

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 725**

51 Int. Cl.:

C22B 1/08 (2006.01)
C22B 1/10 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)
C22B 13/02 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 19/28 (2006.01)
C22B 19/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2010 PCT/GB2010/050062**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2010 WO10082065**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2010 E 10705408 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2387624**

54 Título: **Recuperación de metales a partir de desechos metalúrgicos mediante cloruración**

30 Prioridad:

16.01.2009 GB 0900677

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.09.2017

73 Titular/es:

**MINEX TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)
Stafford House Blackbrook Park Avenue
Taunton, Somerset TA1 2PX, GB**

72 Inventor/es:

**BOWELL, ROBERT JOHN;
WILLIAMS, KEITH PHILLIP y
DEY, BRIAN MATTHEW**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 632 725 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 metales a partir de desechos metalúrgicos mediante cloruración

5 Campo de la invención

10 La presente invención se relaciona con un proceso para recuperar un metal a partir de desechos metalúrgicos tal como desechos de escoria de proceso producidos durante procesos fundición y refinación. Particularmente, la invención se relaciona con un proceso para recuperar un metal de interés en la forma de un cloruro metálico, a partir de desechos de escoria producidos en procesos de fundición y refinación de metales de base y, opcionalmente, extraer posteriormente el metal del cloruro metálico.

Antecedentes de la invención

15 Cuando se forman depósitos de minerales metalíferos en la corteza terrestre, rara vez se componen de un solo elemento metalífero; de hecho, está bien documentado que comúnmente se encuentran ciertas combinaciones de metales juntas. Por ejemplo, los depósitos de plomo se asocian comúnmente con zinc y, así como el concentrado de plomo se forma en la planta de procesamiento de minas, el zinc está inherentemente presente en el concentrado como una impureza. No es hasta que el metal primario se capta del concentrado en un fundidor, que las impurezas se eliminan.

20 Se conocen muchos métodos para extraer metales y sus compuestos a partir de minerales, lo que incluyen métodos que implican la liberación del metal en la forma de su cloruro. Tales métodos no se han aplicado previamente a la recuperación de metales tal como zinc a partir de desechos de escoria, lo que refleja la naturaleza muy diferente de estos materiales.

25 Debido a la elevada naturaleza energética de su formación, los desechos de escoria son generalmente muy estables y, por lo tanto, no liberan fácilmente metales constituyentes presentes. Generalmente, por tanto, las impurezas metálicas atrapadas dentro de los desechos de escoria procedentes de la fundición, rara vez se consideran como una materia prima, y sólo se han explotado técnicas de procesamiento de capital bajo, tales como procesos hidrometalúrgicos, para materializar su valor. Sin embargo, estos procesos no son selectivos y esta disolución indiscriminada de todos los desechos frecuentemente crea complicaciones adicionales en la materialización del valor del material. Un problema particular es la lixiviación rápida del hierro que comúnmente ocurre en un volumen mucho mayor que otros metales de interés.

30 El documento GB 210111 A describe el tratamiento de los minerales de sulfuro de plomo y zinc mediante cloración para formar cloruros metálicos y la separación del cloruro de plomo del zinc y hierro asociados, mediante disolución de los productos de cloruro de zinc y de hierro en agua.

35 El documento GB 1186836 A tiene que ver con la purificación de minerales de hierro, particularmente sulfuros, mediante cloración con vistas a eliminar contaminantes. No se describe la recuperación de materias primas potenciales a partir de materiales de desecho.

40 El documento GB 309307 A describe la extracción de estaño de minerales o materiales que contienen estaño mediante calentamiento en presencia de cloruro de amonio seguido de disolución del cloruro formado en agua.

45 El documento US 3649245 describe un proceso para la purificación de cenizas de piritita y pirrotita de materiales no ferrosos, de arsénico y de azufre, que implican la reducción de la hematita a magnetita en un lecho fluido con inyección directa de un combustible hidrocarbonado en presencia de pequeñas cantidades de HCl.

50 El documento WO 97/29214 A1 se relaciona con un proceso para la separación de cobre y metales pesados de residuo de basura incinerada y escoria mediante calentamiento por encima de 650 °C bajo condiciones reductoras junto con sustancias que contienen cloro o cloruros.

