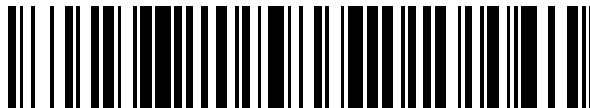


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 379**

51 Int. Cl.:

C22B 7/02 (2006.01)

C22B 30/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2011 E 11718252 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2545193**

54 Título: **Procedimiento para el procesamiento de ceniza volante**

30 Prioridad:

10.03.2010 DE 102010011242

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.09.2016

73 Titular/es:

**AURUBIS AG (100.0%)
Hovestrassse 50
20539 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**SPECHT, ANDREAS;
KADEREIT, HARALD;
SCHMIDL, JÜRGEN y
HOPPE, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 584 379 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

Procedimiento para el procesamiento de ceniza volante.

5 La invención se refiere a un procedimiento para el procesamiento de cenizas volantes que se originan en la fundición de minerales de cobre, en el que las cenizas volantes se calientan después de una adición de azufre y/o al menos de un compuesto de azufre y se separan los componentes volátiles, y en el que el calentamiento de las cenizas volantes se realiza en una atmósfera inerte y el tratamiento de las cenizas volantes se realiza como proceso continuo, efectuándose un tratamiento pirometalúrgico de las cenizas volantes y en el que se efectúa un tratamiento de los gases de escape para la separación de los componentes volátiles, a saber, compuestos de arsénico y azufre.

10 En la fundición de minerales de cobre se usan típicamente concentrados en forma de productos de flotación sulfurados como material de partida. Estos productos de flotación contienen aproximadamente un tercio de cobre, otro tercio de hierro y un último tercio de azufre. Además, en bajas concentraciones están contenidos una multiplicidad de otros elementos químicos, por ejemplo, arsénico, bismuto, cadmio y plomo. Estos elementos secundarios se distribuyen según sus equilibrios químicos en las condiciones del proceso presentes en la fase de roca, de escoria y de gases de escape. La fase de gases de escape contiene gas y ceniza volante.

15 En una primera etapa del procesamiento a partir del concentrado de cobre se separa una parte del hierro mediante oxidación selectiva. Con una temperatura de aproximadamente 1200 °C, el hierro oxidado se une a una fase de escoria líquida mediante adición de arena. Una parte de los compuestos químicos volátiles se entregan con el gas de escape debido a estas altas temperaturas. Por motivos de la protección del medio ambiente y para la recuperación de energía, el tratamiento de los gases calientes se realiza en una caldera de recuperación y una purificación de gas eléctrica. Las partículas formadas por recondensación y las partículas arrastradas forman la así denominada ceniza volante. Aquí los elementos volátiles están presentes en una concentración más elevada que en el producto de partida de la mezcla de concentrado.

En el documento SU 773 111 A1 se describe un procedimiento de dos etapas para la purificación de las cenizas.

20 De la publicación "Shen et al., A feasibility study of recycling of manganese furnace dust" se conoce igualmente un procedimiento para el tratamiento de las cenizas volantes. Las cenizas volantes se calientan.

En el documento US 2006/130611 A1 se describe una purificación de cenizas con adición de agua.

25 Por el documento JP 2008169477 A se conoce una purificación de cenizas en un procedimiento de dos etapas con calcinación y lixiviación.

30 Por la publicación Parra, R. y Parada, R: "Minor element control by flue dust treatment in copper smelting", Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, octubre 12-15, 2008, Cancún, México ya se conoce tratar las cenizas volantes de la producción de cobre. A las cenizas se le añade en este caso azufre o sulfuro de cobre. La realización del procedimiento se efectúa como proceso pirometalúrgico.

35 Dado que en las cenizas volantes están contenidas cantidades considerables de cobre, se pretende suministrar las cenizas volantes de nuevo al proceso de fundición. Dado que en este caso también se efectúa una reconducción de los elementos volátiles, sin contramedidas apropiadas se produce un enriquecimiento de los elementos secundarios en el proceso.

40 Un procesamiento de las cenizas volantes ya se describe en el documento US 5 234 669. Pero no se puede impedir un enriquecimiento de elementos químicos indeseados en el proceso según el procedimiento descrito en esta publicación.

