



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 525**

51 Int. Cl.:

C22B 19/04 (2006.01)

C22B 19/34 (2006.01)

C22B 5/10 (2006.01)

C22B 5/12 (2006.01)

C22B 5/16 (2006.01)

C22B 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04739744 .3**

86 Fecha de presentación : **08.06.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1641948**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54

Título: **Recuperación de metales no ferrosos a partir de residuos de cinc.**

30

Prioridad: **04.07.2003 EP 03077120**
07.07.2003 US 484648 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73

Titular/es: **Umicore**
rue du Marais 31
1000 Brussels, BE

72

Inventor/es: **Van Camp, Maurits;**
Aerts, Jonathan y
Janssens, Benedict

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 289 525 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 no ferrosos a partir de residuos de cinc.

5 Esta invención se refiere a la recuperación de metales no ferrosos a partir de residuos que contienen cinc, en particular a partir de residuos producidos por la industria de fabricación de cinc.

10 La blenda, que es un mineral de ZnS impuro, es el material de partida principal para la producción de Zn. El método industrial típico engloba una etapa de tostación oxidativa, que produce ZnO junto con sulfatos u óxidos de las impurezas. En etapas subsiguientes, el ZnO en la blenda tostada se pone en disolución lixiviando en condiciones neu-
15 tras o en condiciones ácidas débiles, produciendo de ese modo residuos sin Zn, denominados respectivamente como residuo de lixiviación neutra y como residuo de lixiviación con ácido débil, en esta descripción. Sin embargo, durante la tostación, parte del Zn reacciona con Fe, una impureza típica presente en la blenda, y forma ferrita de cinc relativamente insoluble. Por lo tanto, los residuos de la lixiviación contienen, además de sulfato de plomo, sulfato de calcio
20 y otras impurezas, una fracción considerable de Zn en forma de ferrita. Según el presente método, la recuperación del Zn a partir de la ferrita requiere un tratamiento hidrometalúrgico específico del residuo, usando concentraciones elevadas de ácido de 50 hasta 200 g/l de H₂SO₄. En el documento US 4.415.540 se ilustra un procedimiento de este tipo.

25 Una desventaja de este tratamiento ácido es que, además del Zn, casi todo el Fe y también las otras impurezas, tales como As, Cu, Cd, Ni, Co, Tl, Sb, se disuelven. Puesto que incluso concentraciones bajas de estos elementos interfieren con la extracción subsiguiente del Zn por vía electrolítica, los mismos se deben de eliminar de la disolución de sulfato de cinc. Mientras que Cu, Cd, Co, Ni y Tl precipitan por adición de polvo de Zn, el Fe se desecha típicamente como hematita, jarosita o goetita, a través de la hidrólisis. Debido al peligro de la eliminación por lavado de metales
30 pesados, estos residuos que contienen Fe se han de eliminar en un vertedero bien controlado. El vertido de residuos de tales residuos tiene sin embargo una importante presión medioambiental, haciendo cuestionable la sostenibilidad del proceso. Otro inconveniente del tratamiento anterior es la pérdida de metales tales como In, Ge, Ag y Zn, en el residuo que contiene Fe.

35 En algunas plantas se aplica un tratamiento alternativo de los residuos que contienen ferrita, usando hornos de Waelz, que producen una escoria y un humo que contiene Zn y Pb. De forma similar, en un proceso por lotes, se puede usar un horno giratorio de combustión por llama, del tipo Dorschel. En aún otro enfoque, el residuo de la lixiviación se procesa, usando coque como combustible, en un alto horno de cuba media, que produce un humo que contiene Zn y Pb, una mata y una escoria. Estos tratamientos pirometalúrgicos generalmente dan como resultado una recuperación excelente de Zn y Pb, y, para algunos de ellos, una importante recuperación de Ag, Ge e In.

40 Sin embargo, estos procedimientos son inadecuados para los modernos hornos de tostación del cinc, puesto que no se pueden aumentar proporcionalmente a operaciones con grandes vasijas individuales. Por este hecho, no son una solución eficaz desde el punto de vista de costes para los hornos de tostación actuales del Zn.

45 En "Smelting Reactor for Recovering Zinc from Industrial Low Zinc Bearing Residues", en *Erzmetall* 53 (2000) n° 6, p. 373-384, se describe un proceso de fundición. En este proceso, el cinc y el plomo se volatilizan instantáneamente por medio del carbono contenido en los residuos, como agente de reducción y como combustible. Los constituyentes tales como óxido de hierro, sílice y alúmina forman una escoria que se consume adicionalmente en cinc y plomo
50 usando una mezcla de gas natural y oxígeno soplada sobre su superficie. Sin embargo, el óxido de hierro nunca se reduce al estado metálico. El reactor de fundición se hace funcionar a temperaturas elevadas, usando de ese modo oxígeno puro, haciendo cuestionable la economía de este proceso.

