



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 839**

51 Int. Cl.:
C22B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08805223 .8**

96 Fecha de presentación : **10.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2203573**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **Recuperación de residuos que contienen cobre y otros metales valiosos.**

30 Prioridad: **19.10.2007 EP 07118915**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.08.2011

73 Titular/es: **PAUL WURTH S.A.**
32 rue d'Alsace
1122 Luxembourg, LU

72 Inventor/es: **Roth, Jean-Luc y**
Solver, Christophe

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 363 839 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recuperación de residuos que contienen cobre y otros metales valiosos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de residuos que contienen cobre y otros metales valiosos, en particular níquel, molibdeno, cobalto, etc.

10 **Antecedentes de la invención**

El incremento del precio del cobre (Cu) y del valor de los metales de aleación como en particular el níquel (Ni), el cobalto (Co) y el molibdeno (Mo) ha comportado que los fundidores de cobre desarrollen unas etapas complementarias para el tratamiento de la escoria antes del vertido.

15 Esto es debido a que los procedimientos para la fundición del Cu a partir de concentrados de mena dan como resultado cobre mate, por un lado, el cual se refina, y por el otro lado escoria o bloques semejantes a la ganga, compuestos principalmente de sílice, óxidos de hierro y otros óxidos "no reducibles" (aluminio, magnesio, cal). Esta escoria contiene bajos contenidos de cobre y otros metales reducibles, como molibdeno, níquel, cobalto, etc., que hasta la actualidad sólo se han recuperado parcialmente, bien mediante un procedimiento físico, concretamente una trituración muy fina de la escoria y la separación de las fases que contienen cobre mediante flotación, o bien mediante un tratamiento de reducción de la escoria en un horno eléctrico.

20 En la práctica las plantas de fundición de cobre siempre han descuidado y vertido una fracción de pureza baja que todavía contiene del 0,5 al 2% de cobre y que contiene del orden del 0,5% de Mo, Ni o Co que varía en función de la naturaleza mineralógica del concentrado.

25 Un análisis habitual de la escoria originada en las fundiciones se presenta en la Tabla 1 siguiente:

30 Tabla 1: Escoria de la fundición de cobre

Elemento/compuesto	Unidad	Contenido
Cu total	%	0,7~1,6
Fe	%	44~47
Mo	%	0~0,6
Zn	%	1~5
S	%	0,2~0,8
SiO ₂	%	24~29
Fe ₃ O ₄	%	4~11
CaO	%	1~2
Al ₂ O ₃	%	2~3

35 La escoria de una composición comparable (que también contiene Cu) se obtiene mediante el tratamiento metalúrgico del plomo, después de las etapas de extracción por volatilización ("Sublimación por condensación") de los metales volátiles, principalmente Pb y Zn.

La composición de esta escoria se resume en la Tabla 2 siguiente:

40 Tabla 2: Escoria de "Sublimación por condensación" de Pb

Elemento/compuesto	Unidad	Contenido
Cu total	%	1~2
Fe (como FeO)	%	20~35
SiO ₂	%	30~40
CaO	%	15~20
Al ₂ O ₃	%	3~7
Zn	%	0~1
Pb	%	<0,1

Además, la fundición electroquímica del cobre (hornos de ánodos) da como resultado la escoria conocida como escoria de cobre-hierro, de la composición siguiente (indicativa) (Tabla 3):

Tabla 3: Escoria de Cu-Fe

Elemento/compuesto	Unidad	Contenido
Cu total	%	5~10
Fe	%	25~35
Sn	%	1~2
Ni	%	0~1
Cr	%	0~3
S	%	0,1~0,2
SiO ₂	%	10~30
CaO	%	5~15
Al ₂ O ₃	%	2~6
MgO	%	2~4
Zn	%	0~10
Pb	%	0~2