Por ello el objetivo de la presente invención es mejorar un procedimiento del tipo mencionado al inicio, de manera que se disminuya de forma más efectiva la fracción de compuestos volátiles indeseados en las cenizas volantes.

45 Este objetivo se consigue según la invención porque el procesamiento de cenizas volantes se efectúa en el procedimiento de lecho fluidizado.

También se debe mencionar que a las cenizas volantes se les añade azufre o compuestos que contienen azufre (p. ej. concentrado de mineral de cobre) y que el calentamiento se realiza en una atmósfera inerte y que el tratamiento

de las cenizas volantes se realiza como proceso continuo.

Además se usa un dispositivo del tipo mencionado al inicio, de modo que se disminuye de forma más efectiva la fracción de componentes volátiles en las cenizas volantes.

5

El dispositivo para el tratamiento está acoplado con un dispositivo de suministro para la facilitación de una atmósfera inerte, de modo que se implementa un funcionamiento continuo y que se efectúa un tratamiento pirometalúrgico de las cenizas volantes y que se efectúa un tratamiento de los gases de escape para la separación de los componentes volátiles.

10

También se debe mencionar que a las cenizas volantes se les añaden azufre o compuestos que contienen azufre (p. ej. concentrado de mineral de cobre) y que el calentamiento se realiza en una atmósfera inerte, y que el tratamiento de las cenizas volantes se realiza como proceso continuo.

15 Al usar el procedimiento según la invención es posible retirar los elementos químicos indeseados de las cenizas volantes o al menos reducir considerablemente su porcentaje. Según la invención se disminuye o al menos reduce esencialmente la formación de gases de escape que contienen SO₂. Los gases de escape no se deben tratar por ello por separado como los gases de escape de fundición que contienen mucho SO₂, a fin de efectuar por ejemplo una licuefacción del SO₂ o una transformación en ácido sulfúrico.

20

Según la invención se originan cantidades de gases de escape menores que en procedimientos y dispositivos convencionales. Mediante el uso de la atmósfera inerte el azufre no se produce en forma de SO₂ sino en forma elemental o en compuestos sulfurosos. Al evitar un tratamiento de los gases de escape, por ejemplo, en forma de una instalación de contacto / doble para la obtención de ácido sulfúrico se pueden disminuir los costes de inversión requeridos. Otras ventajas consisten en un aumento del rendimiento en el proceso de la producción de cobre y en el favorecimiento de un uso de concentrados de minerales más complejos, dado que mediante el tratamiento de las cenizas volantes según la invención se impide o reduce considerablemente un enriquecimiento en el proceso.

25

La presente invención ofrece la posibilidad de separar distintos elementos que influyen negativamente en la calidad de los productos durante la producción de cobre y concentrarlos en un sólido.

30

Un desarrollo típico del proceso se efectúa de manera que el arsénico u otro compuesto de arsénico y azufre se entrega como componente volátil con el gas de escape y en la purificación del gas de escape aguas abajo se separa como sólido o en el agua de limpieza.

35

Se favorece una sencilla realización del proceso porque el tratamiento de las cenizas volantes se puede realizar como proceso continuo.

Pero según otra variante del proceso también se piensa en que el tratamiento de las cenizas volantes se realiza como proceso discontinuo.

40

Una sencilla realización del proceso se consigue igualmente porque el tratamiento de las cenizas de escape se realiza con presión ambiente.

La retirada de los componentes volátiles se favorece porque el tratamiento de las cenizas volantes se realiza con depresión, por ejemplo, con 200 mbar a 400 mbar.

45

Se puede efectuar una aceleración de los procesos térmicos en el tratamiento de cenizas volantes durante el tratamiento térmico porque el tratamiento de las cenizas volantes se realiza con sobrepresión.

50

Se define un rango de proceso típico porque la temperatura durante el calentamiento de las cenizas volantes se sitúa al menos temporalmente en el rango de 500 °C a 1.000 °C. Es preferible un rango de 650 °C a 950 °C.