55 Aunque se han descrito numerosos procesos de pirólisis del Zn, la bibliografía reciente se concentra en el tratamiento de residuos secundarios a base de Fe que contienen Zn, tales como polvos de EAF. A este respecto, la producción de DRI (hierro reducido directo) mediante el proceso de reducción directa, permite la reducción de metales en fase sólida, evitando de este modo las temperaturas extremas necesarias para producir una masa fundida. El procesamiento de residuos ricos en Fe se dirige habitualmente a la recuperación de Fe metálico puro. Este proceso es muy adecuado para tratar una alimentación rica en Fe, tal como polvo de EAF, pero no produce un DRI de buena
60 calidad a partir de residuos muy contaminados, pobres en Fe, que son el objeto de esta invención. En tal caso, el DRI producido inmoviliza de hecho metales tales como Cu, Ag y Ge, y por lo tanto es inadecuado para un procesamiento posterior por la industria del acero.

65 Un ejemplo de un proceso para tratar residuos ricos en Fe es el proceso Primus[®], como se describe en "Recycling of Zinc-Bearing Residues with de Primus[®] Process", en *Iron Steelmaker I and SM*, Vol. 30, n° 4, p. 55-60. Este proceso de dos etapas combina un horno de DRI de múltiples chimeneas con un horno eléctrico, para convertir el hierro reducido en una forma utilizable en la industria férrea, tal como arrabio colado. En la segunda etapa de este proceso, el DRI sufre una reducción final, una desulfuración y una carburización. Se evita intencionadamente volver a oxidar cualquier hierro en la escoria.

El objetivo principal de la invención es proporcionar un procedimiento para la separación y recuperación de un amplio intervalo de metales no ferrosos, como Cu, Ag, Ge y Zn, a partir de residuos de la industria de fabricación de Zn; además, el procedimiento debe asegurar una producción medioambientalmente aceptable para Fe. Sin embargo, la

ES 2 289 525 T3

valorización actual de Fe es poco importante debido a su concentración relativamente baja en los residuos contemplados, y a su valor intrínseco más bien bajo. Estos objetivos se logran mediante un procedimiento para la valorización de metales en un residuo que contiene Zn, Fe y Pb, que comprende las etapas de:

- 5 - someter el residuo a una etapa de reducción directa, produciendo de ese modo una fase que contiene Fe metálico y primeros humos que contienen Zn y Pb;
- extraer los primeros humos que contienen Zn y Pb, y valorizar el Zn y el Pb;
- 10 - someter la fase que contiene Fe metálico a una etapa de fundición oxidante, produciendo de ese modo una escoria que contiene Fe y segundos humos que contienen metales;
- extraer los segundos humos que contienen metales.

15 En una realización de la invención, en la etapa de reducción directa, se obtiene una fase que contiene Fe metálico, que contiene al menos 50%, y preferiblemente al menos 90%, del Fe contenido en el residuo que contiene Zn, Fe y Pb; en otra realización, durante la etapa de oxidación, el Fe en la fase que contiene Fe metálico se oxida principalmente a FeO en la escoria, y preferiblemente se oxida al menos 50%, o incluso al menos 90%, del Fe, en la fase que contiene Fe metálico, a FeO.

20 El residuo que contiene Zn, Fe y Pb puede ser un residuo de lixiviación neutro, o un residuo de lixiviación débilmente ácido. La fluidez de la escoria se puede potenciar evitando la formación masiva de Fe_2O_3 , limitando de este modo la oxidación hasta la formación principalmente de FeO. La presencia de cantidades adecuadas de un flujo ácido, tal como arena y, preferiblemente, una mezcla de un flujo ácido y un flujo básico, tal como cal, piedra caliza o dolomita, también potencia la fluidez de la escoria, permitiendo de este modo una menor temperatura de trabajo.

 Si está presente, la mayor parte del Cu y Ag procedente de la fase que contiene Fe metálico se puede recoger en una fase separada que contiene Cu, durante la etapa de fundición oxidante.

30 Si el residuo que contiene Zn, Fe y Pb también contiene Ge, la fracción del Ge presente en los primeros humos, producida en la etapa de reducción directa, se puede separar y enviar a la etapa de fundición oxidante. Esta separación de Ge se realiza preferiblemente mediante coprecipitación con hidróxido de Fe, o mediante adición de ácido tánico. Los mismos principios se aplican para In.