- 5 En los procedimientos de recuperación conocidos, la etapa de recuperación se realiza en un horno de tratamiento o purificación ("limpieza de escoria"), cuya versión más reciente es un horno eléctrico del tipo SAF ("Horno de arco sumergido") en el que el calentamiento de hecho no tiene lugar mediante un arco eléctrico si no mediante conducción de corriente (efecto Joule) en la escoria; es por este motivo que este horno se conoce a menudo como horno de "resistencia a la escoria".
- 10 La tecnología y el funcionamiento de este tipo de hornos se describe en el artículo "Current status and new trends in copper slag cleaning" en la publicación "COPPER 2003 - COBRE 2003.
- 15 En la práctica industrial, estos hornos tratan varios tipos de subproductos de fundición, pero principalmente conversores de escorias que son líquidos y contienen de 5 a 10% de Cu (principalmente como el óxido Cu₂O y el sulfuro Cu₂S), y, en proporciones más pequeñas, "residuos de cobre" que están fríos y por lo tanto sólidos y que contienen del 30 al 40% de Cu. Los otros compuestos dominantes son hierro (como óxidos FeO y Fe₃O₄) y sílice SiO₂.
- 20 La operación se realiza a una temperatura del orden de 1.250°C e implica la reducción de óxidos de Cu utilizando CO gaseoso o hierro metálico, formándose ellos mismos debido a la adición de carbono en la escoria.
- 25 Los productos obtenidos son un Cu-Fe-S mate que contiene del 50 al 70% de cobre, y por lo tanto una proporción considerable de hierro, y una escoria residual de la composición indicada anteriormente (escoria de fundición de Cu").
- Este resultado resulta insatisfactorio por 2 razones:
- por un lado, el cobre mate resulta enormemente diluido por el hierro y el sulfuro, y
 - 30 - por otro lado, la escoria final todavía contiene un contenido significativo de Cu, Mo y Zn, que por lo tanto no se podrá recuperar.
- Una publicación de MINTEK, titulada "Recovery of cobalt, nickel, and copper from slags, using DC-arc furnace technology" presenta los resultados de pruebas realizadas en varios hornos de arco pilotos alimentados por corriente directa (60 kW, 150 kW, 1-3 MW) que implican la fusión de escoria a partir de hornos de reverberación que contienen del 1 al 3% de Cu, del 0 al 4% de Ni, del 0 al 1% de Co.
- 40 Estas pruebas se llevaron a cabo a unas temperaturas de entre 1.300 a 1.600°C y la reducción se realizó utilizando carbono como agente principal de reducción.
- Las aleaciones obtenidas comprendían de 40% a 80% de Fe, y las conclusiones principales obtenidas a partir de las pruebas son las siguientes:
- 45 - el cobalto y el cobre son más difíciles de recuperar que el níquel,
 - los rendimientos de recuperación para Cu y Co están principalmente en función de la proporción de hierro en el metal vertido y de la duración de la operación, siendo posible minimizar los contenidos residuales de Cu, Ni y Co en la escoria con duraciones del orden de las 2 h, y
 - 50 - para los contenidos de 50% de hierro en el metal, los contenidos residuales observados son del orden de 0,5% de Cu, y de 0,1% para el Ni y el Co, siendo estas figuras el resultado de contenidos iniciales de 5 a 10 veces superiores para el Ni y el Cu, lo que confirma que el Ni se recupera con el mejor rendimiento.

El estudio también menciona

- la posibilidad de concentrar la aleación de Cu y Co mediante la inyección de oxígeno, haciendo posible la reducción del contenido de Fe al 25%, y
- la posibilidad de mejorar los rendimientos de recuperación de los elementos valiosos mediante la aplicación de una "suave agitación", de la que no se proporcionan cifras.

Los autores explican que el calentamiento con arco de plasma posibilita obtener mejores rendimientos de recuperación que en un horno de resistencia a la escoria (mencionado anteriormente), debido a que la composición química de la escoria se puede ajustar independientemente de la característica de resistencia a la escoria (que requiere unos contenidos elevados de Fe); sin embargo, la comparación se limita a la variante de horno eléctrico de AC (corriente alterna) de tipo SAF relacionado con el horno de arco de plasma de DC.

Finalmente, nombran publicaciones anteriores que han demostrado que la adición de cal (CaO) acelera la cinética de la reducción y posibilita obtener buenos rendimientos de recuperación después de tan solo 1 h de funcionamiento.

En 1994, MINTEK presentó una patente basada en este principio de reducción utilizando carbono en un horno de arco de DC (corriente continua).

Cabe destacar que existen un número de patentes antiguas (1972 a 1988) que proponen procesos "fundidores" de Cu de reducción de la escoria utilizando un horno eléctrico, bajo unas condiciones muy específicas:

- una patente de 1972 (DE 2122169, Vereinigte Deutsche Metallwerke) que utiliza CaSi de buena calidad y unas condiciones de temperatura muy particulares ($> 1.700^{\circ}\text{C}$),
- una patente de 1976 (GB 1458269, Kennecott Copper) que utiliza como agente de reducción sulfuro de hierro a una temperatura de $1.200\text{-}1.300^{\circ}\text{C}$ o un agente de reducción que contiene carbono, introducido mediante un agitación mecánica intensa para en última instancia formar un mate, y
- una patente de 1988 (US nº 4.737.186, Outokumpu) que se refiere a la reducción de una escoria de Pb, Cu y/o Ni que utiliza polvo de carbono en un baño de metal muy fino (grosor inferior a 20 mm), que implica un funcionamiento de tipo SAF (escoria resistente).

La patente US nº 4.110.107 da a conocer un procedimiento para la recuperación de metales de escorias que contienen metal como escorias de hierro-cobre a partir de hornos de fundición de cobre y escorias de hierro-níquel producidas en menas de níquel fundidas. La escoria fundida se introduce en un horno de arco eléctrico en el que se forma un baño de metal fundido.

Consecuentemente, ninguna de las soluciones propuestas hasta la actualidad permite una recuperación satisfactoria de los metales valiosos, tampoco respecto a la naturaleza de las materias primas que se pueden utilizar y el rendimiento de los metales recuperados, o respecto a los aspectos técnicos o económicos del procedimiento en sí.

Objetivo de la invención

El objetivo de la patente presente consiste en proporcionar un procedimiento eficiente que permita que estos varios tipos de escoria sean tratados para extraer por lo menos algo de los metales valiosos que contienen, por ejemplo, Ci, Ni, Mo, Co, Zn, Pb en formas altamente recuperables.

Según la invención, este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la recuperación de metales valiosos no ferrosos según la reivindicación 1.