Según otra forma de realización preferida se pretende que una fracción de dióxido de azufre en el gas de escape sea en promedio como máximo del 5% en volumen. Preferiblemente en promedio como máximo del 2%.

55

En los dibujos se representan esquemáticamente los siguientes ejemplos de realización. Muestran:

Fig. 1 un concepto de instalación para el tratamiento pirometalúrgico de las cenizas de escape en el horno tubular

giratorio con tratamiento de gases de escape de dos etapas (no según la invención),

Fig. 2 un concepto del procedimiento con tratamiento pirometalúrgico de las cenizas de escape en el procedimiento de lecho fluidizado con tratamiento de gases de escape de una etapa,

5 Fig. 3 un esquema para la evacuación de las cenizas volantes, y

Fig. 4 una balance del azufre para la confrontación entre el estado de la técnica y el procedimiento según la invención.

10 La figura 1 muestra el uso de un horno tubular giratorio (1), que realiza un tratamiento del material suministrado con una temperatura de aproximadamente 900 °C. Las sustancias suministradas son en este caso, por un lado, concentrado de cobre y, por otro lado, cenizas volantes separadas. La separación de cenizas se efectúa en la zona de un ciclón (2).

15 El tratamiento en el horno tubular giratorio (1) se efectúa en una atmósfera inerte. Para ello típicamente se usa nitrógeno. En el caso de un suministro de la mezcla de concentrado y cenizas volantes con un flujo másico de 300 t por día, una cantidad de típica del suministro de nitrógeno es de 15.000 Nm³ por hora. La cantidad de gases de escape suministrada al ciclón (2) es con una carga de este tipo típicamente de 20.000 Nm³ por hora con una temperatura de gases de escape de aproximadamente 900 °C (Nm³ = metros cúbicos normales).

20 Alternativamente al uso de nitrógeno como gas inerte también se pueden usar otros gases. Por ejemplo, se piensa en el uso de argón. La temperatura de calcinación de 900 °C sólo representa una temperatura preferida. Típicamente se puede implementar una temperatura en el intervalo de 650 °C a 950 °C. Al horno tubular giratorio (1) se le suministran las cenizas volantes y el concentrado fresco en una relación de mezcla de concentrado / cenizas volantes típicamente en el intervalo de 1:3 a 1:1. El tiempo de permanencia de la mezcla en el horno tubular giratorio (1) es típicamente de 1 a 4 horas.

30 A continuación del ciclón (2) está dispuesto un separador (3) en el que se produce un sólido que contiene arsénico. Los gases de escape del separador (3) se le suministran a un separador secundario (4). El separador secundario (4) está provisto de un intercambiador de calor (5) para la recuperación de energía, a fin de reducir la temperatura del gas de escape final a aproximadamente 40 °C para usar la energía en cuestión.

35 Todos los valores de los parámetros del proceso incorporados en la figura 1 sólo son a modo de ejemplo y se pueden variar en amplitudes considerables. En este caso se efectúa una adaptación a los requisitos de aplicación concretos, los caudales y la calidad de los productos de partida.

40 La figura 2 muestra una modificación del concepto según la figura 1. En lugar del horno tubular giratorio (1) se usa aquí una instalación de lecho fluidizado (6). El separador (3) y el separador secundario (4) están agrupados en este caso formando un separador (7) de una etapa. Al usar el intercambiador de calor (5), en este concepto también se puede efectuar una reducción apropiada de la temperatura del gas de escape final.

La figura 3 ilustra en general la manipulación y evacuación de la ceniza volante durante la producción de cobre.

45 La figura 4 ilustra un balance del azufre en una confrontación entre el estado de la técnica y el concepto del procedimiento según la invención en un ejemplo de producción seleccionado.

50 La separación y el tratamiento según la invención de las cenizas volantes se efectúa como proceso continuo. Igualmente se efectúa una realización del proceso preferida con la presión ambiente. Pero también se pueden aplicar realizaciones del proceso con depresión o con sobrepresión en función de los requisitos de aplicación concretos.