35 Los primeros humos se pueden oxidar ventajosamente en el reactor usado para la etapa de reducción directa.

 También, si el residuo que contiene Zn, Fe y Pb también contiene Ge, se puede valorizar al menos parte del contenido metálico de los segundos humos extraídos que contienen metal.

40 El reactor usado para la etapa de reducción directa puede ser un horno de múltiples chimeneas. El reactor para la etapa de fundición oxidante puede ser un horno de lanza sumergida.

 Ahora se discuten los detalles de la invención. La primera etapa consiste en la reducción del residuo, después de la adición de los agentes reductores tales como gas natural, carbón o coques, y posiblemente flujos tales como piedra caliza ($CaCO_3$), para evitar la sinterización de la carga, produciendo de ese modo humos que contienen Zn y Pb y una fase que contiene DRI, que contiene, además de Fe, metales valiosos tales como Cu y Ag. A través de la lixiviación de estos humos, se pueden separar Zn y Pb en un residuo que contiene Pb y en un licor de lixiviación que contiene Zn. Si está presente, el Ge también se disuelve en el licor de lixiviación, y se puede precipitar como un residuo que contiene Ge, y se alimenta al horno de oxidación, potenciando adicionalmente la recuperación global de Ge.

55 La fase que contiene DRI se funde y se oxida en un segundo horno, preferiblemente tras la adición de piedra caliza y arena. La oxidación de Fe a FeO, y posiblemente a Fe_2O_3 , es particularmente exotérmica, y proporciona toda la entalpía necesaria. El proceso permanece autógeno, incluso cuando por ejemplo el 10% de la alimentación total consiste en residuos que contienen Ge con un contenido de humedad de alrededor de 25%. Sin embargo, si más del 50% del Fe se oxida a Fe_2O_3 en lugar de a FeO, la elevación de la temperatura del líquido de la escoria acarrea desventajas tales como un desgaste mayor del revestimiento interior y mayores demandas energéticas. El hecho de que el Fe se convierta en escoria en lugar de ser recuperado como metal es un precio bajo a pagar para lograr una separación y recuperación excelentes de los metales no ferrosos. La escoria parece ser medioambientalmente aceptable, e incluso se puede dedicar a sustituto de la grava en hormigón. A continuación de esta escoria, en esta operación se pueden recuperar otras dos corrientes: humos, que contienen típicamente Ge e In, y una fase que contiene Cu, la cual contiene metales preciosos tales como Ag. Esta fase se puede refinar en un diagrama de flujo de metales preciosos o de Cu clásico, separando el Cu y Ag en una corriente rica en Cu y en una corriente rica en Ag. Los humos se pueden lixiviar y se pueden usar como materia prima para la producción de Ge.

65 Los tipos de reactores útiles, tales como los hornos de múltiples chimeneas y los hornos de lanzas sumergidas, se prestan a las operaciones en grandes vasijas individuales descritas en esta invención. El proceso global es energéticamente eficaz, conlleva bajos costes operacionales, y asegura una recuperación elevada de metales valiosos. La

ES 2 289 525 T3

invención proporciona así un procedimiento esencialmente libre de desechos, que puede competir económicamente con tratamientos de residuos de Zn hidrometalúrgicos.

5 El siguiente ejemplo ilustra la separación de diferentes metales no ferrosos contenidos en una blenda tostada y subsiguientemente lixiviada. El análisis de las diferentes alimentaciones y producciones se da en la Tabla 1, junto con el balance de material.

10 Se secan 10.000 g de residuo de lixiviación de ácido débil, que consiste principalmente en ferrita de cinc ($\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), sulfato de cinc (PbSO_4), sulfato de calcio (CaSO_4), sulfato de cinc (ZnSO_4) e impurezas como CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Cu_2O , y se mezclan a conciencia con 3.000 g de coques, que tiene una pureza de >85%. La cantidad de coques se calcula a fin de reducir Fe y los otros metales en el DRI, y el Zn pirolizado y los otros metales en los humos, con un exceso de alrededor de 5% para manejar las fluctuaciones en la composición de la alimentación. En la Tabla 1 se da el contenido metálico del residuo de lixiviación, en la que "Otros" se refiere a las impurezas sumadas anteriormente y al oxígeno y azufre unidos. Para los coques, "Otros" se refiere a su contenido de cenizas. En este experimento no se añadió ningún flujo.