Descripción general de la invención

Para conseguir el objetivo mencionado anteriormente, consecuentemente la presente invención propone un procedimiento para la recuperación de metales no ferrosos, en particular cobre, níquel y cobalto, a partir de residuos metalúrgicos que contienen estos metales no ferrosos en un estado de oxidación superior o igual a cero, en un horno de arco de plasma eléctrico del tipo corriente alterna que comprende una variedad de electrodos, provisto de un núcleo refractario y que contienen una parte inferior de baño de cobre, cubierta por una escoria fluida que comprende por lo menos una fase A de fusión-reducción, que comprende los siguientes elementos:

A1 carga de residuos metalúrgicos que comprenden metales no ferrosos en la parte inferior de baño contenida en el horno de plasma con arco eléctrico,

A2 fusión de los residuos metalúrgicos en la escoria fluida en la interfase del baño de escoria/cobre,

A3 reducción de por lo menos los metales no ferrosos a un estado de oxidación cero (como el metal), y

- 5 A4 agitación intensa de la parte inferior de baño de cobre mediante la inyección de gas inerte, preferentemente nitrógeno y/o argón, para evitar la formación de costras, para acelerar la reacción de reducción y hacer que los metales de cobre miscibles no ferrosos pasen a la parte inferior de baño de cobre.

10 La utilización de un baño de cobre en combinación con un horno de arco de plasma de tipo corriente alterna es particularmente ventajosa por varias razones.

15 Principalmente, este procedimiento de recuperación hace posible la utilización de una combinación de objetos estándares de equipamiento (horno eléctrico, dispositivo de carga, agitador del baño) que se utilizan en el caso presente bajo unas condiciones específicas de funcionamiento.

20 Además, esta combinación posibilita la utilización de residuos metalúrgicos, que son más frecuentemente escoria, rescoldos o polvo que se originan a partir de todo tipo de procedimientos metalúrgicos, obtenidos tanto durante la fundición como durante el refinamiento, pero también posiblemente originados a partir de cualquier otra fuente adecuada, por ejemplo, durante el tratamiento y mecanización de metales y aleaciones y que pueden comprender un elevado número de distintos metales valiosos no ferrosos, como por ejemplo, Ni, Co, Mo, Zn, Pb, As, Al, etc., incluso en contenidos relativamente bajos al inicio.

25 Por otra parte, a diferencia de los procedimientos de resistencia a la escoria, el presente procedimiento es básicamente insensible a la composición de los residuos metalúrgicos utilizados que determinarán la composición de la escoria. Esto permite una gran flexibilidad en el tratamiento en términos del origen y la naturaleza de los residuos metalúrgicos. En particular, la presencia de otros compuestos que no son de interés desde el punto de vista de la recuperación, como por ejemplo, silicona, magnesio, calcio, tec., no tiene un impacto negativo en el funcionamiento del presente procedimiento.

30 Habría que destacar que los residuos metalúrgicos utilizables en este procedimiento pueden estar fríos y, por lo tanto, en forma sólida pero también se pueden cargar residuos calientes o incluso fundidos, por ejemplo, originados directamente a partir de un procedimiento metalúrgico, como en el caso de los fundidores de Cu.

35 En una forma de realización preferida del procedimiento, la reducción se realiza en presencia de cal (óxido de calcio, CaO). Esto es debido a que la cal acelera la cinética de las reacciones de reducción y hace posible obtener buenos rendimientos de recuperación después de tiempos de tratamiento más cortos.

40 Los residuos metalúrgicos y la cal opcionalmente se cargan en el horno eléctrico entre los electrodos del horno eléctrico de arco de plasma. Alternativamente, los residuos metalúrgicos y la cal se cargan a través de una abertura en el techo del horno de arco. Esta abertura, provista de una tolva, se coloca después próxima al perímetro del círculo de electrodos, la tolva se inclina de forma que, al verter su contenido, el material pasa a través del electrodo a la parte inferior de baño.

45 Los residuos metalúrgicos y la cal se cargan simultáneamente o separadamente en el horno eléctrico preferentemente por gravedad.

Si se desea, por supuesto también es posible añadir agentes formadores de escoria suplementarios durante la fase A y/o C.

50 La agitación intensa de la parte inferior de baño hace posible conseguir una temperatura uniforme de la parte inferior de baño y de la escoria; constantemente para renovar la capa de escoria en contacto con la parte inferior de baño de forma que permanezca muy caliente y muy líquida y sea capaz de absorber los metales valiosos no ferrosos sin que ésta solidifique y se forme una costra irrompible. Esto es debido a que, en el momento del impacto de los residuos en la escoria, estos son digeridos directamente por la estructura del horno y se funden muy rápidamente gracias a la agitación intensa.

55 La agitación intensa de la parte inferior de baño se puede provocar mediante inyección de gas inerte o neutro (nitrógeno y/o argón) a través de la solera del horno de arco eléctrico a velocidades de flujo de gas de preferentemente entre 40 l/min·t (litros por minuto y por tonelada de metal líquido en el baño) y 150 l/min·t (litros por minuto y por tonelada de metal líquido en el baño). Particularmente preferible, la velocidad de flujo del gas de agitación es de entre 50 y 100 l/min·t (litros por minuto y por tonelada de metal líquido en el baño). Por supuesto, estas velocidades de flujo se han de ajustar en función de la profundidad de la parte inferior de baño junto con el número y la posición de los puntos de inyección. Estas velocidades elevadas de flujo de gas no están relacionadas con las prácticas habituales para los hornos de arco eléctricos. De hecho, la velocidad de flujo de gas de agitación en los procedimientos convencionales de producción de acero en un horno de arco eléctrico se encuentra en el intervalo de 0,1 a 5 l/min·t y se realizan sólo para homogeneizar la parte inferior de baño y para regular los

resultados metalúrgicos y la temperatura.