55 El documento GB 813293 A describe la recuperación de cloruro y sulfato sublimados del tostado con cloruro de materiales sulfurados tales como minerales, concentrados de minerales, residuos del tostado y escorias.

60 El documento US 3892639 A describe un proceso para la extracción de metales de valor a partir de minerales de laterita que incluyen níquel, cromo, manganeso, hierro y cobalto mediante una serie de etapas que incluyen clorar el mineral con gas de cloruro hidrógeno para formar cloruros metálicos volátiles y condensar los cloruros volátiles para efectuar la separación.

65 Aún persiste una necesidad continua para el desarrollo de métodos adicionales, mejorados, comercialmente viables para recuperar metales de interés a partir de material de desecho de escorias.

Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un proceso para recuperar un cloruro metálico o un cloruro metálico mezclado a partir de un material de desecho sólido que comprende constituyentes que contienen metales recuperables producidos por procesos fundición y refinación de plomo, cobre o zinc, dicho proceso que comprende las etapas de:

- (i) calentar el material de desecho sólido en un entorno oxidante;
- (ii) tratar el material calentado de la etapa (i) con un cloruro gaseoso para formar un producto que contiene cloruros metálicos gaseosos; y
- (iii) tratar el producto que contiene cloruro metálico gaseoso de la etapa (ii) para recuperar el cloruro metálico o el cloruro metálico mezclado.

La invención proporciona, además, un proceso para recuperar un metal de un material de desecho sólido que comprende recuperar el metal en la forma de un cloruro metálico o cloruro metálico mezclado a partir de un material de desecho sólido de acuerdo con el primer aspecto de la invención, y extraer el metal del cloruro o cloruros metálicos.

La presente invención se basa en el hallazgo de que los constituyentes que contienen metales valiosos contenidos en desechos de escoria, que de cualquier otra manera no serían recuperables de una manera rentable o en niveles comercialmente viables, pueden obtenerse mediante conversión de los constituyentes en cloruros metálicos volátiles, que después pueden recuperarse y tratarse aún más para extraer el propio metal. Una ventaja de convertir el constituyente metálico en un cloruro metálico en el proceso de recuperación de metales es que como los cloruros metálicos tienen, generalmente, temperaturas de vaporización más bajas que otros compuestos metálicos tales como óxidos y metales puros, se necesitará menos energía para volatilizarlos, económicamente más atractivos.

25 Descripción Detallada

El método de la invención es aplicable a la recuperación de cloruros metálicos a partir de una variedad de desechos de escorias de fundición, y puede aplicarse adecuadamente a cualquier desecho de escoria procedente de procesos de fundición o refinación de plomo, cobre o zinc, que tenga niveles suficientemente altos de constituyentes que contienen metales de interés para ser la recuperación económicamente valiosa.

Se apreciará, por supuesto, que la composición y los niveles de constituyentes que contienen metales potencialmente recuperables variarán considerablemente, en dependencia del origen del desecho de escoria. Como se discutió anteriormente, los desechos de escorias procedentes de procesos fundición de plomo comprenden comúnmente constituyentes que contienen zinc, típicamente, en la forma de óxidos y silicatos, por ejemplo. Otros metales valiosos que se encuentran comúnmente en escorias de fundición de plomo incluyen hierro, cobre, plata, indio, oro, molibdeno, estaño, galio y germanio. Como los depósitos de cobre están comúnmente asociados con escorias de fundición de níquel, cobre son una fuente potencial útil de compuestos de níquel. Por lo tanto, el método de la presente invención ofrece la posibilidad de recuperar una amplia variedad de metales valiosos de interés.

El calentamiento del material de desecho sólido en el proceso de acuerdo con la invención, puede realizarse, convenientemente, en un reactor de lecho fluidizado. El reactor de lecho fluidizado se proporcionará, convenientemente, con aislamiento térmico para mantener el material sólido fundido. Se apreciará que el material de alimentación sólido debe ser de un tamaño apropiado para permitir la fluidización con el lecho del reactor; las partículas grandes pueden requerir tamizado y trituración, mientras que materiales más finos pueden requerir aglomeración. Típicamente, el lecho fluidizado se mantendrá con aire comprimido para asegurar un lecho homogéneo.

