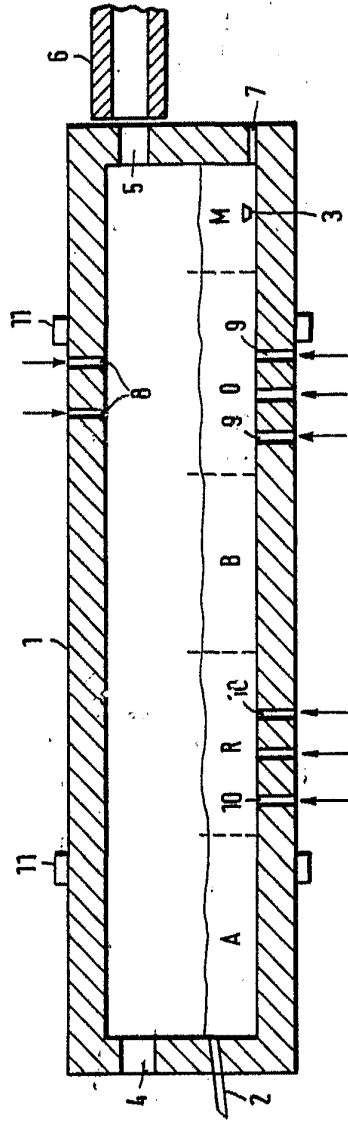
20

25

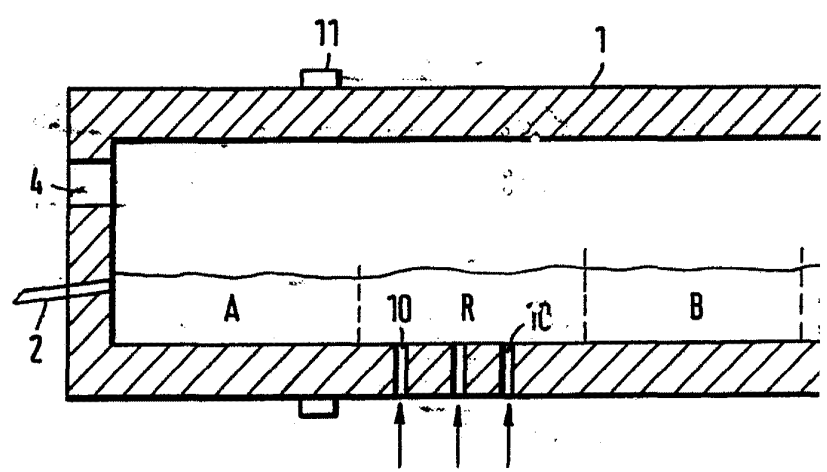
30

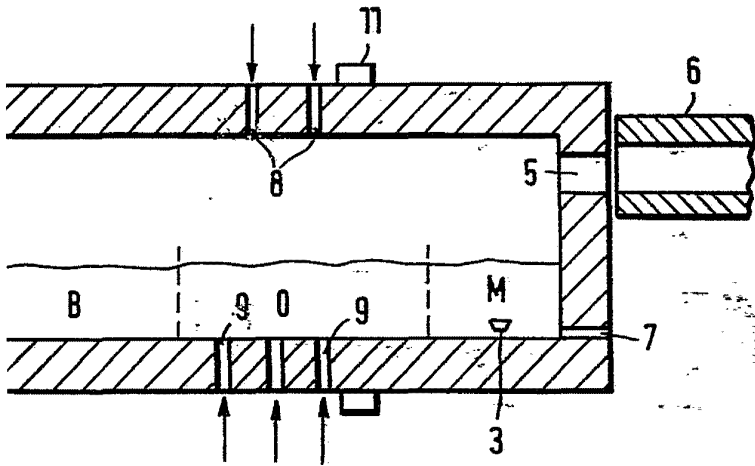
15029

VAL



Alberto S. S. S. S.
Per. S. S. S. S.





Alberto de Elzaburo
Por Poder