55 El tratamiento de las cenizas volantes según la invención en una atmósfera inerte tiene en cuenta en particular que el arsénico u otras sustancias a retirar están presentes en la ceniza volante típicamente en otra forma que en el concentrado que sirve de base. Típicamente en el caso de una comparación de las fracciones correspondientes en las cenizas volantes y en el concentrado son diferentes los coeficientes de distribución y diferentes los enlaces químicos. Por ejemplo, el arsénico en el concentrado puede estar presente como energita, tennantita, arsenopirita o sulfuro de arsénico, en las cenizas volantes el arsénico está presente típicamente como óxido de arsénico, sulfuro de arsénico y arsenato de hierro o de cobre.

La atmósfera inerte en el proceso de la calcinación posibilita una reducción considerable del contenido de SO₂ en el gas de escape. En este caso se pretende una fracción correspondiente por debajo del 5%, preferiblemente por debajo del 2%, cada vez como fracción de volumen. Pero opcionalmente también se piensa en realizar todavía una
5 oxidación del gas de escape o de fracciones del gas de escape.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el procesamiento de cenizas volantes que se originan en la fundición de minerales de cobre, en el que las cenizas volantes se calientan después de una adición de azufre y/o al menos de un compuesto de azufre y se separan los componentes volátiles, y en el que el calentamiento de las cenizas volantes se realiza en una atmósfera inerte y el tratamiento de las cenizas volantes se realiza como proceso continuo, efectuándose un tratamiento pirometalúrgico de las cenizas volantes y en el que se efectúa un tratamiento de los gases de escape para la separación de los componentes volátiles, a saber, compuestos de arsénico y azufre, **caracterizado porque** el procesamiento de las cenizas volantes se efectúa en el procedimiento de lecho fluidizado.
- 5 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el arsénico se volatiliza en forma elemental o en forma de compuestos de arsénico y azufre y se separa a continuación.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el tratamiento de las cenizas volantes se realiza con presión ambiente.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el tratamiento de las cenizas volantes se realiza con depresión.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el tratamiento de las cenizas volantes se realiza con sobrepresión.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 5, **caracterizado porque** una fracción del dióxido de azufre en el gas de escape es en promedio como máximo del 5 por ciento en volumen.
- 25