En una modalidad, el material de alimentación sólido comprende adicionalmente una pequeña proporción de minerales que contienen sulfuro, generalmente no más de 20 % en peso/peso del material sólido, típicamente, en el orden de 10 % a 20 % en peso/peso.

Tras el calentamiento, los sulfuros se oxidan a sulfatos, lo que libera energía térmica que puede usarse para calentar el lecho fluidizado. Por lo tanto, los minerales que contienen sulfuro actúan como una fuente de combustible para ayudar a mantener la temperatura dentro del reactor de lecho fluidizado, lo que proporciona de esta manera, ahorros en costos de calentamiento. Como la mayoría de los metales básicos extraídos de todo el mundo se derivan de los depósitos de sulfuro y, ciertamente, la mayoría de las reservas de alimentación de fundición se basan en sulfuros, proporcionar un suministro de sulfuro al sitio de la fundición generalmente no presenta dificultades operacionales.

El gas de dióxido de azufre generado por la oxidación de minerales de sulfuro, puede recuperarse del recipiente reactor, y éste puede convertirse después en ácido sulfúrico mediante el uso de técnicas convencionales. Por lo tanto, el dióxido de azufre y el ácido sulfúrico representan subproductos comercialmente valiosos del proceso de la presente invención, y su preparación constituye otro aspecto de la invención.

La temperatura a la que se calienta el material sólido en el proceso de acuerdo con la invención, dependerá del material de desecho particular a tratar y de los cloruros metálicos deseados para recuperar. Se apreciará que el material de alimentación sólido debe calentarse a una temperatura que sea suficientemente alta para asegurar que la reacción de

5 los constituyentes que contienen metales presentes para formar cloruros metálicos volátiles puede tener lugar a una velocidad practicable. Generalmente, esto se conseguirá con el mantenimiento de la temperatura del material sólido a una temperatura que es igual o superior a la temperatura de vaporización del cloruro metálico a recuperar. Cuando el material de desecho sólido comprende más de un metal para la recuperación, entonces, naturalmente, debe calentarse a una temperatura igual o superior a la temperatura de vaporización del cloruro metálico menos volátil a recuperar. Típicamente, se requieren temperaturas en la región de 700 °C a 1600 °C, generalmente, 700 °C a 900 °C.

10 El cloruro gaseoso para usar en el proceso de acuerdo con la invención puede ser adecuadamente un cloruro que ordinariamente se produce en forma gaseosa, tal como cloruro hidrógeno, o uno que se volatiliza fácilmente, tal como cloruro amonio. En una modalidad, el cloruro gaseoso es cloruro hidrógeno gaseoso.

15 El gas cloruro hidrógeno para usar en el proceso de la invención puede prepararse convenientemente por métodos convencionales, por ejemplo, por electrólisis de una solución de salmuera para producir gases de hidrógeno y cloro que se combinan después para producir gas cloruro hidrógeno. Un subproducto comercialmente útil de este proceso es hidróxido de sodio, cuya preparación representa otro aspecto de la invención.

20 En una modalidad, los gases de hidrógeno y cloro se combinan para producir gas de cloruro de hidrógeno antes de tratar el material sólido calentado. En otra modalidad, los gases de hidrógeno y cloro se ponen en contacto al tratar el material sólido calentado.

25 El tratamiento del material sólido con el cloruro gaseoso se logra convenientemente mediante contacto del material sólido calentado con una corriente de cloruro gaseoso. En dependencia de la eficiencia de la reacción para formar el producto de cloruro metálico gaseoso, puede ser apropiado recircular la corriente de cloruro gaseoso dentro del recipiente de reacción, de manera que se optimice la cantidad de producto de cloruro metálico gaseoso formado por unidad de cloruro gaseoso consumido.

30 La formación de producto que contiene cloruro metálico gaseoso puede llevarse a cabo continuamente, por ejemplo, mediante reabastecimiento sin interrupción del suministro de cloruro gaseoso y del suministro de material sólido en el recipiente de reacción.

35 En una modalidad, el material sólido se calienta en un reactor de lecho fluidizado y el cloruro gaseoso se alimenta en la base del reactor. Para optimizar el uso del gas de extracción y mantener el lecho fluidizado, el gas puede, opcionalmente, recircularse dentro del recipiente reactor.