- 5 Para asegurar una eficacia óptima de la agitación, la parte inferior de baño de metal debe presentar una profundidad mínima determinada, preferentemente una profundidad de por lo menos 0,3 m. Debe asegurarse de que la inyección del gas de agitación a través de la solera del horno no crea simplemente un "orificio" a través del baño de metal sin llevarlo a un movimiento intenso. Por supuesto, esta profundidad mínima puede variar en función de la configuración del horno de arco eléctrico y de la localización del mecanismo de inyección del gas que son preferentemente ladrillos porosos o alternativamente toberas.
- 10 Para asegurar una completa reducción de los metales valiosos incluso en presencia de agentes de reducción metálicos en los residuos metalúrgicos, la reducción se realiza preferentemente en presencia de carbono, preferentemente antracita. Con este propósito, el carbono se inyecta en el baño de cobre para asegurar un contenido de carbono suficiente en el baño.
- 15 Otra ventaja del procedimiento según la invención es que algunos compuestos no ferrosos se volatilizan durante la fase A y son barridos por los humos. Consecuentemente, en una forma de realización ventajosa de la invención, el procedimiento proporciona además la recuperación de metales pesados volátiles, en particular cinc y plomo, en el que los metales pesados volátiles barridos por los humos durante la fase A, si es aplicable, la fase B, se recuperan por mecanismos de separación, por ejemplo, mediante un filtro.
- 20 Para optimizar la extracción de las gotitas de metal de la escoria en el baño de cobre, una forma de realización proporciona una fase B de decantación seguida de por lo menos una fase de fusión-reducción que comprende una agitación moderada B1 que promueve la decantación de las gotitas metálicas de metal de la escoria en la parte inferior de baño.
- 25 Esta agitación moderada de la parte inferior de baño en la etapa B1 se realiza mediante la inyección de un gas inerte a través de la solera del horno de arco eléctrico a una velocidad de flujo de 2 l/min·t y 20 l/min·t y preferentemente a una velocidad de flujo de de entre 3 y 10 l/min·t.
- 30 Como la fase A y opcionalmente la fase B se pueden repetir y el volumen eficaz del horno es limitado, resulta ventajoso extraer una proporción, preferentemente una proporción elevada, de la escoria reducida a metales valiosos en el horno de forma que sea posible introducir una nueva carga de residuos metalúrgicos. Para evitar que las gotitas de metal suspendidas en la escoria sean eliminadas con la escoria, el procedimiento proporciona preferentemente que la extracción de por lo menos una proporción de la escoria en el horno sea precedida por una
- 35 fase de decantación mediante mecanismos de agitación moderada.
- El baño de cobre es particularmente ventajoso para la recuperación de una cierta cantidad de metales no ferrosos después de la reducción a un estado de oxidación cero, es decir, a metal, como en particular níquel y cobalto, pero también otros metales, como el molibdeno. Si se desea conseguir un buen rendimiento de recuperación de estos
- 40 metales no ferrosos, es sin embargo difícil evitar la reducción de cierta cantidad de hierro que consecuentemente también pasará al baño de cobre.
- Sin embargo, como la presencia de hierro en el baño de cobre no es generalmente deseable, otra forma de realización ventajosa propone la eliminación de hierro y metales más altamente oxidables que el hierro que están
- 45 opcionalmente presentes en el baño de cobre, este proceso comprende además por lo menos un fase posterior C de oxidación que implica la oxidación del hierro y de los metales más altamente oxidables que el hierro, en particular silicio, manganeso o aluminio, en el baño de cobre mediante la inyección de oxígeno en el baño de cobre mientras se aplica o se mantiene una agitación intensa por debajo.
- 50 La ventaja particular de esta forma de realización es consecuentemente no sólo la purificación del baño de cobre para obtener cobre que sustancialmente no contiene hierro sino además en particular que contiene níquel y cobalto. Esta aleación de cobre puede ser una materia prima interesante para algunas aplicaciones de cobre.
- Los residuos metalúrgicos utilizados deberían contener molibdeno, ya que éste es menos miscible con el cobre que es el níquel o el cobalto por ejemplo, la presente invención propone una variante del procedimiento particularmente
- 55 ventajosa que permite la recuperación selectiva de un concentrado de óxido de molibdeno. En este caso, la fase C de oxidación se realiza después de la extracción B2 de por lo menos una proporción de la escoria y con una cantidad total de oxígeno de 1,2 a 1,8 veces la cantidad estequiométrica para la oxidación del hierro y el molibdeno contenido en el baño de cobre, y el óxido de molibdeno barrido por los humos se recupera mediante mecanismos de
- 60 separación, por ejemplo mediante un filtro. Este separador se separa preferentemente del utilizado opcionalmente durante la fase A para recuperar Zn y Pb. El óxido de molibdeno obtenido está relativamente concentrado y se puede, si es necesario, purificar fácilmente mediante mecanismos conocidos.
- Ya que, durante la fase de oxidación con un exceso de agente oxidante, una proporción del cobre se oxida
- 65 irremediablemente y se deposita en la escoria, resulta ventajoso extraer un porcentaje de la escoria reducida antes de la fase C y reciclar la escoria enriquecida en cobre a una subsiguiente fase A de fusión-reducción.