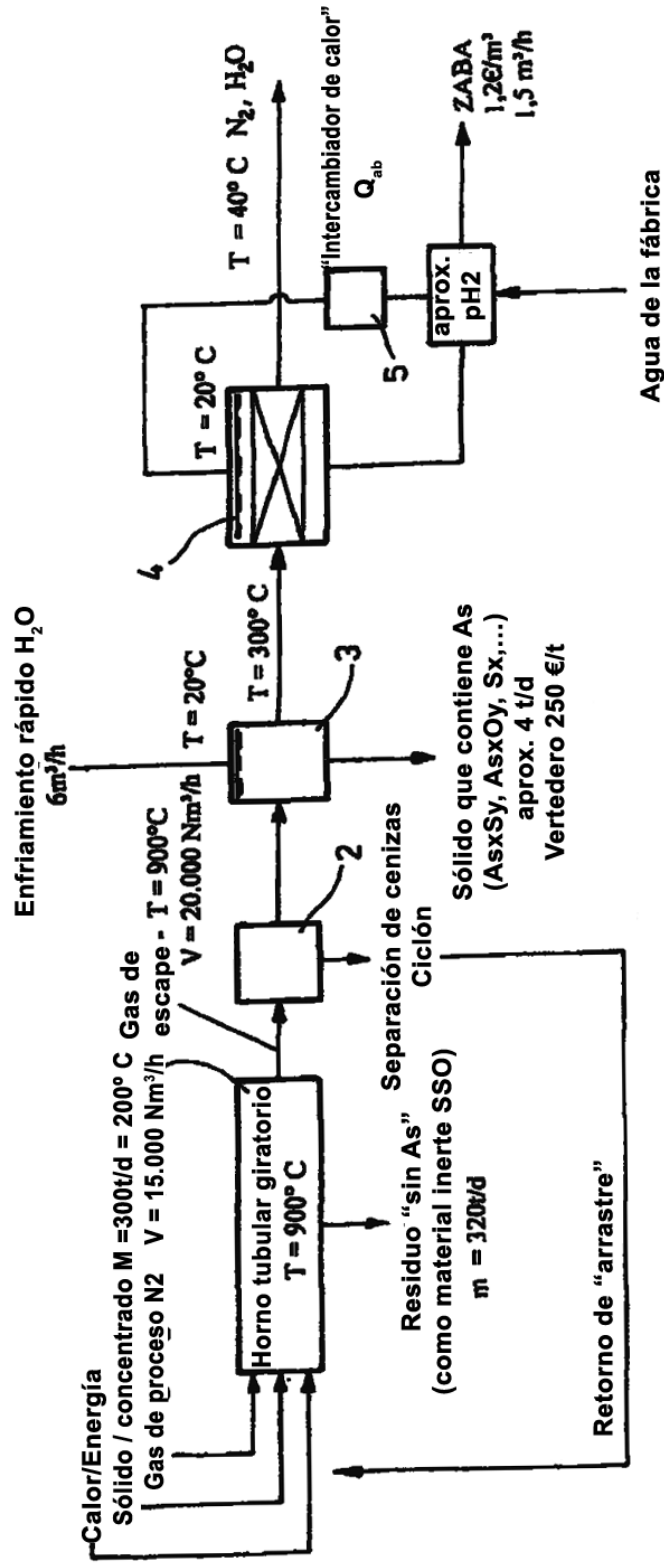


FIG.1