40 En dependencia de la composición del material sólido y de la temperatura a la que se calienta, se producirán uno o más productos de cloruro metálico gaseoso después del tratamiento con el cloruro gaseoso.

45 El producto que contiene cloruro metálico gaseoso producido por tratamiento del material de desecho sólido calentado con el cloruro gaseoso se trata aún más para recuperar el cloruro metálico o el cloruro metálico mixto. El cloruro metálico recuperado o el cloruro metálico mezclado puede después, opcionalmente, refinarse aún más para extraer el propio metal.

50 En una modalidad, el producto que contiene cloruro metálico gaseoso se trata para recuperar el cloruro o los cloruros metálicos mediante enfriamiento rápido con agua, lo que forma de esta manera, una solución acuosa del cloruro o cloruros metálicos.

55 Convenientemente, puede usarse un depurador venturi u otra tecnología convencional similar junto con una torre en cascada compactada para maximizar la disolución de los cloruros metálicos en agua.

60 Los cloruros metálicos con baja solubilidad, como cloruro de plomo, precipitarán naturalmente durante el proceso enfriamiento rápido con agua. Al aumentar el pH de la solución acuosa del cloruro metálico de una manera controlada, puede obtenerse una precipitación en fases de compuestos metálicos básicos tales como hidróxidos metálicos. Los hidróxidos metálicos así obtenidos pueden secarse posteriormente para proporcionar los óxidos metálicos correspondientes.

65 Mediante el ajuste del pH de la solución al intervalo de pH de 2 a 4, típicamente, cualquier hierro que se ha extraído puede eliminarse de la solución. Cualquier cobre presente después puede cementarse a partir de la solución como un precipitado puro de metal cobre mediante la adición de zinc elemental. El zinc disuelve preferencialmente al cobre y por lo tanto el cobre se elimina de la solución. Finalmente, el zinc puede precipitarse de la solución con la elevación del pH a más de 9 para formar un óxido de zinc o extraer electrolíticamente de la solución para formar un cátodo de zinc.

En otra modalidad, el producto que contiene cloruro metálico gaseoso se trata para recuperar el cloruro o cloruros metálicos mediante un proceso condensación.

En esta modalidad, el producto que contiene cloruro metálico gaseoso que sale del reactor se pasa a un condensador y se enfría por debajo de la temperatura de vaporización del cloruro metálico a recuperar. En una modalidad, se

proporciona una serie de condensadores, que funcionan cada uno dentro de un intervalo de temperaturas definido para permitir la condensación fraccionada de diferentes cloruros metálicos producidos por tratamiento de los desechos de escoria con cloruro gaseoso. Típicamente, los condensadores funcionan en serie con un gradiente de temperatura decreciente a través de ellos. De esta manera, los gases no condensados del primer condensador se pasan a un
5 segundo condensador, se enfrían a una temperatura más baja que la temperatura del primer condensador para condensar un cloruro metálico diferente y así sucesivamente.

Después de la condensación de los cloruros metálicos volátiles, el vapor de gases de desecho que sale del condensador o condensadores se limpiará convenientemente para recuperar aún más metales a través de una unidad
10 condensación por aspersión antes de la descarga a la atmósfera. Convenientemente, el gas de dióxido de azufre generado por la oxidación de minerales de sulfuro se recupera en el primer reactor y éste puede convertirse en ácido sulfúrico como un subproducto comercialmente valioso.

En una modalidad, el producto o productos de cloruro metálico condensado del proceso de recuperación pueden refinarse aún más para extraer el propio metal. Convenientemente, el cloruro metal condensado se solubilizará y el metal recuperará mediante precipitación directa, extracción con solvente electrolisis o electrólisis con el agente cloruro
15 gaseoso siendo regenerado para su reutilización.