15 La mezcla se carga entonces en un horno de reducción directa, con un diámetro interno de 454 mm y una altura de 470 mm. Se unen perpendicularmente dos brazos al eje central. El eje central gira a 2 rpm. En cada brazo hay cuatro dientes, que agitan continuamente la carga. Los dientes se colocan de tal manera que un brazo empuja la carga hacia el eje central, mientras que el otro brazo la empuja en la dirección opuesta, dando como resultado una agitación continua de la carga sin que se apile en la periferia del horno. La atmósfera en el horno está controlada mediante el uso de una cámara de combustión separada, en la que se quema una mezcla de aire y gas natural. El caudal de gas nominal es $6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gas natural y $47 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de aire, conduciendo a un valor de λ de 1. Durante 2 horas, la mezcla se calienta gradualmente hasta que la temperatura de la atmósfera del horno alcanza 1100°C ; esta temperatura se mantiene durante aproximadamente 4 horas. Los humos se recogen usando un filtro de cartucho, que se vacía cada hora. El análisis de los humos mostrado en la Tabla 1 es el análisis medio de las muestras recogidas cada hora. Estos humos son ricos en Zn y Pb, presentes como ZnO y PbO/ PbSO_4 . "Otros" en la Tabla 1 consisten principalmente en oxígeno y azufre unidos a los metales pirolizados, junto con algo de polvos arrastrados.

20 Al final de la etapa de reducción, el DRI se elimina del horno, y se toman muestras para el análisis. El DRI obtenido contiene 88% de la Ag, 99% del Cu, 70% del Ge, 7% del Zn y 98% del Fe, con relación a la alimentación. La baja cantidad de Fe en el DRI (41.9%) está provocada por la dilución con coques remanentes y óxidos de metales ligeros tales como CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y MgO procedentes del residuo. Esto diferencia el DRI obtenido de los DRI clásicos, que contienen típicamente 80 a 90% de Fe.

25 En una segunda etapa, se añaden arena y piedra caliza al DRI, y la mezcla resultante se carga en un horno oxidante. Se funde en una atmósfera de N_2 en un crisol, y se mantiene a 1200°C durante alrededor de 3 horas, mientras se burbujea aire a través del baño fundido, dando como resultado la combustión del C restante procedente de los coques, y la oxidación de Fe a FeO. La cantidad de aire necesaria para la oxidación del Fe a FeO se calcula basándose en el análisis del DRI dado en la Tabla 1. Se evita la producción de Fe_2O_3 para obtener una escoria con una temperatura del líquido tan baja como sea posible. La combustión de los coques y la conversión de Fe a FeO genera energía suficiente para hacer funcionar al horno sin ningún enriquecimiento con O_2 .

30 Tras la etapa de fundición oxidativa, se recuperan tres fases separadas: humos, escoria y una fase que contiene Cu. Los humos se recogen en un filtro de cartucho. La Tabla 1 muestra que estos humos nuevamente son ricos en Zn y Pb. Gracias a la baja cantidad total de humos, los elementos como Ge e In, pero también las impurezas como As, Sn, Bi y Sb, sufren una concentración sustancial con relación a la alimentación.

35 La estabilidad medioambiental de la escoria se ensayó en la escoria como tal y después de la formación del hormigón que contiene 30% de escoria y 10% de cemento. Los ensayos se realizaron según la norma europea NEN 7343, con lo que el material se rompió a una PSD menor que 4 mm, y se percoló con agua acidificada. La capacidad de lixiviación se evaluó según la norma VLAREA ("Vlaams reglement voor afvalvoorkoming") para escorias no ferrometalúrgicas. La capacidad de lixiviación tanto de la escoria como del hormigón que contiene escoria demostró estar bastante por debajo de los límites aplicables a productos destinados a la industria de la construcción.

40 La fase que contiene Cu y la escoria se separan por decantación, se muestrean y se analizan. El análisis de la escoria muestra cantidades mínimas de metales pesados lixiviables, tales como Pb, asegurando que se obtiene una escoria medioambientalmente limpia. El alto porcentaje de "Otros" en la escoria es atribuible a CaO , SiO_2 , MgO y Al_2O_3 .

45 La aleación de Cu contiene 89% de Ag y 80% del Cu en la alimentación, junto con algunas impurezas, principalmente Fe, As, Sb, Sn.