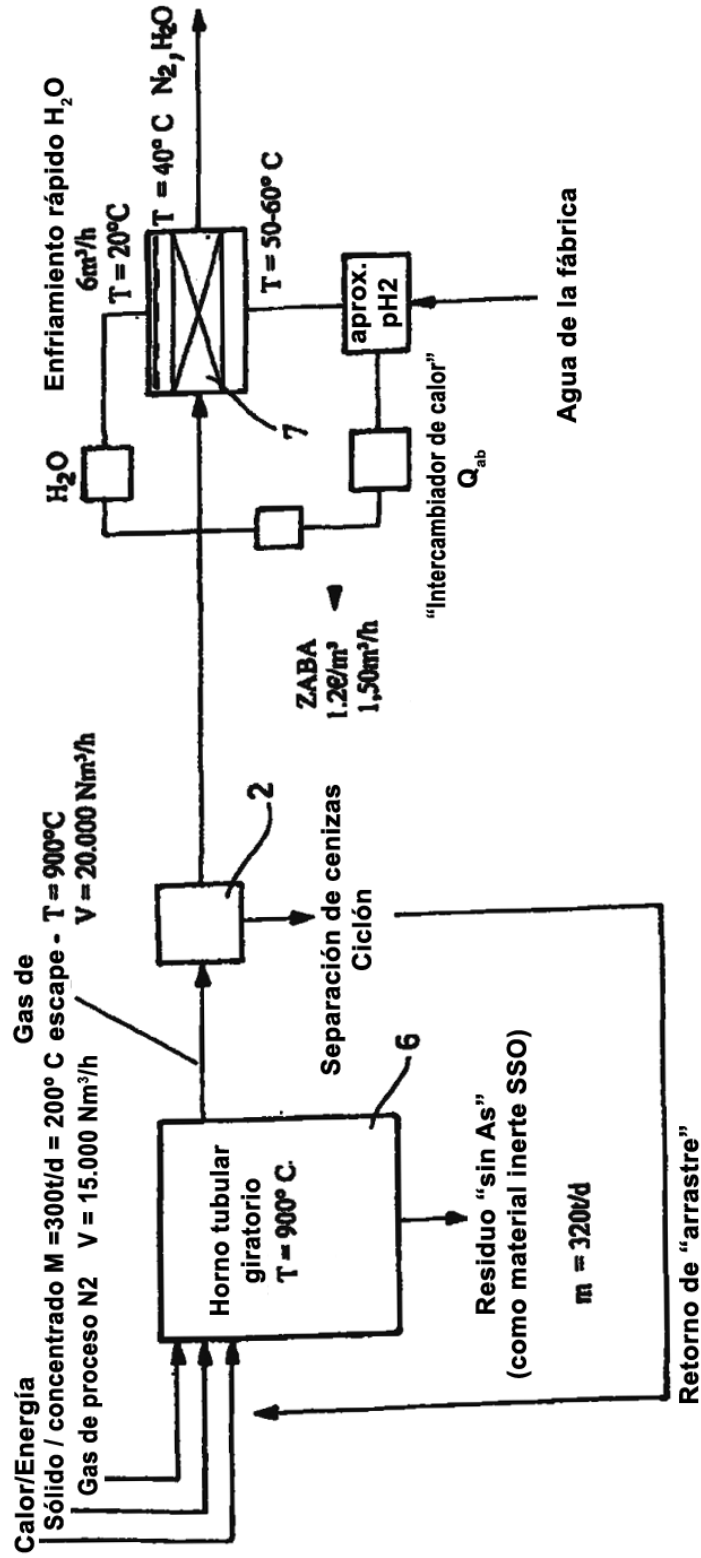


FIG.2

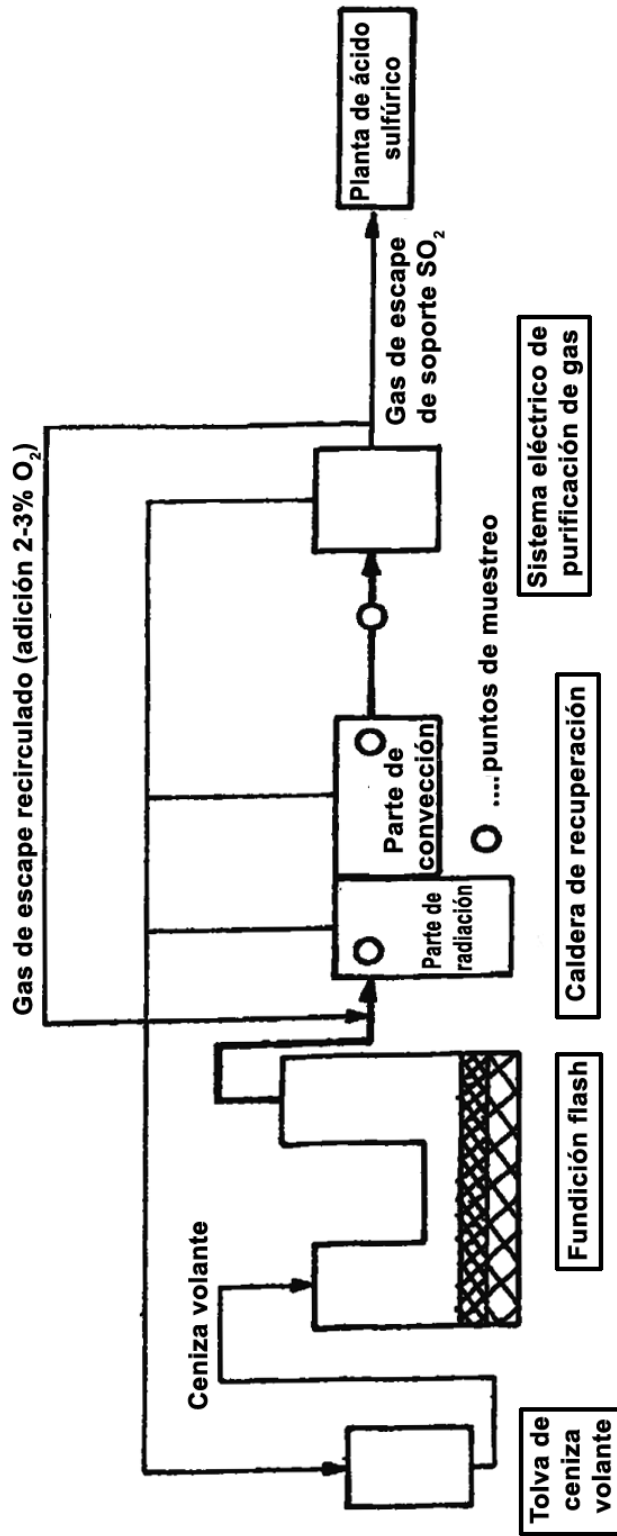