Consecuentemente, una proporción del baño de cobre se extrae del horno de forma ventajosa al finalizar la fase C, mientras la escoria se recicla a una fase posterior A de fusión-reducción.

- 5 Por otra parte, teniendo en cuenta la miscibilidad inferior del molibdeno en cobre, sería ventajoso realizar la fase C de oxidación más frecuentemente en función del contenido de Mo en los residuos metalúrgicos de partida, por ejemplo, después de cada fase A preferentemente en combinación con una fase B.

10 Las temperaturas de tratamiento utilizadas durante la fase A, fase B y la fase C se encuentran generalmente entre 1.300 a 1.600°C, pero preferentemente entre 1.400 a 1.500°C.

15 En resumen, gracias a un procedimiento como el descrito anteriormente, es posible recuperar los residuos metalúrgicos de distintos orígenes que contienen metales no ferrosos. En su forma más sencilla, este procedimiento hace posible obtener una aleación metálica de Cu que contiene Ni y Co y, si es aplicable, Mo con bajo contenido en hierro. Ventajosamente en este caso, las fracciones metálicas volátiles, en particular Zn, Pb, As, Bi, Sb, etc., junto con cualquier metal precioso posiblemente presente (por ejemplo, Ag, In, Ge, etc.,) se recuperan en forma de polvo en un filtro.

20 Ventajosamente, el procedimiento comprende una fase de preparación mediante mecanismos de agitación moderada del baño de cobre para hacer posible la recuperación de gotitas de metal en el baño.

En un procedimiento más preferido, una fase de oxidación no sólo hace posible la eliminación de hierro de la aleación de cobre, sino que también recupera molibdeno mediante filtración de los humos.

- 25 Otras características distintivas de la invención se proporcionan en la descripción detallada de algunas formas de realización que se proporcionan a continuación a título de ejemplo.

Descripción de las formas de realización preferidas

30 En principio, la solución propuesta implica un procedimiento pirometalúrgico realizado en un horno de arco de plasma eléctrico de tipo AC (corriente alterna) en un baño de cobre que se mezcla vigorosamente mediante la inyección de gas inerte (nitrógeno o argón).

A. Fase de fusión-reducción

- 35 - carga de la escoria (y otros posibles residuos) que se han de tratar y ajuste de la temperatura (fusión si es carga fría) mediante calentamiento y agitación intensa en contacto con el baño de cobre;
- 40 - una etapa de reducción que hace posible provocar que virtualmente la totalidad de elementos Cu, Mo, Ni y Co pasen de la escoria al metal; al final de esta etapa de reducción, una escoria altamente reducida a elementos valiosos se vierte, de forma que explica los muy buenos rendimientos de Cu, Ni, Co y también Mo, si está presente en un porcentaje reducido.

B. Fase de decantación

- 45 - ventajosamente, la fase A está seguida por un periodo de decantación para permitir que las gotitas de metal vuelvan al baño de cobre mediante la aplicación de una agitación más moderada que la de la fase A,

C. Fase de oxidación

- 50 - una fase de oxidación que hace posible a eliminación del hierro presente en la aleación Cu-Ni (o Co); al final de esta fase de oxidación, un porcentaje del baño de metal purificado de hierro de esta forma se vierte, pero se mantiene una parte inferior de baño suficiente para comenzar el tratamiento de una nueva escoria.

55 Estas 3 fases se llevan a cabo a unos niveles de temperatura de aproximadamente 1.400 a 1.500°C y niveles intensos de agitación para las fases A y C (40 a 150 litros de nitrógeno por minuto y por tonelada de baño de metal), lo que hace posible realizar un intercambio de calor y unas reacciones en periodos cortos de tiempo, del orden de 10 a 20 minutos por fase.

60 La realización de una fase de reducción y una fase de oxidación de forma consecutiva hace posible la resuperación de cobre, níquel y cobalto en un baño de cobre altamente reducido de hierro y de volatilizar y recuperar los otros metales valiosos bien indirectamente en forma de finas partículas de óxido mediante la oxidación de los gases metálicos reducidos, por ejemplo, Zn y Pb, de la fase A, o bien en forma de partículas de óxido, por ejemplo, As, Mo, etc., en la fase C, mediante mecanismos como un filtro u otro separador, como un separador ciclónico, etc.

65

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Una primera variante del procedimiento según la invención se ilustra en el ensayo descrito a continuación, que se lleva a cabo para el tratamiento de una escoria de Cu-Fe-Ni, cargada en frío. Se entiende que para el tratamiento de una escoria fundida de Cu se procederá bajo condiciones similares y con resultados similares.