65

ES 2 289 525 T3

TABLA 1

Balace de materiales y recuperaci3n de metales por fase producida

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Alimentaci3n a la etapa de reducci3n										
Componente	Masa (g)	Composici3n (% en peso)								
		Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	C	Otros
Residuo	10000	0,04	4,7	2,2	27,0	23,0	4,4	0,008		38,7
Cokes	3000					0,2	0,4		89	10,4
Productos de la etapa de reducci3n										
Componente	Masa (g)	Composici3n (% en peso)								
		Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	C	Otros
DRI impuro	5440	0,07	0,64	4,0	3,8	41,9	2,9	0,011	10	36,7
Primeros humos	4670	0,01	9,3	0,04	53,4	0,60	6,3	0,005		30,3
Alimentaci3n a la etapa de fundici3n oxidante										
Componente	Masa (g)	Composici3n (% en peso)								
		Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	C	Otros
DRI impuro	5440	0,07	0,64	4,0	3,8	41,9	2,9	0,011	10	36,7
Arena	1220									100
Piedra caliza	800									100
Productos de la etapa de fundici3n oxidante										
Componente	Masa (g)	Composici3n (peso en %)								
		Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	C	Otros
Escoria de Fe	6780	<0,01	0,10	0,6	2,2	33,4	1,5	<0,001	<0,05	62,2
Aleaci3n de Cu	207	1,8	<0,1	85	<0,1	5,0	2,0	<0,001	<0,05	6,23
Segundos humos	186	<0,01	15,2	1,0	32,4	1,0	2,35	0,32		47,7
Recuperaci3n (%)										
Componente	Fracci3n (% en peso)	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge		
Escoria de Fe	52		1	18	5	98	23			
Aleaci3n de Cu	2	89		80			1			
Primeros humos	36	11	93	1	92	1	65	30		
Segundos humo	1		6	1	2		11	70		

ES 2 289 525 T3

El procedimiento de la invención logra así la separación de los metales según lo siguiente:

- Zn, Pb y una parte minoritaria del Ge en primeros humos, que se pueden tratar por medios conocidos para la separación de Pb y Ge en diferentes residuos, y de Zn en el licor de lixiviación;
- Cu y Ag en una aleación que se puede refinar usando un diagrama de flujo clásico de Cu y metales preciosos;
- Ge en segundos humos que están enormemente enriquecidos en Ge, y a partir de los cuales se puede refinar el Ge de forma eficaz en cuanto al coste;
- Fe en una escoria inerte y medioambientalmente limpia, reutilizable, por ejemplo, como sustituto de grava en hormigón.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la valorización de metales valiosos en un residuo que contiene Zn, Fe y Pb, que comprende las etapas de:

- someter el residuo a una etapa de reducción directa, produciendo de ese modo una fase que contiene Fe metálico y primeros humos que contienen Zn y Pb;
- 10 - extraer los primeros humos que contienen Zn y Pb, y valorizar el Zn y el Pb;
- someter la fase que contiene Fe metálico a una etapa de fundición oxidante, produciendo de ese modo una escoria que contiene Fe y segundos humos que contienen metales;
- 15 - extraer los segundos humos que contienen metales.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, mediante el cual se obtiene, en la etapa de reducción directa, una fase que contiene Fe metálico, que contiene al menos 50%, y preferiblemente al menos 90%, del Fe contenido en el residuo que contiene Zn, Fe y Pb.

30 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque, durante la etapa de oxidación, el Fe en la fase que contiene Fe metálico se oxida principalmente a FeO en la escoria.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, mediante el cual, en la etapa de fundición oxidante, se oxida al menos el 50%, y preferiblemente al menos el 90%, del Fe, en la fase que contiene Fe metálico, a FeO.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el residuo que contiene Zn, Fe y Pb es un residuo de lixiviación neutra o un residuo de lixiviación de ácido débil.

30 6. Procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizado** porque está presente, en la etapa de fundición oxidante, un flujo ácido, y preferiblemente una mezcla de un flujo ácido y un flujo básico.

35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el residuo que contiene Zn, Fe y Pb contiene Cu y Ag, y porque, durante la etapa de fundición oxidante, se produce una fase de aleación de Cu separada, que contiene una parte importante del Cu y Ag.

40 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el residuo que contiene Zn, Fe y Pb contiene Ge, y porque, tras la etapa de reducción directa, se separa la fracción del Ge presente en los primeros humos, y se dirige a la etapa de fundición oxidante.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, mediante el cual la separación de Ge se realiza mediante coprecipitación con hidróxido de Fe, o mediante adición de ácido tánico.

45 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el residuo que contiene Zn, Fe y Pb contiene Ge, y porque, después de extraer los segundos humos que contienen metales, se valoriza al menos parte de su contenido metálico.

50 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, mediante el cual los primeros humos se oxidan en el reactor usado para la etapa de reducción directa.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, mediante el cual el reactor usado para la etapa de reducción directa es un horno de múltiples chimeneas.

55 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, mediante el cual el reactor usado para la etapa de fundición oxidante es un horno de lanza sumergida.

60

65