FIG.3

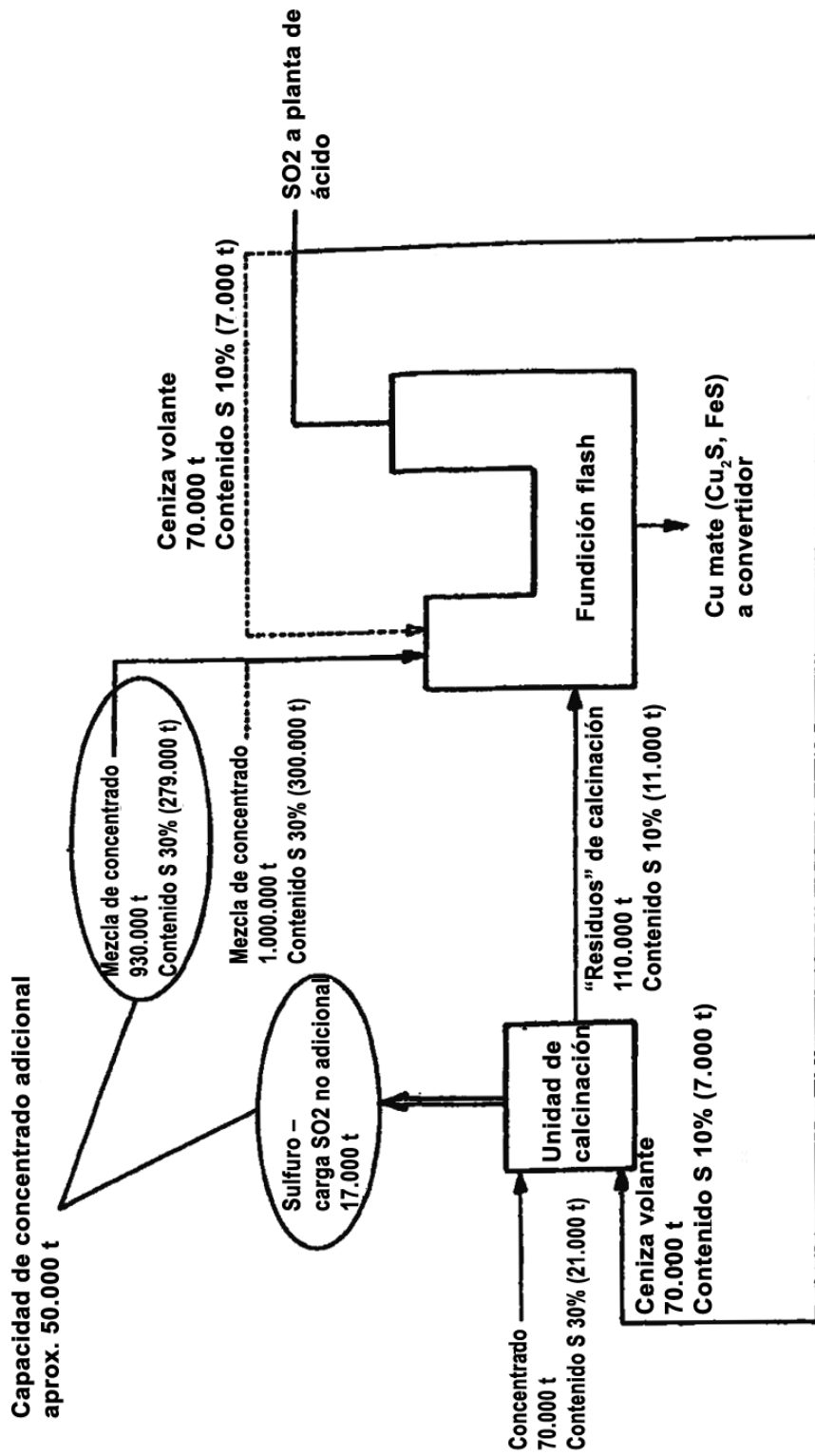


FIG.4