10 El ensayo se lleva a cabo en un horno de arco eléctrico de AC con una energía eficaz de 3 MW y una capacidad total de 10 t, e implica el tratamiento de la escoria sólida, y por lo tanto fría con la siguiente composición:

Elemento/compuesto	Unidad	Contenido
Cu (como Cu ₂ O)	%	8
Fe (como FeO)	%	35
Ni (como NiO)	%	0,8
S	%	0,1
SiO ₂	%	31
CaO	%	5
Al ₂ O ₃	%	4
MgO	%	3
ZnO	%	1,2

15 Antes de comenzar el tratamiento en sí, se cargan en el horno 3 t de cobre recuperado, cuyo análisis se indica en la tabla siguiente:

Elemento/compuesto	Unidad	Contenido
Cu	%	97,7
Fe	%	~1
Ni	%	0,1
S	%	0,1
Si	%	0,5
Zn	%	<0,1
Mn	%	0,5

20 El cobre cargado se funde y se ajusta a una temperatura de 1.450°C, con agitación de nitrógeno mediante 3 elementos de agitación en el fondo de la solera, proporcionados por una velocidad de flujo total de 150 l/min, o 9 Nm³/h.

20 Cuando se ha alcanzado la temperatura de 1.450°C, se ha comenzado a cargar la escoria de Cu-Fe-Ni a través de una abertura en el techo del horno a una velocidad de flujo continua de 4 t/h, mientras se mantiene la agitación a 150 l/min.

25 Se cargan 5 t de escoria de esta forma, al final de la carga, se añaden 500 kg de cal libre, CaO.

Una hora y media después del comienzo de la carga de la escoria, se obtiene de este modo una escoria homogénea y se puede iniciar la fase de reducción. Esta se realiza mediante la inyección de antracita fina a través de una lanceta inmersa en la escoria a una velocidad de 10 kg/min durante 10 minutos.

30 Diez minutos después de esta inyección, la velocidad de flujo del nitrógeno de agitación se reduce a ~15 l/min durante 10 minutos, para promover el estancamiento de las gotitas de metal de la escoria.

35 En este punto, se recogen muestras de metal y de escoria; el análisis de estas muestras revela los resultados siguientes:

% de contenido de metal	Elemento/compuesto	% de contenido de escoria
96,7	Cu	0,3
1,9	Fe (metal)/FeO (escoria)	45
1,2	Ni	0,05
0,1	S	~0,1
<0,02	Si (metal)/SiO ₂ (escoria)	32
	CaO	15
	Al ₂ O ₃	4
	MgO	3

(continuación)

% de contenido de metal	Elemento/compuesto	% de contenido de escoria
<0,01	Zn (metal)/ZnO (escoria)	<0,1
<0,02	Mn (metal)/MnO (escoria)	0,4

5 La cantidad de escoria obtenida es de 4,80 t; ésta se ha calculada manteniendo un balance para la cal, que está presente en una cantidad elevada y que es medible de forma precisa.

Según este análisis, los rendimientos de recuperación son los siguientes:

- 10 - Cu: 96%
- Ni: 94%

El baño de metal se valora a 3,48 t.

15 Debe apreciarse que Si y Mn han desaparecido virtualmente del baño de metal, lo que significa que han colaborado en la reducción de Cu y Ni (y del Fe que ha pasado al metal).

20 Esto muestra que la reducción sólo se podría conseguir mediante agentes de reducción metálicos del tipo Mn, Si o Al. Estos agentes de reducción metálicos presentan la ventaja de un rendimiento próximo al 100%, puesto que, a diferencia del carbono, se disuelven fácilmente en el baño de cobre, y por lo tanto, se distribuyen naturalmente sobre toda la superficies del baño; además, la reacción de reducción no forma CO gaseoso, lo que evita el riesgo de un desbordamiento de la escoria debido a una espuma incontrolada. Por otra parte, los agentes de reducción metálicos son mucho más caros que el carbono.

25 Después, esta escoria muy reducida de Cu y Ni se limpia, y se prosigue con el procedimiento con una fase de fusión de la escoria y de una fase de reducción que se realizan de manera similar a la secuencia descrita; finalmente se obtiene un baño de metal que se enriquece con ~1,1% de Ni y la secuencia se puede repetir tantas veces como la capacidad del horno lo permita, por ejemplo, 3 veces (en total 4 secuencias realizadas), para obtener 5 t de metal.

30 Una vez que la escoria se ha limpiado, pero con un pequeño porcentaje (por ejemplo, 500 kg) retenidos en el horno, y antes de verter el metal, se puede realizar una fase C de oxidación para eliminar el 2% de Fe contenido en el baño de metal.

35 Con este fin, se reanuda la agitación intensa (150 l/min) y se inyecta aproximadamente 1,2 veces la cantidad estequiométrica de oxígeno a través de una lanceta sumergida en el baño de metal. El análisis del metal revela de esta forma que el contenido de Fe se ha reducido a menos de 0,05%, pero hay que destacar que el contenido de Cu en la escoria ha aumentado al 6%.

40 Un porcentaje del metal, por ejemplo, 2 t de una aleación de Cu-Ni, se vierte selectivamente de este modo a través de un pitorro que actúa como un sifón, que hace posible retener en el horno la escoria rica en cobre.

Después, se puede reanudar una fase de fusión-reducción (fase A), comenzando por la parte inferior de baño residual; el cobre contenido en la escoria se recuperará durante la fase de reducción.