Un aparato para el uso de acuerdo con una modalidad del proceso de la invención se ilustra esquemáticamente en la Figura 1. La Figura 1 muestra un reactor de lecho fluidizado (2) en el que puede alimentarse una escoria de fundición. El cloruro gaseoso se introduce en el lecho fluidizado a través de una entrada (5) en la base del reactor de lecho fluidizado y el gas se recircula a través del reactor de lecho fluidizado por medio de una bomba de circulación (1). El cloruro metálico gaseoso producido mediante el tránsito del vapor de cloruro gaseoso a través del lecho fluidizado, se pasa a un condensador (3) y se recoge. Los gases de escape se expulsan del condensador a través de una salida (4) y pueden
20 limpiarse antes de su descarga a la atmósfera.

A lo largo de toda la descripción y las reivindicaciones de esta descripción, las palabras "comprender" y "contener" y variaciones de las palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprende", significan "que incluyen sin limitarse a", y no se excluyen otras porciones, aditivos, componentes, números enteros o etapas. Lo singular abarca el plural a menos
25 que el contexto lo requiera de cualquier otra manera. En particular, cuando se usa el artículo indefinido, la descripción debe entenderse como que contempla la pluralidad así como también la singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

Las características preferidas de cada aspecto de la invención pueden ser como las descritas en relación con cualquiera de los otros aspectos.
35

En términos generales, la invención se extiende a cualquier característica nueva, o cualquier combinación nueva de las características descritas en esta descripción (que incluyen cualquiera de las reivindicaciones y dibujos adjuntos). Así, los rasgos, los números enteros, características, compuestos, porciones o grupos químicos descritos junto con un aspecto, modalidad o ejemplo particulares de la invención, deben entenderse como que pueden aplicarse a cualquier otro aspecto, modalidad o ejemplo descritos en la presente descripción, a menos que sean incompatibles con los mismos. Además, a menos que se indique de cualquier otra manera, cualquier característica descrita en la presente descripción puede reemplazarse por una característica alternativa que sirve el mismo propósito o un propósito similar.
40

El proceso de la invención se ilustra aún más mediante el siguiente ejemplo no limitante.
45

Ejemplo

La escoria de fundición de plomo, que contiene más de 5 % en peso/peso, se alimentó sin preparación adicional a un reactor de lecho fluidizado a 900 °C. El lecho fluidizado se mantuvo con aire comprimido para asegurar un lecho homogéneo y la temperatura se mantuvo por elementos externos debido a la escala de laboratorio del ensayo. El gas clorhídrico preformado se alimentó después en el lecho fluidizado donde reaccionó instantáneamente con la escoria. El gas clorhídrico convierte preferencialmente el zinc, el cobre y el plomo residual atrapados en cloruros metálicos que después se volatilizan del lecho. Las pruebas muestran que se extrajo más del 90 % de zinc y se obtuvieron valores
50 similares para el cobre y el plomo. Los cloruros metálicos volatilizados se condensaron después en sólidos y se recogieron para refinarlos en productos metálicos comerciables. El ensayo indicó un tiempo de retención de 4 horas y un uso óptimo de gas clorhídrico equivalente a 125 % de la demanda estequiométrica estimada del zinc solo.
55