45 Por lo tanto, esto define un procedimiento para el tratamiento de una escoria de Cu-Fe-Ni, produciendo una aleación de Cu-Ni muy pura (sin contenido en hierro) y recuperando el cobre y el níquel con rendimientos cercanos al 95%.

Ejemplo 2

50 El modo de funcionamiento anterior en un baño de cobre se puede aplicar para la recuperación de níquel y cobalto, que son altamente miscibles con el cobre. En el caso de una escoria de Cu-Mo, siendo el molibdeno moderadamente miscible con el cobre, se propone una variación del tratamiento con la separación del Mo mediante oxidación y volatilización, la oxidación se lleva a cabo cuando se requiere en función del contenido de molibdeno en la escoria, por ejemplo, después de cada etapa de reducción.

55 Un ensayo en una escoria con la composición indicada en la siguiente tabla, recibida en forma líquida a una temperatura de 1.200°C, se describe a continuación:

Elemento/compuesto	Unidad	Contenido
Cu (como Cu ₂ O)	%	1,5
Fe (como FeO)/(Fe ₃ O ₄)	%	~45
Mo (como MoO ₃)	%	0,5

(continuación)

S	%	0,5
SiO ₂	%	~26
CaO	%	<1
Al ₂ O ₃	%	2
C	%	1
ZnO	%	5

5 El tratamiento se realiza en un horno de arco eléctrico de AC con una energía eficaz de 3 MW y una capacidad total de 10 t.

Antes de cargar la escoria líquida, se funde una parte inferior de baño de 3 t de cobre con la siguiente composición:

Elemento/compuesto	Unidad	Contenido
Cu	%	97,7
Fe	%	~0,1
Ni	%	0,1
S	%	0,1
Si	%	0,5
Zn	%	<0,1
Mn	%	0,5

10 Esta fusión se lleva a cabo a una velocidad de fusión de nitrógeno agitado a través del fondo de la solera de 150 l/min.

15 Cuando el baño de cobre se ha ajustado a una temperatura de 1.450°C, se cargan 5 t de la escoria definida anteriormente a través de una canal lateral en el horno, con un agitación de 150 l/min; al final de la carga de la escoria, se añaden 500 kg de cal libre, CaO.

20 Cuando se ha obtenido un baño homogéneo de metal+escoria a una temperatura de 1.450°C, se puede iniciar la fase de reducción mediante inyección de antracita fina a través de una lanceta sumergida en la escoria a una velocidad de 5 kg/min durante 15 minutos.

Al final de esta inyección, la velocidad de flujo de nitrógeno agitado se reduce a -15 l/min durante 15 minutos, para promover la decantación de las gotitas de metal de la escoria.

25 Después de 15 minutos de decantación con esta agitación "suave", se toman muestras del metal y de la escoria cuyos rendimientos presentan los siguientes resultados:

% de contenido de metal	Elemento/compuesto	% de contenido de escoria
97	Cu (metal)/Cu ₂ O (escoria)	0,3
~2	Fe (metal)/FeO _x (escoria)	~60
0,7	Mo (metal)/MoO ₃ (escoria)	0,08
~0,1	S	-0,5
0	C	0
<0,1	Si (metal)/SiO ₂ (escoria)	26
	CaO	11
	Al ₂ O ₃	2
<0,1	Zn (metal)/ZnO (escoria)	<0,1
<0,02	Mn (metal)/MnO (escoria)	0,5

30 Las hojas de valoración de materiales muestran que se obtienen aproximadamente 3,1 t de cobre enriquecido con Mo y aproximadamente 5 t de escoria. Las valoraciones de Cu y Mo elemental revelan rendimientos de recuperación muy cercanos al 90% para Cu y Mo.

35 Debe apreciarse además que el Si y el Mn han desaparecido del metal, han contribuido obviamente a la reducción de óxidos Cu y Mo (y del Fe que ha pasado al metal); asimismo el cinc, que está virtualmente ausente en el metal y en la escoria, se ha recuperado, como se pretendía, como óxido en el polvo. Los análisis del polvo recuperado selectivamente durante el procedimiento de la escoria revela cerca de 75% de ZnO, es decir, ~60% de Zn.

Si este procedimiento de tratamiento de la escoria se repitiera con sucesivos lotes de escoria líquida, continuaría la recuperación del cobre de esta escoria, pero nos encontraríamos con el problema de la miscibilidad muy limitada del Mo en Cu.

Resulta por lo tanto preferido separar el Mo antes de pasar a la carga siguiente de la escoria.

5 La característica del óxido de molibdeno que consiste en ser muy volátil (el MoO_3 se vaporiza a 1.150°C) se utiliza con este fin y se utiliza el procedimiento siguiente:

- la escoria reducida de Mo y Cu se limpia lo mejor posible (de forma que retenga aproximadamente 500 kg de escoria residual)
- 10 - se inyecta oxígeno a través de una lanceta refractaria sumergida en el baño de metal a una velocidad de flujo de $5 \text{ Nm}^3/\text{min}$, en repeticiones de fases de inyección de 2 minutos tomando una muestra en cada etapa,
- el polvo liberado durante esta fase de oxidación se recupera selectivamente en una bolsa de filtro nueva.