Reivindicaciones

- 5 1. Un proceso para recuperar un cloruro metálico o un cloruro metálico mezclado a partir de un material de desecho sólido que comprende constituyentes que contienen metales recuperables producidos por procesos de fundición y refinación de plomo, cobre o zinc, dicho proceso que comprende las etapas de:
 - (i) calentar el material de desecho sólido en un entorno oxidante;
 - (ii) tratar el material calentado de la etapa (i) con un cloruro gaseoso para formar un producto que contiene cloruros metálicos gaseosos; y
 - 10 (iii) tratar el producto que contiene cloruro metálico gaseoso de la etapa (ii) para recuperar el cloruro metálico o el cloruro metálico mezclado.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material fuente sólido está en la forma de un lecho fluidizado.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el cloruro gaseoso es cloruro de amonio gaseoso o gas de cloruro hidrógeno
4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde el material sólido se calienta a una temperatura de 700-1600 °C
- 20 5. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde en la etapa (ii) el cloruro gaseoso se recircula sobre el material calentado de la etapa (i).
6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde se recuperan cloruros de más de un metal.
- 25 7. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde el material sólido se combina con un mineral de sulfuro, y se genera dióxido de azufre como un subproducto al calentar el mineral de sulfuro.
8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde el cloruro metálico es un cloruro de un metal seleccionado de zinc, hierro, cobre, plata, oro, níquel, molibdeno, indio, estaño, galio y germanio.
- 30 9. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde en la etapa (iii) el cloruro o los cloruros metálicos se recuperan mediante enfriamiento rápido del producto que contiene cloruro metálico gaseoso de la etapa (ii) con agua para producir una solución acuosa del cloruro o cloruros metálicos.
- 35 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el en donde el pH de la solución acuosa metal cloruro metal se ajusta para precipitar el metal en formar de un compuesto básico.
- 40 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde cualquier producto de hierro presente se precipita en la forma de un compuesto básico mediante ajuste del pH de la solución acuosa a un pH en el intervalo de 2 a 4.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, donde el metal cobre se precipita mediante adición de zinc a la solución acuosa.
- 45 13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, donde el zinc se precipita en la forma de un compuesto básico mediante ajuste del pH de la solución acuosa a un pH de mayor que 9.
14. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación 1 a 8 en donde en la etapa (iii) el cloruro o los cloruros metálicos se recuperan mediante condensación del producto que contiene cloruro metálico gaseoso de la etapa (ii).
- 50 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde se condensan diferente cloruros metálicos a diferentes temperaturas
- 55 16. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde el cloruro metálico o el compuesto de metal básico recuperado se trata aún más para extraer el metal.

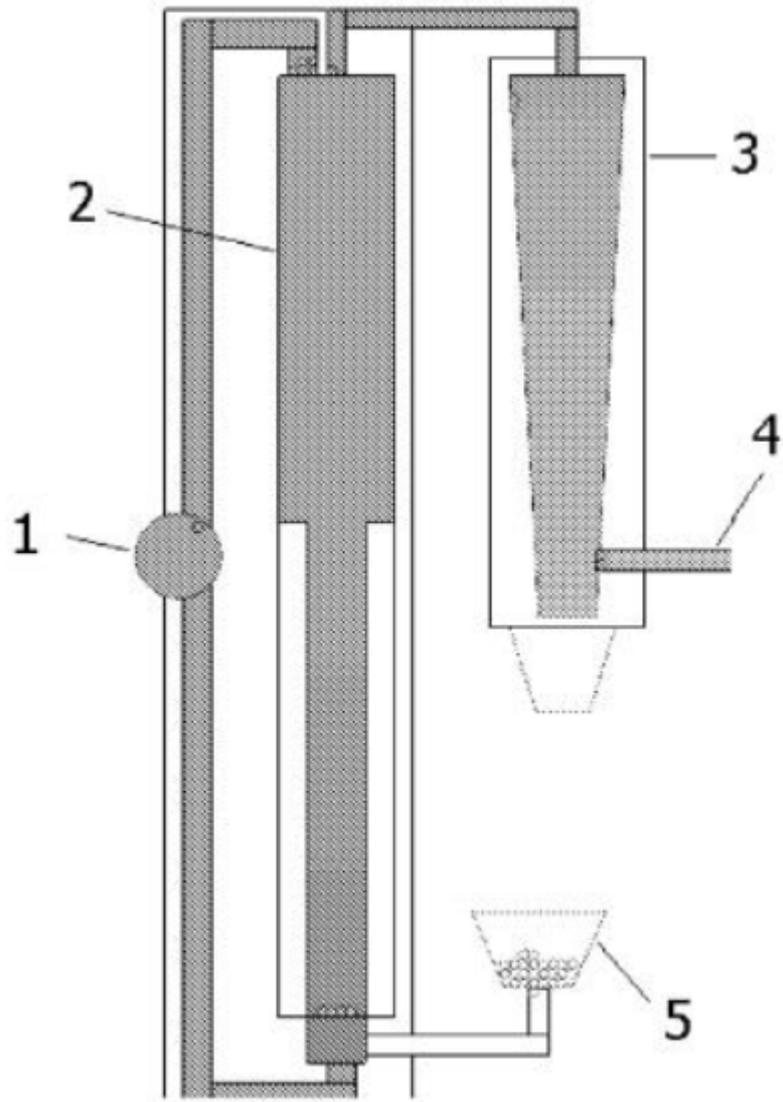


Figura 1