15 Debe apreciarse que, para extraer el Mo, primero es necesario oxidar virtualmente todo el hierro en el metal (hasta el 0,05% de Fe); el contenido de Mo se reduce al 0,07% una vez se han inyectado 30 Nm^3 de oxígeno, concretamente 1,5 veces la cantidad estequiométrica de oxígeno para la oxidación de Fe y Mo. El análisis de la escoria resultante revela que su contenido en cobre se ha elevado a cerca del 10%, lo que explica en gran medida el exceso de oxígeno que ha pasado a través.

20 El óxido de Mo liberado se recupera en la bolsa de filtro especializada, con un contenido de Mo cercano al 50%, concretamente cerca de 80% de óxido de MoO_3 .

25 Después de esta fase de extracción selectiva de Mo, con las operaciones continúan mediante la carga de un nuevo lote de 5 t de escoria de Cu-Mo en el baño de metal resultante para recuperar el Cu y Mo en el baño de metal y para separar el Mo en una fase de oxidación.

30 Por lo tanto, este ensayo ilustra el procedimiento para la recuperación de Cu y Mo de una escoria con los rendimientos siguientes:

- 90% de Cu recuperado en el baño de cobre
- aproximadamente 80% de Mo recuperado en forma de polvo de óxido MoO_3 .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de metales no ferrosos, en particular cobre, níquel y cobalto, de residuos metalúrgicos que contienen estos metales no ferrosos en un estado de oxidación superior o igual a cero, en un horno eléctrico de arco de plasma de tipo corriente alterna que comprende una pluralidad de electrodos, que contiene una parte inferior de baño de cobre líquido, cubierto por una escoria fluida que comprende por lo menos una fase A de fusión-reducción, que comprende los elementos siguientes:
- 5 A1 carga de los residuos metalúrgicos que comprenden los metales no ferrosos en la parte inferior de baño contenida en el horno eléctrico de arco de plasma,
- A2 fusión de los residuos metalúrgicos en la escoria fluida en la interfase del baño de escoria/cobre,
- 15 A3 reducción de por lo menos los metales no ferrosos a un estado de oxidación cero, y
- A4 agitación intensa de la parte inferior de baño de cobre mediante la inyección de gas inerte, preferentemente nitrógeno y/o argón, para evitar la formación de costras y para acelerar la reacción de reducción y para hacer que los metales no ferrosos miscibles en cobre pasen a la parte inferior de baño de cobre.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reducción A3 se lleva a cabo en presencia de carbono, preferentemente antracita.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la reducción A3 se lleva a cabo en presencia de cal viva CaO.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la agitación intensa de la parte inferior de baño A4 se realiza mediante la inyección de gas inerte a través de la solera del horno eléctrico de arco a una velocidad de flujo de entre 40 l/min·t y 150 l/min·t y preferentemente a una velocidad de flujo de entre 50 y 100 l/min·t.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además una fase B de decantación posterior a dicha por lo menos una fase de fusión-reducción que comprende una agitación moderada B1 que promueve la decantación de las gotitas de metal de la escoria en la parte inferior de baño, seguida opcionalmente por la extracción B2 de por lo menos un porcentaje de la escoria del horno.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la agitación moderada de la parte inferior de baño en la etapa B1 se lleva a cabo mediante la inyección de gas inerte a través de la solera del horno eléctrico de arco a una velocidad de flujo de entre 2 l/min·t y 20 l/min·t y preferentemente a una velocidad de flujo de entre 3 y 10 l/min·t.
- 40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que permite además la recuperación de los metales pesados volátiles, en particular cinc y plomo, caracterizado porque los compuestos de metales pesados volátiles arrastrados en los humos durante la fase A, y si es aplicable, la fase B, se recuperan mediante separadores.
- 45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que permite además la eliminación de hierro y de metales más altamente oxidables que el hierro que se encuentran opcionalmente presentes del baño de cobre, caracterizado porque comprende además por lo menos una fase C posterior de oxidación que implica la oxidación del hierro y de los metales más altamente oxidables que el hierro, en particular silicio, manganeso o aluminio, en el baño de cobre mediante la inyección de oxígeno en el baño de cobre mientras se mantiene una agitación intensa desde abajo.
- 50 9. Procedimiento según la reivindicación 8 que permite además la recuperación de metales no ferrosos volátiles en forma oxidada, en particular óxido de molibdeno, caracterizado porque los compuestos de metales no ferrosos volátiles en forma oxidada arrastrados en los humos durante la fase C de oxidación se recuperan mediante separadores.
- 55 10. Procedimiento según la reivindicación 9 que permite la recuperación selectiva de un concentrado de óxido de molibdeno, caracterizado porque la fase C de oxidación se realiza después de la extracción B2 de por lo menos un porcentaje de la escoria y con una cantidad de oxígeno de 1,2 a 1,8 veces la cantidad estequiométrica para la oxidación del hierro y el molibdeno contenido en el baño de cobre, y porque el óxido de molibdeno arrastrado en los humos se recupera mediante separadores.
- 60 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que una parte del baño de cobre se extrae del horno y la escoria se recicla en una fase A posterior de fusión-reducción.
- 65 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las temperaturas de

tratamiento se sitúan entre 1.400 y 1.500°C.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los residuos metalúrgicos se cargan por gravedad.

5

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los residuos metalúrgicos se cargan en una zona localizada entre los electrodos del horno eléctrico de arco de plasma.